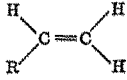
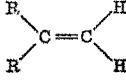
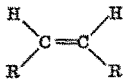
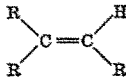
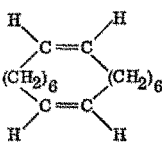
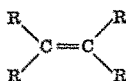
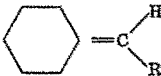


Table 3. Types of olefins analyzed

 normal α	 branched α
 normal internal	 branched internal
 cyclic	 tetrasubstituted
	 exocyclic

solution is split into two parts for separate GLC analyses of the low- and high-boiling components. The two chromatograms, partly complementary, partly overlapping, give a complete picture of the composition of the reaction mixture. From the peak areas of

the different fragments the percentages of the original olefins can be calculated (Fig. 4).

Acknowledgment. We are greatly indebted to Miss J. M. Mulder, who started this investigation.

References

1. Bailey, P. S.: Chem. Rev. **58**, 925 (1958).
2. Criegee, R.: Rec. Chem. Progr. **18**, 111 (1957).
3. Fliszár, S., Granger, M.: J. Am. Chem. Soc. **92**, 3361 (1970).
4. Fliszár, S., Renard, J., Simon, D. Z.: J. Am. Chem. Soc. **93**, 6953 (1971).
5. Keaveney, W. P., Berger, M. G., Pappas, J. J.: J. Org. Chem. **32**, 1537 (1967).
6. Menyailo, A. T., Pospelov, M. V.: Russ. Chem. Rev. **36**, 284 (1967).
7. Murray, R. W.: Acc. Chem. Res. **1**, 313 (1968).
8. Pappas, J. J., Keaveney, W. P., Gaucher, E., Berger, M.: Tetrahedron Letters **36**, 4273 (1966).
9. Schönbein, C. F.: J. Prakt. Chem. **66**, 282 (1855).
10. Story, P. R., Alford, J. A., Ray, W. C., Burgess, J. R.: J. Am. Chem. Soc. **93**, 3044 (1971).

Dr. M. M. Smits
Koninklijke/Shell-Laboratorium
Amsterdam
The Netherlands

Z. Anal. Chem. **264**, 301–303 (1973)

© by Springer-Verlag 1973

Gas-Chromatographie von Tl, Se, Te, Hg, As, Sb, Bi, Sn als Phenylverbindungen*

Georg Schwedt und Harald A. Rüssel

Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule, Hannover

Eingegangen am 27. September 1972

Gas Chromatography of Various Elements as Phenyl Compounds. The phenyl compounds of thallium, selenium, tellurium, mercury, arsenic, antimony, bismuth and tin are suitable for the analysis of these elements by gas chromatography. They are produced quantitatively except thallium triphenyl when the diethyldithiocarbamates, which are extracted out of acid solution, are reacted with magnesium organic compounds. By gas chromatography the phenyl compounds of all eight elements are separated with one column by utilizing a temperature program. In case of mercury diphenyl complete elution could not be realized.

Zusammenfassung. Die Phenylverbindungen von Thallium, Selen, Tellur, Quecksilber, Arsen, Antimon, Wismut und Zinn sind zur gas-chromatographischen Analyse dieser Elemente geeignet. Sie entstehen bis auf Thalliumtriphenyl quantitativ beim Umsatz der aus saurer Lösung extrahierten Diäthylthiocarbamidate mit

* Vortrag anlässlich der Tagung Euroanalysis I, 28. 8.—1. 9. 1972 in Heidelberg.

magnesiumorganischen Verbindungen. Gas-chromatographisch lassen sich die Phenylverbindungen aller acht Elemente mit einer Säule unter Verwendung eines Temperaturprogramms trennen. Im Falle des Quecksilberdiphenyls konnte keine vollständige Elution erreicht werden.

Best. von Thallium, Selen, Tellur, Quecksilber, Arsen, Antimon, Wismut, Zinn; Chromatographie, Gas; Abtrenn. als Phenylverbindung.

1. Einleitung

Kürzlich haben wir über die gas-chromatographische Bestimmung von Arsen als Triphenylarsan berichtet [3].

Der Weg von beliebigen anorganischen Arsenverbindungen zum Triphenylarsan verlief über das Diäthylthiocarbamidat des Arsens, das sich mit magnesiumorganischen Verbindungen zum Triphenylarsan umsetzen läßt.

Von den zahlreichen Elementen, die wegen ihrer Extrahierbarkeit aus stark saurer Lösung als Dithiocarbamate das Arsen begleiten (s. z. B. Bode u. Neumann [2]), bilden Selen, Tellur, Quecksilber, Antimon und Wismut ebenfalls Phenylderivate, die genügend Flüchtigkeit zur gas-chromatographischen Analyse besitzen.

Außerdem lassen sich die Dithiocarbamate von Thallium(III) und Zinn(IV) zu flüchtigen Phenylverbindungen umsetzen.

2. Gas-Chromatographie der Phenylverbindungen

Zur Diskussion standen folgende Phenylverbindungen: Thalliumtriphenyl, Selendiphenyl, Tellurdiphenyl, Quecksilberdiphenyl, Triphenylarsan, Triphenylstiban, Triphenylbismuthan und Zinntetraphenyl.

Bei diesen Stoffen handelt es sich um lipophile, relativ beständige Substanzen mit hohen Siedepunkten zwischen 170 und über 420°C. Für ihre gas-chromatographische Trennung wurden in den meisten Fällen Siliconphasen benutzt, die Säulentemperaturen lagen zwischen 160 und 230°C (Tab. 1).

Für die Anzeige der Verbindungen wurde der FID eingesetzt. Schwierigkeiten ergaben sich bei der quantitativen Elution aus der Säule. Zunächst ließen sich Wismut- und Quecksilberphenyle nicht vollständig eluieren, obwohl mit deaktivierten Trägern, nämlich dem silanisierten Gas-Chrom Q, in Glassäulen gearbeitet wurde.

Es gelang schließlich, bei Verwendung von silanisierten Glaskugeln im Falle des Triphenylbismuthans eine quantitative Elution zu erreichen. Mit Quecksilberdiphenyl sind bisher alle Versuche einer quantitativen Elution erfolglos verlaufen, jedoch ist die unvollständige Elution bis 200 ng Gesamtsubstanz in der Säule reproduzierbar. Diese Erscheinung ist für das Phenylquecksilberchlorid aus der Literatur bekannt [1].

Die Detektorempfindlichkeit des FID für die einzelnen Verbindungen ist nur abhängig von der Anzahl der Phenylgruppen bzw. ihrem Anteil am Molegewicht, d. h. äquinormale Lösungen der einzelnen

Tabelle 1

Element	Phenylverbindung	Trennflüssigkeit/ Trägermaterial	Säulentemperatur [°C]	Durchflußgeschwin- digkeit [ml N ₂ /min]	Bruttoretenzi- onszeit [min]
Thallium	Tl(C ₆ H ₅) ₃	3% A/II	160	30	3,9
Selen	Se(C ₆ H ₅) ₂	5% B/II	140	40	8,5
		3% A/II	160	30	5,9
Tellur	Te(C ₆ H ₅) ₂	10% C/I	140	40	5,5
		3% A/II	160	30	7,3
Quecksilber	Hg(C ₆ H ₅) ₂	4% B/III	180	20	11,0
Arsen	(C ₆ H ₅) ₃ As	10% C/I	180	40	5,9
		3% A/II	220	25	6,5
Antimon	(C ₆ H ₅) ₃ Sb	10% C/I	180	40	7,3
		3% A/II	220	25	8,3
Wismut	(C ₆ H ₅) ₃ Bi	10% C/I	180	40	11,8
		3% A/II	220	25	12,0
Zinn	Sn(C ₆ H ₅) ₄	4% B/III	220	30	6,1
		10% C/I	220	40	7,9

Trennflüssigkeiten. A = Silicon OV-17; B = Carbowax 20 M (mit Terephthalsäure behandelt); C = Siliconfett.

Trägermaterialien. I = Gas-Chrom P, säure- und alkaligewaschen, 200–250 µm (60–80 mesh); II = Gas Chrom Q, säure- und alkaligewaschen, silicoinisiert (80–100 mesh); III = Glaskugeln, silicoinisiert, 150–180 µm (80–100 mesh).

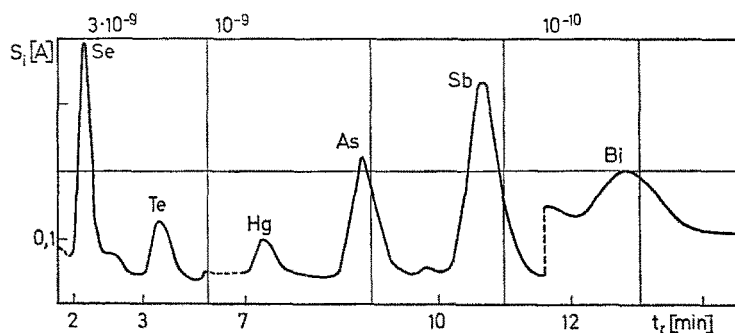


Abb. 1. Gas-chromatographische Trennung von Selen, Tellur, Quecksilber, Arsen, Antimon und Wismut als Phenylverbindungen. Säule. 5% Carbowax 20 M/Terephthalsäure auf Gas-Chrom Q; Temperaturprogramm. 180–220°C (10°/min); Durchflußgeschwindigkeit. 40 ml N₂/min, FID

Phenylverbindungen ergeben gleich große Peakflächen. Daher können als innerer Standard für die quantitative Auswertung der Chromatogramme z. B. Diphenyl und Terphenyle verwendet werden.

Die Phenylverbindungen der Elemente, die zusammen mit Arsen als Dithiocarbamate extrahiert werden können, lassen sich mit einer Säule unter Verwendung eines Temperaturprogramms gas-chromatographisch gut trennen (Abb. 1).

Für die Phenylverbindungen der Elemente Thallium, Selen und Tellur erfolgt mit Silicon OV-17 als Trennflüssigkeit eine optimale Trennung bei 160°C Säulentemperatur (Abb. 2). Für die Trennung von Triphenylarsan, -stiban und -bismuthan hat sich Siliconfett als Trennflüssigkeit besonders bewährt.

3. Umsetzungen der Dithiocarbamate

Arsen-, Antimon-, Wismut- und Zinn(IV)-dithiocarbamate sind in organischen Lösungsmitteln, die Spuren von Wasser enthalten, über längere Zeit nicht beständig. Die Lösungen wurden daher sofort nach der Extraktion mit Diäthylammonium-diäthylthiocarbamat (DADDTC) zur Trockene eingedampft, um Zersetzungen zu vermeiden.

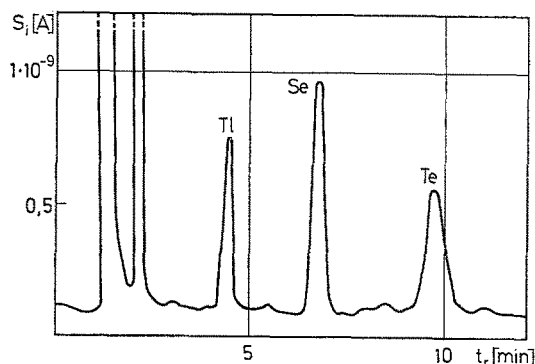


Abb. 2. Gas-chromatographische Trennung von Thallium, Selen und Tellur als Phenylverbindungen. Säule. 3% Silicon OV-17 auf Gas-Chrom Q; Temperatur. 160°C; Durchflußgeschwindigkeit. 25 ml N₂/min, FID

Zur Umsetzung der Dithiocarbamate mit magnesiumorganischen Verbindungen muß als Lösungsmittel Diäthyläther verwendet werden, um eine analytisch brauchbare Umsetzungsgeschwindigkeit zu erreichen.

Die Umsetzungen im Mikrogramm-Bereich der Elemente erfolgten mit Phenylmagnesiumbromid oder Magnesiumdiphenyl, die in großem Überschuß eingesetzt werden müssen, um eine quantitative Reaktion zu erzielen. Je nach Element konnten auf diese Weise innerhalb von 1–30 min quantitative Umsetzungen erhalten werden. Nach der Umsetzung erfolgt die Zersetzung des Reagensüberschusses mit verdünnter Säure. (Bezüglich näherer experimenteller Einzelheiten s. Zitat [3]).

Auch Phenylverbindungen einiger Elemente erwiesen sich bei Konzentrationen im Mikrogramm-Bereich/Milliliter als nicht ausreichend stabil.

Bei der Umsetzung von Thallium(III)-dithiocarbamat mit Phenylmagnesiumbromid trat schon nach etwa 1 min eine Zersetzungsreaktion ein, die durch Schwarzfärbung der Lösung deutlich wurde. Eine vollständige Umsetzung zur Triphenylverbindung konnte für dieses Element nicht erreicht werden. Die Elemente der fünften Hauptgruppe, Arsen, Antimon und Wismut, werden als Phenylverbindungen in Diäthyläther infolge der Peroxidbildung leicht zu Triphenyloxiden bzw. bei Anwesenheit von Feuchtigkeit zu Triphenylhydroxiden oxidiert. Durch Zugabe von Reduktionsmitteln wie Thioglykolsäure können die Oxidationsprodukte jedoch innerhalb weniger Minuten wieder zu den Triphenylverbindungen reduziert werden.

Literatur

1. Belcher, R.: Anal. Chim. Acta **57**, 73 (1971).
2. Bode, H., Neumann, F.: diese Z. **172**, 1 (1960).
3. Schwedt, G., Rüssel, H.: Chromatographia **5**, 242 (1972).

Dr. Georg Schwedt
Chemisches Untersuchungsamt
D-5800 Hagen, Pappelstr. 1
Bundesrepublik Deutschland