

BEITRAG ZUR GASCHROMATOGRAPHISCHEN BESTIMMUNG EINWERTIGER PHENOLE AUS DEM SCHWELTEER

J. KOLŠEK UND M. MATIČIČ

Chemisches Institut "Boris Kidrič", Ljubljana (Jugoslawien)

(Eingegangen den 18. März 1963)

PROBLEMSTELLUNG

Im Rahmen der Untersuchungen des Schwelteeres unserer einheimischer Xylite aus der Umgebung von Velenje wurde uns die Aufgabe gestellt, die Zusammensetzung der Phenolfraktion aus dem Teer eingehend zu untersuchen. Unser Interesse war vor allem der Identifizierung einzelner Phenole, die in der bis zu 230° siedender Fraktion enthalten sind, gewidmet. Hinsichtlich seiner hohen Trennleistung fanden wir das gaschromatographische Verfahren zu diesem Zweck geradezu ideal. Das Ziel unserer Arbeit war zunächst die für die Trennung eines Gemisches niedrigsiedender, einwertiger Phenole in Betracht kommenden stationären Phasen auf ihre Trennleistung zu prüfen. Aus den Literaturangaben geht hervor, dass Phenole im allgemeinen öfters Gegenstand gaschromatographischer Untersuchungen waren. Ebenso fehlt es nicht an Veröffentlichungen über gaschromatographische Trennungen der Teerphenole, wobei verschiedene stationäre Phasen zur Anwendung gelangten. Eine eingehende Studie über die gaschromatographische Trennung der Phenole verdanken wir FITZGERALD^{1,2}, der 26 verschiedene stationäre Phasen hierzu erprobt hat. Als besonders wirksame Phasen wurden Apiezon L und Natriumdodecylsulfonat auf Na₂SO₄ erkannt. Apiezon L wurde ausserdem noch von FRANC³, IRVINE *et al.*⁴ sowie JANÁK *et al.*⁵ zur Trennung der Phenole vorgeschlagen. Über die Auftrennung der Teerphenole an Dioctylphthalat berichten KARR *et al.*^{6,7}. WRABETZ UND SASSENBERG⁸ führten Trennungen der Phenol-Kresol-Xylenol-Gemische an Dinonylphthalat durch, dieselbe stationäre Phase wurde auch von FITZGERALD¹ herangezogen. Zu demselben Zweck wurde dagegen von FRANC³ Didecylphthalat eingesetzt. Eine gute Auftrennung eines Phenolgemisches kann unter anderem auch an Siliconöl^{1,9,10} bzw. an Dimethylpolysiloxan^{5,11} erreicht werden. Wie von ECKHARDT UND HEINZE¹¹ gezeigt wurde, erfolgt an einer Säule von 4 m Länge, die Siliconöl als stationäre Phase enthält, eine ausgezeichnete Trennung sämtlicher isomerer Xylenole.

Eine weitere gaschromatographische Methode zur Trennung der Phenole wurde von PAYN¹² ausgearbeitet, wobei Di-*n*-octylsebacat als stationäre Phase dient. An 2,4-Xylenylphosphat gelang BROOKS¹³ die Auftrennung von 2,4- und 2,5-Xylenol, *m*- und *p*-Äthylphenol und einiger anderer Phenolpaare, die eine sehr geringe Differenz der Siedepunkte aufweisen. SASSENBERG UND WRABETZ¹⁴ fanden dagegen in *o*-Phthalsäure-di-(3,3,5-trimethylcyclohexyl)-ester eine ideale Phase, auf welcher ein Gemisch sämtlicher isomerer Kresole, Xylenole und *o*-Äthylphenol einwandfrei in Komponenten getrennt wird.

Wie schon erwähnt, war zunächst die Aufgabe unserer Arbeit, einige von den angegebenen Verfahren in der Praxis auf ihre Trennleistung zu prüfen. Es war uns von vornherein klar, dass keine von den bisher bekannten Phasen eine Auftrennung sämtlicher einwertiger, niedrigsiedender Phenole aus dem Teer herbeizuführen vermag und dass eine eingehende Analyse eines solchen Phenolgemisches nur durch Kombination gaschromatographischer Trennungen an verschiedenen Phasen ermöglicht wird. Da uns zur Durchführung gaschromatographischer Analysen der Gaschromatograph der Firma Pye zur Verfügung steht und bei diesem Apparat die Länge der Standardsäulen nur etwa 120 cm beträgt, waren wir gezwungen, nur solche stationäre Phasen zu verwenden, an denen möglichst grosse Differenzen der Wanderungsgeschwindigkeiten zwischen je zwei benachbarten Komponenten erreicht werden. Obwohl wir aus zahlreichen Veröffentlichungen über gaschromatographische Phenoltrennungen schon die Wanderungsgeschwindigkeiten für eine grosse Anzahl der Phenolderivate direkt entnehmen konnten, fanden wir die meisten von diesen Angaben insofern als mangelhaft, da die Trennleistung der einzelnen Verfahren nur an einer beschränkten Anzahl der Phenole gezeigt wird. Hingegen fehlen oft die Angaben über andere Komponenten, die in einem Teerphenolgemisch ebenfalls auftreten, jedoch an der betreffenden Phase eventuell ungetrennt mit einer anderen Komponente wandern. Ausserdem kommt noch hinzu, dass wir schon bei unseren ersten Versuchen zur Trennung eines Gemisches der Teerphenole aus unseren einheimischen Xyliten eine neue Komponente entdeckten, die unseres Wissens bisher nicht unter den Teerphenolen erwähnt bzw. gaschromatographisch identifiziert wurde. Durch Kombination der Trennungen an verschiedenen stationären Phasen als auch an Hand papierchromatographischer Untersuchungen stellten wir fest, dass es sich um Guajakol handelt. Somit mussten wir auch diese Komponente, über welche uns die Retentionszeiten auch für die gebräuchlichsten Phasen fehlten, in unsere Versuchsreihe einbeziehen. Die Trennleistungen einzelner gaschromatographischer Verfahren haben wir somit jeweils mit dem Gemisch folgender Phenole überprüft: Phenol, Guajakol, *o*-, *m*- und *p*-Kresol, 2,6-, 2,5-, 2,4-, 2,3-, 3,5- und 3,4-Xylenol, *o*- und *p*-Äthylphenol.

EXPERIMENTELLER TEIL

Apparatives

Sämtliche gaschromatographische Trennungen wurden mit dem Gaschromatographen der Firma Pye (Cambridge, England) durchgeführt. Dieser Gaschromatograph arbeitet mit einem Ionisationsdetektor nach LOVELOCK, als Trägergas wird Argon verwendet.

Säulen

Die Trennungen der Phenole wurden an Standardsäulen von etwa 120 cm effektiver Länge und mit einem inneren Durchmesser von etwa 6 mm durchgeführt.

Trägersubstanz

Zur Bereitung der stationären Phasen diente säuregewaschenes Embacel (May & Baker); Korngrösse 0.15 bis 0.25 mm (60/100 mesh).

Die Zusammensetzung verschiedener stationärer Phasen und die entsprechenden Arbeitsbedingungen sind in der Tabelle I zusammengestellt.

TABELLE II

STATIONÄRE PHASEN UND ARBEITSBEDINGUNGEN:

Organische Phase	Apiezon II	Di-nonyl-phthalat	2,4-Xylylphosphat	Polyäthylenglykoladipat	Trimethyl-cyclohexylphthalat
Provenienz	Willens & Co.	Maly & Baker	Bye	Pve	W. Sassenberg und K. Wrabetz
Konzentration der org. Phase an Embacel (Gew. %)	20**	20***	5****	20	20
Säulentemperatur (°C)	90	130	110	130	130
Trägergas Einlassdruck (atm)	0,11	0,25	0,2	0,5	0,2
Empfindlichkeitsstufe	3	3	3	3	3
Detektordelektrodenspannung (V)	1500	1500	1500	1500	1500
Papiervorschub (cm/h)	40	40	40	40	40

** Neben 20% Apiezon II wurde Embacel vorher noch mit 3% H_3PO_4 imprägniert.

*** Die stationäre Phase enthält zusätzlich noch 3% H_3PO_4 .

**** Neben 2,4-Xylylphosphat enthält die Phase noch 1% H_3PO_4 .

Standardsubstanzen

Zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeiten einzelner Phenole standen uns Reinsubstanzen folgender Provenienz zur Verfügung (Tabelle III).

Bei gaschromatographischen Trennungen wurden die Phenole jeweils in Form ihrer Lösungen in die Säule eingebracht. Als Lösungsmittel hat sich hierbei Tetrachlorkohlenstoff als sehr günstig erwiesen, da der Ionisationsdetektor gegenüber CCl_4 nur wenig empfindlich ist und der Schreiber ausschlag auch bei höherer Lösungskonzentration innerhalb des Skalenbereiches bleibt.

Unter den in Tabelle II angegebenen Arbeitsbedingungen haben wir zunächst an verschiedenen stationären Phasen die Retentionszeiten für einzelne Reinphenole ermittelt. Die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle III zusammengestellt. Die dort angeführten Retentionswerte gelten für den Fall, dass die Phenole

TABELLE III

PROVENIENZ DER VERWENDETEN REINSUBSTANZEN:

Phenolätherart	Hersteller
Phenol, chem. rein	Riedel de Haën
Guajakol, rein	The Coleman & Bell Co.
<i>o</i> -Kresol	The Coleman & Bell Co.
<i>m</i> -Kresol	The Coleman & Bell Co.
<i>p</i> -Kresol	The Coleman & Bell Co.
2,6-Xylenol	Dr. Theodor Schuchardt G. m. b. Hl.
2,5-Xylenol	Dr. Theodor Schuchardt G. m. b. Hl.
2,4-Xylenol	Eastman-Kodak
2,3-Xylenol	Durch Dr. SASSENBERG und Dr. WRABETZ zur Verfügung gestellt
3,5-Xylenol	Dr. Theodor Schuchardt G. m. b. Hl.
3,4-Xylenol	Dr. Theodor Schuchardt G. m. b. Hl.
<i>o</i> -Nethylphenol	Durch Dr. SASSENBERG und Dr. WRABETZ zur Verfügung gestellt.
<i>p</i> -Nethylphenol	Imperial Chemical Industries Ltd.

vereinzelt, also nicht im Gemisch mit anderen Komponenten, auf den Start aufgetragen werden. Wir stellten nämlich fest, dass die Wanderungsgeschwindigkeiten der Komponenten — besonders zweier benachbarter Phenole, die nahe beisammen liegen — im Gemisch mit einer grösseren Anzahl anderer Komponenten etwas beeinflusst werden, wodurch unter Umständen eine Trennung auch ausbleiben kann. Aus diesem Grunde konnten wir die Trennleistung einer stationären Phase nicht ohne weiteres an Hand der ermittelten Retentionszeiten für Standardsubstanzen beurteilen, sondern mussten dieselbe praktisch mit dem Gemisch obengenannter 13 Komponenten erproben.

TABELLE III
RELATIVE RETENTIONEN VON PHENOLEN

Substanz	Bezeichnung	Stationäre Phase				
		Apiezon L	Di-nonyl-phthalat	2,4-Xylenyl-phthalat	Polyäthylenglykol-adipat	Trimethyl-cyclohexyl-phthalat
Phenol	A	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Guajakol	B	3.26	0.99	0.52	0.76	0.95
<i>o</i> -Kresol	C	1.99	1.37	1.18	1.08	1.33
<i>m</i> -Kresol	D	2.17	1.79	1.67	1.50	1.82
<i>p</i> -Kresol	E	2.16	1.77	1.57	1.50	1.68
2,6-Xylenol	F	3.81	1.37	0.99	0.92	1.43
2,5-Xylenol	G	4.31	2.44	1.87	1.58	2.44
2,4-Xylenol	H	4.31	2.43	1.88	1.57	2.31
2,3-Xylenol	I	5.18	2.93	2.43	2.05	2.88
3,5-Xylenol	J	4.83	3.26	2.81	2.30	3.34
3,4-Xylenol	K	5.72	3.67	3.14	2.78	3.68
<i>o</i> -Äthylphenol	L	3.50	2.19	1.85	1.42	2.18
<i>p</i> -Äthylphenol	M	4.16	2.94	2.61	2.13	2.98

RESULTATE

1. Stationäre Phase auf Basis von Apiezon L

Apiezon L hat sich zur Trennung der Phenole als sehr günstig erwiesen, da an dieser stationären Phase die Phenole relativ niedrige Rückhaltezeiten aufweisen. Das ist insofern vorteilhaft, da man deshalb bei Temperaturen, die bis 120° unter dem Siedepunkt der Phenole liegen, arbeiten kann. Leider neigen, wie das schon durch andere Autoren festgestellt wurde, die Phenole dazu, an Apiezon asymmetrische Elutionsbanden zu bilden. Diese Erscheinung kann durch Behandlung der Träger-substanz mit einer nicht flüchtigen Säure (wie etwa Phosphorsäure) weitgehend beseitigt werden. Mit einem Gemisch frisch destillierter Teerphenole erhält man an einer solchen stationären Phase eine relativ gute Auftrennung der Komponenten, wobei die gebildeten Elutionsmaxima weitgehend symmetrisch sind. Beim Auftragen eines Gemisches von Teerphenolen, in welchem auch Oxydationsprodukte oder teils verharzte Komponenten enthalten sind, verliert die Phase rasch an ihrer Wirksamkeit, was an dem Auftreten stark asymmetrischer und unscharfer Elutionsbanden im Chromatogrammen erkannt wird. Das Chromatogramm eines Phenolgemisches an Apiezon L zeigt die Fig. 1.

Aus der Abbildung geht hervor, dass das Gemisch von 13 Phenolen in nur 8

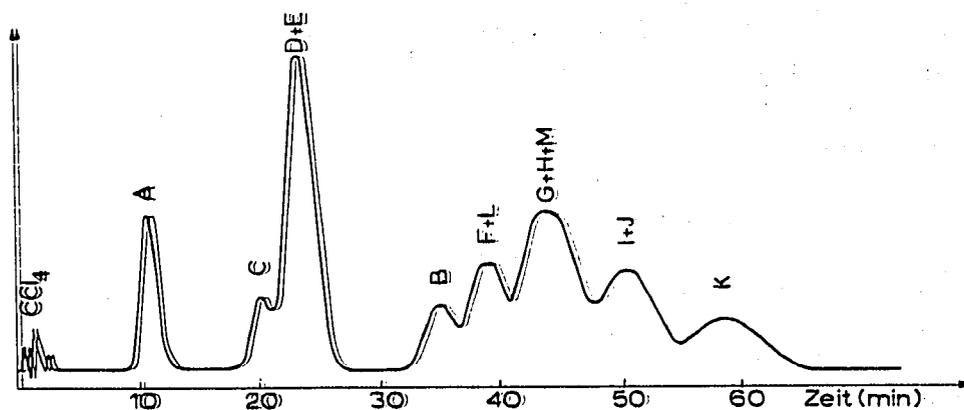


Fig. 1. Chromatogramm eines Gemisches von 13 Phenolen an Apiezon L. Arbeitsbedingungen siehe Tabelle I. Bezeichnung der Komponenten siehe Tabelle III.

Fraktionen getrennt wurde. Ohne Auftrennung wandern *m*-Kresol und *p*-Kresol, 2,6-Xylenol und *o*-Äthylphenol, 2,4-Xylenol, 2,5-Xylenol und *p*-Äthylphenol sowie 3,5-Xylenol und 2,3-Xylenol. Überraschend ist hierbei, dass trotz der relativ grossen Differenz der Retentionen für reines *o*-Äthylphenol und 2,6-Xylenol diese beiden Komponenten im Gemisch ungetrennt wandern.

2. Stationäre Phase auf Basis von Dimonylphthalat

Zum Unterschied zu Apiezon L sind die Rückhaltezeiten einzelner Phenole an Dimonylphthalat verhältnismässig lang. An stationären Phasen, die mit einer grösseren Konzentration von Dimonylphthalat bereitet waren (25–35%), bilden die Phenole durchaus symmetrische Elutionsmaxima. Nachteilig hierbei ist, dass eine solche Analyse viel Zeit im Anspruch nimmt. Bei unseren Versuchen wählten wir deshalb eine niedrigere Konzentration der organischen Phase an Embacel (20%) und setzten ausserdem noch 3% Phosphorsäure hinzu. Wie aus Fig. 2 hervorgeht, wurden auf diese Weise völlig symmetrische Elutionsbanden gebildet.

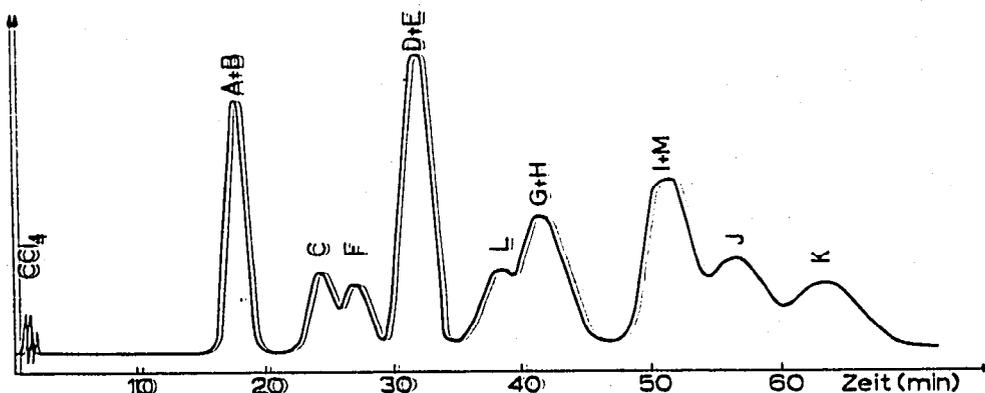


Fig. 2. Chromatogramm eines Gemisches von 13 Phenolen an Dinonylphthalat. Arbeitsbedingungen siehe Tabelle I. Bezeichnung der Komponenten siehe Tabelle III.

Das Gemisch von 13 Teerphenolen wurde auf dieser stationären Phase in 9 Fraktionen getrennt. In einem gemeinsamen Berg wanderten jeweils folgende Phenolpaare: Phenol und Guajakol, *m*-Kresol und *p*-Kresol, 2,4-Xylenol und 2,5-Xylenol sowie 2,3-Xylenol und *p*-Äthylphenol.

3. Stationäre Phase auf Basis von 2,4-Xylenylphosphat

An 2,4-Xylenylphosphat gelang Brooks¹³ die Auftrennung einiger Phenolpaare, die an den gebräuchlichsten Phasen ohne Trennung wandern. Dieses gilt vor allem für *m*-Kresol und *p*-Kresol, 2,4-Xylenol und 2,5-Xylenol sowie *m*-Äthylphenol und *p*-Äthylphenol. An Hand dieser Angaben schien uns eine gute Trennung des Gemisches der Teerphenole an dieser Phase möglich, und setzten wir deshalb dieselbe bei unserer praktischen Arbeit ein. Hierbei stellten wir fest, dass an 2,4-Xylenylphosphat eine teilweise Trennung von *m*-Kresol und *p*-Kresol eintrat, dass *p*-Äthylphenol einwandfrei von 2,3-Xylenol getrennt wird und dass eine Auftrennung von 2,4-Xylenol und 2,5-Xylenol hierbei nicht stattfindet (Fig. 3).

Wir versuchten weiterhin durch Änderung der Konzentration von 2,4-Xylenylphosphat an Embacel, der Arbeitstemperatur und der Durchflussgeschwindigkeit des Trägergases eine Auftrennung des 2,4-Xylenols von 2,5-Xylenol herbeizuführen.

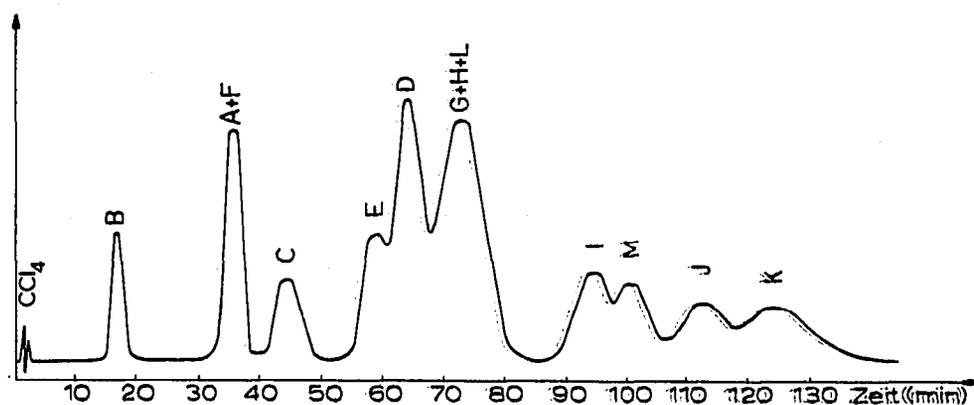


Fig. 3. Chromatogramm eines Gemisches von 13 Phenolen an 2,4-Xylenylphosphat. Arbeitsbedingungen siehe Tabelle I. Bezeichnung der Komponenten siehe Tabelle III.

Leider blieben alle diese Versuche erfolglos. Trotzdem finden wir 2,4-Xylenylphosphat als eine sehr günstige stationäre Phase zur Trennung der Teerphenole, da sie einerseits eine Abtrennung des Guajakols von den übrigen Phenolen, andererseits aber eine gute Trennung des *p*-Äthylphenols von 2,3-Xylenol ermöglicht, was an anderen Phasen nicht erreicht wird. Die Abtrennung des *p*-Kresols vom *m*-Kresol ist an 2,4-Xylenylphosphat nicht ausreichend um eine sichere quantitative Auswertung dieser Komponenten des Phenolgemisches zu ermöglichen. Ebenso bleiben Phenol und 2,6-Xylenol an dieser Phase ungetrennt.

4. Stationäre Phase auf Basis von Polyäthylenglykoladipat

Obwohl Polyäthylenglykoladipat bisher kaum zur Trennung der Phenole Verwendung fand, haben wir diese stationäre Phase bei unserer Arbeit mit herangezogen. Die Retentionswerte der Phenole sind an Polyäthylenglykoladipat relativ hoch, deswegen wählten wir eine grössere Durchflussgeschwindigkeit des Trägergases um nicht die Säulentemperatur unnötigerweise zu steigern. Da an der stationären Phase, die 20% Polyäthylenglykoladipat an Embacel enthielt, die Elutionsbanden einzelner Phenole praktisch völlig symmetrisch sind, bedarf diese Phase keines Säurezusatzes. Wie aus der Fig. 4 ersichtlich ist, wird das Gemisch von 13 Teerphenolen im 8 Fraktiomen getrennt.

Polyäthylenglykoladipat ist als stationäre Phase für die Trennung der Phenole insofern günstig, als sie das Gemisch von Phenol, Guajakol, 2,6-Xylenol und *o*-Kresol vollkommen aufzutrennen vermag. Die Wanderungsgeschwindigkeit des 2,6-Xylenols wird an Polyäthylenglykoladipat sehr vergrößert, so dass 2,6-Xylenol

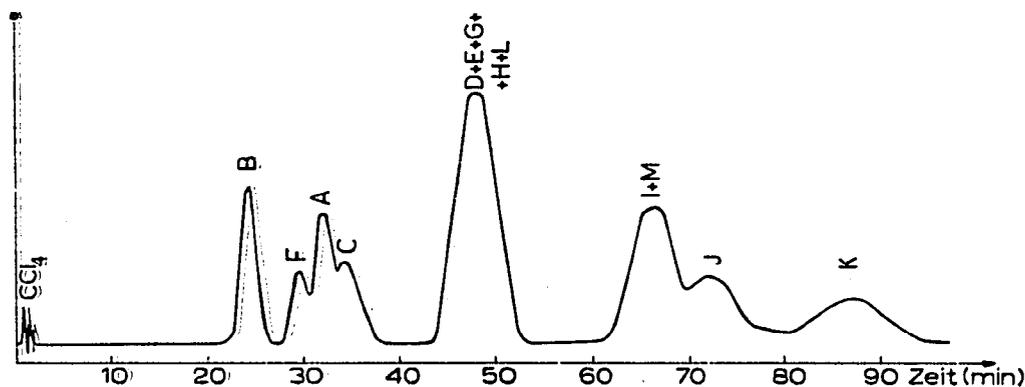


Fig. 4. Chromatogramm eines Gemisches von 13 Phenolen an Polyäthylenglykoladipat. Arbeitsbedingungen siehe Tabelle I. Bezeichnung der Komponenten siehe Tabelle III.

sogar vor dem Phenol wandert. Die Trennleistung dieser Phase gegenüber den anderen Komponenten des Gemisches ist relativ gering, so dass *m*-Kresol, *p*-Kresol, 2,4-Xylenol, 2,5-Xylenol und *o*-Äthylphenol gemeinsam in einem Elutionsmaximum auftreten. Ebenso wird 2,3-Xylenol nicht von *p*-Äthylphenol getrennt.

5. Stationäre Phase auf Basis von *o*-Phthalsäure-di-(3,3,5-trimethylcyclohexyl)-ester

o-Phthalsäure-di-(3,3,5-trimethylcyclohexyl)-ester wurde von SASSENBERG UND WRABETZ¹⁴ als die bisher wirksamste Phase zur Trennung der Phenolderivate vorgeschlagen. An einer Säule von 3 m Länge konnten diese Autoren eine einwandfreie Trennung eines Gemisches von 11 Phenolen erreichen. Obwohl in ihrer Arbeit die Angaben über die Retentionen von 12 Phenolen enthalten sind, haben wir die Wanderungsgeschwindigkeiten dieser Komponenten unter unseren Arbeitsbedingungen erneut ermittelt und dabei auch das Verhalten von Guajakol geprüft. Die in der Tabelle III angegebenen Retentionen stimmen mit den von SASSENBERG UND WRABETZ ermittelten Wanderungsgeschwindigkeiten gut überein, eine kleine Abweichung tritt nur bei *p*-Äthylphenol auf. Phenol und Guajakol zeigen eine nur sehr geringe Differenz der Rückhaltezeiten, so dass mit einer vollkommenen Auftrennung dieser beiden Komponenten im Gemisch nicht gerechnet werden konnte. Die Auftrennung des Gemisches von 13 Phenolen ist aus dem Chromatogramm ersichtlich (Fig. 5).

Auf Trimethylcyclohexylphthalat wurde das Gemisch von 13 Teerphenolen in 11 Fraktionen aufgetrennt. An einer Säule von 120 cm Länge trennte sich Guajakol nicht vollkommen von Phenol, ebenfalls blieb das Gemisch von 2,3-Xylenol und *p*-Äthylphenol ungetrennt. Alle übrigen Phenole sind voneinander deutlich getrennt, dasselbe gilt vor allem für die Paare *m*-Kresol und *p*-Kresol sowie 2,4-Xylenol und 2,5-Xylenol. Somit wurde die hohe Trennleistung dieser stationären Phase noch einmal deutlich bewiesen.

Am Hand der durchgeführten Versuche stellten wir also fest, dass an keiner der bisher bekannten stationären Phasen eine vollkommene Auftrennung eines komplexen Gemisches der niedrigsiedenden Teerphenole erreicht wird. Eine komplette

Analyse des Phenolgemisches wird durch Trennungen am mindestens zwei verschiedenen Phasen erreicht. Als solche Phasen schlagen wir *o*-Phthalsäure-di-(3,3,5-trimethylcyclohexyl)-ester und 2,4-Xylenylphosphat vor. Am 2,4-Xylenylphosphat wird eine Trennung von 2,3-Xylenol und *p*-Äthylphenol und eine vollkommene Ab-

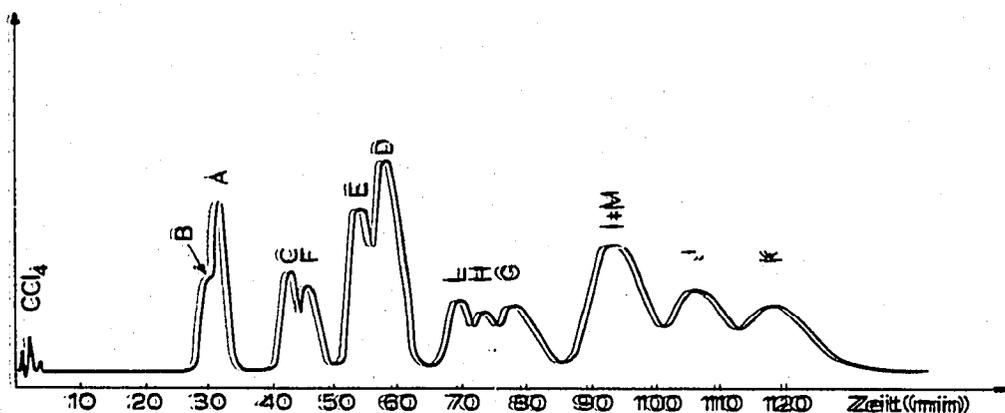


Fig. 5. Chromatogramm eines Gemisches von 13 Phenolen auf Trimethylcyclohexylphthalat. Arbeitsbedingungen siehe Tabelle I. Bezeichnung der Komponenten siehe Tabelle III.

trennung des Guajakols von den übrigen Komponenten des Gemisches herbeigeführt, was an Trimethylcyclohexylphthalat nicht der Fall ist. Die Auftrennung sämtlicher anderen Komponenten des Gemisches erfolgt einwandfrei am Trimethylcyclohexylphthalat.

DANK

Für die freundliche Überlassung der Muster vom Trimethylcyclohexylphthalat, 2,3-Xylenol und *o*-Äthylphenol möchten wir Herren Dr. W. SASSENBERG und Dr. K. WRABETZ auch an dieser Stelle unserem herzlichsten Dank zum Ausdruck bringen.

ZUSAMMENFASSUNG

An einem Gemisch von 13 niedrigsiedenden Teerphenolen wurde die Trennleistung verschiedener stationären Phasen überprüft. Unter den Phenolen aus dem Schmelteer einheimischer Xylite wurde auch Guajakol festgestellt. Eine vollkommene Analyse des Gemisches von 13 Komponenten gelingt durch Trennung am mindestens zwei verschiedenen Phasen, wofür das 2,4-Xylenylphosphat und *o*-Phthalsäure-di-(3,3,5-trimethylcyclohexyl)-ester vorgeschlagen werden.

SUMMARY

The separating power of various stationary phases was investigated, using a mixture of 13 low-boiling tar phenols. In the phenols from low-temperature carbonization tar from indigenous xylite, the presence of guaiacol was also established. A complete analysis of a mixture of 13 components is possible by separation on at least two different phases, for which 2,4-xylene phosphat and *o*-phthalic acid di-(3,3,5-trimethylcyclohexyl) ester are recommended.

LITERATUR

- ¹ J. S. FITZGERALD, *Australian J. Appl. Sci.*, 10 (1959) 169.
- ² J. S. FITZGERALD, *Australian J. Appl. Sci.*, 10 (1959) 306.
- ³ J. FRANC, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 25 (1960) 1573.
- ⁴ L. IRVINE UND T. J. MITCHELL, *J. Appl. Chem. (London)*, 8 (1958) 425.
- ⁵ J. JANÁK, R. KOMERS UND J. ŠÍMA, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 24 (1959) 1492.
- ⁶ C. KARR, P. M. BROWN, P. A. ESTEP UND G. L. HUMPHREY, *Fuel*, 37 (1958) 227.
- ⁷ C. KARR, P. M. BROWN, P. A. ESTEP UND G. HUMPHREY, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1413.
- ⁸ K. WRABETZ UND W. SASSENBERG, *Z. Anal. Chem.*, 179 (1961) 333.
- ⁹ E. C. JENNINGS, T. D. CURRAN UND D. G. EDWARDS, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1946.
- ¹⁰ A. KREYENBUHL UND H. WEISS, *Bull. Soc. Chim. France*, 11/12 (1959) 1880.
- ¹¹ F. ECKHARDT UND H.-O. HEINZE, *Brennstoff-Chem.*, 42 (1961) 136.
- ¹² D. S. PAYN, *Chem. Ind., (London)*, 34 (1960) 1090.
- ¹³ V. T. BROOKS, *Chem. Ind. (London)*, 42 (1959) 1317.
- ¹⁴ W. SASSENBERG UND K. WRABETZ, *Z. Anal. Chem.*, 184 (1961) 423.

J. Chromatog., 12 (1963) 305-313