

Die Mutterlauge bleibt noch einige Stunden im Eisbad, wobei eine gröber kristalline Nachfällung einsetzt, die ebenfalls isoliert wird.

Das Thalliumsalz ist in siedendem Wasser, auch heißem Methanol wenig löslich, etwas reichlicher in Dimethylformamid, in sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Ausb.: Primärfällung knapp 2 g, Nachfällung etwa 0.7 g, insgesamt ca. 90% d. Theorie.

$\text{TiCl}_2\text{NS}_2$  (306.5) Ber. N 4.57 S 20.92 Ti 66.67  
Gef. N 4.71 S 20.84, 21.03 Ti 66.74, 66.57

Die Thalliumbestimmung erfolgte nach saurem Aufschluß mit konz. Schwefelsäure/Wasserstoffperoxyd im Kjeldahlkölbchen als Thallium(I)-chromat in schwach ammoniakalischer Lösung. Bei der Schwefelbestimmung nach Carius reagiert das Thalliumsalz mit der Salpetersäure unter Feuererscheinung. An der Verbindung durchgeführte Elementaranalysen (C,H,N) zeigten aus noch ungeklärten Gründen starke Streuungen der Werte.

## 255. Heiner Gutbier\*) und Heinz-Günther Plust: Über die Reaktion des Acetylchlorids mit Arsen(III)-oxyd und die Bildung des Methylen-bis-dichlorarsins

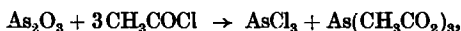
[Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke A.G. Erlangen]

(Eingegangen am 16. August 1955)

Durch massenspektrometrische Untersuchung ergibt sich, daß die Reaktion des Arsen(III)-oxyds mit Acetylchlorid zu Arsen(III)-chlorid, Arsentriacetat, Acetanhydrid und in geringem Ausmaß zu Acetato-arsendichlorid führt. Aus dem Arsentriacetat, dessen Pyrolyse ebenfalls massenspektrometrisch verfolgt wurde, entsteht in Gegenwart von Acetylchlorid, Aluminium(III)-chlorid und überschüssigem Arsen(III)-chlorid das Methylen-bis-dichlorarsin, dessen Bildungsmechanismus diskutiert wird. Für die Darstellung des Methylen-bis-dichlorarsins aus Arsentriacetat wird eine Arbeitsvorschrift mitgeteilt.

Im Rahmen anderer Untersuchungen war es notwendig, den Ablauf der Reaktion des Arsen(III)-oxyds mit Acetylchlorid zu kennen.

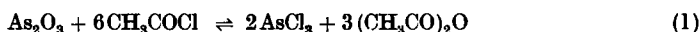
Über diese Reaktion sind in der Literatur nur widersprechende Angaben zu finden. So vermutete O. Pohl<sup>1)</sup> eine Umsetzung nach



wobei er das entstandene Arsentriacetat jedoch nicht nachweisen konnte. Er erhielt bei der Destillation lediglich As-haltige Zersetzungsprodukte. F. Popp<sup>2)</sup> hingegen formuliert den Reaktionsverlauf gemäß



wobei er als Nebenreaktion die Umsetzung



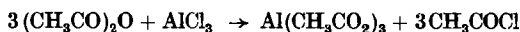
diskutiert. Da Popp die Reaktion des Arsen(III)-oxyds mit Acetylchlorid zur Darstellung des Methylen-bis-dichlorarsins verwendet, stört die Reaktion nach Gl. (1). Nach seinen Angaben gelingt es nun, diese auf Grund der Befunde von A. Adrianowsky<sup>3)</sup>

\*) Der massenspektrometrische Teil wurde von H. Gutbier bearbeitet.

<sup>1)</sup> Chem. Listy (tschech.) 1889, 174; Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 973 [1889].

<sup>2)</sup> Chem. Ber. 82, 152 [1949]. <sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 12, 688 [1879].

durch Zugabe von Aluminium(III)-chlorid zu unterdrücken. Nach Adrianowsky aber wird Aluminiumchlorid durch Acetanhydrid gemäß



solvolytisch gespalten<sup>4)</sup>. Man sollte daher eher annehmen, daß Aluminium(III)-chlorid die Reaktion nach (1) begünstigt und daher nicht die von Popp gewünschte hemmende Wirkung hat. Die Bildung von Arsentriacetat wird von Popp nicht erwähnt.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden unternommen, um Klarheit zu schaffen

- a) über den Ablauf der Reaktion des Arsen(III)-oxyds mit Acetylchlorid und
- b) über die Bildung des Methylen-bis-dichlorarsins.

Hierbei erwies sich die massenspektrometrische Analyse als besonders vorteilhaft, da sie gestattete, Bestimmungen schnell und mit geringen Substanzmengen auszuführen. Außerdem war es möglich, in den Reaktionslösungen geringe Mengen solcher Verbindungen nachzuweisen, die sich mittels chemischer Operationen nicht isolieren ließen.

#### a) Die Reaktion des Arsen(III)-oxyds mit Acetylchlorid

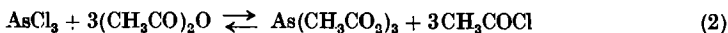
Läßt man auf Arsen(III)-oxyd bei 100° überschüssiges Acetylchlorid einwirken, bis sich das Arsen(III)-oxyd vollständig gelöst hat, so enthält die Reaktionslösung neben Acetylchlorid, Arsen(III)-chlorid, Arsentriacetat, Acetanhydrid und in geringer Menge Acetato-arsendichlorid,  $\text{CH}_3\text{CO}_2 \cdot \text{AsCl}_2$ <sup>5)</sup>. Der Bildungsmechanismus dieser Verbindungen ließ sich dadurch ermitteln, daß die Zusammensetzung der Reaktionslösung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bestimmt wurde (Tafel 1).

Tafel 1. Zusammensetzung der Proben in Mol-% in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Probe	Reaktionszeit in Min.							
	30	45	60	90	150	210	270	285
$\text{CH}_3\text{COCl}$	99	98	98	98	94	77	62	51
$\text{AsCl}_3$	1	2	2	2	6	13	15	20
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	—	—	—	—	—	10	23	29

Der Reaktionsablauf stellt sich demnach wie folgt dar: Die Umsetzung des Arsen(III)-oxyds mit dem Acetylchlorid, die erst nach längerer Kochzeit eintritt, führt zunächst nach Gl. (1) zu Arsen(III)-chlorid.

Ein Teil des entstandenen Arsen(III)-chlorids setzt sich mit dem gleichzeitig gebildeten Acetanhydrid weiter um, entsprechend der von G. Jander, E. Rüsberg und H. Schmidt<sup>6)</sup> untersuchten Solvolysereaktion



<sup>4)</sup> Vergl. G. Jander, Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949, S. 331.

<sup>5)</sup> Bei Feuchtigkeitszutritt bildet sich außerdem Essigsäure und Salzsäure.

<sup>6)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 255, 238 [1948].

Im Gleichgewicht vorhandenes Arsentriacetat reagiert nun außer mit Acetylchlorid unter Umkehrung des Solvolyssegleichgewichtes auch mit Arsen(III)-chlorid, wobei in geringem Ausmaß das Acetato-arsendichlorid gemäß

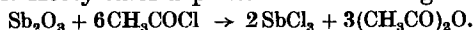


entsteht.

Daß das nach Gl. 1 entstehende Acetanhydrid nicht sofort nachgewiesen wird, erklärt sich durch die sekundär spontan erfolgende Einstellung des Solvolyssegleichgewichtes nach Gl. (2), wodurch zu Beginn der Umsetzung praktisch das gesamte Acetanhydrid, aber nur die Hälfte des gebildeten Arsen(III)-chlorids weiterreagiert. Mit fortschreitender Reaktion jedoch nimmt die Konzentration des Acetanhydrids zu, wie sich aus Tafel I in Übereinstimmung mit Gl. (1) und (2) ergibt.

Als bestimmend für die Größe des prozentualen Anteiles der verschiedenen Reaktionsprodukte wird das Solvolyssegleichgewicht Gl. (2) angesehen, das durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen entsprechend eingestellt werden kann. Dies spielt dann eine Rolle, wenn man beabsichtigt, eines der Reaktionsprodukte zu isolieren oder in Lösung selbst weiterreagieren zu lassen, wie dies z. B. bei der Bildung des Methylen-bis-dichlorarsins nötig ist.

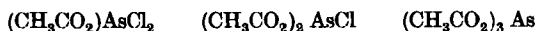
Verwendet man statt des Arsen(III)- das Antimon(III)-oxyd, so verläuft die Umsetzung mit Acetylchlorid praktisch vollständig nach



Eine Weiterreaktion im Sinne des Solvolyssegleichgewichts Gl. (2) erfolgt nicht. Dies entspricht den Angaben von H. Schmidt, Ch. Blohm und G. Jander<sup>7)</sup>, die feststellten, daß das Antimon(III)-chlorid in Acetanhydrid keine Solvolyse erleidet.

#### b) Über die Bildung des Methylen-bis-dichlorarsins

Die wiedergegebenen Befunde zeigen, daß bei der untersuchten Reaktion des Arsen(III)-oxyds mit Acetylchlorid kein Methylen-bis-dichlorarsin gebildet wird. Es war daher zu klären, ob sich evtl. aus den tatsächlich gefundenen Reaktionsprodukten unter bestimmten Bedingungen das Methylen-bis-dichlorarsin zu bilden vermag. Wir gingen dabei von dem Gedanken aus, daß die Ausbildung einer für das  $\text{CH}_2(\text{AsCl}_2)_2$  notwendigen C-As-Bindung am leichtesten über die  $\text{CH}_3\text{CO}_2$ -As-Gruppierung unter Kohlendioxyd-Abspaltung gelingt. Verbindungen, die eine solche Gruppierung enthalten, sind die folgenden:



Da, wie vorher erwähnt, von diesen drei Verbindungen bei der Umsetzung nur das Arsentriacetat in bemerkenswerter Menge entsteht, wurde dieses als entscheidend für die Bildung des Methylen-bis-dichlorarsins angesehen. Es mußte somit zunächst festgestellt werden, unter welchen Bedingungen es gelingt, aus dem Arsentriacetat Kohlendioxyd abzuspalten, und welches Produkt nach dieser Kohlendioxyd-Abspaltung vorliegt.

In einem Patent<sup>8)</sup> wird mitgeteilt, daß in Acetanhydrid gelöstes Arsentriacetat beim Erhitzen auf etwa 180° unter Kohlendioxyd-Entwicklung und

<sup>7)</sup> Angew. Chem. Ausg. A 59, 233 [1947].

<sup>8)</sup> Etablissements Poulenc Frères, Paris, u. C. Oechslin, Grignon, Frankreich, Franz. Pat. 556371 vom 30. 12. 1921; C. 1923 IV, 720.

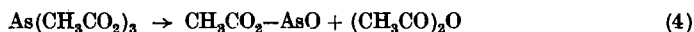
Abdestillieren von Essigsäure zersetzt wird. Als Rückstand wurde ein Produkt der empirischen Zusammensetzung  $(\text{AsCH})_x$  erhalten.

Bei der genaueren massenspektrometrischen Untersuchung der thermischen Zersetzung des Arsentriacetates konnten wir als flüchtige Zersetzungsprodukte  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  nachweisen. Die Intensitäten der in den Massenspektren dieser drei Substanzen jeweils auftretenden stärksten Linien sind in der Tafel 2 als relatives Maß für die bei den einzelnen Temperaturen abgegebenen Mengen aufgeführt. Deren Höchstwerte wurden gleich 100 gesetzt.

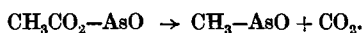
Tafel 2. Relative Ionenintensitäten

	20°	50°	90°	120°	150°	180°	220°
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	—	—	2.3	19	58	100	24
$\text{CO}_2$	—	—	0.3	8.1	44	50	100
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	(0.8)	(2.7)	(4.3)	(4.6)	12	100	51

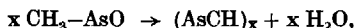
Aus Tafel 2 ist ersichtlich, daß die Reaktion in drei Stufen abläuft. In erster Stufe wird aus dem Arsentriacetat nach



Acetanhydrid abgespalten. Das sich gleichzeitig dabei bildende Acetatoarsenoxyd zerfällt unter Kohlendioxyd-Entwicklung in das Methylarsenoxyd



Diese beiden Reaktionen laufen schnell hintereinander oberhalb von 90° ab. Bei Steigerung der Temperatur beginnt bei 150° eine dritte Reaktion, die Abspaltung von Wasser aus dem Methylarsenoxyd, gemäß



das mit dem gleichzeitig nach (4) entstehenden Acetanhydrid reagiert und sich als Essigsäure nachweisen läßt.

Diese Tatsache wird besonders durch die bei 220° erhaltenen Meßwerte bestätigt. Hier ist die Zersetzung des Arsentriacetates schon weitgehend beendet und daher das Ausmaß der Acetanhydrid-Bildung geringer. Dies hat zur Folge, daß auch die Menge der gebildeten Essigsäure abnimmt.

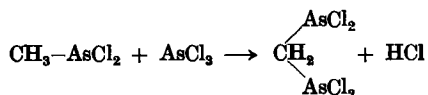
Die auch in den tieferen Temperaturbereichen (20°, 50°, 90° und 120°) nachgewiesene Essigsäure stammt nicht aus einer Reaktion, sondern aus dem Arsentriacetat, dem sie auch nach der Sublimation noch als Verunreinigung anhaftete.

Diese Ergebnisse stimmen somit mit denen des genannten Patent<sup>9)</sup> gut überein.

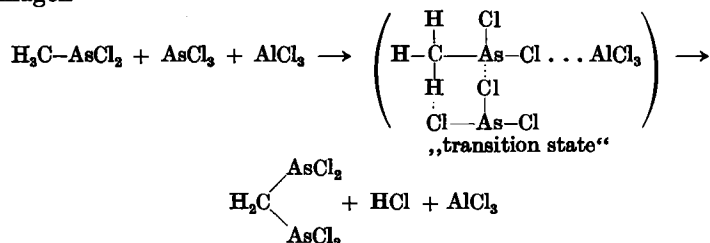
Demnach liegen nach der Kohlendioxyd-Abspaltung das Methylarsenoxyd und das polymere  $(\text{AsCH})_x$  vor, von denen nur das Methylarsenoxyd zu einer Weiterreaktion zum Methylen-bis-dichlorarsin befähigt ist. Das Methylarsenoxyd wird in Gegenwart chlorierender Verbindungen, unter den Versuchs-

<sup>9)</sup> Bei Betrachtung eines kontinuierlichen Zersetzungsverlaufes des  $\text{As}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$  muß berücksichtigt werden, daß Acetanhydrid und Wasser, die nebeneinander entstehen, bei 180° sofort zu Essigsäure reagieren.

bedingungen Acetylchlorid<sup>10)</sup>, ohne Schwierigkeit in das Methyl-dichlorarsin übergeführt<sup>11)</sup>. Dieses reagiert dann möglicherweise direkt mit Arsen(III)-chlorid



oder, was wahrscheinlicher ist, über einen  $\text{AlCl}_3$ -Komplex zum Methylen-bis-dichlorarsin<sup>12)</sup>. Für den Ablauf dieser Reaktion wird folgende Formulierung vorgeschlagen



Danach erfolgt intermediär die Ausbildung eines Reaktionsknäuels („transition state“), in dem möglicherweise ein Proton der  $\text{CH}_3$ -Gruppe gelockert ist, welches mit einer Molekel  $\text{AsCl}_3$  reagiert und nach  $\text{S}_{\text{E}}$  durch  $\text{AsCl}_2$  substituiert wird<sup>13)</sup>.

Zur Überprüfung der aufgezeigten Möglichkeit wurde Arsentriacetat mit Aluminium(III)-chlorid und Acetylchlorid umgesetzt, wobei sich zeigte, daß neben  $(\text{AsCH})_x$  und Arsen(III)-chlorid in 5-proz. Ausbeute Methylen-bis-dichlorarsin gebildet wird. Diese geringe Ausbeute erklärt sich einerseits durch die schon bei  $90^\circ$  beginnende Zersetzung des Methyl-dichlorarsins in Gegenwart chlorierender Substanzen, die zu Methylchlorid und Arsen(III)-chlorid führt<sup>14)</sup>. Zum anderen kann die Ausbildung des diskutierten Reaktionsknäuels nur untergeordnet stattfinden, da das dafür notwendige Arsen(III)-chlorid nicht vorhanden ist. Erst nach längerer Reaktionsdauer bildet sich auf Kosten des Methyl-dichlorarsins aus dem durch die Zersetzung des Arsentriacetates entstandenem  $(\text{AsCH})_x$  Arsen(III)-chlorid, das nun nur noch mit dem restlichen Methyl-dichlorarsin reagieren kann. Sorgt man jedoch dafür, daß bereits bei Beginn der Reaktion genügende Mengen Arsen(III)-chlorid vorhanden sind, so erhält man das Methylen-bis-dichlorarsin in 35-proz. Ausbeute.

<sup>10)</sup> Bez. der chlorierenden Wirkung des  $\text{CH}_3\text{COCl}$  auf org. As-Verbindungen vergl. G. Kamai u. N. A. Tschadajewa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR, N. S. 95, 81 [1954]; C. 1955, 349.

<sup>11)</sup> R. H. Uhlinger u. R. V. Cook, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 11, 105 [1919]; C. 1919 III, 597; C. K. Banks u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 69, 927 [1947].

<sup>12)</sup> Bildung des  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2$  nach Friedel-Crafts vergl. H. Wieland, Liebigs Ann. Chem. 431, 30 [1923]. Dagegen A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 201, 191 [1880].

<sup>13)</sup> Hrn. Prof. Dr. B. Eistert danken wir für klärende Diskussion.

<sup>14)</sup> E. Krause u. A. v. Grosse, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, Verlag Gebrüder Borntraeger, Berlin 1936, S. 466; vergl. A. Baeyer, Liebigs Ann. Chem. 107, 269 [1858].

Hrn. Dr. G. Iwantscheff und Hrn. Dr. R. Schade danken wir für förderndes Interesse. Für die Hilfeleistung bei der Durchführung der Versuche danken wir Hrn. M. Janowitz und Hrn. St. Pichler.

### Beschreibung der Versuche

Die Analysen wurden größtenteils mit einem Massenspektrometer (Baumuster CH3/T der Atlas-Werke, Bremen) durchgeführt.

a) Massenspektren: Zur Auswertung der Massenspektren der Untersuchungsproben war es zunächst notwendig, die Eichspektren der bei den Reaktionen beteiligten Substanzen aufzunehmen. Sie sind in den Tafeln 3 und 4 für eine Elektronenenergie von 75 eV zusammengestellt. Es sind nur die relativ häufigen einfach positiv geladenen Ionensorten aufgeführt, und der intensivsten Linie wurde jeweils die Intensität 100 zugeordnet.

Tafel 3. Relative Intensitäten der Massenspektren bei 75 eV

Masse*)	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COCl
14	10	4.0	15
15	32	13	60
28	6.2	1.8	6.8
29	10	0.77	6.0
31	2.6	—	—
42	12	7.6	13
43	100	100	100
45	78	—	—
60	60	—	—
63	—	—	13
65	—	—	4.3
87	—	0.27	—
102	—	0.54	—

Tafel 4. Relative Intensitäten der Massenspektren bei 75 eV

Masse*)	AsCl <sub>3</sub>	Masse	AsCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )
35	15	126	22
37	5.0	128	7
75	16	151	14
110	10	161	7
112	3.3	163	4
145	100	169	20
147	65	171	7
149	10	189	100
180	41	191	63
182	40	193	9
184	13	204	4
186	1.4	—	—

\*) Auf die Zuordnung der Massenzahlen zu bestimmten Radikalen wurde verzichtet, da dies für die analytische Auswertung der Massenspektren nicht erforderlich war.

Da das Acetato-arsendichlorid, (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) AsCl<sub>2</sub>, nicht isoliert werden konnte, mußten die zugehörigen Massenspektren aus dem Reaktionsspektrum entnommen werden. Die Bestimmung der Radikale wurde durch die Isotopie des Chlors wesentlich erleichtert, denn es treten charakteristische Liniengruppen auf, deren Linienzahl und Linienvhältnisse durch die Anzahl der Chloratome im Radikal und das natürliche Isotopenhäufigkeitsverhältnis von <sup>35</sup>Cl:<sup>37</sup>Cl = 3.06:1 bestimmt werden.

Die Linienzahl einer solchen für ein Radikal charakteristischen Liniengruppe ist leicht dadurch zu ermitteln, daß man, ausgehend von einem Radikal mit nur  $^{35}\text{Cl}$ -Atomen, in diesem schrittweise die  $^{35}\text{Cl}$ -Atome durch  $^{37}\text{Cl}$ -Atome ersetzt und so schließlich zu einem Radikal mit nur  $^{37}\text{Cl}$ -Atomen gelangt. Für ein, zwei oder drei Cl-Atome im Radikal ergeben sich dann die in Tafel 5 aufgeführten Möglichkeiten.

Tafel 5

Gruppe	Linien innerhalb einer Gruppe			
	1.	2.	3.	4.
$\text{AsCl}^\oplus$	$\text{As}^{35}\text{Cl}$ (110)	$\text{As}^{37}\text{Cl}$ (112)		
$\text{AsCl}_2^\oplus$	$\text{As}^{35}\text{Cl}$ $\text{As}^{35}\text{Cl}$ (145)	$\text{As}^{37}\text{Cl}$ $\text{As}^{35}\text{Cl}$ (147)	$\text{As}^{37}\text{Cl}$ $\text{As}^{37}\text{Cl}$ (149)	
$\text{AsCl}_3^\oplus$	$\text{As}^{35}\text{Cl}$ $\text{As}^{35}\text{Cl}$ (180) $\text{As}^{35}\text{Cl}$	$\text{As}^{37}\text{Cl}$ $\text{As}^{35}\text{Cl}$ (182) $\text{As}^{35}\text{Cl}$	$\text{As}^{37}\text{Cl}$ $\text{As}^{37}\text{Cl}$ (184) $\text{As}^{35}\text{Cl}$	$\text{As}^{37}\text{Cl}$ $\text{As}^{37}\text{Cl}$ (186) $\text{As}^{37}\text{Cl}$

Die in der Tafel 5 in Klammern angegebenen Zahlen sind die zum Radikal gehörenden Massenzahlen. Aus der Tafel erkennt man, daß die  $\text{AsCl}^\oplus$ -Liniengruppe zwei, die  $\text{AsCl}_2^\oplus$ -Liniengruppe drei und die  $\text{AsCl}_3^\oplus$ -Liniengruppe vier Linien enthalten muß und daß sich die Linien innerhalb einer solchen Gruppe um je zwei Masseneinheiten unterscheiden (vergl. Abbild. 1). Um jedoch eine eindeutige Zuordnung der Linien treffen zu können, ist es nötig, die Intensitätsverhältnisse der Linien einer Liniengruppe untereinander zu kennen. Diese lassen sich mittels der Wahrscheinlichkeitsrechnung unter Berücksichtigung des Isotopenverhältnisses  $^{35}\text{Cl}:^{37}\text{Cl} = 3.06:1$  errechnen.

Bezeichnet man mit  $R_0$  die Intensität der Linie kleinster Massenzahl einer Gruppe, die dem Radikal mit nur  $^{35}\text{Cl}$ -Atomen entspricht, mit  $R_i$  die Intensität der Linie mit  $i$   $^{37}\text{Cl}$ -Atomen ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), so ergibt sich allgemein für  $n$  Cl-Atome im Radikal das Intensitätsverhältnis  $R_i/R_0$  als eine Kombination von  $n$  Elementen zur  $i$ -ten Klasse zu

$$R_i : R_0 = 1 : \binom{n}{i} \left( \frac{1}{3.06} \right)^i.$$

In den Tafeln 6–8 sind die so errechneten Intensitätsverhältnisse der Massenlinien der verschiedenen Liniengruppen zusammengestellt und mit den aus dem Massenspektrum (Abbild. 1) entnommenen Werten verglichen.

Tafel 6–8

Liniengruppe AsCl <sup>⊕</sup>			
Linie der Massenzahl		110	112
Rel.	ber.	1	0.32
Intensität	gef.	1	0.33

Liniengruppe AsCl <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>					
Linie der Massenzahl		145	147	149	
Rel.	ber.	1	0.64	0.107	
Intensität	gef.	1	0.54	0.109	

Liniengruppe AsCl <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>					
Linie der Massenzahl		180	182	184	186
Rel.	ber.	1	0.98	0.33	0.03
Intensität	gef.	1	0.98	0.31	0.02

Die gleichen Überlegungen gelten auch, wenn außer As und Cl noch andere Atomarten im Radikal vorhanden sind (z.B. im  $\text{AsCl}_2\text{CO}_2^\oplus$ ,  $\text{AsCl}(\text{CH}_3\text{CO}_2)^\oplus$ ,  $\text{AsCl}_2\text{O}^\oplus$  und  $\text{AsClO}^\oplus$ ), die entweder keinen Isotopieeffekt zeigen, oder aber von den Isotopen nur

eines mit sehr großer Häufigkeit auftritt, wie dies im Falle des C und O zutrifft. Auch in diesen Fällen bestimmt praktisch nur das Chlor die auftretende Linienzahl und die Intensitätsverhältnisse der Linien. Dies ist deutlich aus den in den Tafeln 9 und 10 aufgeführten Werten zu entnehmen.

Tafel 9 und 10. Relative Intensitäten verschiedener Radikale mit gleicher Zahl Cl-Atome

Radikal	$^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$	$^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	$^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	Radikal	$^{35}\text{Cl}$	$^{37}\text{Cl}$
$\text{AsCl}_2^{\oplus}$	1	0.65	0.107	$\text{AsCl}^{\oplus}$	1	0.32
$\text{AsCl}_2\text{CO}_2^{\oplus}$	1	0.64	0.106	$\text{AsCl}(\text{CH}_3\text{CO}_2)^{\oplus}$	1	0.33

Durch die Anzahl der Cl-Atome im Radikal sind also für die zugehörige Liniengruppe im Massenspektrum die Zahl und die Intensitätsverhältnisse der Linien eindeutig festgelegt. Daher kann man auch umgekehrt bei Kenntnis der Zahl der Linien und deren Intensitäten die Anzahl der Cl-Atome im Radikal bestimmen und darüber hinaus Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Radikals ziehen.

b) Reaktion des Arsen(III)-oxyds mit Acetylchlorid: 10 g Arsen(III)-oxyd wurden mit 20 ccm reinem fraktioniertem Acetylchlorid unter Rückflußkühlung und Feuchtigkeitsausschluß bis zur vollständigen Auflösung des Arsen(III)-oxyds im Ölbad (Temp. 100°) gekocht. Nach 30 Stdn. war die Umsetzung beendet<sup>15)</sup>. Die erhaltene klare Lösung lieferte bei der Destillation (15 Torr) ein farbloses Destillat und einen ebenfalls farblosen öligen Rückstand, der nach längerem Aufbewahren zu einer farblosen, strahligh-kristallinen Masse erstarrte.

Auf Grund des Schmp. von 82° und der nach der Hydrolyse vorgenommenen As(III)- und  $\text{CH}_3\text{CO}_2$ -Bestimmung wurde der Rückstand als Arsentriacetat identifiziert, welches auf Grund des etwas zu hoch gefundenen  $\text{CH}_3\text{CO}_2$ -Wertes und der Tatsache, daß die Hydrolysenlösung mit Silbernitrat in Gegenwart von Salpetersäure eine schwache Trübung gibt, noch etwas Acetylchlorid eingeschlossen enthält. Da das Gewicht des Rückstandes 15 g betrug, lagen 59% des eingesetzten As als Arsentriacetat vor<sup>16)</sup>.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{As}$  (252.0) Ber. As 29.72  $\text{CH}_3\text{CO}_2$  70.67 Gef. As 28.95  $\text{CH}_3\text{CO}_2$  71.51

Die massenspektrometrische Analyse des Destillates ergab folgende Zusammensetzung:  $\text{AsCl}_3$  (M 145),  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  (M 43, M 102),  $\text{CH}_3\text{COCl}$  (M 43, M 63) und mit geringem Anteil  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{AsCl}_2$  (M 189). Hinter den einzelnen Substanzen sind in Klammern diejenigen Massenlinien aufgeführt, mit deren Hilfe die Bestimmung vorgenommen wurde.

c) Zeitlicher Ablauf der Reaktion des Arsen(III)-oxyds mit Acetylchlorid: 20 g Arsen(III)-oxyd wurden mit reinem Acetylchlorid im Überschuß unter Rückflußkühlung und Feuchtigkeitsausschluß bei 100° bis zur Auflösung des Arsen(III)-oxyds gekocht. Zur schnelleren Umsetzung der Reaktionsprodukte wurde etwa 1 g Arsentriacetat zum Reaktionsgemisch gegeben<sup>17)</sup>. Von Beginn des Kochens an wurden dem Reaktionsgemisch in bestimmten Zeitabständen Proben entnommen, die bez. ihres Acetylchlorid-, Arsen(III)-chlorid- und Acetanhydrid-Gehaltes massenspektrometrisch

<sup>15)</sup> Versuche zeigten, daß die Umsetzung sowohl des kubischen wie auch des monoklinen  $\text{As}_2\text{O}_3$  mit Acetylchlorid nach etwa 30 Stdn. beendet ist. Setzt man jedoch zu Beginn der Reaktion  $\text{AsCl}_3$  oder noch besser Arsentriacetat zum Reaktionsgemisch, so ist die Umsetzung bereits nach 5 Stdn. vollständig.

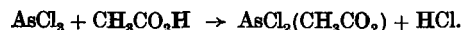
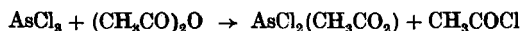
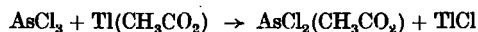
<sup>16)</sup> G. Jander, E. Rüsberg und H. Schmidt (Z. anorg. allg. Chem. 255, 238 [1948]) fanden nach Lösen von Arsen(III)-chlorid in Acetanhydrid und anschließender Destillation 65% des As im Rückstand.

<sup>17)</sup> Das Arsentriacetat reagiert mit Acetylchlorid teilweise zu  $\text{AsCl}_3$ . Dadurch erklärt sich der konstante geringe  $\text{AsCl}_3$ -Gehalt der ersten vier Proben in Tafel 1.

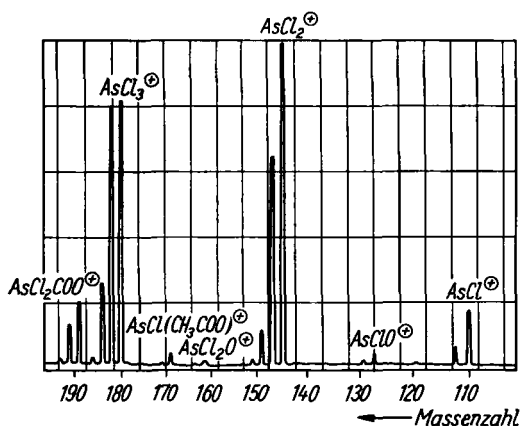


analysiert wurden (vergl. Tafel 1). Es wurde dabei besonders darauf geachtet, daß die Einführung der Proben in das Massenspektrometer schnell erfolgte, um eine nachträgliche Zersetzung durch Feuchtigkeitzutritt zu vermeiden.

d) Versuche zur Darstellung des Acetato-arsendichlorids. Die Darstellung des Acetato-arsendichlorids wurde nach folgenden Gleichungen versucht:



Nur bei der Umsetzung gemäß Gl. (3) konnte massenspektrometrisch in geringem Umfange die Bildung des Acetato-arsendichlorids sichergestellt werden (Abbild. 1).



Abbild. 1. Teilspektrum der Umsetzung nach Gl. (3)

(Die Intensitäten der Linien des  $\text{AsCl}_2^+$ -Radikals sind mit dem Faktor 2 zu multiplizieren. Die bei Massenzahl 151 auftretende Linie gehört nicht zur Liniengruppe des  $\text{AsCl}_3^+$ .)

e) Darstellung und Zersetzung von Arsentriacetat: Die Darstellung des Arsentriacetates erfolgte in Abänderung der von A. Pictet und A. Bon<sup>18)</sup> beschriebenen Methode. 20 g Arsen(III)-oxyd wurden mit 100 ccm frisch dest. Acetanhydrid unter Zusatz von 5 g Arsentriacetat unter Rückfluß gekocht. Der Zusatz des Arsentriacetates bewirkte eine schnellere Umsetzung der Reaktionspartner und verhinderte dadurch die bei längerer Reaktionsdauer eintretende Zersetzung. Nach etwa 10 bis 15 Min. war die Umsetzung unter Auflösung des Arsen(III)-oxyds beendet. Das überschüss. Acetanhydrid wurde i. Vak. auf dem Ölbad abdestilliert, danach ging bei 6 Torr und einer Badtemperatur von 175° Arsentriacetat bei 124° über. Nach Reinigung durch Sublimation wurden bis zu 2 cm lange, farblose Nadeln vom Schmp. 82,5° erhalten. Ausb. 82% d. Th., bezogen auf Arsen(III)-oxyd.

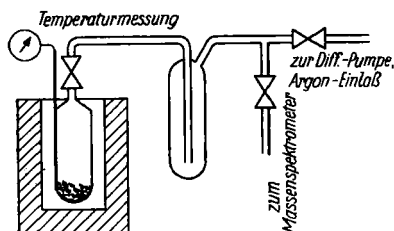
$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{As}$  (252,0) Ber. As 29,75  $\text{CH}_3\text{CO}_2$  70,32 Gef. As 29,69  $\text{CH}_3\text{CO}_2$  70,10

Zersetzung: Etwa 1 g Arsentriacetat wurde in einem Quarzrohr in Argon-Atmosphäre erhitzt und die bei den einzelnen Temperaturen auftretenden gasförmigen und flüssigen Zwischenprodukte massenspektrometrisch bestimmt.

<sup>18)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] 33, 1139 [1905].

Im einzelnen wurde folgendermaßen vorgegangen: Das Quarzrohr mit der Probe wurde in einem Tiegelofen zunächst auf 50° erhitzt und 30 Min. bei dieser Temperatur belassen (Abbild. 2). Danach wurde der Ofen entfernt und das Quarzrohr schnell auf 20° abgekühlt (um das Verdampfen des Arsentriacetates aus der Zersetzungszone nach dem Abpumpen des Argons zu verhindern).

Mit dem Argon wurden aus dem Zersetzungsraum gleichzeitig alle Gase und Flüssigkeiten abgepumpt, die dann – soweit sie kondensierbar waren – in einer Kühlfalle mit verflüssigtem Stickstoff ausgefroren wurden. Diese Substanzen wurden dann gemessen



Abbild. 2. Versuchsanordnung für die thermische Zersetzung von Arsentriacetat



Abbild. 3. Methylen-bis-dichlorarsin, 2 fach

und anschließend abgepumpt. Dann wurde in das Quarzrohr wieder Argon eingelassen. Analog erfolgte die Erhitzung der anderen Arsentriacetat-Proben auf 90°, 120°, 150°, 180° und 220°, sowie die Analyse der Zersetzungsprodukte. Während bei den Temperaturen 20–150° die Zersetzungszeit 30 Min. betrug, wurde diese bei 180° und 220° auf 10 Min. reduziert, da bei diesen Temperaturen die Zersetzungsgeschwindigkeit bereits sehr groß ist.

f) Methylen-bis-dichlorarsin: 100 g Arsentriacetat wurden in 33 ccm Arsen(III)-chlorid gelöst und anschließend 16 g feingepulvertes, wasserfreies Aluminium(III)-chlorid unter Umschütteln und Kühlen dazugegeben. Zum Schluß wurden unter Rückfluß aus einem Tropftrichter nach und nach 65 ccm Acetylchlorid zugetropft, wobei darauf geachtet wurde, daß durch Schütteln oder Rühren eine gute Durchmischung eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde im Ölbad 2 Stdn. auf 150° und anschließend nochmals 2 Stdn. auf 175° gehalten. Danach wurden überschüss. Arsen(III)-chlorid, Acetylchlorid u. a. durch Destillation bis Sdp.<sub>760</sub> 130° abgetrennt; oberhalb 80°/4 Torr ging das Methylen-bis-dichlorarsin über und schied sich kristallin im Kühlrohr ab. Nach dem Umkristallisieren aus der 3fachen Menge Benzin fiel das Diarsin in Form schuppiger Blättchen (Abbild. 3) vom Schmp. 73° in 35-proz. Ausbeute an.

$\text{CH}_2\text{Cl}_4\text{As}_2$  (305.7) Ber. Cl 46.39 As 49.01 Gef. Cl 46.02 As 49.30