

WALTER RÜDORFF und JÜRGEN GELINEK

ZUR FRAGE DER EXISTENZ DER ANLAGERUNGSVERBINDUNGEN VON ARSENTRICHLORID UND -TRIBROMID AN SILBER UND KUPFER

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 21. August 1957)

Die von HILPERT und HERRMANN beschriebenen Anlagerungsverbindungen von AsCl_3 und AsBr_3 an Silber und Kupfer sind, wie sich aus ihren Röntgenaufnahmen eindeutig ergibt, Gemenge von Silber- bzw. Kupfer(I)-halogenid und amorphem Arsen. Alle in der Literatur beschriebenen Eigenschaften der Substanzen finden damit zwanglos eine Erklärung.

Nach S. HILPERT und F. HERRMANN¹⁾ sollen Arsenrichlorid und Arsentribromid mit metallischem Silber- oder Kupferpulver Anlagerungsverbindungen der Zusammensetzung $\text{AsBr}_3 \cdot 3 \text{ Ag}$, $2 \text{ AsCl}_3 \cdot 7 \text{ Ag}$, $2 \text{ AsCl}_3 \cdot 7 \text{ Cu}$ und $2 \text{ AsBr}_3 \cdot 7 \text{ Cu}$ bilden. Es erschien wünschenswert, die Existenz dieser merkwürdigen Verbindungen, die als Molekülverbindungen von Elementen in die Literatur²⁾ eingegangen sind, nachzuprüfen.

Die Darstellung der Substanzen erfolgte nach den Angaben von HILPERT und HERRMANN durch Erhitzen von molekularem Silber bzw. aktivem Kupferpulver mit überschüssigem AsCl_3 bzw. AsBr_3 im geschlossenen Rohr auf 100° . Die schwarzen, pulverförmigen Reaktionsprodukte entsprachen im Aussehen und in der Zusammensetzung den von HILPERT beschriebenen Verbindungen. Nur für die „Silber-Arsenrichlorid-Verbindung“ wurde in Übereinstimmung mit E. MONTIGNIE³⁾ die dem Bromid entsprechende einfachere Zusammensetzung mit $3 \text{ Ag} : 1 \text{ AsCl}_3$ gefunden. In Tab. I

Tab. I. Analysenwerte

		Ag bzw. Cu %	As %	Br bzw. Cl %
$\text{AsBr}_3 \cdot 3 \text{ Ag}$	ber.	50.60	11.85	37.55
Präp. I	gef.	49.7	11.8	38.4
Präp. II	gef.	49.9	11.6	37.3
$2 \text{ AsCl}_3 \cdot 7 \text{ Ag}$	ber.	67.56	13.41	19.03
$\text{AsCl}_3 \cdot 3 \text{ Ag}$	ber.	64.10	14.84	21.06
Präp. III	gef.	63.9	14.5	20.8
Präp. IV	gef.	64.4	—	21.6
$2 \text{ AsBr}_3 \cdot 7 \text{ Cu}$	ber.	41.30	13.92	44.78
Präp. V	gef.	41.5	13.6	44.5
$2 \text{ AsCl}_3 \cdot 7 \text{ Cu}$	ber.	55.09	18.56	26.35
Präp. VI	gef.	54.8	18.4	25.9
Präp. VII	gef.	55.5	18.6	27.5

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 2218 [1913].²⁾ F. HEIN, Chemische Koordinationslehre, S. Hirzel, Leipzig 1950, S. 369.³⁾ Bull. Soc. chim. France [5] **3**, 190 [1936].

sind die Analysenwerte der untersuchten Präparate zusammengestellt. Es sei erwähnt, daß bei einigen weiteren, nicht näher untersuchten Präparaten etwas größere Abweichungen von der berechneten Zusammensetzung auftraten.

Als Beweis dafür, daß es sich bei diesen Substanzen um Anlagerungsverbindungen von Arsenhalogenid an Silber bzw. Kupfer handelt, führen HILPERT und HERRMANN die folgenden zwei Reaktionen an:

1. Die silberhaltigen Präparate hinterlassen beim Behandeln mit wäßrigem Ammoniak metallisches Silber, während Arsenhalogenid in Lösung geht.

2. Mit Phenylmagnesiumbromid sollen alle Verbindungen in guter Ausbeute Triphenylarsin geben.

Bei einer Nachprüfung dieser Umsetzungen konnte der quantitative Verlauf der ersten Reaktion bestätigt werden, wohingegen es uns auch bei wiederholten Versuchen weder bei den Silber- noch bei den Kupferverbindungen gelang, mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ Triphenylarsin zu erhalten. Auf Zusatz der Grignard-Lösung trat zwar die in der Literatur beschriebene violette Farbe auf, aber in der Lösung konnte nach Zersetzung mit Säuren nur Diphenyl nachgewiesen werden.

In Tab. 2 sind die pyknometrisch unter Octan von uns gemessenen Dichten zusammen mit den entsprechenden Werten von HILPERT und HERRMANN aufgeführt. Bei den kupferhaltigen Präparaten ist die Übereinstimmung einigermaßen befriedigend, für die silberhaltigen Präparate ergeben sich dagegen nach unseren Messungen wesentlich höhere Dichtewerte.

Tab. 2. Dichtewerte

Präparate nach H. u. H.	H. u. H.	Dichte hier gefunden	Mischdichte berechnet	für
$\text{AsCl}_3 \cdot 3 \text{ Ag}$	4.76	5.365	5.17	3 AgCl + 1 As
$\text{AsBr}_3 \cdot 3 \text{ Ag}$	5.55	5.986	5.94	3 AgBr + 1 As
$\text{AsCl}_3 \cdot 7 \text{ Cu}$	3.90	3.943	3.73	3 CuCl + 1 As + 0.5 Cu
$\text{AsBr}_3 \cdot 7 \text{ Cu}$	4.79	4.751	4.66	3 CuBr + 1 As + 0.5 Cu

Eine Überraschung brachte die röntgenographische Untersuchung. Alle 4 Präparate kristallisieren kubisch. Die Debyeogramme sind identisch mit denen der entsprechenden Silber- bzw. Kupfer(I)-halogenide. In Tab. 3 sind die aus Eichauf-

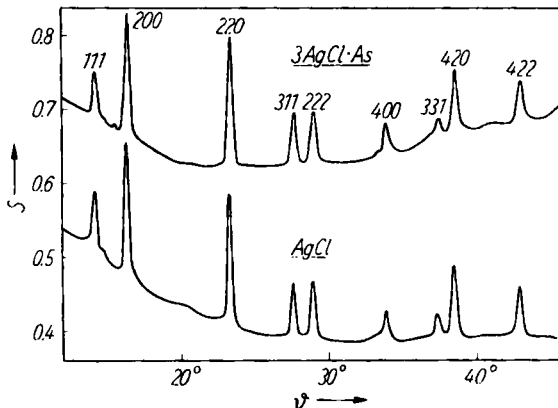
Tab. 3. Vergleich der Gitterkonstanten der nach HILPERT dargestellten Präparate mit den Gitterkonstanten der Silber- bzw. Kupferhalogenide

	a gef.	a
$\text{AsBr}_3 \cdot 3 \text{ Ag}$	5.753 kX	$\text{AgBr} = 5.755 \text{ kX}$
$\text{AsCl}_3 \cdot 3 \text{ Ag}$	5.547 kX	$\text{AgCl} = 5.545 \text{ kX}$
2 $\text{AsBr}_3 \cdot 7 \text{ Cu}$	5.685 kX	$\text{CuBr} = 5.681 \text{ kX}$
2 $\text{AsCl}_3 \cdot 7 \text{ Cu}$	5.409 kX	$\text{CuCl} = 5.407 \text{ kX}$

nahmen berechneten Gitterkonstanten der vier Substanzen den Literaturwerten der Gitterkonstanten von AgBr , AgCl , CuBr und CuCl gegenübergestellt. Die Abwei-

chungen liegen innerhalb der Fehlergrenze der Gitterkonstantenbestimmung von 0.006 kX. Auch hinsichtlich der Intensitätsverhältnisse sind zwischen den Debyeogrammen der arsenhaltigen Präparate und denen der reinen Metallhalogenide MeX keine Unterschiede festzustellen. Die Abbildung bringt als Beispiel die Photometerkurven für die arsenhaltige Silber-Chlorverbindung und für reines Silberchlorid. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die Diagramme der arsenhaltigen Präparate eine stärkere Untergrundschwärzung aufweisen.

Die untersuchten arsenhaltigen Substanzen können also, wie aus dem röntgenographischen Befund eindeutig hervorgeht, keine definierten „Anlagerungsverbindungen“ sein. Auch die Annahme, daß Einlagerungsverbindungen vorliegen, in denen

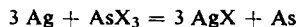


Photometerkurven der Debyeogramme der „Silber-Arsenchlorid-Verbindung“ nach HILPERT und HERRMANN und von Silberchlorid

die As-Atome in das Gitter der Silber- bzw. Kupferhalogenide eingebaut sind, ist unvereinbar mit der Konstanz der Gitterkonstanten, mit den unveränderten Intensitäten sowie schließlich auch mit den experimentell gefundenen Dichten der arsenhaltigen Präparate.

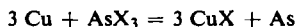
Es handelt sich also bei den untersuchten Substanzen um Silber- bzw. Kupferhalogenide, denen amorphes Arsen bzw. ein Arsenid beigemischt ist.

Die annähernd konstant gefundene Zusammensetzung der silberhaltigen Präparate mit $3 \text{ AgX} + 1 \text{ As}$ erklärt sich daraus, daß die Umsetzung von Silber mit Arsenchlorid bzw. -bromid bei Verwendung von molekularem Silber ohne Nebenreaktionen fast quantitativ nach



verläuft. Das Arsen scheidet sich, da die Reaktion bei etwa 100° durchgeführt wird, in amorphem Zustand ab. Es läßt sich, wie man röntgenographisch verfolgen kann, durch Tempern der Präparate bei 300° in die metallische Modifikation umwandeln, denn auf den Debyeogrammen der getemperten Präparate treten neben den unveränderten Linien der Silberhalogenide sämtliche Linien des rhomboedrischen Arsens auf.

Die Kupferhalogenid-Arsenpräparate — und zwar sowohl das Chlorid als auch das Bromid — enthalten stets mehr Kupfer als nach der Umsetzung

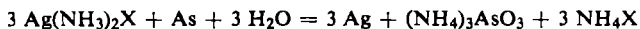


zu erwarten wäre. Ihre stets konstante Zusammensetzung entspricht einem Verhältnis von $3 \text{ CuX} + 1 \text{ As} + 0.5 \text{ Cu}$ (s. Tab. I). Es ist aber unwahrscheinlich, daß immer der gleiche Anteil des eingesetzten Kupferpulvers als Metall dem Reaktionsgemisch beigegeben sein soll. Röntgenographisch läßt sich freies Kupfer in dem Gemenge auch nicht nachweisen. Daher liegt die Vermutung nahe, daß das durch Reduktion aus dem Arsenhalogenid entstandene reaktionsfähige Arsen sich mit einem Teil des Kupfers zu einem Kupferarsenid, etwa CuAs_2 umsetzt, das zunächst röntgenamorph anfällt. Nach dem Tempern auf 300° treten auf den Diagrammen außer den Linien von CuCl bzw. CuBr eine Reihe von schwachen und nicht sehr scharfen Interferenzen auf, die bisher nicht gedeutet werden konnten. Sie gehören jedenfalls nicht dem rhomboedrischen Arsen oder dem kubischen Kupfer an. Wahrscheinlich sind sie einem kristallisierten Kupferarsenid zuzuordnen.

Nachdem die untersuchten Präparate als Gemenge erkannt sind, lassen sich nun auch alle ihre Eigenschaften und Reaktionen zwanglos erklären, was nach der von HILPERT und HERRMANN vertretenen Konstitutionsauffassung durchaus nicht in allen Fällen möglich war.

So ist ohne weiteres die beträchtliche thermische Beständigkeit der Präparate verständlich, die sich darin zeigt, daß erst bei dunkler Rotglut Arsen absublimiert, während die Metallhalogenide zurückbleiben.

Die oben erwähnte Reaktion der silberhaltigen Präparate mit Ammoniak, die zur quantitativen Abscheidung des in den Präparaten enthaltenen Silbers führt, beruht darauf, daß das zunächst als Ammin gelöste Silberhalogenid in alkalischem Medium durch das amorphe Arsen zu metallischem Silber reduziert wird:



Ein Kontrollversuch, bei dem amorphes Arsen — aus Arseniklösung mit Zinn(II)-chlorid gefällt — kurze Zeit mit einer ammoniakalischen Silberchloridlösung behandelt wurde, ergab, daß die ausgeschiedene Menge Silber dem in Lösung gegangenen Arsen äquivalent ist.

Die kupferhalogenidhaltigen Substanzen lösen sich bei längerem Erwärmen mit halbkonzentriertem Ammoniak ohne Rückstand mit blauer Farbe. Durch besondere Versuche konnte hier nachgewiesen werden, daß Kupfer(II)-ammin-Lösungen, die sich bei Luftzutritt aus der ammoniakalischen Kupfer(I)-halogenid-Lösung leicht bilden, amorphes Arsen in der Hitze ohne Ausscheidung von Kupfer lösen. Die Reduktion durch das Arsen führt nur zu einwertigem Kupfer, das durch Luftsauerstoff schnell wieder zu Kupfer(II)-Salz oxydiert wird.

Anders verhalten sich die Präparate gegenüber Kaliumcyanidlösung. Wie schon HILPERT und HERRMANN gefunden haben, löst Kaliumcyanid aus den silberhaltigen Verbindungen Silberhalogenid heraus, während der Rückstand überwiegend aus Arsen besteht. Zur Abscheidung von Silber unter Auflösung des Arsens kommt es hier nicht, weil der Silbercyanokomplex sehr viel beständiger ist als der Amminkomplex. Ähnlich

wie Kaliumcyanid verhält sich Thiosulfatlösung, die aus den Silberhalogenid-Arsenpräparaten nur das Halogensilber herauslöst.

Daß mit Phenylmagnesiumbromid kein Triphenylarsin gebildet wird, ist nach der Zusammensetzung der Präparate einleuchtend. Die dunkelviolette Farbe der Lösung bei Zugabe von Grignard-Lösung ist charakteristisch für die Umsetzung von Silberbromid mit C_6H_5MgBr , die bei tiefen Temperaturen zu Silberphenyl führt⁴⁾. Eine zum Vergleich hergestellte Mischung aus amorphem Arsen und Silberbromid gab mit Grignard-Lösung die gleiche Farberscheinung und dieselben Reaktionsprodukte, wie die nach HILPERT dargestellten Präparate.

Abschließend sei noch angeführt, daß die Mischdichten, die sich für die Gemenge berechnen lassen, nahe bei den Werten der pyknometrischen Dichten liegen, vgl. letzte Spalte der Tab. 2. Die berechneten Dichten sind durchweg etwas niedriger, was darauf zurückzuführen ist, daß bei der Berechnung die Dichte des Arsens mit dem niedrigsten Wert $\cdot 3.67$ eingesetzt wurde, der nur für bei Zimmertemperatur gefälltes Arsen gilt. Bekanntlich hängt aber die Dichte von amorphem Arsen sehr von den Darstellungsbedingungen ab, und in der Literatur finden sich Werte bis zu $5.18^5)$. Bei der Darstellung der hier untersuchten Präparate scheidet sich das Arsen aber bei über 100° ab und hat sicherlich eine höhere Dichte als 3.67 , so daß die mit diesem niederen Wert berechneten Dichten unter den experimentellen Werten bleiben müssen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE (Fonds der Chemie) sind wir für die Unterstützung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Ausgangssubstanzen

1. *Reaktionsfähiges Kupferpulver:* Elektrolytkupfer wurde in HNO_3 p. a. gelöst, die Lösung zur Trockne eingedampft, das Nitrat zum Oxyd verglüht und dieses bei $250-300^\circ$ im Wasserstoffstrom zum Metall reduziert.

2. *Molekulares Silber:* Frisch gefälltes $AgCl$ wurde in ammoniakalischer Lösung mit Hydrazinsulfat reduziert.

3. *$AsCl_3$ und $AsBr_3$* wurden in der üblichen Weise aus metallischem Arsen und Halogen dargestellt, gereinigt und fraktioniert destilliert⁶⁾.

Die Darstellung der Präparate erfolgte nach den Angaben von HILPERT und HERRMANN¹⁾. Um ein Zusammenbacken der Reaktionsprodukte zu vermeiden, erwies es sich als zweckmäßig, die mit den Ausgangssubstanzen beschickten und abgeschmolzenen Reaktionsrohre in einem auf einer Schüttelmaschine montierten elektrischen Ofen unter ständigem Schütteln langsam auf 100 bis 110° zu erhitzen und dann noch 24 Stdn. bei dieser Temperatur zu halten. Auf diese Weise wurden stets pulverförmige Präparate erhalten, die sich durch Dekantieren und Filtrieren leicht von dem überschüssigen Arsenhalogenid abtrennen und mit Äther auswaschen ließen. Vor der Analyse wurden die Präparate 2 Tage im Vakuumexsikkator über P_2O_5 aufbewahrt.

⁴⁾ KRAUSE-GROSSE, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, Gebr. Borntraeger, Berlin 1937, S. 792.

⁵⁾ H. STÖHR, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 138 [1939].

⁶⁾ G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, F. Enke, Stuttgart 1954.

Analysen: Zur Halogenbestimmung wurden die Substanzen mit rauchender HNO_3 nach CARIUS aufgeschlossen. Es erwies sich als unbedingt notwendig, das erhaltene Silberhalogenid umzufällen, da sich anderenfalls zu hohe Halogenwerte ergaben.

Die silberhaltigen Präparate wurden zur Silber- und Arsenbestimmung mit halbkonzentrierter NH_3 -Lösung in der Wärme behandelt. Dabei schied sich das gesamte Silber als grobflockiger, sich schnell zusammenballender Niederschlag ab, der völlig frei von Halogen und Arsen war und unmittelbar zur Auswaage gebracht wurde. Aus der nur noch Spuren von Silber enthaltenden Lösung wurde das Arsen als Arsenrichlorid unter Zusatz von Hydrazin und KBr abdestilliert und anschließend mit $n/10$ KBrO_3 maßanalytisch bestimmt.

Die kupferhaltigen Substanzen wurden zur Kupferbestimmung in halbkonzentrierter HNO_3 gelöst, mit H_2SO_4 abgeraucht und aus der verdünnten Lösung Kupfer elektrolytisch abgeschieden. Zur Arsenbestimmung wurde wie vorstehend verfahren.

Röntgenaufnahmen: Die DEBYE-Aufnahmen wurden mit gefilterter $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung aufgenommen. Der Kameraradius betrug 28.6 mm. Von einigen Präparaten wurden GUINIER-Aufnahmen hergestellt. Zur Gitterkonstantenbestimmung wurde den Präparaten KCl als Eichsubstanz zugemischt. Die Filme wurden mit einem Photometer von SCHMIDT und HAENSCH mit Hand ausphotometriert.