

---

Z Zakładu Chemii Fizycznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. U. M. C. S.  
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Andrzej WAKSMUNDZKI, Jarosław OŚCIK, Zbigniew FRELEK

**Chromatografia bibułowa nitrotoluidyn. I.**  
**Rozdzielanie i identyfikacja izomerycznych jednonitropochodnych**  
**o-toluidyny.**

**Бумажная хроматография нитротолуидинов. I.**  
Разделение и идентификация изомерических моонитропроизводных  
o-толуидина.

**Paper chromatography of nitrotoluidines. I.**  
**Separation and identification of isomeric mononitroderivatives**  
**of o-toluidine.**

Istnieją cztery izomeryczne jednonitropochodne o-toluidyny a mianowicie:

- 3-nitro-o-toluidyna
- 4-nitro-o-toluidyna
- 5-nitro-o-toluidyna
- 6-nitro-o-toluidyna

Substancje te mają duże zastosowanie w przemyśle barwików jako niezbędne półprodukty. Stosowane są one przede wszystkim w syntezie ważnych barwików AS naftolowych i  $\beta$ -naftolowych (1).

Identyfikacja nitrotoluidyn obok siebie w mieszaninie jest trudna i dlatego trudne jest szybkie wykrycie i oznaczenie zanieczyszczeń poszczególnych nitrotoluidyn otrzymywanych technicznie, często dość silnie zanieczyszczonych innymi izomerami.

Celem niniejszej pracy jest zbadanie możliwości rozdzielania i identyfikacji jednonitropochodnych o-toluidyny przy pomocy chromatografii bibułowej.

## Część doświadczalna

### Metoda pomiarów

Do rozdzielania badanych nitrotoluidyn zastosowano bibułę Whatmana Nr 3 w postaci pasków o długości 23 cm i szerokości 8,5 cm. Nitrotoluidyny nanoszono na bibułę jako 0,5% roztwory benzenowe w odległości 3,5 cm od jednego z jej końców tworząc plamki o średnicy 0,5 cm (ilość badanej substancji w plamce wynosiła 5—10 µg).

Jako fazę ruchomą stosowano nasycony wodą n-heksan (produkcji B.D.H. o temperaturze wrzenia 67—69°C) rozwijając chromatogram techniką wstępującą na wysokość 18 cm.

Dość intensywne żółte zabarwienie nitrotoluidyn pozwala obserwować plamki na suchym chromatogramie bez stosowania wywoływacza. Najlepsza widoczność plamek jest przy obserwacji chromatogramu w świetle przechodzącym („pod światło”).

### Przygotowanie bibuły

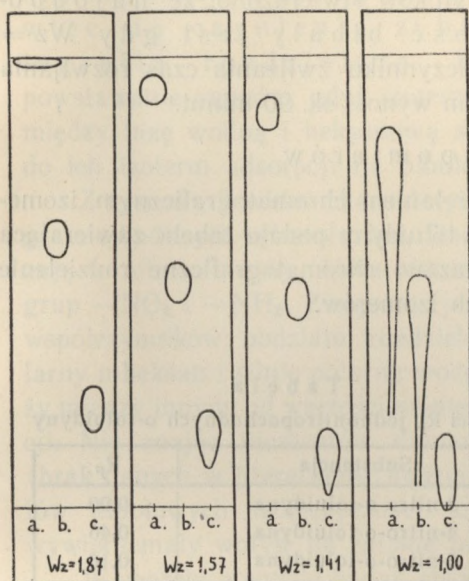
Pierwsze próby wykonane na normalnie kondycjonowanej (w parach fazy wodnej i organicznej) bibule wykazały, że chociaż wartości  $R_F$  poszczególnych nitrotoluidyn znacznie różniły się od siebie to jednak powstające bardzo długie ogony zupełnie uniemożliwiały rozdzielenie ich mieszaniny (rys. 1.). Z tego powodu do dalszych badań zastosowano bibułę odpowiednio przygotowaną. Przygotowanie to polegało na zwilżeniu jej wodą destylowaną (np. przez zanurzenie), wyciśnięcie między arkuszami bibuły i suszenie na powietrzu w temperaturze pokojowej.

Do powyższego celu nadaje się szczególnie dobrze bibuła Whatman Nr 3 gdyż dzięki własnemu schnięciu łatwo uchwycić odpowiednią jej wilgotność a co za tym idzie otrzymać powtarzalne wartości  $R_F$  rozdzielanych substancji. Szereg prób wykazało, że do rozdzielania badanych nitrotoluidyn zastosować można też inne rodzaje bibuły (np. Whatman Nr 4) lecz z powodu ich szybkiego schnięcia ustalenie wilgotności jest trudne, dzięki czemu wartości  $R_F$  poszczególnych izomerów ulegają dość dużej zmianie.

Stopień wilgotności bibuły oznaczono przez ważenie jej przed zwilżeniem a następnie po odpowiednim czasie schnięcia po zwilżeniu. Jako współczynnik zwilżenia bibuły wprowadzono wyrażenie

$$Wz = \frac{\text{ciężar bibuły zwilżonej}}{\text{ciężar bibuły suchej}}$$

Stosując przygotowaną w powyższy sposób bibułę przeprowadzono szereg prób, wyniki których przedstawiają rysunki 1. i 2.

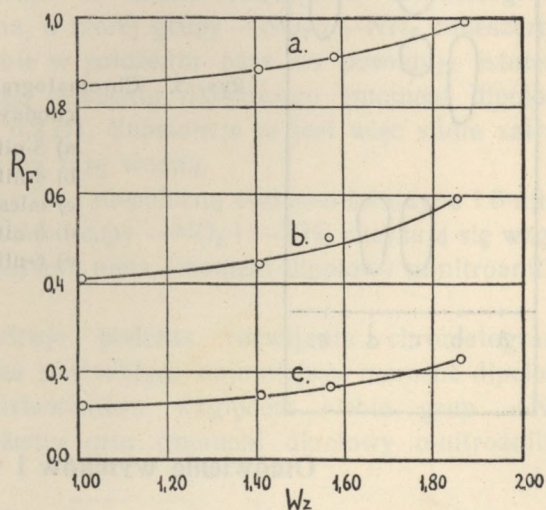


Rys. 1. Chromatogramy niektórych nitrotoluidyn na bibule o różnym stopniu wilgotności (różnym współczynniku  $W_z$ ).

- a) 3-nitro-o-toluidyna
- b) 4-nitro-o-toluidyna
- c) 5-nitro-o-toluidyna

Rys. 2. Zależność  $R_F$  nitrotoluidyn od stopnia wilgotności bibuły (od wartości współczynnika  $W_z$  bibuły).

- a) 3-nitro-o-toluidyna
- b) 4-nitro-o-toluidyna
- c) 5-nitro-o-toluidyna



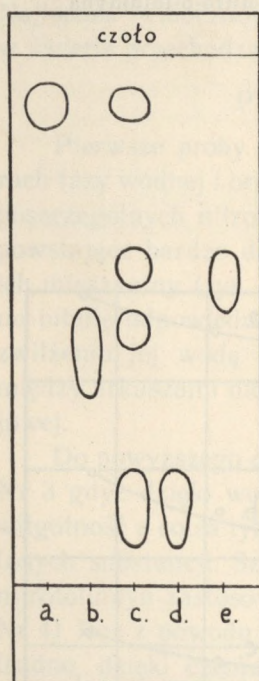
Otrzymane wyniki wskazują, że gdy wilgotność bibuły jest duża wartość  $R_F$  poszczególnych nitrotoluidyn są największe. Ze zmniejszaniem się stopnia zwilżania bibuły wartości  $R_F$  zmniejszają się przyczem

przy silnym jej wysuszeniu plamki wydłużają się tworząc wreszcie na niezwilżonej bibule długie ogony.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że najodpowiedniejszą wilgotność bibuły jest gdy  $Wz = 1,48 - 1,51$ . Przy takim współczynniku zwilżania czas rozwijania chromatogramu na wysokość 18 cm wynosi ok. 90 minut.

### Wyniki pomiarów

Wyniki pomiarów nad rozdzielaniem chromatograficznym izomerycznych jednonitropochodnych o-toluidyny podaje tabela zawierająca wartości  $R_F$ . Na rysunku 3. pokazano chromatograficzne rozdzielanie i identyfikację mieszaniny czterech izomerów.



T a b e l a

Wartości  $R_F$  jednonitropochodnych o-toluidyny

Substancja	$R_F$
3-nitro-o-toluidyna	0,90
4-nitro-o-toluidyna	0,46
5-nitro-o-toluidyna	0,16
6-nitro-o-toluidyna	0,59

Rys. 3. Chromatogram mieszaniny jednonitropochodnych o-toluidyny  
 a) 3-nitro-o-toluidyna  
 b) 4-nitro-o-toluidyna  
 c) mieszanina czterech izomerów  
 d) 5-nitro-o-toluidyna  
 e) 6-nitro-o-toluidyna

### Omówienie wyników i wnioski

Uzyskane w tej pracy pozytywne wyniki badań nad chromatografią bibułą nitropochodnych o-toluidyny otrzymano dzięki nowemu sposobowi przygotowania bibuły. Przygotowanie to zmienia w znacznym stopniu charakter chromatografii bibułowej, gdyż przygotowana

w podany wyżej sposób bibuła jest jeszcze zupełnie wyraźnie wilgotna i można przypuszczać, że w takim przypadku eliminuje się adsorbcyjne działania bibuły. Stosując zwilżoną bibułę mamy więc do czynienia z bardziej typową chromatografią rozdzielczą. Usuwa to w tym przypadku powstawanie ogonów, gdyż izotermy podziału badanych nitrotoluidyn między fazę wodną i heksanową są prostoliniowe w przeciwieństwie do ich izoterm adsorpcji na bibule.

Z rysunku 3 widać charakterystyczne rozłożenie się na chromatogramie badanych nitrotoluidyn. Duże różnice w wartościach  $R_F$  wykazują te nitrotoluidyny, które różnią się położeniem względem siebie grup  $-\text{NO}_2$  i  $-\text{NH}_2$ . Związane jest to z różnicami w wartościach współczynników podziału rozdzielanych nitrotoluidyn między niepolarny n-heksan i silnie polarną wodę. Rozdział zaś między te fazy zależy między innymi od wartości momentów dipolowych badanych substancji. Nie znając momentów dipolowych izomerycznych nitrotoluidyn (brak danych w literaturze) można oprzeć się na wartościach momentów dipolowych izomerycznych nitroanilin ponieważ grupa  $-\text{CH}_3$  wywiera mały wpływ na zmianę tego momentu.

W oparciu o wyniki badań stwierdzić można, że:

- 1) Najwolniej wędruje w czasie rozwijania chromatogramu 5-nitro-o-toluidyna, w której grupy  $-\text{NO}_2$  i  $-\text{NH}_2$  umieszczone są względem siebie w położeniu para co powoduje istnienie w drobinie dużego momentu dipolowego (moment dipolowy p-nitroaniliny = 6,2 D). Substancja ta jest więc silnie zatrzymana przez polarną fazę wodną.
- 2) Szybciej wędruje z fazą niepolarną 4-nitro-o-toluidyna i 6-nitro-o-toluidyna gdyż ich grupy  $-\text{NO}_2$  i  $-\text{NH}_2$  znajdują się względem siebie w położeniu meta (moment dipolowy m-nitroaniliny = 4,85).
- 3) Najszybciej wędruje podczas rozwijania chromatogramu 3-nitro-o-toluidyna posiadająca najmniejszy moment dipolowy spowodowany ustawieniem względem siebie grup  $-\text{NO}_2$  i  $-\text{NH}_2$  w położeniu orto (moment dipolowy o-nitroaniliny = 4,35 D).

#### L I T E R A T U R A

1. Rowe F. M. i Levin C. — Journ. of the Soc. Dyers a. Colourists 218 (1924).  
Ullmann F. — „Enzyklopädie der technischen Chemie“, tom X, str. 38, 1932.

## Р Е З Ю М Е

Проведено разделение изомерических мононитротолуидинов методом хроматографии на бумаге. Применялась бумага Вотмана № 3 на которую наносились исследованные вещества в количестве 5—10  $\mu\text{г}$  в виде 5% бензольного раствора. Как подвижную фазу принято насыщенный водой п-гексан, при этом хроматограмм получено восходящим методом.

Применяя бумагу насыщенную водяным паром не получено разделения изомеров, потому что пятна растягивались делая очень блынные хвосты (рис. 1). Хорошие результаты разделения исследованных нитротолуидинов получено только после применения бумаги с большим степенем влажности. Бумагу эту готовится через смочение ее в дистиллированной воде, осушение между листами сухой фильтровальной бумаги и оставление для дальнейшей сушки на воздухе в комнатной температуре. Степень влажности бумаги контролируется взвешиванием ее перед смачиванием и после смачивания (после соответствующего осушения).

Зависимость величин  $R_F$  исследованных нитротолуидинов от степени влажности бумаги представляет рис. 2. Сохраняя одинаковый степень влажности бумаги получают повторительные величины  $R_F$ . Применяя бумагу с коэффициентом влажности ( $Wz = \text{вес влажной бумаги} / \text{вес сухой бумаги}$ ) = 1,48 — 1,51 получено следующие величины  $R_F$  (путь подвижной фазы=18 см):

3- нитро - о - толуидин	—	0,90
6- нитро - о - толуидин	—	0,59
4- нитро - о - толуидин	—	0,46
5- нитро - о - толуидин	—	0,16

Разделение смеси четырех изомеров а также идентификацию ее компонентов представляет хроматограмма на рис. 3.

Сравнивая величины  $R_F$  со строением соответствующих нитротолуидинов можно заметить, что эти величины зависят прежде всего от взаимного положения групп  $-\text{NO}_2$  и  $-\text{NH}_2$  а следовательно от величины дипольных моментов соответствующих изомеров. Величина дипольного момента исследованных веществ имеет решающие значение для их распределения между водяную фазу и аполярный растворитель н-гексан. Адсорбция нитротолуидинов на бумаге в этом методе почти совсем отсутствует. Применяя сильно смоченную бумагу наблюдается типичная распределительная хроматография.

## SUMMARY

Isomeric mono-nitro-*o*-toluidines were separated by paper chromatography method. Whatman's No. 3 paper was used on which the examined substances were placed in amount 5—10  $\mu\text{g}$  in the form of a 0,5 per cent benzene solution. Water saturated *n*-hexane constituted the moving phase, whereby the chromatogram was developed by the ascending technique.

Using paper saturated with water vapour no separation of isomers was obtained, because the spots spread forming long trails (fig. 1). Good results of separation of the examined nitrotoluidines were obtained when paper of a considerable degree of humidity was used. Such a paper is prepared by soaking it in distilled water, drying between sheets of dry paper and leaving it to further drying up in the air at room temperature. The degree of humidity is controlled by weighing the paper before and after soaking it (after it is suitably dried up).

Fig. 2. presents the dependence of the value  $R_F$  of the examined nitrotoluidines from the degree of humidity of the paper. By preserving a uniform degree of humidity of the paper reproducible values of  $R_F$  are obtained. Using paper of a coefficient of humidity ( $Wz = \text{weight of soaked paper/weight of dry paper}$ ) = 1.48—1.51 the following values  $R_F$  (distance from the original starting point to the front of the moving phase = 18 cm) were obtained:

3-nitro- <i>o</i> -toluidine	—	0.90
6-nitro- <i>o</i> -toluidine	—	0.59
4-nitro- <i>o</i> -toluidine	—	0.46
5-nitro- <i>o</i> -toluidine	—	0.16

Separation of the mixture of four isomers and identification of its constituents are represented on the chromatogram fig. 3.

Comparing values of  $R_F$  with the structure of the separate nitrotoluidines it may be observed, that the values are dependent in the first line on the mutual arrangement of groups  $-\text{NO}_2$  and  $-\text{NH}_2$  in the molecule, therefore they are dependent on dipol moments of the individual isomers. The value of the dipol moment of the investigated substances decides of their distribution between the aqueous phase and the nonpolar solvent *n*-hexane. Adsorption of the nitrotoluidines on the paper is in the given method almost completely eliminated. Using strongly soaked paper we deal with a typical partition chromatography.

