

CHROM. 4260

ZUR PAPIERCHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG DER PLATINMETALLE UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DES OSMIUMS

I. TEIL. ALKOHOLE, KETONE UND ÄTHER ALS FLIESSMITTEL

H. MEIER, A. RUCKDESCHEL, W. ALBRECHT, D. BÖSCHE, W. HECKER, P. MENGE, E. UNGER, G. ZEITLER UND E. ZIMMERHACKL

Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg (B.R.D.)

(Eingegangen am 10. April 1969; geänderte Fassung am 14. Juni 1969)

SUMMARY

Paper chromatographic separation of platinum metals with special reference to osmium Part I. Alcohols, ketones and ethers as solvents

The paper chromatographic behaviour of osmium in known compounds has been examined using alcohols, ethers and ketones as solvents. The R_F values obtained when using different solvent mixtures have been compared with those obtained for other platinum metals. A relationship was observed between the R_F values and the distribution coefficients α of the chloro- and bromo-osmium complexes.

EINLEITUNG

Über die papierchromatographische Trennung der Platinelemente liegen bereits zahlreiche Veröffentlichungen vor, so dass durch Anwendung der in den verschiedenen Arbeiten geprüften Laufmittelzusammensetzungen praktisch jede gewünschte Trennung innerhalb der Platinmetallgruppe erreicht werden kann. Man vergleiche hierzu die Arbeiten von LEDERER, BLASIUS, PFEIL u.a.¹⁻¹⁴. Osmium und Ruthenium werden bei diesen Trennungen im allgemeinen durch Destillation entfernt während Rh, Pd, Ir und Pt in den Rückstandslösungen zum Nachweis kommen¹⁵. Eine Reihe von Arbeiten befassen sich aber auch mit der gemeinsamen Trennung der Platinmetalle ohne diese vorausgehende Ru- und Os-Destillation^{4, 5, 8, 10, 11}.

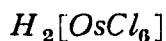
Bei kritischer Durchsicht der Literatur fällt nun auf, dass die Angaben über die papierchromatographische Abtrennung des Osmiums von den Platinmetallen wenig genau sind. Während in manchen Arbeiten keinerlei Hinweise über die für die Trennung benutzte Osmiumverbindung zu finden sind, lässt die beispielsweise sehr allgemein gehaltene Angabe über eine Verwendung von Osmiumchlorid als Auftragslösung manche Fragen offen. Es ist aus den Angaben nicht ersichtlich, ob der wasserlösliche Komplex $\text{Na}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$ oder die durch Eindampfen im HCl-Strom aus konz. HCl gebildete Verbindung $\text{Os}(\text{OH})\text{Cl}_3$ vorliegen. Da das ebenfalls zitierte OsCl_4 in vielen Laufmitteln schwer löslich ist, dürfte es bei den Versuchen sehr wahrscheinlich nicht verwendet worden sein.

Bei Trennungen, wie sie in der Geochemie und Radiochemie anfallen, kommt naturgemäss gerade der Auftragslösung und deren Herstellung entscheidende Bedeutung zu. Es wurde deshalb das Laufverhalten von genau definierten und reproduzierbar herstellbaren Osmiumverbindungen mit einer Reihe von Fließmitteln systematisch untersucht und mit dem Verhalten der bei entsprechenden Bedingungen in einem Mehrstoffgemisch vorliegenden Platinmetallverbindungen verglichen. Als Laufmittel wurden einmal die in der Literatur für die Trennung der Platinmetalle als geeignet eingestuften Stoffe geprüft. Zum anderen wurden auch Lösungsmittel in die Untersuchungen einbezogen, die sich bei Versuchen über die Flüssig-Flüssig-Extraktion des Osmiums¹⁶ durch hohe Verteilungskoeffizienten α auszeichneten. Da die Papierchromatographie im Prinzip als Verteilungschromatographie aufgefasst werden kann, sollten nämlich gerade Lösungsmittel mit grossen α -Werten in Übereinstimmung zu MARTIN UND SYNGE¹⁷⁻¹⁹ für die Trennung geeignete grosse R_F -Werte aufweisen.

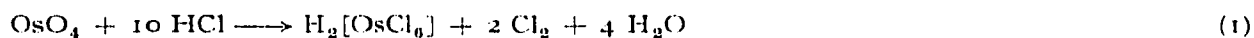
VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Für die Trennung verwendete Osmiumverbindungen

Osmium wurde bei den verschiedenen Versuchen als $H_2[OsCl_6]$, $H_2[OsBr_6]$ und als eine beim Ansäuern des in NaOH übergegangenen Osmiumtetroxids entstandene Verbindung chromatographiert. Folgendes ist zu diesen Verbindungen anzumerken.

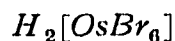


Der Chlorokomplex des Osmiums ist nach zwei Methoden darstellbar: Einmal nach REMY²⁰ durch Reduktion von Osmiumtetroxid mit konzentrierter HCl (spez. Gew. > 1.16):



Zum anderen nach GILCHRIST²¹ in mässiger Wärme durch Reduktion von Osmiumtetroxid mit 20%iger Salzsäure unter Zusatz einiger Milliliter Äthanol.

Der zweite Weg ist zur Herstellung der für papierchromatographische Untersuchungen vorgesehenen Auftragslösungen vorzuziehen. Die Reduktion lässt sich nämlich schneller und auch mit weniger Salzsäure durchführen, so dass das Einengen eines grossen HCl-Überschusses entfällt. Wichtig ist vor allem, dass die salzsaure Lösung bei der Reduktion mindestens 3 Std. leicht über dem Kochpunkt gehalten wird. Bei zu niedriger Temperatur wird nämlich Osmiumtetroxid nur zum Teil in den stabilen gelben Hexachlorokomplex umgewandelt, was bei der weiteren Verarbeitung zu Osmiumverlusten führen kann.



Der Hexabromokomplex des Osmiums bildet sich leicht und schnell beim Erhitzen von Osmiumtetroxid in 20%iger Bromwasserstoffsäure unter Zusatz von Äthanol. Die Lösung des Komplexes lässt sich analog zum Chlorokomplex ohne merkliche Osmiumverluste einengen; zur Vermeidung von Verlusten, die bei einer evtl. unvollständigen Umwandlung eintreten können, empfiehlt sich jedoch auch hier das Anschalten einer Vorlage.

Angemerkt sei, dass die Hexachloroverbindung des Osmiums stabiler als der entsprechende Bromokomplex ist. Bei den papierchromatographischen Versuchen kann deshalb $H_2[OsBr_6]$ im Gegensatz zu $H_2[OsCl_6]$ im Fall oxidierender Einflüsse des Laufmittels nicht angewandt werden.

HCl angesäuerte Lösung von $OsO_4/NaOH$

Das papierchromatographische Verhalten der $OsO_4/NaOH$ -Anlagerungsverbindung unterscheidet sich charakteristisch von dem der Halogenidkomplexe des vierwertigen Osmiums. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die nach Gl. (2) entstandene (orange bzw. braunrot gefärbte) Anlagerungsverbindung

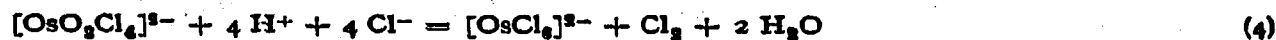


mit HCl nach Gl. (3) reagiert und hierbei einen Komplex mit sechswertigem Osmium bildet



Möglicherweise führt auch das aus NaOH und HCl entstandene NaCl mit OsO_4 und HCl unter Chlorentwicklung zu $Na_2[OsO_2Cl_4]$, wie es analog von der Reaktion des KCl mit OsO_4 und HCl her bekannt ist.

Der $Na_2[OsO_2Cl_4]$ -Komplex zeigt nicht nur ein von den Chloro- und Bromokomplexen des Osmiums abweichendes charakteristisches Laufverhalten, sondern auch aufgrund der VI. Wertigkeit des Osmiums eine merkliche Instabilität gegenüber Wertigkeitsänderungen. Dies wirkt sich beispielsweise dadurch aus, dass das als $Na_2[OsO_2Cl_4]$ gelaufene Osmium mit Thioharnstofflösung leicht in den purpurroten $[Os(NH_2CSNH_2)_6]^{3+}$ -Komplex übergeht, während beim Chloro- und Bromokomplex erwärmt und mit $SnCl_2$ reduziert werden muss. Mit stark salzsauren Laufmitteln ist ausserdem mit der Möglichkeit einer Reduktion auf dem Chromatogramm zu rechnen, bei der nach Gl. (4) der Osmium-IV-Chlorokomplex entsteht, der ein von der Auftragslösung abweichendes Laufverhalten hat und mit der salzsauren Thioharnstofflösung nur schwer angefärbt werden kann.



Platinmetallverbindungen

Die Platinmetalle wurden in Form folgender Verbindungen zusammen mit den Osmiumkomplexen aufgetragen: $RuCl_3 \cdot (1-3 H_2O)$; $Na_2[PdCl_4]$; $Na_3[PtCl_6] \cdot 6H_2O$; $Na_3[RhCl_6] \cdot 12H_2O$ und $H_2[IrCl_6]$ bzw. das nach Reduktion mit Hydrazindichlorid erhaltene $H_3[IrCl_6]$. Die aufgetragene Lösungsmenge enthielt jeweils etwa 4 μg .

Nachweis der Platinmetalle

Während im Fall des Osmiums beim Wandern der Chloro- und Bromokomplexe bereits deren Eigenfarbe für den Nachweis herangezogen werden konnte, musste der Sauerstoffkomplex des Osmiums mit Thioharnstoff entwickelt werden. Ruthen liess sich durch die Blaufärbung des Thioharnstoffkomplexes, der sich beim Erhitzen des Papiers rasch bildet, nachweisen.

Zur Entwicklung von Palladium und Platin fanden die Farbreaktionen mit Rubeanwasserstoff Anwendung. Während bei Palladium sofort eine Gelb- bis Orange-färbung entsteht, muss bei Platin erwärmt (purpurrote bis rosa Farbe) bzw. mit SnCl_2 (Gelbfärbung) oder $\text{SnCl}_2 + \text{KJ}$ (rötliche Farbe) behandelt werden. Rhodium konnte durch Besprühen mit einer KJ-haltigen salzsauren SnCl_2 -Lösung durch eine rötliche Farbreaktion festgestellt werden.

Der Iridiumnachweis erfolgte mittels der intensiven braunen Farbe des Ir(IV), das sich bei oxidierend wirkenden Laufmitteln aus Ir(III) von selbst bzw. durch Besprühen des Papiers mit einer H_2O_2 -haltigen salzsauren Lösung bildet.

Chromatographische Methode

Das Laufverhalten der Platinmetalle wurde in der Hauptsache mit der Rundfiltermethode, die erstmals MAJUMDAR UND CHAKRABARTTY⁸ zur Trennung der Platinmetalle einsetzten, bestimmt. Einmal ist die Messgenauigkeit dieses Verfahrens aufgrund der relativ schmalen Zonen grösser als bei der absteigenden oder aufsteigenden Chromatographie. Zum anderen können die nach der Rundfiltermethode erhaltenen R_F -Werte einem Verfahren zugrundegelegt werden, das papierchromatographische Trennungen im Makromassstab erlaubt²².

Bei Diskussion von R_F -Werten darf nicht übersehen werden, dass sich die nach verschiedenen Methoden beobachteten Werte merklich voneinander unterscheiden können. Die mit bestimmten Fließmitteln erreichbaren Unterschiede in den R_F -Werten verschiedener Elemente bleiben jedoch bei Änderung der Laufverfahren annähernd erhalten, so dass eine Übertragung auf Trennprobleme oft qualitativ möglich ist.

VERSUCHSERGEBNISSE

Alkohole

Die mit verschiedenen Alkoholen nach der Rundfiltermethode erhaltenen R_F -Werte sind in den Tabellen I-III zusammengestellt. Die Bedingungen wurden bei den Einzelversuchen gleich gehalten: Papier 2043 b Mgl nach Potterat (Schleicher & Schüll), Durchschnitt 30 cm; Laufmittel 15 ml Alkohol + 3 ml 8 N HCl. Aus den Tabellen I-III ist ersichtlich, dass die verschiedenen Osmiumverbindungen mit den meisten Alkohol-Salzsäuregemischen ein gutes Laufverhalten zeigen. Die R_F -Werte liegen bis auf wenige Ausnahmen in der Grössenordnung von 0.7-1.0. Von den Osmiumverbindungen wandert der Chlorokomplex am schärfsten. Die R_F -Werte sind in der Reihe abgestuft: $\text{H}_2[\text{OsBr}_6] > \text{H}_2[\text{OsCl}_6] > 2\text{NaOH} \cdot \text{OsO}_4$ (salzsauer).

Innerhalb der homologen Reihe der primären Alkohole ist eine geringe Tendenz zur Abnahme der R_F -Werte mit zunehmender C-Zahl zu erkennen. Diesen Effekt zeigen sehr ausgeprägt RuCl_3 , $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ bzw. $\text{H}_3[\text{IrCl}_6]$, $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$, $\text{Na}_2[\text{PdCl}_6]$ und in geringem Masse auch $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Das schlechte Verhalten des Octanols geht auf die schlechte Mischbarkeit mit 8 N HCl zurück, die zur Bildung zweier Phasen Anlass gibt.

Die bei Zugabe von Bromwasserstoffsäure mit den Alkoholen erreichbaren R_F -Werte der Osmiumverbindungen liegen etwas höher als bei Zugabe von HCl, wie Tabelle IV veranschaulicht.

TABELLE I

R_F-WERTE PRIMÄRER HOMOLOGER ALKOHOLE
Bedingungen s. Text.

Alkohol + 8 N HCl	Verbindung	H ₂ [OsCl ₆]	H ₂ [OsBr ₆]	2NaOH/OsO ₄ + HCl	RuCl ₃	Na ₂ [RuCl ₆]	Na ₂ [PbCl ₆]	Na ₂ [PbCl ₆]	Na ₂ [PbCl ₆]	H ₂ [IrCl ₆]	H ₂ [IrCl ₆]
Methanol		0.92-1.0	0.85-1.0	0.82-0.93	0.74 -0.83	0.74 -0.84	0.83 -1.0	0.83 -1.0	0.83 -1.0	0.87 -0.96	0.76 -0.92
Äthanol		0.94-1.0	1.0 ^b	0.85-0.94	0.54 -0.70	0.46 -0.57	0.87 -0.93	0.97-1.0	0.97-1.0	0.54- 0.72	0.465-0.645
Äthanol ^c		0.79-1.0	0.77-1.0	0.83-1.0	0.0 -0.56	0.099-0.5	0.71 -0.79	0.79-0.92	0.73 -0.94	0.42 -0.89	
Propanol		0.95-1.0	0.0 und 1.0	0.8 -0.9	0.21 -0.67	0.26 -0.41	0.78 -0.9	0.95-1.0	0.255-0.73	0.256-0.46	
Butanol		0.83-0.97	0.0 und 1.0 ^e	0.79-0.89	0.0 -0.48	0.114-0.34	0.68 -0.765	0.76-0.91	0.166-0.58	0.128-0.41	
Amylalkohol		0.82-0.95	0.97-1.0	0.62-0.87 ^d	0.051-0.38	0.097-0.24	0.5 -0.62	0.71-0.89	0	0.046-0.218	
Octanol		f	f	0.27-0.68 ^e	0.0 -0.243	0.108-0.212	0.235-0.35		0.0 -0.415	0.0 -0.286	

^a 12.6 ml Äthanol + 1.4 ml 10 N HNO₃.

^b Mit Nachschleifer bis 0.87.

^c Hauptmenge bleibt am Startpunkt und nur eine geringe Menge läuft mit Laufmittelfront.

^d Geringe Mengen bleiben am Startpunkt.

^e Schmiert sehr stark.

^f Nicht brauchbar.

^g Schmiert von 0.68-1.0.

R_F-WERTE SEKUNDÄREN, TERZIÄREN, UNGESÄTTIGTER UND MEHRWERDIGER ALKOHOLE
Bedingungen s. Text.

Alkohol + 8 N HCl	Verbindung	H ₂ [OsCl ₆]	H ₂ [OsBr ₆]	2NaOH[OsO ₄ + HCl	RuCl ₃	Na ₂ [RhCl ₆]	Na ₂ [PdCl ₆]	Na ₂ [PtCl ₆]	H ₂ [IrCl ₆]	H ₂ [IrCl ₆]
Isopropylalkohol		0.88-0.98	0.91-1.0	0.76-0.87	0.156-0.35	0.18-0.284	0.78-0.87	0.86-0.95	0.25-0.395	0.22-0.35
Isobutylalkohol		0.835-0.93	0.97-1.0	0.73-0.81	0.127-0.215	0.168-0.23	0.67-0.74	0.80-0.87	0.178-0.44	0.17-0.25
Isopentylalkohol		0.83-0.89	0.86-1.0	0.68-0.80 ^d	0.132-0.27	0.106-0.112	0.54-0.65	0.75-0.88	0.146-0.19 ^f	0.11-0.24
Trimethylcarbinol ^e		0.75-0.87	0.77-0.9	0.68-0.81	0.046-0.127	0.108-0.184	0.64-0.72	0.55-0.63	0.73-0.83 ^g	0.054-0.196
Butanol-(2)		0.805-0.965	^e	0.72-0.84	0.0-0.215	0.066-0.152	0.64-0.745	0.64-0.745	0.078-0.235	0.0-0.184
Äthylalkohol		0.83-0.92	0.90-0.97	0.75-0.89 ^h	0.26-0.65	0.24-0.75	0.95-0.98	0.85-0.95	0.53-0.91 ^h	0.44-0.81
Äthylenglykol ^b		0.99-1.0	0.99-1.0	0.99-1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

^a Trimethylcarbinol zeigt für die verwendeten Platinmetallverbindungen ein ausgezeichnetes Laufverhalten.

^b Alle aufgetragenen Substanzen laufen mit der Laufmittelfront.

^c Startpunkt und *R_F*-Wert 1.0; zwei deutlich sichtbare Zonen.

^d Und 0.96-1.0; zwischen den Zonen etwas verschmiert.

^e Und 0.98-1.0; zwischen den Zonen etwas verschmiert.

^f Schmiert bis 0.91.

^g Und 0.104-0.23; zwischen den Zonen verschmiert.

^h Schwerpunkt bei 0.87 mit Nachschleier.

TABELLE III

R_F-WERTE CYCLISCHER ALKOHOLE

Bedingungen s. Text.

Alkohol + 8 N HCl	Verbindung	H ₂ [OsCl ₆]	H ₂ [OsBr ₆]	2NaOH[OsO ₄ + HCl	RuCl ₃	Na ₂ [RhCl ₆]	Na ₂ [PdCl ₆]	Na ₂ [PtCl ₆]	H ₂ [IrCl ₆]	H ₂ [IrCl ₆]
Cyclohexanol		0.89-1.0	0.95-1.0 ^a	^b	0.034-0.26	0.066-0.165	0.585-0.705	0.705-0.95	^c	0.031-0.196
Benzylalkohol		0.125-0.192	0.65-0.94	0.54-0.69	0.144-0.34	0.133-0.224	0.41-0.49	0.52-0.72	0.104-0.83	0.104-0.22
Tetrahydrofurfuryl- alkohol		0.59-0.89	0.98-1.0	0.98-1.0						
		1.0	1.0	1.0	0.92-1.0	1.0	0.97-1.0	1.0	0.85-1.0	0.85-0.94 ^d

^a Geringe Mengen auch am Startfleck.

^b Schmiert über das ganze Chromatogramm.

^c Schmiert bis 0.8; Hauptmenge bei 0.052-0.21.

^d Mit Vorschleier von 0.94-0.97.

TABELLE IV

R_F -WERTE DER PLATINVERBINDUNGEN BEI VERWENDUNG VON ALKOHOL-HBr (MIND. 48 %, $d = 1.50$)-GEMISCHEN ALS FLIESSMITTEL

Verbindung	Propanol		n-Butanol	
	8 N HCl	HBr	8 N HCl	HBr
$H_2[OsCl_4]$	0.95-1.0	0.93 -1.0	0.83 -0.97	0.98-1.0
$H_2[OsBr_6]$	0.0 und 1.0	1.0	0.0 und 1.0 ^a	0.99-1.0
$2NaOH/OsO_4 + HCl$	0.8 -0.9	1.0	0.79 -0.89	0.99-1.0
$RuCl_3$	0.21-0.67	0.224-0.56	0.0 -0.48	0.0 -0.54
$Na_3[RhCl_6]$	0.26-0.41	0.072-0.186	0.114-0.34	0.62-0.188
		und 0.37 -0.49		und 0.25-0.40
$Na_2[PdCl_4]$	0.78-0.9	0.85 -0.98	0.68 -0.765	0.81-1.0
$Na_2[PtCl_6]$	0.95-1.0	0.99 -1.0 ^b	0.76 -0.91	0.99-1.0 ^c
$H_2[IrCl_6]$	0.255-0.73	0.25 -0.437 ^d	0.166-0.58	0.0 -0.35 ^e
$H_3[IrCl_6]$	0.256-0.46	0.207-0.38	0.128-0.41	0.0 -0.3

^a Hauptmenge bleibt am Startpunkt und nur eine geringe Menge läuft mit Laufmittelfront.

^b Nachschleier von 0.84-0.99.

^c Mit Nachschleier bis 0.66.

^d Mit Vorschleier von 0.437-0.714.

^e Mit Vorschleier bis 0.69.

Ketone

Auch bei den Ketonen sind die R_F -Werte der niederen Glieder am höchsten, wie aus Tabelle V hervorgeht. Bemerkenswert sind die Unterschiede zwischen den nach der absteigenden Methode und dem Rundfilterverfahren erhaltenen R_F -Werten.

Äther

Die mit Dioxan und Tetrahydrofuran als Laufmittel gemessenen R_F -Werte nehmen mit der HCl-Konzentration zu (s. Tabelle VII). Für eine Trennung der Platinmetalle sind die geprüften Äther jedoch nicht geeignet, da die R_F -Werte der Platinmetallverbindungen sehr ähnlich liegen. Allein Rhodium zeigt R_F -Abweichungen, die bei Anwendung einer Tetrahydrofuran-HCl-Mischung (15 ml Äther + 3 ml 8 N HCl) zur Abtrennung dieses Metalls von den übrigen Platinmetallen benutzt werden kann.

DISKUSSION

Praktische Bedeutung der Versuche

Durch die Untersuchung wird bewiesen, dass der Chloro- und Bromokomplex des Osmiums und die wahrscheinlich als $Na_2[OsO_2Cl_4]$ vorliegende Osmiumverbindung, die beim Ansäuern des $2NaOH/OsO_4$ -Addukts mit Salzsäure entsteht, mit vielen Fließmitteln ein definiertes Laufverhalten zeigen. Die R_F -Werte der Osmiumkomplexe unterscheiden sich bei den einzelnen Laufmitteln oft merklich voneinander, so dass eine genaue Angabe der den R_F -Werten zugrundeliegenden Osmiumverbindungen unbedingt erforderlich ist.

Bei Auswahl der für eine Trennung vorgesehenen Verbindung des Osmiums muss

R_F-WERTE EINIGER EINFACHER KEONE
 A = Absteigende Methode; R = Rundfiltermethode.

Laufmittel	Ver- fahren	Ver- bindung	H ₂ [OsCl ₆]	H ₂ [OsBr ₆]	2NaOH/OsO ₄ + HCl	RuCl ₃	Na ₂ [RuCl ₆]	Na ₂ [PbCl ₄]	Na ₂ [PbCl ₄]	H ₂ [IrCl ₆]	H ₂ [IrCl ₆]	H ₂ [IrCl ₆]
15 ml Aceton + 3 ml 8 N HCl	R		0.97 -1.0	0.0	0.0	0.32 -0.75	0.267-0.465	0.97 -1.0 ^a	0.89 -1.0			0.325-0.48
14 ml Aceton + 4 ml H ₂ O + 2 ml konz. HCl + 0.4 g Thioharnstoff	R		1.0	1.0	0.0	0.33 -0.42	0.57 -0.74	0.69 -0.75	0.66 -0.76 und 1.0	1.0		0.71 -0.81
19 ml Aceton + 1 ml HCl (d = 1.18)	A		0.64 -0.90	0.90 -1.0			0.067-0.178	0.69 -0.83	0.75 -1.0	0.72 -0.90		0.027-0.178
14 ml Aceton + 7 ml 10 N HNO ₃	R		0.60 -0.69	0.70 -0.785	0.61 -0.68	0.091-0.164	0.08 -0.25	0.64 -0.70	0.54 -0.60	0.55 -0.64 ^d		0.56 -0.62 0.65 -0.71
15 ml Methyläthylketon + 3 ml 8 N HCl	R		0.76 -0.88	0.93 -1.0	0.80 -0.97	0.28 -0.48	0.165-0.25	0.76 -0.77	0.75 -0.79	0.18 -0.24 0.75 -0.80		0.167-0.255 0.74 -0.80
14 ml Methyläthylketon + 6 ml HCl (d = 1.18)	A		0.84 -0.92	0.92 -0.81					0.76 -0.85	0.73 -0.83		0.21 -0.31
15 ml Methyl-n-propylketon + 3 ml 8 N HCl	R		0.49 -0.63	0.53 -0.59 0.66 -0.74 0.79 -0.89	0.52 -0.90	0.11 -0.185	0.092-0.15	0.39 -0.41	0.41 -0.435			
14 ml Methyl-n-propylketon + 6 ml HCl (d = 1.18)	A		0.86 -0.97			0.09 -0.12	0.093-0.15	0.54 -0.66	0.82 -0.93 0.34 -0.36	0.10 -0.73		0.11 -0.174
15 ml Methyl-n-butylketon + 3 ml 8 N HCl ^b	R		0.355-0.885	0.495-0.57 0.69 -0.82	0.59 -1.0	0.069-0.148	0.066-0.132	0.31 -0.35	0.51 -0.6 0.78 -0.87	0.068-0.59		0.104-0.136 0.32 -0.35
14 ml Methyl-n-amylnketon + 6 ml konz. HCl (d = 1.19) ^c	R		0.218-0.45	0.418-0.67	0.159-1.0	0.168-0.195	0.158-0.17	0.15 -0.168	0.192-0.20	0.212-0.24 0.164-0.202		0.17 -0.208
14 ml Methyl-n-amylnketon + 6 ml HCl (d = 1.19) ^d	A		0.114-0.27	0.29 -0.74	0.16 -0.40	0.021-0.049 0.064-0.077	0.021-0.037	0.053-0.071	0.095-0.114 0.095-0.138	0.095-0.138		0.029-0.061

^a Laufmittel nach Lit. 8.
^b Laufmittel entmischt sich beim Laufen.
^c Bis auf Osmium zeigen alle Platinmetalle einen sehr schmalen R_F-Bereich. Nach Lit. 9 ist dieses Laufmittel gut zur Trennung der Chloride der Platinmetalle, einschliesslich Gold und Silber, geeignet.
^d Laufmittelfront 37.8 cm vom Startpunkt entfernt.
^e Nachschleier bis 0.92.

TABELLE VI

R_F-WERTE EINIGER ALIPHATISCHER UND CYCLISCHER KETONE

A = Absteigende Methode; R = Rundfiltermethode.

Laufmittel	Ver- fahren	Verbindung																	
		H ₂ [OsCl ₆]	H ₂ [OsBr ₆]	2NaOH/OsO ₄ + HCl	RuCl ₃	Na ₂ [RuCl ₆]	Na ₂ [PbCl ₄]	Na ₂ [PbCl ₆]	H ₂ [I·Cl ₄]	H ₂ [I·Cl ₆]	H ₂ [I·Cl ₈]								
Methyl-isobutylketon: (10 ml + 10 ml 10 N HCl)	A	0.67	-0.80	0.80	-0.91	0.72-0.85	0.53	-0.66	0.60	-0.72	0.0	0.54	-0.65	0.65	-0.78	0.58	-0.76	0.58	-0.76
	R	0.73	-0.84	0.51	-0.65	0.68-0.83	0.91	-1.0	0.96	-1.0	0.76	-0.83	0.78	-0.875	0.78	-1.0	0.95	-1.0	
Methyl-isopentylketon (15 ml + 3 ml 8 N HCl)	R	0.60	-0.79	0.75	-0.85	0.59-1.0	0.57	-0.61	0.188-0.29	0.56	-0.57	0.58	-0.59	0.158-0.51	0.16	-0.27			
	R	0.69	-0.89	0.435-0.50	0.89-0.98	0.163-0.249 ^b	0.108-0.186	0.44	-0.46	0.65	-0.73	0.84	-0.95	0.108-0.88	0.10	-0.178			
Cyclohexanon (15 ml + 3 ml 8 N HCl)	A	0.34	-0.66	0.395-0.81	0.0	-0.46 ^c	0.0	-0.064	0.83	-1.0	0.315-0.36 ^d	0.3	-0.66 ^e	0.0					
	R	0.204-0.358	0.50	-0.91	0.665-0.074	0.556-0.81	0.101-0.194	0.164-0.286	0.105-0.146 ^f	0.073-0.11									
Acetylacetone (2 ml) + 2 N HCl (0.6 ml)	A	0.34	-0.66	0.395-0.81	0.0	-0.46 ^c	0.0	-0.064	0.83	-1.0	0.315-0.36 ^d	0.3	-0.66 ^e	0.0					
	R	0.204-0.358	0.50	-0.91	0.665-0.074	0.556-0.81	0.101-0.194	0.164-0.286	0.105-0.146 ^f	0.073-0.11									
Aceton (10 ml) + Aceto- phenon (10 ml) + HCl (6 ml, d = 1.19) ^g	A	0.34	-0.66	0.395-0.81	0.0	-0.46 ^c	0.0	-0.064	0.83	-1.0	0.315-0.36 ^d	0.3	-0.66 ^e	0.0					
	R	0.204-0.358	0.50	-0.91	0.665-0.074	0.556-0.81	0.101-0.194	0.164-0.286	0.105-0.146 ^f	0.073-0.11									

^a Laufmittel nach Lit. 9.^b Vorschleier bis 0.6.^c Schmiert.^d Laufverhalten sehr gut.^e Mit Nachschleier.^f Nachschleier von 0.047-0.105.

TABELLE VII

 R_F -WERTE MIT ÄTHER-HCl-MISCHUNGEN

Aufgetragene Substanz	Fließmittel					
	Tetrahydrofuran-HCl (15:3)			Dioxan-HCl (15:3)		
	0.1 N	2 N	8 N	0.1 N	2 N	8 N
H ₂ [OsCl ₆]	0.66-0.74	0.89-0.92	0.94-0.97	0.68-0.80	0.73-0.75	0.96-1.0
H ₂ [OsBr ₆]			0.95-1.0	0.76-0.77	0.735-0.76	1.0
2NaOH/OsO ₄ + HCl		0.98-1.0 ^a	0.94-0.97	0.65-0.68	0.74-0.76	0.99-1.0
RuCl ₃	0.0 0.63-0.66 0.52-0.58	0.86-0.88	0.94-0.97	0.64-0.67	0.7-0.81	0.89-1.0
Na ₂ [RhCl ₆]	0.65-0.68 0.73-0.78	0.69-0.78	0.55-0.65	0.65-0.67	0.69-0.71	0.81-0.91
Na ₂ [PdCl ₄]	0.69-0.71	0.88-0.89	0.92-0.95	0.66-0.68	0.70-0.72	0.93-1.0
Na ₂ [PtCl ₆]	0.69-0.71	0.86-0.88	0.94-0.95	0.63-0.67	0.7-0.73	0.93-1.0
H ₂ [IrCl ₆]	0.65-0.68	0.87-0.88 ^b	0.95-0.96	0.65-0.71	0.68-0.71	0.98-1.0
H ₂ [IrCl ₆]	0.63-0.66	0.87-0.875 ^c	0.96	0.65-0.68	0.70-0.72	0.92-1.0

^a Sehr schwach nachweisbar.

^b Mit Nachschleier von 0.75-0.87.

^c Mit Nachschleier von 0.67-0.87.

berücksichtigt werden, dass das Laufverhalten des beim Ansäuern mit Salzsäure aus den 2NaOH/OsO₄-Addukt gebildeten Komplexes im Vergleich zum Chloro- oder Bromokomplex bei manchen Fließmitteln weniger gut ist. Es liegt eine Neigung zur Bildung von Doppelzonen bzw. Doppelflecken und zum Verschmieren vor, die wahrscheinlich auf die Instabilität der VI. Wertigkeitsstufe des Osmiums im Na₂[OsO₂Cl₄]-Komplex zurückgeht.

Der Vergleich des Osmium-Laufverhaltens mit dem entsprechenden Verhalten der übrigen Platinmetalle zeigt, dass mit den meisten Alkohol-HCl- und Keton-HCl-Fließmitteln Osmium in Form der Halogenokomplexe besser wandert als die entsprechenden Komplexe der übrigen Platinmetalle.

Zusammenhang zwischen R_F -Werten und Verteilungskoeffizienten der Flüssig-Flüssig-Extraktion

Die mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome bei Alkoholen und Ketonen gemessene Abnahme der R_F -Werte der Chloro- und Bromokomplexe des Osmiums steht in gewisser Analogie zu Ergebnissen der Flüssig-Flüssig-Extraktion dieser Komplexe. Die Untersuchungen stellen somit einen Beitrag zur Frage des zwischen Verteilungskoeffizienten α ($=C_o/C_w$) der Flüssig-Flüssig-Extraktion und R_F -Werten der Papierchromatographie bestehenden Zusammenhangs dar, auf den MARTIN UND SYNGE¹⁷ erstmals hinwiesen. Bei Rückführung der Papierchromatographie auf einen kontinuierlichen fraktionierten Verteilungsprozess ist nämlich anzunehmen, dass bei einer Verteilung von Molekeln zwischen stationärer und beweglicher Phase von der in der beweglichen Phase löslicheren Molekelart eine grössere Zahl in die Fließmittelpase pro Zeiteinheit übergeht und so schneller wandert. Zwischen R_F und α kann somit ein Zusammenhang erwartet werden, demzufolge hohe Verteilungskoeffizienten mit relativ grossen R_F -Werten verbunden sein sollten; s. hierzu auch CERRAI²³ und OHASHI u.a.²⁴.

Der Vergleich der hier erhaltenen R_F -Werte mit den Verteilungskoeffizienten α der Flüssig-Flüssig-Extraktion des Osmiums¹⁶ zeigt nun, dass dieser Zusammenhang für die Extraktion und für das papierchromatographische Verhalten der Osmium-Chloro- und Bromokomplexe gegeben ist:

Einmal sind sowohl die Verteilungskoeffizienten α als auch die R_F -Werte bei Anwendung von Alkoholen und Ketonen als Extraktions- bzw. Fließmittel bei den Bromokomplexen des Osmiums grösser als bei den Chlorokomplexen. Zum anderen nehmen die Verteilungskoeffizienten und die R_F -Werte bei Alkoholen geringfügig mit der Zahl der Kohlenstoffatome des Extraktions- bzw. Fließmittels ab. Der im Gegensatz zu der relativ starken R_F -Abnahme der anderen Platinmetalle—siehe hierzu auch Lit. 14—stehende leichte R_F -Rückgang des Osmiums bei Erhöhung des Alkohol-Molekulargewichts wird somit auch bei der Extraktion beobachtet. In Übereinstimmung zum R_F/α -Zusammenhang ist bei Ketonen ein erheblicher Rückgang der R_F -Werte und der Verteilungskoeffizienten mit Zunahme der Kohlenstoffanzahl feststellbar, wie die Gegenüberstellung der Messwerte in Fig. 1. veranschaulicht.

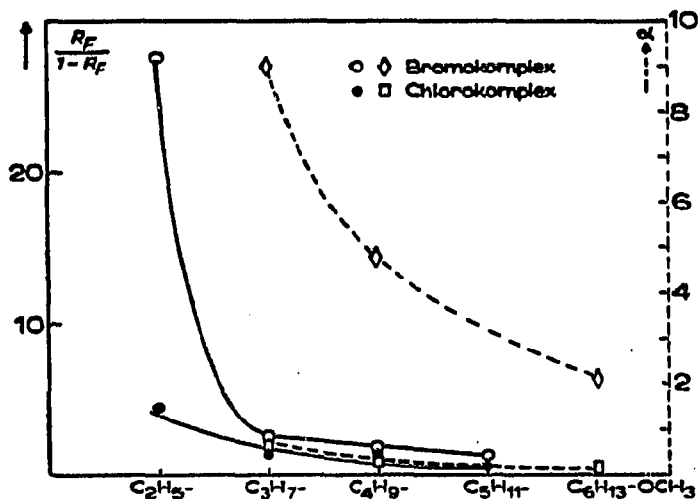


Fig. 1. Vergleich der R_F -Werte (eigentlich $R_F/(1-R_F)$ -Werte) und Verteilungskoeffizienten¹⁶ des Osmiumchloro- und -bromokomplexes bei Anwendung von Ketonen als Fließ- bzw. Extraktionsmittel.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich Osmium in Form der Chloro- und Bromokomplexe zu papierchromatographischen Trennungen heranziehen lässt. Durch Vergleich mit Ergebnissen von Extraktionsversuchen konnte ausserdem die Gültigkeit des von MARTIN UND SYNGE postulierten Zusammenhangs zwischen R_F -Werten und Verteilungskoeffizienten für den Chloro- und Bromokomplex des Osmiums erkannt werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Das papierchromatographische Verhalten des in definierten Verbindungen vorliegenden Osmiums wurde bei Anwendung von Alkoholen, Äthern und Ketonen untersucht und die mit verschiedenen Fließmitteln erhaltenen R_F -Werte mit den R_F -Werten der übrigen Platinmetalle verglichen. Zwischen R_F -Werten und Verteilungs-

Koeffizienten α der Flüssig-Flüssig-Extraktion konnte für die Chloro- und Bromo-Komplexe des Osmiums, vor allem bei Ketonen, ein Zusammenhang festgestellt werden.

DANK

Das Bundesministerium der Verteidigung hat die Arbeit in dankenswerter Weise durch Bereitstellung von Mitteln unterstützt. Für Zuwendungen danken wir auch dem Fond der Chemischen Industrie.

LITERATUR

- 1 M. LEDERER, *Nature*, 13 (1948) 776.
- 2 M. LEDERER, *J. Chromatog.*, 4 (1960) 414.
- 3 E. BLASIUS UND M. FISCHER, *Z. Anal. Chem.*, 178 (1960) 28.
- 4 E. BLASIUS UND M. FISCHER, *Z. Anal. Chem.*, 177 (1960) 412.
- 5 E. PFEIL, A. FRIEDRICH UND TH. WACHSMAN, *Z. Anal. Chem.*, 158 (1957) 429.
- 6 E. PFEIL, *Österr. Chemiker-Ztg.*, 65 (1964) 177.
- 7 N. F. KEMBER UND R. A. WELLS, *Analyst*, 80 (1955) 735.
- 8 A. K. MAJUMDAR UND M. M. CHAKRABARTY, *Anal. Chim. Acta*, 18 (1958) 193; *ibid.*, 19 (1958) 129.
- 9 C.-L. KAO UND S.-H. CHANG, *Acta Chim. Sin.*, 29 (1963) 421.
- 10 V. G. VOICU UND T. NASCUTIU, *Stud. Cercetari Chim.*, 9 (1961) 699.
- 11 S. SANIR, *Dissertation*, Universität Erlangen, 1962.
- 12 F. H. BURSTALL, G. R. DAVIES, R. P. LINSTAD UND R. A. WELLS, *J. Chem. Soc.*, (1960) 516.
- 13 R. FOURNIER, *Rev. Met. (Paris)*, 52 (1955) 596.
- 14 M. K. DAS UND M. M. CHAKRABARTY, *Microchem. J.*, 11 (1966) 13.
- 15 S. K. NATH UND R. P. AGARWAL, *Microchem. J.*, 11 (1966) 472.
- 16 H. MEIER, E. ZIMMERHACKL, W. ALBRECHT, D. BÖSCHE, W. HECKER, P. MENGE, A. RUCKDESCHEL, E. UNGER UND G. ZEITLER, *Microchim. Acta*, (1969) 839.
- 17 A. J. P. MARTIN UND R. L. M. SYNGE, *Biochem. J.*, 35 (1941) 1358.
- 18 R. CONSDEN, A. H. GORDON UND A. J. P. MARTIN, *Biochem. J.*, 38 (1944) 224.
- 19 E. CREMER, R. MÜLLER, *Microchim. Acta*, 36/37 (1951) 553.
- 20 H. RENVY, *J. Prakt. Chem.*, 2 (1921) 341.
- 21 R. GILCHRIST, *Bur. Std. J. Res.*, 9 (1932) 279.
- 22 H. MEIER, A. RUCKDESCHEL, E. ZIMMERHACKL, W. ALBRECHT, D. BÖSCHE, W. HECKER, P. MENGE, E. UNGER UND G. ZEITLER, *Microchim. Acta*, (1969) 852.
- 23 E. CERRAI, in M. LEDERER (Editor), *Chromatographic Reviews*, Vol. 6, Elsevier, Amsterdam, 1964, p. 129.
- 24 S. OHASHI, Y. HIRAI UND H. WAKI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40 (1967) 2307.

J. Chromatog., 44 (1969) 362-373