

EUR 90.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT – EURATOM

**FORTSCHRITTE
BEI DER ANALYSE VON POLYPHENYLGEMISCHEN**

von

**F. GEISS
M.J. NORMAND**

1962



ORGEL-Programm

**GEMEINSAME KERNFORSCHUNGSSTELLE
FORSCHUNGSANSTALT ISPRA - ITALIEN
ABTEILUNG CHEMIE**

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° — 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° — 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.

Dieser Bericht wird zum Preise von 30 bfrs. verkauft. Bestellungen sind zu richten an : PRESSES ACADEMIQUES EUROPEENNES - 98, chaussée de Charleroi, Brüssel 6, (Belgien).

Die Zahlung ist zu leisten durch Überweisung

- an die BANQUE DE LA SOCIETE GENERALE (Agence Ma Campagne) - Konto Nr. 964.558,
- an die BELGIAN AMERICAN BANK and TRUST COMPANY - New York - Konto Nr. 121.86,
- an die LLOYDS BANK (Foreign) Ltd. - 10 Moorgate London E.C. 2,

als Bezug ist anzugeben: «EUR 90.d - Fortschritte bei der Analyse von Polyphenylgemischen».

Druck beendet : Snoeck-Ducaju & Zoon - Brüssel/Gent, November 1962.

EUR 90.d

FORSCHRITTE BEI DER ANALYSE VON POLYPHENYLGEMISCHEN
von F. GEISS und M.J. NORMAND

ORGEL-Programm

Europäische Atomgemeinschaft - Euratom

Gemeinsame Kernforschungsstelle

Forschungsanstalt Ispra (Italien) - Abteilung Chemie

Brüssel, Oktober 1962 - 19 Seiten, 9 Abbildungen

Es wird die direkte Bestimmung des Gehaltes an „Hochsiedenden“ durch Umkehrspülung („backflushing“) in einem Gaschromatographen angegeben und mit anderen Verfahren (Mikrodestillation, G.C. mit innerem Standard) verglichen. Eine verbesserte gaschromatographische Trennung des Quater- und Quinquaphenyle mit modifizierten stationären Phasen (Silikon + Bentonite: CsCl) wird aufgezeigt. Schließlich wird die Analyse von Polyphenylgemischen mit der Dünnschichtchromatographie auf Aluminiumoxyd und Kieselgel mit Ce (SO₄)₂/HNO₃ als Anfärbeindikator beschrieben. Diese Methode ermöglicht einen schnellen und gleichzeitigen Überblick über die Globalzusammensetzung mehrerer Gemische nebeneinander.

EUR 90.d

FORSCHRITTE BEI DER ANALYSE VON POLYPHENYLGEMISCHEN
by F. GEISS and M.J. NORMAND

ORGEL Program

European Atomic Energy Community - Euratom

Joint Nuclear Research Center

Ispra Establishment (Italy) - Chemistry Department

Brussels, October 1962 - pages 19, figures 9

The direct determination of the concentration of the so-called "high-boilers" by blackflushing in a gas chromatograph is described and compared with other competing methods as microdistillation and G.C. involving internal standard. An improved gas chromatographic separation of quater- and quinquaphenyls by modified stationary phases (silicone grease + bentonite, CsCl) is demonstrated. Finally the analysis of polyphenylic mixtures by thin layer chromatography on alumina and silicagel layer with Ce (SO₄)₂/HNO₃ as a colorizing spray reagent is shown. This method permits a rapid survey on global composition as well as a separation of the light polyphenyls of up to 20 mixtures on one plate only.

EUR 90.d

FORSCHRITTE BEI DER ANALYSE VON POLYPHENYLGEMISCHEN
by F. GEISS and M.J. NORMAND

ORGEL Program

European Atomic Energy Community - Euratom

Joint Nuclear Research Center

Ispra Establishment (Italy) - Chemistry Department

Brussels, October 1962 - pages 19, figures 9

The direct determination of the concentration of the so-called "high-boilers" by blackflushing in a gas chromatograph is described and compared with other competing methods as microdistillation and G.C. involving internal standard. An improved gas chromatographic separation of quater- and quinquaphenyls by modified stationary phases (silicone grease + bentonite, CsCl) is demonstrated. Finally the analysis of polyphenylic mixtures by thin layer chromatography on alumina and silicagel layer with Ce (SO₄)₂/HNO₃ as a colorizing spray reagent is shown. This method permits a rapid survey on global composition as well as a separation of the light polyphenyls of up to 20 mixtures on one plate only.

EUR 90.d

FORSCHRITTE BEI DER ANALYSE VON POLYPHENYLGEMISCHEN
by F. GEISS and M.J. NORMAND

ORGEL Program

European Atomic Energy Community - Euratom

Joint Nuclear Research Center

Ispra Establishment (Italy) - Chemistry Department

Brussels, October 1962 - pages 19, figures 9

The direct determination of the concentration of the so-called "high-boilers" by blackflushing in a gas chromatograph is described and compared with other competing methods as microdistillation and G.C. involving internal standard. An improved gas chromatographic separation of quater- and quinquaphenyls by modified stationary phases (silicone grease + bentonite, CsCl) is demonstrated. Finally the analysis of polyphenylic mixtures by thin layer chromatography on alumina and silicagel layer with Ce (SO₄)₂/HNO₃ as a colorizing spray reagent is shown. This method permits a rapid survey on global composition as well as a separation of the light polyphenyls of up to 20 mixtures on one plate only.

EUR 90.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT – EURATOM

**FORTSCHRITTE
BEI DER ANALYSE VON POLYPHENYLGEMISCHEN**

von

**F. GEISS
M.J. NORMAND**

1962



ORGEL-Programm

**GEMEINSAME KERNFORSCHUNGSSTELLE
FORSCHUNGSANSTALT ISPRA - ITALIEN
ABTEILUNG CHEMIE**

INHALTSVERZEICHNIS

1	DIE BESTIMMUNG DER „HOCHSIEDENDEN“	5
1.1	SCHWÄCHEN DER AL.-MIKRODESTILLATIONSMETHODE	5
1.2	KOMBINATION VON MIKRODESTILLATION UND GASCHROMATOGRAPHIE	5
1.3	DIE GASCHROMATOGRAPHISCHE RÜCKSPÜLMETHODE („BACKFLUSHING“)	7
1.4	PRAKTISCHE ANWENDUNG DER BEIDEN LETZTEN METHODEN	7
1.5	GC.-BESTIMMUNG DER HS. MIT INNEREM STANDARD	8
2	VERBESSERUNG STATIONÄRER PHASEN IN DER GASCHROMATOGRAPHIE	12
3	ANALYSENERGEBNISSE MIT DER DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE (DSC.)	15

ABBILDUNGEN

<i>Bild 1</i>	— Fließschema zur Rückspülmethode für die Bestimmung der HS	6
<i>Bild 2</i>	— Bestimmung der HS in einem OM-2-Gemisch (bestrahlt) mit verschiedenen Methoden	8
<i>Bild 3</i>	— G.C. Bestimmung der Hochsiedenden. Genauigkeit der verschiedenen Methoden	9
<i>Bild 4</i>	— G.C.-Trennung von Polyphenylgemischen mit neuen stationären Phasen	11
<i>Bild 5</i>	— G.C.: Destillationsrückstand der Terphenylfabrikation	13
<i>Bild 6</i>	— Dünnschichtchromatogramm einer Polyphenylmischung, insbesondere HS	14
<i>Bild 7</i>	— DSC einer Polyphenylmischung, insbesondere Niedersiedende	16
<i>Bild 8</i>	— Verunreinigungen synthetischer Polyphenyle	17
<i>Bild 9</i>	— Trennung technischer Produkte mit der DSC	18

FORTSCHRITTE BEI DER ANALYSE VON POLYPHENYLGEMISCHEN (*)

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die direkte Bestimmung des Gehaltes an „Hochsiedenden“ durch Umkehrspülung („back-flushing“) in einem Gaschromatographen angegeben und mit anderen Verfahren (Mikrodestillation, G.C. mit innerem Standard) verglichen. Eine verbesserte gaschromatographische Trennung des Quater- und Quinquaphenyle mit modifizierten stationären Phasen (Silikon + Bentonite : CsCl) wird aufgezeigt. Schließlich wird die Analyse von Polyphenylgemischen mit der Dünnschichtchromatographie auf Aluminiumoxyd und Kieselgel mit $Ce(SO_4)_2/HNO_3$ als Anfärbeindikator beschrieben. Diese Methode ermöglicht einen schnellen und gleichzeitigen Überblick über die Globalzusammensetzung mehrerer Gemische nebeneinander.

SUMMARY

The direct determination of the concentration of the so-called "high-boilers" by backflushing in a gas chromatograph is described and compared with other competing methods as microdistillation and G.C. involving internal standard. An improved gas chromatographic separation of quater- and quinquaphenyls by modified stationary phases (silicone grease + bentonite, CsCl) is demonstrated. Finally the analysis of polyphenylic mixtures by thin layer chromatography on alumina and silicagel layer with $Ce(SO_4)_2/HNO_3$ as a colorizing spray reagent is shown. This method permits a rapid survey on global composition as well as a separation of the light polyphenyls of up to 20 mixtures on one plate only.

1 — DIE BESTIMMUNG DER HOCHSIEDENDEN

Die Mikrodestillationsmethode von Atomic International zur Bestimmung der Hochsiedenden in Polyphenylgemischen ist allgemein bekannt. Offensichtliche Schwächen des Verfahrens bewogen uns, die Grenzen der Anwendbarkeit der Methode zu prüfen, sie nach Möglichkeit zu verbessern oder sie gänzlich zu ersetzen.

1.1 — Schwächen der Al.-Mikrodestillationsmethode

Schon Atomic International hat auf einige systematische Fehler der Mikrodestillation hingewiesen und Korrektur-Diagramme angegeben. Die Problematik liegt darin, daß der Dampfdruck des *p*-Terphenyls nur wenig höher ist als der der ersten Quaterphenyle (die ja schon zu den „Hochsiedenden“ gezählt werden). Das 1-Bodensystem der Mikrodestillation kann diesem Trennproblem nicht gerecht werden. Hinzu kommt, daß Biphenyl, das meistens gleichzeitig bestimmt werden soll, bei dem angewandten Druck von 1,6 Torr teilweise in die Pumpe abgezogen wird. Wir haben die verschiedenen Destillationsparameter, sowie die Zusammensetzung des Ausgangsgemischs systematisch variiert und das Destillat gaschromatographisch analysiert. Auf Einzelheiten der Ergebnisse möchten wir an dieser Stelle nicht eingehen. Die Unzulänglichkeit der Methode für eine breitere Anwendung ist dabei jedoch sehr deutlich geworden.

1.2 — Kombination von Mikrodestillation und Gaschromatographie

Um hier Abhilfe zu schaffen, haben wir die Destillationsbedingungen so festgelegt, daß sicher das Gesamte *p*-Terphenyl abdestilliert.

Die *Originalvorschrift* verlangte

190° C
1,6 Torr
35 Minuten

(*) Die vorliegende Arbeit wurde am 15. Juni 1962 auf dem VII. Nuklear-Kongress in Rom, organisiert vom Comitato Nazionale Energia Nucleare, vorgetragen.

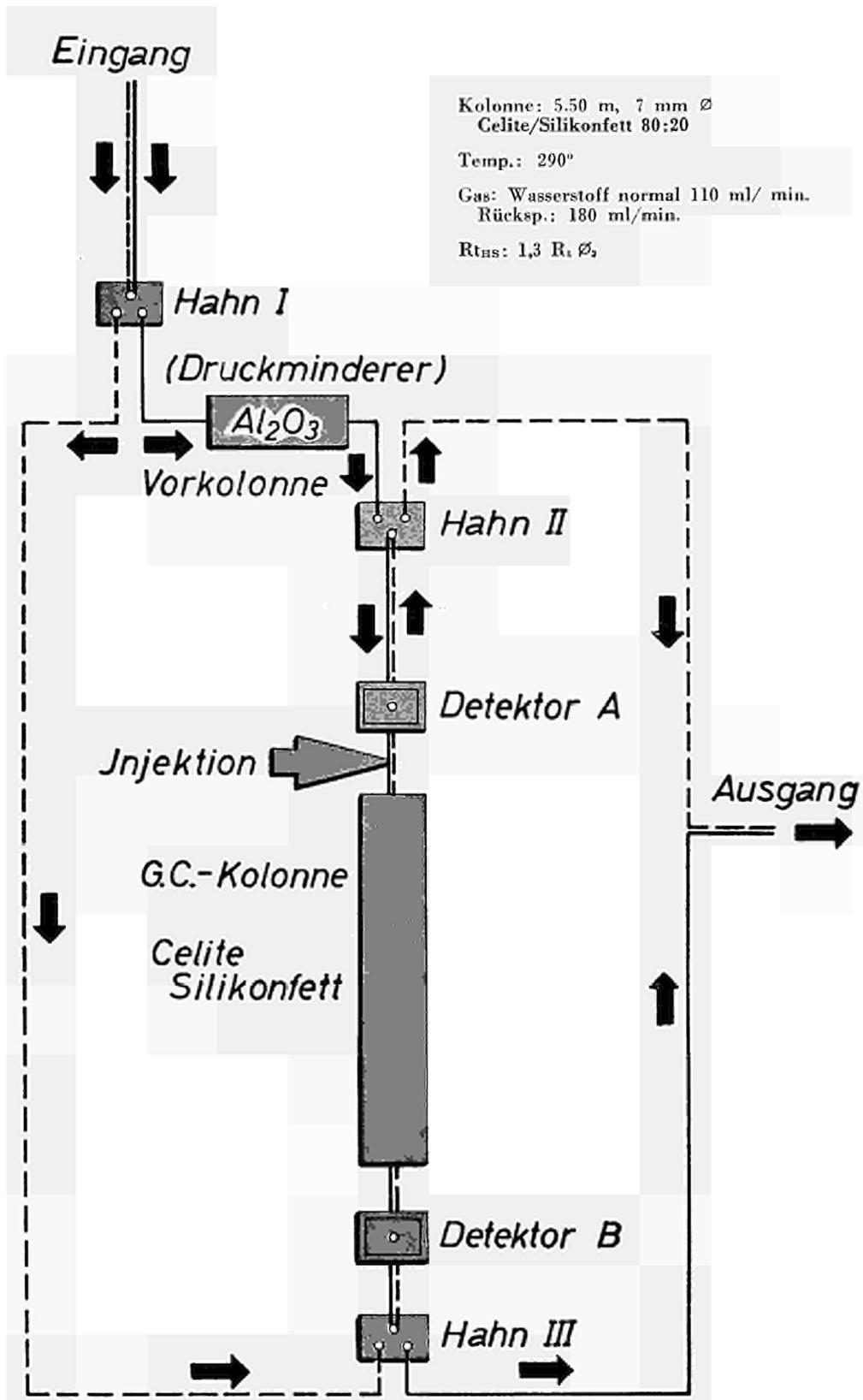


Bild 1. — Fließschema zur Rückspülmethode für die Bestimmung der HS.

Unsere Daten sind:

220°
0,5 Torr
30 Minuten

Die leichtflüchtigen Quaterphenyle (Triphenyler, *o-m*-Quaterphenyl, 1,2,4-Triphenylbenzol, die sich unter diesen Bedingungen schon teilweise im Destillat befinden, werden gaschromatographisch bestimmt und dem Destillationsrückstand der Hochsiedenden zugeschlagen.

1.3 — Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der HS. bietet die gaschromatographische Rückspülmethode (» backflushing «)

Dieses Bild zeigt das Fließschema eines modifizierten Gaschromatographen, das eine Umkehrung der Strömungsrichtung des Trägergases in der Kolonne erlaubt. Hierfür sind die Hähne I, II und III vorgesehen. Die praktische Handhabung des Verfahrens ist folgende:

1. Das Trägergas passiert zunächst den Hahn I, dann eine Vorkolonne, auf deren Bedeutung wir später noch eingehen, einen zweiten Zweiwegehahn II, schließlich den Vergleichsdetektor A. Anschließend wird es am Verdampfer mit dem zu analysierenden Gemisch beladen. Die anschließende Trennsäule ist so dimensioniert, daß sie Biphenyl, *o*-, *m*- und *p*-Terphenyl eindwandfrei trennt. Das Trägergas passiert den Detektor B und Hahn III und wird ausgeblasen. Dies ist die normale gaschromatographische Arbeitsweise.

2. Nachdem das *p*-Terphenyl die Kolonne verlassen hat, werden alle Hähne umgedreht und das Gas passiert jetzt die Kolonne in umgekehrter Richtung, wie es die gestrichelte Linie schematisiert. Jetzt dient der Detektor B als Vergleichsdetektor. Die Hochstedenden, die ja die Kolonne noch nicht verlassen hatten, werden zum Eingang zurückgespült, und es ist leicht einzusehen, daß sie alle zusammen etwa zur gleichen Zeit austreten und vom Detektor A als ein Peak angezeigt werden.

Für die beiden Strömungsrichtungen wurden verschiedene Gasgeschwindigkeiten gewählt: Zur Rückspülung strömt das Gas 1,6 mal schneller als in der normalen Richtung. Unter diesen Arbeitsbedingungen ist die Gesamtstrückhaltezeit der HS-Peaks 1,3 mal größer als die des *m*-Terphenyls. Die *Vorkolonne* mit Aluminiumoxyd befindet sich auf Zimmertemperatur und dient nur dazu, die Strömungsgeschwindigkeit bei der „normalen“ Richtung von 180 auf 110 ml/min zu drosseln, so daß sich für die Rückspülung durch einfache Drehung aller Hähne sofort der höhere Durchfluß einstellt.

1.4 — Praktische Anwendung der beiden letzten Methoden

Die praktische Anwendung der modifizierten Mikrodestillation und der Rückspülmethode wird im nächsten Bild gezeigt.

Es handelt sich um ein Terphenylgemisch (OM₂-Progil), das bis zu 31 % HS in einem Versuchskreislauf bestrahlt wurde. Spalte II gibt den Mikrodestillationsrückstand (als % HS), Spalte III den Prozentgehalt der HS im Destillat, Spalte IV die Summe der beiden, Spalte V die mit der Umkehrspülung erhaltenen Ergebnisse und Spalte VI den

Unterschied zwischen IV und V in Prozenten an. Aus Spalte III geht hervor, daß der Anteil der übergegangenen HS mehr oder weniger zufällig ist, die Spalte II also nicht durch eine einfache Eichlinie korrigiert werden kann.

% HOCHSIEDENDE in OM ₂					
I	II	III	IV	V	VI
lfd. Nr.	Mikrodestillation	HS im Mikrodestillat	Mikrodestillation + GC (normal) II+III	GC Umkehrspülung (backflushing)	Abweichung zwischen IV-V in %
1	1.9	0.0	1.9	1.9	0.0
2	5.5	0.0	5.5	5.6	0.9
3	7.6	0.0	7.6	7.6	0.0
4	12.8	1.1	13.9	14.1	1.4
5	16.3	1.3	17.6	17.9	1.7
6	19.7	2.5	22.2	21.7	2.3
7	22.8	3.4	26.2	26.5	1.1
8	26.85	1.2	28.05	27.9	0.5
9	30.0	3.9	33.9	34.3	1.2
10	31.8	2.6	34.4	34.6	0.7

Bild 2. — Bestimmung der HS in einem OM₂-Gemisch (bestrahlt) mit verschiedenen Methoden.

1.5 — GC.-Bestimmung der HS. mit innerem Standard

Als weitere Bestimmungsmethode für die „Hochsiedenden“ wurde die quantitative gaschromatische Analyse mit innerem Standard auf ihre Brauchbarkeit geprüft: Zu einer gemessenen Menge Polyphenylgemisch wird eine gemessene Menge Triphenylmethan zugesetzt und das Ganze über eine geeignete Kolonne bei 250° C chromatographiert. Die HS bleiben in der Kolonne zurück. Mit Hilfe des inneren Standards wird der Prozentsatz des Diphenyls und der drei Terphenyle im ursprünglichen Gemisch bestimmt; die Differenz zu 100 ist der Anteil der Hochsiedenden.

Im nächsten Dia (Bild 3)

sehen Sie eine *Gegenüberstellung der Genauigkeit* der verschiedenen HS-Bestimmungsmethoden als Funktion des HS-Gehaltes.

Für „backflushing“ liegen nur Ergebnisse mit zwei verschiedenen Gemischen vor. Für die modifizierte Mikrodestillation wurde die Sollwert-abweichung (auf englisch: „accuracy“ oder „standard deviation“) für das kritische Gebiet der niederen HS-Gehalte untersucht.

Ganz allgemein betrachtet ist die Genauigkeit der Analyse durch einfachen Flächenvergleich um circa eine Zehnerpotenz höher als mit innerem Standard. Die Fehlergrenze für die Bestimmung der HS liegt für modifizierte Mikrodestillation, inneren Standard und Rückspülmethode in der gleichen Größenordnung. Bei praktischen Pyrolyse- und Radiolysegemischen muß für genauere Analysen jeweils erwähnt werden, ob man

die sogenannten „Intermediate Boilers“ den Terphenylen zugeschlagen hat oder sie getrennt angibt oder gar vernachlässigt.

% HS ↓	einfaches ϕ 3-Gemisch		mit :Innerem Standard		Backflushing		
	Sollwertabweichung (accuracy) [% rel.]	Zusammensetzung %	Sollwertabweichung (accuracy) [% rel.]	Zusammensetzung %	Sollwertabweichung (accuracy) [% rel.]	Zusammensetzung %	
HS	X		0.9	22.9	-	-	o
			1.2	46.6	2.0	98.5	m
			1.7	25.5	-	-	p
			25.0	5.0	15.0	1.5	HS
HS	0.2	58.5	0.6	25.4	NB. Für Mikrodestill kombiniert mit GC. Sollwertabweichung (accuracy) % rel. -15 % bei HS > 2% -30% bei HS < 2%	o	
	<0.1	21.0	0.7	44.2		m	
	0.6	20.5	1.7	20.2		p	
	-	-	4.6	10.0		HS	
HS	X		1.1	18.9	X		o
			0.8	33.5			m
			0.4	17.3			p
			2.4	30.3			HS
HS	0.5	19.9	-	-	-	-	o
	0.2	59.2	7.5	8.4	2.5	36.3	m
	<0.1	21.8	3.6	5.6	-	-	p
	-	-	1.0	86.0	1.6	63.7	HS

Bild 3. — GC. Bestimmung der Hochsiedenden. Genauigkeit der verschiedenen Methoden.

Lassen Sie mich noch einmal die Verwendbarkeit und Handhabung der drei beschriebenen Methoden nebeneinander kritisch vergleichen.

1. Die modifizierte Mikrodestillation

— umfaßt zwei verschiedene Arbeitsgänge, damit erhöhte Fehlerwahrscheinlichkeit. Etwas schwerfällig.

— Die HS-Werte sind jedoch von der Zusammensetzung der hochsiedenden Fraktion unabhängig.

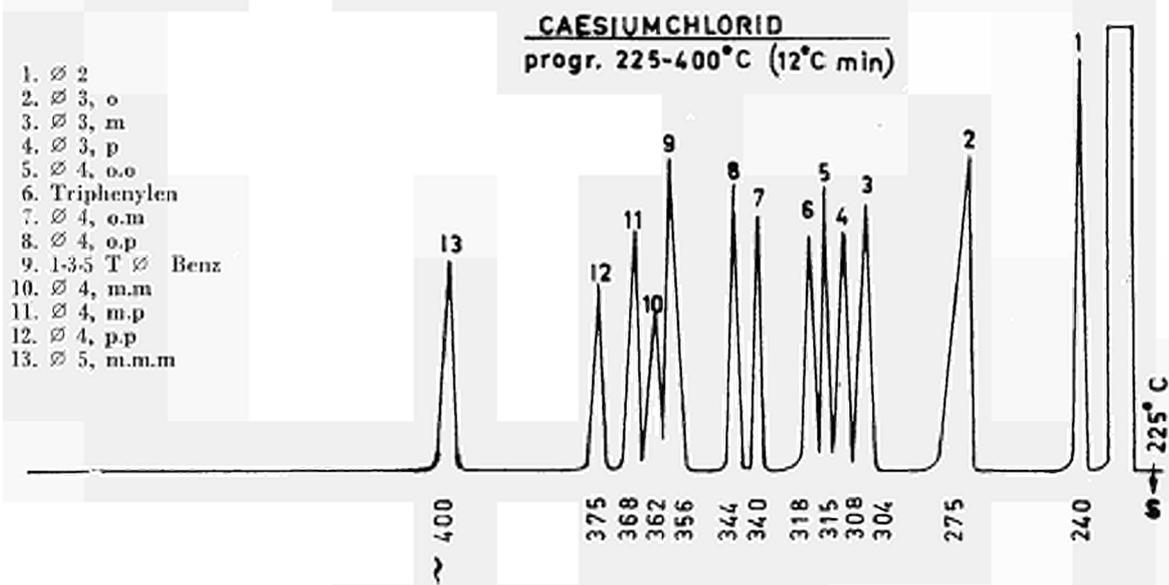
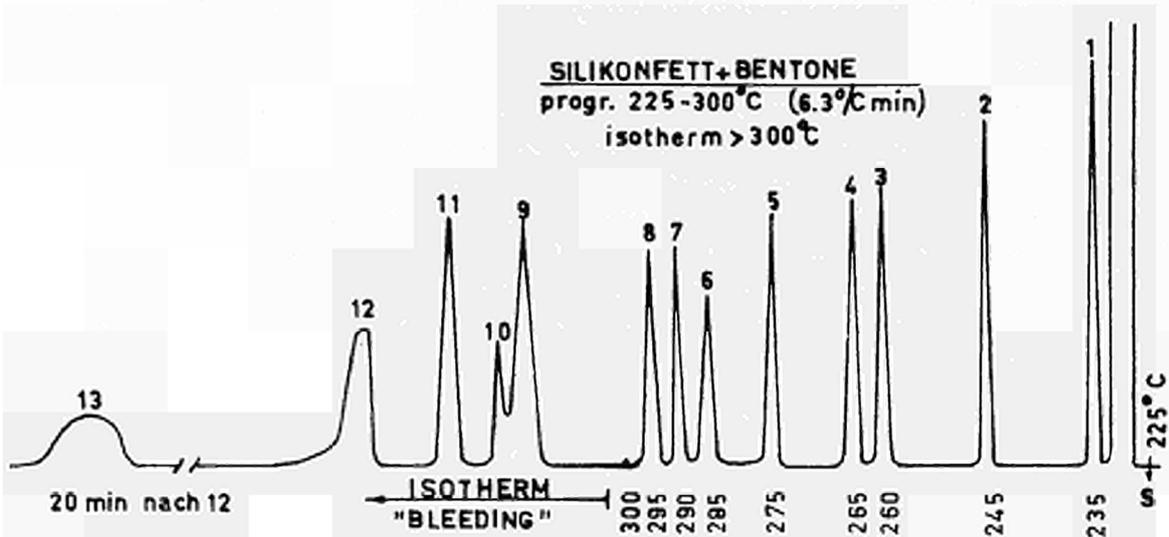
2. *Innerer Standard*

- großer Auswerteaufwand
- sichere Methode, da nicht von der Zusammensetzung der HS abhängig

3. *Rückspülmethode (backflushing)*

- eleganteste und schnellste Methode
- Form des HS-Peaks und Detektoranprechbarkeit (response) von der Zusammensetzung der Hochsiedenden abhängig.
- Eine etwaige teilweise Verdampfung oder Kondensation oder Zersetzung der HS verfälscht auch das Analyseergebnis der Terphenyle.

Alle drei Methoden erlauben die gleichzeitige Bestimmung der HS, der Terphenyle und des Diphenyls.



1. Ø 2
2. Ø 3, o
3. Ø 3, m
4. Ø 3, p
5. Ø 4, o.o
6. Triphenylen
7. Ø 4, o.m
8. Ø 4, o.p
9. 1-3.5 T Ø Benz
10. Ø 4, m.m
11. Ø 4, m.p
12. Ø 4, p.p
13. Ø 5, m.m.m

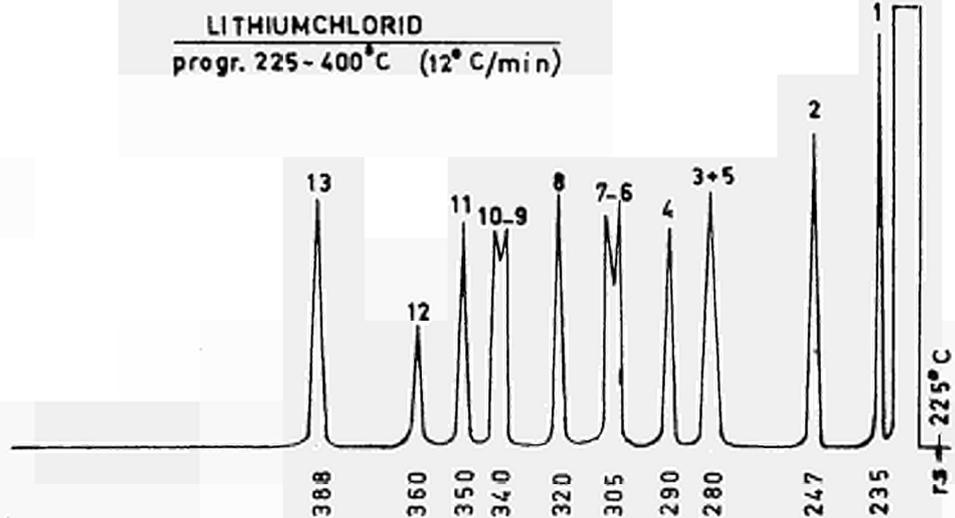


Bild 4. — GC. Trennung von Polyphenylgemischen mit neuen stationären Phasen.

Bis vor kurzem waren Silikonpolymere die einzig bekannten stationären Phasen für die Gaschromatographie der Polyphenylmischungen. Das Trennvermögen dieser Materialien reichte gerade zur Auftrennung von m- und p-Terphenyl aus, doch bei normalen Probenmengen waren schon Kolonnen von 5 Metern dazu notwendig. Eine entscheidende Verbesserung führte die Phillips Petroleum im vergangenen Jahre ein, indem sie festes *Lithiumchlorid* auf Celite als stationäre Phase verwendete. Damit wurde zugleich die Trennung meta-para Terphenyl verbessert und auch eine nahezu unbegrenzte thermische Stabilität erreicht.

Diese Säulenmaterial hat den Nachteil, daß bei kürzeren Säulen die acht wichtigsten Quaterphenyle verhältnismäßig schlecht getrennt werden.

- o-Quaterphenyl tritt zusammen mit m-Terphenyl auf.
- Triphenylen- und o, m-Quaterphenyl sind schlecht getrennt,
- ebenso 1,3,5-Triphenylbenzol und m, m-Quaterphenyl.

Die Trennung kann zwar durch Variation von Temperatur, Druck und Säulenlänge jeweils erreicht werden, doch ist dann ein totales Chromatogramm bis zu den Hexaphenylene nicht mehr möglich.

Wir haben beobachtet, daß ein Zusatz von 1 % Bentone 34 (Dimethyldioctodecylammonium-bentonit) zu Silikonfett ein ausgezeichnete, äquidistante Trennung der Terphenylpeaks einerseits und fast aller Quaterphenyle andererseits bringt. Im vorliegenden Chromatogramm wurde von 235-300° C programmiert. Oberhalb 300° mußte wegen zu starker Zersetzung isotherm gefahren werden.

Hernach entdeckten wir das hervorragende Trennvermögen von Cäsiumchlorid auf Celite, das für die Quaterphenyle fast ebenso gut ist wie die Kombination Silikonfett-Bentone.

Man beachte den Unterschied in der Reihenfolge der Elutionszeiten:

Silikonfett m-Ø 3; p-Ø 3; o-Ø 4

Cäsiumchlorid „ „

Lithiumchlorid (m-Ø 3 + o-Ø 4); p-Ø 3.

Diese letzte Reihenfolge ist auch bei der (Absorptions-) Dünnschichtchromatographie beobachtet worden. 1,2,4-Triphenylbenzol tritt bei allen drei Kolonnen zusammen mit o, p-Quaterphenyl aus. Die drei Chromatogramme sind mit dem gleichen synthetischen Gemisch und der gleichen Kolonnenlänge von zwei Metern ausgeführt worden.

Mit einer Cäsiumchloridkolonne von zwei Metern Länge ist es nun möglich geworden, alle sieben häufigen Quaterphenyle gut zu trennen und auch eine hinreichend kurze Verweilzeit zu erreichen, bei der die Hexa- und niederen Octaphenyle nicht pyrolysiert werden.

Im nächsten Bild sehen Sie die Trennung eines

Destillationsrückstandes der Terphenylproduktion (in USA „Monar 9“) auf einer Cäsiumchloridsäule mit Temperaturprogrammierung. Die Peaks wurden zur Sicherheit noch einmal durch Zugabe reiner Standardverbindungen identifiziert.

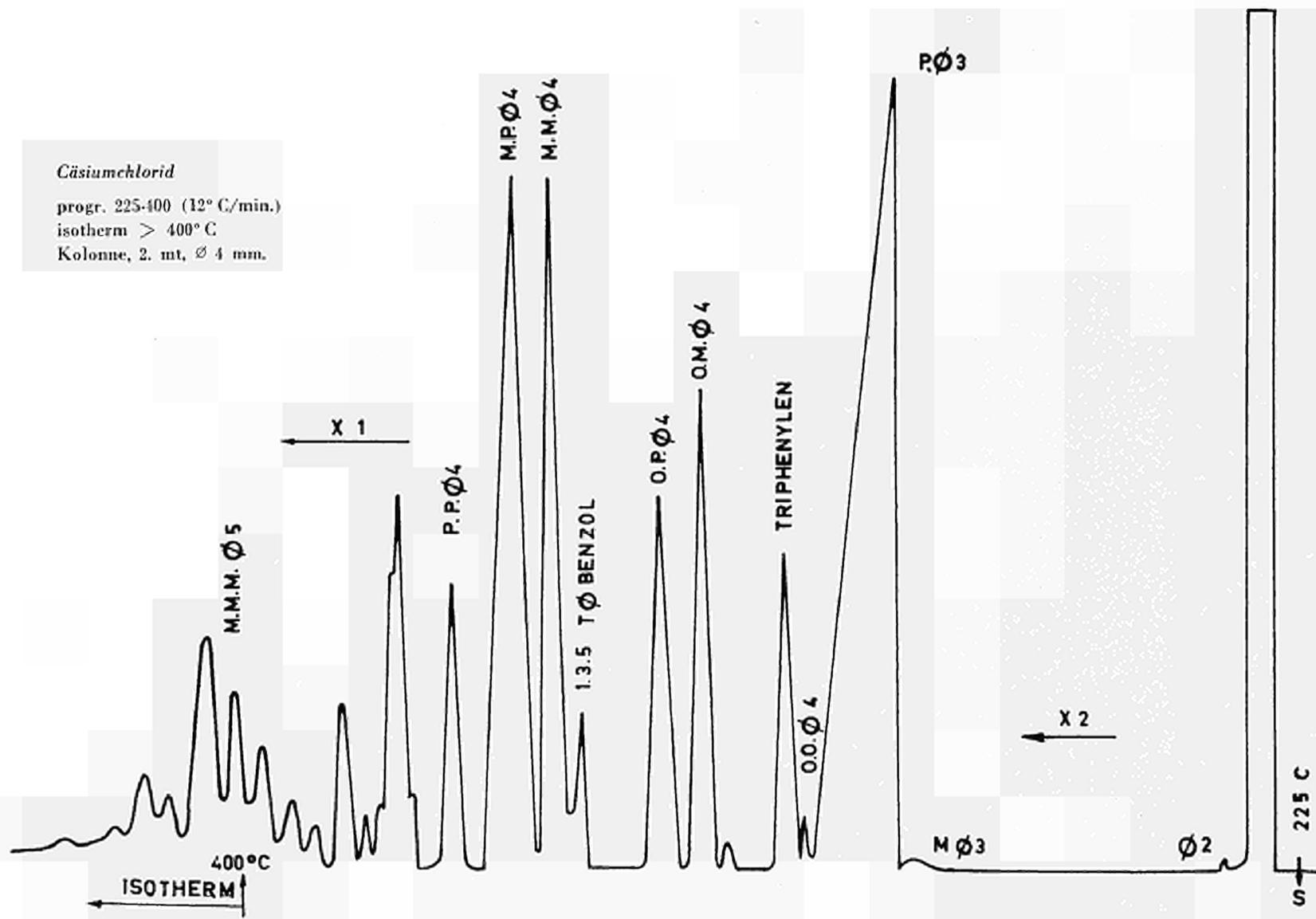


Bild 5. — GC: Destillationsrückstand der Terphenylfabrikation.

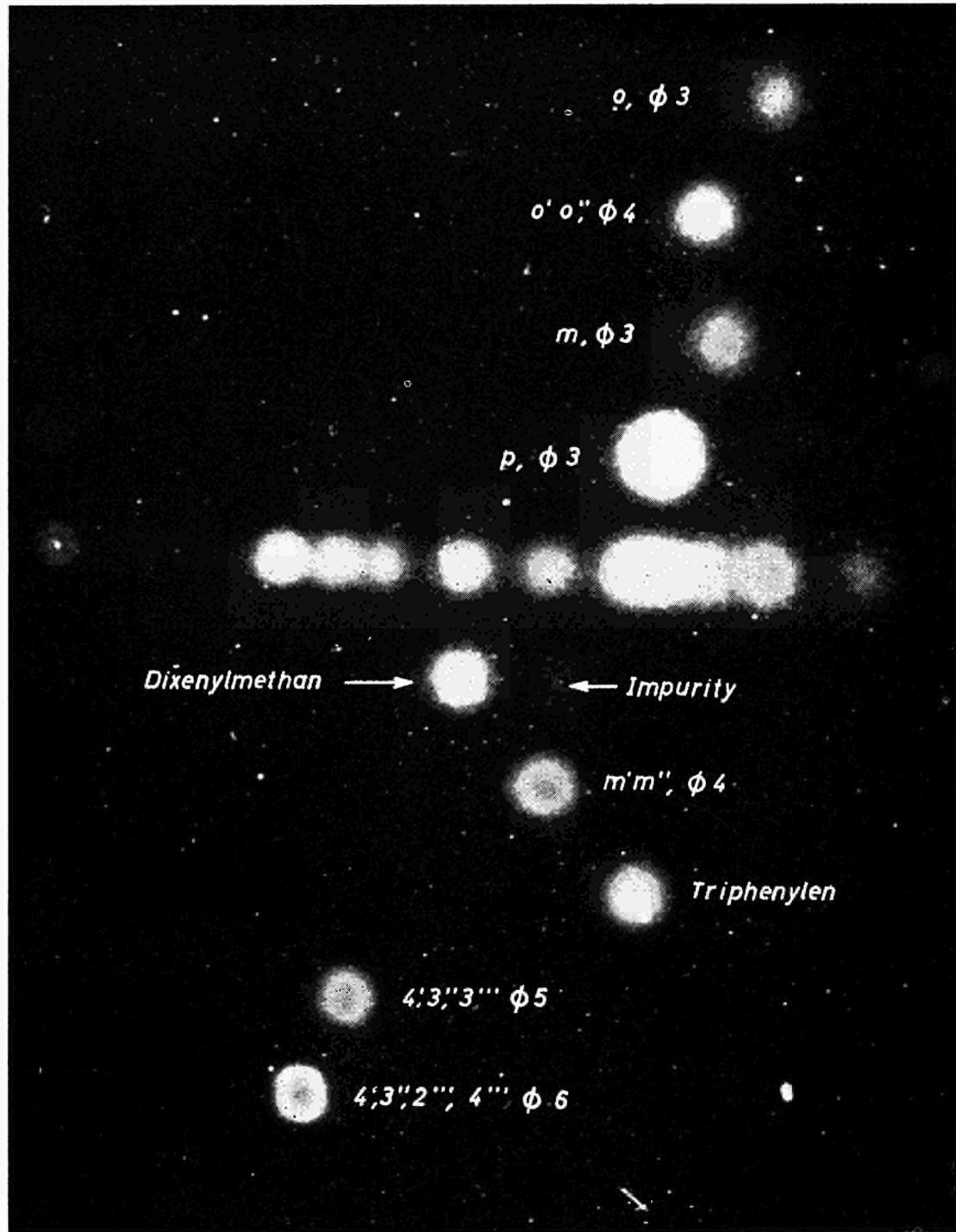


Bild 6. — Dünnschichtchromatogramm einer Polycyphenylmischung, insbesondere HS.

Unter den zahlreichen Analysemethoden für Polyphenylgemische hat sich die Hochtemperaturgaschromatographie als die universellste und erfolgreichste erwiesen. Dennoch werden andere Verfahren, insbesondere solche im Mikromaßstab ihren Platz behaupten, entweder als zusätzliche Informationsquelle oder bei speziellen Aufgabenstellungen. In der Literatur finden sich nur spärliche Angaben über die Anwendung anderer chromatographischer Trennmethode auf das vorliegende Problem. Beschriebene säulenchromatographische Trennsultate sind wenig überzeugend und zumeist auf Einzelprobleme beschränkt. Die Papierchromatographie fanden wir wegen des hydrophilen Charakters des Papiers und des hydrophoben Charakters der Polyphenyle ungeeignet.

An dieser Stelle bot sich die von *E. Stahl* popularisierte Dünnschichtchromatographie an. Die stationäre Phase ist hierbei ein anorganisches Adsorptionsmittel, das mit Gips als Bindemittel vermischt in 0,5 mm dicker Schicht auf einer Glasplatte aufgetragen wird. Die Elution geschieht wie bei Papier, dauert jedoch nur 20 Minuten. Nach einigen orientierenden Versuchen waren wir in der Lage, auf einer Strecke von 10 cm etwa 15 Verbindungen aufzutrennen.

Die Daten zu Bild 6 sind: Sorbens: Aluminiumoxyd Merck zur Dünnschichtchromatographie, Eluens: n-Heptan; aufgetragenen Mengen je 0,2 γ Reinsubstanz. Als Indikator wurde für alle Versuche das Sprühreagenz 0,3 % Cersulfat/konzentrierte Salpetersäure verwendet, das alle Substanzen anoxydiert, so daß sie im langwelligen UV-Licht stark fluoreszieren. Seine Nachweisempfindlichkeit liegt bei 0,01 μg . Alle anderen Nachweismethoden sind entweder weit weniger empfindlich (z.B. Tetracyanäthylen, Formaldehyd/Schwefelsäure) oder machen nur einen Teil der Substanzen sichtbar (z.B. UV-Licht von 254 μm).

Durch Beeinflussung der Aktivierung der Aluminiumoxydschicht hat man es in der Hand, die Auftrennung der „Leichten“ zu Gunsten der „Schweren“ und umgekehrt zu beeinflussen.

Es handelt sich bei Bild 7 um die gleichen Substanzen wie im vorhergehenden Bild, doch nun nehmen die Flecken Biphenyl bis para-Terphenyl 4/5 der gesamten Strecke ein. Die restlichen fünf Substanzen bleiben in der Nähe des Startpunktes zurück. Man beachte noch, daß das m-Terphenyl mit ca. 5 % para-Isomeren und das Triphenylen mit einer anderen unbekanntem Substanz verunreinigt ist. Diesen dikriminierenden Effekt kann man noch dadurch verstärken, daß man die DSC-Platte heiß (ca. 100° C) in die Entwicklungskammer stellt. Für diese Erscheinung haben wir noch keine ausreichende Erklärung gefunden.

Schichtmaterial und Lösungsmittel

Von wesentlichem Einfluß neben dem Lösungsmittel ist auch das Schichtmaterial. Auf Aluminiumoxyd lassen sich nur mit unpolaren Kohlenwasserstoffen brauchbare Trennungen erzielen; polare Elutionsmittel desaktivieren die Schicht und schieben alle Substanzen an der Front vor sich her.

Grundsätzlich anders liegen die Verhältnisse bei Silikagel. Unpolare Elutionsmittel heben die Polyphenyle kaum von der Startlinie ab, polare veranlassen die Wanderung,

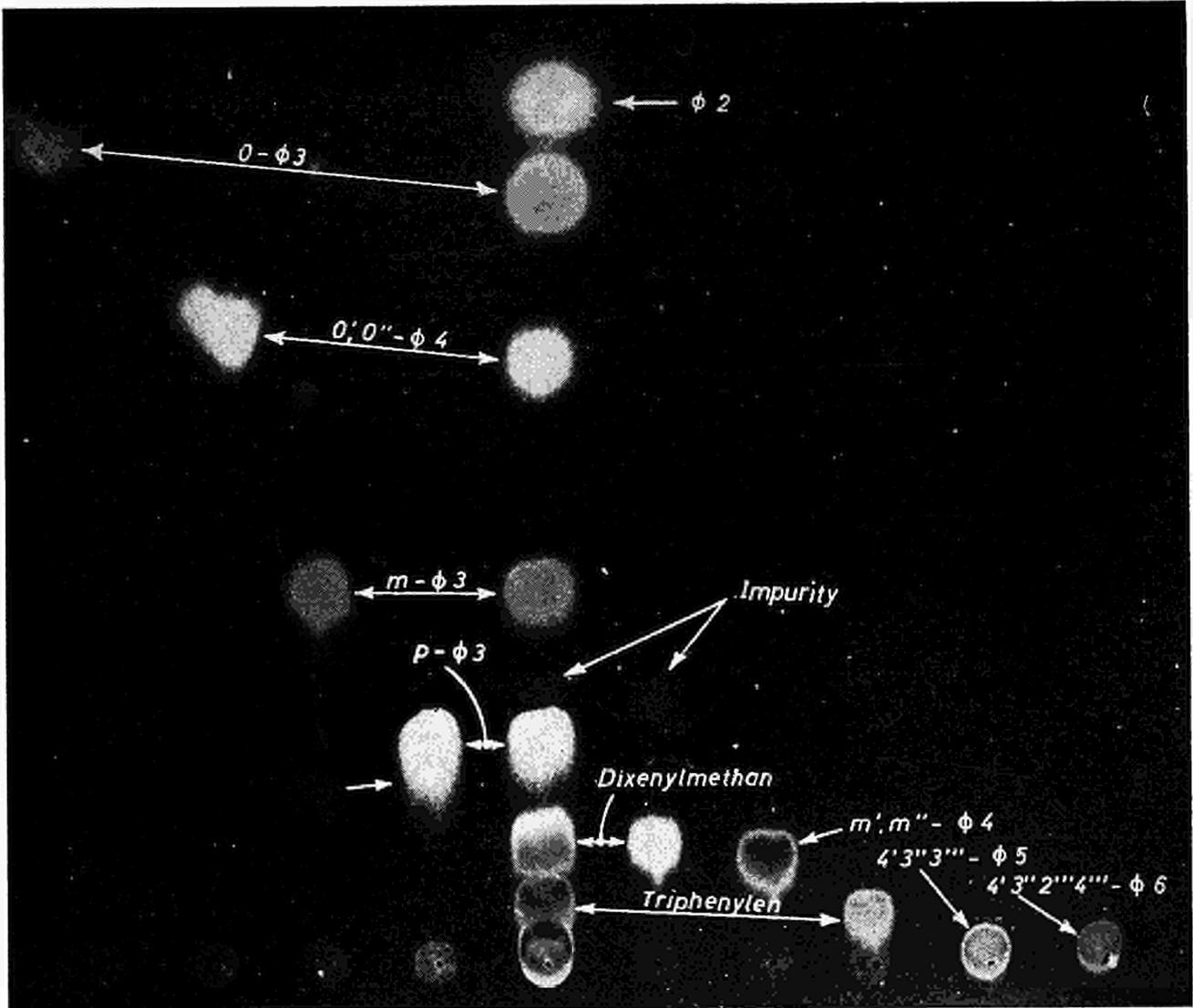


Bild 7. — DSC einer Polyphenylmischung, insbesondere Niedrigsiedende.

doch haben fast alle Polyphenyle das gleiche Rückhalteverhältnis, so daß sie nicht getrennt werden können. Enthalten sie Verunreinigungen, so sind jene umso besser sichtbar.

Es handelt sich bei dieser Zusammenstellung (Bild 8) außer bei den Terphenylen um Synthese-Produkte, deren Verunreinigungen mit den klassischen Methoden nicht entdeckt worden waren. Silikagel-Platten haben weiterhin den Vorzug, daß sie — mit Cersulfat besprüht — die Substanzen je nach Bindungsart farblich differenzierter fluoreszieren lassen. Bei Mengen von 30 Mikrogramm werden eine Reihe von Verbindungen sogar im Tageslicht mit diskreten Farben sichtbar.

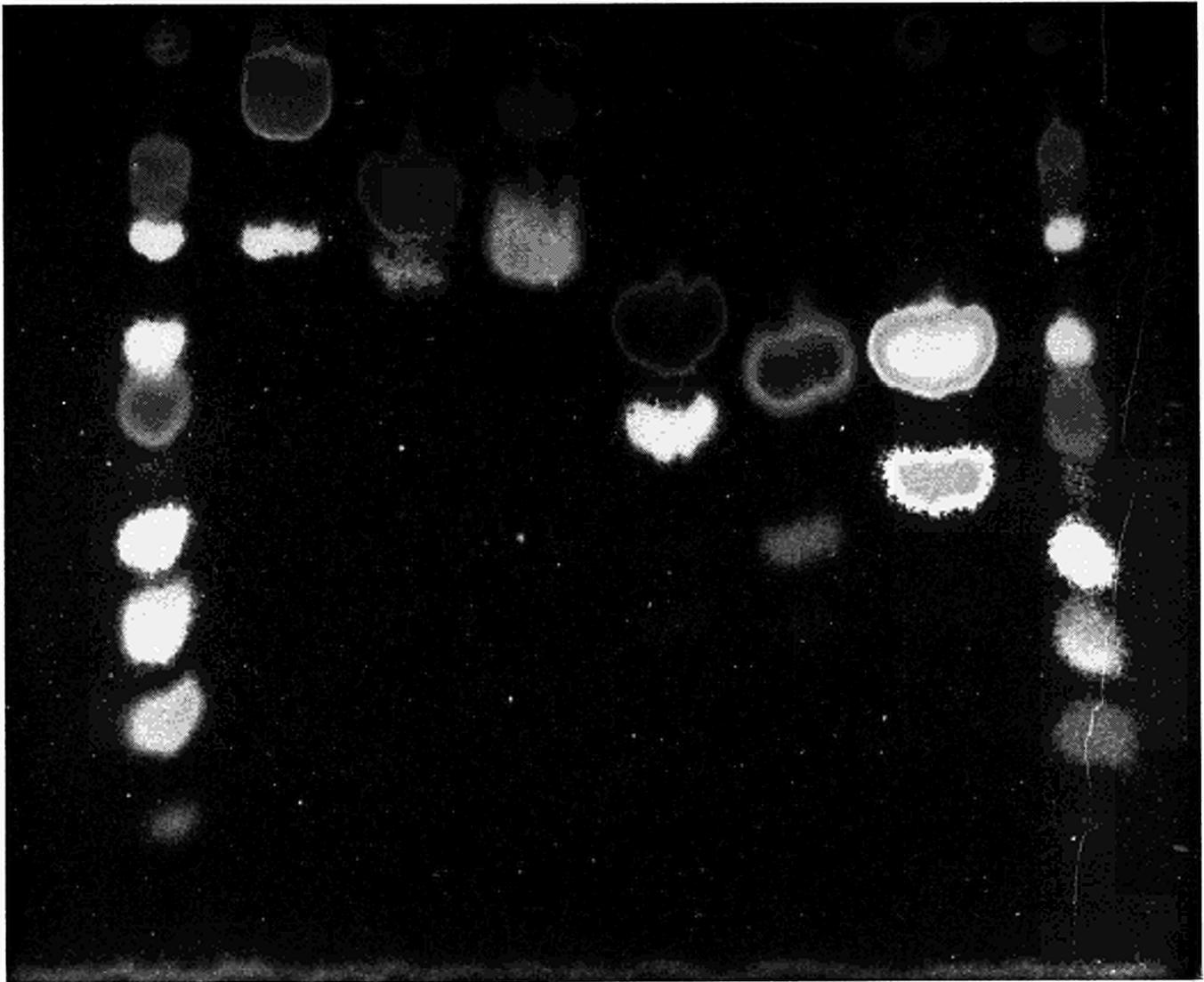


Bild 8. — Verunreinigungen synthetischer Polyphenyle.

Startpunkt 1 : III.1-III.12-Gemische (Testgemisch)
Startpunkt 2: Dixenylmethan
Startpunkt 3 : 3.2.3 - Ø 5
Startpunkt 4 : 3.2.4 - Ø 5
Startpunkt 5 : 4.2.4 - Ø 5
Startpunkt 6 : 4.3.3. - Ø 5
Startpunkt 7 : 4.3.5.4 - Ø 6
Startpunkt 8 : III.1-III.12-Gemische (Testgemisch)

Praktische Gemische

Am Ende der Erörterung über die Anwendung der Dünnschichtchromatographie möchte ich ein praktisches Anwendungsbeispiel für diese Methode bringen (Bild 9).

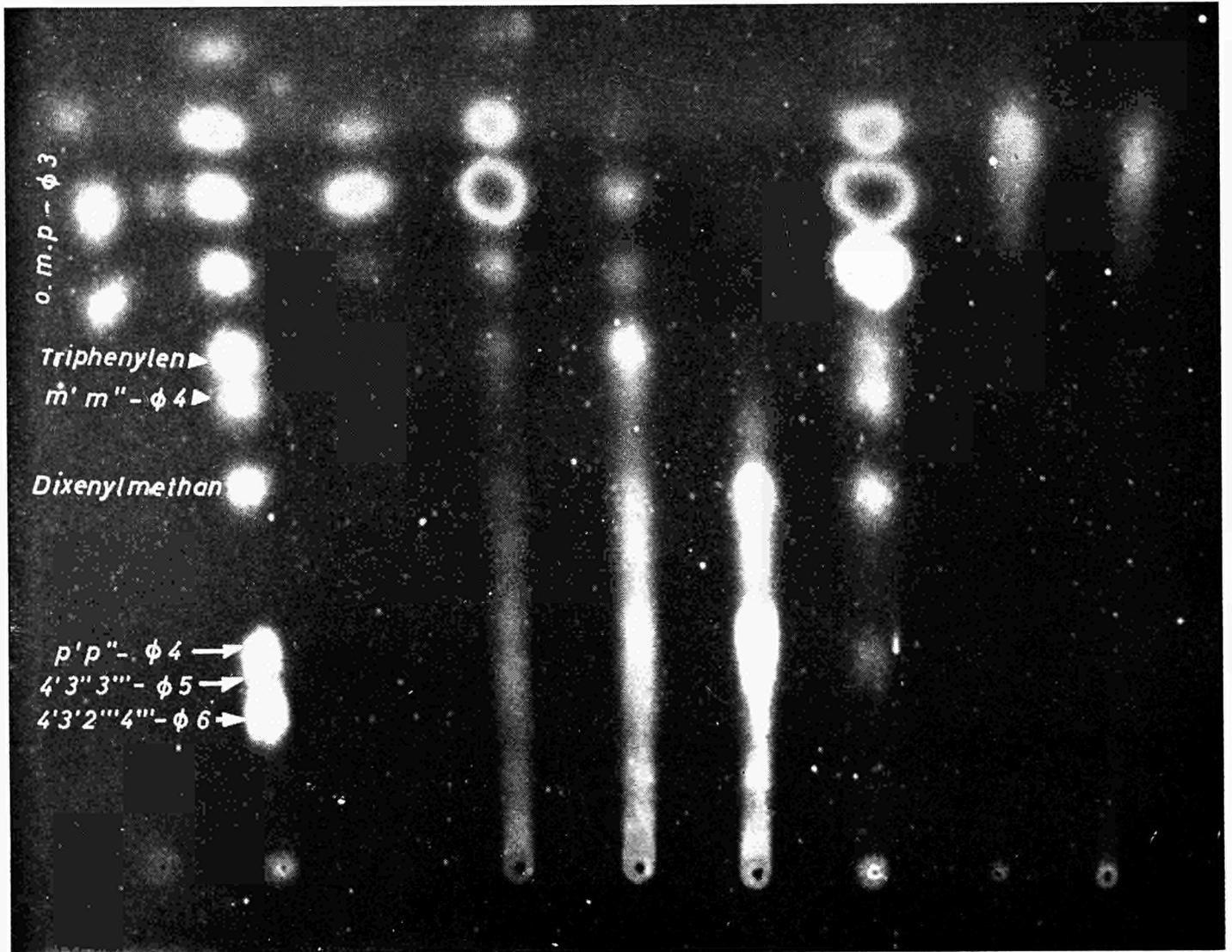


Bild 9. — Trennung technischer Produkte mit der DSC.

Es sind nebeneinander technische Polyphenylgemische sowie praktische Gemische, wie sie in der täglichen Praxis vorkommen, aufgetragen (v.l.n.r.) :

OMP ist ein synthetisches Gemisch der drei Terphenyle, III₁ - III₁₂ das Standardgemisch, das schon in den vorausgegangenen Bildern zu sehen war, OM-2, das Kühlmittelgemisch der Progil, Lyon mit 80 % m- und 15 % o-Terphenyl; die nächste Reihe zeigt dieses Gemisch im Reaktor bestrahlt bis zu einem HS-Gehalt von 33 %, daneben eine Probe einer OMRE-Ausschleusung (Man beachte den wesentlichen strukturellen Unterschied in der Zusammensetzung der HS des OMRE-Kreislaufgemisches und des bestrahlten OM-2: Die OMRE-Ausschleusung enthält im Gegensatz zum OM₂ bemerkenswerte Mengen an Quater- und Quinquaphenylen.) Die folgende Reihe ist das Chromatogramm eines Destillationsrückstandes aus der Terphenylproduktion (durch Benzolpyrolyse) zum Vergleich daneben eine Probe der Firma Bayer „Terphenyl roh“, und schließlich Alkylphenanthren-Erdölfractionen unbestrahlt und bestrahlt.

Zusammenfassung DSC

Diese letzte Platte zeigt zugleich die Vorteile und Schwächen der Dünnschichtchromatographie auf:

— Das Trennvermögen gaschromatographischer Säulen, insbesondere in Verbindung mit Temperaturprogrammierung ist erheblich größer.

— Die DSC ergibt jedoch einen besseren Überblick über die Globalzusammensetzung eines Gemisches.

— Es können gleichzeitig bis zu 20 Mischungen nebeneinander verglichen werden.

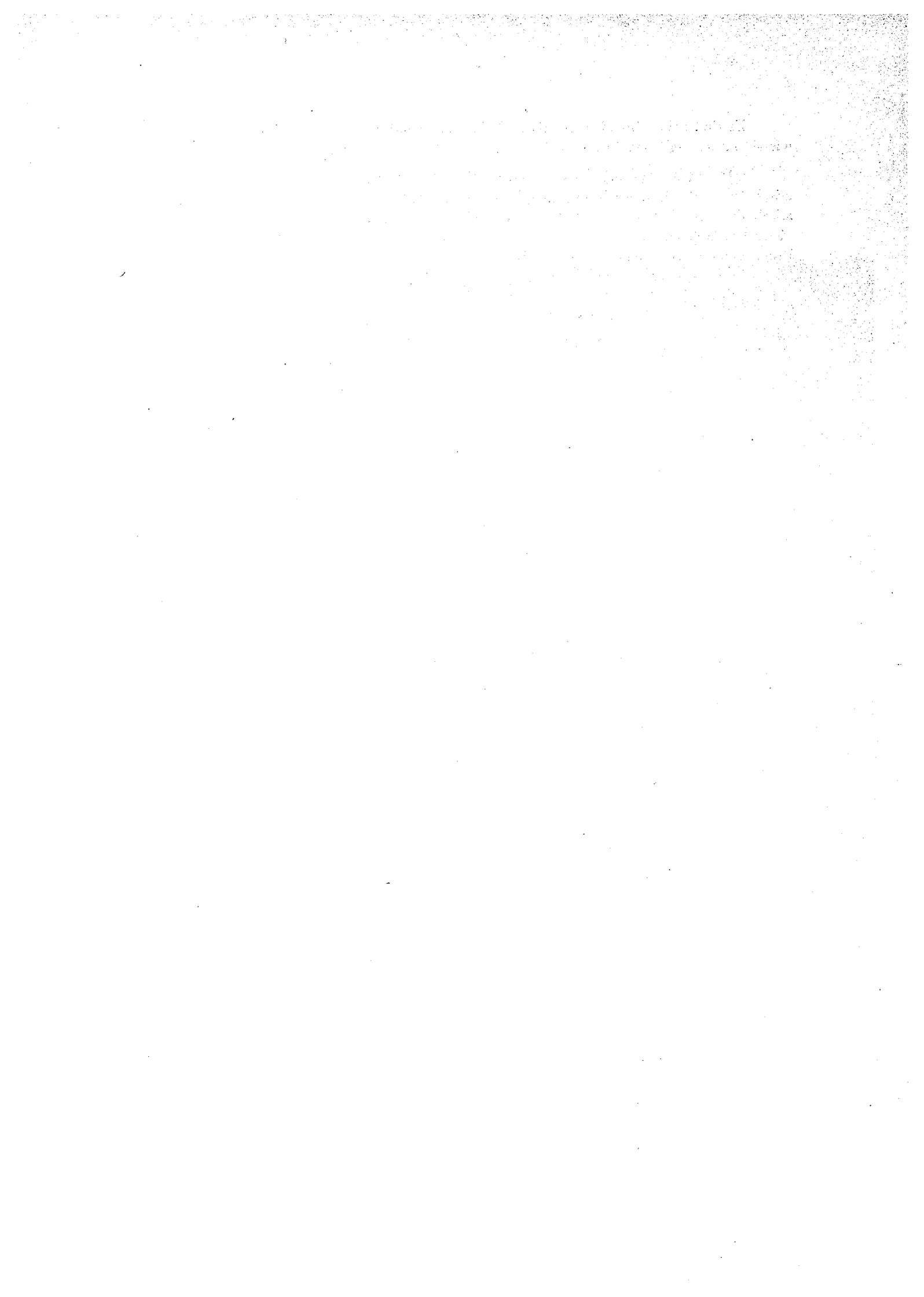
— Die Methode ist schnell (30 Minuten) und nicht zuletzt billig (200 \$ für die gesamte Einrichtung).

— Sie kann auch zu präparativer Trennung benutzt werden.

Wie die tägliche Praxis bei uns zeigt, ergänzen sich Gaschromatographie und Dünnschichtchromatographie in idealer Weise.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zentrallaboratorium der Progil S.A., Lyon und in den Forschungslaboratorien der Euratom, Gemeinsames Forschungszentrum, Ispra (Italien) im Rahmen der Programms ORGEL ausgeführt.

Ispra, den 8.5.1962.



CDNA00090DEC