

Zur Darstellung des Natrium-p-tolyltrithioarsonats

Von E. BAUMGÄRTEL und H. GRUNER¹⁾

Inhaltsübersicht

Es wird über Darstellung, Analyse und einige Eigenschaften des Natrium-p-tolyltrithioarsonats berichtet.

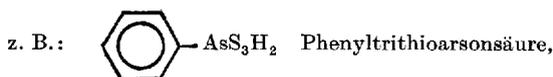
1. Allgemeine Einleitung

Für die Zinnsteinflotation wird im VEB Zinnerz Altenberg seit einigen Jahren die p-Tolylarsonsäure als Sammler angewandt. Ihrer Wirkung nach gilt sie hinsichtlich des Zinnsteins als eine zwar verhältnismäßig selektiv, andererseits aber nur ziemlich schwach sammelnde Substanz, so daß mit ihrer Hilfe nur Kassiteritkörner unter 60 μm erfolgreich ausgebracht werden können. Um auch größere Zinnsteinpartikel gut flotieren zu können und um die Selektivität des Prozesses weiter zu erhöhen, wird deshalb immer wieder nach neuen, geeigneteren Sammlern gesucht. Wir befaßten uns insbesondere mit der Darstellung und Erprobung sulfidschwefelhaltiger aromatischer Arsonsäuren²⁾.

Soweit die Literatur Auskunft erteilt, wurden derartige Verbindungen zur Flotation des Zinnsteins bisher noch nicht getestet, möglicherweise deshalb, weil sie zum überwiegenden Teil relativ schwierig zugänglich sind und deshalb Herstellungskosten von solcher Höhe verursachen, daß an eine Anwendung in der Flotationstechnik zunächst noch nicht gedacht werden kann.

Sulfid-Schwefel kann in eine aromatische Arsonsäure im Prinzip auf folgende drei Arten eingebaut werden:

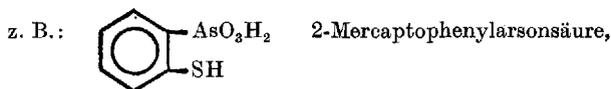
- a) durch Substitution des Sauerstoffs der Arsonsäuregruppe



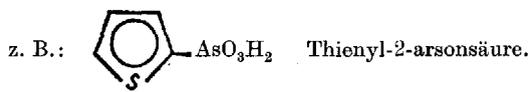
¹⁾ Neue Anschrift: 92 Freiberg, Forschungsinstitut für Aufbereitung.

²⁾ H. GRUNER, Diplomarbeit, TU Dresden (1964).

b) durch Anhängen einer schwefelhaltigen Seitenkette an das carbocyclische System



c) durch Übergang vom carbo- zu einem schwefelhaltigen heterocyclischen System



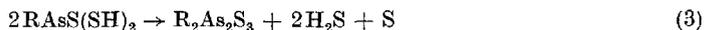
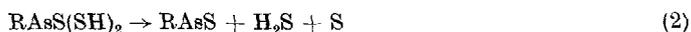
Wir haben uns mit allen drei Möglichkeiten beschäftigt und berichten im folgenden über die Darstellung des bisher noch nicht beschriebenen Natriumsalzes der p-Tolyltrithioarsonsäure.

2. Darstellung des Natrium-p-tolyltrithioarsonats

Allgemeine Vorschriften zur Darstellung von Aryltrithioarsonsäuren bzw. ihren Salzen und Arylarsensulfiden³⁾ werden von RAIZISS und GAVRON⁴⁾ wiedergegeben. Hiernach soll sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung einer Arylarsonsäure das Ammoniumsalz der entsprechenden Trithioarsonsäure bilden, das dann durch Behandlung mit Salzsäure in die freie Trithioarsonsäure übergeht.



Die freie Säure ist allerdings so instabil, daß sie sich praktisch sofort zersetzt, was nach folgenden Gleichungen geschehen soll:



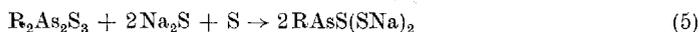
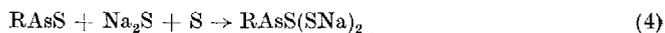
Nach welchem Schema die Zersetzung stattfindet, hängt von den Arbeitsbedingungen und von der Art der Kernsubstituenten ab.

Im Gegensatz zu den freien Aryltrithioarsonsäuren sind ihre Alkalimetallsalze sehr stabil. RAIZISS und GAVRON beschreiben ihre Darstellung aus Arylarsensulfiden durch Behandlung mit Alkalimetallsulfiden + Schwefel

³⁾ Zur Nomenklatur der Arylarsensulfide: Da die Struktur der Arylarsensulfide nicht in allen Fällen bekannt ist und auch gewisse Unsicherheiten hinsichtlich der Oxydationszahlen des Arsens in diesen Verbindungen bestehen, wird zu ihrer Benennung die Nomenklatur für anorganische Verbindungen durch Angabe der stöchiometrischen Verhältnisse angewendet. Der Plural „Arylarsensulfide“ dient als Sammelbezeichnung.

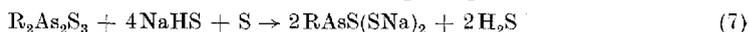
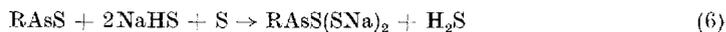
⁴⁾ G. W. RAIZISS u. J. L. GAVRON, Organic Arsenical Compounds, New York (1923), p. 381.

oder mit Alkalimetallpolysulfiden:



Hinsichtlich der speziell interessierenden p-Tolylderivate konnten nur die Darstellungsvorschriften für die beiden Sulfide $\text{C}_7\text{H}_7\text{AsS}$ und $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{As}_2\text{S}_3$ ermittelt werden. So ist das p-Tolylarsenmonosulfid $\text{C}_7\text{H}_7\text{AsS}$ z. B. durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine äthanolische Lösung von p-Tolylarsenmonoxid $\text{C}_7\text{H}_7\text{AsO}$ (MICHAELIS⁵⁾) oder durch Umsetzen von p-Tolylarsin $\text{C}_7\text{H}_7\text{AsH}_2$ mit Thionylanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NSO}$ (ANSCHÜTZ und WIRTH⁶⁾), das p-Tolylarsensesquisulfid $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{As}_2\text{S}_3$ nach MICHAELIS⁵⁾ auf dem bereits oben (Gl. 1 und 3) beschriebenen Weg zugänglich.

An kristallisierten Alkalimetallsalzen aromatischer Trithioarsonsäuren wird insbesondere das Natriumsalz der Phenyltrithioarsonsäure erwähnt. SCHULTE⁷⁾ stellte es durch Umsetzen der Phenylarsensulfide $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsS}$ bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}_2\text{S}_3$ mittels schwefelhaltiger Natriumhydrogensulfidlösungen her.



Entsprechend SCHULTES Vorschriften gelang es uns dann schließlich auch, das Natriumsalz der p-Tolyltrithioarsonsäure zu gewinnen.

Vorher versuchten wir allerdings, das Salz auf einem formal einfacheren Weg, insbesondere unter Umgehen der festen Sulfidstufe, möglichst aber auch unter Umgehen der Ammoniumsalzstufe, herzustellen. Alle Versuche aber, etwa durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in natronalkalische oder gemischt natronalkalisch-ammoniakalische Lösungen von p-Tolylarsonsäure, durch Umsetzen von gelöstem Ammonium-p-tolyltrithioarsonat z. B. mittels Natriumsulfid bzw. -polysulfid oder durch Zusammenschmelzen von p-Tolylarsonsäure mit Natriumpolysulfid zur gewünschten Substanz zu gelangen, führten nicht zum Ziel. Interessanterweise wurde aus den natronalkalischen Lösungen selbst nach stundenlangem Schwefelwasserstoff-Einleiten immer wieder nur die eingesetzte p-Tolylarsonsäure zurück-erhalten.

Das für die Darstellung nach SCHULTE geeignetste p-Tolylarsensulfid (im folgenden wegen seines nicht einheitlichen chemischen Charakters als Sulfidgemisch bezeichnet) erhielten wir durch milde thermische Zersetzung von Ammonium-p-tolyltrithioarsonat. Es war im Gegensatz zu den aus sauren Lösungen gefällten Produkten relativ gut pulverisierbar und leicht löslich in Natriumhydrogensulfidlösungen.

⁵⁾ A. MICHAELIS, *Liebigs Ann. Chem.* **320**, 338 (1902).

⁶⁾ L. ANSCHÜTZ u. H. WIRTH, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **89**, 1530 (1956).

⁷⁾ G. SCHULTE, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **15**, 1959 (1882).

3. Beschreibung der Versuche

3.1. p-Tolylarsensulfidgemisch

21,5 g p-Tolylarsensäure werden in 200 ml 25proz. Ammoniak aufgelöst. Durch diese Lösung leitet man drei Stunden lang Schwefelwasserstoff, reinigt dieselbe dann durch Filtrieren von Spuren ausgeschiedener Metallsulfide und dampft sie, zuletzt auf dem Wasserbad, zur Trockene ein. Nunmehr wird mit kleiner offener Flamme vorsichtig weitererhitzt, bis sich das gebildete Ammonium-p-tolyltrithioarsonat unter Abspaltung von Ammoniak, Schwefel und Schwefelwasserstoff zersetzt hat. Es hinterbleibt eine honiggelbe homogene Schmelze, welche nach dem Erstarren und Erkalten erst mehrere Male mit Wasser, dann mit Methanol ausgekocht wird. Man erhält so schließlich eine hellgelbe harte Masse (das Sulfidgemisch), die in einem Mörser pulverisiert werden kann. Das pulverige Produkt muß alsbald weiterverarbeitet werden, da es die Eigenschaft besitzt, nach einiger Zeit wieder kompakt zu werden. Ausbeute: 17 g Sulfidgemisch.

3.2. Natrium-p-tolyltrithioarsonat

Das nach 3.1. dargestellte Sulfidgemisch, das nach unseren Kenntnissen außer verschiedenen p-Tolylarsensulfiden auch elementaren Schwefel enthält, kann nunmehr unmittelbar auf Natrium-p-tolyltrithioarsonat weiterverarbeitet werden.

4,5 g pulverisiertes Sulfidgemisch werden zu einer Natriumhydrogensulfidlösung gegeben, die durch vierstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 7 g Natriumsulfid ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) in 100 ml Wasser hergestellt worden ist. Die Auflösung vollzieht sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung im wesentlichen bereits in der Kälte. Restliche Sulfidmengen werden durch gelindes Erwärmen der Lösung zur Reaktion gebracht.

Nachdem die Lösung einige Zeit stehengelassen worden ist, engt man sie so weit ein, daß gerade noch keine Kristallisation zu beobachten ist, und versetzt das Konzentrat mit reichlich absolutem Äthanol. Die Lösung beginnt sich dabei unter Abscheiden kristallinen Natrium-p-tolyltrithioarsonats sofort zu trüben. Zur Erhöhung der Ausbeute läßt man sie noch ein paar Stunden bei 0°C stehen. Ausbeute: 6,5 g gelblich gefärbtes Rohprodukt.

Zur Reinigung wird die Substanz nochmals in sehr wenig Wasser aufgelöst und durch Zugabe von absolutem Äthanol erneut gefällt. Ausbeute: 4,0 g rein weißes Endprodukt.

3.3. Eigenschaften und Analyse

Natrium-p-tolyltrithioarsonat bildet weiße nadelförmige Kristalle, die bereits in kaltem Wasser sehr gut löslich sind. In heißem Äthanol löst es sich ebenfalls ziemlich gut auf, schlecht jedoch in kaltem. Daher kann die Verbindung auch allein unter Verwendung von Äthanol umkristallisiert werden.

Die Verbindung ist stark kristallwasserhaltig. Beim Erhitzen beginnt sie bei 45°C im eigenen Kristallwasser zu schmelzen; gegen 280°C tritt Zersetzung ein, wobei ein gelbes Sublimat entsteht und Toluolgeruch wahrgenommen werden kann.

Eine Sammlerwirkung auf Kassiterit konnte leider weder im sauren, neutralen noch alkalischen pH-Bereich festgestellt werden.

Analyse: gef.: As 17,32%; C 20,24%; H 5,05%; S 22,25%;

ber. auf $\text{Na}_2[\text{C}_7\text{H}_7\text{AsS}_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Mol-Gew. 434,3):

As 17,30%; C 19,40%; H 4,90%; S 22,20%.

Die Verbindung erweist sich somit als Natrium-p-tolyltrithioarsonat-Heptahydrat.

Zur weiteren Bestätigung der Struktur wurde das IR-Spektrum einer Suspension in Nujol aufgenommen. Neben den für das aromatische Kohlenstoffgrundgerüst und die 1,4-Substitution charakteristischen Absorptionsbanden konnten insbesondere solche im Bereich der Frequenzen von $500-550\text{ cm}^{-1}$ (a) und um 450 cm^{-1} (b) beobachtet werden, die den As-S- (a) bzw. As-C-Valenzschwingungen (b) zuzuordnen sind.

Dresden, Institut für Anorganische und Anorganisch-technische Chemie der Technischen Universität Dresden.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. September 1965.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, 705 Leipzig, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil DEWAG-Werbung Leipzig, 701 Leipzig, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 7851. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag Johann Ambrosius Barth, 701 Leipzig, Salomonstraße 18B; Fernruf 27681 und 27682. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1395 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR

Printed in Germany



Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 165/66