

Ю. И. ХОЛЬКИН,
В. М. РЕЗНИКОВ

Адсорбция фурфурола окисью алюминия из органических растворителей*)

Химико-технический контроль, принятый в настоящее время в фурфурольном производстве, имеет существенные недостатки. Затруднения, возникающие при анализе промежуточных и конечных продуктов, обусловлены наличием большого количества примесей, искажающих данные анализа.

В аналитической практике многих отраслей промышленности с успехом применяется хроматографический метод [1] который, как мы полагаем, может быть использован для целей химико-технического контроля в фурфурольном производстве.

В литературе отсутствуют сведения по адсорбционной способности фурфурола, поэтому для разработки хроматографического метода анализа фурфуролсодержащих многокомпонентных систем было предпринято исследование адсорбции фурфурола окисью алюминия из некоторых органических растворителей. Нами был применен метод фронтального анализа с последующей расшифровкой выходных кривых. Анализ жидких хроматограмм производился рефрактометрическим путем. Для наиболее интересных растворителей строились калибровочные кривые: показатель преломления раствора — концентрация фурфурола в растворителе.

В качестве адсорбента применялась стандартная окись алюминия для хроматографии, активность II.

Проверка активности окиси алюминия проводилась путем определения ее влажности высушиванием при 105°C до постоянного веса. Влажность окиси алюминия равнялась 1,78%. По

*) Сообщение третье из серии работ по применению физико-химических методов анализа к исследованию продуктов химической переработки древесины.

литературным данным [2, 3] этой влажности более соответствует первая степень активности по Брокману [4], что не вполне совпадает с паспортными данными.

В качестве аппаратуры использованы стеклянные колонки различных размеров и конструкций. Для заполнения колонок адсорбентом применялся сухой метод набивки. Отбор фракций фильтрата производился в стеклянные градуированные пробирки, установленные на дисковом вращающемся штативе.

В качестве растворителей использованы продажные препараты с квалификацией не ниже, чем «чистый». Растворители с более низкой квалификацией подвергались специальной очистке и в работе использованы фракции, имеющие пределы кипения и показатель преломления соответствующие табличным данным. В ряде случаев проводилась проверка чистоты растворителей хроматографическим методом путем пропускания растворителя через колонку с адсорбентом. В настоящей работе исследована адсорбция фурфурола из двенадцати различных растворителей, имеющих различную элюэнтную силу.

В случае положительной адсорбции фурфурола из растворителя определялся удерживаемый объем (и удерживаемый исправленный объем раствора на 1 г адсорбента) [5], по величине которого можно судить об адсорбции фурфурола на окиси алюминия. Для хроматографического анализа большое значение имеет также резкость фронта зоны фурфурола при применении различных растворителей.

Таблица 1

№№ п-п	Растворитель	ϵ при 20°	Удельный удержи- ваемый объем* мл/г	Адсорбция фурфурола из раст- ворителя
1	Гексан	1,874	2,7 (2,23)	+
2	Октан	1,960	1,73 (1,0)	+
3	Диоксан	2	0,86 (3,0)	+
4	Толуол	2,387	0,80 (3,0)	+
5	Ксилот	2,42	0,90 (5,0)	+
6	Бензиловый эфир уксусной кислоты	5,05	—	+
7	Бутиловый эфир муравьиной кислоты	—	0,651 (3,0)	+
8	Бутиловый спирт	7,8 (при 19)	—	+
9	Изоамиловый спирт	15,3 (при 23)	—	—
10	Этиловый спирт	25,8	—	—
11	Гликоль	41,2	—	—
12	Вода	80	—	—

*) ПРИМЕЧАНИЕ: в скобках указана концентрация исходного раствора.

Исследуемые растворители могут быть расположены в следующий элюотропический ряд в порядке убывания элюэнтной силы (таблица 1). Величины диэлектрической постоянной ϵ взяты из литературных данных [6].

Известно, что полярные вещества адсорбируются на полярных поверхностях сильнее, чем неполярные [7]. Отсюда следует, что полярные вещества лучше адсорбируются полярными адсорбентами из неполярных растворителей.

Ввиду того, что фурфурол обладает весьма высокой диэлектрической постоянной ($\epsilon = 41,9$ при 20°C), а окись алюминия является гидрофильным адсорбентом, можно было предполагать, что положительная адсорбция фурфурола будет происходить главным образом из растворителей, обладающих меньшей полярностью, т. е. меньшей диэлектрической постоянной.

Экспериментальные работы*) показали, что положительная адсорбция фурфурола из растворов с концентрацией 1—5% происходит при применении растворителей, имеющих величину диэлектрической постоянной менее 15. Изоамиловый и этиловый спирты, глицоль и вода, диэлектрическая постоянная которых больше 15, адсорбируются на окиси алюминия лучше фурфурола. При использовании в качестве растворителя нормального бутилового спирта первые фракции фильтрата содержали фурфурола меньше, чем исходный раствор. Однако

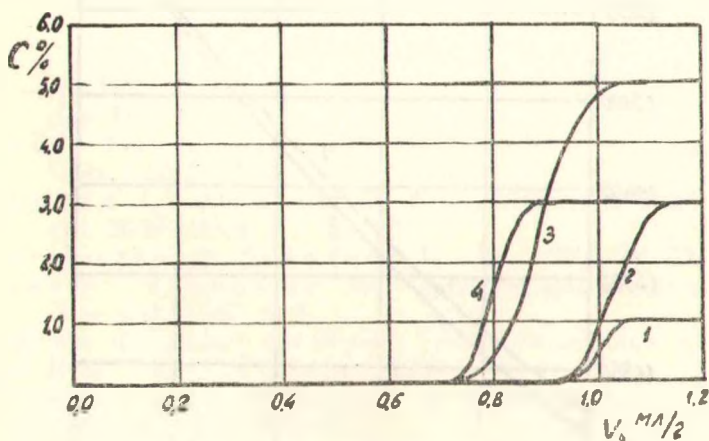


Рис. 1. Выходные кривые фронтального анализа растворов фурфурола в ксилоле (кривые 1, 2, 3) и толуоле (кривая 4). (Кривая 1 — концентрация фурфурола в растворе 1%; кривые 2, 4—3%; кривая 3—5%).

*) В проведении экспериментальных работ участвовали ст. техник А. С. Холькина и студент Г. Д. Понуров.

чистый бутиловый спирт получен не был, вследствие чего для него не вычислено значение удерживаемого объема.

Таким образом, для изоамилового и этилового спиртов наблюдается отклонение от приведенного выше правила. Возможно, что это отклонение вызывается тем, что фурфурол образует со спиртами полуацетали. Известно, например, что фурфурол превращается на 44% в ацеталь в растворе этилового спирта при отношении 11,1 молей этилового спирта на 1 моль фурфуrolа [8].

На рис. 1 приведены выходные кривые фронтального анализа растворов фурфуrolа в толуоле и ксилоле.

По оси абсцисс отложены значения объема фильтрата выраженные в миллилитрах и отнесенные к одному грамму адсорбента; по оси ординат отложены значения концентрации фурфуrolа в фильтрате, выраженные в весовых процентах. Нахождение концентрации фурфуrolа в фильтрате производилось по калибровочным кривым, приведенным на рис. 2.

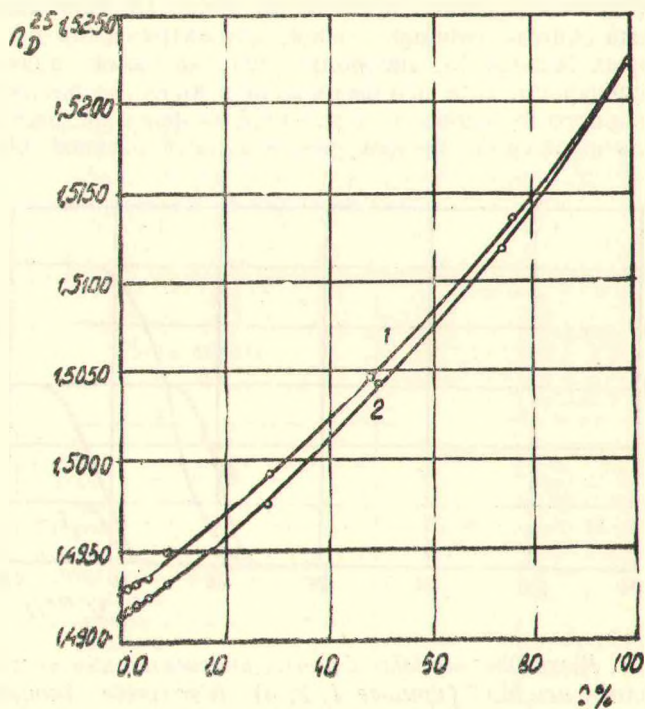


Рис. 2. Зависимость показателя преломления (n_D) от концентрации фурфуrolа в растворе (с). (1 — система фурфуrol-толуол; 2 — система фурфуrol-ксилол. Концентрация фурфуrolа в растворе (с) выражена в весовых процентах).

Из рис. 1 видно, что фронт зоны фурфурола при его адсорбции на окиси алюминия из растворов в ксилоле и толуоле сравнительно мало размыт. Легкое размывание фронта зоны может быть объяснено запаздыванием в установлении адсорбционного равновесия, что приводит к тому, что часть растворенного фурфурола проходит больший путь, чем в случае, если бы раствор был в равновесии с адсорбентом [9].

Резкий неразмытый фронт зоны получен также при применении в качестве растворителя гексана; более размытые выходные кривые получены при применении в качестве растворителя диоксана, бутилового эфира муравьиной кислоты и н-бутилового спирта.

ВЫВОДЫ

1. Исследована адсорбция фурфурола на окиси алюминия из двенадцати различных растворителей; найдено, что фурфурол адсорбируется на окиси алюминия из гексана, октана, диоксана, толуола, ксилола, бензилового эфира уксусной кислоты, бутилового эфира муравьиной кислоты и н-бутилового спирта.

2. По выходным кривым фронтального анализа вычислены значения удельного удерживаемого объема, что позволило расположить исследованные растворители в элюотропический ряд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цвет М. С. Хроматографический адсорбционный анализ. Изд. АН СССР, М., 1946.
2. Hesse G., Daniel I., Wolkleben G. *Angew. Chem.*, 1952, 64, 103.
3. Каплан С., Меллер Ф. *ЖОХ*, 1949, т. 19, вып. 11, стр. 2038—2044.
4. Brockmann H., Schodder H. *Ber.*, 1941, 74, 73.
5. Lederer E., Lederer M. *Chromatography*, Amsterdam, New York, 1957, p. 4.
6. *Handbook of Chemistry and Physics*. Tshirtyseventh edition, Chem. Rubb. Publ. Co., Cleveland, 1955.
7. Cassidy H. G. *Fundamentals of Chromatography*, New York, 1957, pp. 280—281.
8. Dunlop A. P. Peters F. N. *The Furans*, Reinhold Publ. Corp., N. J., 1953, p. 342.
9. Бреслер С. Е. О явлении размывания зон при хроматографии. В сб. «Хроматография». Изд. ЛГУ, 1956, стр. 106—126.