

GEGENÜBERSTELLUNG DER HOCHSPANNUNGSPAPIERIONOPHORESE UND DER PAPIERCHROMATOGRAPHIE BEI DER UNTERSUCHUNG EINIGER REAKTIONEN VON SCHWEFELVERBINDUNGEN

E. BLASIOUS UND R. KRÄMER

Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität, Berlin, und Institut für Analytische Chemie und Radiochemie, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (Deutschland)

(Eingegangen den 5. April 1965)

In einer Reihe von Arbeiten untersuchten BLASIOUS und Mitarbeiter¹⁻⁶ die WACKENRODERSche und verwandte Reaktionen mittels einer papierchromatographischen Methode⁷ unter Verwendung eines annähernd neutralen Laufmittels. Im Verlauf ihrer Untersuchungen stellten sie fest, dass bei der langen Trennzeit Sekundärreaktionen auf dem Papier stattfinden können. Später wurde die Methode und die mit ihr erhaltenen Ergebnisse von STEINLE⁸ einer kritischen Betrachtung unterzogen.

Die hochspannungspapierionophoretische Trennmethode nach BLASIOUS UND THIELE⁹ bot gegenüber der Papierchromatographie zwei Vorteile, einmal die kürzere Trennzeit, zum andern die Möglichkeit, den pH-Wert des Puffers dem der Reaktion anzupassen. Durch die kürzere Trennzeit werden Sekundärreaktionen auf dem Papier eingeschränkt. Die Angleichung des pH-Wertes von Reaktions- und Trennmedium ist besonders bei pH-abhängigen Gleichgewichten, wie sie bei der WACKENRODERSchen und ähnlichen Reaktionen eine Rolle spielen, wichtig.

In der vorliegenden Arbeit wird die hochspannungspapierionophoretische Methode zur Trennung von Schwefelverbindungen noch weiter ausgebaut und in einigen Punkten verbessert. Inwieweit Trennzeit und pH-Wert des Trennmediums einen Einfluss ausüben, wird durch Vergleich einer papierchromatographischen Methode (lange Trennzeit, neutrales Laufmittel) mit der Papierionophorese (kurze Trennzeit, Laufmittel unterschiedlicher pH-Werte) untersucht.

TRENNUNG UND NACHWEIS DER SUBSTANZEN

Hinsichtlich der genauen Versuchsbeschreibung für die papierchromatographische und die papierionophoretische Trennmethode wird auf frühere Veröffentlichungen verwiesen^{1,9}.

Für die hochspannungspapierionophoretische Trennung standen Puffer mit pH-Werte und Zusammensetzungen wie in der Tabelle I angegeben zur Verfügung.

Das bei den Pufferlösungen pH 1.5 und 7 eventuell auftretende Schmieren der Streifen, das auf die hohe Ionenstärke des Puffers zurückzuführen ist, kann verhindert werden, indem die Trennung bei konstanter Stromstärke statt bei konstanter Spannung durchgeführt wird. Bei Ansteigen der Stromstärke infolge Erwärmung des

TABELLE I

<i>pH</i> -Wert	Zusammensetzung
1.5	0.1 M H ₂ SO ₄ + 0.1 M Glykokoll + 1 % HCHO
3	0.1 M H ₂ SO ₄ + 1 M Glykokoll + 1 % HCHO
7	0.6 M CH ₃ COONa + 1 % HCHO

Puffers wird die Spannung so weit gesenkt, bis die Stromstärke wieder den ursprünglichen Wert erreicht.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Papierionophorese besteht darin, dass die Laufstrecken starken Schwankungen unterworfen sind. Bei Verwendung einer Bezugssubstanz, auf deren Laufstrecke die der übrigen Ionen bezogen werden, erhält man R_B -Werte, deren Schwankungen geringer als die der absoluten Laufstrecken sind. Für die hier vorliegenden Mischungen von Schwefelverbindungen erweist sich Chlorid als geeignet. Es wird als Na³⁶Cl verwendet und so auf den Aktivitätsverteilungskurven sichtbar. Die Laufstrecke des ³⁶Cl⁻ ist nur wenig grösser als die des schnellsten schwefelhaltigen Ions. Es wird daher 2 cm vor dem Startpunkt der zu trennenden Lösung aufgetragen.

In einer Reihe von Versuchen wurden die R_B -Werte aller in Frage kommenden Ionen mittels Reinsubstanzen ermittelt. Die Mittelwerte von jeweils mehreren Bestimmungen sind in Tabelle II zusammengestellt.

TABELLE II

	<i>pH</i> 1.5	<i>pH</i> 3	<i>pH</i> 7
SO ₄ ²⁻	0.81	0.84	0.75
Sulfit	0.61, 0.24	0.38, 0.59	0.55
Sulfid	0.58, 0.13	0.54, 0.27	0.87, 0.55
S ₂ O ₃ ²⁻	0.54	0.54	0.87
S ₃ O ₆ ²⁻	0.92	0.83	0.80
S ₄ O ₆ ²⁻	0.81	0.75	0.74
S ₅ O ₆ ²⁻	0.72	0.67	0.71
S ₆ O ₆ ²⁻	0.66	0.58	0.64

Aus den erhaltenen R_B -Werten sind Rückschlüsse auf die Ladung der vorliegenden Ionen möglich.

Sulfat liegt als Ion einer starken Säure bei allen *pH*-Werten sicher als SO₄²⁻ vor. Das gleiche muss man aus der Ähnlichkeit der Laufstrecken für die Polythionate folgern. Sie wandern also wohl als S_xO₆²⁻. Ihre Laufstrecken nehmen mit steigender Zahl der Schwefelatome in der Kette ab.

Thiosulfat verhält sich im Neutralen so, dass man das Vorliegen von S₂O₃²⁻ annehmen darf. Bei *pH* 3 und 1.5 läuft es wesentlich langsamer. Der Grund kann in der Bildung von HS₂O₃⁻ oder einem Einfluss des Puffers liegen.

Die beiden Banden des Sulfits sind einerseits *pH*-, andererseits konzentrationsabhängig. Im sauren Medium tritt bei Erhöhung der Konzentration die zweite, langsamere wandernde Bande auf. Zu diskutieren ist das Vorliegen der beiden Ionenarten HSO₃⁻ und HS₂O₃⁻.

Die Trennung der sich im Gleichgewicht befindenden Ionen wäre durch Reaktion derselben mit dem der Pufferlösung zugesetzten Formalin verständlich.

Zuweilen wird beim Sulfit noch eine dritte Bande bemerkbar, die aber auf einer Verunreinigung durch Sulfat beruht. Diese Verunreinigung tritt bei dem mit ^{35}S markierten Sulfit auf, da die durch Gefriertrocknung sehr fein anfallende Substanz sich leicht oxydiert. Durch gleichzeitiges Auftragen eines Überschusses an BaCl_2 auf den Startpunkt lässt sich Sulfat dort zurückhalten und stört die Trennung nicht mehr.

Eine Zone des Sulfids ist ebenfalls auf eine Verunreinigung der Substanz durch ein Oxydationsprodukt derselben, nämlich Thiosulfat, zurückzuführen. Wegen der geringen Wanderungsgeschwindigkeit der zweiten Zone muss auf das Vorliegen von HS^- geschlossen werden.

Der Nachweis der Polythionate, des Thiosulfats und Sulfids auf dem Papier kann durch Sprühen mit einer 0,5 M Lösung von AgNO_3 in 80%igem Äthanol erfolgen.

Tetrathionat, die höheren Polythionate, sowie elementarer Schwefel sind unter der U.V.-Lampe als dunkle Flecken auf fluoreszierendem Grund zu erkennen. Thiosulfat wird nur schwach sichtbar, Trithionat nur in grösseren Konzentrationen nach einiger Zeit. Der Nachweis versagt bei der Papierchromatographie, da das verwendete Laufmittel eine Substanz enthält, die die Fluoreszenz löscht, so dass der ganze Streifen dunkel erscheint.

Für Sulfit und Sulfat sind Farbreaktionen schwer zu finden und ausserdem recht unempfindlich. Der beste Nachweis ist hier wie auch bei den übrigen Ionen der radiochemische. Durch Markierung der Verbindungen mit ^{35}S erhält man auf dem Papier radioaktive Zonen, die mit einem Strahlungsdetektor nachgewiesen werden können.

SEKUNDÄRREAKTIONEN AUF DEM PAPIER

Um festzustellen, zwischen welchen Substanzen bei den verschiedenen Methoden und pH-Werten Sekundärreaktionen auf dem Papier stattfinden, wurden Lösungen der entsprechenden Verbindungen nacheinander auf den gleichen Startpunkt aufgetragen und die Trennung durchgeführt.

Thiosulfat-Polythionate

Thiosulfat und Trithionat sind bei allen Methoden unverändert nebeneinander nachzuweisen. Nur im sauren Medium bei einem Überschuss an Thiosulfat werden geringe Mengen höherer Polythionate gebildet.

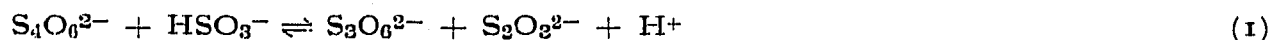
Zwischen Thiosulfat und Tetrathionat tritt in jedem Falle Isotopenaustausch¹⁰ ein. Eine Reaktion unter Bildung geringer Mengen höherer Polythionate wird nur bei Thiosulfatüberschuss im sauren Medium beobachtet.

Thiosulfat, Polythionate-schweflige Säure

Zwischen Thiosulfat und schwefliger Säure findet auf dem Papier kaum eine Reaktion statt. Bei pH 7 beobachtet man Isotopenaustausch¹¹.

Trithionat und schweflige Säure sind bei allen pH-Werten nebeneinander beständig.

Bei pH 3 und 1.5 findet zwischen Tetrathionat und schwefliger Säure keine Reaktion auf dem Papier statt. Bei pH 7 tritt je nach der Trennzeit ein mehr oder weniger vollständiger Abbau des Tetrathionats zu Trithionat und Thiosulfat ein, der nach folgender Gleichung verläuft:



Versuch 1. Reaktion Tetrathionat-schweflige Säure, Papierionophorese pH 3

Eine mit ^{35}S markierte Tetrathionatlösung wurde durch Oxydation von $\text{Na}_2^{35}\text{S}_2\text{O}_3$ mit Jod hergestellt.

Ansatz: Aufgetragen: (a) 3 μl 0.05 M $\text{Na}_2^*\text{S}_4\text{O}_6$ -Lösung; (b) je 3 μl 0.05 M $\text{Na}_2^*\text{S}_4\text{O}_6$ -Lösung und ges. H_2^*SO_3 .

Trennung: Papierionophorese pH 3; Trenntemperatur 0°; Trennzeit 1 h bei 3000 V und 10 mA/Streifen.

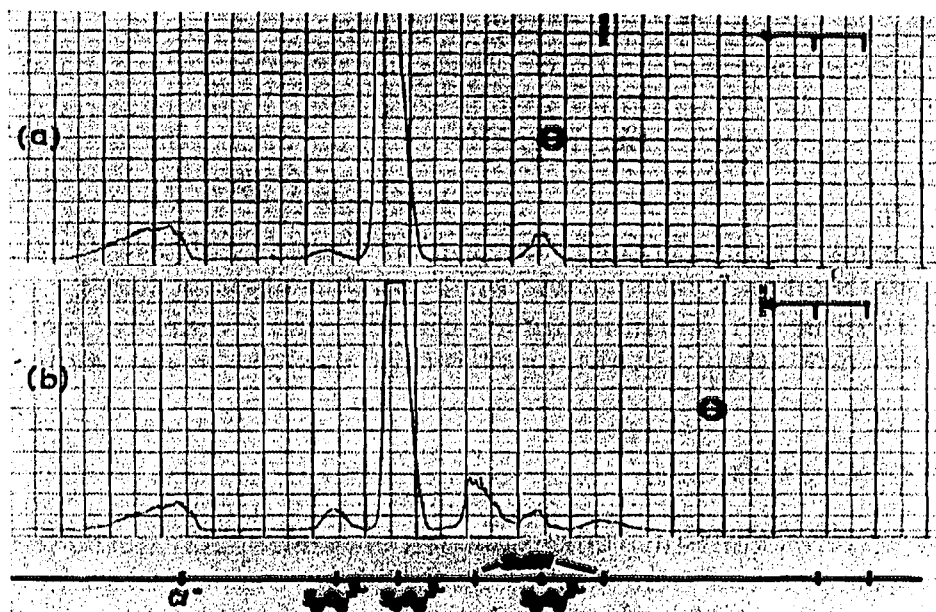


Fig. 1. Reaktion Tetrathionat-schweflige Säure, Papierionophorese pH 3.

Auf Fig. 1a ist die Zusammensetzung der Tetrathionatlösung zu erkennen, die von der Darstellung her etwas Thiosulfat und Trithionat enthielt. Bei Fig. 1b ist gleichzeitig schweflige Säure aufgetragen worden. Es hat keine Reaktion stattgefunden. Die Bandenhöhe von Thiosulfat und Trithionat sind unverändert.

Versuch 2. Reaktion Tetrathionat-schweflige Säure, Papierionophorese pH 7

Ansatz: Wie unter Versuch 1.

Trennung: Papierionophorese pH 7; Trenntemperatur 0°; Trennzeit 1 h bei 3000-2100 V und 30 mA/Streifen.

Fig. 2a gibt zum Vergleich die Kurve der Tetrathionatlösung wieder. Mit der schwefligen Säure (Fig. 2b) sind geringe Mengen Thiosulfat und Trithionat gebildet worden.

Versuch 3. Reaktion Tetrathionat-schweflige Säure, Papierchromatographie pH 7

Ansatz: Aufgetragen: je 1 μl 0.05 M $\text{Na}_2^*\text{S}_4\text{O}_6$ -Lösung und ges. H_2^*SO_3 .

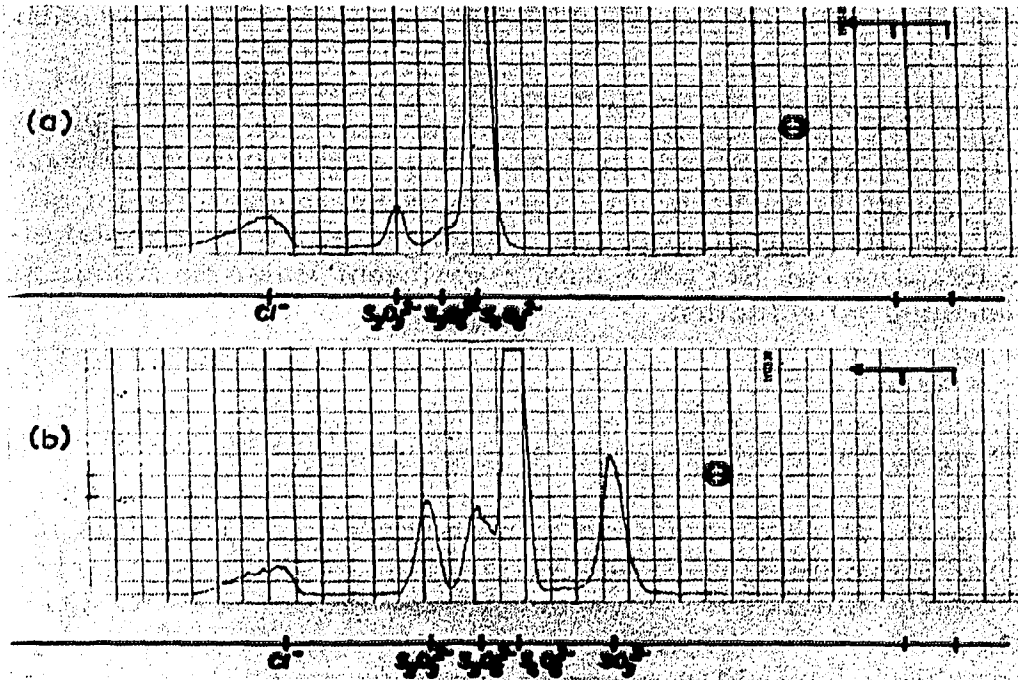


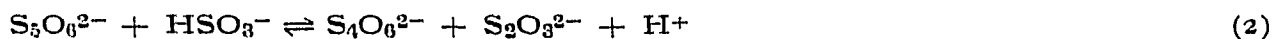
Fig. 2. Reaktion Tetrathionat–schweflige Säure, Papierionophorese pH 7.

Trennung: Papierchromatographie pH 7; Trenntemperatur 15°; Trennzeit 22 h; Vorlaufzeit 2 d.

Auf Fig. 3 ist kein Tetrathionat mehr nachzuweisen. Es ist vollständig zu Thiosulfat und Trithionat abgebaut worden.

Auch zwischen Pentathionat und schwefliger Säure finden auf dem Papier Umsetzungen statt.

Papierchromatographisch sind beim gemeinsamen Auftragen von Pentathionat und schwefliger Säure nur Thiosulfat und Trithionat nachzuweisen. Pentathionat ist also vollständig abgebaut worden nach den Gleichungen:



und (1).

Bei der Papierionophorese bei pH 7 können ebenfalls Abbauprodukte wie Thiosulfat, Trithionat und Tetrathionat nachgewiesen werden. Daneben findet man aber auch noch Pentathionat und sogar Hexathionat.

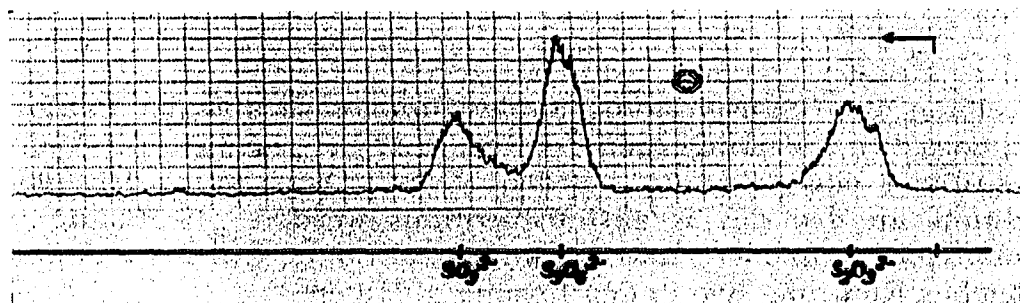


Fig. 3. Reaktion Tetrathionat–schweflige Säure, Papierchromatographie pH 7.

Bei der Papierionophorese bei pH 3 und 1.5 ist nur eine geringe Reaktion nachzuweisen.

Sulfid-Polythionate

Zwischen Trithionat und H_2S ist bei allen pH-Werten sowohl bei der Papierionophorese als auch bei der Papierchromatographie keine Reaktion nachzuweisen.

Zwischen Tetrathionat und Schwefelwasserstoff tritt bei der Papierionophorese bei pH 1.5 und 3 keine Reaktion ein. Bei pH 7 wird in geringem Masse ein Abbau zu Thiosulfat nach der Gleichung (3) gefunden.



DIE WACKENRODERSCHE REAKTION UND VERWANDTE UMSETZUNGEN

Die WACKENRODERSche Reaktion und die Umsetzungen des Thiosulfats mit schwefliger Säure und mit Salzsäure wurden zum Vergleich jeweils mit den verschiedenen Methoden gleichzeitig untersucht. Für die WACKENRODERSche Reaktion erhält man folgende Ergebnisse.

Papierchromatographisch kann man als erste Reaktionsprodukte Trithionat und Thiosulfat nachweisen. Die Papierionophorese bei pH 7 zeigt daneben grössere Mengen an Tetrathionat. Nimmt man die Trennung papierionophoretisch im sauren Medium vor, so findet man als erstes und Hauptreaktionsprodukt Tetrathionat. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Sekundärreaktionen auf dem Papier wäre Tetrathionat das zuerst gebildete Polythionat. Damit erhalten alle die Mechanismen eine grössere Wahrscheinlichkeit, bei denen Tetrathionat die zuerst gebildete Polythionsäure ist^{12-14,8}.

Auch bei den Reaktionen des Thiosulfats mit schwefliger Säure und mit Salzsäure findet man als erstes und Hauptreaktionsprodukt Tetrathionat.

DANK

Für die Bereitstellung von Mitteln und Apparaten gilt unser Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung. Weiterhin danken wir für Diskussion des Themas Herrn Prof. Dr. P. W. SCHENK, Direktor des Anorganisch-Chemischen Institutes der Technischen Universität Berlin und Herrn Prof. Dr. M. SCHMIDT, Direktor des Institutes für Anorganische Chemie der Universität Würzburg.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Gegenüberstellung der Hochspannungspapierionophorese und der Papierchromatographie zeigt, dass durch Verringerung der Trennzeit bei gleichem pH-Wert mögliche Sekundärreaktionen eingeschränkt werden. Durch Anpassung des pH-Wertes des Trennmediums an den des Reaktionsmediums werden pH-abhängige Gleichgewichtsverschiebungen vermieden, und Sekundärreaktionen auf dem Papier können nur noch in gleicher Richtung wie in der Lösung ablaufen.

SUMMARY

Comparison of high voltage ionophoresis and paper chromatography shows that by decreasing the time of separation at the same pH value possible secondary reactions are restricted. By adjusting the pH value of the separating medium to that of the reaction medium pH-dependent equilibrium displacements are avoided and secondary reactions on the paper can only take place in the same direction as in the solution.

LITERATUR

- 1 E. BLASIUS UND W. BURMEISTER, *Z. Anal. Chem.*, 168 (1959) 1.
- 2 E. BLASIUS UND W. BURMEISTER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 313 (1961) 248.
- 3 E. BLASIUS UND G. WERMBTER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 316 (1962) 251.
- 4 E. BLASIUS, W. BURMEISTER UND G. WERMBTER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 313 (1962) 254.
- 5 E. BLASIUS UND R. KRÄMER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 318 (1962) 113.
- 6 E. BLASIUS UND R. KRÄMER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 319 (1962) 1.
- 7 F. H. POLLARD, I. F. W. MCOMIE UND D. J. JONES, *J. Chem. Soc.*, (1955) 4337.
- 8 K. STEINLE, *Dissertation*, München, 1962.
- 9 E. BLASIUS UND H. THIELE, *Z. Anal. Chem.*, 197 (1963) 347.
- 10 A. FAVA, *Gazz. Chim. Ital.*, 83 (1953) 87.
- 11 A. FAVA UND D. DIVO, *Gazz. Chim. Ital.*, 83 (1953) 99.
- 12 M. GOEHRING, *Z. Anorg. Chem.*, 253 (1947) 304.
- 13 H. STAMM UND W. WINTZER, *Ber.*, 71 (1938) 2212.
- 14 H. STAMM UND M. GOEHRING, *Naturwiss.*, 27 (1939) 317.

J. Chromatog., 20 (1965) 367-373