

LÜHIUURIMUSI * КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

О. ЭЙЗЕН, С. РАНГ, Ю. ЭЙЗЕН

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЛЯ АНАЛИЗА n-ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

O. EISEN, S. RANG, J. EISEN. GAASIKROMATOGRAAFILINE MEETOD n-OLEFIINSETE SUSI-
VESINIKE C₅—C₁₀ ANALÜÜSIKS

O. EISEN, S. RANG, J. EISEN. GASCHROMATOGRAPHISCHE METHODE ZUR TRENNUNG VON
UNGESÄTTIGTEN NORMALEN KOHLENWASSERSTOFFEN C₅—C₁₀

В литературе, посвященной олефиновым углеводородам, обсуждается в основном газохроматографический анализ более легких соединений (до C₈) [1-7]. Данных об анализе C₉ и высших олефинов опубликовано значительно меньше [8-10].

Хорошие результаты были получены при анализе олефиновых углеводородов на наполнителе, содержащем AgNO₃ [11-18].

Э. Бендель и др. [14] разделили октен-1, октен-2, октен-3 и октен-4 и их *цис*- и *транс*-изомеры. Помимо этого, на 4-метровой колонке с β, β'-оксидипропионитрилом указанным авторам удалось разделить пять *цис*- и *транс*-изомеров *n*-ундеценов. Анализ октенов в условиях, выбранных в работе [14], длится 3-4 ч. Разделение изомеров высших олефинов с помощью этого метода не удалось.

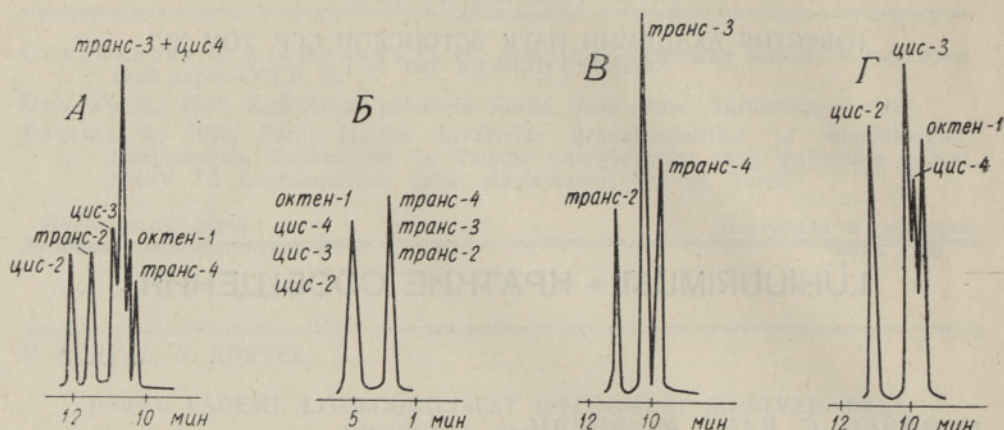
Метод Л. Чапмена и Д. Куммеля [19], при котором *цис*- и *транс*-изомеры олефинов разделяются на колонке с силикагелем и AgNO₃ путем вымывания пентаном и смесью пентана с диэтиловым эфиром, после чего анализируются газохроматографически, трудоемок из-за продолжительности предварительного разделения *цис*- и *транс*-изомеров.

В настоящей работе разработана более быстрая методика количественного анализа *n*-олефинов.

Эталонами при исследовании служили синтезированные нами все изомеры *n*-олефиновых углеводородов C₇—C₉. Синтез нормальных *цис*- и *транс*-олефинов проводился путем гидрогенизации соответствующих алкинов [20]. Если *транс*-изомеры получались высокой степени чистоты уже в процессе синтеза, то *цис*-изомеры содержали до 25% *транс*-изомеров и их удаление было возможно лишь путем газохроматографического препаративного разделения.

На первом этапе работы изучались возможности разделения и анализа *n*-олефиновых углеводородов на насадочных колонках. В качестве жидких фаз использовались твин 85, β, β'-оксидипропионитрил и AgNO₃ в триэтиленгликоле.

На 6-метровой колонке (φ 4 мм) с твином 85 полностью разделить изомеры *n*-гептенов не удалось. Общий пик давали на хроматограмме



Разделение изомерных *n*-октенов на насадочной колонке с AgNO_3 -триэтиленгликолем и на капиллярной колонке с дибутиратом триэтиленгликоля:

A — все изомерные *n*-октены; капиллярная колонка 45 м, 40°, 1 мкл, 1:300, N_2 — 0,5 мл/мин; *Б* — насадочная колонка AgNO_3 -триэтиленгликоль, 4 м, 40°, He — 60 мл/мин; *В* — транс-изомерные *n*-октены; капиллярная колонка 45 м, 40°, 1 мкл, 1:300, N_2 — 0,5 мл/мин; *Г* — цис-изомерные *n*-октены; капиллярная колонка 45 м, 40°, 1 мкл, 1:300, N_2 — 0,5 мл/мин.

1-гептен и транс-3-гептен. При разделении октенов на указанной колонке было получено пять пиков, причем неразделенными остались транс-3-октен и транс-4-октен, а также цис-3-октен и цис-4-октен.

На 8-метровой (ϕ 4 мм) колонке с β , β' -оксидипропионитрилом при разделении гептенов получено четыре пика; здесь совпали пики цис-3-гептена и транс-2-гептена (ср. с твином 85).

Нам не удалось разделить все семь изомерных октенов. На 8-метровой колонке с β , β' -оксидипропионитрилом было получено четыре близко расположенных пика, из которых, судя по временам удерживания, самый первый отвечает транс-4-октену и транс-3-октену, второй — 1-октену, третий — цис-4-октену, цис-3-октену и транс-2-октену и последний, четвертый пик — цис-2-октену.

Лучшие результаты были получены при разделении *n*-гептенов и *n*-октенов на 45-метровой капиллярной колонке из нержавеющей стали диаметром 0,20 мм с дибутиратом триэтиленгликоля в качестве жидкой фазы. Из литературы [21] известно, что при комнатной температуре на этой колонке можно полностью разделить все пять изомерных *n*-гептенов. Из рис. А следует, что из семи изомеров *n*-октенов разделяются шесть. Совпадают пики транс-3-октена и цис-4-октена.

Разделительная способность других исследованных жидких фаз (твин 85, твин 80 и полифениловый эфир) хуже, чем дибутирата триэтиленгликоля.

Поскольку разделение всех изомерных нормальных ноненов, деценов и т. д. все более ухудшается, нами была разработана двухстадийная методика анализа. Сущность методики заключается в том, что на первой стадии олефины разделяются на колонке AgNO_3 -гликоль или AgNO_3 -триэтиленгликоль на цис- и транс-изомеры, которые в свою очередь во второй стадии в капиллярных колонках разделяются на 1-, 2-, 3-, 4-изомеры.

Разделение цис- и транс-изомеров олефиновых углеводородов происходило на 2—4-метровой колонке с триэтиленгликолем (10 г AgNO_3 , 17 г триэтиленгликоля, 100 г диатомита) на приборе УХ-1 при температуре 40° С. Сначала были сконденсированы все транс-изомеры суммарно, затем следующие за ними цис-изомеры (рис. Б). 1-Олефин при разделении на AgNO_3 конденсируется вместе с цис-изомерами. Сконденсиро-

ванные *цис*- и *транс*-олефины разделялись уже далее на хроматографе Хром-2 при 20—50° на 45-метровой стальной капиллярной колонке, покрытой дибутиратом триэтиленгликоля. Как видно из рис. В и Г, в этом случае разделяются все олефиновые углеводороды C₈.

С помощью такой методики можно анализировать изомеры *n*-олефинов от C₆ до C₁₀.

ЛИТЕРАТУРА

1. Günzler Z., Z. Anal. Chem., **164**, Nr. 1, 49 (1958).
2. Knight H. S., Anal. Chem., **30**, Nr. 1, 9 (1958).
3. Martin R. L., Anal. Chem., **32**, Nr. 3, 336 (1960).
4. Bailey W. J., Nuir W. M., Marktscheffel F. J., Org. Chem., **27**, 4404 (1962).
5. Doering G., Nauthal H. G., Chem. Tech., **14**, 376 (1962).
6. Янотовский М. Ц., Руденко Б. А. III Всесоюзн. конф. по газовой хроматографии, Тезисы докладов, М., 1964, с. 61.
7. Ряснянская А. Н., Тарасов А. И., Тихова А. П., Музыченко В. П., III Всесоюзн. конф. по газовой хроматографии, Тезисы докладов, М., 1964, с. 63.
8. Link W. E., Hickman H. M., Morissette R. A., J. Am. Oil Chem. Soc., **36**, 20 (1959).
9. Cope A. C., Moore P. T., Moore W. R., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1744 (1960).
10. Nikelly J. G., Anal. Chem., **34**, No. 4, 472 (1962).
11. Gil-Av E., Herling J., Shabtai J., Chem. and Ind., **45**, 1483 (1957).
12. Gil-Av E., Herling J., Shabtai J., J. Chromatogr., **1**, No. 6, 508 (1958).
13. Shabtai J., Herling J., Gil-Av E., J. Chromatogr., **2**, No. 4, 406 (1959).
14. Bendel E., Kern M., Janssen R., Steffan G., Angew. Chem., **74**, 905 (1962).
15. Greenwood F. L., J. Org. Chem., **27**, 2308 (1962).
16. Moore W. R., Ward H. R., J. Org. Chem., **27**, 4179 (1962).
17. Shulman G. P., Bennet J. H., Botterson D. G., J. Org. Chem., **27**, 3923 (1962).
18. Duffield J. J., Rogers L. B., Anal. Chem., **34**, No. 10, 1193 (1962).
19. Chapman L. R., Kuemmel D. F., Anal. Chem., **37**, No. 12, 1601 (1965).
20. Campell K. N., Eby L. T., J. Amer. Chem. Soc., **63**, 2683 (1941).
21. Мортиков Е. С., Розенгарт М. И., Изв. АН СССР. Сер. хим., № 6, 1016 (1965).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
28/XII 1966

SISUKORD

A. Fomina, L. Nappa. Kükersiidi kergeeni hüdroliisiproduktidest. II. Resümee	11
M. Korv, S. Faingold. Isomerisatsiooninähtusi aromaatsete süsivesinike katalüütilisel töötlemisel. Resümee	18
T. Lesment, S. Faingold. Monoolefiinsete süsivesinike kaksiksidemete asukoha määramise meetod. Resümee	25
U. Kirso, M. Gubergriits. Naftoolide molekulaarse hapnikuga oksüdeerimise kineetika. Resümee	30
L. Paalme, M. Gubergriits. 3,4-bensipüreeni fotokeemilise muundumise kineetika aereeritud benseeni lahuses. Resümee	36
A. Erm, K. Lääts. Isopreeni telomerisatsioonireaktsiooni uurimine äädikhappe manulusel. Resümee	47

I. Veldre, I. Maasik. Põlevkivifenooli eri fraktsioonide sanitaarsest piirkontsentratsioonist looduslikes veekogudes	48
E. Pobul, R. Vaher. Mikromagnetilise mõõdistamise võimalustest aluspõhja lõhelisuse uurimisel eesti põlevkivi leiukohas. <i>Resümee</i>	61
D. Kaljo. Eesti siluri alumiste lademetete vanusest. <i>Resümee</i>	68
V. Kõrvel, N. Kõrvel. Pärnu lademe litoloogilisest iseloomust Mustvee-Pala ümbruses Eesti NSV-s. <i>Resümee</i>	76

LOHIUURIMUSI

O. Eisen, S. Rang, J. Eisen. Gaasikromatograafiline meetod <i>n</i> -olefiinsete süsivesinike C ₅ —C ₁₀ analüüsiks	77
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

СОДЕРЖАНИЕ

А. Фомина, Л. Наппа. О продуктах гидролиза керогена кукурита. Сообщение второе	5
М. Корв, С. Файнгольд. Явления изомеризации при каталитической переработке ароматических углеводородов	12
Т. Лесмент, С. Файнгольд. О методике определения положения двойной связи в моноолефиновых углеводородах	19
У. Кирсо, М. Губергриц. Кинетика окисления нафтолов молекулярным кислородом	26
Л. Паальме, М. Губергриц. Кинетика фотохимического превращения 3,4-бензпирена в азириванном бензольном растворе	32
А. Эрм, К. Лээтс. Исследование реакции теломеризации изопрена с уксусной кислотой	37
И. Велдре, И. Маазик. О предельно допустимой концентрации сланцевых фенолов в открытых водоемах. <i>Резюме</i>	52
Э. Побул, Р. Вахер. О возможности применения микромагнитной съемки при изучении трещиноватости коренных пород на эстонском месторождении горючих сланцев	54
Д. Кальо. О возрасте нижних горизонтов силура Эстонии	62
В. Кырвел, Н. Кырвел. К литологической характеристике пярнуского горизонта в окрестностях Муствэ—Пала Эстонской ССР	69

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

О. Эйзен, С. Ранг, Ю. Эйзен. Газохроматографический метод для анализа <i>n</i> -олефиновых углеводородов	77
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

CONTENTS * INHALT

A. Fomina, L. Nappa. On products prepared by hydrolysis of oil shale (kukersite). II. <i>Summary</i>	11
M. Korv, S. Faingold. Phenomena of isomerisation at catalytical processing of aromatic hydrocarbons. <i>Summary</i>	18
T. Lesment, S. Faingold. Method of determining the location of double-bonds of monoolefinic hydrocarbons. <i>Summary</i>	25
U. Kirso, M. Gubergrits. Kinetics of oxidation of naphthols with molecular oxygen. <i>Summary</i>	31
L. Paalme, M. Gubergrits. Kinetics of 3,4-benzopyrene photochemical degradation in aerated benzene solution. <i>Summary</i>	36
A. Erm, K. Lääts. A study of the telomerisation reaction of isoprene with acetic acid. <i>Summary</i>	47
E. Pobul, R. Vaher. On possibilities of micromagnetic survey in the study of the jointing of the bedrock in deposits of Estonian combustible shale. <i>Summary</i>	61
D. Kaljo. On the age of the lowermost Silurian of Estonia. <i>Summary</i>	68
V. Kõrvel, N. Kõrvel. On the lithological character of the Pärnu Stage in the surroundings of Mustvee-Pala, Estonian SSR. <i>Summary</i>	76

*

I. Veldre, I. Maasik. Über den sanitär-hygienischen Grenzwert der Brennschieferphenole in natürlichen Gewässern. <i>Zusammenfassung</i>	53
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

KURZMITTEILUNGEN

O. Eisen, S. Rang, J. Eisen. Gaschromatographische Methode zur Trennung von ungesättigten normalen Kohlenwasserstoffen C ₅ —C ₁₀	77
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----