

33. Anorganische Dünnschicht-Chromatographie

9. Mitteilung

Dünnschichtchromatographische Trennung von Sulfaten und Polythionaten

von H. Seiler und H. Erlenmeyer

Herrn Prof. Dr. D. MONNIER zum 60. Geburtstag gewidmet

(30. XI. 63)

In vorangegangenen Arbeiten beschrieben wir Methoden zur dünnschichtchromatographischen Trennung von Halogeniden [1]¹⁾ und Phosphaten [2].

Wie wir nun fanden, lassen sich weitere Gruppen verwandter Anionen dünnschichtchromatographisch charakterisieren, so die Anionen einiger einfacher Oxosäuren des Schwefels und auch verschiedener Polythionsäuren, die aus Thiosulfat bei den Reaktionen mit J_2 , Br_2 und Cl_2 bzw. mit SO_2 gebildet werden. Nach der im folgenden beschriebenen Methode lassen sich diese Oxydationsprodukte leicht voneinander trennen (Fig. 1) und anschliessend mit Hilfe von Vergleichschromatogrammen (Fig. 2 und 3) identifizieren. Die erwähnten Redox-Reaktionen wurden in schwach saurem Milieu (pH ca. 4) durchgeführt.

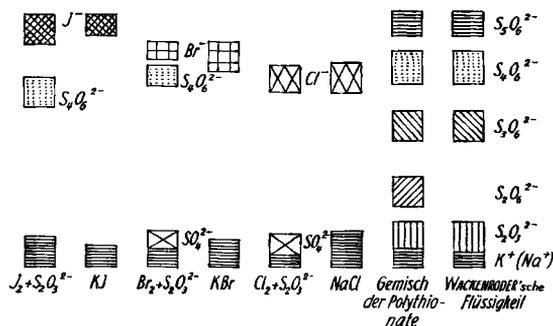


Fig. 1. Trennung der Reaktionsgemische von J_2 , Br_2 , Cl_2 und SO_2 mit $Na_2S_2O_3$ (Fließmittel s. Text).

Da die Reaktion von Thiosulfat mit schwefliger Säure relativ langsam verläuft, andererseits aber die für die Trennung der Polythionate benötigte Laufzeit nur ca. 45 Min. beträgt, lässt sich bei der Bildung der WACKENRODER'schen Flüssigkeit mit dieser Methode die Veränderung der Reaktionslösung im Gehalt an Thiosulfat, Trithionat, Tetrathionat und Pentathionat gut verfolgen.

Es konnte beobachtet werden, dass sich zuerst vorwiegend Trithionat, sodann Tetrathionat und schliesslich Pentathionat ausbildet [3].

Bei den Reaktionen der Halogene mit Thiosulfat kann man mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie die bekannte Tatsache, dass mit Jod nur Tetrathionat, mit Brom daneben noch Sulfat, mit Chlor hingegen nur letzteres entsteht, auf einfache Weise demonstrieren.

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 266.

Bei allen diesen Versuchen lagen die zu trennenden Anionen in Form ihrer Alkalisalze vor. Da jedoch die Fließmittelsysteme sowohl bei der Trennung der Sulfate wie auch der Polythionate Ammoniak enthielten, wanderten die Anionen im Chromatogramm als Ammoniumsalze. Na^+ und K^+ blieben in diesen Systemen am Startfleck zurück.

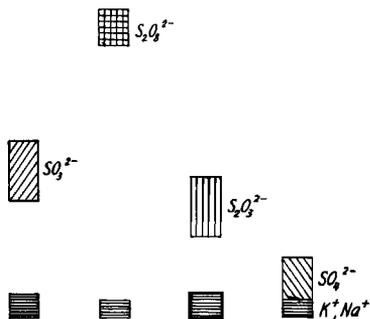


Fig. 2. Trennung von SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (Fließmittel s. Text).

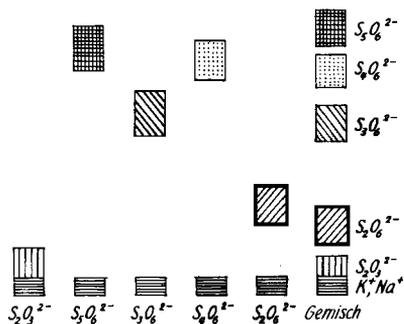


Fig. 3. Trennung verschiedener Polythionate (Fließmittel s. Text).

Zum Nachweis der Anionen wurden die Chromatogramme zunächst mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung besprüht, wobei die reduzierenden oder Sulfid-Schwefel enthaltenden Anionen dunkelbraune Flecke ergaben, sodann mit einer 0,1-proz. Lösung von Bromkresolgrün in Wasser, welche mit verd. Ammoniak gerade zum Umschlag gebracht war. Hierbei ergaben die restlichen Anionen helle Flecke auf blaugrünem Grund und konnten so gut lokalisiert werden. Die Identifizierung erfolgte mit Hilfe von Vergleichssubstanzen, welche auf üblichem Weg hergestellt waren und mit aufgetragen wurden. Es zeigte sich hierbei, dass die für diese Vergleichssubstanzen in der Literatur angegebenen Reinigungsverfahren ungenügend sind und weiteres Umkristallisieren erforderlich ist.

Von den untersuchten Fließmitteln zeigte eine Mischung aus 50 ml Methanol, 50 ml Propanol-(1), 5 ml konz. Ammoniak und 10 ml dest. Wasser die beste Trennung der einfachen Oxosäuren des Schwefels (Fig. 2); eine Mischung aus 30 ml Methanol, 60 ml Dioxan, 10 ml konz. Ammoniak und 10 ml dest. Wasser erwies sich als bestes Fließmittel für die Trennung der Polythionate (Fig. 1 und 3).

Als Sorptions-Schichten wurden Kieselgel-Stärke-Schichten [4] verwendet.

Experimentelles. - *Auftragelösung:* Als Vergleichslösungen wurden je 0,001 ml ca. 1-proz. Lösungen der Na-, bzw. K-Salze der Anionen aufgetragen. Die Lösungen wurden jeweils frisch hergestellt, da sie sich zum Teil beim Stehen verändern. Zur Reaktion der Halogene mit Thiosulfat wurde eine 0,1N Natriumthiosulfat-Lösung jeweils mit äquivalenten Mengen Brom, KJ_3 bzw. Chlorwasser versetzt. Es wurde je 0,001 ml der erhaltenen Lösungen aufgetragen.

Die WACKENRODER'sche Flüssigkeit wurde aus gleichen Teilen 5-6-proz. wässriger SO_2 -Lösung und 10^{-3}N -Natriumthiosulfat-Lösung hergestellt. Aufgetragen wurde 0,001 ml.

Nachweisreagenzien: a) 0,1M AgNO_3 , mit so viel 2N NH_3 versetzt, dass der anfangs gebildete Niederschlag sich gerade wieder auflöste.

b) 0,1-proz. Lösung von Bromkresolgrün in Wasser, mit verd. NH_3 gerade zum Umschlag gebracht.

Laufzeiten: Jeweils ca. 45 Min.

SUMMARY

Thin layer chromatography is applied to the separation and identification of several oxoacids of sulfur and some polythionic acids.

Institut für anorganische Chemie
der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. SEILER & T. KAFFENBERGER, *Helv.* **44**, 1282 (1961).
 [2] H. SEILER, *Helv.* **44**, 1753 (1961).
 [3] E. BLASIUS & R. KRÄMER, *Z. anorg. allg. Chem.* **319**, 1 (1962).
 [4] MN-Kieselgel-S-HR der Firma MACHERY, NAGEL & Co., Düren, Deutschland.

34. Die Acidität des Hydrogensulfidions HS^-

von M. Widmer und G. Schwarzenbach

Herrn Professor Dr. D. MONNIER zum 60. Geburtstag gewidmet

(30. XI. 63)

Die Geschichte der Untersuchung des Gleichgewichtes der analytisch wichtigen Reaktion (1) ist bemerkenswert. Um die Jahrhundertwende wurde von KNOX[1]¹⁾ für



deren Gleichgewichtskonstante etwa 10^{-15} gefunden und der Wert $\text{pK} = 15$ für HS^- in die Lehrbücher ein und wurde für die Berechnung der Löslichkeit der Schwermetallsulfide allgemein verwendet. Etwa 40 Jahre später erfolgten dann Neubestimmungen, weil das von KNOX angewandte indirekte Verfahren als wenig durchsichtig betrachtet wurde und auch weil der Entwicklung Rechnung zu tragen war, welche die Elektrochemie in der Zwischenzeit durchgemacht hatte: die Abweichungen der Elektrolytlösungen vom idealen Verhalten wurden nun nicht mehr auf undissoziierte Salzmolekeln zurückgeführt, sondern durch die Einführung von Aktivitätskoeffizienten für die Ionen berücksichtigt, die man entweder empirisch bestimmte oder mit den Gleichungen von DEBYE-HÜCKEL berechnete. In Mischungen von MHS und M_2S ($\text{M} = \text{Alkalimetall}$), die man z.B. einfach durch Titration von MHS mit MOH erhalten kann, wurde entweder mit Indikatoren[2] oder Glaselektroden[3] der pH-Wert bestimmt, aus der so erhaltenen Aktivität (H^+) mit dem entsprechenden Aktivitätskoeffizienten die Konzentrationen $[\text{H}^+]$ und $[\text{OH}^-]$ berechnet und mit den Gleichungen (2) und (3) die Konzentrationen und dann auch die Aktivitäten von HS^- und S^{2-} erhalten²⁾:

$$\text{totale Sulfidkonz.:} \quad [\text{S}]_{\text{tot}} = [\text{HS}] + [\text{S}] \quad (2)$$

$$\text{Konz. von MHS:} \quad [\text{H}]_{\text{tot}} = [\text{HS}] - [\text{OH}] \quad (3)$$

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 271.

²⁾ Innerhalb der die Konzentration bezeichnenden eckigen Klammern werden die Ionenladungen weggelassen.