

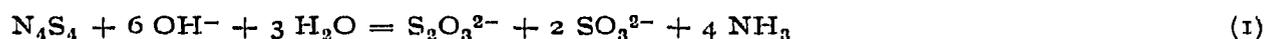
## Untersuchung der Hydrolyse des $N_4S_4$ mit Hilfe der Hochspannungspapierionophorese

In einer Anzahl zurückliegender Untersuchungen haben BLASIUS und Mitarbeiter die WACKENRODERSche Reaktion sowie die Trennung der dort entstehenden Schwefelverbindungen mit Hilfe chromatographischer Trennmethode verfolgt. Die Hochspannungspapierionophorese erwies sich als besonders geeignet<sup>1,2</sup>.

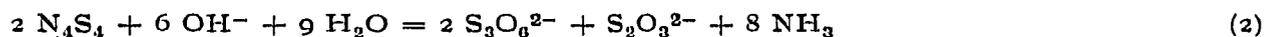
In der vorliegenden Arbeit wird die Hydrolyse von Schwefelstickstoff unter Verwendung der Hochspannungspapierionophorese verfolgt und die Ergebnisse mit den in der Literatur bekannten verglichen. Dadurch ist es möglich, die neue Methode einer Kontrolle auf ihre Zuverlässigkeit zu unterwerfen.

Sehr eingehend wurde die Hydrolyse des Schwefelstickstoffs von GOEHRING<sup>3</sup> untersucht.

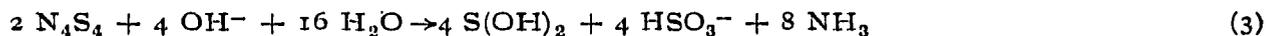
Für stark alkalische Lösungen gilt die Summengleichung:



Die Umsetzung in schwach alkalischer Lösung erfolgt nach:



Es wird angenommen, dass die Trithionatbildung über die Zwischenprodukte  $S(OH)_2$  und  $HSO_3^-$  führt:

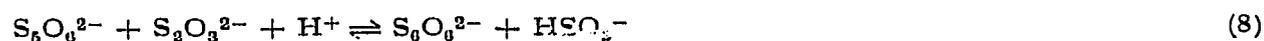
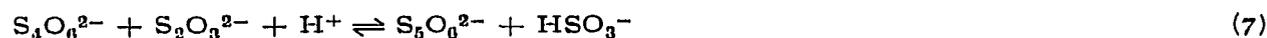
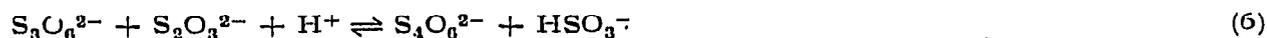


und dass sich ferner 2 Mol  $S(OH)_2$  nach



kondensieren können.

In stark alkalischer Lösung tritt der Vorgang (5) immer mehr in den Vordergrund, es wird nur noch Thiosulfat und Sulfit gefunden. Wird die Hydrolyse im sauren Gebiet durchgeführt, so entstehen aus Trithionat und Thiosulfat nach (6)–(8) Polythionate:



Bei der Hydrolyse im sauren Gebiet in Gegenwart von Sulfit findet sich in der Hauptsache Trithionat in der Reaktionslösung. Höhere Polythionate können nicht entstehen, da der grösste Teil der Sulfoxylsäure mit Sulfit zu Trithionat reagiert und nicht nach (5) zu Thiosulfat kondensiert. Ausserdem werden durch überschüssiges Sulfit die Gleichgewichte (6), (7) und (8) in Richtung zu den niederen Polythionaten

verschoben. In stark alkalischer Lösung wird neben Trithionat noch Thiosulfat und Sulfit gebildet.

Bei der Hydrolyse des  $N_4S_4$  in Anwesenheit von Thiosulfat tritt demgegenüber eine Verschiebung der Gleichgewichte (6), (7) und (8) zu höheren Polythionaten ein. Hinzu kommt, dass die primär entstehende Sulfoxylsäure mit Thiosulfat zu Pentathionat kondensieren kann.



Daher werden bei der Hydrolyse des Schwefelstickstoffes in Gegenwart von Thiosulfat im sauren Medium Trithionat, Tetrathionat und Pentathionat gefunden, wobei die Menge an Pentathionat im allgemeinen überwiegt.

### Versuchsdurchführung

Die genauen Versuchsbedingungen für die papierionophoretische Trennmethode und die  $R_B$ -Werte zur Ermittlung der Substanzen auf den Pherogrammen sind einer vorhergehenden Veröffentlichung<sup>2</sup> zu entnehmen.

Der mit  $^{35}S$  markierte Schwefelstickstoff wurde in Anlehnung an ein von GOEHRING<sup>4</sup> beschriebenes Verfahren dargestellt. Die Ausbeute betrug bei einem Ansatz von 550 mg  $S_2Cl_2$  + 38 mg  $^{35}S_2Cl_2$  ca. 100 mg  $N_4^{35}S_4$  d.h. 30%. Die Reinheitskontrolle erfolgte durch Elementaranalyse.

Element	N	S
bestimmt in %	30.7	69.7
berechnet in %	30.4	69.6

Die Hydrolyse des Schwefelstickstoffs wurde in Reagenzgläsern mit Schliffstopfen von 1 ml Inhalt durchgeführt. Es wurde jeweils etwa 1 mg  $N_4^{35}S_4$  eingewogen und 0.5 ml Lösungsmittelvolumen zugegeben, somit entstanden etwa 0.01 M Lösungen.

Da die Hydrolyse teilweise sehr langsam verläuft, muss zur Erzielung einer feineren Verteilung zu den einzelnen Proben 0.1 ml Benzol hinzugesetzt und mit einem Vibrator geschüttelt werden. Um den pH-Wert während der Hydrolyse möglichst konstant zu halten, werden verschiedene Pufferlösungen benutzt. Die Puffer umfassen den Bereich von pH 1.5 bis pH 13 (s. Tabelle I).

Die Zeiten bis zur Entnahme der Proben sind jeweils auf den Abb. angegeben.

TABELLE I

ZUR HYDROLYSE VERWENDETE PUFFERLÖSUNGEN

pH-Wert	Zusammensetzung
1.5	0.2 N $H_2SO_4$ + 0.1 M Glykokoll
3	0.2 N $H_2SO_4$ + 1 M Glykokoll
7	0.6 M $CH_3COONa$
11	48.9 ml 0.1 N NaOH + 51.1 ml 0.1 M Glykokoll
13	90.0 ml 0.1 N NaOH + 10 ml 0.1 M Glykokoll

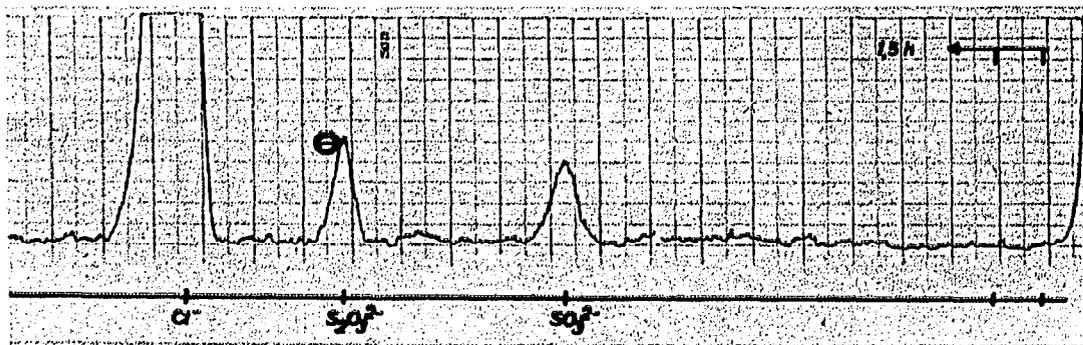


Fig. 1. Hydrolyse des  $N_4^{36}S_4$  bei pH 13, Papierionophorese pH 7.

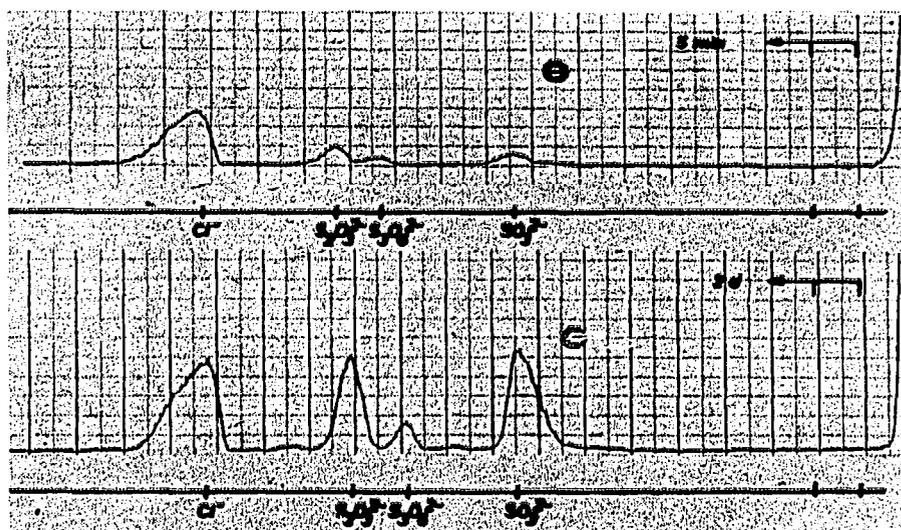


Fig. 2. Hydrolyse des  $N_4^{36}S_4$  bei pH 11, Papierionophorese pH 7.

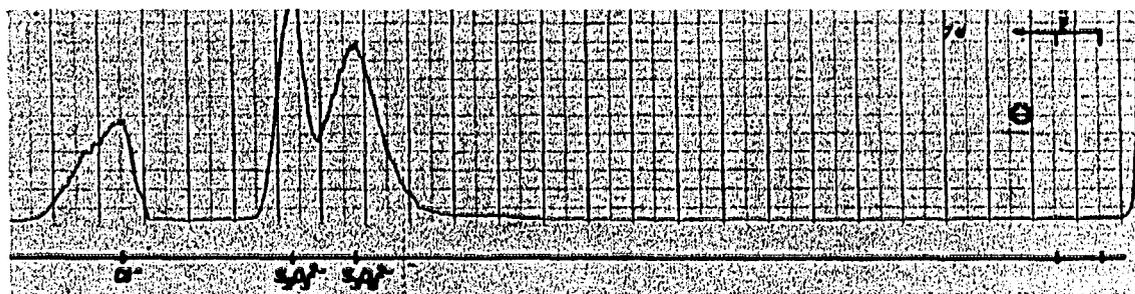


Fig. 3. Hydrolyse des  $N_4^{36}S_4$  bei pH 7, Papierionophorese pH 7.

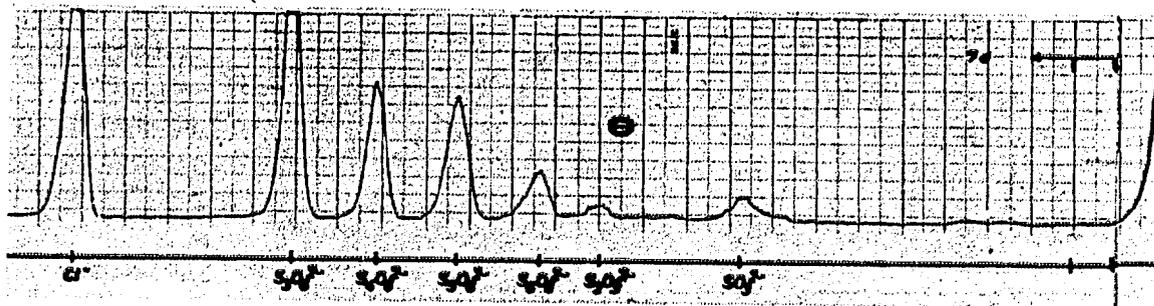


Fig. 4. Hydrolyse des  $N_4^{35}S_4$  bei pH 1.5, Papierionophorese pH 3.

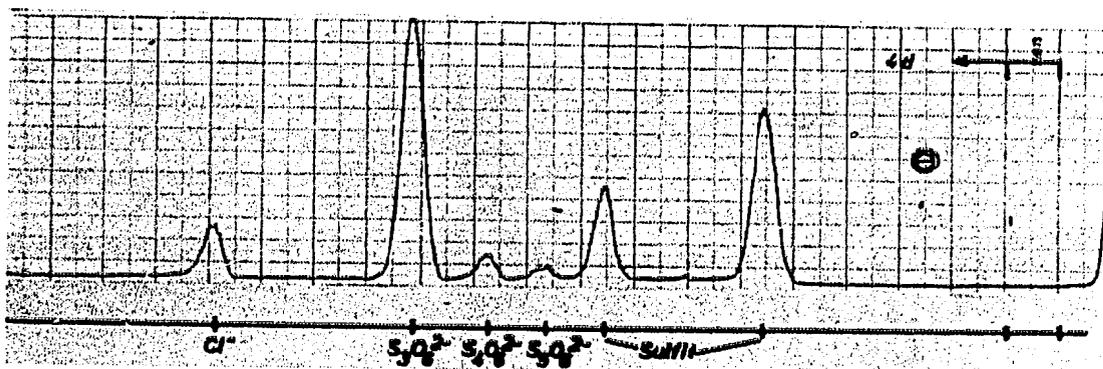


Fig. 5. Umsetzung von  $N_4^{35}S_4$  mit  $Na_2^{35}SO_3$  bei pH 3, Papierionophorese pH 3.

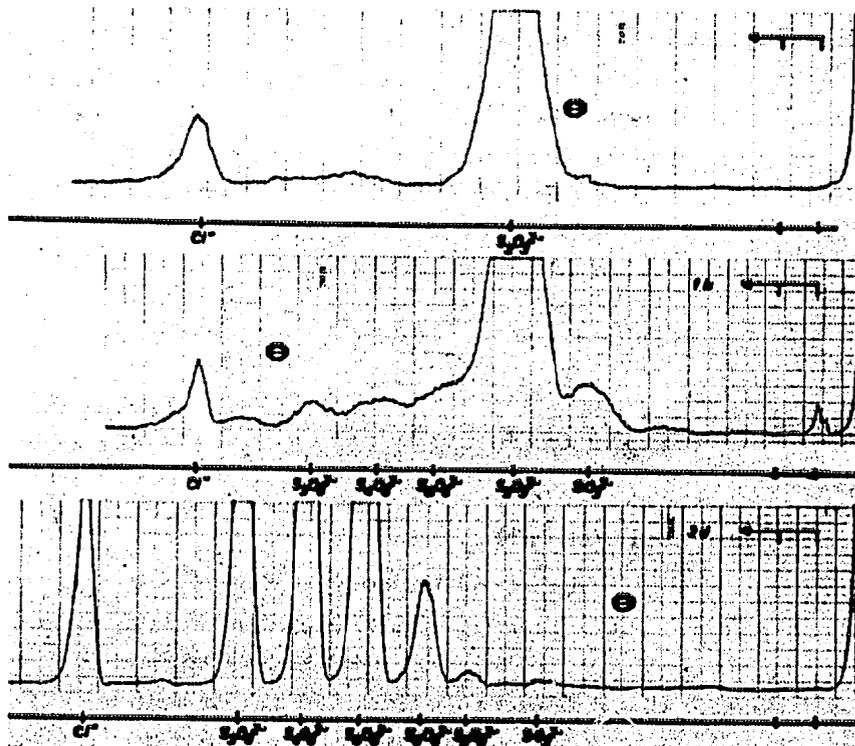


Fig. 6. Umsetzung von  $N_4^{35}S_4$  mit  $Na_2^{35}S_2O_3$  bei pH 1.5, Papierionophorese pH 3.

*Hydrolyse bei verschiedenen pH-Werten**Versuch 1. Hydrolyse bei pH 13*

*Ansatz:* 0.8 mg  $N_4^{35}S_4$  + 0.5 ml Pufferlösung pH 13 + 0.1 ml Benzol.

*Trennung:* Papierionophorese pH 7, Trenntemperatur  $0^\circ$ ; Trennzeit 1 h bei 3000–2000 V und 30 mA/Streifen.

Nach Gleichung (1) sind Thiosulfat und Sulfit in der Reaktionslösung vorhanden (Fig. 1).

*Versuch 2. Hydrolyse bei pH 11*

*Ansatz:* 0.9 mg  $N_4^{35}S_4$  + 0.5 ml Pufferlösung pH 11 + 0.1 ml Benzol.

*Trennung:* Papierionophorese pH 7, Trenntemperatur  $0^\circ$ ; Trennzeit 1 h bei 3000–2000 V und 30 mA/Streifen.

Die Hauptreaktionsprodukte der Hydrolyse bei pH 11 sind nach Gleichung (1) Thiosulfat und Sulfit. Zusätzlich liegt nach Gleichung (2) eine geringe Menge Trithionat vor. Fig. 2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Hydrolyse.

*Versuch 3. Hydrolyse bei pH 7*

*Ansatz:* 1.0 mg  $N_4^{35}S_4$  + 0.6 ml Pufferlösung pH 7 + 0.1 ml Benzol.

*Trennung:* Papierionophorese pH 7, Trenntemperatur  $0^\circ$ ; Trennzeit 1.5 h bei 3000–2000 V und 30 mA/Streifen.

Nach 7 Tagen Reaktionszeit sind nach Gleichung (2) Thiosulfat und Trithionat die Hydrolyseprodukte (Fig. 3).

*Versuch 4. Hydrolyse bei pH 1.5*

*Ansatz:* 1.3 mg  $N_4^{35}S_4$  + 0.6 ml Pufferlösung pH 1.5 + 0.1 ml Benzol.

*Trennung:* Papierionophorese pH 3, Trenntemperatur  $0^\circ$ ; Trennzeit 1.5 h bei 3000 V und 10 mA/Streifen.

Im Laufe einer Woche ist nach Gleichung (6)–(8) vorwiegend Trithionat neben Tetra-, Penta- und Hexathionat entstanden. Ausserdem sind noch Spuren von Thiosulfat und Sulfit auf der Aktivitätsverteilungskurve zu sehen (Fig. 4).

*Hydrolyse in Gegenwart von Sulfit bzw. Thiosulfat**Versuch 5. Umsetzung des  $N_4S_4$  mit Sulfit bei pH 3*

*Ansatz:* 0.7 mg  $Na_2^{35}SO_3$  + 0.9 mg  $N_4^{35}S_4$  + 0.5 ml Pufferlösung pH 3 + 0.1 ml Benzol.

*Trennung:* Papierionophorese pH 3, Trenntemperatur  $0^\circ$ ; Trennzeit 1.5 h bei 3000 V und 10 mA/Streifen

Nach Gleichung (4) entstehen in der Hauptsache Trithionat und nur noch in ganz geringen Mengen die höheren Polythionate (Fig. 5).

*Versuch 6. Reaktion des  $N_4S_4$  mit  $Na_2S_2O_3$  bei pH 1.5*

*Ansatz:* 0.8 mg  $Na_2^{35}S_2O_3$  + 1.0 mg  $N_4^{35}S_4$  + 0.5 ml Pufferlösung pH 1.5 + 0.1 ml Benzol.

*Trennung:* Papierionophorese pH 3, Trenntemperatur  $0^\circ$ ; Trennzeit 1.5 h bei 3000 V und 10 mA/Streifen.

Wie ein Vergleich mit Versuch 4 (Hydrolyse bei pH 1.5) zeigt, hat die Menge der höheren Polythionate erheblich zugenommen (Gl. (6)–(9)).

In Fig. 6 zeigt das obere Pherogramm das eingesetzte Thiosulfat, die beiden anderen die Zusammensetzung der Lösung nach zwei Stunden bzw. zwei Tagen Reaktionszeit.

### *Ergebnis*

Die Verfolgung der Hydrolyse des  $N_4S_4$  bei verschiedenen pH-Werten mit Hilfe der Hochspannungspapierionophorese unter Verwendung  $^{35}S$  markierter Ausgangsprodukte führt demnach zu Ergebnissen, die mit den mit klassischen Methoden erhaltenen übereinstimmen. Darüber hinaus gelingt es, den zeitlichen Ablauf der Reaktionen sichtbar zu machen.

### *Dank*

Für die Bereitstellung von Mitteln und Apparaten gilt unser Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung.

*Institut für Analytische Chemie und Radiochemie der Universität des Saarlandes, 6600 Saarbrücken, 15 (Deutschland)*

E. BLASIUS  
H. WAGNER

1 E. BLASIUS UND H. THIELE, *Z. Anal. Chem.*, 197 (1963) 347.

2 E. BLASIUS UND R. KRÄMER, *J. Chromatog.*, 20 (1965) 367.

3 M. GOEHRING, *Chem. Ber.*, 80 (1947) 110.

4 M. GOEHRING, *Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen*, Bd. 9, Scientia Chimica, Berlin, 1957, S. 145.

Eingegangen den 29. Juli 1966

*J. Chromatog.*, 26 (1967) 549–554