

УДК 543.544; 547.40—5

**ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ I—IV ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ*****В. А. Черноплёкова, В. М. Сахаров и К. И. Сакодынский***

Дан обзор современного состояния газохроматографического анализа металлоорганических соединений I—IV групп периодической системы за период 1960—1972 гг. Обсуждены особенности газохроматографического анализа металлоорганических соединений. Рассмотрено применение реакционной хроматографии для анализа органических соединений металлов I—IV группы

Библиография — 238 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2274
II. Особенности газохроматографического анализа металлоорганических соединений	2274
III. Связь строения и хроматографического поведения металлоорганических соединений	2277
IV. Газовая хроматография металлоорганических соединений II—III групп	2278
V. Газовая хроматография металлоорганических соединений IV группы	2281
VI. Реакционная хроматография металлоорганических соединений I—IV групп	2288
VII. Перспективы развития газохроматографического анализа металлоорганических соединений	2292

I. ВВЕДЕНИЕ

В обзоре рассмотрены работы по газовой хроматографии органических соединений непереходных металлов I—IV групп. Следует отметить, что опубликованная литература по газовой хроматографии органических соединений непереходных металлов распределена неравномерно. Практически нет работ по анализу органических соединений рубидия, цезия, бария, индия, таллия. Немногочисленны работы по газовой хроматографии металлоорганических соединений I—III групп, за исключением ртутьорганических соединений¹⁻². Наиболее подробно освещены вопросы газохроматографического анализа металлоорганических соединений IV группы³⁻⁴.

Что касается анализа органических соединений переходных металлов, то газохроматографический анализ органических соединений большинства переходных металлов находится еще на стадии начальной разработки.

**II. ОСОБЕННОСТИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА
АНАЛИЗА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Металлоорганические соединения, как правило, обладают высокой реакционной способностью, многие склонны к самопроизвольному воспламенению или окислению кислородом и гидролизу водой. За исключением некоторых низших алкильных производных, эти соединения представляют собой твердые вещества или жидкости с т. кип. 200—450°, чаще всего термически неустойчивые при температурах, близких к температурам кипения.

В связи с этими особенностями физико-химических свойств и строения металлоорганических соединений, газохроматографический анализ имеет некоторые специфические черты:

Неподвижные фазы и носители. В работах, посвященных газовой хроматографии металлоорганических соединений чаще используют вариант газо-жидкостной хроматографии. Газо-адсорбционный вариант нашел ограниченное применение⁵⁻⁷.

Высокая температура кипения большинства металлоорганических соединений обуславливает необходимость применения высокотемпературных неподвижных фаз, а повышенная реакционная способность металлоорганических соединений существенно ограничивает их выбор. Так, примерно из ста сорбентов, использованных для анализа металлоорганических соединений, более половины представляют силиконовые неподвижные фазы (метилсиликоны ПМС, SE-30, E-301, MS-200, Gi-7100; фенилсиликоны ПФМС, ФС, DC-550, DC-702, OE-4011; фторсиликоны СКТФТ, QF-1, SF-96), нитрилсиликоны (XF-1112). Значительно реже применяли сильно полярные неподвижные фазы [нитробензол и 1,2,3-трис(2-цианэтокси)пропан], фазы средней полярности (дибутилфталат, динонилфталат, диэтиленгликольсукцинат, 1,4-бутандиолсукцинат), углеводородные фазы (апиезон). При выборе неподвижной фазы следует учитывать возможность разложения металлоорганических соединений. В частности гидриды алкилолова разлагаются на сквалане, хлорсиланы на полиэтиленгликоле⁸, галогениды алкилртути на трикрезилфосфате⁹.

Как правило, для разделения металлоорганических соединений используют сорбенты с небольшим процентом неподвижной фазы (5—10%), что позволяет уменьшить рабочую температуру и предотвратить термическое разложение анализируемых соединений, ускорить анализ, увеличить продолжительность использования неподвижной фазы и расширить выбор неподвижных фаз.

Металлоорганические соединения являются слабо полярными или полярными соединениями и для их анализа применяют наиболее инертные диатомитовые носители (целит 545, хромосорб W, силосель С-22, модифицированный низерский кирпич), кварцевый песок (флузин)⁹. Для уменьшения каталитической активности носителей их модифицировали обработкой силанами⁸, щелочью¹⁰. Определенный интерес представляет использование фторопластовых носителей.

Особенности работы детекторов и количественные измерения. Наиболее широкое применение при анализе металлоорганических соединений нашел детектор по теплопроводности. Однако при высоких температурах нити и при использовании больших концентраций металлоорганических соединений происходит частичное разложение этих соединений на раскаленных нитях катарометра⁸. Выделяющийся металл в тонкодисперсном состоянии и смолистые осадки приводят к падению чувствительности и увеличению уровня шумов. В этих случаях целесообразно применять катарометр с остеклованными нитями и проводить тщательную осушку газа-носителя, чтобы избежать отложения продуктов гидролиза в детекторе.

В ряде работ по анализу металлоорганических соединений с успехом был применен плотномер^{8, 11, 12}. Калибровка детектора этого типа проста.

В ранних работах по газовой хроматографии органических соединений кремния и олова^{13, 14} применяли сожжение разделенных соединений до воды и двуокиси углерода с последующей конверсией воды в водород (детектирование по Грину¹⁵).

При работе пламенно-ионизационного детектора сгорание металлоорганических соединений приводит к выделению окислов металлов, которые накапливаются на электродах и, являясь изоляторами, изменяют электрические характеристики детектора⁸. Рядом авторов^{8, 16} отмечена инверсия пиков металлоорганических соединений при работе с пламенно-ионизационным детектором. Предложено детектирование кремнийорганических соединений в виде отрицательных пиков при использовании в качестве газа-носителя смеси водорода с небольшими количествами метана^{16, 17}. Органические соединения при этом записываются положительными пиками с меньшей чувствительностью.

Наиболее надежные результаты показал пламенно-ионизационный детектор с вертикальным положением обоих электродов и водородной горелкой с соплом небольшого сечения, так как уменьшение диаметра сопла горелки увеличивает скорость истечения газа и уменьшает долю продуктов окисления¹⁸.

Чувствительность пламенно-ионизационного детектора к металлоорганическим соединениям меньше, чем к органическим^{8, 18}, причем резкое понижение чувствительности происходит по мере увеличения в молекуле металлоорганического соединения относительно доли металла¹⁹. Несмотря на указанные выше трудности, пламенно-ионизационный детектор применяли при анализе органических соединений олова, кремния, свинца, ртути^{8, 10, 18–23}.

При анализе микропримесей металлоорганических соединений в различных средах могут быть использованы высокочувствительные селективные детекторы — электронно-захватный, термоионный, пламенно-эмиссионный, кулонометрический, пламенно-фотометрический. Электронно-захватный детектор обладает повышенной чувствительностью по отношению к ртуть- и свинецорганическим соединениям и часто применяется для их анализа^{24–31}, в том числе для определения в биосфере (воздухе³¹, воде^{26, 29}, почве²⁸). Электронно-захватный детектор был использован также при анализе галогенидов алкилолова и алкилгермания³². Примеси металлоорганических соединений, содержащих атомы галоида, идентифицировали сравнением сигналов термоионного галоидного и пламенно-ионизационного детекторов³³. Электронно-захватные или термоионные детекторы в сотни, а иногда и в тысячи раз чувствительнее пламенно-ионизационного детектора²⁴.

При анализе кремнийорганических соединений нашел применение специфический «силиконовый» детектор, основанный на сочетании пламенно-эмиссионного и атомно-адсорбционного детекторов³⁴.

При анализе металлоорганических соединений используют различные методы количественного анализа, чаще всего применяется метод внутреннего стандарта, реже метод абсолютной калибровки. Вурст¹² провел анализ ошибок при количественном определении кремнийорганических соединений. Результаты работы характерны для количественного анализа и других типов металлоорганических соединений. Средняя относительная ошибка обычно не превышает 7%, если компонент присутствует в количестве 1–2%. При более высоких концентрациях компонента ошибка существенно меньше (3%). При очень низких концентрациях порядка 0,1–0,001% средняя ошибка достигает 10–12%¹⁹. При количественных расчетах необходимо учитывать возможность взаимных превращений анализируемых металлоорганических соединений³⁵.

Способы ввода проб. В случае реакционноспособных, склонных к воспламенению металлоорганических соединений, введение проб осуществляется в инертной атмосфере. На рис. 1, А представлена схема,

так называемого, трехиглового метода ввода проб³⁶. При закрывании выхода азота, проба передавливается в шприц.

Проба может быть введена в хроматограф³⁷ непосредственно из пробоотборника (д) (рис. 1, Б). Для этого часть пробы переливают в кювету (б). Иглу микрошприца вводят через пробку трубки (а) и производят предварительную продувку шприца пропусканием сухого азота через кран (в). Затем иглу опускают в жидкость и наполняют шприц. Для введения пробы в хроматограф, иглу шприца вводят в трубку (з), конец которой закрыт пробкой, при прокалывании последней проба попадает в испаритель хроматографа.

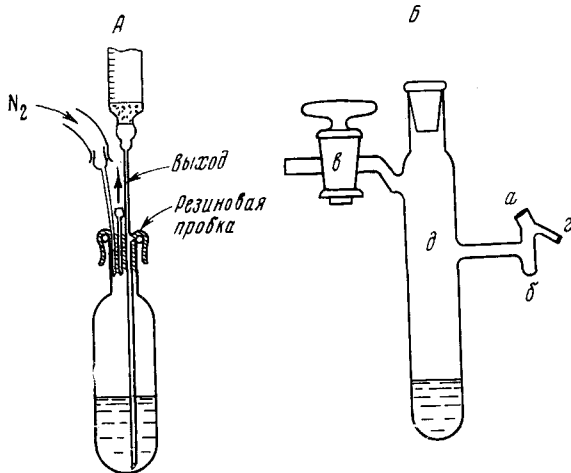


Рис. 1

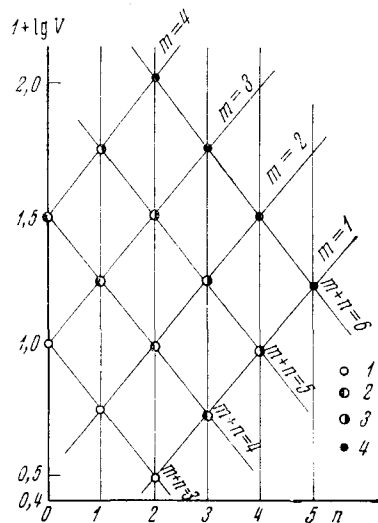


Рис. 2.

Рис. 1. Техника работы с неустойчивыми жидкостями

Рис. 2. Зависимость логарифма удерживаемых объемов метилпропилдиметилциклоксиланов от n , где $n=0-5$, $m=0-5$, $m+n=3-6$. 1 — циклотрисилоксаны, 2 — циклотетрасилоксаны, 3 — циклопентасилоксаны, 4 — циклогексасилоксаны

В некоторых случаях для ввода проб может быть использован шприц, предварительно продутый инертным газом, на конец иглы которого надета самоуплотняющаяся прокладка³⁸.

Осушка газа-носителя чаще всего осуществляется пятиокисью фосфора в сочетании с молекулярными ситами. Метод количественного определения остаточной влаги в газах после их осушки приведен в работе³⁹. Чувствительность определения составила 2×10^{-3} мг воды в 1 л газа при объеме анализируемой пробы 0,5 мл.

III. СВЯЗЬ СТРОЕНИЯ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

При идентификации металлоорганических соединений используют обычные для органических соединений зависимости между удерживанием и строением⁴⁰⁻⁴², однако в ряде случаев поведение металлоорганических соединений настолько своеобразно, что все корреляционные зависимости следует подвергать строгой проверке. Иногда величины удерживания металлоорганических соединений целесообразно относить не к объемам удерживания нормальных парафинов, применяемых в качест-

ве стандартов, а к величинам удерживания ряда металлоорганических гомологов.

Вурст⁴³ предложил модифицированные индексы удерживания I_{Si} , в которых величины удерживания относятся к ряду диметилсилоксанов

$$I_{Si} = y + m \frac{\lg V_{N(x)} - \lg V_{N(y)}}{\lg V_{N(y+m)} - \lg V_{N(x)}}$$

где $V_{N(x)}$ — удерживаемый объем анализируемого вещества, $V_{N(y)}$ или $V_{N(y+m)}$ — удерживаемый объем линейных диметилсилоксанов с y или $(y+m)$ атомами кремния.

Достоинством этой системы является то, что вещества относятся к одному и тому же классу, а некоторый недостаток состоит в сложности сопоставления с величинами удерживания, полученными на основе других стандартов.

Одной из самых важных зависимостей удерживания от строения является связь величины удерживания с числом однотипных групп или атомов (аналогом является зависимость логарифма объема удерживания от числа метиленовых групп в гомологических рядах органических соединений). Эти зависимости были использованы для идентификации продуктов синтеза смешанных гидридов кремния и германия, которые были получены в малых количествах и присутствовали в реакционном продукте в виде смесей⁴⁴.

В некоторых работах отмечались отклонения от линейной зависимости логарифма объема удерживания от числа атомов углерода в рядах металлоорганических соединений^{45–46}, что необходимо учитывать при корреляционных расчетах. Развернутая схема аддитивности для расчета величин удерживания не применялась. Полезной представляется схема расчетов объемов удерживания, разработанная для расчетов термодинамических величин⁴⁷.

Следствием аддитивности логарифма объема удерживания и индекса удерживания является метод расчета асимметричных соединений по величинам удерживания симметричных соединений^{48–50}. Величины удерживания соединений типа R_2MR_2' были рассчитаны по величинам удерживания симметричных соединений типа R_4M для кремний-, германий-,^{48, 49} и оловоорганических соединений⁵⁰.

Величины удерживания соединений, у которых изменяются сразу два параметра (например, для циклосилоксанов, содержащих в цикле две разные силоксановые группы) можно представить с помощью номограммы⁵¹ (рис. 2).

IV. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ II и III ГРУПП

Газохроматографический анализ металлоорганических соединений первой группы прямым методом, по-видимому, не возможен из-за малой летучести этих соединений. Реакционная хроматография металлоорганических соединений первой группы рассмотрена в разделе VI.

II Группа

Основные условия анализа этильных производных беррилия, цинка, бора и алюминия и далее остальных металлоорганических соединений II и IV групп систематизированы в табл. 1–3, данные которых позволяют

составить нам достаточно ясное представление о характерных особенностях газохроматографического анализа той или иной группы соединений.

Магний- и кальцийорганические соединения анализировались методом реакционной хроматографии (см. раздел VI).

Ртутьорганические соединения. Высокая токсичность ртутьорганических соединений вызывает необходимость разработки эффективных методов анализа загрязнений биосферы этими соединениями.

Разработаны методы определения ртутьорганических соединений в пище⁵²⁻⁵⁶, воде и водных растворах²⁶⁻²⁹, почве^{28, 57}, основанные на экстракции ртутьорганических соединений из природных объектов и газохроматографическом анализе.

Для разделения алкильных и арильных соединений ртути исследована селективность 16 неподвижных фаз и установлено, что лучшее разделение достигается на диэтиленгликольсукцинате и 1,4-бутандиолсукцинате при 160°²⁵.

Разработаны методики анализа метил- и фенилртутных соединений в различных смесях^{28, 58-62} (в ацетате фенилртути²⁸, в образцах, содержащих сульфиды⁵⁸).

Для идентификации ряда ртутьорганических соединений Китамура с сотр.⁶² применил сочетание методов тонкослойной и газовой хроматографии. Условия анализа соединений типа $RHgX$ представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Тип соединений	Условия анализа	Детектор	Примечание	Ссылки на лит.
Et_nM , $M=Be, B, Zn, Al, Sn, Pb$	Колонка стекл. $1 м \times 4 мм$, сорбент: хромосорб W + парафин и дифениламин (85 : 15) 73, 143°	Катарометр		38
$RHgX$	Колонка стал. $0,19 м \times 3 мм$, сорбент шималит + 25% диэтиленгликольсукцинат, 1,4-бутандиолсукцинат, силикон DC-550, 170—200°	Пламенно-ионизационный		23, 27, 60, 63,
$RHgX$	Колонка стал. $2 м \times 3 мм$, стк., $2,75 м \times 4 мм$, носитель хромосорб W + 5% полиэтиленгликольсукцинат, флузин + 1,5% полиэтиленгликоля, 140—150°	Катарометр, электронно-захватный		25, 26, 64, 65
$RHgX$, $X=Cl, Br, OOCCH_3, SO_4.OH$	Колонка $1-3 м \times 3 мм$, сорбент хромосорб W + 10% 13 неподвижных фаз, 120—200°	Электронно-захватный	Разложение $RHgX$ на трикрезилфосфате и бутандиолсукцинате	9

При определении времен удерживания соединений типа $RHgX$ с различными заместителями на неподвижных фазах диэтиленгликольсукцинате и 1,4-бутандиолсукцинате установлено, что время удерживания не зависит от природы заместителя X, а определяется длиной алкильного радикала^{24, 25}. Причина измеренных одинаковых времен удерживания

соединений типа $RHgX$ заключается в разложении этих соединений в испарителе с образованием диметилртути⁶⁶. Продукты разложения определялись при помощи двух детекторов пламенно-ионизационного и электронно-захватного (рис. 3).

Для определения микроколичеств ртутьорганических соединений применялись высокочувствительные селективные электронно-захватный и эмиссионный детекторы⁶⁷. Разработан метод определения наногرامмовых количеств диалкилртути пламенно-ионизационным детектором и детектором типа MAS-50, который предложен для определения ртутьорганических соединений в водах рек²⁹.

Минимально определяемая концентрация хлоридов метилртути при оптимальных условиях на колонке с 1,4-бутандиолсукцинатом 10^{-12} г при использовании электронно-захватного детектора²⁴. В разделе VI приведен метод анализа соединений типа $RHgX$.

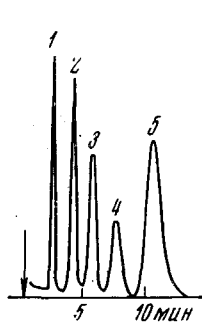


Рис. 3

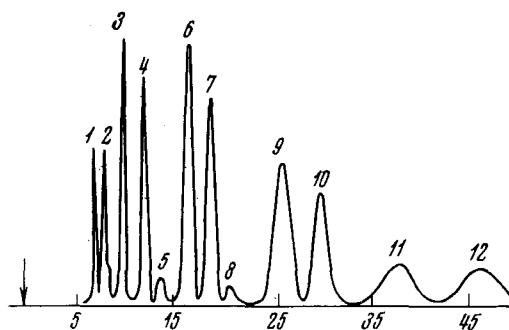


Рис. 4

Рис. 3. Хроматограмма хлоридов алкилртути. 25% диэтиленгликольсукцината (4 м×4 мм), 160°, расход азота — 80 мл/мин. 1 — хлорид метилртути, 2 — хлорид этилртути, 3 — хлорид *n*-бутилртути, 4 — хлорид *n*-амилртути, 5 — хлорид метилэтилртути

Рис. 4. Хроматограмма продуктов реакции перераспределения радикалов между $(n-C_3H_7)_4Si$ и Et_4Ge : 1 — Et_4Si , 2 — $Et_4Ge + Et_3GeCl$, 3 — $Et_3Si(n-Pr)$, 4 — $Et_3Ge(n-Pr)$, 5 — $Et_2n-PrSiCl$, 6 — $Et_2Si n-Pr_2$, 7 — $Et_2Ge n-Pr$, 8 — $Et n-Pr_2GeCl$, 9 — $EtSi n-Pr_3$, 10 — $EtGe n-Pr_3$, 11 — $n-Pr_4Si$, 12 — $n-Pr_4Ge$.

Хроматографические и биологические аспекты поведения ртутьорганических соединений рассмотрены в обзоре². Анализ ртутьорганических соединений методами фотометрии, спектроскопии, бумажной, тонкослойной и газовой хроматографии посвящен обзор¹.

III Группа

Газовая хроматография соединений бора представлена в основном работами по анализу неорганических соединений, таких как: гидриды бора, боразолы, боранаты, производные борной кислоты⁶⁸⁻⁷⁷.

Алюминий и галлийорганические соединения анализировались методом газовой хроматографии, в виде этильных производных^{37, 38}. Но следует отметить, что алюминийорганические соединения чаще анализируют методом реакционной хроматографии (см. раздел VI).

V. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ IV ГРУППЫ

1. Кремнийорганические соединения

Изучение механизма реакций и состава продуктов реакций. Реакции перераспределения радикалов в ряду металлоорганических соединений часто приводят к широкому набору компонентов сходного строения, которые трудно было бы исследовать другим методом помимо газовой хроматографии. Поллард^{74, 78} и Филлипс⁴⁸ широко изучили реакции перераспределения тетраалкильных производных элементов IV группы, в том числе и кремния (рис. 4). В дальнейшем эти исследования были продолжены^{79, 80}.

Реакция перераспределения алкоксигрупп или метильных групп с алкоксигруппами между атомами кремния и фосфора или кремния и олова проходит с трудом⁷⁹. Газовая хроматография в этом случае применялась для анализа малых количеств продуктов реакции перераспределения радикалов, что другими методами изучить было бы весьма затруднительно. Условия анализа — 25% силиконового масла на целите при 100—150°.

Перераспределение пространственно затрудненных тетраалкилсиланов (с изопропильными и изобутильными группами) изучено в работе⁸⁰. Отклонения распределения продуктов реакции от статистического особенно заметно для радикалов с длинной углеводородной цепью. Удельные удерживаемые объемы продуктов перераспределения измерены на метилсиликоне Е-301 (15% на силоселе) при 150—200°. Примечательны нелинейные графики зависимости логарифма удерживания от числа атомов углерода (или числа однотипных радикалов) для изопропил-, *n*-пентилсиланов и изобутилсиланов, что, по-видимому, связано с пространственным влиянием атомов внутри молекулы разделяемого вещества. Отклонение от линейности в аналогичных случаях отмечалось в работе⁸¹. Обмен алкильных радикалов между гетероциклическими кремнийорганическими соединениями исследован в работах^{82, 83}, в первой из них исследовалось взаимодействие между гексаметилциклотрисилтианом и нонаметилциклотрисилазаном, причем были изучены два новых циклосилтиазана. В работе⁸⁴ исследовано перераспределение метильных и этильных радикалов в алкилциклотрисилазанах. Продукты реакции разделяли методом газовой хроматографии с использованием селективного к азоту детектора. Идентификация соединений уточнялась с помощью ЯМР.

Изучению продуктов некоторых других реакций с помощью газовой хроматографии посвящены работы^{85–93}: определен состав продуктов взаимодействия хлористого метила с меднокремниевым сплавом⁸⁶, исследованы продукты реакции гексаметилдисилазана и полиметилхлорсилана⁸⁷.

Методом газо-жидкостной хроматографии доказано, что в присутствии пентакарбонила железа простые эфиры расщепляются триэтилсиланом с образованием триэтилалкоксилана и углеводорода. Анализ алкоксиланов проводили на колонке с 5% силиконового эластомера на хромосорбе Р при 134°⁸⁸. Состав ацильных соединений кремния изучался с помощью газохроматографического анализа продуктов реакции⁸⁹.

Продукты каталитической реакции образования 1,1-диметилсиланциклопентана исследовали Наметкин с сотр.⁹⁰ методом газовой хроматографии. Электрофильное хлорирование фенилхлорсиланов и бензил-

ТАБЛИЦА 2

Тип соединений	Условия анализа; неподвижная фаза, температура	Детектор	Ссылки на литературу
Алкилсиланы	Полифенилсиликоновое масло, полиэтиленгликоль М 1500, 100—175°; силиконы SE-30; QF-1; XF-1112	Катарометр	50, 77, 98—100
Хлорсиланы, метилхлорсиланы	Нитробензол, 25°; смесь диэтилфталата и силиконового масла, 104°; бензофенон, 52°; трансформаторное масло, 106°; жидкий парафин и изоляционное масло, 50—60°; ПФМС-4, ДС-703, 40°; фталаты, фосфаты, силиконы	Катарометр, пламенно-ионизационный	101—112
Этилхлорсиланы	Силикон MS-0150, 90°, ПФМС-4, ФС-16, 50—100°	То же	113—116
Фенилхлорсиланы	Апнезон L и бентон-34 (1:4); Е-302, 120°; силикон MFSD-3; ПФМС-4; силиконовая резина; лукопрен G—1000, програм. тем-ры; СКТФТ-50, 120°; SE-30 програм. тем-ры	»	12, 91, 92, 117—121
Алкилхлорсиланы	Динионилфталат, 40°; нитробензол, 40°; ПФМС-4, ФС-16, 151°; фторсиликон 169, 160°	»	122—126
Линейные и циклические силоксаны	Силикон ДС-703, 125°; лукопрен М, 150—195°; сополимер дифенилсилоксана и диметилсилоксана, прогр. тем-ры; апнезон L; ПФМС-100, прогр. тем-ры; СКТФТ-50, 50°; ПДМС 80 М, 160—190°; силикон ОЕ-4011, 60°; СКТФТ-50, 190—250°; диметилсилоксан с карбораниленовыми или дифенилоксидными группами, 235—260°	»	40, 127—146
Алкоксисиланы	Силикон G-7100, 175—180°; Е-301, 150—180°; СКТФТ-50, 175, 235°		147—150

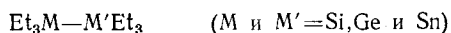
хлорсиланов изучено в работах^{91, 92}. Установлено, что соотношение между количеством полученных мета- и пара-изомеров зависит от типа катализатора.

С помощью газовой хроматографии изучались константы равновесия реакций метилфеноксисиланов и фенилхлорсиланов⁹³. Неподвижная фаза полиметилсилоксан, температура 230°.

Изучались также продукты пиролиза фенилдиметилсилана^{94, 95}, арилтриметилсиланов¹⁹, тетраметилсиланов⁹⁶ и анализ продуктов термического разложения тетраэтоксисиланов⁹⁷. Условия анализа кремнийорганических соединений различных классов представлены в табл. 2.

Кремнийорганические соединения, содержащие гетероатомы в молекуле. Бортников⁵⁻⁷ применил метод газо-жидкостной и газо-адсорбционной хроматографии для разделения металлоорганических соединений IV группы, имеющих связь между двумя гетероатомами кремния, германия и олова и для разделения гетероциклических соединений с атомами кремния, германия. Были определены некоторые термодинамические параметры *цис*- и *транс*-изомеров 1,2 *бис*-(триметилсил)замещенных этиленов и их германиевых аналогов на графитированной саже и апиезоне L⁵.

Процессы межмолекулярных взаимодействий сорбат — сорбент в растворе и на поверхности адсорбента исследовались на примере металлоорганических соединений типа



Исследовано разделение этих соединений на колонках с алиезоном L, полиэтиленгликолем 20М и графитированной сажей. Измерены величины абсолютных удерживаемых объемов, дифференциальных теплот адсорбции и растворения, а также определены величины электронной поляризуемости изученных соединений⁶.

Показана перспективность использования графитированной сажи в качестве сорбента для разделения различных металлоорганических соединений, содержащих два или три гетероатома и стерически затрудненных кремнийсодержащих орто- и пара-изомеров производных фенола⁷.

Анализ примесей необходим для исследования чистоты мономерных продуктов при производстве особо чистых веществ для полупроводниковой техники (двуокиси кремния, карбида кремния) и при производстве полимеров.

Определению примесей в мономерных кремнийорганических соединениях посвящены работы^{151—155}. Примеси диметилового эфира, этилового спирта, бензола определены в триэтоксисилане, трихлорсилане и хлористом метиле¹⁵².

Идентифицированы примеси в метилтрихлорсилане — исходном продукте для получения монокристаллов кремния, — в виде хлоридов и оксихлоридов бора и фосфора на колонке с фторсиликоновым маслом 169 и силиконовым маслом ДС-701¹⁵³. Примеси в виде производных алюминия, железа, магния и кальция поглощались неподвижной фазой, причем содержание металлов снижалось менее 10^{-6} , 10^{-7} вес. %.

Определение примесей в трихлорсилане проводили на стеклянной колонке с силикагелем, модифицированным триметилхлорсиланом³³. Газ-носитель тщательно высушивали, содержание влаги $5 \cdot 10^{-4}$ мол. %. Идентифицированы метанол, этанол, пропан, изобутан, бутан, хлористый этил, четыреххлористый кремний и метилхлорсилан путем сравнения сигналов двух детекторов: термомонного и пламенно-ионизационного. Чувствительность определения $1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ мол. %.

В кубовых остатках после ректификации товарного диметилдихлорсилана обнаружены примеси этилхлорсилана, тетраметилдихлорсилана, гексаметилдихлортрисилоксана. Индивидуальные компоненты выделялись методом препаративной хроматографии¹⁵⁴. Примеси сшивающих агентов в сырье для получения силиконовых каучуков определены в работе¹⁵⁶. Примеси *бис*-(диалкилсилил)аренов, арилсиланов и галоидбензолов в продуктах производства мономеров для силиконовых каучуков идентифицированы на колонке с 5% ариленсилоксанового полимера формулы $[-\text{SiMe}_2-\text{Ar}-\text{SiMe}_2-\text{O}-]_n$, где $\text{Ar} = -\text{C}_6\text{H}_4-$ и $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$, при 141—146°¹⁵⁵. Примеси воды в полиорганосилоксанах и газе-носителе при анализе легко гидролизующихся кремнийорганических соединений определялись в работах^{39, 156}.

Препаративная хроматография кремнийорганических соединений. Препаративную хроматографию применяли для выделения компонентов из сложных реакционных смесей^{153, 154, 157, 158}. Методом препаративной хроматографии выделен ряд дейтерированных кремнийорганических соединений. Дейтерированные метилэтоксисиланы разделяли на колонке (7 м × 33 мм) с 20% динонилфталата на инзенском кирпиче при 95°. 1,4-*бис*-дейтерометилтетрасилоксан был выделен на колонке

(4,8 м×17 мм), заполненной 20% СКТФТ-50 на целите С-22 при 154°¹⁵⁷.

Хроматографически чистые хлорсилоксаны были выделены на колонке (4,8 м×17 мм) с сорбентом 20% СКТФТ-50 на целите С-22 при 150—190° с целью превращения их в метилированные и дейтерированные производные для масс-спектрометрических исследований¹⁵⁸. Чистота выделенных продуктов составила 99,2%.

Изомерные высококипящие кремнийорганические соединения выделялись с помощью микропрепаративной хроматографии¹⁵⁹. Применение высокоэффективной ловушки с фильтрующей насадкой увеличило эффективность улавливания до 95%.

Туркельтауб^{160, 161} рассмотрел возможности препаративного выделения высококипящих кремнийорганических веществ (т. кип. 500—600°) и предложил кремнийорганические неподвижные фазы для препаративной хроматографии¹⁶².

Определение физико-химических свойств кремнийорганических соединений. Газо-жидкостная хроматография может быть использована для решения таких вопросов, как выбор разделяющего агента для экстрактивной ректификации смесей метилхлорсиланов¹⁶³, определение растворимости азота и кислорода в кремнийорганических жидкостях¹⁶⁴, изучение молекулярно-вещного распределения полидиметилсилоксанов¹³².

Наиболее широко газовую хроматографию применяли для определения давления насыщенных паров и температур кипения кремнийорганических соединений, исходя из их величин удерживания на неполярных неподвижных фазах^{41, 42}.

2. Германийорганические соединения

Имеется относительно небольшое число работ по газовой хроматографии германийорганических соединений^{5, 11, 41, 44, 49, 165—172}. Впервые газовая хроматография была применена: для анализа гидридов кремния и германия^{44, 165—167}, для разделения тетраметильных производных германия на колонке с апиезоном L при 60°⁹⁹ и при определении процентного состава азеотропных смесей хлорида триметилгермания с серным эфиром на неподвижной фазе метилсиликоме ДС-550 при 70°¹⁶⁸.

С помощью газовой хроматографии изучены реакции перераспределения радикалов тетраалкильных производных германия¹¹, определены продукты алкилирования алкилхлоргерманов¹⁷⁰ и электрофильного хлорирования алкилхлоргерманов¹⁷¹, идентифицированы германийорганические соединения в продуктах обменной реакции бис(триэтил)гермилртути с оловоорганическими галогенидами¹⁷².

Использование метода аддитивности для расчета времени удерживания несимметричных соединений, исходя из данных по удерживанию их симметричных аналогов, было впервые применено для германий- и кремнийорганических соединений^{48, 49}. Для разделения германийорганических соединений применяли колонки со скваланом (2—13%) или колонки со смешанной фазой 3% сквалана и 3% фенилсиликона 702 при 100—150°.

Данные по удерживанию некоторых германийорганических соединений приведены в работах^{41, 48, 49, 125}.

Газо-адсорбционная и газо-жидкостная хроматография применялись для разделения *цис*- и *транс*-изомеров 1,2-бис(триметилгермил)замещенных этиленов и их кремниевых аналогов⁵ на графитированной саже и апиезоне L. Измерены удерживаемые объемы этих соединений, а также теплоты адсорбции и растворения.

3. Оловоорганические соединения

Первые работы по газохроматографическому анализу оловоорганических соединений появились в 1960—1961 гг.^{13, 99, 173—175}.

Тетраметилпроизводные олова, германия, кремния и свинца были проанализированы Поллардом⁹⁹ на колонке с апиезоном L при 60°. Синтезу и хроматографическому анализу производных перфторвинилолова посвящены работы^{173, 174}. Матсуда¹⁷⁵ применил газовую хроматографию для анализа производных олова типа R_nSnX_{4-n} , где R — радикалы от метила до пентила, X — хлор, бром, иод. Неподвижная фаза — силикон ДС-550, температура 170°, длина колонки 3 м.

Изучение механизма реакций и состава продуктов реакции. Газовую хроматографию применяли для идентификации продуктов реакции тетраалкильных соединений олова с тетрахлоридом и тетрабромидом олова¹⁷⁶ и реакции перераспределения радикалов тетраалкильных производных металлов IV группы¹¹ (рис. 5).

Идентификация продуктов перераспределения радикалов была осуществлена с помощью линейных зависимостей логарифмов объемов удерживания от числа атомов углерода или числа однотипных заместителей.

Достоинство метода газовой хроматографии при изучении реакции перераспределения радикалов заключается не только в простой и надежной идентификации и эффективном разделении продуктов реакции, но и в возможности проведения реакции с весьма малыми количествами веществ (0,002—0,01 моля)¹¹. Разделение реакционных продуктов проводилось на колонке 2 м с 15% силикона Е-301 на силоселе С-22. Температура анализа 100—250° в зависимости от состава продуктов реакции.

Применение метода газовой хроматографии позволило изучить реакции обмена метильных и алкоксигрупп между атомами олова и кремния, олова и фосфора⁷⁷, реакции гидростанирования непредельных соединений, реакции триметилстанныана^{75, 177}.

С помощью газовой хроматографии идентифицированы продукты многих реакций: реакции перераспределения радикалов между треххлористым алкилоловом и соединениями типа $RSnR_3'$ ¹⁷⁸, радиолиза метильных и этильных производных олова¹⁷⁹, реакции тетраалкильных производных олова и германия под действием γ -излучения ^{60}Co ³², продукты термической деструкции тетрабутилолова¹⁸⁰, реакции тетраалкильных производных олова с треххлористым бором¹⁸¹, металлического олова с галондными алкилами¹⁸², реакции бис(трифторметил)дiazометана с оловоорганическими соединениями¹⁸³ и фотолиза тетраметилстанныана¹⁸⁴.

Анализ оловоорганических соединений различных классов представлен в табл. 3.

В работах^{11, 41, 45, 50, 189} представлены величины удерживания некоторых оловоорганических соединений.

Путнам⁴⁵ измерил индексы удерживания четырнадцати оловоорганических соединений типа R_nSn на трех неподвижных фазах⁴⁵. На по-

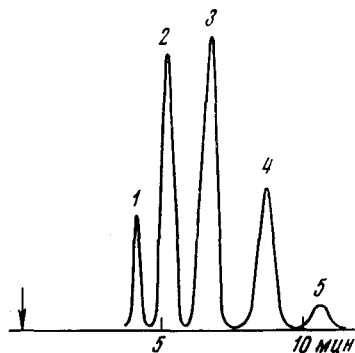


Рис. 5. Хроматограмма продуктов реакции перераспределения радикалов между $n-Pr_4Sn$ и $n-Bu_4Sn$: 1 — $n-Pr_4Sn$, 2 — $n-Pr_3Sn$ $n-Bu$, 3 — $n-Pr_2Sn$ $n-Bu_2$, 4 — $n-PrSn$ $n-Bu_3$, 5 — $n-Bu_4Sn$

ТАБЛИЦА 3

Тип соединений	Условия анализа	Детектор	Ссылки на литературу
Алкилстаннаны, алкилдистаннаны, гидриды олова	Колонка 2 м×6 мм, сорбент хромосорб W+20% полиэтиленгликоль 20 М, силикон Е-301, 200	Катарометр	50
Алкил- и арилгалогенстаннаны	Колонка 1 м×4 мм, сорбент целит 545+5% силиконовое масло МС-200, 180, 200°	Пламенно-ионизационный	185
Моно-, ди- и тригалогенстаннаны	Колонка 2 м×4 мм, сорбент стерхамол+15% силикон ОЕ-4011, 160—180°	Катарометр	186
	Колонка 2 м×3 мм, сорбент стерхамол+5% полиэтиленгликоль 20 М, силикон ОЕ-4011, 160—170°	То же	35, 187
Дибромдиалкилстаннаны	Капиллярная колонка 2,5 м×0,3 мм, покрытая полиэтиленгликолем 20 М, 200°	Пламенно-ионизационный	188

лярных неподвижных фазах индексы удерживания оловоорганических соединений несколько больше, особенно в случае ненасыщенных радикалов. Отношение индекса удерживания к молекулярному весу на полярной колонке коррелирует с показателем преломления оловоорганического соединения. Приведены зависимости индексов удерживания от числа атомов углерода, молекулярной рефракции, температуры кипения, которые могут быть использованы для приближенных оценок этих величин для оловоорганических соединений.

При программировании температуры индексы оловоорганических соединений на неполярной фазе мало зависят от скорости нагрева и изменяются симбатно молекулярной рефракции этих соединений¹⁸⁹.

В работах^{11, 45, 46} отмечались некоторые отклонения от линейной зависимости логарифма объема удерживания от числа атомов углерода в гомологических рядах оловоорганических соединений, которые необходимо учитывать при расчетах величин удерживания по аддитивной схеме. Эти отклонения, по-видимому, связаны с взаимным экранированием атома олова и метильных групп от взаимодействия с молекулами неподвижной фазы⁴⁶.

Препаративная хроматография пока не нашла широкого применения для выделения оловоорганических соединений. Нам известны только работы по препаративной очистке тетраметил- и тетраэтилолова на колонке (13 м×25 мм) с 18% полиэтиленгликоля 400. Проба в 10 мл очищена за 40 мин. Примеси в продукте составили 10⁻³%^{190, 191}.

Определение примесей в тетрабутилолове и анализ галогенидов алкилолова методом реакционной хроматографии рассмотрен в разделе VI.

Некоторые дополнительные сведения о спектральных и хроматографических методах в аналитической химии оловоорганических соединений имеются в обзорных работах^{3, 4}.

4. Свинецорганические соединения

Свинецорганические соединения широко применяются как добавки к моторному топливу. До развития и всестороннего использования методов хроматографии, анализ алкильных соединений свинца в бензинах заключался в определении общего содержания свинца. В первых работах^{99, 192, 193} по газохроматографическому анализу свинецорганических соединений, детектирование разделенных на хроматографической ко-

лонке компонентов проводили на спектрофотометре или с использованием катарометра.

Ловелок и Златкис¹⁹⁴ впервые применили для этих целей электронно-захватный детектор, чувствительность которого к органическим соединениям свинца в несколько раз больше, чем к углеводородам. Применение электронно-захватного детектора помогло решить вопросы идентификации сложных смесей.

Помимо органических соединений свинца в бензинах всегда присутствуют галоидные алкилы, которые препятствуют успешному разделению смеси. Для отделения галоидных алкилов было предложено использовать дополнительную колонку с сорбентом 20% полиэтиленгликоля, насыщенного азотнокислым серебром, на хромосорбе W, обработанном 8% едкого калия¹⁹⁵.

Эту колонку помещали после разделительной колонки, заполненной 15% метилсиликона SE-30 на хромосорбе W. Для разделения алкильных соединений свинца применяли в качестве неподвижных фаз также 1,2,3-трис-(2-цианэтоксипропан)¹⁹⁶ и апиезон L¹⁹⁷.

Соулагес^{10, 198} разработал метод одновременного определения алкильных соединений свинца и галоидных алкилов в бензинах. Методика анализа заключалась в отделении алкильных соединений свинца и галоидных алкилов от углеводородов бензина на сорбенте 10% полиэтиленгликоля 400 на хромосорбе P и гидрогенолизе алкилсвинцовых соединений и галоидных алкилов при 140° на никеле, нанесенном на хромосорб P. Продукты восстановления метан и этан разделяли на колонке с активированным углем, модифицированным 3% вазелина при 70°. Детектор электронно-захватный.

Указанный выше метод использовался в следующей работе того же автора для определения пяти метилэтильных производных свинца и галоидных алкилов в бензине¹⁰. Для разделения использовалась неподвижная фаза 1,2,3-трис-(2-цианэтоксипропан на хромосорбе P, обработанном 1% едкого калия при 80°.

Идентификация смесей свинецорганических соединений затруднена из-за отсутствия чистых образцов алкильных соединений свинца для калибровки детекторов. Соулагес²² предложил простой метод идентификации при использовании двух детекторов по теплопроводности и пламенно-ионизационного. На катарометре регистрировались алкильные соединения свинца и галоидные алкилы, разделенные на хроматографической колонке. Одновременно, на пламенно-ионизационном детекторе регистрировались в виде метана и этана вещества, подвергнутые гидрогенолизу. Таким методом была идентифицирована смесь тетраметил-, тетраэтил-, триметилэтил-, диметилэтил-, метилтриэтилсвинца, дихлорэтана, дибромэтана и толуола, разделенных на колонке с 10% полиэтиленгликоля 400 и 1% тетракис-(2-гидроксипропил)этилендиамина на хромосорбе W.

При определении алкильных соединений свинца в ароматических бензинах, для отделения ароматических углеводородов, применялась дополнительная колонка с апиезоном L. Алкильные соединения свинца

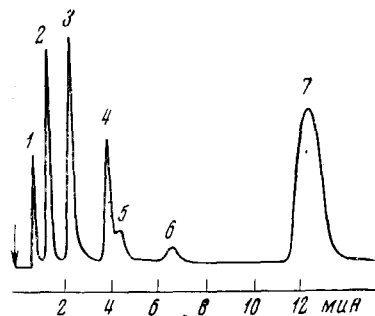


Рис. 6. Хроматограмма алкильных соединений свинца, 10% 1,2,3-трис-(2-цианэтоксипропан) (4 м \times 3 мм), 85°, расход азота — 30 мл/мин. 1—Me₄Pb, 2—Me₃PbEt, 3—Me₂PbEt₂, 4—MePbEt₃; 5—C₂H₄Cl₂, 6—Et₄Pb, 7—C₂H₄Br₂

разделялись на сорбенте 10% 1,2,3-трис-(2-цианэтокси)пропана на силанизированном хромосорбе W при 75, 85°¹⁹⁹. Хроматограмма разделенных продуктов представлена на рис. 6.

Сочетание методов газовой хроматографии и атомно-абсорбционной спектроскопии использовали для количественного определения свинец-органических соединений в бензинах²⁰⁰. Для количественного анализа не требуется вычисления поправочных коэффициентов.

Все соединения свинца обладают высокой токсичностью, и их концентрация в окружающей атмосфере должна строго контролироваться. При анализе свинецорганических соединений в воздухе прежде всего сталкиваются с вопросами концентрирования проб. В работе³¹ предложено использовать концентрирование по Янаку²⁰¹, заключающееся в пропускании воздуха через поглотительную колонку, заполненную тем же сорбентом, который используется и в разделительной колонке. Воздух прокачивали насосом через колонку (8 см×1 мм) с 10% силикона SE-52 на хромосорбе P в течение 10—15 минут. После концентрирования колонку быстро нагревали и соединения свинца вводили в хроматографическую колонку, на которой проводили разделение при 80°. Предложена формула для вычисления концентрации алкильных соединений свинца в воздухе.

VI. РЕАКЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ I—IV ГРУПП

Многие металлоорганические соединения I—IV групп являются малолетучими соединениями, неустойчивыми по отношению к кислороду и влаге воздуха. Такие соединения затруднительно анализировать классическими методами газовой хроматографии. Поэтому, в большинстве случаев, анализу подвергаются не сами металлоорганические соединения, а продукты их превращения. Вариант газо-хроматографического анализа, в котором в аналитических целях используются химические реакции для перевода веществ в более удобную для анализа форму, называется реакционной хроматографией. В дальнейшем мы будем употреблять этот термин при описании подобного рода работ.

I Группа

Метод реакционной хроматографии применяли для анализа литий-, натрий- и калийорганических соединений, которые в большинстве случаев являются твердыми, практически нелетучими соединениями. Для перевода их в более летучие соединения применяли реакцию гидролиза. При анализе растворов виниллития в тетрагидрофуране использовали систему из двух хроматографов²⁰². Гидролиз образца проводили на первом хроматографе, в дополнительной колонке, заполненной 1, 2, 6-гексантиолом на хромосорбе. Этилен, выделившийся при гидролизе, идентифицировали и количественно определяли на колонке с 20% додецилфталата на хромосорбе W при 75°. На втором хроматографе, соединенном с первым, проводили определение примесей в этилене, таких как ацетилен и 1,3-бутадиен, на сорбенте 20% диметилсульфолана на огнеупорном кирпиче.

Метод реакционной хроматографии применяли при изучении ряда реакций: металлизации органических соединений калийорганическими^{203—205}, при изучении кинетики полимеризации бутадиена, изопрена, стирола в присутствии алкиллития²⁰⁶, реакции эпихлоргидрина с бутиллитием²⁰⁷ при исследовании продуктов реакции метилциклопентана в присутствии бензилнатрия²⁰⁸.

II Группа

Магний- и кальцийорганические соединения, подобно органическим соединениям металлов I группы, малолетучие и гидролитически неустойчивые соединения.

1. Магнийорганические соединения

Эти соединения предложено превращать в более летучие, проводя реакцию гидролиза или реакцию обмена с галогенидами алкилолова и алкилкремния^{209–213}.

Впервые метод реакционной хроматографии был применен для анализа растворов этилмагнийиодида²⁰⁹, которые подвергали гидролизу фосфорной кислотой в микрореакторе. Газообразные продукты через байпасную линию вводили в хроматографическую колонку и разделяли на колонке с активированным силикагелем.

Концентрацию растворов частично разложившихся реактивов Гриньяра (*n*-*трет*-бутилмагнийбромид) определяли с помощью двойного хроматографического анализа²¹⁰. Сначала прямым методом газовой хроматографии на колонке с полиэтиленгликолем определяли количество ароматического углеводорода, образовавшегося при разложении реактива Гриньяра. Затем проводили гидролиз анализируемого раствора метанолом и определяли количество выделившегося *трет*-бутилбензола. Имея данные двух анализов, вычисляли истинную концентрацию реактива Гриньяра в растворе. Приведенная методика анализа арильных реактивов Гриньяра была в дальнейшем использована при изучении кинетики реакции 1-алкенов с фенилмагнийбромидом²¹¹.

При анализе винилмагнийхлорида в качестве реагента применяли хлорид трибутилолова²¹². В результате этой реакции получали винилтрибутилолово, которое отделяли от продуктов реакции на колонке с 20% фенилсиликона ДС-550 при программировании температуры от 120 до 210° со скоростью 15°/мин. Эта методика анализа представляется нам более перспективной, так как в реакционной смеси присутствует меньшее число компонентов. Для анализа метильных реактивов Гриньяра использовали реакцию с диметилфенилхлорсиланом²¹³. Полученный триметилфенилсилан количественно определяли методом внутреннего стандарта.

2. Кальцийорганические соединения

Реакционная хроматография была применена для анализа впервые выделенных в индивидуальном состоянии кальцийорганических соединений в виде комплексов с диоксаном и аминами²¹⁴. Раствор диоксана иодистого арилкальция в эфире разлагали водой. Осадок $\text{CaI}(\text{OH})$ отделяли центрифугированием. Полученный при гидролизе ароматический углеводород и диоксан разделяли на колонке с 5% диэтиленгликольсукцината при 94° (рис. 7). Количественное определение ароматического углеводорода и диоксана проводили методом внутреннего

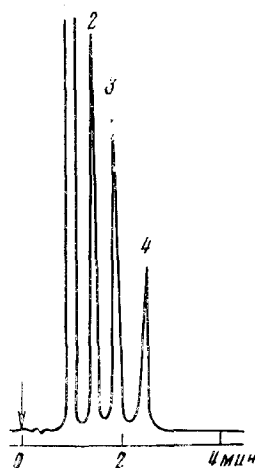


Рис. 7. Хроматограмма продуктов гидролиза диоксана иодистого фенил кальция: 1 — серный эфир, 2 — бензол, 3 — толуол (стандарт), 4 — диоксан

стандарта. Метод анализа кальцийорганических соединений с помощью газовой хроматографии позволил разработать оптимальную методику получения дифенилкальция.

3. Ртутьорганические соединения

Нам известна только одна работа по реакционной хроматографии ртутьорганических соединений, в которой для идентификации смеси галогенидов алкилртути использовались реакции с различными серусодержащими веществами тиосульфатом натрия, сульфидами металлов и металлическими порошками²¹⁵. Метод заключается в двойном хроматографировании анализируемой смеси; сначала проводят разделение прямым методом, а затем после обработки анализируемого раствора различными серусодержащими соединениями или пропускания через дополнительную колонку, содержащую порошок металла, проводят повторное разделение.

III Группа

Метод реакционной хроматографии применялся в основном для анализа алюминийорганических соединений.

Алюминийорганические соединения

Алюминийорганические соединения легко разлагаются под действием кислорода и воды. Температура начала термического разложения этих веществ ниже их температуры кипения при атмосферном давлении.

Метод реакционной хроматографии был применен для анализа триэтилалюминия, являющегося катализатором синтеза полиэтилена²¹⁶.

Раствор триэтилалюминия в циклогексане испаряли в токе водорода и пропускали через трубку, заполненную 30% лауриновой кислоты на силоселе, соединенную с хроматографом. Продукты гидролиза определяли в две стадии, сначала этан и бутан на колонке с дибутилфталатом, а затем водород и этан на колонке с силикагелем.

При анализе триэтилалюминия и трипропилалюминия для гидролиза этих соединений применяли *n*-гексанол, диэтиленгликоль и его смесь с водным раствором серной кислоты^{217–218}. Водород, метан, этан, пропан и бутан разделяли на диметилсульфолане, нанесенном на силикагель и дионилфталате на целите при 30°.

Паламарчук²¹⁹ предложен метод анализа триэтилалюминия с проведением разложения образца непосредственно в реакторе-дозаторе. В атмосфере сухого азота проба разлагалась диэтиленгликолем и продукты гидролиза газом-носителем переносились в разделительную колонку с окисью алюминия. Если в триэтиленгликоле присутствовали примеси, например диэтилалюминийоксид, то выделившийся при его гидролизе спирт и этан разделяли на колонке со смешанным сорбентом 15% трикрезилфосфата на полисорбе и 10% сквалана на тефлоне.

Метод газовой хроматографии применялся при анализе продуктов реакции α , ω -диенов с гидридом диизобутиллития²²⁰ и при исследовании кинетики реакции алкильных соединений металлов с алкенами²²¹.

IV Группа

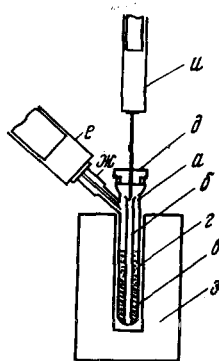
Реакционную хроматографию применяли при анализе кремний- и оловоорганических соединений.

1. Кремнийорганические соединения

Метод реакционной хроматографии нашел широкое применение для проведения структурного анализа кремнийорганических соединений. Разработка этого метода проведена Францом²²²⁻²²⁷ с сотр. Метод заключается в проведении ряда реакций с BF_3 , BCl_3 , H_2SO_4 , HNO_3 , HJ , Zn , NaOH , KOH , в специальном реакторе (рис. 8) с целью определения структуры кремнийорганических соединений и наличия функциональных групп. При проведении реакции с BF_3 кремнийорганические соединения расщепляются по силоксановым связям, галоид и водород замещаются на фтор, фенильный радикал отщепляется в виде бензола^{225, 227}. В горячей концентрированной серной кислоте алкил-, арил-, хлоралкил- и хлорарилсиланы расщепляются с образованием углеводородов и галоидных алкилов^{223, 226, 227}. Иодистоводородная кислота расщепляет алкоксисоединения с образованием иодистых алкилов^{223, 227}. Связи Si-H и Si-Si расщепляются раствором едкого калия с образованием водорода. Продукты реакций анализируют методом газо-жидкостной хроматографии и хроматографии на бумаге.²²⁷

Разработан метод реакционного термического анализа, позволяющий определить природу функциональной группы и установить строение молекулы, основанный на проведении реакции между исследуемым веществом и подходящим реагентом при программировании температуры^{225, 226}. Метод применяли для определения строения линейных и циклических полиорганосилоксанов при расщеплении этих соединений серной кислотой. При этом изучалась связь между структурой исследуемого веществ-

Рис. 8. Стекланный реактор для проведения реакций разложения перед введением в хроматографическую колонку: а — стеклянный сосуд, б — стеклянная трубка, в — слой фтористого кальция, г — слой пористого материала (рисорба), д — пробка из силиконовой резины, е — шприц на 10 мл, ж — патрубок из силиконовой резины, з — медный блок, и — шприц на 1 мл



ва и температурой, при которой происходит отщепление индивидуальных функциональных групп. Приведены термограммы полиорганосилоксанов. Ряд авторов²²⁸⁻²³⁰ также использовал метод реакционной хроматографии для анализа кремнийорганических соединений. Для определения в метилполисилоксанах групп $\text{Me}_3\text{Si-}$, $\text{Me}_2\text{Si=}$, $\text{MeSi}\equiv$ предложено деполимеризовать полимер действием $2\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ и хроматографировать образовавшиеся метилфторсиланы²²⁸. Разделение и количественное определение смеси фенилметилдихлорсилана, фенилтрихлорсилана и четыреххлористого кремния проводили путем превращения их в соответствующие фторпроизводные на колонке с Na_2SiF_6 ²²⁹.

Методом газовой хроматографии изучались термические процессы, происходящие в полимерах²³¹. Импульсный пиролиз в хроматографическом режиме применялся для определения винильных групп в алкилциклосилоксанах²³².

2. Оловоорганические соединения

Реакционная хроматография применялась для анализа смеси галогенидов алкилолова, которые являются термически неустойчивыми соединениями и легко вступают в реакции перераспределения радикалов^{233, 234}.

Галогениды бутил-, октил-, фенилолова при взаимодействии с реактивами Гриньяра переводили в более устойчивые тетраалкильные соединения, с меньшей температурой кипения, например, бромиды бутилолова количественно превращали в бутилметильные аналоги действием метилмагнийбромида. Разделение и количественный анализ оловоорганических соединений проводили на колонке с 20% метилсиликона SE-30 при программировании температуры от 50 до 270°.

Пиролитическая газовая хроматография применялась для определения примесей в тетрабутилолове²³⁵. Вещества, разделенные на хроматографической колонке подвергались термическому разложению, в свою очередь продукты пиролиза разделяли на колонке с метилсиликоном E-301 и регистрировали пламенно-ионизационным детектором. Идентифицирован ряд примесей общей формулы $(R_1)_n\text{Sn}(R_2)_{4-n}$ (где R_1 и R_2 — этил-, пропил-, бутил-, втор-бутил-).

VII. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Проникновение методов газовой хроматографии в химию металлоорганических соединений произошло в 60—65 годах. В настоящее время газовую хроматографию металлоорганических соединений можно считать достаточно разработанной областью применения метода, однако возможности этого метода еще не исчерпаны. Можно ожидать расширения классов металлоорганических соединений, анализируемых с помощью газовой хроматографии, а также круга решаемых задач и вариантов используемых хроматографических методов.

До сих пор в анализе металлоорганических соединений почти не применялась капиллярная газовая хроматография, что связано с адсорбцией разделяемых металлоорганических соединений на стенках капилляра и трудностью детектирования микроколичеств металлоорганических соединений. После устранения этих недостатков, особенно перспективно применение капиллярной хроматографии для разделения многочисленных смешанных изомерных соединений нескольких элементов.

Можно ожидать, по аналогии с газовой хроматографией органических соединений, развития методов комбинированного хроматографического анализа (сочетание методов газовой и тонкослойной, газовой и жидкостной хроматографии, газовой хроматографии и хроматографии на бумаге).

Пока имеются лишь единичные работы по использованию высокочувствительных селективных детекторов для металлоорганических соединений. Представляется вероятным расширение типов высокочувствительных детекторов, и более интенсивное их использование при анализе микропримесей и идентификации металлоорганических соединений.

Применение методов хроматомасс-спектрометрии (ртуть^{63, 236}, кремнийорганические соединения²³⁷) по всей видимости будет значительно расширено с решением ряда трудностей, возникающих в настоящее время, а именно отсутствие масс-спектров многих металлоорганических соединений.

динений, сложность анализа металлоорганических соединений в режиме хроматомасс-спектрометрии, явления памяти прибора.

Газовая хроматография широко применяется при определении физико-химических характеристик веществ, исследовании механизма реакции при изучении каталитических процессов²³⁸.

Следует ожидать развития методов, связанных с определением физико-химических характеристик и расширения видов реакций, проводимых в хроматографическом режиме (каталитические реакции с участием металлоорганических соединений).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Ishikura, Japan Analyst, **15**, 894 (1966).
2. L. Fishbein, Chromatogor. Rev., **13**, 83 (1970).
3. V. Chromy, A. Groagova, O. Pospichal, K. Jurak, Chem. listy, **60**, 1599 (1966).
4. В. А. Черноплекова, сб. Газовая хроматография, вып. 13, НИИТЭХИМ, М., 1970, стр. 20.
5. Н. С. Вязанкин, Г. Н. Бортников, И. А. Мигунова, А. В. Киселев, Я. И. Яшин, А. Н. Егорочкин, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 186.
6. Г. Н. Бортников, Н. С. Вязанкин, Е. Н. Гладышев, Я. И. Яшин, Там же, **1970**, 1661.
7. G. N. Bortnikov, A. V. Kiselev, N. S. Vyasankin, Ya. I. Yashin, J. Chromatogr., **4**, 14 (1971).
8. F. H. Pollard, G. Nickless, D. J. Cooke, Там же, **13**, 48 (1964).
9. S. Ishikura, Japan Analyst, **16**, 16 (1967).
10. N. L. Soulages, Anal. Chem., **39**, 1340 (1967).
11. F. H. Pollard, G. Nickless, P. C. Uden, J. Chromatogr., **19**, 28 (1965).
12. M. Wurst, Coll. Czech. Chem. Commun., **34**, 3297 (1969).
13. J. Franc, M. Wurst, Там же, **25**, 701 (1960).
14. M. Wurst, Там же, **25**, 1458 (1960).
15. G. E. Green, Nature, **180**, 295 (1957).
16. D. Fritz, G. Garzo, T. Szekely, F. Till, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **45**, 301 (1965).
17. G. Jarx, D. Fritz, Sixth internat. symposium on Gas Chromatogr. and Associated Techniques, Rote, Sept., 1966.
18. Б. М. Лускина, В. Д. Меркулов, Н. А. Паламарчук, С. В. Сявцилло, Г. Н. Туркельтауб, сб. Газовая хроматография, вып. 7, НИИТЭХИМ, М., 1967, стр. 112.
19. Н. М. Туркельтауб, Н. А. Паламарчук, сб. Газовая хроматография, вып. 64, труды ВНИГНИ, М., 1970, стр. 143.
20. F. H. Pollard, G. Nickless P. C. Uden, J. Chromatogr., **14**, 1 (1964).
21. F. H. Pollard, G. Nickless, D. B. Thomas, Там же, **22**, 286 (1966).
22. N. L. Soulages, J. Gas Chromatogr., **6**, 356 (1968).
23. S. Kitamura, T. Tsukamoto, K. Hayakawa, K. Sumino, T. Shibata, Med. Biol. (Tokyo), **72**, 274 (1966).
24. K. Sumino, Kobe J. Med. Sci., **14**, 115 (1968).
25. S. Nishi, Y. Horimoto, Japan Analyst, **17**, 75 (1968).
26. S. Nishi, Y. Horimoto, Там же, **17**, 1247 (1968).
27. S. Jamaguchi, H. Matsumoto, Kurume Med. J., **16**, 33 (1969).
28. Y. Takizawa, R. Sugai, H. Kitano, A. Kawazi, I. Sasagawa, C. Sekiguchi, Japan, J. Hyg., **22**, 469 (1967).
29. R. C. Dressman, J. Chromatogr. Sci., **10**, 472 (1972).
30. E. J. Bonnell, H. Hartmann, Anal. Chem., **35**, 1980 (1963).
31. V. Santuti, G. P. Cartoni, J. Chromatogr., **32**, 641 (1968).
32. В. В. Бражников, А. А. Махина, К. И. Сакодынский, см.¹⁸, стр. 107.
33. Н. Х. Аглиулов, В. В. Лучинкин, Г. Г. Девярых, Ж. аналит. химии, **23**, 951 (1968).
34. R. W. Morrow, J. A. Dean, W. D. Shults, M. R. Guerin, J. Chromatogr. Sci., **7**, 572 (1969).
35. H. Geißler, H. Kriegsmann, Ztschr. Chem., **5**, 423 (1965).
36. D. F. Shriver, The manipulation of air sensitive compounds, N. Y., 1969.
37. P. Longi, R. Mazzocchi, Chim. et ind., **48**, 718 (1966).
38. Г. Н. Бортников, Н. С. Вязанкин, Е. И. Гладышев, В. С. Андреевичев, Зав. лаб., **35**, 1445 (1969).

39. Н. М. Туркельтауб, В. М. Лускина, Н. А. Паламарчук, см.¹⁹, стр. 146.
40. L. Preisler, *Ztschr. anal. Chem.*, **240**, 389 (1968).
41. G. Garzo, J. Fekete, M. Blazso, *Acta chim. Acad. Sci. Hung.*, **51**, 359 (1967).
42. А. А. Айнштейн, Т. И. Шулятьева, *Ж. аналит. химии*, **27**, 816 (1972).
43. M. Wurst, J. Churaček, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **36**, 3497 (1971).
44. C. S. G. Phillips, P. L. Timms, *Anal. Chem.*, **35**, 505 (1963).
45. R. S. Putnam, H. Pu, *J. Gas Chromatogr.*, **3**, 160 (1965).
46. В. А. Черноплекова, К. И. Сакодынски, В. М. Сахаров, *ЖФХ*, **46**, 1502 (1972).
47. J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of organic and organometallic compounds*, Academic press, London, N. Y., 1970.
48. J. A. Semlyen, G. R. Walker, R. E. Blofeld, C. S. G. Phillips, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4948.
49. J. A. Semlyen, C. S. G. Phillips, *J. Chromatogr.*, **18**, 1 (1965).
50. S. Faleschini, L. Doretti, *Ann. chim. (Italy)*, **60**, 597 (1970).
51. J. P. Youdina, Ya. A. Youzhelevsky, K. I. Sakodynsky, *J. Chromatogr.*, **38**, 240 (1968).
52. G. Westoo, *Acta Chim. Scand.*, **20**, 2131 (1966).
53. G. Westoo, Там же, **21**, 1790 (1967).
54. W. H. Newsome, *J. Agr. Food Chem.*, **19**, 567 (1971).
55. C. A. Bache, D. J. Lisk, *Anal. Chem.*, **43**, 950 (1971).
56. R. Hartung, *Intern. Conf. Environ. Mercury Contain.* Ann. Arbor, Mich, Sept., 1970.
57. S. Jensen, A. Jernelov, *Nature*, **223**, 753 (1969).
58. S. Kitamura, *Japan Analyst*, **15**, 894 (1966).
59. K. Teramoto, M. Kitabake, M. Tanabe, N. Joshitaka, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. sect.*, **70**, 1601 (1967).
60. M. Fujuki, *Japan Analyst*, **19**, 1507 (1970).
61. S. Kitamura, K. Sumino, K. Hayakawa, Igaki To Seibutsugaki, **73**, 276 (1966).
62. S. Kitamura, H. Nakayama, *Japan. J. Ind. Helath*, **7**, 276 (1965).
63. K. Brodersen, U. Schlenker, *Ztschr. anal. Chem.*, **182**, 421 (1961).
64. S. Nishi, Y. Hiromoto, *Rept. Govt. Chem. Ind. Rec. Inst. (Tokyo)*, **64**, 486 (1969).
65. S. Nishi, Y. Hiromoto, *Japan Analyst*, **19**, 1646 (1970).
66. R. Dressman, *J. Chem. Soc.*, **10**, 468 (1972).
67. J. O. G. Tatton, P. J. Wagstaffe, *J. Chromatogr.*, **44**, 284 (1969).
68. C. S. G. Phillips, P. L. Timms, Там же, **5**, 131 (1961).
69. G. Schomburg, *Gas Chromatography 1962*, ed. van Swaay, Butterworths, London, стр. 292.
70. R. Koster, *Angew. Chem.*, **75**, 1079 (1963).
71. R. Koster, Пат. ФРГ 1153752, РЖХим., 1965, 9И160П.
72. C. S. G. Phillips, P. Powell, J. A. Semlyen, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 1202.
73. T. Nagai, T. Matsuda, *J. Chem. Soc. Japan Pure. Chem. Sect.*, **86**, 965 (1965).
74. R. Koster, G. W. Rofermund, *Ann. Chem.*, **689**, 40 (1965).
75. C. J. Brooks, J. Watson, *Chem. Commun.*, **1967**, 952.
76. G. M. Anthony, C. J. W. Brooks, I. Maclean, I. Sangster, *J. Chromatogr. Sci.*, **7**, 623 (1969).
77. C. I. Brooks, I. Maclean, Там же, **9**, 18 (1971).
78. F. H. Pollard, G. Nickless, D. J. Cooke, *J. Chromatogr.*, **17**, 472 (1965).
79. D. N. Dolan, G. Nickless, Там же, **37**, 1 (1968).
80. A. D. M. Hailey, G. Nickless, Там же, **49**, 187 (1970).
81. P. C. Uden, D. Ph., Thesis University of Bristol, 1963.
82. K. Moedritzer, J. R. V. Wazer, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **2**, 45 (1966).
83. K. Moedritzer, J. R. V. Wazer, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2030 (1966).
84. A. D. M. Hailey, G. Nickless, *J. Chromatogr.*, **49**, 180 (1970).
85. Э. В. Сивцова, *Ж. прикл. химии*, **45**, 1, 201 (1972).
86. Г. В. Авдонин, З. И. Алексеева, В. Н. Дединова, В. Д. Меркулов, Л. А. Нечаева, Н. А. Паламарчук, С. В. Сявцилло, Е. Г. Тренина, С. Г. Ягодина, *Пласт. массы*, **1967**, № 3, 56.
87. O. Mlejnek, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **34**, 1777 (1969).
88. Р. Х. Фрейдлинка, Н. А. Кузьмина, Е. Ц. Чуковская, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1966**, 176.
89. A. G. Brook, P. I. Dillon, R. Pearce, *Canad. J. Chem.*, **49**, 133 (1971).
90. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, К. С. Пущевская, ДАН, **150**, 562 (1963).
91. B. Lereška, V. Chvalovsky, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **34**, 3553 (1969).
92. J. Včelak, V. Bažant, V. Chvalovsky, Там же, **35**, 136 (1970).
93. M. C. Jovicic, G. Zaitoun, *C. r.*, **257**, 3588 (1963).
94. J. Hradil, V. Chvalovsky, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **32**, 171 (1967).

95. F. Mareš, V. Chvalovsky, Там же, **32**, 382 (1967).
96. G. Fritz, N. Gotz, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **375**, 171 (1970).
97. G. H. Heunisch, Anal. chim. acta, **48**, 405 (1969).
98. Н. С. Наметкин, В. Г. Березкин, Н. Я. Ванюкова, В. М. Вдовин, Нефтехимия, **4**, 137 (1964).
99. E. W. Abel, G. Nickless, F. H. Pollard, Proc. Chem. Soc., **1960**, 288.
100. Н. С. Наметкин, Н. Я. Шуинова, В. Г. Березкин, Изв. АН СССР, **1964**, 2080.
101. K. Friedrich, Chem. a. Ind., **2**, 47, (1957).
102. T. Garzo, F. Till, I. Till, Magyar kem. folyoirat, **68**, 327 (1962).
103. B. Lenguel, G. Garzo, T. Szekely, Acta chim. Acad. Sci. Hung., **37**, 37 (1963).
104. G. Fritz, D. Ksinsik, Ztschr. anorg. Chem., **304**, 241 (1960).
105. Yu Chung-chien, Yang Hsueh-ching, Su Fu-ching, Hsieh Chen-chien, Liu Ching-hua, Acta chim. sinica, **25**, 420 (1959).
106. D. Bersadski, V. Stefan, Petroianu Rev. Chem. (Bucharest), **15**, 24 (1964).
107. Н. А. Паламарчук, С. В. Сявцилло, Н. М. Туркельтауб, В. Т. Шемятенкова, Тр. комис. по анал. химии АН СССР, т. 13, М., 1963, стр. 277.
108. Н. М. Туркельтауб, Н. А. Паламарчук, В. Т. Шемятенкова, С. В. Сявцилло, Пласт. массы, 1961, № 4, 51.
109. T. Oiwa, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **84**, 409 (1963).
110. K. Kawadzumi, C. Kataoka, K. Maquyama, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **64**, 784 (1961).
111. K. R. Burson, C. T. Kenner, Anal. Chem., **41**, 870 (1969).
112. А. Н. Попов, В. М. Горбачев, Э. И. Торгова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 17.
113. J. Joklik, Coll. Czech. Chem. Commun., **26**, 2079 (1961).
114. Н. Д. Румянцева, В. А. Дроздов, сб. Тезисы докладов конф. МХТИ им. Менделеева, 1969, стр. 35.
115. В. А. Дроздов, А. П. Крешков, Н. Д. Румянцева, В. Ф. Андрианов, Пласт. массы, **1971**, № 9, 65.
116. Н. А. Паламарчук, А. А. Айнштейн, С. В. Сявцилло, А. А. Нагаева, Г. Г. Баранова, сб. Успехи газ. хроматографии, вып. 2, Казань, 1970, стр. 160.
117. Я. Франц, М. Вурст, Газовая хроматография, Труды первой Всес. конф. М., 1960, стр. 289.
118. Н. М. Туркельтауб, А. А. Айнштейн, С. В. Сявцилло, сб. Газовая хроматография, вып. 2, НИИТЭХИМ, М., 1964, стр. 118.
119. S. Kataoka, K. Maquyama, Toshiba Rev., **17**, 446 (1962).
120. И. П. Юдина, Л. А. Хохлова, А. П. Сидорова, А. В. Зимин, сб. Газовая хроматография, вып. 4, НИИТЭХИМ, М., 1966, стр. 134.
121. Н. М. Туркельтауб, А. А. Айнштейн, С. В. Сявцилло, В. Т. Шулятьева, см.¹⁹, стр. 139.
122. M. Wurst, Coll. Czech. Chem. Commun., **30**, 2038 (1965).
123. D. Knausz, Magyar Kem. Folyoirat., **70**, 118 (1964).
124. Н. А. Паламарчук, Сб. Газовая хроматография, вып. 1, НИИТЭХИМ, М., 1964, стр. 125.
125. А. Д. Снегова, Л. К. Марков, В. А. Пономаренко, Ж. аналит. химии, **19**, 610 (1964).
126. Н. Т. Иванова, Л. А. Домочкина, А. А. Айнштейн, С. В. Сявцилло, сб. Газовая хроматография, вып. 13, НИИТЭХИМ, 1970, М., стр. 55.
127. T. Uriu, T. Nakamada, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **62**, 1421 (1959).
128. М. Г. Воронков, В. Т. Шемятенкова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1961**, 178.
129. M. Wurst, Coll. Czech. Chem. Commun., **29**, 1458 (1964).
130. J. B. Carmichael, J. Heffel, J. Phys. Chem., **69**, 2213 (1965).
131. J. B. Carmichael, J. Heffel, Там же, **69**, 2218 (1965).
132. J. B. Carmichael, D. J. Gordon, C. E. Ferguson, J. Gas. Chromatogr., **4**, 347 (1966).
133. Н. М. Туркельтауб, Б. М. Паламарчук, Б. М. Лускина, Тезисы докл. 4-й Всес. конф. по газ. хроматографии, Киев, 1966.
134. Г. Н. Туркельтауб, Б. М. Лускина, Ж. аналит. химии, **26**, 2243 (1971).
135. Б. И. Панченко, Г. А. Николаев, Промышл. синт. каучука, **1968**, вып. 6, 33.
136. L. Preisler, Chem. prumysl., **18**, 247 (1968).
137. W. Ecknig, H. Rotzsche, H. Krigsman, Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss, Berlin, Kt. Chem. Geol., Biol., **6**, 39 (1964).
138. G. Garzo, F. Fill, Talanta, **10**, 583 (1963).
139. G. Garzo, G. Alexander, Chromatogr., **4**, 554 (1971).

140. И. П. Юдина, Ю. А. Южелевский, К. И. Сакодынский, сб. Газовая хроматография, вып. 3, НИИТЭХИМ, М., 1965, стр. 120.
141. Е. Г. Каган, Ю. А. Южелевский, И. П. Юдина, К. И. Сакодынский, А. Л. Клебанский, Кремнийорганические соединения, Тр. совещ., вып. 4, НИИТЭХИМ, М., 1966, стр. 22.
142. И. П. Юдина, Ю. А. Южелевский, К. И. Сакодынский, Авт. свид. СССР, кл. 42, 1 4/16 (G01n) № 204015, Бюлл. изобр., 1967, № 12.
143. Н. П. Тимофеева, Ю. А. Южелевский, И. П. Юдина, С. Н. Борисов, К. И. Сакодынский, ЖОХ, **39**, 2506 (1969).
144. C. B. Moore, H. A. Dewhurst, J. Org. Chem., **27**, 693 (1962).
145. H. J. Nickton, A. Holt, J. Homeg, A. W. Jarvie, J. Chem. Soc. (C), **1966**, 149.
146. Ю. А. Южелевский, Т. В. Курлова, В. Н. Чумаев, сб. Газовая хроматография, вып. 15, НИИТЭХИМ, М., 1971, стр. 56.
147. M. Wurst, R. Dušek, Coll. Czech. Chem. Commun., **26**, 2022 (1961).
148. M. Wurst, R. Dušek, Там же, **27**, 2391 (1961).
149. Б. С. Иванова, С. А. Волков, Л. А. Хохлова, З. В. Воронкова, сб. Газовая хроматография, вып. 11, НИИТЭХИМ, 1969, М., стр. 78.
150. N. Nad, T. Gabor, D. Kowach-Mato, Period. polytechn. Chem. Eng., **14**, 301 (1970).
151. M. Wurst, Shem. průmysl., **22**, 124 (1972).
152. Н. М. Туркельтауб, В. Т. Шемятенкова, А. А. Айнштейн, С. В. Сявцилло, сб. Тр. комис. по анал. химии АН СССР, т. 13, М., 1963, стр. 284.
153. В. М. Горбачев, А. Н. Попов, В. А. Михайлов, Э. И. Торгова, Г. С. Бикматова, см.¹⁸, стр. 117.
154. Н. А. Паламарчук, А. А. Айнштейн, С. В. Сявцилло, А. А. Ногаева, Г. Г. Баранова, сб. Газовая хроматография, вып. 10, НИИТЭХИМ, М., 1969, стр. 86.
155. Э. В. Сивцова, Е. Ю. Шварц, В. С. Белякова (ВНИСК) Авт. свид. СССР кл. 42 1, 3/0 2, (G01h) № 253428, РЖХим., **1970**, 24Г237П.
156. Б. И. Лускина, В. Д. Меркулов, С. В. Сявцилло, В. В. Мосина, сб. Газовая хроматография, вып. 5, НИИТЭХИМ, М., 1967, стр. 83.
157. K. I. Sakodynsky, S. A. Wolkow, W. Ja. Selwensky, Isotopenpraxis, **4**, 305 (1968).
158. В. Ю. Зельвенский, И. П. Юдина, Н. А. Сумарокова, сб. Газовая хроматография, вып. 9, НИИТЭХИМ, М., 1969, стр. 139.
159. С. А. Волков, Л. М. Тартаковская, см.⁴, стр. 42.
160. Г. Н. Туркельтауб, Б. И. Лускина, С. В. Сявцилло, Препаративная газовая хроматография, Мат-лы 2 Всес. науч. тех. сов. по препар. газ. хроматогр., **1972**, стр. 122.
161. Г. В. Авдонин, Л. М. Блех, С. К. Крашениников, Б. М. Лускина, С. В. Сявцилло, Г. Н. Туркельтауб, В. С. Ширман, см.¹⁶⁰, стр. 129.
162. М. В. Соболевский, Б. М. Лускина, Г. Н. Туркельтауб, Д. В. Назарова, Н. Е. Радзевич, М. Л. Галашина, см.¹⁶⁰, стр. 244.
163. Э. В. Сивцова, В. Б. Коган, С. К. Огородников, Ж. прикл. химии, **38**, 2609 (1965).
164. В. М. Горбачев, Г. В. Третьяков, Зав. лаб., **1966**, 796.
165. K. Bogger, C. S. G. Phillips, Proc. Chem. Soc., **1959**, 189.
166. C. S. G. Phillips, P. Powell, J. A. Semlyen, P. L. Timms, Ztschr. anal. Chem., **197**, 202 (1963).
167. P. L. Timms, C. S. Simpson, C. S. G. Phillips, J. Chem. Soc., **1964**, 1467.
168. M. Schmidt, I. Rudisch, Ztschr. anorg. Chem., **311**, 331 (1961).
169. J. A. Semlyen, G. R. Walker, C. S. G. Phillips, J. Chem. Soc., **1965**, 1197.
170. Г. Я. Зуева, В. В. Лукьянова, В. Л. Пономаренко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 656.
171. B. Lepeska, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., **35**, 261 (1970).
172. О. А. Круглая, Б. И. Петров, Г. Н. Бортников, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 2242.
173. H. D. Kaesz, C. S. G. Phillips, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6228 (1960).
174. H. D. Kaesz, S. L. Stafford, F. G. A. Stone, Там же, **82**, 6232 (1960).
175. H. Matsuda, A. Matsuda, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **63**, 1960 (1960).
176. W. P. Neumann, G. Burkhardt, Ann. Chem., **663**, 11 (1963).
177. D. J. Cooke, G. Nickless, F. H. Pollard, Chem. Ind., **1963**, 1493.
178. Л. С. Мельниченко, Н. Н. Землянский, В. А. Черноплекова, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 1384.
179. U. Prösch, H. J. Zöpfel, Ztschr. Chem., **3**, 97 (1963).
180. Е. С. Селихова, В. А. Умилини, Тр. по химии и хим. технол., Горький, вып. 1, **1969**, стр. 121.

181. W. Gerrard, E. F. Mooney, R. G. Rees, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 740.
182. K. Sisido, S. Kozima, T. Tuzi, *J. Organomet. Chem.*, **9**, 109 (1967).
183. W. R. Cullen, M. C. Waldman, *Canad. J. Chem.*, **48**, 1885 (1970).
184. P. Borrell, A. E. Platt, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 2286 (1970).
185. B. L. Tonge, *J. Chromatogr.*, **19**, 182 (1965).
186. H. Geißler, H. Kriegsmann, *Ztschr. Chem.*, **4**, 354 (1964).
187. H. Geißler, H. Kriegsmann, *Proc. 3rd Anal. Chem. Conf.*, Budapest, 1970, T. 2, стр. 21.
188. В. А. Черноплекова, К. И. Сакодынский, сб. Газовая хроматография, вып. 15, НИИТЭХИМ, М., 1971, 65.
189. R. C. Putman, H. Pu, *J. Gas Chromatogr.*, **3**, 289 (1965).
190. Д. А. Вахирев, О. П. Черешня. *Тр. хим. и хим. технол. (Горький)*, 1971, стр. 121.
191. K. Hopper, U. Prosch, H. Zopfl, 5-th Symp. Gas. Chromatogr, Berlin, 1965.
192. W. W. Parker, G. Z. Smith, R. L. Hudson, *Anal. Chem.*, **33**, 1170 (1961).
193. W. W. Parker, R. L. Hudson, Там же, **35**, 1334 (1963).
194. J. E. Lovelock, A. Zlatkis, Там же, **33**, 1958 (1961).
195. J. Harold, Jr. Dawson, Там же, **35**, 542 (1963).
196. E. M. Barrall, P. Ballinger, *J. Gas Chromatogr.*, **1**, 7, (1963).
197. K. Kramer, *Erdöl und Kohle*, **19**, 182 (1966).
198. N. L. Soulages, *Anal. Chem.*, **38**, 28 (1966).
199. S. Castello, *Chim. a. Ind.*, **51**, 700 (1969).
200. B. Kolb, G. Kemmner, Fr. H. Schleser, E. Wiedeking, *Angew. Chem.*, **78**, 749 (1966).
201. J. Novak, V. Vašak, J. Janak, *Anal. Chem.*, **37**, 660 (1965).
202. W. S. Leonhardt, R. C. Morrison, C. W. Kamienski, *Anal. Chem.*, **38**, 466 (1966).
203. R. A. Finnegan, *Tetrahedron Letters*, **27**, 1303 (1962).
204. R. A. Finnegan, Там же, **28**, 429 (1963).
205. R. A. Finnegan, Там же, **28**, 851 (1963).
206. H. L. Hsieh, *J. Polymer Sci.*, **3**, 163 (1965).
207. D. F. Hoeg, J. F. Forrette, D. I. Lusk, *Tetrahedron Letters*, **29**, 2059 (1964).
208. E. Gil-Av, J. Shabtai, *C. r.*, **260**, 562 (1965).
209. M. A. Molinari, J. Lombardo, O. A. Lires, G. J. Videla, *An. Asoc. quim. argent.*, **48**, 223 (1960).
210. L. V. Guild, C. A. Hollingsworth, D. H. Daniel, I. H. Wotiz, *Anal. Chem.*, **33**, 1156 (1961).
211. L. V. Guild, C. A. Hollingsworth, D. H. Daniel, S. K. Podder, J. H. Wotiz, *J. Org. Chem.*, **27**, 762 (1962).
212. A. Wowk, S. Digiovanni, *Anal. Chem.*, **38**, 742 (1966).
213. H. O. House, W. L. Respass, *J. Organomet. Chem.*, **4**, 95 (1965).
214. В. А. Черноплекова, М. А. Земляничко, К. И. Сакодынский, Н. И. Шевердина, Буй Тхи Хонг, сб. Газовая хроматография, вып. 16, НИИТЭХИМ, М., 1971, стр. 105.
215. S. Nishi, Y. Horimoto, *Japan Anal.*, **20**, 16 (1971).
216. R. Dijkstra, E. L. Dummén, *Ztschr. anal. Chem.*, **181**, 399 (1961).
217. T. R. Crompton, V. W. Reid, *Analyst*, **88**, 713 (1963).
218. T. R. Crompton, *Anal. Chem.*, **39**, 1464 (1967).
219. Н. А. Паламарчук, С. В. Сявцилло, Е. Г. Тушева, Ю. В. Авдониц, Т. Б. Сахаровская, сб. Новые сорбенты для хроматографии, вып. 16, НИИТЭХИМ, М., 1971, стр. 107.
220. G. Hata, A. Miyake, *J. Org. Chem.*, **28**, 3237 (1963).
221. J. N. Hay, P. G. Hooper, J. C. Roob, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 2045 (1970).
222. J. Franc, J. Dvornacek, *J. Chromatogr.*, **14**, 340 (1964).
223. Я. Франц, В. Колотушкова, И. Дворжачек, сб. Газовая хроматография, Дзержинск, 1966, стр. 87.
224. J. Franc, F. Mikeš, *Coll. Czech. Chem. Comuns*, **31**, 363 (1966).
225. J. Franc, K. Plaček, F. Mikeš, Там же, **32**, 2242 (1967).
226. J. Franc, J. Pour, *Anal. chim. acta*, **48**, 129 (1969).
227. J. Franc, K. Plaček, *J. Chromatogr.*, **48**, 295 (1970).
228. C. R. Thrash, D. L. Voisiniet, K. E. Williams, *J. Gas Chromatogr.*, **3**, 248 (1965).
229. G. W. Heylmin, J. E. Pikula, Там же, **3**, 266 (1965).
230. L. Hawkuns, C. Thrash, 17th Pittsburg. Conf. on Anal. Chem. and Appl. Spectr., Feb., 1966, стр. 21.
231. H. P. Angele, H. G. Struppe, *Gas Chromatographie*, 1963, Akad.—Verlag, Berlin.
232. С. П. Евдокимова, Н. А. Исакова, В. Ф. Евдокимов, *Ж. аналит. химии*, **26**, 806 (1971).

-
233. R. D. Steinmeyer, A. F. Fentiman, E. J. Kahler, *Anal. Chem.*, **37**, 520 (1965).
234. Y. Jitsu, H. Kudo, K. Sato, T. Tesima, *Japan Analyst*, **18**, 169 (1969).
235. В. А. Умилин, Ю. Н. Циновой, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 1409.
236. S. Jensen, *Nord. Hyg. Tidskv.*, **50**, 85 (1969).
237. R. L. Foltz, M. B. Neher, E. R. Hinnenkamp, *Anal. Chem.*, **39**, 1338 (1967).
238. М. И. Яновский, С. З. Рогинский. *Основы применения хроматографии в катализе*, «Наука», М., 1972.

Н.-и. физико-химический ин-т
им. Л. Я. Карпова, Москва
