

Über die Einwirkung von Acetylen auf Arsenchlorid

Von

Orville A. Dafert

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Mai 1919)

Die Neigung des Acetylens mit Metalloxyden Verbindungen einzugehen, ist längst bekannt. Auch solche mit Metallchloriden sind bereits beschrieben worden. So haben Berthelot und Jungfleisch¹ durch Einwirkung von Acetylen auf Antimonchlorid eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ erhalten. E. Baud² befaßte sich mit aus Acetylen und wasserfreiem Aluminiumchlorid entstehenden Verbindungen, denen er die Formeln $(\text{C}_{20}\text{H}_{15})_7 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6$ und $(\text{C}_{10}\text{H}_{15})_7 \cdot 2 \text{Al}_2\text{Cl}_6$ zuweist. W. E. Henderson und Wilmer C. Gangloff³ berichten über eine Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Über die Einwirkung von Acetylen auf Salze des Arsens findet sich aber in der Literatur bis auf eine sehr allgemein gehaltene Angabe⁴ nichts vor; auch H. G. Söderbaum,⁵ der sich mit der Trennung des Kadmiums und Kupfers vom Arsen mittels Acetylens

¹ Bull. Soc. chim. (2), XIII, p. 16.

² Compt. rend. 130, p. 319.

³ Journ. Americ. Chem. Soc. 38, p. 138.

⁴ Ullmann Fritz, Dr., Enzyklopädie der technischen Chemie. Verlag von Urban und Schwarzenberg, Berlin, Wien, I. Bd., p. 132.

⁵ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 30, p. 902.

beschäftigte, erwähnt eine Reaktion des Arsenchlorides mit Acetylen nicht.

Beobachtungen, die ich bei Versuchen zur Herstellung von neuen Gaskampfstoffen zu machen Gelegenheit hatte, im Verein mit der Erwägung, daß unter Umständen einer für den Menschen ungiftigen Verbindung des Arsens mit dem Acetylen eine gewisse Bedeutung im Pflanzenschutz zukäme, veranlaßten mich Untersuchungen in dieser Richtung auszuführen, über die im folgenden berichtet wird.

I. Versuchsplan.

Es wurde das Verhalten des Acetylens beim Einleiten in Arsentrichlorid und der Einfluß der Temperatur und der Gegenwart von Aluminiumchlorid auf den Verlauf der Reaktion studiert. Mit Rücksicht auf die Möglichkeit einer Bildung des bereits bekannten Additionsproduktes aus Aluminiumchlorid mußten die Angaben von E. Baud und von W. E. Henderson und Wilmer C. Gangloff soweit nachgeprüft werden, daß keinerlei Verwechslungen eintreten konnten.

Große Schwierigkeiten bereitete die Beschaffung der erforderlichen Ausgangsstoffe, die im Handel nicht aufzutreiben waren. Ich habe daher rasch und sicher arbeitende Laboratoriumsverfahren zur Herstellung von Arsentrichlorid und Aluminiumchlorid ausgearbeitet, die ich ihrer allgemeinen Anwendbarkeit halber gleichfalls kurz beschreiben werde.

1. Die Darstellung des Arsentrichlorids.

Die Darstellung des Arsentrichlorids gelingt leicht und in beliebiger Menge, wenn man sich des in Fig. 1 skizzierten Apparates bedient. Die Entwicklung der Salzsäure erfolgt in einem geräumigen, in einem Wasserbad erwärmten Kolben *A* aus einer Mischung von gleichen Teilen Kochsalz und Seesand, auf die aus einem Vorratsgefäß gleichmäßig rohe Schwefelsäure tropft. Das gebildete Gas wird bei *B* getrocknet und bei *C* mit Hilfe eines offenen Bunsenbrenners stark vorgewärmt. Es tritt von dort in das weitere, 50 *cm* lange,

elektrisch auf -180 bis 200°C. geheizte Rohr *D* (aus Jenaer Glas), in dem sich etwa 500 g arsenige Säure befinden.

In *E* kondensieren sich Arsentrichlorid und das Wasser, das bei der Reaktion entsteht; sie werden in *F* aufgefangen. Der Salzsäurestrom muß sehr stark sein. Die Reaktion verläuft gleichmäßig und ist in kaum 2 Stunden beendet. Das von der wässerigen Schicht befreite Arsentrichlorid wird im Vakuum destilliert. Es stellte eine wasserhelle, klare, schwere Flüssigkeit dar, deren Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck 133°C. war.

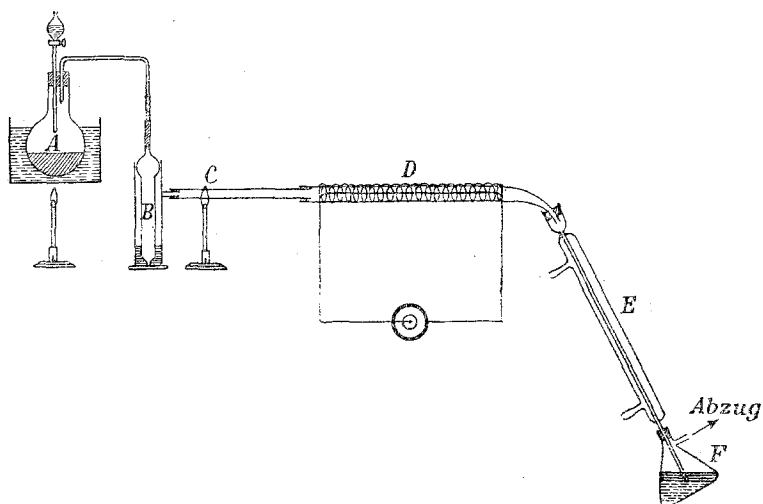


Fig. 1.

2. Die Darstellung des Aluminiumchlorids.

Die von Gattermann¹ empfohlene Anordnung und Arbeitsweise ist im allgemeinen vortrefflich, doch gehört einige Übung dazu, namentlich unter den Gasverhältnissen der Kriegszeit, die Erwärmung des Rohres richtig zu treffen und zu regeln; auch verstopft sich die Kondensationsflasche trotz aller Vorsicht häufig. Diese Mißstände verschwanden, als ich zur elektrischen Heizung griff (450°C.) und anstatt der Flasche, die in Fig. 2 ersichtlich gemachte Vorrichtung aus Blech verwendete.

¹ Die Praxis des organischen Chemikers, 9. Auflage. Verlag von Veit u. Co., Leipzig, 1909, p. 346.

3. Die zu den Versuchen verwendete Apparatur.

Das für meine Versuche bestimmte Acetylen wurde aus feinkörnigem Karbid, dessen Beistellung ich der »Aktiengesellschaft für die Ausnützung der Wasserkräfte Dalmatiens« (Sufid) in Wien verdanke, entwickelt, durch eine kaltgesättigte Lösung von Kaliumpermanganat geleitet und hierauf in Chlorkalziumtürmen getrocknet. Vor dem Eintritt in das Reaktionsgefäß ging der Gasstrom noch durch ein mit Phosphorsäureanhydrid beschicktes, 80 *cm* langes Trockenrohr. Wichtig ist, daß das Zuleitungsrohr im Reaktionsgefäß sehr weit gewählt wird, weil sonst unter Umständen Verstopfung eintritt.

II. Die Durchführung der Versuche.

Acetylen reagiert in der Kälte mit Arsenrichlorid selbst bei mehrtägiger Einwirkung nicht merklich. Die Flüssigkeit verfärbt sich zwar etwas und mit der Zeit bilden sich auch

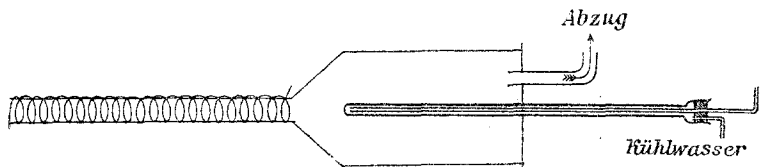


Fig. 2.

Spuren eines amorphen roten Niederschlages, aber es tritt weder Erwärmung ein, noch gelingt es in dem mit Acetylen behandelten Arsenrichlorid irgend ein Reaktionsprodukt nachzuweisen.

Nicht viel anders verhalten sich Acetylen und Arsenrichlorid in der Wärme. Bei der Siedetemperatur des Arsenrichlorids entstehen zwar mindestens zwei amorphe, dunkelgefärbte Körper, die sich mit Hilfe von Alkohol oder Chloroform trennen lassen, aber wiederum in so ungenügenden Mengen, daß eine weitere Verfolgung dieses Vorganges wenig aussichtsreich erschien.

Ich ging daher zum Studium der Umsetzung über, die das Acetylen und Arsentrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erleiden.

Bei einem Vorversuch mit Acetylen und Aluminiumchlorid allein, also ohne Arsentrichlorid, trat Schwarzfärbung und die Bildung von weißen Dämpfen ein. Das Endprodukt stellt ein schwarzes aus Körnern und Blättchen bestehendes Gemenge dar, dessen Eigenschaften mit der Beschreibung E. Baud's übereinstimmen. Wurden jedoch Acetylen und Arsentrichlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid zusammengebracht, so trat schon bei Zimmertemperatur alsbald eine lebhaftere Reaktion ein. Die Flüssigkeit erwärmt sich und wird dunkel. Als günstigstes Mischungsverhältnis erwiesen sich drei Gewichtsteile Arsentrichlorid auf einen Gewichtsteil Aluminiumchlorid, weil bei diesem die Flüssigkeit beweglich bleibt und den Acetylenstrom nicht unterbricht. Nach 50-stündiger Einwirkung hatte sich das Volumen um etwa ein Drittel vermehrt, der Inhalt des Reaktionsgefäßes stellte einen ziemlich zähen Sirup dar, der zur weiteren Behandlung, vor allem zur Entfernung der überschüssigen Metallchloride, in kaltes Wasser gegossen wurde. Hierbei trat ein starker, sehr charakteristischer, die Schleimhäute reizender, lang anhaltender Geruch auf, der im konzentrierten Zustande an Baumwanzen, in Verdünnung aber an Pelargonien erinnert. Das Wasser trübte sich von einem darin schwebenden Öl, auf der Oberfläche traten kleine schwimmende Öltröpfchen auf. Es wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Am Boden setzte sich eine dunkle, zähe, kautschukähnliche Masse ab, die ich ebenfalls mit Äther auszog. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben etwa 30 cm^3 einer dunkelrotbraunen, schweren Flüssigkeit zurück, die an der Luft rauchte. Es lag die Vermutung nahe, daß noch immer Arsentrichlorid als Verunreinigung vorhanden sei. Sie war zutreffend, denn bei neuerlichem Wasserzusatz schied sich wiederum etwas arsenige Säure aus. Es wurde daher das ganze Öl nochmals wiederholt mit Wasser gewaschen. Das so behandelte Rohprodukt lieferte bei der fraktionierten Destillation und 40 bis 50 mm Druck neben einem von 70 bis 100° C. übergehenden, fast ausschließlich aus etwas Arsen-

trichlorid bestehenden Anteil und sehr geringen Mengen einer von 100 bis 200° C. siedenden, stinkenden, schweren Flüssigkeit, in der Hauptsache ein durch Spuren arseniger Säure leicht getrübbtes Öl, das die beschriebenen auffallenden Eigenschaften besitzt. Nach der Filtration und Entwässerung mit geschmolzenem Chlorkalzium wurde das Präparat neuerlich destilliert, und zwar zur Vermeidung jeder Art Zersetzung bei 7 *mm* Druck; unter diesen Umständen liegt sein Siedepunkt bei 108° C. und verändert sich auch nicht bei Wiederholung des Verfahrens.

Das in frischem Zustand hellgelblich gefärbte Produkt, das bei längerem Stehen im Licht nachdunkelt, hat nach den ausgeführten pyknometrischen Bestimmungen bei 15° C. ein spezifisches Gewicht von 1.6910. Es destilliert in reinem Zustand bei 250° C. und verändert sich hierbei nicht merklich. In Wasser ist es nur wenig löslich, leicht in Äther, Chloroform, Benzol und Alkohol. Mit Natronlauge erwärmt, tritt lebhafte Gasentwicklung ein, die bis zur völligen Zersetzung des Körpers anhält. Die Prüfung ergab, daß es sich um ein mit helleuchtender Flamme verbrennendes Gas handelt, das von ammoniakalischer Kupferchloridlösung quantitativ absorbiert wird, also um Acetylen. Es lag somit eine neue Verbindung vor, die das Acetylen in leicht abspaltbarer Form enthalten mußte. Die Analyse bestätigte diese Vermutung. Für die Arsenbestimmung wurde das Öl in ein etwa 5 *cm* langes und 7 bis 9 *mm* weites Glasröhrchen eingewogen und dann in einem mit 2 bis 3 *cm*³ rauchender Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.5 beschickten Bombenrohr aus Jenaer Glas derart eingeschlossen, daß das Öl vor dem Zuschmelzen der Röhre nicht mit der Salpetersäure in Berührung kam. Das in Arsensäure übergegangene Arsen konnte dann nach dem Neutralisieren mit Kalilauge in der üblichen Weise nach Levöl als Magnesiumpyroarseniat gewogen werden. Die Chlorbestimmung wurde nach Carius wie üblich ausgeführt. Bei der Elementaranalyse mit Bleichromat läßt man zweckmäßig das Öl, das verbrannt werden soll, im Schiffchen von feingepulvertem Bleichromat aufsaugen.

Das Analysenergebnis war folgendes:

- I. 0·3328 g Substanz lieferten 0·2203 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, entsprechend 0·1063 g As.
 II. 0·2125 g Substanz lieferten 0·1415 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, entsprechend 0·0683 g As.
 III. 0·2897 g Substanz lieferten 0·5294 g Ag Cl, entsprechend 0·1309 g Cl.
 IV. 0·2308 g Substanz lieferten 0·4215 g Ag Cl, entsprechend 0·1042 g Cl.
 V. 0·2414 g Substanz lieferten 0·1895 g CO_2 und 0·0412 g H_2O , entsprechend 0·0517 g C und 0·0046 g H.
 VI. 0·1788 g Substanz lieferten 0·1390 g CO_2 und 0·0318 g H_2O , entsprechend 0·0380 g C und 0·0035 g H.

Daraus berechnet sich folgende Elementarzusammensetzung:

		Im Mittel	Die Theorie für $\text{AsCl}_3 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_2)$ verlangt:
As	I. 31·90 %	} 32·00 %	32·12 %
	II. 32·10 %		
Cl	III. 45·18 %	} 45·16 %	45·59 %
	IV. 45·15 %		
C	V. 21·40 %	} 21·30 %	20·57 %
	VI. 21·20 %		
H	V. 1·90 %	} 1·94 %	1·72 %
	VI. 1·98 %		

Die Übereinstimmung ist somit den Umständen entsprechend befriedigend.

Zur Sicherstellung der Formel wurde noch die Menge des durch die Behandlung mit Alkalien abspaltbaren Acetylens ermittelt, und zwar in einem für diesen Zweck konstruierten kleinen Apparat, dessen Einrichtung aus Fig. 3 ersehen werden kann. Der Versuch wurde auf nachstehende Art ausgeführt. Ich brachte die in einem kleinen Glasröhrchen *B* abgewogene Substanz in das Reagenzrohr *A*, füllte dieses mit Kohlensäure an und evakuierte dann bei geschlossenem Hahn 2. Das Gasmessrohr *C* enthielt starke Kalilauge, die ich vorher mit Acetylen gesättigt hatte. Nun ließ ich durch den Hahn 1. vorsichtig Kalilauge in das Gefäß *A* einfließen bis darin Überdruck entstanden war. Dann wurde Hahn 2 geöffnet

und das entweichende Gas im Rohr C gesammelt, schließlich noch erhitzt und der Gasrest in A durch nachströmende Lauge verdrängt. Das Volumen des gebildeten Gases konnte in üblicher Weise ermittelt werden; seine Reinheit prüfte ich in einer Hempel'schen Absorptionspipette.

0.3060 g Substanz lieferten 50.1 cm^3 Gas von 16.2° C. bei 754 mm Druck, entsprechend $18.2 \frac{0}{10}$ Acetylen, während die Theorie $22.29 \frac{0}{10}$ erfordert.

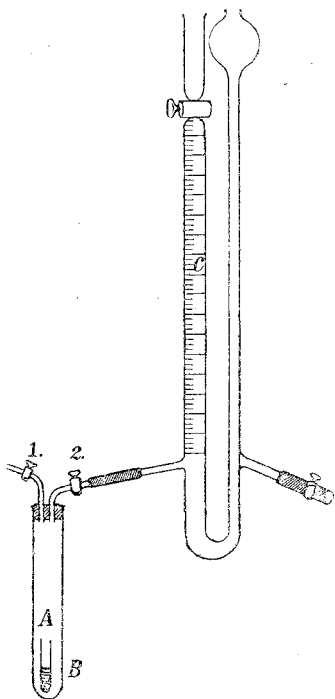


Fig. 3.

Erwärmt man das Gefäß, in dem das Acetylen in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Arsentrichlorid einwirkt, auf etwa 70° C. , so bewirkte dies auf elektrischem Wege mit Hilfe einer improvisierten Heizröhre,¹ so tritt eine heftige mit Schwärzung des Gefäßinhaltes verbundene Reaktion ein, bei der reichlich weiße Dämpfe auftreten. Weitere Erhitzung ist mit Rücksicht auf die starke Wärmeentwicklung im Reaktionsgemisch nicht nötig. Letzteres verwandelt sich nach und nach in eine dickflüssige schwarze Masse, die an der Luft erstarrt. Die ganze Operation erfordert, je nach der Menge des eingeleiteten Acetylens, etwa 5 bis 24 Stunden.

Schüttet man nun den Inhalt des Gefäßes in kaltes Wasser, so scheidet sich der schwarze Körper lavaartig ab. Er wurde durch wiederholtes Waschen von den Metallchloriden möglichst gereinigt und nach dem Abnutschen mit Äther oder Petrol-

¹ Sie bestand aus einem mit Asbestpapier umwickelten Messingrohr, auf das ein $\frac{1}{2} \text{ mm}$ starker Maganitdraht gespult war; diese Vorrichtung erwies sich für den vorliegenden Zweck als besser und vor allem betriebssicherer als ein Ölbad.

äther ausgezogen. Der Auszug, der neben arseniger Säure noch ziemlich viel Arsentrichlorid enthält, besteht im wesentlichen aus dem oben beschriebenen Öl. Seine Menge ist jedoch im Verhältnis zu der des Ausgangsmaterials viel geringer als bei der Einwirkung in der Kälte. Dafür beträgt die Ausbeute an dem rohen schwarzen Körper etwa 60 Gewichtsprozente vom verarbeiteten Arsentrichlorid.

Zwecks näherer Untersuchung dieses neuen Reaktionsproduktes wurde es im Soxhletapparat einer systematischen Extraktion mit Äther (zur Entfernung des Öls) und mit Chloroform und Alkohol (zur Entfernung eines in geringen Mengen vorhandenen roten Körpers) unterzogen, dann wiederholt mit konzentrierter Salzsäure gekocht (zur Entfernung der Reste von arseniger Säure und Aluminiumoxyd) und schließlich mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Der so gereinigte Körper stellt ein glänzendes, tief schwarzes, feinkörniges Pulver dar, das in der Hitze Arsendämpfe entwickelt ohne zu schmelzen. An der Luft verbrennt es ziemlich schwierig. Es ist gegen Reagenzien im allgemeinen äußerst widerstandsfähig, nur konzentrierte Salpetersäure verwandelt es in der Hitze in eine rote Verbindung nicht näher studierter Zusammensetzung. Unter dem Einfluß des Sonnenlichtes schlägt die Farbe des schwarzen Körpers in Rotbraun um.

Die Analyse ergab nach zwei übereinstimmenden Bestimmungen einen Gehalt von 7·70% Arsen, 69·25% Kohlenstoff und 5·18% Wasserstoff; der Sauerstoffgehalt betrage danach 7·87%. Es liegt offenbar eine hochmolekulare Verbindung vor, an der eine gewisse Verwandtschaft mit den Baud'schen Aluminiumverbindungen ähnlicher Herkunft, nämlich was das Kohlenstoff-Wasserstoffverhältnis betrifft, auffällt.

Eine weitere Steigerung der Temperatur bei der Reaktion bewirkt einen neuerlichen Rückgang der Menge des gebildeten Öles.

Versuche, das Aluminiumchlorid in seiner Wirkung durch ultraviolettes Licht zu ersetzen, schlugen fehl.

In Verfolgung des ursprünglich aufgestellten Arbeitsplanes wurde auch der Einfluß der neuen Arsenverbindung für die

ich den Namen »Diacetylen-Arsentrichlorid« vorschlage, auf lebende Organismen geprüft. Ihre Dämpfe sind für den Menschen zwar sehr lästig, aber nicht eigentlich giftig. Die Flüssigkeit selbst erzeugt in konzentriertem Zustande bei empfindlichen Personen schwer heilende Hautausschläge. Auch weiße Mäuse zeigen den Dämpfen gegenüber nur starke Reiz- aber keine Vergiftungserscheinungen von andauernder Wirkung; die Tiere erholen sich vielmehr an der frischen Luft rasch und vollkommen. Über die Wirkung des Diacetylen-Arsentrichlorids auf Keime und niedere pflanzliche Organismen teilt mir Herr Dr. Leopold Meyer, Bakteriologe der landwirtschaftlich-chemischen Versuchsstation in Wien, folgendes freundlichst mit:

»Milchsäurebakterien (*Streptococcus lacticus*) wurden auf Pepton-Molkengelatineplatten gezüchtet. Auf dem Deckel der Petrischale wurde die Substanz aufgestrichen und zwar in so dünner Schichte, daß ein Abtropfen ausgeschlossen war. Nach 8 Tagen war keinerlei Bakterienkolonie wahrnehmbar. Hingegen trat schon nach zirka 2 Tagen auf der Gelatineschichte ein trüber Fleck von genau gleicher Form und Größe wie die am Deckel ausgestrichene Substanz auf und blieb bestehen. Eine Veränderung der Gelatine war mit freiem Auge nicht zu erkennen. Die Kontrollplatten, die mit der gleichen Öse beimpft, auf völlig gleiche Weise hergestellt wurden, zeigten schon nach 48 Stunden üppiges Wachstum. Es wurde die Vorsicht angewendet, die Kontrollplatten in separaten feuchten Kammern zu halten, um jede Beeinflussung durch die Substanz zu vermeiden. Mithin war die vollständige Unterdrückung, bloß durch die Dämpfe, klar erwiesen.«

Es dürfte sich somit empfehlen, auch diese Seite der Angelegenheit weiter zu verfolgen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde beobachtet, daß sich Acetylen mit Arsentrichlorid in der Kälte in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu einer neuen Verbindung von der Formel $\text{AsCl}_3 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_2)$, dem Diacetylen-Arsentrichlorid, vereinigt.

2. Dieses Diacetylen-Arsentrichlorid ist ein schweres, gelbes Öl (spez. Gew. 1·6910), dessen Siedepunkt bei 250° C. liegt. Beim Erhitzen mit Kalilauge spaltet es Acetylen ab. Seine Dämpfe üben eine starke Reiz-, aber keine merkliche Giftwirkung aus, sind aber stark baktericid.

3. Das Diacetylen-Arsentrichlorid zeigt somit, verglichen mit den verwandten Antimon- und Aluminiumverbindungen, eine auffallende Beständigkeit, die durch die Destillierbarkeit und das Verhalten gegen Wasser gekennzeichnet ist.

4. In der Wärme entsteht aus Arsentrichlorid und Acetylen in Gegenwart von Aluminiumchlorid eine tiefschwarz gefärbte, gegen Reagentien sehr widerstandsfähige, aber lichtempfindliche, hochmolekulare, organische Arsenverbindung, die in ihren Eigenschaften den von E. Baud entdeckten Aluminiumverbindungen gleicher Herkunft ähnelt.
