

130. Nikola Pušin und Kasim S. Hrustanović: Binäre Systeme, welche Arsenrichlorid und 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin enthalten.

[Aus d. Institut f. physikal. Chem. u. Elektrochem., Techn. Fakultät d. Universität Belgrad (Jugoslawien).]

(Eingegangen am 14. März 1938.)

Das Gleichgewicht in binären Systemen, welche Arsenrichlorid enthalten, ist fast überhaupt nicht untersucht worden. In dieser Arbeit werden Zustandsdiagramme von fünf binären Systemen untersucht, die einerseits aus Diphenylamin, *o*-, *m*- und *p*-Toluidin und 10-Chlor-9.10-dihydrophenarsazin (Adamsit) zusammengesetzt sind. Außerdem wurden auch die Systeme Adamsit-Diphenylamin und Adamsit-Chloracetophenon untersucht.

Adamsit und Chloracetophenon haben wir selbst dargestellt, sonst wurden die käuflichen Präparate durch Destillation gereinigt. Adamsit wurde in üblicher Weise durch Erhitzen eines Gemisches von Arsenrichlorid und Diphenylamin am Rückflußkühler dargestellt. Das Rohprodukt war dunkelgrün. Nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus Toluol wurde ein hellgelbes Präparat vom Schmp. 196° gewonnen.

Chloracetophenon wurde durch Chlorieren des käuflichen Acetophenons und Umkrystallisieren des gewonnenen Produktes aus Essigsäure erhalten. Es schmolz bei 54° (anstatt 58°). Unser Präparat war also nicht ganz rein. Arsenrichlorid siedete bei 130°, seine Erstarrungstemperatur war —19.8°.

Wie bekannt, reizen schon Spuren von Adamsit die Schleimhaut und rufen andauerndes Niesen und Husten hervor. Chloracetophenon greift die Augen heftig an. Um die unangenehme und schädliche Wirkung dieser Präparate zu schwächen, haben wir Tabletten gepreßt, was die Arbeit mit ihnen sehr erleichterte.

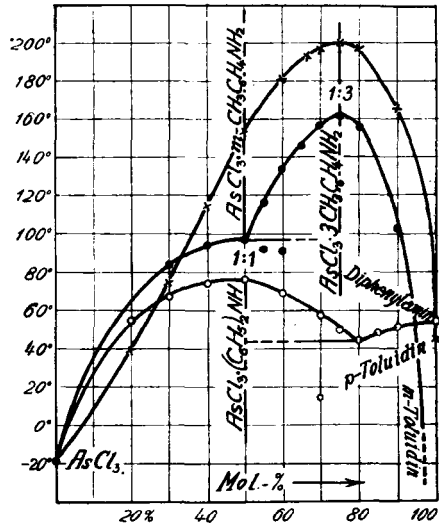
Bei der Arbeit mit Gemischen, die Arsenrichlorid enthielten, war die Apparatur so angeordnet, daß das Arsenrichlorid mit der Außenluft nicht in Berührung kam, weil dessen Dämpfe giftig sind und weil sie mit der Luftfeuchtigkeit an den Gefäßwänden einen weißen Niederschlag bilden, der das Beobachten des Erscheinens und Verschwindens der Krystalle stört.

1) Arsenrichlorid-Diphenylamin.

Beim Vermischen der meisten Amine, sogar auch der festen, mit Arsenrichlorid wird gewöhnlich eine erhebliche Wärmemenge frei. Dagegen beobachtet man beim Auflösen des Diphenylamins in Arsenrichlorid eine Temperaturerniedrigung. Wenn die Auflösung vorsichtig ohne Überhitzung erfolgt, bekommt man eine fast farblose Lösung, aus der sich beim Abkühlen beinahe farblose Krystalle ausscheiden. Schon bei ganz unbedeutendem Überhitzen färbt sich die Lösung blaugrün: es beginnt eine chemische Reaktion, die zur Bildung des Adamsits führt.

Um das mehrmalige Schmelzen eines und desselben Gemisches zu vermeiden, wurde für jede prozentische Zusammensetzung ein neues Gemisch genommen; sonst bekommt man keine genauen Ergebnisse.

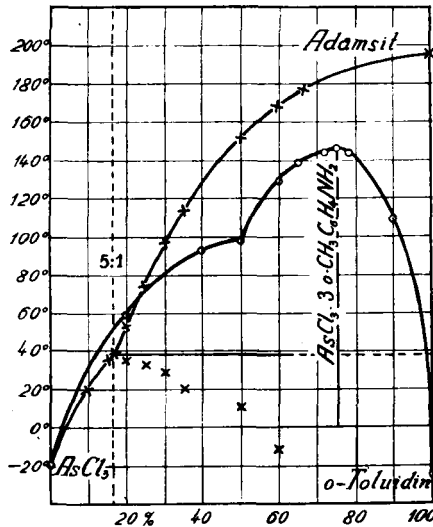
Wie aus Abbild. 1 ersichtlich ist, bemerkt man auf dem Zustandsdiagramm Arsenrichlorid-Diphenylamin ein Maximum bei der Konzentration von 50 Mol.-% jeder Komponente sowie einen eutektischen Punkt, dessen Koordinaten 20 Mol.-% Arsenrichlorid und 44° sind. Aus dem Diagramm geht hervor, daß Arsenrichlorid und Diphenylamin eine äquimolekulare Verbindung, welche bei 76° schmilzt, bilden. Es ist klar, daß die Bildung des Adamsits aus Arsenrichlorid und Diphenylamin in zwei Phasen verläuft: zuerst entsteht aus den Komponenten eine äquimolekulare Verbindung, und nachher bildet sich allmählich — unter 100° sehr langsam, oberhalb 200° bedeutend rascher — der Adamsit.



Abbild. 1.

2) Arsenrichlorid - 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin (Adamsit).

Beim Auflösen kleiner Mengen Adamsit in Arsenrichlorid erhält man eine Lösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur rot ist. Krystalle, die aus ihr ausfallen, sind ebenfalls kirschrot. Beim Erwärmen der Lösung oberhalb 38° schmelzen die roten Krystalle, und die rote Farbe geht in die grünliche über.



Abbild. 2.

Das Zustandsdiagramm (Abbild. 2) besteht aus zwei Ästen mit einem Übergangspunkt bei 16.6 Mol.-% Adamsit und 38°. Längs des unteren Astes scheiden sich rote Krystalle aus. Deren Zusammensetzung wurde analytisch nicht bestimmt. Wenn sie mit der Zusammensetzung des Übergangspunktes übereinstimmt, so entspricht sie genau der Formel $ClAs(C_6H_4)_2NH \cdot 5AsCl_3$.

Diese Verbindung ist nur bei Temperaturen unterhalb 38° beständig. Bei höheren Temperaturen zerfällt sie in die Komponenten. Da Adamsit bei höheren Temperaturen unter Bildung eines grünen Pigmentes teilweise zerfällt, so sind

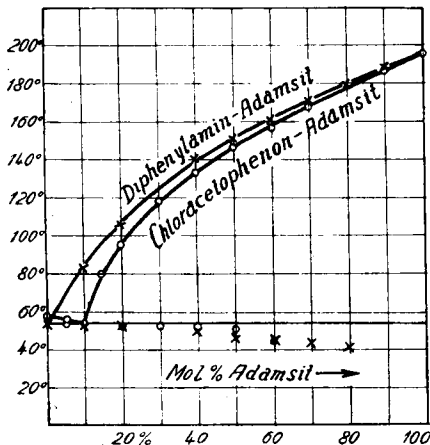
die Gemische bei Temperaturen oberhalb 38° grün. Jedoch kommen beim Abkühlen unter 38° aus der grünen Lösung von neuem Krystalle der roten Verbindung. Längs des oberen Astes scheiden sich Adamsitkrystalle aus.

- 3) Arsenrichlorid - *o*-Toluidin. 4) Arsenrichlorid - *m*-Toluidin.
5) Arsenrichlorid - *p*-Toluidin.

Beim Vermischen des Arsenrichlorids mit *o*-, *m*- oder *p*-Toluidin bemerkt man eine erhebliche Temperaturerhöhung — am größten beim Vermischen mit dem *m*-, am geringsten mit dem *p*-Isomeren. Die an Arsenrichlorid reichen Gemische stellen sehr viscose, schwer krystallisierbare Stoffe dar, während die aminreichen leicht krystallisieren.

Die Zustandsdiagramme aller drei Systeme sind insofern einander ähnlich, als bei jedem ein charakteristisches Maximum bei der Konzentration von 25 Mol.-% jedesamins auftritt. Arsenrichlorid bildet mit jedem der Toluidine eine Verbindung der Zusammensetzung: $\text{AsCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, welche ohne zu zerfallen schmilzt, und zwar die Verbindung mit *o*-Toluidin bei 146° , mit *m*-Toluidin bei 162° und mit *p*-Toluidin bei 200° . Wie man aus den angeführten Zahlen ersehen kann, schmelzen die Verbindungen etwa 150 — 200° oberhalb der Schmelzpunkte der Komponenten. Alle drei Verbindungen sind farblos.

Auf dem Zustandsdiagramm Arsenrichlorid - *m*-Toluidin (Abbild. 1) bemerkt man außer dem Maximum noch einen Übergangspunkt bei der Konzentration 50 Mol.-% und 97° . Dessen Bestehen wird nicht nur durch den Kurvenverlauf, sondern auch dadurch bestätigt, daß auf den Abkühlungskurven der Gemische mit 55 und 60 Mol.-% *m*-Toluidin bei der Übergangstemperatur eine Haltezeit bemerkbar ist (mit einer geringen Unterkühlung: 92° und 90°). Hieraus geht hervor, daß Arsenrichlorid mit *m*-Toluidin außer der oben angeführten noch eine Verbindung, und zwar äquimolekularer Zusammensetzung bildet. Diese ist nur unterhalb 97° beständig, während sie bei höheren Temperaturen zerfällt.



Abbild. 3.

den Abkühlungskurven der Gemische, die weniger als 50 Mol.-% *o*-Toluidin enthalten, Haltezeiten zu bekommen und so diese Vermutung zu beweisen. Ob auch *p*-Toluidin mit Arsenrichlorid eine äquimolekulare Verbindung eingeht, bleibt unerklärt. Das erhaltene Zustandsdiagramm (Abbild. 1) erlaubt in dieser Hinsicht keinerlei Schlüsse.

Die äquimolekulare Verbindung des Arsenrichlorids mit Diphenylamin spaltet beim Erwärmen bekanntlich Chlorwasserstoff ab, und es entsteht Adamsit. Es war von Interesse, zu untersuchen, ob Arsenrichlorid auch mit *p*-Toluidin in einer ähnlichen Kondensation zusammentritt. Das aus 3 Mol. *p*-Toluidin und einem Mol. Arsenrichlorid zusammengesetzte Gemisch wurde am Rückflußkühler im Ölbad $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf 250° erwärmt. Das warme

Gemisch wurde daraufhin in eine Porzellanschale ausgegossen. Nach dem Abkühlen stellte dieses eine dunkle feste, asphaltähnliche Masse dar. Es zeigte sich, daß sich diese Masse weder in Benzol, noch in Toluol, noch in Tetrachlorkohlenstoff löst, daß sie aber in Methylalkohol, Aceton und Chloroform löslich ist. Es gelang aber nicht, aus der Lösung einen einheitlichen kristallisierten Stoff zu gewinnen.

6) Adamsit-Diphenylamin.

Das Diagramm (Abbild. 3) besteht aus einem Ast, der die Schmelzpunkte der Komponenten verbindet. Die Krystallisation des Diphenylamins ist in allen untersuchten Gemischen zu beobachten. Aus dem Diagramm ersieht man, daß die kristallisierten Komponenten nur mechanische Gebilde bilden.

7) Adamsit-Chloracetophenon.

Die geschmolzenen Gemische sind in frischem Zustand von gelblicher Farbe und scheiden gelbliche Krystalle (Adamsit) aus. Bei wiederholtem Erwärmen färben sich die Gemische allmählich dunkelgrün. Das Zustandsdiagramm (Abbild. 3) besteht aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkte bei 10 Mol.-% Adamsit und 50° schneiden. Die eutektische Krystallisation wurde im Intervall von 0—60 Mol.-% Adamsit beobachtet. Aus dem Zustandsdiagramm ersieht man, daß Adamsit mit Chloracetophenon keine chemische Verbindung eingeht.

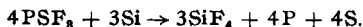
131. Willy Lange und Konstantin Askitopoulos: Zur Kenntnis des Phosphorsulfotrifluorids PSF_3 und über ein Salz der Thiodifluor-phosphorsäure $\text{H}[\text{PSF}_2\text{O}]$.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. März 1938.)

Das Phosphorsulfotrifluorid wurde zuerst von T. E. Thorpe und J. W. Rodger¹⁾ dargestellt und eingehend untersucht. Die Untersuchungsergebnisse dieser Autoren lassen sich kurz in folgendem zusammenfassen.

Das Fluorid ist ein farbloses Gas von sehr unangenehmem Geruch. Es entzündet sich an der Luft von selbst, wobei es in Phosphor-pentafluorid, Phosphor-pentoxyd und Schwefeldioxyd übergeht. Wird das Gas mit einer größeren Menge Luft gemischt, so findet diese Oxydation explosionsartig statt, begleitet von einer hellen Lichterscheinung. Die Verbindung läßt sich durch Druck verflüssigen. Beim Erhitzen in Glasgefäßen überziehen sich die Wände mit einem gelben Beschlag, der aus den Elementen Phosphor und Schwefel besteht und der nach Thorpe aus der Reaktion zwischen Gas und Glas hervorgegangen ist nach



Das Sulfofluorid vereinigt sich mit gasförmigem Ammoniak unter Wärmeentwicklung zu Verbindungen, in denen Fluoratome durch NH_2 -Gruppen

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 53, 766 [1888]; 55, 306 [1889].