

УДК 543.544; 547.40--5

## ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ I—IV ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

*B. A. Черноплекова, B. M. Сахаров и K. I. 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 соединений<sup>1—2</sup>. Наиболее подробно освещены вопросы газохроматографического анализа металлоорганических соединений IV группы<sup>3—4</sup>.

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 применение<sup>5-7</sup>.

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, ОЕ-4011; фторсиликоны СКТФТ, QF-1, SF-96), нитрилсиликоны (XF-1112). Значительно реже применяли сильно полярные неподвижные фазы [нитробензол и 1,2,3-трист(2-цианэтокси)пропан], фазы средней полярности (дибутилфталат, динонилфталат, диэтиленгликольсуксинат, 1,4-бутандиолсуксинат), углеводородные фазы (апиезон). При выборе неподвижной фазы следует учитывать возможность разложения металлоорганических соединений. В частности гидриды алкилолова разлагаются на сквалане, хлорсиланы на полиэтиленгликоле<sup>8</sup>, галогениды алкилртути на трикремилфосфате<sup>9</sup>.

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, силюсель С-22, модифицированный инзерский кирпич), кварцевый песок (флузин)<sup>9</sup>. Для уменьшения каталитической активности носителей их модифицировали обработкой силанами<sup>8</sup>, щелочью<sup>10</sup>. 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 катарометра<sup>8</sup>. 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<sup>8, 11, 12</sup>. Калибровка детектора этого типа проста.

В ранних работах по газовой хроматографии органических соединений кремния и олова<sup>13, 14</sup> применяли сожжение разделенных соединений до воды и двуокиси углерода с последующей конверсией воды в водород (детектирование по Грину<sup>15</sup>).

При работе пламенно-ионизационного детектора сгорание металлоорганических соединений приводит к выделению окислов металлов, которые накапливаются на электродах и, являясь изоляторами, изменяют электрические характеристики детектора<sup>8</sup>. Рядом авторов<sup>8, 16</sup> 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<sup>16, 17</sup>. 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 окисления<sup>18</sup>.

Чувствительность пламенно-ионизационного детектора к металлоорганическим соединениям меньше, чем к органическим<sup>8, 18</sup>, причем резкое понижение чувствительности происходит по мере увеличения в молекуле металлоорганического соединения относительно доли металла<sup>19</sup>. Несмотря на указанные выше трудности, пламенно-ионизационный детектор применяли при анализе органических соединений олова, кремния, свинца, ртути<sup>8, 10, 18–23</sup>.

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<sup>24–31</sup>, в том числе для определения в биосфере (воздухе<sup>31</sup>, воде<sup>26, 29</sup>, почве<sup>28</sup>). Электронно-захватный детектор был использован также при анализе галогенидов алкилолова и алкилгермана<sup>32</sup>. Примеси металлоорганических соединений, содержащих атомы галоида, идентифицировали сравнением сигналов термоионного галоидного и пламенно-ионизационного детекторов<sup>33</sup>. Электронно-захватные или термоионные детекторы в сотни, а иногда и в тысячи раз чувствительнее пламенно-ионизационного детектора<sup>24</sup>.

При анализе кремнийорганических соединений нашел применение специфический «силиконовый» детектор, основанный на сочетании пламенно-эмиссионного и атомно-адсорбционного детекторов<sup>34</sup>.

При анализе металлоорганических соединений используют различные методы количественного анализа, чаще всего применяется метод внутреннего стандарта, реже метод абсолютной калибровки. Вурст<sup>12</sup> 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 существует 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%<sup>19</sup>. При количественных расчетах необходимо учитывать возможность взаимных превращений анализируемых металлоорганических соединений<sup>35</sup>.

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

так называемого, трехиглового метода ввода проб<sup>36</sup>. При закрывании выхода азота, пробы передавливается в шприц.

Проба может быть введена в хроматограф<sup>37</sup> непосредственно из пробоотборника (*δ*) (рис. 1, *Б*). Для этого часть пробы переливают в кювету (*б*). Иглу микрошприца вводят через пробку трубы (*а*) и проводят 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 (*г*), конец которой закрыт пробкой, при прокалывании последней пробы попадает в испаритель хроматографа.

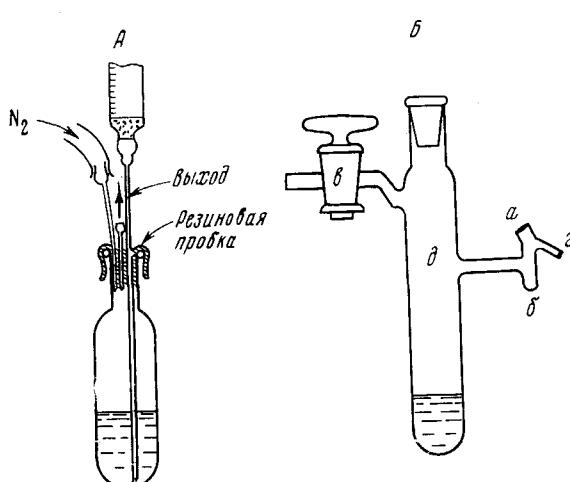


Рис. 1

Рис. 1. Техника работы с неустойчивыми жидкостями

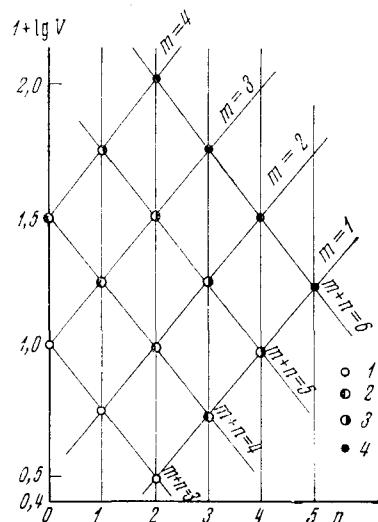


Рис. 2.

Рис. 2. Зависимость логарифма удерживаемых объемов метилпропилядиметилциклоэлоксанов 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 прокладка<sup>38</sup>.

*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 работе<sup>39</sup>. Чувствительность определения составила  $2 \times 10^{-3}$  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 строением<sup>40—42</sup>, 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.

Вурст<sup>43</sup> предложил модифицированные индексы удерживания  $I_{\text{Si}}$ , в которых величины удерживания относятся к ряду диметилсилоксанов

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

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 смесей<sup>44</sup>.

В некоторых работах отмечались отклонения от линейной зависимости логарифма объема удерживания от числа атомов углерода в рядах металлоорганических соединений<sup>45–46</sup>, что необходимо учитывать при корреляционных расчетах. Развернутая схема аддитивности для расчета величин удерживания не применялась. Полезной представляется схема расчетов объемов удерживания, разработанная для расчетов термохимических величин<sup>47</sup>.

Следствием аддитивности логарифма объема удерживания и индекса удерживания является метод расчета асимметричных соединений по величинам удерживания симметричных соединений<sup>48–50</sup>. Величины удерживания соединений типа  $R_2MR_2'$  были рассчитаны по величинам удерживания симметричных соединений типа  $R_4M$  для кремний-, германий-<sup>48, 49</sup> и оловоорганических соединений<sup>50</sup>.

Величины удерживания соединений, у которых изменяются сразу два параметра (например, для циклосилоксанов, содержащих в цикле две разные силоксановые группы) можно представить с помощью номограммы<sup>51</sup> (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 биосфера этиими соединениями.

Разработаны методы определения ртутьорганических соединений в пище<sup>52–56</sup>, воде и водных растворах<sup>26–29</sup>, почве<sup>28, 57</sup>, 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 диэтиленгликольсукусинате и 1,4-бутандиолсукусинате при 160°<sup>25</sup>.

Разработаны методики анализа метил- и фенилртутных соединений в различных смесях<sup>28, 58–62</sup> (в ацетате фенилртути<sup>28</sup>, в образцах, содержащих сульфины<sup>58</sup>).

Для идентификации ряда ртутьорганических соединений Китамура с сотр.<sup>62</sup> 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 <sub>n</sub> M, M—Be, B, Zn, Al, Sn, Pb	Колонка стекл. 1 м × 4 мм, сорбент: хромосорб W + парафин и дифениламин (85 : 15) 73, 143°	Катарометр		38
RHgX	Колонка стал. 0,19 м × 3 мм, сорбент шималит + 25% диэтиленгликольсукусинат, 1,4-бутандиолсукусинат, силикон DC-550, 170—200°	Пламенно-ионизационный		23, 27, 60, 63,
RHgX	Колонка стал. 2 м × 3 мм, стк., 2,75 м × 4 мм, носитель хромосорб W + 5% полизтиленгликольсукусинат, флуорин + 1,5% полизтиленгликоля, 140—150°	Катарометр, электронно-захватный		25, 26, 64, 65
RHgX, X=Cl, Br, OOCCH <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> , OH	Колонка 1—3 м × 3 мм, сорбент хромосорб W + 10% 13 неподвижных фаз, 120—200°	Электронно-захватный	Разложение RHgX на три-крезилфосфате и бутандиолсукусинате	9

При определении времен удерживания соединений типа RHgX с различными заместителями на неподвижных фазах диэтиленгликольсукусинате и 1,4-бутандиолсукусционате установлено, что время удерживания не зависит от природы заместителя X, а определяется длиной алкильного радикала<sup>24, 25</sup>. Причина измеренных одинаковых времен удерживания

соединений типа  $R\text{HgX}$  заключается в разложении этих соединений в испарителе с образованием диметилртути<sup>66</sup>. 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 детекторы<sup>67</sup>. Разработан метод определения нанограммовых количеств диалкилртути пламенно-ионизационным детектором и детектором типа MAS-50, который предложен для определения ртутьорганических соединений в водах рек<sup>29</sup>.

Минимально определяемая концентрация хлоридов метилртути при оптимальных условиях на колонке с 1,4-бутандиолсукцинатом  $10^{-12}$  г при использовании электронно-захватного детектора<sup>24</sup>. В разделе VI приведен метод анализа соединений типа  $R\text{HgX}$ .

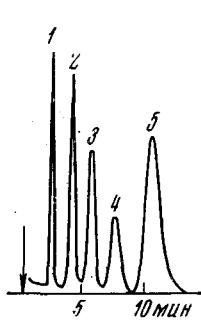


Рис. 3

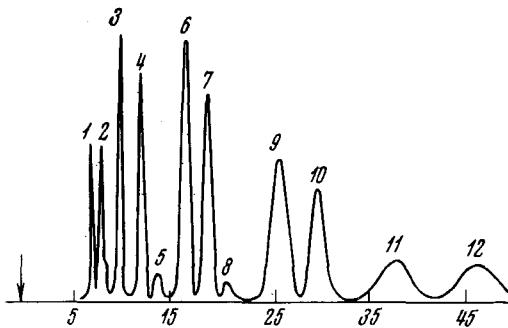


Рис. 4

Рис. 3. Хроматограмма хлоридов алкилртути. 25% диэтиленгликоль-сукцинат (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  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Si}$  и  $\text{Et}_4\text{Ge}$ : 1 —  $\text{Et}_4\text{Si}$ , 2 —  $\text{Et}_4\text{Ge} + \text{Et}_3\text{GeCl}$ , 3 —  $\text{Et}_3\text{Si}$  (*n*-Pr), 4 —  $\text{Et}_3\text{Ge}$  (*n*-Pr), 5 —  $\text{Et}_2\text{n-Pr}_2\text{SiCl}$ , 6 —  $\text{Et}_2\text{Si}$  *n*-Pr<sub>2</sub>, 7 —  $\text{Et}_2\text{Ge}$  *n*-Pr, 8 —  $\text{Et}$  *n*-Pr<sub>2</sub> $\text{GeCl}$ , 9 —  $\text{EtSi}$  *n*-Pr<sub>3</sub>, 10 —  $\text{EtGe}$  *n*-Pr<sub>3</sub>, 11 — *n*-Pr<sub>4</sub>Si, 12 — *n*-Pr<sub>4</sub>Ge.

Хроматографические и биологические аспекты поведения ртутьорганических соединений рассмотрены в обзоре<sup>2</sup>. Анализу ртутьорганических соединений методами фотометрии, спектроскопии, бумажной, тонкослойной и газовой хроматографии посвящен обзор<sup>1</sup>.

### III Группа

Газовая хроматография соединений бора представлена в основном работами по анализу неорганических соединений, таких как: гидриды бора, боразолы, боранаты, производные борной кислоты<sup>68—77</sup>.

Алюминий и галлийорганические соединения анализировались методом газовой хроматографии, в виде этильных производных<sup>37, 38</sup>. 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<sup>11, 78</sup> и Филлипс<sup>48</sup> широко изучили реакции перераспределения тетраалкильных производных элементов IV группы, в том числе и кремния (рис. 4). В дальнейшем эти исследования были продолжены<sup>79, 80</sup>.

Реакция перераспределения аллоксигрупп или метильных групп с аллоксигруппами между атомами кремния и фосфора или кремния и олова проходит с трудом<sup>79</sup>. 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 тетраалкилсиликанов (с изопропильными и изобутильными группами) изучено в работе<sup>80</sup>. Отклонения распределения продуктов реакции от статистического особенно заметно для радикалов с длинной углеводородной целью. 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*-пентилсиликанов и изобутилсиликанов, что, по-видимому, связано с пространственным влиянием атомов внутри молекулы разделяемого вещества. Отклонение от линейности в аналогичных случаях отмечалось в работе<sup>81</sup>. Обмен алкильных радикалов между гетероциклическими кремнийорганическими соединениями исследован в работах<sup>82, 83</sup>, в первой из них исследовалось взаимодействие между гексаметилциклотрисилтианом и нонаметилциклотрисилазаном, причем были изучены два новых циклосилтиазана. В работе<sup>84</sup> 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<sup>85—93</sup>: определен состав продуктов взаимодействия хлористого метила с меднокремниевым сплавом<sup>86</sup>, исследованы продукты реакции гексаметилдисилазана и полиметилхлорсилана<sup>87</sup>.

Методом газо-жидкостной хроматографии доказано, что в присутствии пентакарбонила железа простые эфиры расщепляются триэтилсиликаном с образованием триэтилаллоксисилана и углеводорода. Анализ аллоксисиланов проводили на колонке с 5% силиконового эластомера на хромосорбе Р при 134°<sup>88</sup>. Состав ацильных соединений кремния изучался с помощью газохроматографического анализа продуктов реакции<sup>89</sup>.

Продукты каталитической реакции образования 1,1-диметилсиликапентана исследовали Наметкин с сотр.<sup>90</sup> 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	Апиезон L и бентон-34 (1 : 1); 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	Динонилфталат, 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; апиезон L; ПФМС-400, 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
Алкооксисиланы	Силикон G-7100, 175—180°; Е-301, 150—180°; СКТФТ-50, 175, 235°		147—150

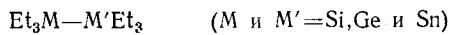
хлорсиланов изучено в работах <sup>91, 92</sup>. Установлено, что соотношение между количеством полученных мета- и пара-изомеров зависит от типа катализатора.

С помощью газовой хроматографии изучались константы равновесия реакций метилфеноксисиланов и фенилхлорсиланов <sup>93</sup>. Неподвижная фаза полиметилсилоксан, температура 230°.

Изучались также продукты пиролиза фенилдиметилсилана <sup>94, 95</sup>, арилтриметилсиланов <sup>19</sup>, тетраметилсиланов <sup>96</sup> и анализ продуктов термического разложения тетраэтоксисиланов <sup>97</sup>. Условия анализа кремнийорганических соединений различных классов представлены в табл. 2.

*Кремнийорганические соединения, содержащие гетероатомы в молекуле.* Бортников <sup>5—7</sup> 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-( trimетилсилил)замещенных этиленов и их германиевых аналогов на графитированной саже и апиезоне L <sup>5</sup>.

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



Исследовано разделение этих соединений на колонках с алиевоном L, полиэтиленгликолем 20М и графитированной сажей. Измерены величины абсолютных удерживаемых объемов, дифференциальных теплот адсорбции и растворения, а также определены величины электронной поляризуемости изученных соединений<sup>6</sup>.

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 фенола<sup>7</sup>.

*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<sup>151—155</sup>. Примеси диметилового эфира, этилового спирта, бензола определены в триэтоксисилане, трихлорсилане и хлористом метиле<sup>152</sup>.

Идентифицированы примеси в метилтрихлорсилане — исходном продукте для получения монокристаллов кремния, — в виде хлоридов и окси-хлоридов бора и фосфора на колонке с фторсиликоновым маслом 169 и силиконовым маслом DC-701<sup>153</sup>. Примеси в виде производных алюминия, железа, магния и кальция поглощались неподвижной фазой, причем содержание металлов снижалось менее 10<sup>-6</sup>, 10<sup>-7</sup> вес. %.

Определение примесей в трихлорсилане проводили на стеклянной колонке с силикагелем, модифицированным триметилхлорсиланом<sup>33</sup>. Газ-носитель тщательно высушивали, содержание влаги 5·10<sup>-4</sup> мол. %. Идентифицированы метанол, этанол, пропан, изобутан, бутан, хлористый этил, четыреххлористый кремний и метилхлорсилан путем сравнения сигналов двух детекторов: термоионного и пламенно-ионизационного. Чувствительность определения 1·10<sup>-4</sup>—5·10<sup>-2</sup> мол. %.

В кубовых остатках после ректификации товарного диметилдихлорсилана обнаружены примеси этилхлорсилана, тетраметилдихлорсилана, гексаметилдихлортрисилоксана. Индивидуальные компоненты выделялись методом препаративной хроматографии<sup>154</sup>. Примеси сшивающих агентов в сырье для получения силиконовых каучуков определены в работе<sup>136</sup>. 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 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°<sup>155</sup>. Примеси воды в полиорганосилоксанах и газе-носителе при анализе легко гидролизующихся кремнийорганических соединений определялись в работах<sup>39, 156</sup>.

*Препартивная хроматография кремнийорганических соединений.* Препартивную хроматографию применяли для выделения компонентов из сложных реакционных смесей<sup>153, 154, 157, 158</sup>. Методом препартивной 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°<sup>157</sup>.

Хроматографически чистые хлорсиликсаны 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 исследований<sup>158</sup>. Чистота выделенных продуктов составила 99,2%.

Изомерные высококипящие кремнийорганические соединения выделялись с помощью микропрепартивной хроматографии<sup>159</sup>. Применение высокоэффективной ловушки с фильтрующей насадкой увеличило эффективность улавливания до 95%.

Туркельтауб<sup>160, 161</sup> рассмотрел возможности препаративного выделения высококипящих кремнийорганических веществ (т. кип. 500—600°) и предложил кремнийорганические неподвижные фазы для препаративной хроматографии<sup>162</sup>.

*Определение физико-химических свойств кремнийорганических соединений.* Газо-жидкостная хроматография может быть использована для решения таких вопросов, как выбор разделяющего агента для экстрактивной ректификации смесей метилхлорсиланов<sup>163</sup>, определение растворимости азота и кислорода в кремнийорганических жидкостях<sup>164</sup>, изучение молекулярно-весового распределения полидиметилсиликсанов<sup>162</sup>.

Наиболее широко газовую хроматографию применяли для определения давления насыщенных паров и температур кипения кремнийорганических соединений, исходя из их величин удерживания на неполярных неподвижных фазах<sup>11, 42</sup>.

## 2. Германийорганические соединения

Имеется относительно небольшое число работ по газовой хроматографии германийорганических соединений<sup>5, 11, 41, 44, 49, 165—172</sup>. Впервые газовая хроматография была применена: для анализа гидридов кремния и германия<sup>44, 165—167</sup>, для разделения тетраметильных производных германия на колонке с апиезоном L при 60°<sup>99</sup> и при определении процентного состава азеотропных смесей хлорида trimetilгермания с серным эфиrom на неподвижной фазе метилсиликоне DC-550 при 70°<sup>168</sup>.

С помощью газовой хроматографии изучены реакции перераспределения радикалов тетраалкильных производных германия<sup>11</sup>, определены продукты алкилирования алкилхлоргерманов<sup>170</sup> и электрофильного хлорирования алкилхлоргерманов<sup>171</sup>, идентифицированы германийорганические соединения в продуктах обменной реакции бис(триэтил)гермилрутин с оловоорганическими галогенидами<sup>172</sup>.

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<sup>48, 49</sup>. 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<sup>41, 48, 49, 125</sup>.

Газо-адсорбционная и газо-жидкостная хроматография применялись для разделения цис- и транс-изомеров 1,2-бис( trimetilгермил)замещенных этиленов и их кремниевых аналогов<sup>5</sup> 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.<sup>13, 99, 173—175</sup>.

Тетраметилпроизводные олова, германия, кремния и свинца были проанализированы Поллардом<sup>99</sup> на колонке с апиезоном L при 60°. Синтезу и хроматографическому анализу производных перфторвинилолова посвящены работы<sup>173, 174</sup>. Матсуда<sup>175</sup> 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 DC-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 олова<sup>176</sup> и реакции перераспределения радикалов тетраалкильных производных металлов IV группы<sup>11</sup> (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)<sup>11</sup>. Разделение реакционных продуктов проводилось на колонке 2 м с 15% силикона E-301 на силоселе C-22. Температура анализа 100—250° в зависимости от состава продуктов реакции.

Применение метода газовой хроматографии позволило изучить реакции обмена метильных и алcoxигрупп между атомами олова и кремния, олова и фосфора<sup>77</sup>, реакции гидростанаривания непредельных соединений, реакции триметилстаннана<sup>75, 177</sup>.

С помощью газовой хроматографии идентифицированы продукты многих реакций: реакции перераспределения радикалов между треххлористым алкилоловом и соединениями типа  $RSnR_3'$ <sup>178</sup>, радиолиза метильных и этильных производных олова<sup>179</sup>, реакции тетраалкильных производных олова и германия под действием  $\gamma$ -излучения<sup>60</sup>Co<sup>32</sup>, продукты термической деструкции тетрабутилолова<sup>180</sup>, реакции тетраалкильных производных олова с треххлористым бором<sup>181</sup>, металлического олова с галоидными алкилами<sup>182</sup>, реакции бис(трифторметил)диазометана с оловоорганическими соединениями<sup>183</sup> и фотолиза тетраметилстаннана<sup>184</sup>.

*Анализ оловоорганических соединений различных классов* представлен в табл. 3.

В работах<sup>11, 41, 45, 50, 189</sup> представлены величины удерживания некоторых оловоорганических соединений.

Путнам<sup>45</sup> измерил индексы удерживания четырнадцати оловоорганических соединений типа  $R_4Sn$  на трех неподвижных фазах<sup>45</sup>. На по-

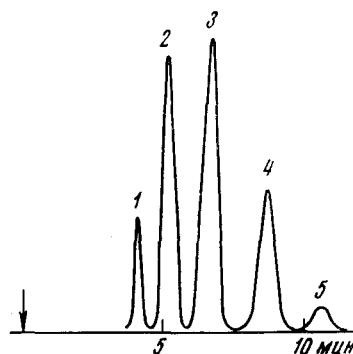


Рис. 5. Хроматограмма продуктов реакции перераспределения радикалов между  $n\text{-Pr}_4\text{Sn}$  и  $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ : 1 —  $n\text{-Pr}_4\text{Sn}$ , 2 —  $n\text{-Pr}_3\text{Sn}\text{ }n\text{-Bu}$ , 3 —  $n\text{-Pr}_2\text{Sn}\text{ }n\text{-Bu}_2$ , 4 —  $n\text{-PrSn}\text{ }n\text{-Bu}_3$ , 5 —  $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$

ТАБЛИЦА 3

Тип соединений	Условия анализа	Детектор	Ссылки на литературу
Алкилстанинаны, алкилдиастанинаны, гидриды олова	Колонка $2\text{ м} \times 6\text{ мм}$ , сорбент хромосорб W+20% полиэтиленгликоль 20 M, силикон E-301, 200°	Катарометр	50
Алкил- и арилгалогенстанинаны	Колонка $1\text{ м} \times 4\text{ мм}$ , сорбент целит 545+5% силиконовое масло MC-200, 180, 200°	Пламенно-ионизационный	185
Моно-, ди- и тригалогенстанинаны	Колонка $2\text{ м} \times 4\text{ мм}$ , сорбент стерхамол+15% силикон ОЕ-4011, 160—180° Колонка $2\text{ м} \times 3\text{ мм}$ , сорбент стерхамол+5% полиэтиленгликоль 20 M, силикон ОЕ-4011, 160—170°	Катарометр То же	186 35, 187
Дибромдиалкилстанинаны	Капиллярная колонка $2,5\text{ м} \times 0,3\text{ мм}$ , покрытая полиэтиленгликолем 20 M, 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 симбатично молекулярной рефракции этих соединений<sup>189</sup>.

В работах<sup>11, 45, 46</sup> 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 фазы<sup>46</sup>.

Препартивная хроматография пока не нашла широкого применения для выделения оловоорганических соединений. Нам известны только работы по препартивной очистке тетраметил- и тетраэтилолова на колонке ( $13\text{ м} \times 25\text{ мм}$ ) с 18% полиэтиленгликолем 400. Проба в 10 мл очищена за 40 мин. Примеси в продукте составили  $10^{-3}\%$ <sup>190, 191</sup>.

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

Некоторые дополнительные сведения о спектральных и хроматографических методах в аналитической химии оловоорганических соединений имеются в обзорных работах<sup>3, 4</sup>.

#### 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<sup>99, 192, 193</sup> по газохроматографическому анализу свинецорганических соединений, детектирование разделенных на хроматографической ко-

лонке компонентов проводили на спектрофотометре или с использованием катарометра.

Ловелок и Златкис<sup>194</sup> 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 калия<sup>195</sup>.

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-трист-(2-цианэтокси)пропан<sup>196</sup> и апиезон L<sup>197</sup>.

Соулагес<sup>10, 198</sup> 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 бензине<sup>10</sup>. Для разделения использовалась неподвижная фаза 1,2,3-трист-(2-цианэтокси)пропан 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. Соулагес<sup>22</sup> 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-, trimетилэтил-, 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

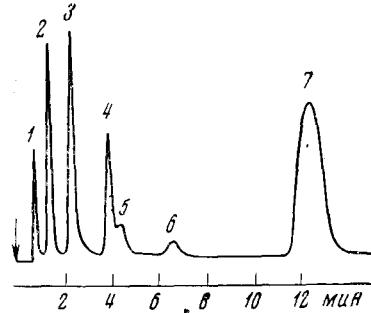


Рис. 6. Хроматограмма алкильных соединений свинца, 10% 1,2,3-трист-(2-цианэтокси)пропана (4 м×3 мм), 85°, расход азота — 30 мл/мин. 1 —  $\text{Me}_4\text{Pb}$ , 2 —  $\text{Me}_3\text{PbEt}$ , 3 —  $\text{Me}_2\text{PbEt}_2$ , 4 —  $\text{MePbEt}$ ; 5 —  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , 6 —  $\text{Et}_4\text{Pb}$ , 7 —  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$

разделялись на сорбенте 10% 1,2,3-три $\sigma$ -(2-цианэтокси)пропана на силанизированном хромосорбе W при 75, 85°<sup>199</sup>. Хроматограмма разделенных продуктов представлена на рис. 6.

Сочетание методов газовой хроматографии и атомно-абсорбционной спектроскопии использовали для количественного определения свинец-органических соединений в бензинах<sup>200</sup>. 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 работе<sup>31</sup> предложено использовать концентрирование по Янаку<sup>201</sup>, 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 Р 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 переведения веществ в более удобную для анализа форму, называется реакционной хроматографией. В дальнейшем мы будем употреблять этот термин при описании подобного рода работ.

### 1 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 хроматографов<sup>202</sup>. Гидролиз образца проводили на первом хроматографе, в дополнительной колонке, заполненной 1, 2, 6-гексантириолом 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: металлизирования органических соединений калийорганическими<sup>203—205</sup>, при изучении кинетики полимеризации бутадиена, изопрена, стирола в присутствии алкиллития<sup>206</sup>, реакции эпихлоргидрина с бутиллитием<sup>207</sup> при исследовании продуктов реакции метилцикlopентана в присутствии бензилнатрия<sup>208</sup>.

## 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<sup>209–213</sup>.

Впервые метод реакционной хроматографии был применен для анализа растворов этилмагнийиодида<sup>209</sup>, 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 реагентов Гриньара (*n*-трет-бутилмагнийбромида) определяли с помощью двойного хроматографического анализа<sup>210</sup>. Сначала прямым методом газовой хроматографии на колонке с полиэтиленгликолем определяли количество ароматического углеводорода, образовавшегося при разложении реагента Гриньара. Затем проводили гидролиз анализируемого раствора метанолом и определяли количество выделившегося трет-бутилбензола. Имея данные двух анализов, вычисляли истинную концентрацию реагента Гриньара в растворе. Приведенная методика анализа арильных реагентов Гриньара была в дальнейшем использована при изучении кинетики реакции 1-алкенов с фенилмагнийбромидом<sup>211</sup>.

При анализе винилмагнийхлорида в качестве реагента применяли хлорид трибутилолова<sup>212</sup>. В результате этой реакции получали винилтрибутилолово, которое отделяли от продуктов реакции на колонке с 20% фенилсиликона DC-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 реагентов Гриньара использовали реакцию с диметилфенилхлорсиланом<sup>213</sup>. Полученный trimethylphenylsilane 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 аминами<sup>214</sup>. Раствор диоксаната иодистого арилкальция в эфире разлагали водой. Осадок CaI(OH) отделяли центрифугированием. Полученный при гидролизе ароматический углеводород и диоксан разделяли на колонке с 5% диэтиленгликольсукината при 94° (рис. 7). Количественное определение ароматического углеводорода и диоксана проводили методом внутреннего

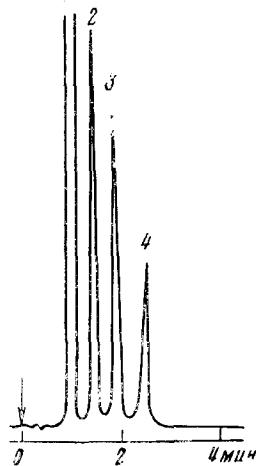


Рис. 7. Хроматограмма продуктов гидролиза диоксаната иодистого фенилкальция: 1 — серный эфир, 2 — бензоль, 3 — толуол (стандарт), 4 — диоксан

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 порошками<sup>215</sup>. 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 полиэтилена<sup>216</sup>.

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<sup>217–218</sup>. Водород, метан, этан, пропан и бутан разделяли на диметилсульфолане, нанесенном на силикагель и динонилфталате на целите при 30°.

Паламарчук<sup>219</sup> предложен метод анализа триэтилалюминия с проведением разложения образца непосредственно в реакторе-дозаторе. В атмосфере сухого азота проба разлагалась диэтиленгликolem 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  $\alpha$ ,  $\omega$ -диенов с гидридом динизобутиллития<sup>220</sup> и при исследовании кинетики реакции алкильных соединений металлов с алкенами<sup>221</sup>.

## IV Группа

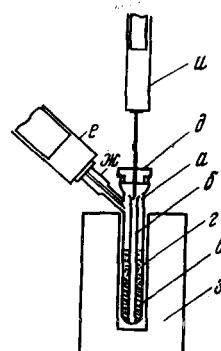
Реакционную хроматографию применяли при анализе кремний- и оловоорганических соединений.

## 1. Кремнийорганические соединения

Метод реакционной хроматографии нашел широкое применение для проведения структурного анализа кремнийорганических соединений. Разработка этого метода проведена Францом<sup>222-227</sup> с сотр. Метод заключается в проведении ряда реакций с  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HJ}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , в специальном реакторе (рис. 8) с целью определения структуры кремнийорганических соединений и наличия функциональных групп. При проведении реакции с  $\text{BF}_3$  кремнийорганические соединения расщепляются по силоксановым связям, галоид и водород замещаются на фтор, фенильный радикал отщепляется в виде бензола<sup>225, 227</sup>. В горячей концентрированной серной кислоте алкил-, арил-, хлоралкил- и хлорарилсиланы расщепляются с образованием углеводородов и галоидных алкилов<sup>223, 226, 227</sup>. Иодистоводородная кислота расщепляет алкоксисоединения с образованием иодистых алкилов<sup>223, 227</sup>. Связи Si—H и Si—Si расщепляются раствором едкого калия с образованием водорода. Продукты реакций анализируют методом газо-жидкостной хроматографии и хроматографии на бумаге.<sup>227</sup>

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<sup>225, 226</sup>. Метод применяли для определения строения линейных и циклических полиорганосилоксанов при расщеплении этих соединений серной кислотой. При этом изучалась связь между структурой исследуемого вещества

Рис. 8. Стеклянный реактор для проведения реакций разложения перед введением в хроматографическую колонку: *а* — стеклянnyй 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



и температурой, при которой происходит отщепление индивидуальных функциональных групп. Приведены термограммы полиорганосилоксанов. Ряд авторов<sup>228-230</sup> 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 метилфторсиланы<sup>228</sup>. Разделение и количественное определение смеси фенилметилдихлорсилана, фенилтрихлорсилана и четыреххлористого кремния проводили путем превращения их в соответствующие фторпроизводные на колонке с  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ <sup>229</sup>.

Методом газовой хроматографии изучались термические процессы, происходящие в полимерах<sup>231</sup>. Импульсный пиролиз в хроматографическом режиме применялся для определения винильных групп в алкилциклических силикатах<sup>232</sup>.

## 2. Оловоорганические соединения

Реакционная хроматография применялась для анализа смеси галогенидов алкилолова, которые являются термически неустойчивыми соединениями и легко вступают в реакции перераспределения радикалов<sup>233, 234</sup>.

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 тетрабутилолове<sup>235</sup>. 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  $(R_1)_nSn(R_2)_{4-n}$  (где R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>— 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 адсорбицией 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-<sup>63, 236</sup>, кремнийорганические соединения<sup>237</sup>) по всей видимости будет значительно расширено с решением ряда трудностей, возникающих в настоящее время, а именно отсутствие масс-спектров многих металлоорганических сое-

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 катализитических процессов<sup>238</sup>.

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

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. Ishikura, Japan Analyst, **15**, 894 (1966).
2. L. Fishbein, Chromatogr. 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. Vyasanin, 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 ВНИГИИ, 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. Shiba-ta, 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. Yamaguchi, H. Matsumoto, Kurume Med. J., **16**, 33 (1969).
28. Y. Takizawa, R. Sugai, H. Kitano, A. Kawazi, I. Sasagawa, C. Se-kiguchi, Japan, J. Hyg., **22**, 469 (1967).
29. R. C. Dressman, J. Chromatogr. Sci., **10**, 472 (1972).
30. E. J. Bonelli, H. Hartmann, Anal. Chem., **35**, 1980 (1963).
31. V. Cantuti, G. P. Cartoni, J. Chromatogr., **32**, 641 (1968).
32. В. В. Бражников, А. А. Махина, К. И. Сакодынский, см.<sup>18</sup>, стр. 107.
33. Н. Х. Агиулов, В. В. Лучинкин, Г. Г. Девятых, Ж. анализ. 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, Б. М. Лускина, Н. А. Паламарчук, см.<sup>19</sup>, 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. A. A. 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. Ru, J. Gas Chromatogr., **3**, 160 (1965).
46. В. А. Черноплекова, К. И. Сакодынский, 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. Blofield, 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. Sakodynky, 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. Jernclov, 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. Covt. Chem. Ind. Rec. Inst. (Tokyo), **64**, 486 (1969).
65. S. Nishi, Y. Horimoto, Japan Analyst, **19**, 1646 (1970).
66. R. Dressman, J. Chem. Soc., **10**, 468 (1972).
67. J. O. G. Tattan, 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, 9II60П.
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. Rotermund, 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. J. 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. Детинова, 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. Communs, **34**, 1777 (1969).
88. Р. Х. Фрейдлина, 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. Пушевская, ДАН, **150**, 562 (1963).
91. B. Lereška, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Communs, **34**, 3553 (1969).
92. J. Včelok, 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. Communs, **32**, 171 (1967).

95. F. Mareš, V. Chvalovský, Там же, **32**, 382 (1967).
96. G. Fritz, N. Gotz, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **375**, 171 (1970).
97. G. H. Neunisch, 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-chen, Liu Ching-hua, Acta chim. sinica, **25**, 420 (1959).
106. D. Bersadschi, 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. Maguyama, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **64**, 784 (1961).
111. K. R. Burson, C. T. Keppler, 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. Communis, **26**, 2079 (1961).
114. Н. Д. Румянцева, В. А. Дроzdov, сб. Тезисы докладов конф. МХТИ им. Менделеева, 1969, стр. 35.
115. В. А. Дроzdov, 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. Барапова, 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, Л. А. Айнштейн, С. В. Сявцилло, сб. Газовая хроматография, вып. 2, НИИТЭХИМ, М., 1964, стр. 118.
119. S. Kataoka, K. Maguyama, Toshiba Rev., **17**, 446 (1962).
120. И. П. Юдин, 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.<sup>19</sup>, стр. 139.
122. M. Wurst, Coll. Czech. Chem. Communis, **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. Попомаренко, 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. Ugi, 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. Communis, **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. Rotsche, H. Kriegsmann, 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, 14/16 (G01n) № 204015, Бюлл. изобр., 1967, № 12.
143. Н. П. Тимофеева, Ю. А. Южелевский, И. П. Юдина, С. Н. Борисов, К. И. Сакодынский, ЖХО, **39**, 2506 (1969).
144. С. В. Мюнге, Н. А. Dewhurst, J. Org. Chem., **27**, 693 (1962).
145. Н. J. Nickton, A. Holt, J. Homer, A. W. Jagie, 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, Chem. průmysl., **22**, 124 (1972).
152. Н. М. Туркельтауб, В. Т. Шемятенкова, А. А. Айштейн, 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. <sup>18</sup>, стр. 117.
154. Н. А. Паламарчук, А. А. Айштейн, С. В. Сявцилло, А. А. Ногаева, Г. Г. Барапова, сб. Газовая хроматография, вып. 10, НИИТЭХИМ, М., 1969, стр. 86.
155. Э. В. Сивцова, Е. Ю. Шварц, В. С. Белякова (ВНИИСК) Авт. свид. СССР кл. 42 I, 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. Sakodunsky, S. A. Volkow, W. Ja. Selwensky, Isotopenpraxis, **4**, 305 (1968).
158. 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. <sup>4</sup>, стр. 42.
160. Г. Н. Туркельтауб, Б. И. Лускина, С. В. Сявцилло, Препартивная газовая хроматография, Мат-лы 2 Всес. науч. тех. сов. по препар. газ. хроматogr., 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. <sup>160</sup>, стр. 129.
162. М. В. Соболевский, Б. М. Лускина, Г. Н. Туркельтауб, Д. В. Назарова, Н. Е. Радзевич, М. Л. Галашина, см. <sup>160</sup>, 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. Воггег, 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. C. Simpson, C. S. G. Phillips, J. Chem. Soc., **1964**, 1467.
168. M. Schmidt, I. Rudisch, Ztscr. 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. В. Лерешка, 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. Rösch, H. J. Zöpfel, Ztschr. Chem., **3**, 97 (1963).
180. Е. С. Селихова, В. А. Умилин, Тр. по химии и хим. технол., Голький, 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. Б. А. Черноплекова, К. И. Сакодынский, сб. Газовая хроматография, вып. 15, НИИТЭХИМ, М., 1971, 65.
189. R. C. Putman, H. Ru, J. Gas Chromatogr., 3, 289 (1965).
190. Д. А. Вяхирев, О. П. Черешня. Тр. хим. и хим. технол. (Горький), 1971, стр. 121.
191. K. Hopper, U. Prosch, H. Zopf, 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. Kemmler, Fr. H. Schleser, E. Wiedeking, Angew. Chem., 78, 719 (1966).
201. J. Novak, V. Vasak, 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. Wowl, S. Digiovanni, Anal. Chem., 38, 742 (1966).
213. H. O. House, W. L. Respess, J. Organomet. Chem., 4, 95 (1965).
214. Б. А. Черноплекова, М. А. Земляниченко, 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. Dummen, 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. Авдонин, 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. Dvogasek, J. Chromatogr., 14, 340 (1964).
223. Я. Франц, В. Колотушкова, И. Дворожачек, сб. Газовая хроматография, Дзержинск, 1966, стр. 87.
224. J. Franc, F. Mikes, 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. Voisin, K. E. Williams, J. Gas Chromatogr., 3, 248 (1965).
229. G. W. Heylmin, J. E. Pikula, Там же, 3, 266 (1965).
230. L. Hawkens, 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. Б. А. Умилин, Ю. Н. Циновой, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 1409.
236. S. Jensen, Nord. Hyg. Tidskr., **50**, 85 (1969).
237. R. L. Foltz, M. B. Neher, E. R. Hinzenkamp, 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

---