

DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG ORGANISCHER SULFOXIDE UND DINITROTHIOÄTHER. EINIGE BEMERKUNGEN ZUR REPRODUZIERBARKEIT UND ZUM STRUKTUREINFLUSS

I. MITT. EINFLUSS DER RELATIVEN FEUCHTE

H. W. PRINZLER UND H. TAUCHMANN

Technische Hochschule für Chemie "Carl Schorlemmer", Institut für Petrochemie, Leuna-Merseburg, 42 Merseburg (D.D.R.)

(Eingegangen den 5. September 1966)

Thioäther lassen sich aus nativen Kohlenwasserstoffgemischen durch selektive Oxydation zu ihren Sulfoxiden und anschließende Chromatographie leicht abtrennen, wobei die hohen Polaritätsunterschiede zwischen Kohlenwasserstoffen und Sulfoxiden die Trennung begünstigen¹⁻³. Zur weiteren Untersuchung der resultierenden Sulfoxidgemische fanden wir die Dünnschichtchromatographie (DC) als gut brauchbar. Gleichzeitig erschien uns diese Stoffklasse zum Studium der Einflussfaktoren in der DC als besonders geeignet, umfasst doch die homologe Reihe der Alkylsulfoxide sowohl hydrophile als auch mehr oder weniger hydrophobe Verbindungstypen.

ZUR REPRODUZIERBARKEIT IN DER DC

In der DC gut reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, ist problematisch. Das aus der grossen Anwendungsbreite der DC resultierende Interesse an grundsätzlichen Studien findet sich in zahlreichen Arbeiten bestätigt^{5-18,25,35}.

Die Einflussfaktoren lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

(a) Faktoren, die nur eine anteilige Verschiebung des R_F -Wertes bedingen, das Trennbild also nicht verändern.

(b) Faktoren, die das Trennverhalten der Substanzen beeinflussen.

Zur ersten Gruppe gehören die den Fließmitteldurchsatz verändernden Parameter wie Schichtdicke, Temperatur (bei gleicher relativer Feuchte)^{13,14} und auch die Chromatographie-Technik, sofern hierbei das reduzierte Fließmittelprofil⁴ auf der Platte gleichbleibt und auch die Aktivität der Schicht nicht verändert wird.

Der Einfluss dieser Faktoren lässt sich dadurch eliminieren, indem man die R_F -Werte auf eine Standard-Substanz bezieht (R_{St} -Wert). Hierbei wird vorausgesetzt, dass sich, beispielsweise bei unterschiedlicher Chromatographie-Technik, die mittleren Wanderungsgeschwindigkeiten der Substanzen um den gleichen Faktor ändern.

Zur zweiten Gruppe gehören alle die Struktur des Adsorbens verändernden Faktoren (Art der Herstellung des Gels, thermische Behandlung, Deaktivierung mit mehr oder minder polaren Stoffen u.a.) sowie Unstetigkeiten im reduzierten Fließmittelprofil, die z.B. durch unterschiedliche Sättigung hervorgerufen werden können.

Weichen die relativen Änderungen der R_F -Werte nicht stark von der Norm ab,

so kann man oft dadurch reproduzierbare Ergebnisse erreichen, indem man die Retentionswerte auf zwei Substanzen bezieht²⁷ (Tabelle II).

Für die meisten Trennaufgaben — insbesondere bei Verwendung mehrkomponentiger Fließmittelgemische — wird es indes unumgänglich sein, die DC unter "kontrollierten" Bedingungen durchzuführen³⁶. GEISS UND SCHLITT schlugen kürzlich eine Klimakammer unter Verwendung mehrerer Salztröge vor¹⁴, Variationen der S-Kammer beschreiben DAVIES²¹, JÄNCHEN²², WASICKY²³ und SACHS UND SZEREDAY²⁴.

OBERFLÄCHENBESCHAFFENHEIT VON Al_2O_3 IN ABHÄNGIGKEIT VOM RELATIVEN WASSERDAMPFDROCK

Obwohl Oberfläche und Porengrösse und damit auch die Menge des adsorbierten Wassers stark vom Herstellungsprozess des Al_2O_3 abhängig sind, kann man doch — wie vor allem GLEMSER UND RIECK²⁹, CORNELIUS *et al.*³⁰, DE BOER *et al.*^{31, 32}, JUHASZ³³ und PERI³⁴ zeigen konnten — in Abhängigkeit von der relativen Feuchte (r.F.) typische Oberflächenstrukturen antreffen.

So sollen bis zu einer r.F. von etwa 15 % die aktivsten Zentren abgesättigt, d.h., die Monoschicht ausgebildet sein, während > 60 % r.F. Kapillarkondensation eintritt.

Für die Desorptionsenergien des adsorbierten Wassers^{30, 33} lassen sich ähnliche Bereiche erkennen. Im Bereich mittlerer relativer Dampfdrücke verlaufen die Adsorptions-Potentialkurven waagrecht.

Wir haben an dem von uns verwendeten Al_2O_3 -D (Greiz-Dölau, D.D.R.) Wasserdampf-Isothermen aufgenommen (Fig. 1), wobei der im Al_2O_3 -D enthaltene Gips (15 %) durch einstündiges Erhitzen auf 480° in die nichthygroskopische Form (CaSO_4 II) umgewandelt wurde³⁷.

Die vorklimatisierten Proben wurden bis zur Einstellung des Gleichgewichts

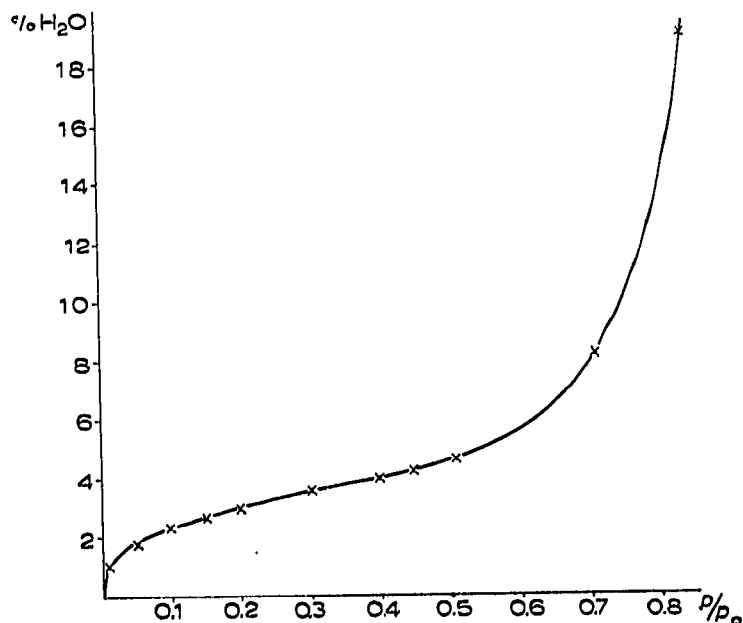


Fig. 1. Wasserdampf-Adsorptionsisotherme (20°) auf Al_2O_3 -D.

entsprechenden H_2O -Dampfdrücken (erzeugt über Schwefelsäure bestimmter Konzentration bzw. für $p/p_0 > 0.5$ über Salzlösungen) ausgesetzt und die jeweilige Gewichtszunahme pro Gramm Trockengewicht (einstündiges Erhitzen der Proben auf 120°) bestimmt.

Die Wasserdesorption über 120° war sehr gering, wie thermogravimetrisch aufgenommene Isobaren zeigten.

Im Bereich zwischen 10 und 50 % r.F. ist der lineare Verlauf der Isotherme, ebenso die geringe Zunahme der Menge des adsorbierten Wassers bemerkenswert. Hier würde nur ein geringer Einfluss auf das chromatographische Verhalten zu erwarten sein.

Wir haben mittels der BET-Gleichung aus der Isotherme bei 20° , die dem Typ II nach der Klassifikation von BRUNAUER, DEMING u.a.³⁸ entspricht, die Oberflächen- daten bestimmt. Die graphische Lösung (Fig. 2) ergab folgende Werte:

$$c = 59.5 \quad x_m = 26.5 \text{ mg } H_2O/g \text{ Adsorbens}$$

$$= 95.7 \text{ m}^2/g \text{ (1 Molekül } H_2O \cong 10.8 \text{ \AA}^2)$$

Demnach wäre also bei etwa 14 % r.F. die Monoschicht vollständig aufgebaut.

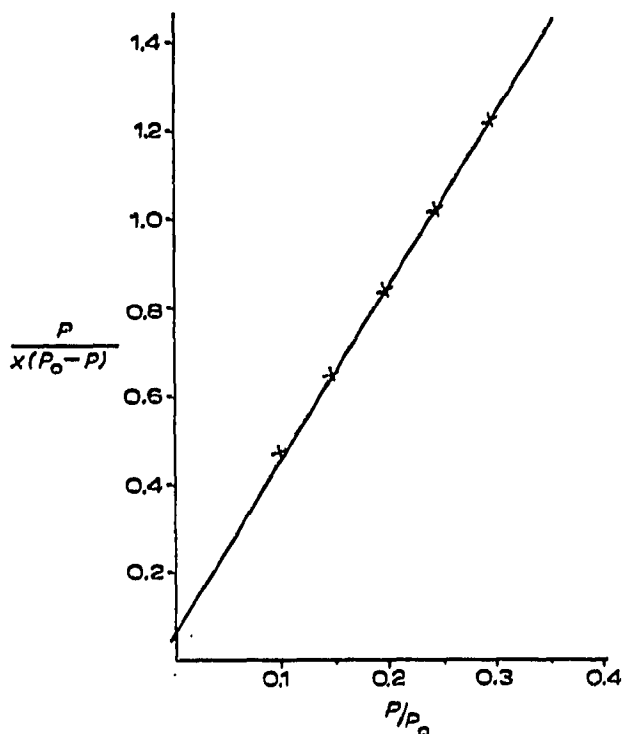


Fig. 2. Ermittlung von c und x_m nach der BET-Gleichung.

CHROMATOGRAPHISCHES VERHALTEN DER SULFOXIDE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER RELATIVEN FEUCHTE

Noch bedeutungsvoller als in der Papierchromatographie^{26, 28} ist der Einfluss der Feuchtigkeit in der DC für adsorptionschromatographische Trennungen, wie neben PITRA *et al.*¹⁷, MATSUSHIKA¹⁹ und KURTSCHENINOWA²⁰ vor allem GEISS UND SCHLITT^{13, 14} sowie DALLAS¹⁸ feststellen konnten.

Wir untersuchten den Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die dünn-schichtchromatographische Trennung der Sulfoxide bei Verwendung eines Fließmittelgemisches und Al_2O_3 als stationäre Phase. Ferner ermittelten wir die Abhängigkeit der Fließmittelentmischung vom Wassergehalt des Al_2O_3 .

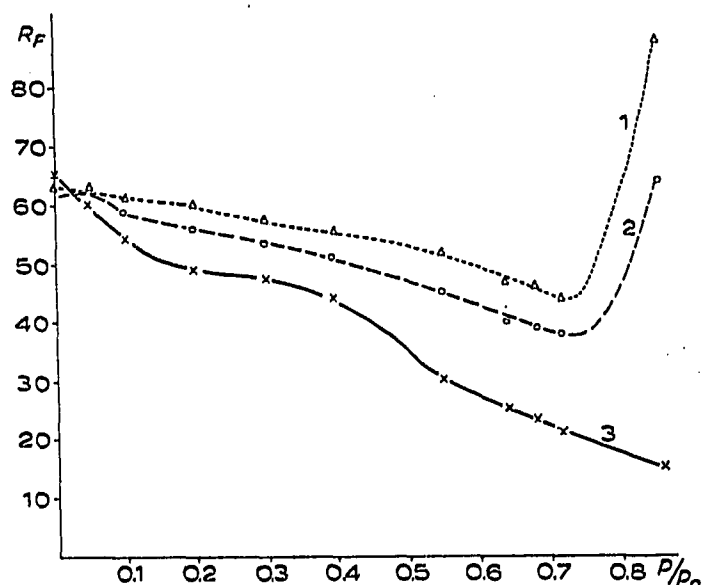


Fig. 3. Abhängigkeit der Retentionswerte der Sulfoxide von der r.F. Stationäre Phase: Al_2O_3 -D; mobile Phase: Benzol-Methanol (9:1). 1 = Dioktylsulfoxid; 2 = Dibutylsulfoxid; 3 = Dimethylsulfoxid.

Die niederen Glieder der homologen Reihe der Sulfoxide lassen sich auf "aktivem" Al_2O_3 -D mit Benzol-Methanol (Vol. Verh. 9:1) trennen. Aus Fig. 3 geht hervor, dass die R_F -Werte* mit steigender r.F. sinken, das Adsorbens also scheinbar aktiver wird und erst bei relativen Dampfdrücken > 0.7 wieder ansteigen, allerdings nur für die hydrophoberen Sulfoxide. Zwischen 1 und 5% r.F. tritt keine Trennung ein, während von 20 bis 60% r.F. die R_F -Wert-Änderungen im Verhältnis zu anderen Bereichen gering sind; die R_{St} -Werte (bezogen auf Dioktylsulfoxid) sind nur annähernd konstant (Tabelle I).

Errechnet man unter Annahme der empirischen Beziehung²⁷

$$R_F^0 = aR_F + b$$

die Standard- R_F -Werte (R_F^0) für $p/p_0 = 0.4$, so ergibt sich sogar zwischen 20 und 68% r.F. eine hinreichende Konstanz (Tabelle II); a und b sind Konstanten, jedoch abhängig von der relativen Feuchte und anderen Chromatographie-Bedingungen.)

DISKUSSION

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, einen für die Dünnschichtchromatographie günstigen Bereich der relativen Feuchte zu finden. GEISS und Mitarbeiter¹³ geben für Polyphenylgemische als solchen 28–50% r.F. an (reproduzierbares Plateau). An Hand

* Die R_F -Werte (üblicher R_F -Wert $\times 100$) wurden bewusst auf die α -Front bezogen; obzwar eine Entmischung des Elutionsmittels (nicht sichtbar!) eintritt.

TABELLE I

RETENTIONSWERTE VON SULFOXIDEN AUF Al_2O_3
(Mobile Phase: Benzol-Methanol (9:1), S-Ka)

Relative Feuchte	20	30	40	55	68	20	30	40	55	68
Sulfoxid	R_F -Werte* (± 1.5)					R_{St} -Werte				
Dimethyl-	49	47	44	30	25	81,5	81	81,5	55,5	53
Dibutyl-	56	53,5	51	45	40	93	92,5	94,5	86,5	85
Dioktyl-	60	58	54	52	47	100	100	100	100	100
Thiacyclopentyl-	51	49	46,5	35	29	85	84,5	86	67,5	61,5

* Üblicher R_F -Wert $\times 100$.

TABELLE II

STANDARD-RETENTIONSWERTE (R_F^0) VON SULFOXIDEN
(Bezogen auf 40 % r.F.)

Relative Feuchte	20	30	40	55	68
Sulfoxid					
Dibutyl-	50,4	49,8	51*	50,8	50,8
Thiacyclopentyl-	45,8	45,8	46,5*	46,3	45,8
a	0,9091	0,9091	1,0	0,4545	0,4545
b	-0,546	1,272	0	30,365	32,638

* Bei 40 % r.F. gemessene Werte $\times 100$.

$$a = \frac{(R_F^0)_A - (R_F^0)_B}{(R_F)_A - (R_F)_B}$$

$$b = (R_F^0)_A - a(R_F)_A$$

A = Dioktylsulfoxid; B = Dimethylsulfoxid.
 R_F bei der entspr. r.F. gemessenen Werte $\times 100$.

dünnschichtchromatographischer Trennungen eines Farbstoffgemisches¹⁴ weisen sie jedoch später nach, dass ein Niveau, innerhalb dessen adsorptionschromatographisch erhaltene R_F -Werte konstant sind, nicht existiert, sondern dass die R_F -Werte eindeutig von der Oberflächenbeschaffenheit des Adsorbens abhängen. In der LEAC kommt dies in der Abhängigkeit der Aktivitätsparameter vom Hydratationsgrad ebenfalls zum Ausdruck²⁰.

Dennoch existieren Bereiche der r.F. — vor allem bei Aluminiumoxiden mit kleiner Oberfläche — in deren Grenzen sich die R_F -Werte nur wenig verändern; zumeist erfolgt eine annähernde Parallelverschiebung (z.B. für die Sulfoxide zwischen 20–40 bzw. 68 oder für das von GEISS u. Mitarb. untersuchte Farbstoffgemisch zwischen 38 und 63 % r.F.). PITRA *et al.*¹⁷ gibt für Silicagel als günstigen Arbeitsbereich einen 10–20 %igen Wassergehalt des Adsorbens an.

Man kann nun für diesen Bereich, wie es Tabellen I und II zeigt, durch Verwendung von ein oder zwei Substanzen des jeweiligen Stoffgemisches als Bezugssubstanzen

die Einflussfaktoren rechnerisch weitestgehend eliminieren. Dieser für die Reproduzierbarkeit günstige, nicht notwendigerweise für die Trennung optimale Bereich dürfte immer innerhalb der geringsten Neigung der Wasser-Adsorptionsisotherme liegen.

Trotzdem erklärt auch der Verlauf dieser Isotherme das chromatographische Verhalten der Sulfoxide nicht vollständig. So müsste ausserhalb des linearen Teils der Isotherme ($0.55 < p/p_0 < 0.14$) eine extreme Veränderung der R_F -Werte erfolgen (Aufbau der monomolekularen Schicht sowie Einsetzen der Kapillarkondensation). Diese Veränderungen erfolgen nur bei dem zwischen 0–5 und $> 70\%$ r.F. vorklimatisierten Adsorbens.

Bedenkt man, dass am Aufbau der stationären Phase auch das Fließmittel beteiligt ist, so wird verständlich, dass die Grenzen dieser fast linearen Änderung des Adsorptionsvermögens (bzw. des Phasenverhältnisses der Benzol–Methanol-Mischung) durchaus verschoben sein können.

So gibt das wasserreiche Al_2O_3 sowohl an die mobile Phase Wasser ab (wie aus der Literatur^{40, 41} bekannt und wir an der Säule nachweisen konnten) als auch durch Benzoladsorption an den Gasraum, wie GEISS¹⁴ in einem anderen Beispiel feststellen konnte.

Die von uns an klimatisierter Al_2O_3 -Säule beobachtete Entmischung des Benzol–Methanol-Gemisches (Fig. 4) erklärt recht eindeutig das Absinken der R_F -Werte mit steigendem Wassergehalt des Adsorbens. Die Fließmittelprofile der Säule und der Platte sind sicher nicht identisch, dennoch dürften sich beide bei Änderung eines Parameters analog verändern. Die Desorption des Sulfoxide durch Benzol ist minimal, so dass diese praktisch erst mit dem Durchbruch des Methanols wandern (Fig. 5). Je schneller die Methanolkonzentration zunimmt (Anstieg der Durchbruchkurven vergrössert sich), desto kleiner wird die Differenz der R_F -Werte zwischen den Sulfoxiden mit unterschiedlichem Adsorptionsvermögen.

Zwischen 0 und 5 % r.F. bricht die dünnenschichtchromatographische Trennung restlos zusammen (Inversion!), obwohl auch bei aktivem Adsorbens eine Entmischung (Gradient zwar sehr steil) auf der Säule stattfindet.

Hier dürfte in der Sandwichkammer (S-Ka) über die Gasphase eine Deaktivie-

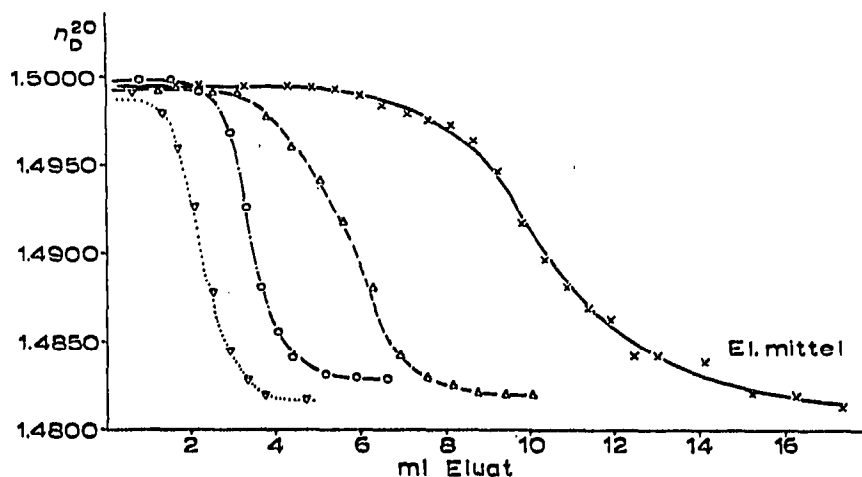


Fig. 4. Entmischungsverlauf eines Benzol–Methanol-Gemisches (9:1) an Al_2O_3 -D, das bei verschiedenen Partialdampfdrücken hydratisiert wurde. $p/p_0 = 0.79$ (—); 0.40 (---); 0.10 (-·-·); 0.0 (····).

zung des Adsorbens mit Methanoldämpfen eingetreten sein. Aus gaschromatographischen Untersuchungen des Kammervolumens (S-Ka) ging hervor, dass die Methanolkonzentration über der aktiven freien Schicht des Adsorbens ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-D}$) während der Elution mit einem Benzol-Methanol-Gemisch (9:1) praktisch gleich 0 ist. (Hiermit ist bewiesen, dass die übliche S-Kammer ungesättigt ist.) Das bedeutet, dass in S-Kammern die Diffusionsgeschwindigkeit der Elutionsmittelmoleküle in den Gasraum für die auf der noch freien Schicht des Adsorbens adsorbierten Menge entscheidend ist.

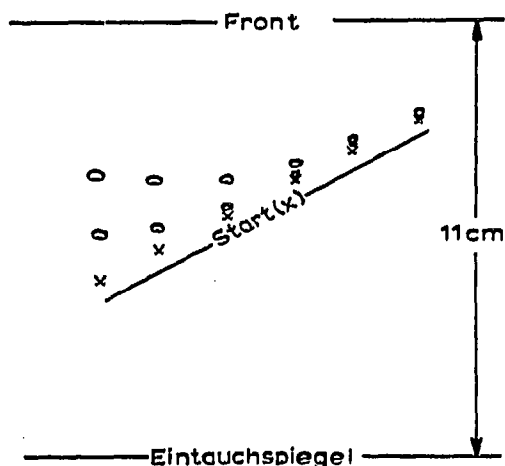


Fig. 5. Wanderungstendenzen der Sulfoxide entsprechend dem Fließmittelprofil auf der DC-Platte. Obere Reihe: Dioktylsulfoxid; untere Reihe: Dimethylsulfoxid. Stationäre Phase: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-D}$, 40% r.F.; mobile Phase: Benzol-Methanol (9:1).

Die Diffusionsgeschwindigkeit ist bei niedrigen Methanolkonzentrationen unabhängig von derselben im Gasraum. Die Konzentrationsänderung betrug in unserem Fall (Fig. 6) durchschnittlich $2 \cdot 10^{-2}$ mg/ml·min. Daraus errechnete sich unter Berücksichtigung des Kammervolumens und der mittleren Laufzeit eines Chromatogramms die vom trockenen Adsorbens adsorbierte Methanolvmenge zu mindestens 0.5%. Diese Menge macht einen beträchtlichen Teil der Kapazität der Monoschicht aus und scheint auszureichen, einer Entmischung des Benzol-Methanolgemisches so-

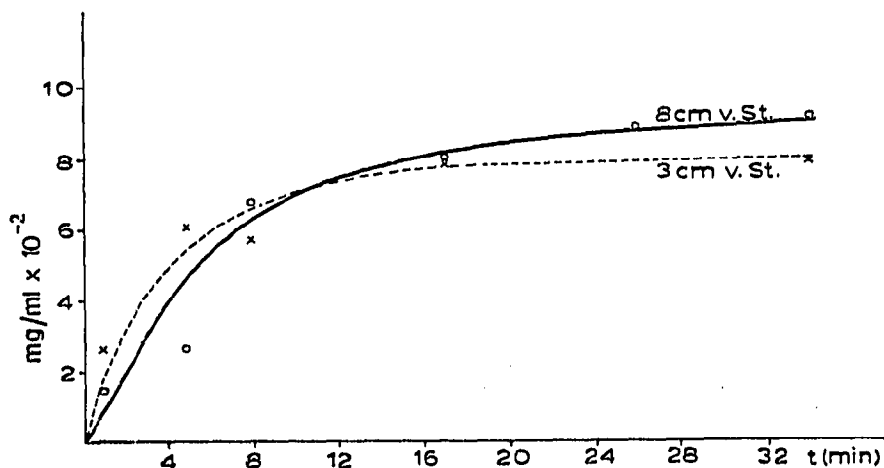


Fig. 6. Methanolkonzentration der S-Ka (ohne Adsorbens) in Abhängigkeit von der Zeit und dem Abstand vom übl. Start.

weit entgegenzuwirken, dass sich die unterschiedlichen Polarisierbarkeiten der Sulfoxide nicht mehr bemerkbar machen können.

Demzufolge erscheint uns fraglich, inwieweit es sinnvoll ist, aktivierte Adsorbentien bei Elution mit einem Fließmittelgemisch, das eine leicht flüchtige polare Komponente enthält, einzusetzen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die dünn-schichtchromatographisch erhaltenen R_F -Werte der adsorptiv an Al_2O_3 getrennten Sulfoxide hängen ebenso wie die Entmischung des Elutionsmittels beträchtlich vom Hydratisierungsgrad des Adsorbens ab. Dennoch existieren Bereiche, innerhalb derselben man auf recht einfache Weise Retentionswerte von annähernder Konstanz (bezogen auf eine bestimmte r.F.) errechnen kann. Wie die Adsorptionsisotherme und die hieraus mittels der BET-Beziehung errechneten Oberflächen zeigen, liegt der für die Reproduzierbarkeit günstige Bereich im Gebiet der geringsten Neigung der Adsorptionsisotherme. Der Verlauf der Isotherme erklärt das chromatographische Verhalten der Sulfoxide in Abhängigkeit von der relativen Feuchte nicht vollständig; Fließmittelentmischung und Veränderung der stationären Phase durch Fließmitteldämpfe müssen berücksichtigt werden.

SUMMARY

The R_F values of sulphoxides, obtained by thin-layer adsorption chromatography on Al_2O_3 , as well as the composition of the eluting solvent depend to a great extent on the degree of hydration of the adsorbent. There are, however, ranges within which it is possible to calculate in a very simple manner retention values that are approximately constant (with reference to a certain relative humidity). It is clear from the adsorption isotherms and the areas calculated therefrom by means of the BET equation, that the range favourable for reproducibility lies in the region where the adsorption isotherm has the least slope. The shape of the isotherm does not completely explain the chromatography behaviour of the sulphoxides as regards dependence on the relative humidity; alterations in the composition of the eluting solvent and variation of the stationary phase due to vapours of the solvent should also be considered.

LITERATUR

- 1 E. N. KARAULOWA UND D. G. GALPERN, *Metody analiza organitscheskich sojedinenii nefti, ich smesjej i proiswodnych*, Akad. Nauk SSSR, Moskau, 1960, S. 101–106.
- 2 E. N. KARAULOWA, G. D. HALPERN UND W. A. SMIRNOW, *Tetrahedron*, 18 (1962) 1115.
- 3 INDER JIT, *Dissertation*, Technische Hochschule für Chemie "Carl Schorlemmer", Leuna-Merseburg, Merseburg, 1965.
- 4 E. STAHL, *Dünnschicht-Chromatographie*, Springer, Berlin, 1962, S. 109.
- 5 H. G. BUNGENBERG DE JONG UND J. T. HOOGVEEN, *Proc., Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap., Ser. B*, 64 (1961) 18, 167, 183.
- 6 L. R. SNYDER, *J. Chromatog.*, 16 (1964) 55.
- 7 L. S. BARK, R. J. T. GRAHAM UND D. McCORMICK, *Talanta*, 12 (1965) 122.
- 8 M. BRENNER, A. NIEDERWIESER, G. PATAKI UND A. FAHMY, *Experientia*, 18 (1962) 101.
- 9 G. PATAKI UND M. KELLER, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 1054.
- 10 G. PATAKI UND J. KELEMEN, *J. Chromatog.*, 11 (1963) 50.
- 11 J. KELEMEN UND G. PATAKI, *Z. Anal. Chem.*, 195 (1963) 81.

- 12 G. PATAKI, *Helv. Chim. Acta*, 47 (1964) 784.
- 13 F. GEISS, H. SCHLITT, F. J. RITTER UND W. M. WEIMAR, *J. Chromatog.*, 12 (1963) 469.
- 14 F. GEISS, H. SCHLITT UND F. KLOSE, *Z. Anal. Chem.*, 213 (1965) 321, 331.
- 15 G. C. HONEGGER, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 1730, 1772.
- 16 J. P. GAREL, *Bull. Soc. Chim. France*, (1964) 653.
- 17 J. PITRA, J. REICHELT UND Z. CEKAN, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 28 (1963) 3072.
- 18 M. S. J. DALLAS, *J. Chromatog.*, 17 (1965) 267.
- 19 H. MATSUSHITA, Y. SUZUKI UND H. SAKABE, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36 (1963) 1371.
- 20 N. K. KURTSCHENINOWA, L. CH. WINOGRADOW UND R. A. SSALOWA, *Zavodsk. Lab.*, 30 (1964) 1076.
- 21 B. H. DAVIES, *J. Chromatog.*, 10 (1963) 518.
- 22 D. JÄNCHEN, *J. Chromatog.*, 14 (1964) 261.
- 23 R. WASICKY, *Naturwiss.*, 50 (1963) 569.
- 24 L. SACHS UND Z. SZEREDAY, *J. Chromatog.*, 18 (1965) 170.
- 25 E. PORGES UND A. PORGESOVA, *Chem. Zvesti*, 19 (1965) 497.
- 26 A. J. TOMISEK UND P. W. ALLAN, *J. Chromatog.*, 14 (1964) 232.
- 27 D. S. GALANOS UND V. M. KAPOULAS, *J. Chromatog.*, 13 (1964) 128.
- 28 G. ACKERMANN UND J. MICHAL, *Talanta*, 11 (1964) 451.
- 29 O. GLEMSEK UND G. RIECK, *Angew. Chem.*, 68 (1956) 182.
- 30 E. B. CORNELIUS, T. H. MILLIKEN, G. A. MILLIS UND G. A. OBLAD, *J. Phys. Chem.*, 59 (1955) 809.
- 31 J. H. DE BOER, *Angew. Chem.*, 70 (1958) 383.
- 32 J. H. DE BOER, J. M. H. FORTUIN, B. C. LIPPENS UND W. J. MEIJS, *J. Catalysis*, 2 (1963) 1.
- 33 Z. JUHASZ, *Földt. Közl.*, 93, *Sonderheft Tonminerale* (1963) 132.
- 34 J. B. PERI, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 211, 220.
- 35 A. NIEDERWIESER UND M. BRENNER, *Experientia*, 21 (1965) 50, 105.
- 36 H. T. BADINGS, *J. Chromatog.*, 14 (1964) 265.
- 37 *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie*, 8 Aufl., 28 (Teil B, Lief. 3), 1961, S. 684.
- 38 S. BRUNAUER, L. S. DEMING, W. S. DEMING UND E. TELLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1723.
- 39 L. R. SNYDER, *J. Chromatog.*, 20 (1965) 463.
- 40 G. HESSE UND G. ROSCHER, *Z. Anal. Chem.*, 200 (1964) 3.
- 41 L. R. SNYDER, *J. Chromatog.*, 6 (1961) 22.

J. Chromatog., 29 (1967) 142-150