

EUR 1653.d

REPRINT

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

VERWENDUNG VON BENTONE-HALTIGEN
TRENNSÄULEN FÜR DIE GASCHROMATOGRAPHIE
VON POLYPHENYLGEMISCHEN

von

B. VERSINO, F. GEISS und G. BARBERO

1964



ORGEL-Programm

Gemeinsame Kernforschungsstelle
Forschungsanstalt Ispra - Italien
Organische Chemie Dienst

Sonderdruck aus
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE
201 Band, 1. Heft - 1964

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Atomgemeinschaft (EURATOM) ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, dass die Euratomkommission, ihre Vertragspartner und alle in deren Namen handelnden Personen :

- 1^o — keine Gewähr dafür übernehmen, dass die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind oder dass die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;
- 2^o — keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

This reprint is intended for restricted distribution only. It reproduces, by kind permission of the publisher, an article from "ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE", 210 Band, 1. Heft - 1964, 20-29. For further copies please apply to Springer-Verlag 69 Heilderberg 1 — Postfach 3027 (Deutschland B.R.).

Dieser Sonderdruck ist für eine beschränkte Verteilung bestimmt. Die Wiedergabe des vorliegenden in „ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE“, 201 Band, 1. Heft - 1964, 20-29 erschienenen Aufsatzes erfolgt mit freundlicher Genehmigung des Herausgebers. Bestellungen weiterer Exemplare sind an Springer-Verlag 69 Heilderberg 1 — Postfach 3027 (Deutschland B.R.), zu richten.

Ce tiré-à-part est exclusivement destiné à une diffusion restreinte. Il reprend, avec l'aimable autorisation de l'éditeur, un article publié dans «ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE», 201 Band, 1. Heft - 1964, 20-29. Tout autre exemplaire de cet article doit être demandé à Springer-Verlag 69 Heilderberg 1 — Postfach 3027 (Deutschland B.R.).

Questo estratto è destinato esclusivamente ad una diffusione limitata. Esso è stato riprodotto, per gentile concessione dell'Editore, da «ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE», 201 Band, 1. Heft - 1964, 20-29. Ulteriori copie dell'articolo debbono essere richieste a Springer-Verlag 69 Heilderberg 1 — Postfach 3027 (Deutschland B.R.).

Deze overdruk is slechts voor beperkte verspreiding bestemd. Het artikel is met welwillende toestemming van de uitgever overgenomen uit „ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE“, 201 Band, 1. Heft - 1964, 20-29. Meer exemplaren kunnen besteld worden bij Springer-Verlag 69 Heilderberg 1 — Postfach 3027 (Deutschland B.R.).

EUR 1653.d

REPRINT

USE OF BENTONE CONTAINING SEPARATION COLUMNS FOR THE GAS CHROMATOGRAPHY OF POLYPHENYL MIXTURES
by B. VERSINO, F. GEISS and G. BARBERO.

European Atomic Energy Community - EURATOM.

ORGEL Program.

Joint Nuclear Research Center - Ispra Establishment (Italy).

Organic Chemistry Service.

Reprinted from "Zeitschrift für Analytische Chemie" Vol. 201 - No. 1 - 1964 - pages 20-29.

The general utility of modified Bentone-columns for the separation of aromatic hydrocarbons, especially of polyphenyls, is shown. The separation results are compared with those obtained on solid cesium chloride phases which guarantee an almost unlimited duration of life, even up to 500° C.

Mixtures of brominated bi- and terphenyls figure as examples for the separation of substituted aromatics. Packed columns have been used exclusively.

EUR 1653.d

REPRINT

USE OF BENTONE CONTAINING SEPARATION COLUMNS FOR THE GAS CHROMATOGRAPHY OF POLYPHENYL MIXTURES
by B. VERSINO, F. GEISS and G. BARBERO.

European Atomic Energy Community - EURATOM.

ORGEL Program.

Joint Nuclear Research Center - Ispra Establishment (Italy).

Organic Chemistry Service.

Reprinted from "Zeitschrift für Analytische Chemie" Vol. 201 - No. 1 - 1964 - pages 20-29.

The general utility of modified Bentone-columns for the separation of aromatic hydrocarbons, especially of polyphenyls, is shown. The separation results are compared with those obtained on solid cesium chloride phases which guarantee an almost unlimited duration of life, even up to 500° C.

Mixtures of brominated bi- and terphenyls figure as examples for the separation of substituted aromatics. Packed columns have been used exclusively.

EUR 1653.d

REPRINT

USE OF BENTONE CONTAINING SEPARATION COLUMNS FOR THE GAS CHROMATOGRAPHY OF POLYPHENYL MIXTURES
by B. VERSINO, F. GEISS and G. BARBERO.

European Atomic Energy Community - EURATOM.

ORGEL Program.

Joint Nuclear Research Center - Ispra Establishment (Italy).

Organic Chemistry Service.

Reprinted from "Zeitschrift für Analytische Chemie" Vol. 201 - No. 1 - 1964 - pages 20-29.

The general utility of modified Bentone-columns for the separation of aromatic hydrocarbons, especially of polyphenyls, is shown. The separation results are compared with those obtained on solid cesium chloride phases which guarantee an almost unlimited duration of life, even up to 500° C.

Mixtures of brominated bi- and terphenyls figure as examples for the separation of substituted aromatics. Packed columns have been used exclusively.



Sonderdruck
aus der „Zeitschrift für analytische Chemie“, 201. Band, 1. Heft (1964) 20
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg | J. F. Bergmann, München

Aus dem gemeinsamen Forschungszentrum der Europäischen Atomgemeinschaft
(EURATOM), Sektion Organische Chemie, Ispra/Italien

Verwendung von Bentone-haltigen Trennsäulen für die Gaschromatographie von Polyphenylgemischen

Von

B. VERSINO, F. GEISS und G. BARBERO

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 2. September 1963)

Die für den Betrieb von „organischen“ Kernreaktoren als Moderatoren und Wärmeüberträger benützten Terphenyle unterliegen bei Temperaturen von über 400° C einer Zersetzung zu sowohl leichteren als auch schwereren Folgeprodukten. Neben wenigen Prozenten Wasserstoff und niederen Kohlenwasserstoffen treten u. a. Benzol, Toluol, Äthylbenzol, Diphenyl, alkylsubstituierte Biphenyle und Polymerisationsprodukte wie Quater-, Quinqua-, Hexiphenyle usw. auf. Bei den letzteren haben, mit den Terphenylen beginnend, jene mit Dreiersequenzen bei der Kettenverlängerung Häufigkeitsmaxima. Den Technologen interessieren in der Regel neben den anorganischen Spurenverunreinigungen nur die entstandenen Gasmengen, das Isomerenverhältnis der Terphenyle und die Gesamtmenge der „hochsiedenden“ Produkte (mit einem Molekular-

gewicht größer als das der Terphenyle). In Abb.1 sind die wichtigsten Polyphenylisomeren, die in dieser Arbeit erwähnt werden, aufgeführt. Die Analyse der Gase geschieht zumeist massenspektrometrisch; für die Analyse der übrigen Haupt-Stoffgruppen wurden schon früh gaschromatographische Trennsäulen mit Siliconölen, -fetten oder -elastomeren als flüssiger Phase eingesetzt. Die Literaturhinweise seien auf die Veröffent-

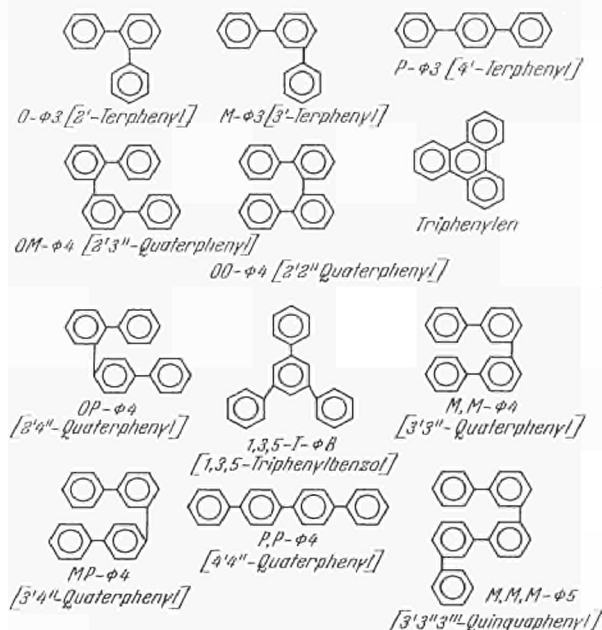


Abb.1. Formeln und Nomenklatur einiger häufiger Polyphenyle

lichungen der Arbeitsgruppen von *Atomics International*^{1,10} und *MONSANTO*⁷ beschränkt. Mit Erfolg werden ebenfalls die von *MOFFAT* u. *SOLOMON*¹¹ beschriebenen LiCl-Kolonnen verwendet.

Um mit Silicon-Kolonnen eine ausreichende Trennung zu erhalten, müssen Trennsäulen von etwa 5 m eingesetzt werden. Bei kürzeren Kolonnen wird eine Verminderung der Probenmenge und daher die Verwendung eines Ionisationsdetektors notwendig. In diesem Falle ist eine Verminderung der Beladung mit Trennflüssigkeit (etwa 5⁰/₁₀) erforderlich. Für die Serienanalyse und die automatische Auswertung der Chromatogramme sind unmodifizierte lange Kolonnen wegen der verlängerten Rückhaltezeiten, kurze wegen ihrer beschränkten Lebensdauer nicht zweckmäßig. Auf der Suche nach Verbesserungsmöglichkeiten boten sich organische Kationen enthaltende Montmorillonite¹⁷ vom Typ des Bentone-34 an, die ihre selektiven Trenneigenschaften in der Kolonnen- und

Gaschromatographie von Aromaten schon bewiesen hatten^{5,8,9,18,19}. Bentone-34 (5%) allein auf Celite zeigte zwar schon ausgezeichnetes Trennvermögen für das Terphenylgemisch, doch ließen sowohl starke

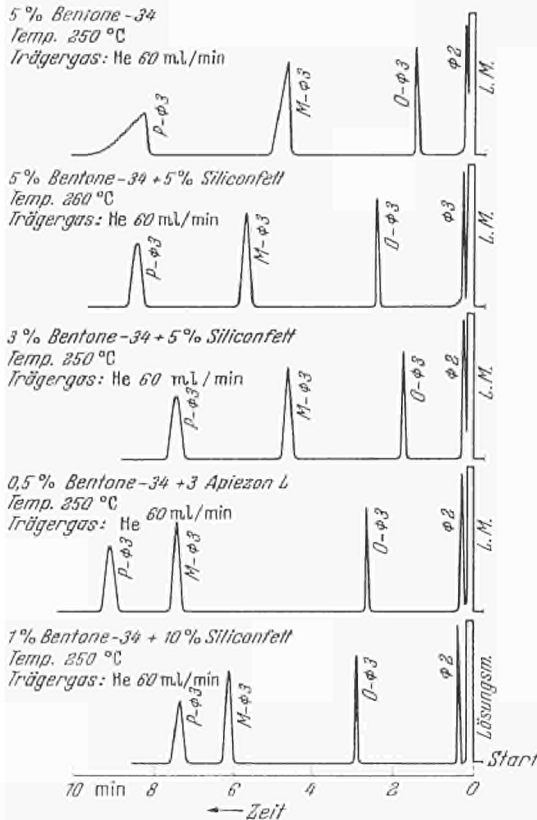


Abb. 2. Terphenyltrennung auf G.C.-Kolonnen mit wechselndem „Bentone-34“-Gehalt. Für die Routineanalyse wurde die Kolonne, der das unterste Chromatogramm entspricht, ausgewählt. Kolonne: 2,50 m; inn. \varnothing 4,0 mm; stationäre Phase auf Celite 60–80 mesh; Verdampfer-Temperatur: 350° C; Detektor: Hitzdraht, 220 mA; Trägergas: Helium; Schreiber: L & N, Mod. G, 1 mV Vollausschlag (Instr. C. Erba, Mod. AID)

für die quantitative Routineanalyse die Mischung 1% Bentone + 10% Siliconfett auf Celite zu verwenden.

Abb. 3 zeigt das Chromatogramm eines synthetischen Gemisches der häufigsten Polyphenyle im Ter- und Quaterphenylbereich. Um 4',4''-Quaterphenyl noch bei erträglichen Zeiten eluieren zu können, wurde für dieses Chromatogramm der Bentonegehalt herab- und die Kolonnen-temperatur heraufgesetzt (0,2% und 300° C; gegenüber 1% und 250° C bei der Routineanalyse der Terphenyle allein).

Schwanzbildung als auch unzureichende thermische Stabilität den Zusatz von Siliconfetten als „tailing reducer“ angezeigt erscheinen. Über die Ergebnisse berichteten wir bereits kurz^{3,6}. In Abb. 2 sind die Chromatogramme des Diphenyls und der drei Terphenyle auf verschiedenen Bentone-34 enthaltenden Kolonnen zusammengestellt:

Die Mischung 0,5% Bentone-34 + 3% Apiezon L bewirkt die längsten Rückhaltezeiten; bei den Mischungen mit Siliconfett werden mit abnehmendem Bentonegehalt auch die Rückhaltezeiten kleiner. Die Mischung 3% Bentone + 5% Siliconfett hat ein ideales Trennverhalten in bezug auf die Terphenyle, doch hat uns ihr schlechtes Auflösungsvermögen für Diphenyl/Benzol dazu bewogen,

Während des Einbrennens („Konditionierens“) einer frisch hergestellten Siliconfett-Bentone-Kolonne bei 300° C wurde eine Umkehrung der Elutionsreihe der folgenden Dreier-Stoffgruppe beobachtet: Ursprünglich wurde 2',3''-Quaterphenyl (a) zuerst eluiert, dann folgten 2',4''-Quaterphenyl (b) und Triphenylen (c) zusammen. Nach 2 $\frac{1}{2}$ Std war die Reihenfolge a, c, b, nach 5 Std c, a, b und veränderte sich dann nicht mehr.

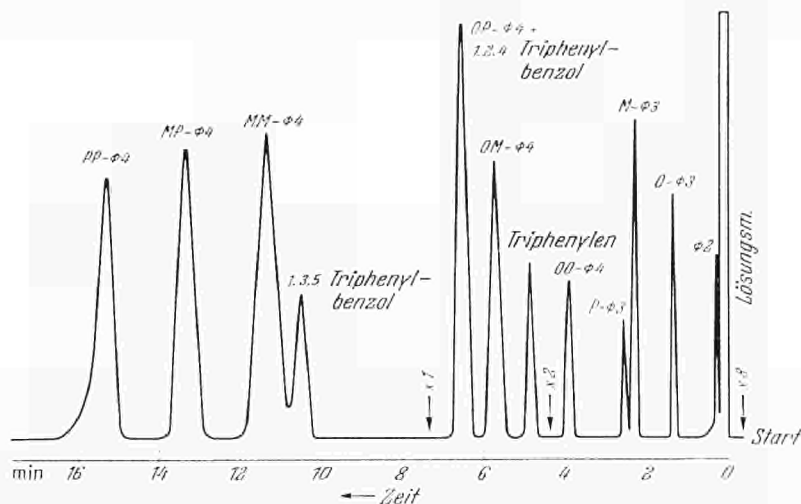


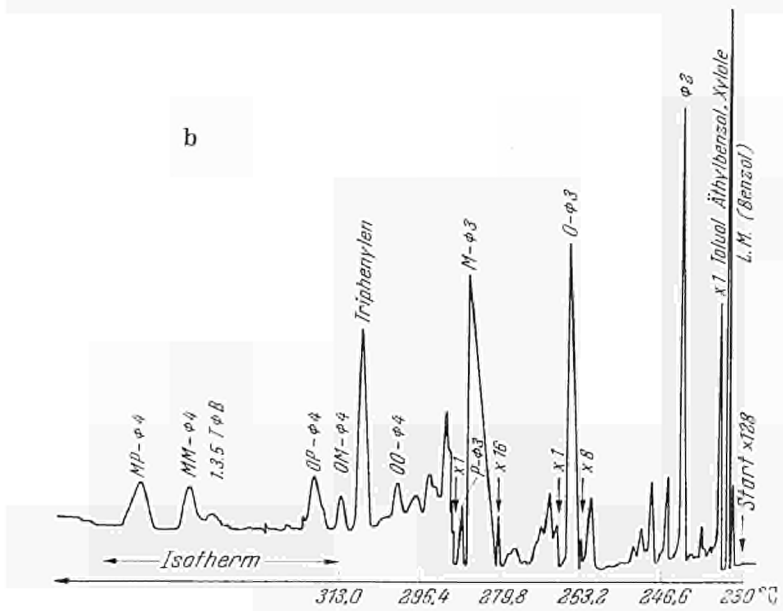
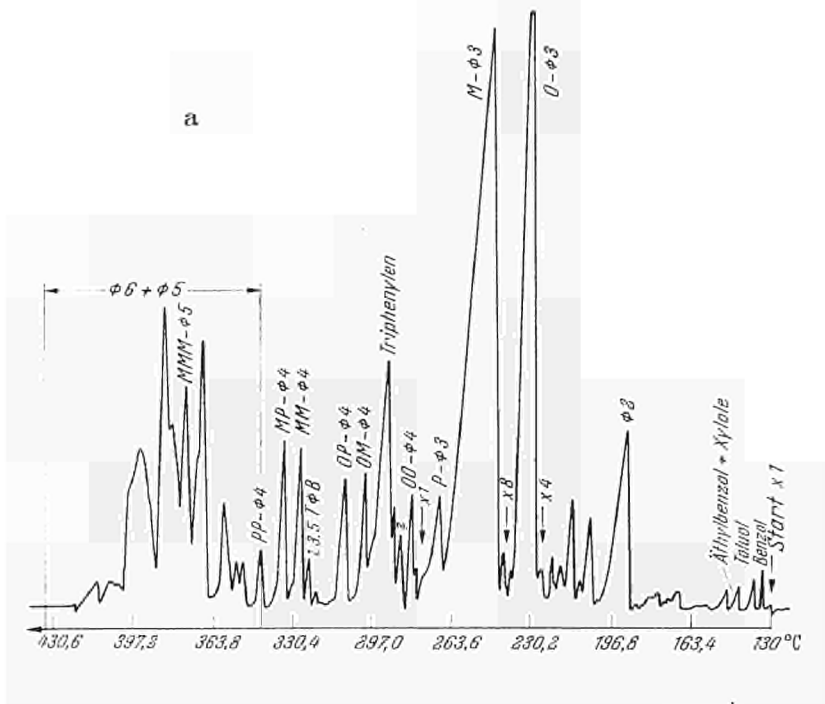
Abb.3. G.C.-Trennung des Biphenyls, der Terphenyle und Quaterphenyle auf Siliconfett/Bentone-34-Kolonne (isotherm). Synthet. Mischung. Kolonne: 2,50 m; inn. \varnothing 4,0 mm; stationäre Phase: 0,2% Bentone-34 + 10% Siliconfett auf Celite 60—80 mesh; Kolontemp.: 300° C; Verdampfer-Temp.: 350° C; Detektor: Hitzdraht, 220 mA, 300° C; Trägergas: Helium 100 ml/min; Schreiber: L & N, Mod. G, 1 mV Vollausschlag (Instr. C. Erba, Mod. AID)

Die Lebensdauer dieser Kolonnen beträgt bei 260° C und einem Gesamtdurchsatz von etwa 450 Analysen (Polyphenylgemische, die zum Teil sehr hochsiedende Anteile enthalten) etwa zwei Wochen. Zwischen zwei Einspritzungen wird nicht zurückgespült, sondern gewartet, bis die hochsiedenden Stoffe nur noch als flache Wellen angezeigt werden (etwa 15 min).

Abb.4a gibt nun ein Chromatogramm eines praktischen Radiolyse-gemisches (OM-2)* auf einer Caesiumchlorid-Kolonne⁶ wieder, das in einem Versuchskreislauf innerhalb eines Reaktors mehrere Wochen bestrahlt worden war**. Der wesentliche Vorteil einer solchen anorganischen stationären Phase ist ihre Temperaturstabilität: Auch Hexaphenyle können gut bei 450° C eluiert werden. Darüber hinaus ist gegen-

* Produkt der Fa. Progil, Lyon, mit der Zusammensetzung: 15% o-, 80% m-, 5% p-Terphenyl.

** 0,9% Diphenyl; 12,4% o-; 49,3% m-; 2,9% p-Terphenyl; 34,5% Zersetzungsprodukte (davon ca. 95% hochsiedende Anteile).

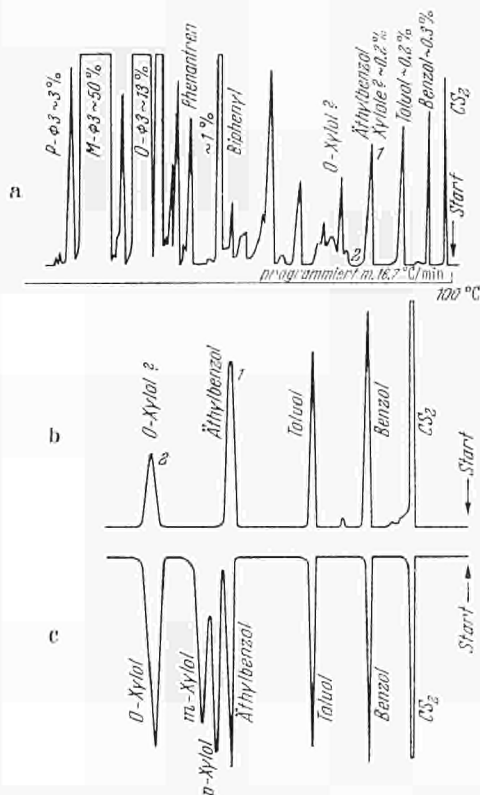


Legende zu Abb. 4 a und b S. 25 unten

über dem Lithiumchlorid ihre Fähigkeit, *alle* neun Quaterphenyle nach dem p-Terphenyl zu eluieren und zwar mit Ausnahme des Paares 2',4''-Quaterphenyl/1,2,4-Triphenylbenzol gut getrennt, von praktischem Interesse.

Zum Vergleich wird die Trennung desselben Gemisches auf der oben beschriebenen Siliconfett/Bentone-34-Kolonnen wiedergegeben (Abb. 4b). Die Schwäche dieser Kolonne für die Trennung der „Hochsiedenden“ ist angesichts ihrer maximalen Arbeitstemperatur von 300° C offensichtlich. Jedoch ist eine bessere Auflösung der in kleinen Konzentrationen vorhandenen und größtenteils nicht identifizierten Verbindungen*, die zwischen den Terphenylen eluiert werden, zu vermerken.

Abb. 5a—c. *Niedrigsiedende Zersetzungsprodukte der Terphenyle („Intermediate Boilers“)* — Vergleich verschiedener G.C.-Kolonnen. a Kolonne: 1,80 m, 0,3 cm; stationäre Phase: 20% CsCl auf Celite 60—80 mesh; Kolonnentemp.: progr. von 100° C ab mit 16,7° C/min; Verdampfer-Temp.: 350° C; Detektor: 300° C, F.I.D. (Wasserstoff 30 ml/min, Sauerstoff 400 ml/min); Trägergas: Stickstoff 38 ml/min; Splitter: 10:1. b, c Kolonne: 3,00 m, 0,3 cm; stationäre Phase: 2% Bentone-34 + 7% Siliconöl 770 auf Celite 60—80 mesh; Kolonnentemp.: 80° C; Verdampfer-Temp.: 350° C; Detektor: 150° C, F.I.D. (Wasserstoff 25 ml/min; Sauerstoff 300 ml/min); Trägergas: Stickstoff 28 ml/min; Splitter: 20:1; Schreiber: L & N, Mod. G, 2,5 mV Vollausschlag (Instr. F & M, Mod. 1609)



Mit Ausnahme des Benzols und des Biphenyls machen die anderen „zwischen-siedenden“ Verbindungen höchstens je 0,5% aus. Eine gas-

* „Low Boilers“ und „Intermediate Boilers“.

Abb. 4a und b. *G.C.-Trennung von OM-2 (bestrahlt) mit 34% „Hochsiedenden“ auf Calciumchlorid* (Abb. 4a) und 1% Bentone-34/10% Siliconfett (Abb. 4b). Für Abb. 4a Festprobengeber, a Kolonne: 2,00 m, 0,6 cm; stationäre Phase: 20% CsCl auf Celite 60—80 mesh; Kolonnentemp.: progr. von 130° C bis 450° C bei 16,7° C/min; Verdampfer-Temp.: 360° C; Detektor: Hitzdraht, 150 mA, 340° C; Trägergas: Helium 100 ml/min; Schreiber: L & N, Mod. G, 1 mV Vollausschlag (Instr. F & M, Mod. 720). b Kolonne: 2,50 m, 0,6 cm; stationäre Phase: 1% Bentone-34 + 10% Siliconfett auf Celite 60—80 mesh; Kolonnentemp.: progr. von 230° C bis 300° C mit 8,3° C/min; Verdampfer-Temp.: 360° C; Detektor: Hitzdraht, 150 mA, 340° C; Trägergas: Helium 120 ml/min; Schreiber: L & N, Mod. G, 1 mV Vollausschlag (Instr. F & M, Mod. 720)

chromatographische Untersuchung dieses Bereiches konnte also nur über einen hochempfindlichen Detektor vorgenommen werden.

Die Versuche zur Identifizierung dieser unbekanntenen Peaks sind in Abb. 5a—c veranschaulicht. Abb. 5a zeigt einen Ausschnitt des temperaturprogrammierten Chromatogramms des obigen bestrahlten „OM-2“, erhalten auf einer Caesiumchlorid-Kolonne mit Flammenionisationsdetektor. Es umfaßt nur den Bereich von Benzol bis p-Terphenyl. Neben den Terphenylen und Diphenyl ist Phenanthren, Benzol und Toluol identifiziert. Zweifel bestehen noch über die Anwesenheit der Xylole. Die vorliegende Kolonne trennt nur o-Xylol einerseits von m-, p-Xylol und

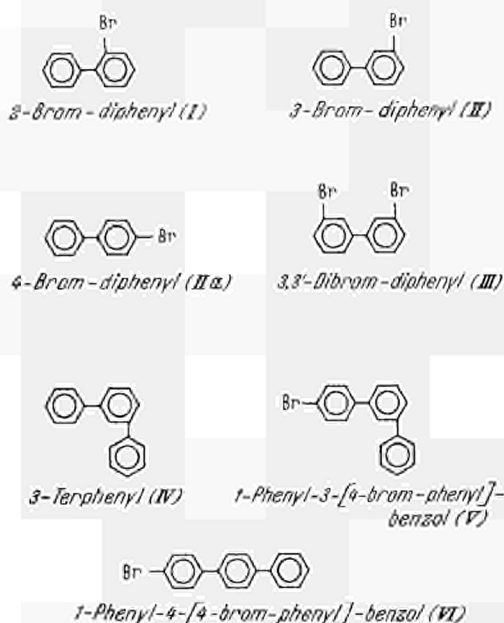
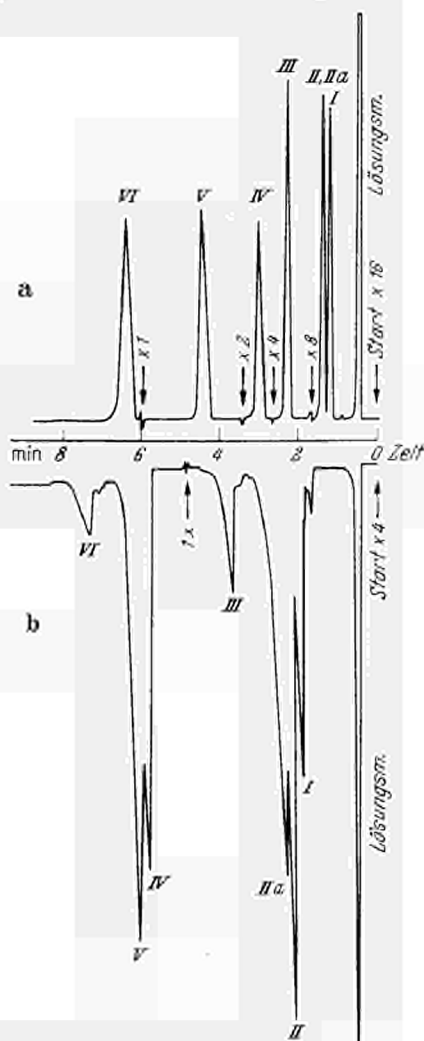


Abb. 6

Abb. 7

Abb. 6. Formeln und Nomenklatur einiger bromsubstituierter Bi- und Terphenyle

Abb. 7a und b. G.C.-Trennung von bromierten Bi- und Terphenylen auf Caesiumchlorid und Bentone-34/ Siliconfett-Kolonnen. a Kolonne: 2,50 m, 0,6 cm; stationäre Phase: 1% Bentone-34 + 10% Siliconfett auf Celite 60—80 mesh; Kolonnentemp.: 300° C; Verdampfer-Temp.: 360° C; Detektor: Hitzdraht, 150 mA, 340° C; Trägergas: Helium 75 ml/min. b Kolonne: 2,00 m, 0,6 cm; stationäre Phase: 20% CsCl auf Celite 60—80 mesh; Kolonnentemp.: progr. von 200° C ab mit 16,7° C/min; Detektor: Hitzdraht, 150 mA, 340° C; Trägergas: Helium 150 ml/min; Schreiber: L & N, Mod. G, 1 mV Vollauschlag (Instr. F & M, Mod. 720)



Äthylbenzol zusammen andererseits*. Eine Entscheidung über die tatsächliche Anwesenheit aller Verbindungen konnte aus der Anwesenheit zweier in Frage kommender Peaks allein noch nicht getroffen werden. Wir fanden, daß eine Mischung von 2% Bentone-34/7% Siliconöl DC 770 die drei Xylole und Äthylbenzol bei 80° C trennt. Mit einem Zusatz von Siliconett zu Bentone-34 war bei der notwendigerweise tiefen Temperatur von 80° C die Trennung dieser kritischen Stoffgruppe nicht mehr zu erreichen. Die Gegenüberstellung der Chromatogramme des synthetischen Gemisches (Abb. 5c) und eines Ausschnittes des bestrahlten „OM-2“ (Abb. 5b) zeigt nun, daß Peak (1) der Abb. 5a ausschließlich Äthylbenzol zuzurechnen ist, m- und p-Xylol aber in vergleichbaren Mengen fehlen. Peak (2) könnte dann o-Xylol sein; seine Identität ist aber noch nicht bewiesen. Inzwischen beschrieben die Verwendung von „modifiziertem Bentone-34“ MORTIMER u. GENT¹² (Bentone-Siliconöl 1 : 1), SPENCER¹⁴ (Bentone-34/Diisodecylphthalat 1 : 1) und TAFT¹⁵, zur vollständigen Trennung des Äthylbenzols und der Xylole auf Wärmeleitfähigkeitsdetektoren, nachdem diese VAN RYSSELBERGE u. VAN DER STRICHT¹³ zuvor schon durch Einspeisung sehr kleiner Mengen (0,02 µl) auf Bentone-34 allein und Verwendung eines Flammenionisationsdetektors bei einer Temperatur von 43° C und mit Rückhaltezeiten von 60 min geglückt war.

Für die Analyse bromsubstituierter Polyphenyle (Abb. 6) ist die modifizierte Bentone-Kolonne weniger selektiv als eine Trennsäule mit Caesiumchlorid (Abb. 7). Letztere trennt 3-Bromdiphenyl und 4-Bromdiphenyl und macht außerdem eine Reihe nicht identifizierbarer Verunreinigungen sichtbar, wenn auch einige Trennungen nicht vollständig sind. WEINGARTEN u. Mitarb.¹⁶ beschrieben die gaschromatographische Trennung von chlorierten Diphenylen auf Capillarsäulen mit Polypropylenglykol 750 und Argon-Ionisationsdetektor. Das Verhalten dieser Chloride auf den obengenannten Kolonnen wurde noch nicht untersucht.

Experimentelles

1. Die *Bereitung der bentonehaltigen Kolonnenfüllungen* geschah in der üblichen Weise durch Bereiten einer Emulsion in Benzol, Zugeben des Celites und Verdampfen des Lösungsmittels.

2. *Präparierung der Caesiumchlorid-Kolonnen.* Zur wäßrigen Lösung des Caesiumchlorids wird das Celite hinzugefügt. Das Wasser dieser Mischung wird unter leichtem Rühren mit Hilfe einer IR-Lampe verdampft. Anschließend wird der Rückstand in einem Muffelofen während 1 Std auf 740° C erhitzt und dann sehr langsam im Ofen erkalten lassen. Beim weiteren Handhaben ist für Feuchtigkeitsausschluß zu sorgen. Verlieren diese Kolonnen nach einiger Zeit an Trennvermögen, weil sie

* Mit einer 2 m-Caesiumchlorid-Kolonne (∅ 0,3 cm) und einem Flammenionisationsdetektor mit minimalem Totvolumen (Wilkins Instr.) gelingt eine, wenn auch nicht vollständige, m/p-Xyloltrennung.

mit hochsiedenden Stoffen oder Zersetzungsprodukten belegt sind, so können sie durch mehrstündiges Spülen mit Sauerstoff bei 360°C (bei abgeschaltetem Detektor!) regeneriert werden. Aus uns unbekanntem Gründen ist die Herstellung dieser Phase bisweilen von Mißerfolgen begleitet.

3. Die eingesetzten Quaterphenyle und die Mehrzahl der bromierten Di- und Terphenyle wurden unter Euratom-Kontrakt von der Fa. S. E. R. A. I., Brüssel² hergestellt.

Zusammenfassung

Die allgemeine Verwendbarkeit von modifizierten Bentone-Kolonnen zur Trennung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Polyphenylen, wird gezeigt. Trennresultate auf festen Caesiumchlorid-Phasen, die bis 500°C verwendbar und praktisch unbegrenzt haltbar sind, werden gegenübergestellt.

Als Beispiele für die Trennung substituierter Aromaten werden bromierte Bi- und Terphenyle angeführt. Es wurden nur gepackte Kolonnen verwendet.

Summary

The general utility of modified Bentone-columns for the separation of aromatic hydrocarbons, especially of polyphenyls, is shown. The separation results are compared with those obtained on solid cesium chloride phases which guarantee an almost unlimited duration of life, even up to 500°C. Mixtures of brominated bi- and terphenyls figure as examples for the separation of substituted aromatics. Packed columns have been used exclusively.

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Reaktorforschungsprogramms ORGEL ausgeführt.

Die Fa. Progil, Lyon, steuerte unter Euratom-Kontrakt wesentliche Ergebnisse und dank langjähriger Erfahrung auf dem Gebiet der Polyphenyle wertvolle fachliche Diskussionen bei.

Die Autoren danken auch Herrn Dr. W. KEESS, der als Euratom-Forschungspraktikant insbesondere mit der Ausarbeitung von Analysemethoden für die leichtersiedenden Anteile der Polyphenylgemische beauftragt war.

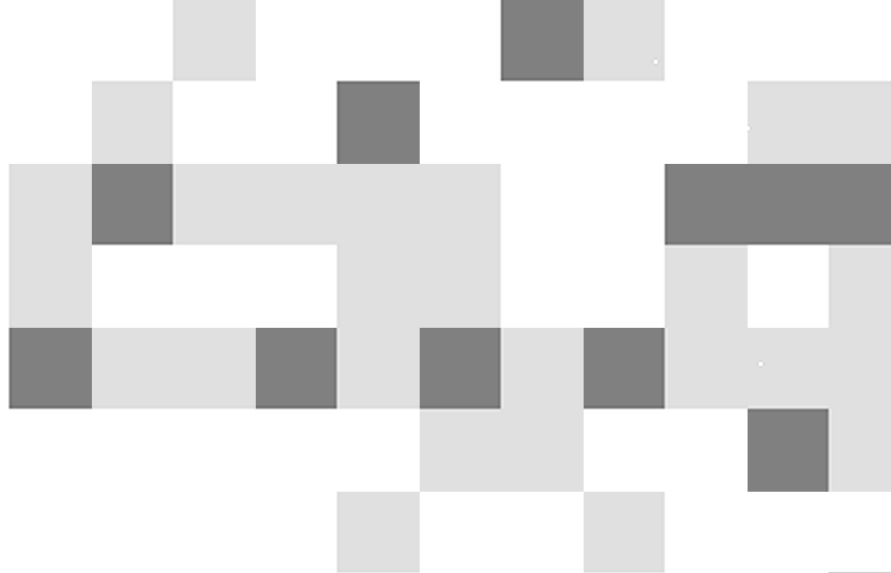
Literatur

- ¹ BAXTER, R. A., and R. T. KEEN: *Analyt. Chemistry* **31**, 475 (1959); vgl. diese Z. **172**, 41 (1960). — ² BEAUDET, C., J. HORLAIT, A. MARCQ u. G. BELFAIRE: *Euratom-Bericht* 31f (1962), dort weitere Literatur. — ³ Euratom, DPa E 23035 IXb/421; 15. 6. 1962, F. GEISS u. B. VERSINO. — ⁴ Euratom, DPa E 23037 IXb/421; 15. 6. 1962, F. GEISS u. B. VERSINO. — ⁵ Französ. Patent 1.235 460. — ⁶ GEISS, F., u. M. J. NORMAND: Vortrag auf dem VII. Nuklearkongreß in Rom, 15. 6. 1962; Sonderdruck als Euratom-Bericht EUR-90d (1962). — ⁷ GUDZINOWICZ, B. J., and W. R. SMITH: *Analyt. Chemistry* **32**, 1767 (1960); vgl. diese Z. **187**, 119 (1962). — ⁸ HUGHES, M. A., D. WHITE and A. L. ROBERTS: *Nature (London)* **184**, 1796 (1959); vgl. diese Z. **176**, 147 (1960). — ⁹ JANÁK, J.: *Nature (London)* **195**, 696 (1962); vgl. diese Z. **195**, 441 (1963). — ¹⁰ KEEN, R. T., R. A. BAXTER, L. J. MILLER, R. C. SHEPARD and M. A. ROTHERAM: *Atomics International*, Canoga Park, Calif., Nr. NAA-SR-4356, 30. 1. 1961. — ¹¹ MOFFAT, A. J., and P. W. SOLOMON: *Phillips*

Petroleum Co, IDO 16732, Nov. 1961. — ¹² MORTIMER, J. V., and P. L. GENT: Nature (London) **197**, 789 (1963). — ¹³ VAN RYSELBERGE, J., and M. VAN DER STRICHT: Nature (London) **193**, 1281 (1962); vgl. diese Z. **194**, 126 (1963). — ¹⁴ SPENCER, S. F.: Analyt. Chemistry **35**, 592 (1963). — ¹⁵ TAFT, E.: Aerograph Res. Notes, Wilkens Instruments Summer Issue, 1963, S. 1. — ¹⁶ WEINGARTEN, H., W. D. ROSS, J. M. SCHLATER and G. WHEELER jr.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **26**, 391 (1962); vgl. diese Z. **194**, 127 (1963). — ¹⁷ WEISS, A.: Angew. Chem. **75**, 113 (1963); Internat. Edit. in Engl. **2**, 134 (1963). — ¹⁸ WHITE, D.: Nature (London) **179**, 1075 (1957). — ¹⁹ WHITE, D., and C. T. COWAN: Trans. Faraday Soc. **54**, 557 (1958).

Dr. B. VERSINO,

Gemeinsames Forschungszentrum der Europäischen Atomgemeinschaft
(EURATOM) Ispra/Italien



CDNA01653DEC