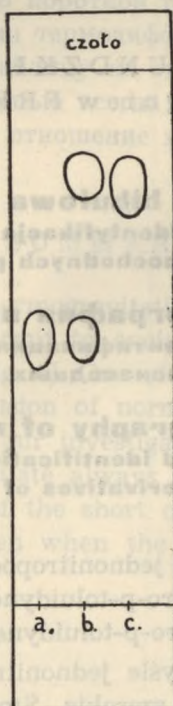


Nr 3 przygotowaną przez zwilżenie jej wodą według uprzednio podanego sposobu (współczynnik zwilżenia = 1.48 — 1.51) (2).

Fazę ruchomą stanowił nasycony wodą n-heksan; chromatogram rozwijano techniką wstępującą na wysokość 18 cm.

Otrzymane wyniki pomiarów podaje rysunek 1. i tabel I.



Rys. 1. Chromatogram jednonitropochodnych p-toluidyny.

- a) 2-nitro-p-toluidyna
- b) mieszanina dwóch nitrotoluidyn
- c) 3-nitro-p-toluidyna

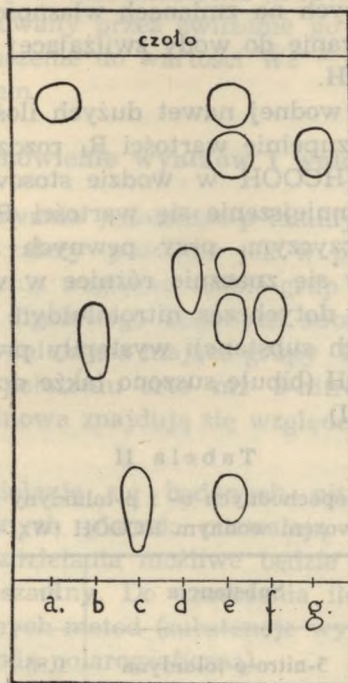
Tabela I

Wartości R_f jednonitropochodnych p-toluidyny

| Substancja | R_f |
|---------------------|-------|
| 2-nitro-p-toluidyna | 0,50 |
| 3-nitro-p-toluidyna | 0,78 |

Rozdzielanie mieszanin jednonitropochodnych o- i p-toluidyny.

Analizując wyniki obu prac nad chromatografią bibułową jednonitropochodnych o- i p-toluidyny stwierdzić można, że z pośród badanych nitrotoluidyn rozdzielają się wszystkie z wyjątkiem 4-nitro-o-toluidyny ($R_f = 0,46$) oraz 2-nitro-p-toluidyny ($R_f = 0,50$) (Rys. 2).



Rys. 2. Chromatogram mieszaniny jednonitropochodnych o- i p-toluidyny

- a) 3-nitro-o-toluidyna
- b) 4-nitro-o-toluidyna
- c) 5-nitro-o-toluidyna
- d) 6-nitro-o-toluidyna
- e) mieszanina sześciu nitrotoluidyn
- f) 2-nitro-p-toluidyna
- g) 3-nitro-p-toluidyna

Przeprowadzono próby rozdzielania tych dwóch nitrotoluidyn stosując jako fazę ruchomą szereg układów dwuskładnikowych

(w granicach stężeń od 0% do 100% jednego ze składników) jak na przykład:

n-heksan — alkohol amyłowy

n-heksan — benzen

n-heksan — chloroform

Próby te nie dały jednakowoż pozytywnych wyników rozdziału.

Ponieważ zmiany fazy rochomej nie doprowadziły do rozdzielania 4-nitro-o-toluidyny od 2-nitro-p-toluidyny podjęto z kolei szereg prób polegających na zmianach własności fazy nieruchomej (wodnej) przez dodawanie do wody zwilżającej bibułę różnych ilości NH_4Cl oraz HCOOH .

Dodatek do fazy wodnej nawet dużych ilości NH_4Cl (do 27%) nie zmieniał prawie zupełnie wartości R_f rozdzielanych nitrotoluidyn. Wzrost stężenia HCOOH w wodzie stosowanej do zwilżenia bibuły powodował zmniejszenie się wartości R_f wszystkich badanych nitrotoluidyn przyczym, przy pewnych stężeniach HCOOH w wodzie, zwiększały się znacznie różnice w wartościach R_f dwu nierozdzielających się dotychczas nitrotoluidyn. Największe różnice w wartościach R_f tych substancji wystąpiły przy zwilżeniu bibuły 5% roztworem HCOOH (bibułę suszono także do uzyskania wartości $W_z = 1,50$) (Tabela II).

Tabela II

Wartości R_f jednonitropochodnych o- i p-toluidyny na bibule zwilżonej 5% roztworem wodnym HCOOH ($W_z = 1,50$)

| Substancja | R_f |
|---------------------|-------|
| 3-nitro-o-toluidyna | 0,85 |
| 4-nitro-o-toluidyna | 0,27 |
| 5-nitro-o-toluidyna | 0,13 |
| 6-nitro-o-toluidyna | 0,26 |
| 2-nitro-p-toluidyna | 0,10 |
| 3-nitro-p-toluidyna | 0,74 |

Rozdzielenie i identyfikacja mieszanin sześciu badanych nitrotoluidyn są więc możliwe przy zastosowaniu chromatografii dwukierunkowej. Przeprowadza się ją w ten sposób, że po rozwinięciu chromatogramu w jednym kierunku na bibule zwilżonej wodą de-

stylowaną ($W_z = 1,48 - 1,50$) i wysuszeniu na powietrzu zwilża się go 5% roztworem wodnym $HCOOH$ i suszy do osiągnięcia $W_z = 1,50$. Z kolei rozwija się chromatogram w kierunku prostopadłym do poprzedniego stosując tę samą fazę ruchomą (n-heksan). Już po krótkim czasie rozwijania obserwuje się wyraźnie rozsuniecie plamek obu nierozdzielonych nitrotoluidyn.

Można też postąpić inaczej. Przenosi się mianowicie wyciętą plamkę zawierającą obie nierozdzielone nitrotoluidyny na nowy pasek bibuły, przygotowany przez zwilżenie go 5% roztworem wodnym $HCOOH$ (wysuszenie do wartości $W_z = 1,50$) i rozwija chromatogram n-heksanem.

Omówienie wyników i wnioski

Szybkość wędrowania jednonitro-p-toluidyn w czasie rozwijania chromatogramu zależy podobnie jak w przypadku jednonitro-o-toluidyn, od położenia względem siebie grup $-NO_2$ i $-NH_2$ czyli od wielkości momentu dipolowego badanych substancji. Szybciej wędruje więc 3-nitro-p-toluidyna mająca grupy $-NO_2$ i $-NH_2$ ustawione względem siebie w położeniu orto niż 2-nitro-p-toluidyna, której grupy nitrowa i aminowa znajdują się względem siebie w położeniu meta.

Wyraźne rozdzielanie się badanych nitrotoluidyn i zwarte kształty otrzymywanych plamek pozwalają przypuszczać, że po przeprowadzeniu rozdzielania możliwe będzie ilościowe oznaczenie składu badanej mieszaniny. Do oznaczenia ilościowego zastosować można jedną ze znanych metod (substancje wymyte z plamek oznaczyć można np. metodą polarograficzną).

LITERATURA

1. F. M. Rowe i C. Levin. — Journ. of the Soc. Dyers a. Colourists, 218 (1924); F. Ullmann — „Enzyklopädie der technischen Chemie“ tom X, str. 40, 1932.
2. A. Waksmundzki, J. Ościk i Z. Frelek — Ann. Univers. M. C. Skłodowska. Lublin, Sec. AA. 9, 83 (1954).

РЕЗЮМЕ

Используя результаты полученные при разделении изомерических моно-нитро-о-толуидинов проведено разделение двух мононитропроизводных п-нитротолуидина методом хроматографии на бумаге. Получено полное разделение обоих изомеров применяя бумагу Ватман 3 с коэффициентом влажности (вес влажной бумаги/вес сухой бумаги) 1,48—1,51 и в качестве подвижной фазы—насыщенный водой н-гексан.

Хроматограммы были получены восходящим методом. Расстояние, пройденное фронтом растворителя от линии старта равнялось 18 см. Полученные величины R_f :

2-нитро-п-толуидин — 0,50

3-нитро-п-толуидин — 0,78

Аналогично как в случае нитропроизводных о-толуидина величины R_f мононитро-п-толуидинов зависят от взаимного расположения групп $-NO_2$ и $-NH_2$ в молекуле, т. е. от величин дипольных моментов.

Далее были сделаны попытки разделить методом хроматографии на бумаге смесь мононитропроизводных о- и п-толуидинов. Вследствие близких величин R_f разделение 4-нитро-о-толуидина ($R_f = 0,46$) и 2-нитро-п-толуидина ($R_f = 0,50$) в данной хроматографической системе не происходит. Остальные изомеры разделяются совсем хорошо (Рис. 2.).

Полное разделение всех шести исследованных нитротолуидинов можно получить применяя двумерную хроматографию, следующим методом:

После получения хроматограммы вышеуказанным методом бумагу высушивается на воздухе, затем увлажняется 5% водным раствором $HCOOH$. После вторичного высушивания до получения коэффициента влажности 1,50 пропускается в перпендикулярном направлении насыщенный водой н-гексан.

Описанный метод разделения изомерических нитротолуидинов позволяет на их идентификацию и на качественный анализ их смесей. Хорошее разделение исследованных веществ на бумаге допускает их количественный анализ после их предварительной экстракции из хроматограммы и определения, например полярографическим методом.

SUMMARY

Making use of results obtained in the course of separation of isomeric mononitro-*o*-toluidines, chromatographic separation on paper was made of two mononitro-derivatives of *p*-toluidine. A complete separation of both isomers was obtained using Whatman's No 3. paper with humidity coefficient $W_z = 1.48 - 1.51$ and water saturated *n*-hexane as the moving phase.

The chromatogram was developed by the ascending technique on a distance of 18 cm. The determined values of R_f are for

2-nitro-*p*-toluidine — 0.50

3-nitro-*p*-toluidine — 0.78

Similarly as in the case of nitroderivatives of *o*-toluidine the values of R_f for mono nitro-*p*-toluidines depend on the mutual arrangement of groups $-NO_2$ and $-NH_2$ in the molecule, therefore they are dependent on the value of dipol moments.

Consequently tests were conducted to separate chromatographically a mixture of mononitroderivatives *o*- and *p*-toluidine. In view of the close values of R_f in the given chromatographic system 4-nitro-*o*-toluidine ($R_f = 0.46$) and 2-nitro-*p*-toluidine ($R_f = 0.50$) separation does not take place. The remaining isomers are easily separated (fig. 2).

Complete separation of the all six studied nitrotoluidines is obtained in two-dimensional chromatography run as follows:

After developing the chromatogram in one direction by the above described method, the paper is air-dried and next it is soaked in a 5 per cent aqueous solution of $HCOOH$. The paper is again dried till the coefficient of humidity = 1.50 is obtained and then the chromatogram is developed with *n*-hexane in the direction vertical to the previous one.

The described method of separation of isomeric nitrotoluidines enables to identify them and to make a qualitative analysis of mixtures. Good separation of the examined substances on paper enables also to perform a quantitative analysis after their previous washing from the chromatogram and determination e. g. by the polarographic method.