

HOCHSPANNUNGSPAPIERIONOPHORETISCHE TRENNUNG UND IDENTIFIZIERUNG ^{35}S UND ^{76}Se MARKIERTER SELENOPOLYTHIONATE

E. BLASIUS UND G. SCHÖNHARD

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin und Institut für Analytische Chemie und Radiochemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken (Deutschland)

(Eingegangen den 16. November 1966)

Zur Trennung der bei der Wackenroderschen Reaktion entstehenden Polythionate benutzten BLASIUS und Mitarbeiter^{1,2} die Hochspannungspapierionophorese.

Die Instabilität der höheren Selenopolythionate erschwerte bisher eine genaue Analyse dieser Verbindungen³, so dass die wenigen in der Literatur gemachten Angaben zum Teil stark veraltet sind und zum anderen sich oft widersprechen⁴⁻⁸.

In der vorliegenden Arbeit werden die bei Reaktion von seleniger Säure mit schwefeliger Säure entstehenden Selenopolythionate hochspannungspapierionophoretisch getrennt. Ein Verfahren zur Identifizierung der isolierten Produkte wird ausgearbeitet.

TRENNUNG DER SUBSTANZEN

Hinsichtlich der Trennmethode wird auf frühere Veröffentlichungen verwiesen^{1,2}.

Da die Selenopolythionate in sauren Lösungen beständiger sind als in alkalischen⁹, werden die in Tabelle I angeführten Puffer verwendet.

TABELLE I

<i>pH-Wert</i>	<i>Zusammensetzung</i>
1.5	0.1 M H_2SO_4 + 0.1 M Glykokoll
3	0.1 M H_2SO_4 + 1 M Glykokoll
4	0.4 M CH_3COONa + 0.6 M CH_3COOH
7	0.6 M CH_3COONa

Die Reihenfolge der Selenopolythionate auf den Pherogrammen ist in allen Puffern die gleiche:



Die R_B -Werte aller in Frage kommender Ionen bezogen auf $^{36}\text{Cl}^-$ sind als Mittelwerte vieler Einzelbestimmungen in Tabelle II zusammengefasst.

TABELLE II

	pH 1.5	pH 3	pH 4
SO ₄ ²⁻	0.75	0.81	0.75
S ₂ O ₃ ²⁻	—	0.53	—
SeO ₃ ²⁻	0.17	0.42	0.48
SeS ₂ O ₆ ²⁻	0.81	0.78	0.73
Se ₂ S ₂ O ₆ ²⁻	0.71	0.68	0.68
Se ₃ S ₂ O ₆ ²⁻	0.62	0.59	0.62
Se ₄ S ₂ O ₆ ²⁻	0.52	0.46	0.53
SeS ₄ O ₆ ²⁻	—	0.65	—

Der R_B -Wert des SeS₄O₆²⁻ wird aus der Reaktion von seleniger Säure mit Thiosulfat ermittelt.

Die Trennung der Selenopolythionate ist mit den angegebenen Puffern (mit Ausnahme von pH 7) ausgezeichnet. Bei pH 4, 3 und 1.5 kommt es zur Ausbildung scharfer Zonen.

Im Puffer pH 4 sind alle Selenopolythionate und SO₄²⁻ voneinander getrennt. Jedoch ist die infolge der hohen Ionenstärke auftretende Joulesche Wärme schwierig abzuführen. Eine unvollständige Trennung zwischen SeS₂O₆²⁻ und SO₄²⁻ wird bei pH 3 beobachtet. Bei pH 1.5 ist eine schlechte Trennung zwischen Se₂S₂O₆²⁻ und SO₄²⁻ zu verzeichnen. Da die SO₄²⁻-Zone innerhalb des Systems der Selenopolythionate liegt, wirkt sich diese bei den späteren Aktivitätsmessungen der Selenopolythionate nachteilig aus. Für die vorliegenden Versuche wird deshalb vorwiegend der Puffer pH 3 verwendet. Aus den geringen Wanderungsunterschieden der Selenopolythionate in den einzelnen Puffern ist zu schliessen, dass die Ladung der einzelnen Ionen identisch ist. Sie liegen vermutlich als Se_xS₂O₆²⁻ vor.

Zur Einschränkung von Sekundärreaktionen² ist die Zugabe von Formaldehyd (1 %) zur Pufferlösung günstig. Formaldehyd bildet mit SO₃²⁻, HSO₃⁻ und S₂O₅²⁻ stabile Anlagerungsprodukte und verhindert weitere Reaktionen mit diesen Ionen auf dem Papier. Die Sulfitgleichgewichte werden "eingefroren", was sich durch das Auftreten scharfer Doppelzonen anzeigt. Andernfalls ergibt Sulfit die zu erwartende steile Frontzone, die in einen langen Schwanz ausläuft.

IDENTIFIZIERUNG DER SELENOPOLYTHIONATE

Der Nachweis der getrennten Selenopolythionate durch chemische Reaktionen auf dem Papier bereitet häufig Schwierigkeiten. Die Reduktion mittels SnCl₂-Lösung und Nachweis des ausgeschiedenen Selen ist bei geringen Mengen zu unempfindlich. Verläuft der Nachweis auf dem Papier positiv, so können die ermittelten R_B -Werte zur Identifizierung herangezogen werden. Eindeutige Aussagen lassen sich jedoch nicht machen, da die R_B -Werte der Selenopolythionate analog den Polythionaten Schwankungen unterworfen sind. Deshalb ist eine neue Methode zur Identifizierung der Selenopolythionate auf dem Papier ausgearbeitet worden.

Für die mit ³⁵S und ⁷⁵Se doppelmarkierten Selenopolythionate wird experimentell ein Quotient ermittelt, in dem im Zähler die ϵ^- -Aktivität des ³⁵S und im Nenner die γ -Aktivität des ⁷⁵Se erscheint. Der für ein bekanntes Selenopolythionat z.B. SeS₂O₆²⁻ ermittelte Quotient, entspricht einem bestimmten Verhältnis von Schwefel- zu

Selenatomen im Molekül. Der Vergleich der ermittelten Quotienten unbekannter Selenopolythionate mit dem Quotienten des bekannten Selenopolythionats ergibt genaue Aussagen über deren Zusammensetzung.

Zur Messung der e^- - und γ -Aktivitäten muss die Lage der einzelnen Selenopolythionate auf dem Pherogramm bekannt sein. Hierzu wird die Fluoreszenzlöschung im U.V. herangezogen. Die Löschflecken werden markiert und anschliessend an diesen Stellen 1 cm breite Streifen aus dem Pherogramm herausgeschnitten. Diese Streifen werden über das Loch eines Präparateschiebers geklebt und die e^- -Aktivitäten mit Hilfe eines Endfensterzählrohres (FHZ 15) ausgewertet. Die γ -Aktivität wird nach Überführung des Papierstreifens in ein Reagenzglas im Bohrloch eines Szintillationszählers (FH 421/Z6) gemessen.

Während die Ermittlung der γ -Aktivität keinerlei Schwierigkeiten bereitet, können bei der e^- -Messung erhebliche Fehler auftreten. Es sind deshalb hier identische Bedingungen zu wählen. U.a. ist darauf zu achten, dass die Pherogramme in gleicher Zeit und bei konstanter Temperatur getrocknet werden und eine Konzentrierung des Puffers durch Abdecken der Puffertröge weitgehend vermieden wird. Eine auf den Pherogrammen zurückbleibende, unterschiedlich starke Salzkruste führt zu einer mehr oder minder starken Negatronen-Absorption. Bei längeren Reaktionszeiten sind die unterschiedlichen Halbwertszeiten des ^{35}S (87 d) und des ^{75}Se (127 d) zu berücksichtigen. Deshalb sind die erhaltenen Quotienten jeweils auf den Zeitpunkt der ersten Messung umzurechnen.

Die Überprüfung der Ergebnisse wird mit Hilfe des t -Testes¹⁰ durch Vergleich des Mittelwertes der Quotienten \bar{F} mit dem Sollwert u vorgenommen. Als statistische Prüfgrösse wird τ herangezogen:

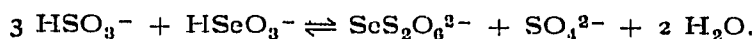
$$\tau = \frac{(\bar{F} - u)}{s} \sqrt{n}$$

Hierbei bedeuten S die Standardabweichung und n die Anzahl gemessener Proben. Zwischen Soll- und Mittelwert bei den einzelnen Quotienten ist kein Unterschied feststellbar, zumindest ist das Ergebnis statistisch gesichert.

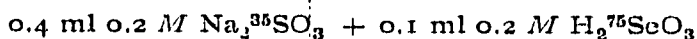
Liegt die Vergleichszone auf dem selben Streifen, so können auch Quotienten, die stärker vom Mittelwert abweichen, zur Auswertung herangezogen werden, da alle Abweichungen gleichsinnig sind.

REAKTION SCHWEFLIGE SÄURE-SELENIGE SÄURE

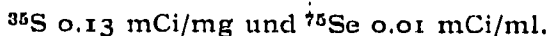
Die Reaktion der schwefligen Säure mit seleniger Säure wird in wässriger Lösung bei einem Überschuss an schwefliger Säure bzw. einem solchen an seleniger Säure untersucht. Als erstes Selenopolythionat kann immer $\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$ nachgewiesen werden, gemäss:



Als Beispiel für die Reaktionsfolge dient das Gemisch:



mit der spezifischen Aktivität:



Mit dem verwendeten Methandurchflusszähler FH 407 werden auf den folgenden Aktivitätsverteilungskurven nur die mit ^{35}S markierten Verbindungen erfasst, so dass $\text{H}_2^{75}\text{SeO}_3$ als γ -Strahler auf den Pherogrammen nicht in Erscheinung tritt.

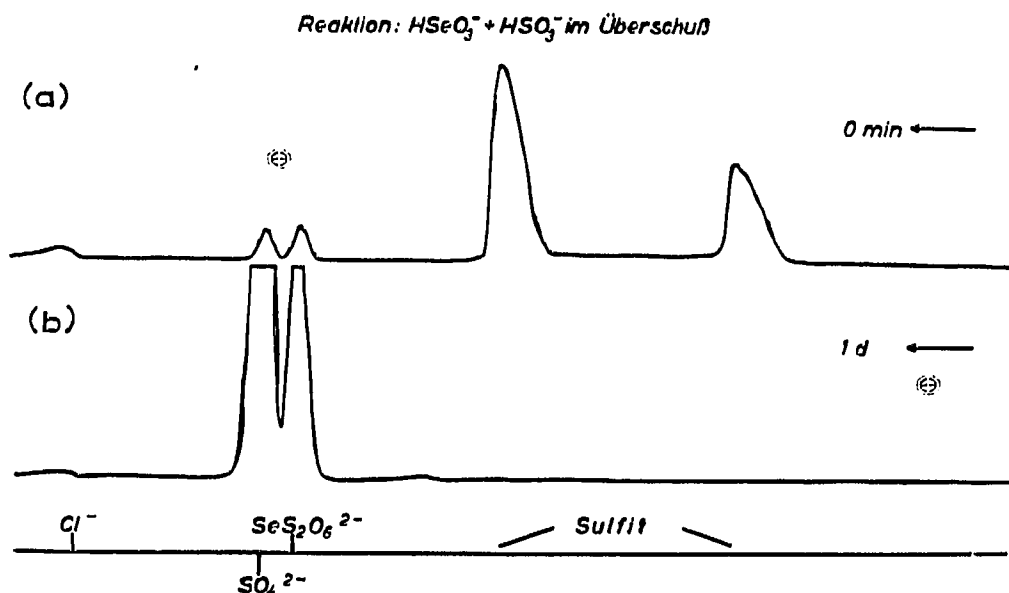


Fig. 1. Reaktion schweflige Säure–selenige Säure. Papierionophorese pH 3.

Fig. 1a gibt die Zusammensetzung zur Zeit "Null" wieder, d.h. bei Probenahme sofort nach dem Mischen der Lösungen. $\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$, SO_4^{2-} und die beiden Sulfitzonen sind deutlich zu erkennen. Nach 1 Tag (Fig. 1b) ist kein Sulfit mehr vorhanden. Das Reaktionsgemisch enthält jetzt nur noch $\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$, SO_4^{2-} und selenige Säure. Durch Reaktion des $\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$ mit seleniger Säure entsteht $\text{Se}_2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ (Fig. 2a). Nach 14 Tagen (Fig. 2b) wird $\text{Se}_3\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ gut sichtbar.

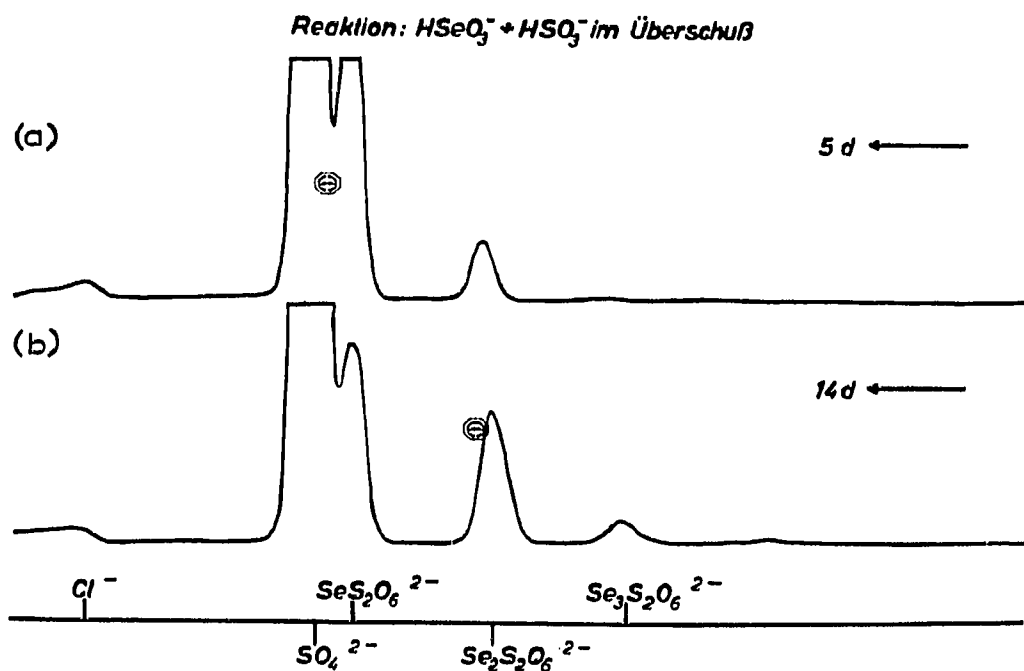
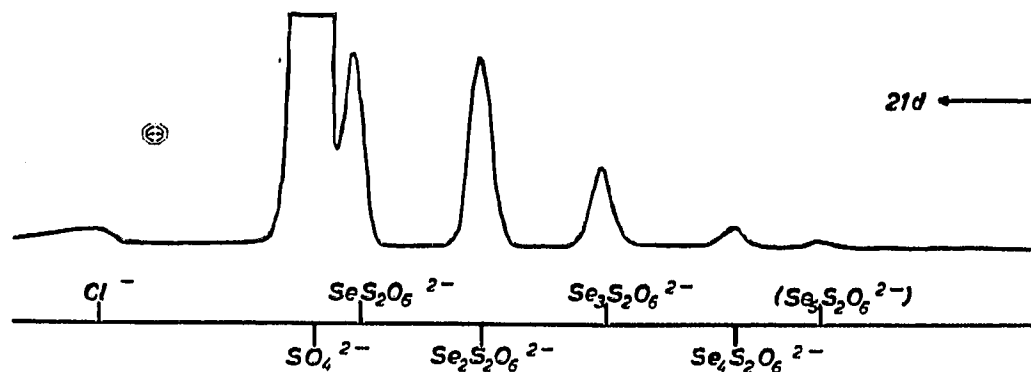


Fig. 2. Reaktion schweflige Säure–selenige Säure. Papierionophorese pH 3.

Nach 21 Tagen (Fig. 3) sind $\text{Se}_4\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ und $\text{Se}_5\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ zu erkennen, wobei letzteres nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.



Reaktion: $\text{HSeO}_3^- + \text{HSO}_3^-$ im Überschuss

Fig. 3. Reaktion schweflige Säure-selenige Säure. Papierionophorese pH 3.

Somit wird der schrittweise Aufbau der Selenopolythionate bei der Reaktion der schwefligen Säure mit seleniger Säure deutlich.

Die Angabe von SCHULZE⁴, dass sich bei einem Überschuss an seleniger Säure Diselenotrithionat bildet, wird nicht bestätigt.

Die Ergebnisse decken sich jedoch weitgehend mit denen von JANITSKII und Mitarbeitern¹¹. Jedoch sind die hier verwendeten Trenn- und Identifizierungsmethoden den bisher angewandten Methoden hinsichtlich Aufwand, Zeit und Empfindlichkeit weit überlegen.

AUSBLICK

Die ausgearbeiteten Trenn- und Bestimmungsmethoden gestatten die Untersuchung von Bildungsreaktionen und Reaktionen der Selenopolythionate untereinander. Somit ergibt sich die Möglichkeit, das bisher wenig bekannte Gebiet der Schwefel-Selen-Verbindungen systematisch zu ergründen. Zudem lassen sich mit den gleichen Methoden die noch weniger bearbeiteten Schwefel-Tellur-Verbindungen mit in die Untersuchung einbeziehen. Hierbei bieten sich ¹³²Te-markierte Verbindungen an.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der Hochspannungspapierionophorese unter Verwendung saurer Puffer werden die Selenopolythionate erfolgreich getrennt. Für die Bestimmung der getrennten Selenopolythionate wird eine neue Methode ausgearbeitet, die auf der Doppelmarkierung mit ³⁵S und ⁷⁵Se beruht.

Bei Verfolgung der Reaktion von schwefliger mit seleniger Säure können auf den Pherogrammen zeitlich nacheinander $\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{Se}_2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{Se}_3\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ und $\text{Se}_4\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ nachgewiesen werden.

Für die angegebenen Selenopolythionate und $\text{SeS}_4\text{O}_6^{2-}$ werden die R_B -Werte bezogen auf ³⁶Cl⁻ für Puffer von pH 4, 3 und 1.5 ermittelt.

SUMMARY

Selenopolythionates were successfully separated, by means of high-voltage paper ionophoresis, in an acid buffer medium. A new method, based on a double labelling technique with ^{35}S and ^{75}Se , was worked out for the estimation of the separated selenopolythionates.

If the reaction between sulphurous and selenious acid is followed by running pherograms at various time intervals, $\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{Se}_2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{Se}_3\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ and $\text{Se}_4\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ can be detected successively.

The R_B values, with respect to $^{36}\text{Cl}^-$, of the above mentioned selenopolythionates and $\text{SeS}_4\text{O}_6^{2-}$ were determined in buffers of pH 4, 3, and 1.5.

LITERATUR

- 1 E. BLASIUS UND H. THIELE, *Z. Anal. Chem.*, 197 (1963) 347.
- 2 E. BLASIUS UND R. KRÄMER, *J. Chromatog.*, 20 (1965) 367.
- 3 J. JANITSKII, V. ZELIONKAITE UND E. I. PATSAUSKAS, *Zh. Neorgan. Khim.*, 2 (1957) 1341.
- 4 H. SCHULZE, *J. Prakt. Chem.*, 32 (1885) 690.
- 5 F. FOERSTER, F. LANGE, O. DROSSBACH UND W. SEIDEL, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 128 (1923) 245.
- 6 F. FOERSTER UND E. HAUFE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 177 (1929) 17.
- 7 A. K. BABKO UND T. T. MITJUREWA, *Ukr. Khim. Zh.*, 23 (1957) 523.
- 8 J. JANITSKII UND V. ZELIONKAITE, *Zh. Neorgan. Khim.*, 3 (1958) 1755.
- 9 J. JANITSKII UND V. ZELIONKAITE, *Lietuvos TSR Mokslu Akad. Darbai, Ser. B*, 1959 (4) 79.
- 10 G. GOTTSCHALK, *Statistik in der quantitativen chemischen Analyse*, Enke, Stuttgart, 1962.
- 11 V. ZELIONKAITE, J. JANITSKII UND D. KUDARAUSKIENE, *Lietuvos TSR Mokslu Akad. Darbai, Ser. B*, 1964 (1) 103.

J. Chromatog., 28 (1967) 385-390