

CHROM. 4261

ZUR PAPIERCHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG DER PLATINMETALLE UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DES OSMIUMS

2. TEIL. MISCHSYSTEME UND SALZE 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 26. Juni 1969)

SUMMARY

The paper chromatographic separation of platinum metals with special reference to osmium. Part II. Mixed systems and salts as solvents

The paper chromatographic behaviour of the platinum metals has been examined by using various mixed systems, hydrochloric acid and solutions of inorganic salts as solvents. The gap in the paper chromatographic data concerning osmium was closed. A saturated sodium chloride solution proved to be specially suitable for the separation of platinum metals. The sequence of separation is: $\text{Ir}^{3+} = \text{Rh} > \text{Ru} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Os}$.

EINLEITUNG

Im 1. Teil der über die papierchromatographische Trennung der Platinmetalle durchgeführten Arbeit wurde gezeigt, dass die definiert hergestellten Halogenokomplexe des Osmiums und unter besonderen Bedingungen auch die OsO_4/NaOH -Anlagerungsverbindung papierchromatographisch bearbeitet werden können¹.

Im folgenden werden nun die Ergebnisse weiterer Untersuchungen angeführt, deren Ziel eine weitgehende papierchromatographische Auftrennung aller sechs Platinmetalle ist. Diese Untersuchungen wurden erforderlich, da über die papierchromatographische Abtrennung des Osmiums in der Literatur keine genauen Angaben vorliegen (s. Literatur im Teil 1).

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Die Durchführung der Versuche erfolgte analog zur vorangehenden Arbeit. Als Osmiumverbindungen wurden somit die nach den angegebenen Vorschriften darstellbaren Komplexe $\text{H}_2[\text{OsCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{OsBr}_6]$ sowie der beim HCl -Ansäuern aus der OsO_4/NaOH -Anlagerungsverbindung (wahrscheinlich) gebildete Komplex $\text{Na}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$

Laufmittel	Ver- fahren							H ₃ [IrCl ₆]
	H ₂ [OsCl ₆]	H ₂ [OsBr ₆]	2NaOH/OsO ₄ + HCl	RuCl ₃	Na ₃ [RhCl ₆]	Na ₂ [PtCl ₄] Na ₂ [PtCl ₆]	H ₂ [IrCl ₆]	
Methanol (7 ml) + Ameisensäure (7 ml)	A	0.59 -0.80	0.53 -0.68	0.0 -0.62 ^e	0.35 -0.51	0.58-0.78	0.33 -0.58	
Methanol (14 ml) + Pyridin (4 ml) + Toluol (2 ml)	A	0.0 -0.48	0.41 -0.58		0.25 -0.86	0.38-0.45	0.35 -0.48 ^e	0.0 -0.134
Isobutylalkohol (5 ml) + Methanol (5 ml) + konz. HCl (5 ml)	R	0.79 -0.89	0.79 -0.87	0.71-0.79	0.50 -0.61	0.72-0.78	0.75 -0.85 ^f 0.53 -0.66	0.50 -0.63
Methanol (5 ml) + <i>tert.</i> - Butylalkohol (5 ml) + konz. HCl (5 ml)	R	0.74 -0.82	0.78 -0.79	0.65-0.74	0.51 -0.62	0.70-0.74	0.71 -0.77 ^g	0.60 -0.68
<i>n</i> -Butanol (10 ml) + Essigsäure (2 ml) + Acetessigester (1 ml) + Aqua dest. (2 ml)	R	0.0 0.126-0.37	0.136-0.24 0.6 -0.65	0.0 -0.42 ^h	0.206-0.26	0.23-0.28 0.115-0.172 0.172-0.264	0.051-0.235	0.032-0.172
Isopentylalkohol (5 ml) + Methanol (5 ml) + konz. HCl (5 ml)	R	0.80 -0.88	0.87 -0.90	0.73-0.83	0.54 -0.65	0.72-0.786	0.62 -0.72 ⁱ	0.59 -0.685
Isopentylalkohol (16 ml) + Tetrahydrofurfuryl- alkohol (4 ml) + konz. HCl (10 ml) (<i>d</i> = 1.19)	A	0.71 -0.84	0.79 -0.95	0.75-0.84	0.26 -0.48	0.58-0.65	0.26 -0.355	0.26
Isopentylalkohol ^a (5 ml) + Methanol (5 ml) + Pyridin reinst (5 ml) + konz. HCl (5 ml)	R	0.0 -0.48	0.34 -0.53	0.0 -0.61		0.48 -0.56	0.41 -0.52	0.40 -0.47
Äthylacetat (12 ml) ^b + konz. HCl (6 ml) + Essigsäure (2 ml)	A	0.54 -0.69	0.59 -0.74	0.50-0.66	0.2 -0.30	0.4 -0.52	0.64 -0.71 ^k	0.27 -0.37

^a Das Laufmittel entmischt sich während des Laufens; es sind deutlich zwei Laufmittelfronten zu erkennen.

^b Laufmittel nach Lit. ^f.

^c Schwerpunkt bei 0.46.

^d Schmiert.

^e Mit Nachschleier.

^f Nachschleier bis 0.53.

^g Nachschleier von 0.61-0.71.

^h Schmiert.

ⁱ Vorscheier von 0.72-0.85.

^j Hauptmenge bei 0.47-0.53 und 0.0.

^k Mit Nachschleier, der bis zum dreiwertigen Ir reicht.

TABELLE II

R_F-WERTE BEI ANWENDUNG VON HCl ALS FLIESSMITTEL

Konzentrationsbereich 0.01–10 N HCl. Rundfiltermethode.

Aufgetragene Verbindung	HCl-Konzentration									
	0.01 N	0.05 N	0.1 N	0.5 N	1 N	2 N	5 N	8 N	10 N	
H ₂ [OsCl ₆]	0.93–0.985	0.94 –0.985	0.94 –1.0	0.89–0.98	0.885–0.95	0.83 –0.90	0.785–0.88	0.72 –0.786	0.637–0.76	
H ₂ [OsBr ₆]	0.88–0.96	0.854–0.92	0.846–0.935	0.79–0.88	0.78 –0.86	0.71 –0.79	0.61 –0.705	0.50 –0.587	0.40 –0.506	
2NaOH/OsO ₄ + HCl	0.0 –0.125 ^a	0.168–0.286	0.347–0.52	0.77–0.89	0.825–0.90	0.815–0.905	0.82 –0.89	0.69 –0.80	0.60 –0.74	
RuCl ₃	0.90–0.96	0.89 –0.945	0.905–0.96	0.88–0.96	0.89 –0.96	0.85 –0.92	0.95 –1.0	0.91 –0.965	0.85 –0.95	
Na ₃ [RhCl ₆]	0.95–0.99	0.93 –1.0	0.906–1.0	0.93–1.0	0.895–1.0	0.88 –1.0	0.97 –1.0	0.944–1.0	0.953–1.0	
Na ₂ [PdCl ₄]	0.88–0.95	0.92 –1.0	0.93 –0.985	0.92–0.99	0.93 –0.98	0.865–0.935	0.83 –0.9	0.724–0.79	0.66 –0.743	
Na ₂ [PtCl ₆]	0.93–1.0	0.96 –1.0	0.93 –1.0	0.92–1.0	0.89 –1.0	0.855–0.92	0.826–0.902	0.767–0.835	0.713–0.80	
H ₂ [IrCl ₆]	0.92–0.97 ^b	0.92 –0.95 ^c	0.91 –0.97	0.90–0.97	0.88 –0.1	0.84 –0.895 ^d	0.815–0.88 ^e	0.71 –0.79 ^f	0.69 –1.0	
H ₃ [IrCl ₆]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.99 –1.0	1.0	0.92 –1.0	

^a Vorschleier bis 0.81.^b Vorschleier 0.97–1.0.^c Schmiert bis 1.0.^d Vorschleier bis 1.0.^e Mit Vorschleier von 0.88–1.0.^f Vorschleier 0.79–1.0.

aufgetragen. Die Platinmetalle wurden als $\text{RuCl}_3 \cdot 1-3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$, $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ bzw. $\text{H}_3[\text{IrCl}_6]$ eingesetzt und über Farb-reaktionen nachgewiesen. Da in einigen Fällen die nach verschiedenen Verfahren gemessenen R_F -Werte voneinander abwichen, wurde neben der vor allem benutzten Rundfiltermethode^{2,3} bei einigen Fließmitteln auch die absteigende Methode zur R_F -Bestimmung herangezogen.

VERSUCHSERGEBNISSE

Mischsysteme

Die R_F -Werte verschiedener Lösungsmittelmischungen sind in Tabelle I zusammengestellt. Man erkennt, dass z.B. beim teilweisen Ersatz eines alkoholischen Fließmittels durch organische Verbindungen keine merklichen Änderungen der mit den reinen Alkohol-HCl-Mischungen erreichbaren R_F -Unterschiede eintreten. In der Tabelle sind auch die mit dem von NODDACK UND SANIR^{4,5} angegebenen Laufmittelgemisch erhaltenen R_F -Werte eines Platinmetallgemisches einschliesslich der den verschiedenen Osmiumverbindungen zugehörigen neuen Werte zusammengestellt. Die R_F -Werte zeigen folgende Abstufung: $\text{Ir(IV)} \approx \text{Os} \approx \text{Pt} > \text{Pd} > \text{Rh} \approx \text{Ir(III)} \geq \text{Ru}$.

Salzsäure

Tabelle II gibt eine Übersicht über die mit verschieden konzentrierter HCl als Fließmittel erhaltenen R_F -Werte. Bei den Chloro- und Bromokomplexen des Osmiums nehmen die R_F -Werte mit der HCl-Konzentration ab, während die beim Ansäuern des $2\text{NaOH} \cdot \text{OsO}_4$ -Addukts erhaltene Verbindung ein R_F -Maximum bei 1-5 N HCl aufweist.

Salze als Fließmittel bzw. Laufmittelzusätze

Da sich nach NODDACK UND SANIR^{4,5} eine gesättigte NH_4Cl -Lösung als Laufmittel für die Abtrennung des Platins einsetzen lässt, wurde das Laufverhalten anderer Salze in die Untersuchungen einbezogen.

NH_4Cl

Die mit der Rundfiltermethode bei Anwendung einer gesättigten Lösung von Ammonchlorid erhaltenen R_F -Werte sind in Tabelle III angegeben. Im Gegensatz zu den oben zitierten Angaben^{4,5} konnte Platin nicht von den übrigen Elementen der Platingruppe abgetrennt werden. Die R_F -Werte deuten jedoch eine Trennmöglichkeit des Osmiums an.

Natriumchlorid

Reine NaCl-Lösungen ohne Zusätze. In Tabelle IV sind die mit verschiedenen konzentrierten NaCl-Lösungen erhaltenen R_F -Werte zusammengestellt. Man erkennt, dass gesättigte NaCl-Lösung ein geeignetes Laufmittel für die Trennung der aufgetragenen Platinmetallverbindungen darstellt. Die R_F -Werte sind in der Reihe abgestuft: $\text{Rh} > \text{Ru} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ir(IV)} = \text{Os}$. Mit 1 M NaCl-Lösung lassen sich die verschiedenen Osmiumverbindungen $\text{H}_2[\text{OsCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{OsBr}_6]$ und $2\text{NaOH} \cdot \text{OsO}_4(\text{HCl})$ gut trennen.

TABELLE III

 R_F -WERTE MIT GESÄTTIGTER NH_4Cl -LÖSUNG ALS LAUFMITTEL

Auftragslösung	R_F -Wert
$\text{H}_2[\text{OsCl}_6]$	0.0 – 0.085 (überwiegender Teil des Os) 0.82–0.87
$\text{H}_2[\text{OsBr}_6]$	0.67–0.73
$2\text{NaOH}/\text{OsO}_4 + \text{HCl}$	0.83–0.90
RuCl_3	0.92–0.99
$\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$	0.95–1.0
$\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$	0.84–0.91
$\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$	0.85–0.93
$\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$	0.97–1.0
$\text{H}_3[\text{IrCl}_6]$	0.97–1.0

TABELLE IV

 R_F -WERTE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KONZENTRATION DES FLIESSMITTELS NaCl
Rundfiltermethode.

Auftragslösung	NaCl -Konzentration			
	0.1 M	1 M	5 M	Gesättigt
$\text{H}_2[\text{OsCl}_6]$	0.91–0.97	0.84–0.91	0.65 – 0.83	0.63 – 0.74
$\text{H}_2[\text{OsBr}_6]$	0.82–0.90	0.71–0.79	0.365–0.47	0.34 – 0.44
$2\text{NaOH}/\text{OsO}_4 + \text{HCl}$	0.0 – 0.188	0.0 – 0.37	0.70 – 0.83 ^a	0.66 – 0.82
RuCl_3	0.89–0.99	0.84–0.91	0.73 – 0.81	0.9 – 0.95
$\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$	0.92–0.98	0.89–0.97	0.9 – 1.0	1.0
$\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$	0.86–0.95	0.87–0.93	0.8 – 0.87	0.8 – 0.88
$\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$	0.89–0.99	0.84–0.91	0.73 – 0.81	0.725–0.786
$\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$	0.91–0.95	0.85–0.90	0.7 – 0.75	0.64 – 0.73
$\text{H}_3[\text{IrCl}_6]$	und 0.95–1.0	und 1.0	und 1.0	1.0

^a Nachschleier 0.38–0.7.

Laufmittel mit Zusatz von gesättigter NaCl -Lösung. Über die Eigenschaften von mit gesättigten NaCl -Lösungen versehenen Laufmitteln orientiert Tabelle V. Durch den NaCl -Zusatz werden (beispielsweise im System Isobutylalkohol–Methanol– HCl) nur geringfügige Änderungen der R_F -Werte hervorgerufen.

In Tabelle VI sind noch einige R_F -Werte zusammengestellt, bei denen das Laufmittel Methanol– HCl auf einem mit 1 M NaCl -Lösung getränkten Papier nach Eintrocknen der NaCl -Lösung verwendet wurde. Die R_F -Werte sind im Vergleich zum nicht mit NaCl vorbehandeltem Papier um 0.1–0.2 Einheiten kleiner. Bei Vergrößerung der HCl -Konzentration nehmen besonders die R_F -Werte der Osmiumverbindungen zu.

Lithiumchlorid

Aus den R_F -Werten der Tabelle VII ist abzulesen, dass mit gesättigten LiCl -Lösungen ein schlechteres Laufverhalten der Osmiumkomplexe als mit gesättigten

TABELLE V

R_F-WERTE VON MIT GESÄTTIGTER NaCl-LÖSUNG VERSEHENEN FLIESSMITTELN
Rundfiltermethode.

Fließmittel	Auftragslösung									
	$H_2[OsCl_6]$	$H_2[OsBr_6]$	$2NaOH/OsO_4$ + HCl	$RuCl_3$	$Na_3[RhCl_6]$	$Na_2[PtCl_6]$	$N_2[PtCl_6]$	$H_3[PtCl_6]$	$Na_2[PtCl_6]$	$Na_3[RhCl_6]$
Ges. NaCl (10 ml) + 25% NaNO ₂ (5 ml)	0.63-0.75	0.38-0.495	0.029-0.19			0.76-0.88	1.0	1.0		
Ges. NaCl (10 ml) + Ameisensäure (5 ml)	0.71-0.81	0.55-0.59	0.0	0.9 -0.97	0.95-1.0	0.78-0.86	0.74-0.78 ^b 0.97-1.0	0.97-1.0 ^c		
Ges. NaCl (10 ml) + Formaldehyd (5 ml)	0.67-0.77	0.46-0.55	0.72 -0.81 ^d	0.82-1.0	0.95-0.98 ^e	0.78-0.86	0.7 -0.77	0.98-1.00		
Ges. NaCl (5 ml) + Isobutylalkohol (5 ml) + Methanol (5 ml) + konz. HCl (5 ml)	0.85-0.94	0.87-0.96	0.82-0.90	0.67-0.76	0.79-0.86 0.38-0.65	0.82-0.90	0.84-0.94	0.71-0.86		
Isobutylalkohol (5 ml) + Methanol (5 ml) + konz. HCl gesättigt mit NaCl (5 ml)	0.73-0.81	0.74-0.89	0.69 -0.77	0.47-0.56	0.54-0.62 0.29-0.37	0.69-0.75	0.56-0.67 ^f 0.73-0.80	0.54-0.70		

^a Am Startfleck geringe Mengen.

^b Zwischen den Zonen verschmiert.

^c Nachschleier bis 0.92.

^d Nachschleier bis 0.0.

^e Nachschleier bis 0.85.

^f Zwischen den Zonen diffus verteilt.

TABELLE VI

ABHÄNGIGKEIT DER R_F -WERTE VON DER HCl-KONZENTRATION AUF MIT 1 M NaCl VORBEHANDELTEM PAPIER

Rundfiltermethode. Laufmittel: 7 ml Methanol + 3 ml HCl.

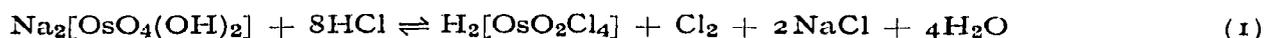
Auftragslösung	HCl-Konzentration		
	0.1 N	2 N	8 N
H ₂ [OsCl ₆]	0.56–0.72	0.65–0.75	0.75 –0.88
H ₂ [OsBr ₆]	0.52–0.64	0.62–0.71	0.77 –0.87
2NaOH/OsO ₄ + HCl	0.0	0.0	0.0
	0.58–0.73	0.43–0.46 0.67–0.76	0.55 –0.63 0.72 –0.86
RuCl ₃	0.0	0.0	0.0
	0.7 –0.785	0.67–0.82	0.66 –0.77
Na ₃ [RhCl ₆]	0.60–0.69	0.59–0.71	0.62 –0.705
Na ₂ [PdCl ₄]	0.59–0.68	0.60–0.69	0.425–0.505
			0.75 –0.83
Na ₂ [PtCl ₆]	0.69–0.78	0.71–0.76	0.81 –0.88
H ₂ [IrCl ₆]	0.59–0.69	0.69–0.74	0.62 –0.77
	0.69–0.77	0.49–0.59	0.78 –0.85
H ₃ [IrCl ₆]	0.67–0.75	0.49–0.56	0.63 –0.7
	0.58–0.67	0.59–0.69	

NaCl-Lösungen erhalten wird. Mit einer Mischung aus Ameisensäure, Dioxan und ges. LiCl-Lösung kann Rhodium und Palladium von den übrigen Platinmetallen abgetrennt werden.

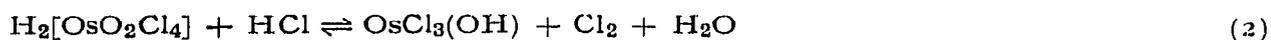
DISKUSSION

Auch diese Versuche bestätigen das definierte Laufverhalten der nach den angegebenen Vorschriften hergestellten Chloro- und Bromokomplexe des Osmiums. Sie zeigen aber auch die Bedeutung der Angabe der bei papierchromatographischen Versuchen aufgetragenen Osmiumverbindungen. Besonders deutlich sind die R_F -Unterschiede der verschiedenen Osmiumkomplexe beispielsweise bei Anwendung einer NaCl–NaNO₂-Lösung als Laufmittel. Es gilt in diesem Fall: H₂[OsCl₆], $R_F = 0.63–0.75$; H₂[OsBr₆], $R_F = 0.38–0.495$; Na₂[OsO₂Cl₄], $R_F = 0.029–0.19$.

Für die Abhängigkeit des R_F -Wertes der aufgetragenen Anlagerungsverbindung 2NaOH·OsO₄ von der HCl-Konzentration sind sehr wahrscheinlich die Umsetzungen



und



verantwortlich. Unter der Annahme, dass sich in der stehenden Phase das Osmium als H₂[OsO₂Cl₄] und in der beweglichen Phase als OsCl₃(OH) befindet, lässt sich für den mit dem R_F -Wert zusammenhängenden Verteilungskoeffizienten

$$\alpha = \frac{\text{OsCl}_3(\text{OH})}{\text{H}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]} \quad (3)$$

TABELLE VII

R_F -WERTE BEI ANWENDUNG VON LiCl-HALTIGEN GEMISCHTEN FLIESSMITTELN
Rundfiltermethode

Fließmittel	Auflösung									
	$H_2[OsCl_6]$	$H_2[OsBr_6]$	$2NaOH/OsO_4$ + HCl	$RuCl_3$	$Na_3[RhCl_6]$	$Na_2[PdCl_4]$	$Na_2[PtCl_6]$	$H_2[IrCl_6]$	$H_3[IrCl_6]$	
LiCl (ges.)	0.21-0.345	0.047-0.134	0.29-0.41	0.97 -0.1	0.98-1.0	0.39-0.476	0.356-0.49	0.30-0.39 1.0	1.0	
5 ml LiCl (ges.) + 5 ml Ameisensäure + 5 ml H_2O	0.70-0.81	0.47 -0.56	0.0 0.73-0.82	0.94 -1.0	0.96-1.0	0.75-0.83	0.76 -0.85	0.72 -0.78 1.0	1.0	
3 ml LiCl (ges.) + 10 ml Tetrahydro- furan + 5 ml Ameisensäure	0.89-0.95	0.93 -1.0	0.95-0.91 0.92-0.97	0.265-0.60	0.37-0.46	0.71-0.77	0.83 -0.90	0.86-0.95	0.85-0.94	
3 ml LiCl (ges.) + 10 ml Dioxan + 5 ml Ameisensäure	0.90-0.94	0.90-0.93	0.90-0.94	0.92 -0.95	0.61-0.68	0.78-0.84	0.92	0.92-0.94	0.92-0.94	

über die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (2) eine Zunahme mit der [HCl]-Konzentration entsprechend Gl. (4) ableiten:

$$\log \alpha = \log K + \log [\text{HCl}] + \text{const.} \quad (4)$$

Da der bewegliche Osmiumkomplex $\text{OsCl}_3(\text{OH})$ mit zunehmender HCl-Konzentration nach Gl. (5) in den Chlorokomplex des Osmiums überführt wird



nähert sich das Laufverhalten der als $2\text{NaOH} \cdot \text{OsO}_4$ aufgetragenen Verbindung bei hohen HCl-Konzentrationen dem Verhalten des Osmium-Chlorokomplexes. Das mit HCl als Fließmittel im Bereich von 1–5 N HCl im Fall des $2\text{NaOH} \cdot \text{OsO}_4$ -Addukts beobachtete R_F -Maximum (s. Tabelle II) findet somit eine Erklärung.

ZUSAMMENFASSUNG

Das papierchromatographische Verhalten der Platinmetalle wurde bei Anwendung von verschiedenen Mischsystemen, Salzsäure und anorganischen Salzlösungen als Laufmittel untersucht und die bisher bestehende papierchromatographische "Osmium-Lücke" geschlossen. Für die Trennung der Platinmetalle erwies sich eine gesättigte Natriumchloridlösung als besonders geeignet, wobei als Reihenfolge der Trennung gilt: $\text{Ir}^{3+} = \text{Rh} > \text{Ru} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Os}$.

DANK

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

LITERATUR

- 1 H. MEIER, A. RUCKDESCHEL, W. ALBRECHT, D. BÖSCHE, W. HECKER, P. MENGE, E. UNGER G. ZEITLER UND E. ZIMMERHACKL, *J. Chromatog.*, 44 (1969) 362.
- 2 A. K. MAJUMDAR UND M. M. CHAKRABARTTY, *Anal. Chim. Acta*, 18 (1958) 193; *ibid.*, 19 (1958) 129.
- 3 B. TIETZE, *Dissertation*, Universität Erlangen, 1962.
- 4 W. NODDACK UND S. SANIR, *Chemiker-Ztg.*, 88 (1964) 738.
- 5 S. SANIR, *Dissertation*, Universität Erlangen, 1962.

J. Chromatog., 44 (1969) 374–382