

## РАЗДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

И. КЛЕСМЕНТ,

кандидат технических наук

Э. ЛАГЕДА

### Введение

По сравнению с адсорбционной хроматографией метод распределительной хроматографии имеет ряд преимуществ. По своей сущности она является экстракционным процессом: через неподвижный основной растворитель, адсорбированный на носителе, анализируемое вещество промывается вторым растворителем. Благодаря связи между структурой вещества и его растворимостью, распределительная хроматография дает возможность делить изомеры и члены гомологического ряда. При этом сведен к минимуму адсорбционный эффект, в ходе разделения малостабильные вещества не изменяются, можно анализировать также высокополярные вещества, например, фенолы.

Распределительную хроматографию используют для анализа низкокипящих одноатомных [1, 2, 3] и водорастворимых двухатомных фенолов [4].

Метод принадлежит к микрометодам анализа, количество разделяемого вещества составляет несколько миллиграмм. Оптимальное соотношение пробы и адсорбента, используемого в качестве носителя стационарной фазы, составляет 1 : 1000 ÷ 1 : 3000 [5]. Обычно в случае низкой концентрации вещества используют спектральные методы для определения его концентрации в элюате. Компоненты идентифицируют по их временам выхода из хроматографической колонки. Так же как и при газохроматографии, для сравнения используют чистые индивидуальные вещества. Последнее обстоятельство вызывает трудности при анализе сложных смесей, например, сланцевых фенолов, так как отсутствуют эталонные высокомолекулярные фенолы. При анализе таких смесей нужно увеличивать пробы, чтобы после разделения получать достаточное количество вещества для дальнейшего исследования.

Целью настоящей работы было разработать метод для разделения малых количеств фенолов (несколько грамм) на индивидуальные соединения или узкие группы.

### Методика анализа

В качестве основного, полярного растворителя использовали водные растворы метилового спирта. Метанол отличается не только высоким индексом адсорбции, но и имеет высокую молекулярную избирательность [6], что служит предпосылкой для разделения членов гомологического ряда. Присутствие воды повышает избирательность метанола.

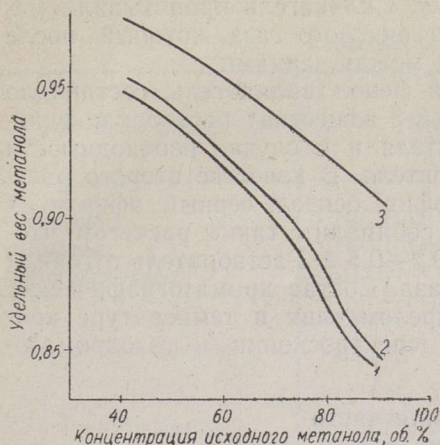


Рис. 1. Изменение концентрации водного раствора метанола при адсорбции на силикагеле: 1 — удельный вес исходного метанола; 2 — удельный вес элюата от ШСК; 3 — удельный вес элюата от силикагеля АСМ.

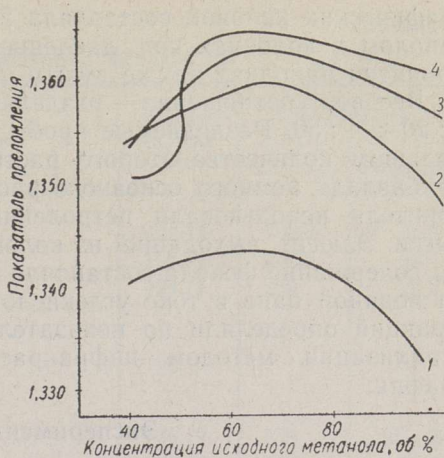


Рис. 2. Адсорбируемость *m*-крезола на силикагеле от водного раствора метанола. Показатели преломления: 1 — исходного раствора метанола; 2 — 10%-ного раствора *m*-крезола в метаноле; 3 — элюата от силикагеля ШСК; 4 — элюата от силикагеля АСМ.

Так как адсорбент может поглощать метанол или воду неодинаково, что в свою очередь влияет на концентрацию растворителя, экспериментально проверялись адсорбенты, которыми служили крупнопористый силикагель ШСК и мелкопористый силикагель АСМ. Для этого наполняли 10 мл бюретки силикагелем и пропускали через них раствор метанола разной концентрации. Для выяснения селективности адсорбции измеряли удельный вес вытекшего элюата. Результаты приведены на рис. 1. После адсорбции удельные веса растворов повышаются, при этом силикагель ШСК адсорбирует метанол в незначительной мере, а силикагель АСМ — значительно больше, чем воду. Адсорбированное количество растворителя на 10 мл силикагеле ШСК составляет  $7,1 \div 8,3$  мл и на силикагеле АСМ —  $4,3 \div 4,7$  мл.

Как по объемистости, так и по неселективности следует предпочитать крупнопористый силикагель.

При разделении фенолов адсорбент должен сорбировать их в минимальной мере. Для выяснения влияния свойств силикагеля и концентрации растворителя на адсорбируемость фенолов, были проведены несколько опытов по вышеописанной методике. О результатах адсорбции судили по показателю преломления исходного 10%-ного раствора *m*-крезола и элюата. Результаты опытов изображены на рис. 2. Они показывают, что при высоких концентрациях метанола показатель преломления элюата поднимается, это значит, что *m*-крезола адсорбируется меньше, чем растворителя. При концентрациях метанола ниже 50% адсорбция фенола увеличивается, следовательно необходимо использовать маловодный метанол.

Предварительные опыты показали, что крупнопористый силикагель имеет некоторые преимущества по сравнению с мелкопористым.

В нижеописываемых опытах использовали силикагель ШСК, с размером зерен  $0,25 \div 0,5$  мм. Силикагель предварительно обрабатывали при нагревании соляной кислотой, перекисью водорода и высушивали. Длина используемых одно- и многоступенчатых стеклянных хромато-

графических колонок составляла 2—4 м. Силикагель пропитывали метанолом в колонках под давлением углекислого газа, который после пропитки наполнял также пустые поры между зернами.

Весовое соотношение — разделяемый фенол:силикагель, составляло 1:20 ÷ 1:50. Разделяемые пробы (2—5 г вещества) растворяли в небольшом количестве второго растворителя и в случае необходимости прибавляли немного основного растворителя. В качестве второго растворителя использовали петролейный эфир, бензол, серный эфир и их смеси. Элюент, выходящий из колонки, собирали с таким расчетом, чтобы содержание фенола составляло бы 0,2—0,5 г. Растворитель отгоняли на водяной бане в токе углекислого газа. Состав хроматографических фракций определяли по показателю преломления и температуре кристаллизации методом инфракрасной спектроскопии и газохроматографии.

### Экспериментальная часть

Для исследования процесса разделения составляли искусственные смеси фенолов. Исползованные фенолы и их характеристика приведены в табл. 1.

В первых опытах были разделены  $\alpha$ -нафтол и тимол (2-изопропил-5-метилфенол). Эти фенолы имеют в молекуле равное количество углеродных атомов, но различное содержание водорода. Длина колонки 4,0 м и диаметр 8—15 мм. Соотношение фенолов и сорбента составляло 1:50. Неподвижной фазой служили 80%-ный метанол, фенолы вымы-

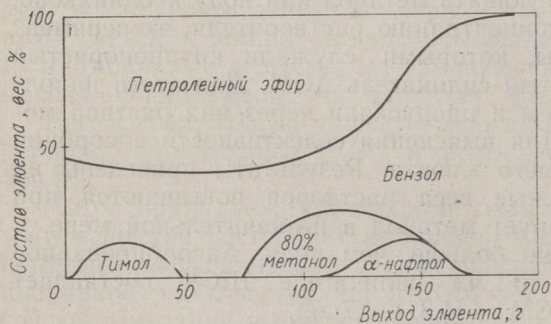


Рис. 3. Состав элюата при разделении  $\alpha$ -нафтола и тимола.

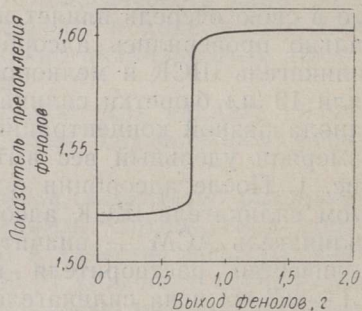


Рис. 4. Разделение  $\alpha$ -нафтола и тимола по показателю преломления.

вали петролейным эфиром и бензолом. Состав элюента, выходящего из колонки, изображен на рис. 3. Фенолы выделялись из колонки двумя четко разделенными частями. Первая часть после отгонки растворителя была жидкой, вторая — кристаллической. Кривая изменения показателя преломления хроматографических фракций фенолов изображена на рис. 4. Данные рис. 3 и 4 показывают, что фенолы разделялись полностью, первым выделялся из колонки менее полярный тимол, потом —  $\alpha$ -нафтол.

Для выяснения влияния длины и диаметра колонки на четкость разделения опыт повторяли на 2-метровой колонке с тем же количеством силикагеля. Выяснилось, что нафтол и тимол разделяются, но разрыв в элюате между фенолами уменьшается и для их вымывания следует применять больше растворителя. Это значит, что более целесообразно использовать узкие и высокие колонки, которыми в основном и пользовались в следующих опытах.

Таблица 1

## Свойства использованных фенолов [7]

Название фенола	Формула	Молекулярный вес	Температура, °С	
			кипения	плавления
м-Крезол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	108,14	202,3	11,3
п-Крезол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	108,14	202,5	36
о-Метоксифенол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$   $\text{OCH}_3$	124,14	205	28,2
3-Метил-5-этилфенол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})$   $\text{CH}_3$	136,19	—	51
2,3,5-Триметилфенол	$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$	136,19	233	95—96
2-Изопропил-5-метилфенол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})$   $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	150,22	233	51,5
$\alpha$ -Нафтол	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$	144,17	280	96
Резорцин	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	110,12	276	110
Гидрохинон	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	110,12	286,2	170,3

Известно, что отдельные члены гомологического ряда имеют различные коэффициенты распределения, это дает возможность разделять фенолы по молекулярному весу. При этом высокомолекулярные фенолы, как менее полярные, должны выходить из колонки первыми [8]. Было проведено исследование разделения фенолов: тимол — 3-метил-5-этилфенол. Применяемые растворители — 70%-ный раствор метанола и бензол. Состав разделяемых фенолов определяли газохроматографически после их дегидроксилирования в ароматические углеводороды. Фенолы разделялись, но их разделение было нечетким. Фенолы вымывались также из колонки последовательно, без разрыва.

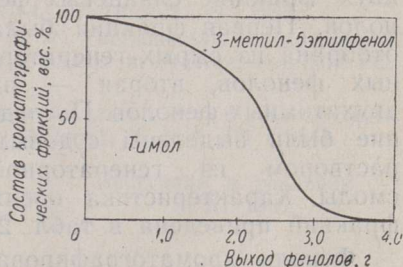


Рис. 5. Состав хроматографических фракций при разделении тимола и 3-метил-5-этилфенола.

На рис. 5 изображен состав хроматографических фракций после разделения.

Далее изучали разделение некоторых изомерных фенолов. При разделении изомеров — смеси 2,3,5-триметилфенола и 3-метил-5-этилфенола, выяснилось, что они разделяются неполно, только первые фракции обогащаются 3-метил-5-этилфенолом и последние триметилфенолом, основная часть остается неразделенной.

Представляет интерес разделение изомерных крезолов — мета- и параизомеров, температуры кипения которых почти совпадают. По данным литературы [9] их можно разделить на высокоэффективной экстракционной установке (50—60 контактных ступеней). Наши опыты с этими изомерами не проходили успешно — разделение в вышеуказанных условиях шло незначительно, только в некоторых опытах первая часть элюата была обогащена *n*-крезолом.

В природных фенолах часто присутствуют фенолы, содержащие также кислород в нейтральных функциональных группах. Их разделение

Таблица 2

## Характеристика фракций сланцевых фенолов

Показатели	Генераторные фенолы	Двухатомные фенолы
Температура кипения при атмосферном давлении, °С	282—295	285—290
Содержание группы ОН, вес. %	13,5	21,2
Показатель преломления	1,5820	1,5682
Молекулярный вес	158	144

ние проверяли на фенольной паре *m*-крезол — *o*-метоксифенол (гваякол). Разделение таких фенолов шло удовлетворительно, фенолы выходили из колонки в двух отдельных частях элюата. По спектральному анализу первая часть содержала метоксифенол, вторая — *m*-крезол.

Разделение двухатомных фенолов проверяли

на фенольной паре резорцин-гидрохинон. При их разделении необходимо использовать более полярные растворители.

Неподвижной фазой служили 45%-ный метанол или вода, вторым растворителем — бензол, метанол и серный эфир. Анализ хроматографических фракций по температурам плавления показал, что фенолы разделялись при применении обеих неподвижных фаз — первым вышел из колонки резорцин, потом — гидрохинон.

Проведенные опыты с искусственными смесями показали, что разделение нескольких грамм фенолов методом распределительной хроматографии возможно. Разработанный метод проверяли на анализе двух фракций сланцевых фенолов. Первая фракция была отобрана из сырых генераторных фенолов, вторая — из двухатомных фенолов. Последние были выделены содовым раствором из генераторной смолы. Характеристика обеих фракций приведена в табл. 2.

Фенолы хроматографировали при соотношении пробы и силикагеля — 1:20, высота колонок составляла 2,5 м. Неподвижной фазой служил 70%-ный метанол. Фенолы вымывали бензолом с примесью метанола. Хроматограммы обеих фракций изображены на рис. 6. Первыми из колонки выходят алкилфенолы, их показатель преломления не превышает 1,57, затем следуют нафтолы, содержание которых в генераторной смоле значительно. Последним выходят двухатомные фенолы с низким показателем преломления.

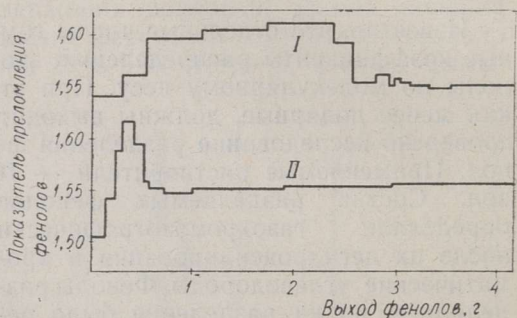


Рис. 6. Хроматограммы сланцевых фенолов: I — генераторные фенолы; II — двухатомные фенолы, выделенные содовым раствором.

## Обсуждение результатов

В проведенных опытах количество разделяемых фенолов составляло несколько грамм (2—5 г). Это сравнительно большое количество. Обычно пробы, анализируемые распределительной хроматографией, не превышают десяти миллиграмм. Для разделения таких сравнительно больших количеств фенолов использовали колонки высотой до 4 м. Опыты показали, что с увеличением длины колонки разделение улучшается и

при этом расход растворителя несколько уменьшается. В качестве адсорбента использовали крупнопористый силикагель ШСК, который отличается высокой объемистостью по отношению к адсорбированному основному растворителю — водному раствору метанола. Соотношение пробы и силикагеля составляло 1 : 20 ÷ 1 : 50. При таких, сравнительно низких соотношениях, разделяются хорошо отдельные группы фенолов — алкилфенолы, нафтолы и двухатомные фенолы. Наблюдается также разделение в группах по молекулярному весу, но разделение изомеров проходит неполно.

Недостатком метода следует считать обстоятельство, что для вымывания 2—5 г вещества необходимо использовать несколько сот миллилитров растворителя. В результате этого часто образуются потери при отгонке растворителя, достигающие несколько десятков процентов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Sweeney T. R., Bultman J. D., Separation of phenols by partition chromatography, *Anal. Chem.*, **25**, No. 9, 1358 (1953).
2. Коган И. Е., Брагилевская М. М., Неймарк М. В., Применение распределительной хроматографии и спектрометрии в ультрафиолетовой области для определения состава фенольных продуктов, *Кокс и химия*, № 6, 48 (1963).
3. Белова Н. М., Определение одноатомных фенолов методом распределительной хроматографии и спектрофотометрии в ультрафиолетовой области. *ЖАХ*, вып. 2, **16**, 229 (1961).
4. Barker L., Hollingworth N. W., The composition of ammoniacal liquors, *J. Applied Chem.*, No. 1, 11 (1959).
5. Keil B. *Laboratoriumstechnik der organischen Chemie*, Akad. Verlag, Berlin 1961, S. 542.
6. Альдерс Л., Жидкостная экстракция. Изд. иностр. лит., 1962, стр. 218.
7. Словарь органических соединений, т. I, II, III, Изд. иностр. лит., М., 1949.
8. Braun W. G., McCormick R. H., Fenske M. R., Fundamentals in the design of liquid extraction processes. В сб. *Separation Processes in Practice*, Reinhold PC, New York, 1961, p. 20.
9. Rigamonti R., Schiavina A., La separazione dei cresoli meta e para mediante estrazione con solventi selettivi, *Chim. e Ind. (Milano)*, **36**, № 8, 611 (1954).

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
19 XI 1963

### FENOOLIDE JAOTUSKROMATOGRAAFILINE LAHUTAMINE

I. Klesment,  
tehnikateaduste kandidaat

E. Lageda

Resümee

Tavaliselt ei ületa jaotuskromatograafiliselt lahutatava aine kogus 10 milligrammi. Käesolevas töös lahutatud fenoolide kogus oli 2—5 g. Kasutati suhteliselt kõrgeid kolonne (2—4 m) ning väikest proovi ja silikageeli suhet (1:20—1:50). Tulemused näitasid, et alküülfenoole, naftoole ja kahealuselisi fenoole on võimalik hõlpsasti lahutada. Teataval määral õnnestub ka jaotumine molekulkaalu järgi, kuid isomeeride eraldumine ei ole küllaldane.

Meetodi puuduseks on väljapesemiseks kasutatavate lahustajate suur hulk, mis põhjustab destilleerimisel kadusid.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia  
Keemia Instituut

Saabus toimetusse  
19. XI 1963

## VERTEILUNGSCROMATOGRAPHISCHE ANALYSE DER PHENOLE

I. Klesment, E. Lageda.

*Zusammenfassung*

Im allgemeinen überschreitet die Menge der zu trennenden Probe bei der verteilungschromatographischen Analyse nicht zehn Milligramm. Die Menge der in dieser Arbeit getrennten Phenole war 2—5 g. Es wurden verhältnismässig hohe Säulen benutzt (2—4 m) und niedriges Verhältnis des Stoffes zum Adsorbens (1 : 20—1 : 50). Die Resultate ergaben, dass Alkylphenole, Naphthole und zweiwertige Phenole bequem zu trennen sind. Einigermaßen gelingt auch die Verteilung der Phenole nach Molekulargewicht, die Absonderung der Isomeren ist aber nicht genügend.

Ein Mangel der Methode ist die grosse Menge der Lösungsmittel, wodurch bei der Destillation grosse Verluste verursacht werden.

*Institut für Chemie  
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR*

Eingegangen  
am 19. Nov. 1964