

RAMAN- und infrarotspektroskopische Untersuchungen
an Alkylderivaten der Arsensäure. V¹⁾

Die Schwingungsspektren der Dimethyl- und Diäthylarsinsäure sowie deren Reaktionsprodukte mit Chlorwasserstoff

Von A. SIMON† und H.-D. SCHUMANN

Mit 8 Abbildungen

Inhaltsübersicht. Es werden von $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$ (zum Teil deuteriert) und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsO}_2\text{H}$ sowie von deren Reaktionsprodukten mit HCl die IR- und RAMAN-Spektren, fest und in konzentrierter wäßriger Lösung, mitgeteilt. Das Dialkylarsinsäuregerüst besitzt die Raumgruppe C_s , das Arsinatacidiumion mit großer Wahrscheinlichkeit C_{2v} . Während die Kakodylsäure mit HCl lediglich ein Anlagerungsprodukt $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H} \cdot \text{HCl}$ (Bindung über H-Brücken) ergibt, vermag die schwächere Diäthylarsinsäure ein Acidiumsalz $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{As}(\text{OH})_2]\text{Cl}$ zu bilden. Die Wasserstoffbrücken in den Verbindungen werden diskutiert.

RAMAN and IR Spectroscopic Investigation on Alkyl Derivatives of Arsenic Acid. V. Vibrational Spectra of Dimethyl and Diethyl Arsinic Acid and their Reaction Products with HCl

Abstract. The RAMAN and IR spectra of $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$ — partially deuterated — and $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsO}_2\text{H}$ and of the reaction products of these acids with HCl (solid and in concentrated aqueous solution) are discussed. The symmetry of the $\text{R}_2\text{AsO}_2\text{H}$ skeleton is C_s , of the $[\text{R}_2\text{As}(\text{OH})_2]^+$ ion very probably C_{2v} . Whereas $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$ gives with HCl only a compound $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H} \cdot \text{HCl}$ (connected by H bonds), the weaker $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsO}_2\text{H}$ is able to form a salt $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{As}(\text{OH})_2]\text{Cl}$. The H bonds in the substances are discussed.

1. Einleitung

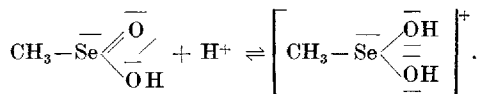
Gemessen wurde bisher das RAMAN-Spektrum der wäßrigen Lösung von Dimethylarsinsäure (= Kadodylsäure)²⁾³⁾. Verschiedene Autoren nahmen IR-Spektren von höheren aliphatischen Dialkylarsinsäuren⁴⁾ sowie von entsprechenden fluorhaltigen⁵⁾⁶⁾ und aromatischen Säuren⁷⁾⁸⁾ auf.

¹⁾ Mitt. IV: A. SIMON† u. H.-D. SCHUMANN, Z. anorg. allg. Chem. **399**, 97 (1973).

²⁻⁸⁾ s. S. 295.

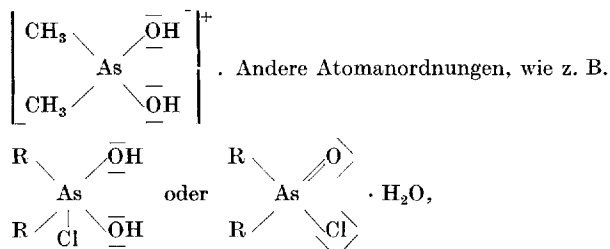
Daß Kakodylsäure mit Salzsäure beim Eindunsten eine salzartige Verbindung der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H} \cdot \text{HCl}$ ergibt, hatte bereits BUNSEN in seiner klassischen Arbeit über Kakodylkörper bemerkt⁹⁾. Die Dissoziationskonstante von $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$ als Base wurde zu etwa 10^{-12} bis 10^{-13} ermittelt¹⁰⁾. HANTZSCH¹⁰⁾ gibt die Formulierung $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_2\text{Cl}$ an und leitet dieses Salz mit dem Kation $[(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_2]^+$ von dem „Trihydrat“ $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_3$ ab.

Wir haben früher spektroskopisch nachweisen können, daß Seleninsäuren mit starken Säuren, beispielsweise mit HCl, durch Anlagerung eines Protons Acidiumsalse bilden¹¹⁾:



Der Beweis dafür war, daß die SeO-Doppelbindungsvalenzfrequenz verschwand.

Es lag nahe, bei der As-Verbindung eine analoge Struktur zu vermuten:



scheiden allein aus chemischen Gesichtspunkten aus, da die AsCl-Bindung (vor allem dann, wenn diese durch doppelt gebundenen Sauerstoff zusätzlich aktiviert wird) in wäßrigem Medium sehr leicht hydrolysiert wird. Im übrigen ist, wie vorausgenommen wird, auch keine Frequenz im Bereich der AsCl-Valenzschwingungen zu bemerken (um 400 cm^{-1} ; Ra und IR ziemlich intensiv).

2. Die Spektren und ihre Diskussion

2.1. Dimethyl- und Diäthylarsinsäure

Wie die Spektren zeigen (Tab.1), ist es berechtigt, die Alkylfrequenzen abzusondern, so daß das Skelett $\text{C}_2\text{AsO} \cdot \text{OH}$ übrigbleibt (Symmetrie C_s).

²⁾ J. GUPTA u. M. GUHA, Indian J. Physic. **22**, 64 (1948).

³⁾ G. PETIT, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **218**, 414 (1944).

⁴⁾ A. MERIJANIAN u. R. A. ZINGARO, Inorg. Chem. [Washington] **5**, 187 (1966).

⁵⁾ H. J. EMELÉUS, R. N. HASZELDINE u. E. G. WALASCHESKI, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1552.

⁶⁾ H. J. EMELÉUS, R. N. HASZELDINE u. R. C. PAUL, J. chem. Soc. [London] **1954**, 881.

⁷⁾ J. T. BRAUNHOLTZ, G. E. HALL, F. G. MANN u. N. SHEPPARD, J. chem. Soc. [London] **1959**, 868.

⁸⁾ I. G. M. CAMPBELL, G. W. A. FOWLES u. L. A. NIXON, J. chem. Soc. [London] **1964**, 3026.

⁹⁾ BEILSTEINS Handbuch der org. Chemie, IV. Aufl., 1. Erg.-Bd. **4**, 576 (1929).

¹⁰⁾ A. HANTZSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 1076, 2705 (1904).

¹¹⁾ R. PAETZOLD, H.-D. SCHUMANN u. A. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. **305**, 98 (1960).

Zu erwarten sind $3N-6 = 12$ Normalschwingungen (zu den neun des Arsinations¹⁾ treten noch drei der OH-Gruppe), die sich wie folgt auf die Gattungen verteilen:

$$A' (p^*; a) \nu_s \text{AsC}_2, \nu \text{As} = \text{O}, \nu \text{As}-\text{OH}, \delta_s \text{CAsC}, \delta_s \text{OAsOH}, \omega \text{AsC}_2, \\ \nu \text{OH}, \delta_\pi \text{OH}$$

$$A'' (dp; a) \nu_{as} \text{AsC}_2, \tau \text{C}_2\text{AsO}_2, \rho \text{AsC}_2, \delta_\sigma \text{OH}.$$

In Tab. 1 sind die Frequenzen der Dimethyl- und Diäthylarsinsäure aufgeführt. Die übrigen aufgenommenen Spektren sind im experimentellen Teil erfaßt. Die Abb. 1–3 zeigen die IR-Spektren der Dimethyl- (zum Teil deuteriert) und Diäthylarsinsäure.

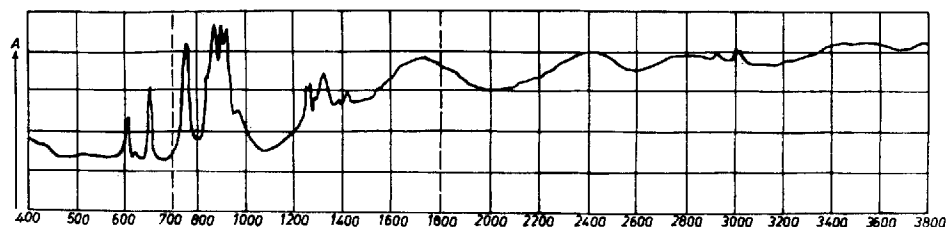


Abb. 1. IR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}_2\text{H}$, fest in KBr

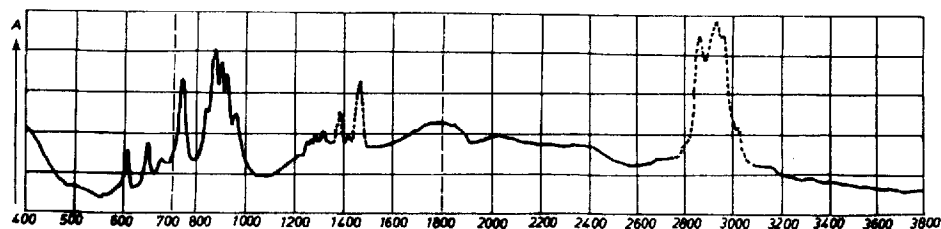


Abb. 2. IR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}(\text{D})$, fest in Nujol

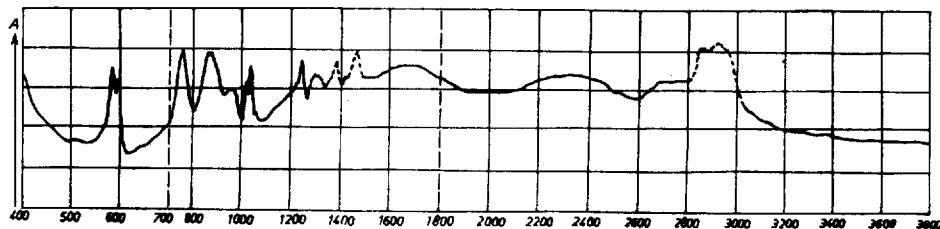


Abb. 3. IR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsO}_2\text{H}$, fest in Nujol

Die Alkylfrequenzen

Wie ganz allgemein beobachtet wird, z. B. bei Seleninsäuren¹²⁾¹³⁾, aber auch bei Arson-säuren¹⁴⁾¹⁵⁾, ist auch hier beim Übergang vom Anion zur freien Säure keine Veränderung der Schwingungen der Alkylgruppe in bezug auf Anzahl oder Lage zu beobachten.

Die Zuordnung der Äthylschwingungen ergibt sich zwanglos aus der Diskussion der Spektren der Diäthylarsinate¹⁾.

Die Hydroxylfrequenzen

Das Auffallendste in den IR-Spektren — am besten sichtbar bei den Nujolsuspensionen wegen des Ausschlusses von störendem Wasser — stellen drei nahezu 400 cm^{-1} breite Hydroxylbanden dar, die annähernd gleich intensiv sind. Die beiden oberen Frequenzen (2400 bzw. 2330 und 2770 bzw. 2730 cm^{-1}) lassen sich zunächst zwanglos als OH-Valenzbanden deuten¹⁵⁾. Der Mittelwert der Schwingungszahlen liegt bei den Arsinsäuren ein wenig tiefer als bei den entsprechenden Arsonsäuren, so daß daraus auf etwas stärkere H-Brücken geschlossen werden kann.

Aus dem von BRAUNHOLTZ u. a.⁷⁾ gesammelten Material — leider nur IR-Absorptionen über 1500 cm^{-1} — ist zu ersehen, daß Substanzen mit der Gruppierung $\text{X} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ einen im

allgemeinen ein wenig tieferen Mittelwert für das Dublett aufweisen als Stoffe mit zwei Hydroxylgruppen am X-Atom. So liegen z. B. die $\nu\text{ OH}$ in Benzolarsonsäure bei 2680 in 2280 cm^{-1} , in Methylphenylarsinsäure bei 2700 und 2240 cm^{-1} (vgl. auch¹⁶⁾). Ganz ähnlich verhalten sich die analogen Phosphorverbindungen, wie Vergleiche zwischen den von GERDING, MAARSEN und ZIJP¹⁷⁾ aufgenommenen IR-Spektren von Methanphosphonsäure ($2770, 2283\text{ cm}^{-1}$) und von Dimethylphosphinsäure ($2625, 2247\text{ cm}^{-1}$) veranschaulichen.

GERDING u. a.¹⁷⁾ stellten fest, daß Molekeln mit nur einer OH-Gruppe eine starke, sehr breite Infrarotbande im Bereich von $1600\text{—}1800\text{ cm}^{-1}$ aufweisen, während diese Absorption

bei der Gruppierung $\text{X} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ O gar nicht oder höchstens schwach beobachtet wird. In Dimethyl-

phosphinsäure (1745 cm^{-1} ¹⁷⁾), Methylphenylarsinsäure (1675 cm^{-1} ⁷⁾), schließlich auch in Methanseleninsäure (1700 cm^{-1} ¹⁸⁾) wurde in diesem Gebiet eine starke und sehr breite Bande bemerkt, die für eine Valenzschwingung sehr tief liegt. Diese OH-Bande wurde sehr unterschiedlich gedeutet. Ursprünglich war sie, z. B. von DETONI und HADŽI¹⁸⁾, als $\nu\text{ OH}$

¹²⁾ R. PAETZOLD, H.-D. SCHUMANN u. A. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. **305**, 78 (1960).

¹³⁾ R. PAETZOLD, H.-D. SCHUMANN u. A. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. **305**, 88 (1960).

¹⁴⁾ Mitt. I: A. SIMON† u. H.-D. SCHUMANN, Z. anorg. allg. Chem. **393**, 23 (1972).

¹⁵⁾ Mitt. III: A. SIMON† u. H.-S. SCHUMANN, Z. anorg. allg. Chem. **398**, 145 (1973).

¹⁶⁾ C. F. McBREARTY, Jr., K. JRGOLIC u. R. A. ZINGARO, J. organometallic Chem. [Amsterdam] **12**, 377 (1968).

¹⁷⁾ H. GERDING, J. W. MAARSEN u. D. H. ZIJP, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **77**, 361 (1958).

¹⁸⁾ S. DETONI u. D. HADŽI, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **53**, 760 (1956).

Tabelle 1 Zusammenstellung der Frequenzen der RAMAN- und IR-Spektren der Dimethyl- und Diäthylarsinsäure (in cm^{-1})

I (H_2O) 52%)	$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$		IR		$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H} \cdot \text{HCl}$		$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsO}_2\text{H}$		$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{As}(\text{OH})_2]\text{Cl}$		Zuordnung
	Ra	s	s in KBr	IR	Ra	s in Nujol	Ra	s	Ra	s in Nujol	
210 (3)		215 (2)			209 (3)			235 (1)			δ Gerüst
262 (3b)		263 (0)			233 (0)			243 (0)		242 (0)	
301 (0b)		296 (2)			260 (1)			296 (2)		278 (2)	
365 (0d)		349 (2)			310 (2b)			352 (1)		318 (0)?	
		420 (1)			364 (0)			402 (0)		352 (1)	$\nu_s \text{AsC}_2$ HDI (behind. Rot.) $\nu_{\text{As}} \text{AsC}_3$
611 (s)		612 (9)	608 m		613 (9)			590 (6)		579 sschw	
654 (3)		650 (4)	653 st		667 (3)			641 (0)?		630 m	
								700 (0)			
747 (2b)		751 (3)						738 (0)			$\nu \text{As}-\text{OH}$
		818 (7)	756 sst		750 (0)* 776 (4b)			814 (2)			
										746 Schulter 773 sst (unsym.)	ν_s u. $\nu_{\text{As}} \text{AsO}_2$
869 $\pm$ 20 (4b)		859 (1) 885 (0)	837 sschw 869 sst 898 sst 920 st		865 (1d)			854 (0)?			$\nu \text{As}=\text{O}$
			966 mbr					904 (0) 988 (0)?		975 schw	$\nu_s + \nu_{\text{As}} \text{CH}_3$ $\delta \pi \text{OH}?$

Tabelle 1 (Fortsetzung)

$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$		$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H} \cdot \text{HCl}$		$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$		$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{As}(\text{OH})_2]\text{Cl}$		Zuordnung
$1(\text{H}_2\text{O})$ 52%	Ra	IR s in KBr	Ra 1(H_2O) 70%	IR s in Nujol	Ra	Ra s	IR s in Nujol	
1279 (1)	1278 (1)	< 1246 schw 1259 schw	1285 (1)	1278 schw	1023 (0) 1048 (0) 1240 (0) 1380 (0)	1058 (0) 1230 (1) 1269 (0) 1380 (0)	1 046 m 1236 m	$\nu \text{C}-\text{C}$ $\omega + \tau \text{OH}_2$ $\delta_{\text{S}} \text{CH}_3$
	1311 (0)	1318 m, br		1172 st, br	1309 (0)		1176 m, br	$\delta_{\pi} \text{OH}$
1409 (2)	< 1409 (2) 1429 (2)	1418 sschw 1428 sschw	1405 (3)	1409 schw	1420 (1) 1459 (2)	1410 (1) 1458 (1)	1407 schw	$\delta_{\text{e}} \text{CH}_3$ $\delta_{\text{S}} \text{CH}_3$ $\delta_{\text{S}} + \delta_{\text{AS}} \text{CH}_3$
		~ 1740 sst, sbr ~ 2400 sst, sbr ~ 2770 m, sbr		2330 st, br 2900 sst, sbr			~ 2325 st, br ~ 2900 sst, sbr	$\nu \text{OH}; \text{OH-}$ Kombinationen
2633 (7)	2921 (10)	2922 schw	2926 (8)		2876 (3) 2939 (5) 2966 (4)	2869 (2) 2928 (5) 2972 (3)		$\nu_{\text{S}} \text{CH}_3$ $\nu_{\text{S}} \text{CH}_3$ $\nu_{\text{S}} + \nu_{\text{AS}} \text{CH}_3$ $\nu_{\text{AS}} \text{CH}_3$ $\nu_{\text{e}} \text{CH}_3$
3014 (6)	3007 (8)	< 3007 schw 3026 schw	3012 (6b)					

*) Kakodylsäure

angesehen worden; später ist diese Ansicht, vor allem nach Deuterierungsversuchen an Metallkomplexen (Größe der Aufspaltung müßte stark zurückgehen, was nicht der Fall ist), revidiert worden ¹⁹⁾, und die Frequenz wurde als δ OH zugeordnet. Gegen die Erklärung dieser IR-Bande als OH-Deformationsfrequenz sprechen einmal die für eine derartige Schwingung außerordentliche Intensität und Breite (fast stärker als die höheren OH-Banden), zum anderen die Tatsache, daß bei kleineren Wellenzahlen, wie zu erwarten, zwei OH-Deformationsfrequenzen beobachtet werden.

Die Bande bei 1318 cm^{-1} im IR-Spektrum der Kakodylsäure (im Raman-Spektrum 1311 cm^{-1} (0)) ist unserer Meinung nach eindeutig als δ_π OH anzusehen (gegenüber der in der Methanarsonsäure um etwa 100 cm^{-1} erhöht), da die (mitunter beträchtlich) unterhalb 1000 cm^{-1} zu findende δ_o OH selbst bei außerordentlich starken H-Brücken nicht bei einer derartig hohen Wellenzahl auftreten dürfte. Außerdem können wir die Existenz einer Bande um 950 cm^{-1} , die als δ_o OH angesprochen werden muß, durch Deuterierung sehr wahrscheinlich machen. Im Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{D(H)}$ ist nämlich eine neue, wenn auch schwache Absorption bei 676 cm^{-1} zu bemerken. Durch Multiplikation mit $\sqrt{2}$ bzw. 1,35 (dieser Wert ergibt sich als Quotient der Wellenzahlen der zugehörigen OH- und OD-Banden bei der Methanarsonsäure ¹⁵⁾) erhält man einen Frequenzwert von etwa 950 cm^{-1} . Nun verschwindet diese Bande, deren breite Basis bereits für eine OH-Schwingung spricht, beim Deuterieren zwar nicht, ihr Maximum verschiebt sich jedoch von 966 auf 956 cm^{-1} . Dies erklärt sich einmal durch die Koinzidenz mit der CH_3 -Rocking-Schwingung, zum anderen dadurch, daß die δ_π OD in diesem Bereich absorbiert ($1318:1,35 = 975$). Im übrigen treten Überschneidungen auch bei anderen Banden auf: $2400: 1,35 = 1780$; $1740: 1,35 = 1290$.

Daß wir genügend ausgetauscht haben, bemerkt man am Intensitätsverhältnis, am Auftreten der ν OD bei 2025 cm^{-1} und nicht zuletzt am Einfluß auf die Gerüstfrequenz bei 756 cm^{-1} (nach der D_2O -Behandlung bei 737 cm^{-1}).

Bei der Diäthylarsinsäure muß eine bei 1298 cm^{-1} registrierte mittelstarke, breite IR-Bande, der eine sehr schwache RAMAN-Linie (1309 cm^{-1} (0)) entspricht, als δ_π OH gedeutet werden. Um 960 cm^{-1} treten zwar Alkylschwingungen auf, jedoch weist die Diäthylarsinsäure, vor allem im IR-Diagramm der Nujol-Suspension, in diesem Gebiet eine Bande auf, die um einiges stärker erscheint als in den Äthylarsinaten. Dies erhärtet unsere Vermutung, daß in den Dialkylarsinsäuren an dieser Stelle die OH-out-of-plane-Deformationsschwingung sichtbar wird und die δ OH-in-plane um 1300 cm^{-1} , entgegen der Zuordnung von BLINC und HADŽI ²⁰⁾, die diese Frequenz ohne nähere Begründung als δ_o OH angeben.

¹⁹⁾ R. BLINC u. D. HADŽI, J. chem. Soc. [London] **1958**, 4536.

²⁰⁾ R. BLINC u. D. HADŽI, Molecular Physics **1**, 391 (1958).

Nach Abschluß der dieser Veröffentlichung zugrunde liegenden Arbeit²¹⁾ erschien eine Publikation von DETONI und HADŽI²²⁾, in der die OH-Banden in den IR-Spektren einiger Organophosphor- und Phosphinsäuren diskutiert werden. Die Autoren kommen nun zu dem Schluß, daß die von ihnen früher vertretene Theorie des Tunnellierens aufgegeben werden muß, und erklären die multiplen OH-Banden im Bereich zwischen 1600 und 2900 cm^{-1} durch Kombinationstöne in Verbindung mit starken H-Brücken. Sicherlich ist hier noch nicht das letzte Wort gesprochen.

Die Gerüstfrequenzen

Die AsO-Einfachbindungsvalenzfrequenz tritt bei etwa 750 cm^{-1} auf, in Absorption erwartungsgemäß sehr stark, in den RAMAN-Spektren ziemlich schwach. Gegenüber den As—OH-Valenzfrequenzen in den Arsonsäuren (um 770 cm^{-1}) ist sie also um etwa 20 cm^{-1} gesunken. Diese Depression wäre wahrscheinlich größer auf Grund der weit geringeren Elektronegativität der Alkyl- im Gegensatz zur OH-Gruppe, wenn nicht umgekehrt durch Ausbildung von etwas stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen dieser Effekt zum Teil wieder kompensiert würde.

Deutlicher kommt dies in der AsO-Doppelbindungsvalenzfrequenz zum Ausdruck, die gegenüber den Frequenzen in den Arsonsäuren¹⁵⁾ um etwa 40 cm^{-1} abgesunken ist. Hier wirken nämlich Elektronegativitätserniedrigung und zunehmende H-Brückenfestigkeit in gleicher Richtung. Mit der Ausbildung sehr starker Wasserstoffbrücken läßt sich vielleicht auch erklären, daß die Festkörperspektren speziell der Kakodylsäure neben durchschnittlicher geringer Erhöhung der Frequenzen ziemlich komplizierte Struktur aufweisen.

So findet man im IR-Spektrum drei sehr starke Banden (869, 898, 920 cm^{-1}), denen, wie zu erwarten, sehr schwache, etwas tiefer liegende RAMAN-Linien (859 (1); 885 (0); eine verschwindet sicherlich im Untergrund) entsprechen. Damit im Einklang steht das Sichtbarwerden einer Schwingung als sehr intensive Linie im RAMAN-Festkörperspektrum bei 818 cm^{-1} , die nicht zu einer Absorption im IR-Spektrum führt. Die analoge Linie im RAMAN-Spektrum der Methanarsonsäure beobachtet man bei 844 cm^{-1} . Beide Schwingungen müssen ganz ähnliche geometrische Verhältnisse aufweisen, was man aus dem Wert der Differenz (844—818 = 26) entnehmen kann.

Aus diesem Zahlenwert sowie daraus, daß die ν As—O im allgemeinen intensiver auftritt als die ν As=O, schließen wir, daß es sich um eine Schwingung handeln muß, bei der in erster Linie die AsO-Einfachbindung beansprucht wird.

Die symmetrische und antisymmetrische AsC_2 -Valenzfrequenz finden sich gegenüber denen im Anion um etwa 10 cm^{-1} höher — wie beim Über-

²¹⁾ H.-D. SCHUMANN, Dissertation, TU Dresden 1962.

²²⁾ S. DETONI u. D. HADŽI, Spectrochim. Acta [London] 20, 949 (1964).

gang von den Arsonaten zu den Arsonsäuren¹⁴⁾¹⁵⁾ —, wobei vor allem die $\nu_{\text{as}} \text{AsC}_2$ ansteigt.

Die theoretisch geforderten fünf Gerüstdeformationsfrequenzen werden in der Methylverbindung sämtlich im RAMAN-Festkörperspektrum beobachtet, während die energiereichste Frequenz im Lösungsspektrum offenbar mit der darunter befindlichen zu einer diffusen Bande verschmilzt.

Wir ziehen das Resümee und können die Struktur C_s durch von uns vorgenommene Polarisationsuntersuchungen beweisen — schon allein, weil die Linie bei 654 cm^{-1} , die $\nu_{\text{as}} \text{AsC}_2$ depolarisiert erscheint (ρ -Werte in $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$: $\nu_s \text{AsC}_2$ 0,16; $\nu_{\text{as}} \text{AsC}_2$ 0,95; $\nu \text{As}=\text{O}$ 0,08).

2.2. Reaktionsprodukte der Arsinsäuren mit Chlorwasserstoff

2.2.1. Dimethylarsinsäure—HCl-Addukt $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H} \cdot \text{HCl}$ (= Kakodylsäurehydrochlorid)

In Tab.1 sind die Frequenzen des IR-Festkörperspektrums (Nujol) sowie die RAMAN-Linien der konzentrierten wäßrigen Lösung aufgeführt (Ra-Festkörperspektrum in Abschn. 3).

Abb.4 zeigt das IR-Festkörperspektrum (Nujol), Abb.5 Ausschnitte aus IR-Diagrammen (das AsO-Valenzfrequenzgebiet) gelöster Substanzen (konzentrierte wäßrige Lösung von $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H} \cdot \text{HCl}$ sowie versetzt mit einem HCl-Überschuß, kapillar zwischen KRS 5; außerdem N,N-Dimethylformamid-Lösung in 0,1 mm NaCl-Küvette mit Lösungsmittel-Kompensation) und Abb.6 schließlich das IR-Spektrum der unterkühlten Schmelze in kapillarer Schicht zwischen KBr-Scheiben (im Bereich der AsO-Valenzbanden wegen naturgemäß zu großer Konzentration nicht zu gebrauchen).

Ausgehend von der Hypothese, daß ein Arsinatacidiumsalz vorliegt, zeigen die RAMAN-Spektren auf den ersten Blick nichts Außergewöhnliches:

Im Festkörperspektrum bemerkt man im νAsO -Bereich eine Linie bei 771 cm^{-1} (4), im Gegensatz zu den Linien der Kakodylsäure bei 751 (3) und 818 (7) cm^{-1} . Die analoge Bande im Lösungsspektrum befindet sich bei 776 cm^{-1} (4b), während wir das Auftreten der Frequenzen sowohl bei 750 (0) als auch bei 865 (1d) cm^{-1} auf durch Hydrolyse gebildete Kakodylsäure zurückführten, eine Tatsache, die angesichts der sehr geringen Basen-Dissoziationskonstanten nicht verwundert.

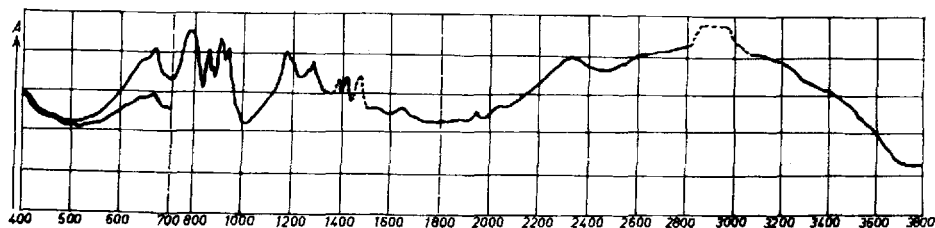


Abb.4. IR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{AsO} \cdot \text{HCl}$, fest in Nujol

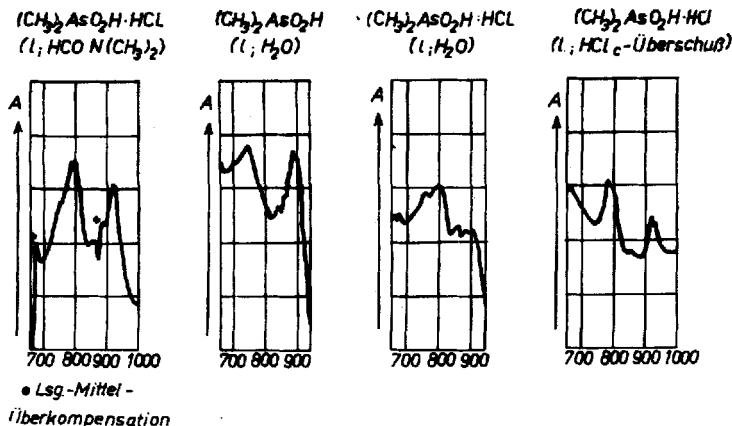


Abb. 5. IR-Lösungsspektren im Bereich der AsO-Valenzbanden; und zwar von $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$ in H_2O , von $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H} \cdot \text{HCl}$ in HCl -Überschuß und in Dimethylformamid

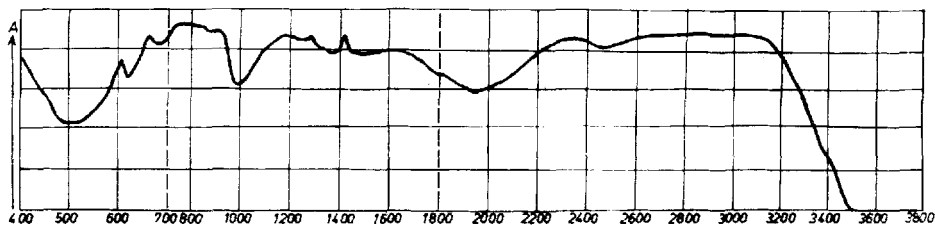


Abb. 6. IR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H} \cdot \text{HCl}$ -Schmelze

Ein grundlegend anderes Bild zeigt sich, wenn man die IR-Spektren hin-zuzieht. Zwar verschiebt sich die AsO-Einfachbindungsvalenzfrequenz in dem Spektrum der Nujol-Suspension von 756 cm^{-1} in der Kakodylsäure nach 782 cm^{-1} in dem HCl -Salz, jedoch bleiben die starken, aufgespaltenen $\nu\text{ As}=\text{O}$ -Banden im wesentlichen erhalten, wenn auch in der Intensität gegenüber der $\nu\text{ As}-\text{O}$ ein wenig vermindert.

Zunächst glaubten wir, daß bei der von uns angewandten Präparationstechnik Luftfeuchtigkeit die außerordentlich hygroskopische Substanz teilweise zersetzt haben könnte oder daß Protonen (es handelt sich um einen ziemlich sauren Stoff) an Stahlkugel bzw. -schüttelkapsel des Vibrators entladen worden wären. Beides führt zur Bildung von Kako-dylsäure.

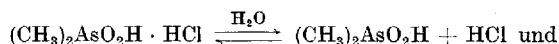
Unsere Zweifel an der Existenz eines Dimethylarsinatacidiums Salzes verdichteten sich sodann, als wir die gleichen Spektren erhielten nach Verreiben des Produktes im Achatmörser in einem Stickstoffkasten. Nun suchten wir ein Lösungsmittel, das erstens salzartige Stoffe zu lösen vermag, d. h. eine gewisse Polarität aufweist, zweitens sich nicht mit unserer Substanz umsetzen kann (Alkohole könnten die Säure vielleicht verestern) und drittens im Gebiet zwischen 700 und 1000 cm^{-1} keine Eigenabsorption aufweist.

In Dimethylformamid erhielten wir ein Spektrum, das, abgesehen von der Festkörperanomalie im Bereich der ν As=O und geringfügiger Frequenzverschiebung infolge von Lösungsmiteleinfluß, mit den Diagrammen der Nujol-Suspension nahezu identisch war. Es blieb noch das Argument, daß Dimethylformamid auf Grund von — allerdings schwacher — basischer Eigenschaft tiefer in den Lösungsprozeß eingegriffen haben könnte.

Wir hätten nun mit Dimethylformamid, in das bis zur Sättigung HCl hätte eingeleitet werden müssen, den Versuch wiederholen können. Übersichtlicher erschien uns jedoch, in wäßriger Lösung zu arbeiten (zwischen KRS 5-Scheiben). Wir nahmen zunächst Kakodylsäure in konzentrierter Lösung auf und bemerkten zwei intensive Banden bei 745 und 883 cm^{-1} (ν As—O und ν As=O). Sodann spektroskopierten wir die gesättigte Lösung des HCl-Anlagerungsproduktes und nahmen neben dem Rückgang der Bande bei 883 cm^{-1} das Auftreten einer neuen Frequenz bei 793 cm^{-1} wahr, während sich eine Absorption um 748 cm^{-1} als Schulter abhebt. Ferner untersuchten wir die Substanz mit einem Überschuß an HCl und beobachteten völliges Verschwinden der vorher in $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$ und noch teilweise in $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H} \cdot \text{HCl}$ gefundenen Banden zugunsten der Frequenz um 783 cm^{-1} und einer ebenfalls intensiven (etwas unsymmetrischen) mit dem Maximum bei 910 cm^{-1} .

Danach kann gefolgert werden, daß

1. in wäßriger Lösung ein Gleichgewicht vorliegen muß;



2. die auftretende Absorption bei 910 cm^{-1} nach Verschieben des Systems nach links darauf deutet, daß an die Existenz obiger HCl-Verbindung eine AsO-Doppelbindungsvalenzfrequenz geknüpft ist.

Bei genauer Betrachtung der RAMAN-Spektren, vor allem des Festkörperspektrums, sind im Bereich um 900 cm^{-1} zwei (mit Unsicherheit drei) sehr schwache Linien (843 (0); 892 (0); 940 (0)) vorhanden, die den analogen IR-Banden entsprechen und als AsO-Doppelbindungsvalenzfrequenzen gedeutet werden müssen. Frequenzerhöhung der ν As=O, Polarität der As=O-Bindung und Intensitätsverminderung der RAMAN-Linien gehen Hand in Hand, wie wir bereits bei den Arsonsäureestern beobachteten.

Aus der Lage der AsO-Valenzfrequenzen müssen wir also folgern, daß das Bindungsgerüst der Kakodylsäure in ihrem HCl-Anlagerungsprodukt nicht tiefgreifend, etwa unter Protonanlagerung und Bildung eines Acidiumsalzes mit AsO-Einfachbindungen, verändert wird, sondern daß sich die HCl-Molekeln zwischen die $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$ -Molekeln schieben, etwa derart, wie sich die Hydratbildung durch Einlagerung von H_2O vollzieht. Beim Übergang beispielsweise von einem getrockneten Salz zur kristallwasserhaltigen Substanz bemerkt man ebenfalls Verschiebungen der Gerüstfrequenzen von 30—40 cm^{-1} (vgl. Natriummethanarsonat¹⁴)).

Im übrigen ist in den RAMAN-Festkörperspektren der Oxalsäure ein ganz ähnlicher Unterschied in den CO-Linien beim Vergleich zwischen wasserfreier Säure und Dihydrat

festzustellen²³): Die ν C—O steigt von 833 cm^{-1} (5) in der wasserfreien α -Form über 847 cm^{-1} (4) in der ebenfalls wasserfreien β -Form (cis-trans-Isomerie) bis 854 cm^{-1} (4) im Dihydrat $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ an. Bei der CO-Doppelbindungsvalenzfrequenz wird es insofern ein wenig komplizierter, als in dem α -Isomeren neben der Linie bei 1723 (4) noch eine schwächere bei 1782 cm^{-1} (2b) registriert wird. Dennoch kann man prinzipiell wiederum eine Frequenzerhöhung zum Dihydrat (1751 (1) cm^{-1}) konstatieren, da in der β -Form nur eine ν C=O bei 1711 (3b) angeregt wird.

Daß sich die Wasserstoffbrücken durch Einbau der HCl-Molekeln verändern, ist verständlich und wird durch das IR-Festkörperspektrum deutlich gemacht. Am auffallendsten ist das Verschwinden der sehr starken und breiten OH-Bande der Kakodylsäure um 1740 cm^{-1} . Ferner beobachtet man die δ_π OH im Hydrochlorid bei 1172 cm^{-1} , also wesentlich tiefer als in der Dimethylarsinsäure (1318 cm^{-1}). In Bezug auf Lage und Intensitätsverteilung der beiden starken, sehr breiten OH-Valenzbanden (2330 st; 2900 sst) ähnelt das HCl-Addukt mehr der Methanarsonsäure¹⁵) (2370 st; 2850 sst) als der Kakodylsäure (2400 sst; 2770 m). Daraus geht hervor, daß der Einbau der HCl-Molekeln die Wasserstoffbrückenkräfte erheblich vermindert. Das entspricht den Erwartungen, da die $\text{O}—\text{H}\cdots\text{Cl}$ - gegenüber der $\text{O}—\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücke um etwa $0,3\text{ \AA}$ länger ist (Durchschnittswerte nach PIMENTEL und McCLELLAN²⁴) etwa $2,9$ und $2,6\text{ \AA}$.

Die übrigen Frequenzen lassen sich zwanglos deuten. Die symmetrische AsC_2 -Valenzfrequenz findet sich in den RAMAN-Spektren als intensivste Linie bei 602 (6) bzw. 613 (9) cm^{-1} , während die $\nu_{\text{as}}\text{ As}_2\text{C}$ nur sehr schwach angeregt wird, und zwar bei 667 (3) bzw. 665 (1) cm^{-1} ; also sind beide Frequenzen noch weiter auseinandergerückt als in der Kakodylsäure. Im Ra-Lösungsspektrum sind die $\nu\text{ AsC}_2$ -Linien ein wenig verbreitert, da etwas hydrolytisch gebildete Kakodylsäure anwesend ist, die man auch für die $\nu\text{ As}—\text{OH}$ bei 750 (0) verantwortlich machen muß. Umgekehrtes Intensitätsverhalten wird bei den IR-Spektren sichtbar, wobei offensichtlich eine Festkörperanomalie in den Nujol-Spektren vorliegt. Es wird eine dritte (schwache) Bande bei 645 cm^{-1} aufgezeichnet, während die $\nu_s\text{ AsC}_2$ im Anstieg der $\nu_{\text{as}}\text{ AsC}_2$ fast verschwindet. Die Aufnahme der Schmelze nämlich zeigt ganz deutlich zwei Absorptionen bei den RAMAN-Linien entsprechenden Werten (605 und 666 cm^{-1}). Die dritte Bande im IR-Festkörperspektrum führen wir auf behinderte Rotation von „Kristall-Chlorwasserstoff“ zurück (vgl. IR-Bande bei Hydraten im ähnlichen Bereich).

Gerüstdeformations- und Methylfrequenzen schließlich treten wie in der Dimethylarsinsäure auf und lassen sich genauso zuordnen. Depolarisationsfaktoren: $\nu_s\text{ AsC}_2$ $0,20$; $\nu_{\text{as}}\text{ AsC}_2$ dp; $\nu\text{ As}—\text{O}$ $0,76$.

2.2.2. Diäthylarsinacidiumchlorid $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{As}(\text{OH})_2]\text{Cl}$

Daß die Diäthylsäure ein Acidiumsalz zu bilden vermag — wie vorweggenommen werden soll — und Dimethylsäure nicht, hängt in erster Linie

²³) K. W. F. KOHLRAUSCH, RAMAN-Spektren im Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 9, Abschnitt VI, Leipzig 1943.

²⁴) G. C. PIMENTEL u. A. L. McCLELLAN, The Hydrogen Bond, W. H. FREEMAN and Comp., San Francisco u. London 1960.

von der Säurestärke ab. Für die Kakodylsäure wurde pK zu 6,27 ermittelt²⁵⁾ (vgl. auch²⁶⁾²⁷⁾), während höhere Dialkylarsinsäuren schwächer sind (pK zwischen 6,51 und 7,25⁴⁾; vgl. auch²⁸⁾).

Wir haben die RAMAN-Spektren fest (Tab.1) und in 95proz. Lösung (vgl. Abschn. 3.3.) — in derartig hochkonzentrierten Lösungen wird kaum Hydrolyse eintreten — aufgenommen, im Ultraroten sowohl in Nujol eingebettet (Tab.1; Abb.7) als auch in Lösung (in H_2O zwischen KRS5-Scheiben; in Dimethylformamid in 0,1 mm NaCl-Küvette mit Kompensation; Abb.8).

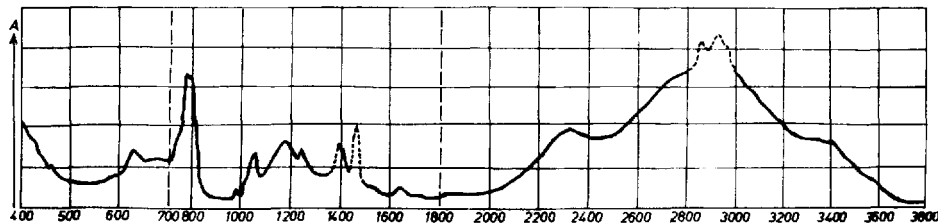


Abb. 7. IR-Spektrum von $[(C_2H_5)_2As(OH)_2]Cl$, fest in Nujol

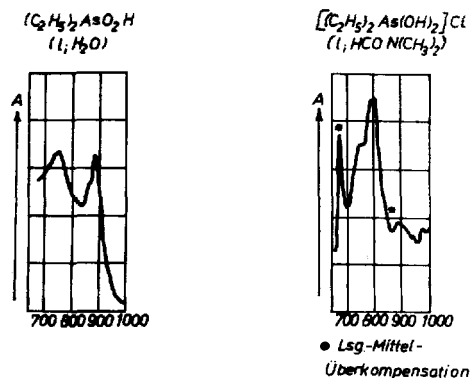


Abb. 8

IR-Lösungsspektren im Bereich der AsO-Valenzbanden, und zwar von $(C_2H_5)_2AsO_2H$, gelöst in H_2O , und von $[(C_2H_5)_2As(OH)_2]Cl$, gelöst in Dimethylformamid

Das Überraschende ist, wie die IR-Spektren demonstrieren, daß keine AsO-Doppelbindungsvalenzfrequenz (in der $(C_2H_5)_2AsO_2H$ -Lösung bei 878 cm^{-1}) zu bemerken ist, weder im festen Zustand noch in Form der Lösungen, selbst in wäßriger Lösung nicht. Stets ist nur die sehr starke, etwas unsymmetrisch verlaufende (es setzt sich eine Schulter bei 745 cm^{-1} ab) AsO-Einfachbindungsvalenzbande zu beobachten. Im Spektrum der Dimethylformamidlösung täuscht an den mit einem Sternchen versehenen

²⁵⁾ M. L. KILPATRICK, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2607 (1949).

²⁶⁾ B. HOLMBERG, Z. physik. Chem. **70**, 153 (1910).

²⁷⁾ J. JOHNSTON, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3625 (1904).

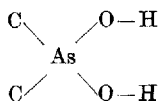
²⁸⁾ N. I. WIGREN, Liebigs Ann. Chem. **437**, 285 (1924).

Stellen die Überkompensation durch reines Lösungsmittel (negative Absorption) Banden vor.

Der spektroskopische Befund läßt keinen anderen Schluß zu, als daß die Diäthylarsinsäure mit HCl ein Acidiumsalz gebildet hat. Eine ν AsCl-Frequenz ist auch hier nicht zu finden.

2.2.2.1. Die Struktur des Diäthylarsinatacidiumkations

Wie aus den Spektren hervorgeht, unterscheiden sich die CCH-Frequenzen von denen der Diäthylarsinsäure in Anzahl, Lage und Intensität so gut wie nicht, so daß wir bei der Betrachtung die CCH-Frequenzen vom übrigen Gerüst



abtrennen dürfen.

Für diese Gruppierung sind die Symmetrien C_{2v} oder C_s denkbar. Für uns ist es unmöglich, zwischen beiden zu entscheiden, da wir nicht feststellen können, ob eine Twisting-Frequenz (Gattung A_2 bei C_{2v} IR-inaktiv) auftritt oder nicht. Wir waren nicht auf Ultrarotmessungen unterhalb 400 cm^{-1} eingerichtet.

Aus Symmetriegründen — gleichmäßige Abstoßung der Protonen durch gleiche Kraftfelder — nehmen wir jedoch die Punktgruppe C_{2v} als sehr wahrscheinlich an.

Unter Annahme von C_{2v} verteilen sich die $3 \text{ N}-6 = 15$ Schwingungen wie folgt auf die Gattungen:

$$\begin{array}{ll} A_1 \text{ (a, p)} & \nu_s \text{ AsO}_2, \nu_s \text{ AsC}_2, \delta_s \text{ AsO}_2, \delta_s \text{ AsC}_2, \nu_s \text{ OH}, \delta_\pi \text{ OH}; \\ A_2 \text{ (ia, dp)} & \tau \text{ C}_2\text{AsO}_2, \delta_\sigma \text{ OH}; B_1 \nu_{as} \text{ AsO}_2, \delta \text{ C}_2\text{AsO}_2, \nu_{as} \text{ OH}, \delta_\pi \text{ OH}; \\ B_2 \text{ (a, dp)} & \nu_{as} \text{ AsC}_2, \delta \text{ C}_2\text{AsO}_2, \delta_\sigma \text{ OH}. \end{array}$$

2.2.2.2. Die Zuordnung der Frequenzen

Die Äthylfrequenzen

Die Schwingungen der Äthylgruppe gleichen denen in Anion und Säure nahezu völlig, so daß auf die in Tab. 1 angegebene Zuordnung nicht eingegangen werden muß.

Die OH-Frequenzen

An sich rufen die zwei Hydroxylgruppen sechs OH-Schwingungen hervor. Jedoch beobachteten wir bereits bei den Alkanarsonsäuren¹⁵⁾, daß nicht alle Frequenzen — z. B. nur eine $\delta \text{ OH}$ — beobachtet wurden. Das steht mit der Theorie im Einklang, derzufolge wegen des großen Massenunterschiedes zwischen OH und As und besonders wegen des Valenzwinkels (verzerrtes Tetraeder), unter dem die Hydroxylgruppen an das Arsenatom geknüpft sind, die Hydroxylschwingungen kaum miteinander koppeln, so daß nur drei OH-Frequenzen registriert werden sollten. Andererseits werden die Acidiumsalze sicherlich

Wasserstoffbrücken ausbilden, wenn vielleicht auch nicht derartig stark wie die Dialkylarsinsäuren (vgl. die Verhältnisse zwischen Alkanseleninsäuren¹³⁾ und Alkanseleninatacidiumchloriden¹¹⁾), so daß mit den ähnlichen Effekten zu rechnen ist, was Anzahl, Lage und Intensitäten der OH-Banden betrifft. Die beiden OH-Valenzbanden befinden sich bei 2325 und 2900 cm^{-1} (bzw. bei 2380 und 2940 cm^{-1} im Lösungsspektrum, da die H-Brückenkräfte geschwächt werden), also bei sehr ähnlichen Werten wie in dem Kakodylsäurehydrochlorid. Daraus ist zu entnehmen, daß die Wasserstoffbindungen in erster Linie zwischen Sauerstoff und Chlor, nicht zwischen Sauerstoff untereinander, ausgebildet werden.

Erwartungsgemäß nimmt auch die δ_{π} OH die gleiche Lage wie im Hydrochlorid der Dimethylarsinsäure ein (mittelstarke, breite IR-Bande bei 1176 cm^{-1}).

Die Gerüstfrequenzen

Symmetrische und antisymmetrische AsO_2 -Valenzschwingungen sind die intensivsten Banden der IR-Diagramme; allerdings können sie (vgl. Diäthylarsinate¹⁾) kaum getrennt wahrgenommen werden.

Die sich bei 745 cm^{-1} absetzende Schulter in sämtlichen IR-Diagrammen kann nicht von freier Diäthylarsinsäure herrühren, da im IR-Spektrum der wäßrigen Lösung des Acidiumsalzes bei 877 cm^{-1} keine Absorption durch die $\nu \text{As}=\text{O}$ der Säure zu bemerken ist.

Die $\nu_s \text{AsC}_2$ wird in den RAMAN-Spektren bei 575 (5) und die $\nu_{as} \text{AsC}_2$ als ziemlich schwache Linie um 625 cm^{-1} beobachtet. Vergleicht man die RAMAN-Spektren der wäßrigen Lösungen in der Reihe Arsinatanion¹⁾—Arsinsäure—Arsinatacidiumkation, so nehmen Bindefestigkeit und Trennung beider Linien ein wenig zu; vor allem die $\nu_{as} \text{AsC}_2$ rückt nach höheren Wellenzahlen. In den IR-Spektren wird die $\nu_s \text{AsC}_2$ neben der mittelstarken $\nu_{as} \text{AsC}_2$ nur als außerordentlich schwache Andeutung bemerkt; in der Schmelzaufnahme, in größerer Schichtdicke, gelangt sie gut zur Anregung. Während im IR-Diagramm von $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H} \cdot \text{HCl}$ bei 645 cm^{-1} eine starke, breite Bande (durch „Kristall-Chlorwasserstoff“) registriert wurde, ist dies bei der entsprechenden Äthylverbindung nicht der Fall, eine weitere Stütze dafür, daß HCl in beiden Stoffen unterschiedlich gebunden ist.

Die Gerüstdeformationsfrequenzen, von denen vier (mit Unsicherheit fünf) im RAMAN-Effekt beobachtet werden, liegen im zu erwartenden Gebiet, also unter 410 cm^{-1} .

3. Experimenteller Teil

3.1. Herstellung der Substanzen

3.1.1. Dimethylarsinsäure. Es wurde ein Handelsprodukt verwendet, das aus 96proz. Äthanol umkristallisiert wurde. Triklone Kristalle, Fp. 200°C.

Analyse: As 54,6 (ber. 54,29)%. 100,37% Säure (acidimetrisch).

3.1.2. Diäthylarsinsäure. Diese Säure wurde nach WIGREN²⁸⁾ durch Oxydation von Diäthyljodarsin mit Perhydrol erhalten; lockere kleine Blättchen (aus Toluol und Azeton). Fp. 136,5°C (nach WIGREN²⁸⁾ 133—134°C; nach BEILSTEIN und anderen Sammelwerken arsenorganischer Verbindungen 190°C!).

Analyse: As 45,2 (ber. 45,12)% . 99,65% Säure (acidimetrisch).

Diäthylarsin wurde nach WIGREN²⁸⁾ — modifiziert von BANKS u. a.²⁹⁾ — aus Äthyljodarsin durch Alkylierung mit Äthyljodid gewonnen; Sdp.: 70°C/11 Torr.

Äthyljodarsin wurde erhalten nach McKENZIE und WOOD³⁰⁾ durch Alkylierung von Natriumarsenit mit C_2H_5J ; Sdp.: 127°C/14 Torr.

3.1.3 Dimethylarsinsäurehydrochlorid. Kakodylsäure wurde in einem geringen Überschuß an konzentrierter HCl (p. a.) gelöst, auf dem Wasserbad (etwa 70°C) unter vermindertem Druck zur Trockene eingengt und das Reaktionsprodukt aus Äthanol umkristallisiert. Die ziemlich zerfließlichen Blättchen wiesen nach dem Trocknen (Trockenpistole; Methanol) einen Fp. von 86°C auf (nach BEILSTEIN 85°C).

Analyse: As 43,1 (ber. 42,94)% . 98,71% Salz (acidimetrisch).

3.1.4. Diäthylarsinatacidiumchlorid. Dieses Salz ist unseres Wissens noch nicht beschrieben. Wir erhielten es analog wie die Kakodylverbindung, jedoch durften wir die Lösung nicht über 40°C erwärmen, da sie sich dann tiefgelb färbte und sich eine erstickend riechende Substanz bildete, offenbar Äthylchlorarsin. Beim Einengen mit Wasser scheint sie sich ziemlich leicht zu zersetzen, denn der Eindampfdruckstand, aus 96proz. Alkohol umkristallisiert, ergab farblose, sehr dünne Blättchen, nach Schmelzpunkt und IR-Spektrum Diäthylarsinsäure.

Beim Einengen der Diäthylarsinsäure, die, in einem geringen Überschuß an p. a. HCl_6 gelöst, sich in einem mit Wasser gekühlten Kölbchen befand (Siedekapillare, Vorlagen mit P_2O_5 und flüssigem Stickstoff, Ölpumpe), erstarrte der Inhalt schlagartig, und zwar an der oberen Kolbenwandung strahlig, ansonsten in kleinen Tafeln. Es handelt sich um eine sehr hygroskopische, leicht zerfließliche Substanz, die beim Erwärmen bis zur Schmelztemperatur (Fp. 41°C) gelbliche Farbe annimmt. Auf Zusatz von bereits wenig Wasser zerfließt die Substanz zu einem Sirup, in dem acidimetrisch 95% gelöstes Salz bestimmt wurden.

Analyse: As 36,7 (ber. 36,99)% . 98,57% Salz (acidimetrisch).

3.2. Analytische Untersuchungen

3.2.1. Arsenbestimmung (s. Mitt. IV)¹⁾.

3.2.2. Acidimetrische Bestimmung. Die Dialkylarsinsäuren und ihre Reaktionsprodukte mit HCl lassen sich mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indikator titrieren.

3.3. Spektroskopische Aufnahme- und Auswertetechnik

Außer den in Tab.1 aufgeführten Spektren wurden weitere Spektren aufgenommen, und zwar

Ra-Spektrum von $(CH_3)_2AsO_3H \cdot HCl$, s: ~309 (2b), ~409 (0), 602 (6), 665 (1), 771 (4), 843 (0), 892 (0)?, 940 (0), 1277 (0b), 1401 (1), 2917 (4), 3004 (2b).

$(C_2H_5)_2AsO_3H$: Ra, 1 (H_2O , 54%): 255 (0), 278 (0), 306 (1), 332 (0), 575 (6), 618 (2), 743 (2b), 873 (2b), 970 (1), 1038 (1), 1254 (0), 1416 (1), 1461 (1), 2887 (2), 2938 (5), 2976 (3).

IR, s in KBr: 539 m, 600 schw, 757 sst, 873 sst, 950 schw, 975 ssschw, 1012 schw, 1028 m, 1239 m, 1298 m br, 1387 ssschw, 1423 ssschw, 1461 schw, 1670 m sbr, 2830 sst sbr, 2730 st sbr, 2858 ssschw, 2882 m, 2941 m, 2974 m.

²⁹⁾ C. K. BANKS, J. F. MORGAN, R. L. CLARK, E. B. HATLELID, F. H. KAHLER, H. W. PAXTON, E. J. CRAIG, R. J. ANDERS, B. ELPERN, R. F. COLES, J. LAWHEAD u. C. S. HAMILTON, J. Amer. chem. Soc. **69**, 927 (1947).

³⁰⁾ A. McKENZIE u. J. K. WOOD, J. chem. Soc. [London] **117**, 406 (1920).

$[(C_2H_5)_3As(OH)_2]Cl$: Ra, 1 (H_2O , 95%): 225 (0) ?, 259 (2), 269 (1), 309 (1), 355 (0), 574 (8), 628 (2), 710 (0), 772 (4), 973 (1), 1042 (1), 1252 (1), 1409 (1), 1460 (2), 2886 (2), 2932 (7), 2983 (4).

IR, 1 (H_2O , 95%): 631 m, 745 Schulter, 778 sst (unsym.), 971 sschw, 1042 m, ~ 1180 st sbr, 1239 m, 1402 m, 1461 m, ~ 1640 st, ~ 2380 st br, ~ 2940 sst sbr, 2886 sschw, 2942 schw, 2978 sschw, ~ 3400 sst sbr.

Übrige Aufnahme- und Auswertetechnik vgl. Mitt. IV¹⁾.

Dresden, Technische Universität, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Februar 1973.

Anshr. d. Verf.: Dr. H.-D. SCHUMANN

Forschungszentrum Chemieanlagen

DDR-801 Dresden, Ernst-Thälmann-Str. 25—29