

CHROM. 7078

## TRENNUNG VON EINWERTIGEN ALKYLPHENOLEN DURCH GAS-CHROMATOGRAPHIE

JIŘÍ MACÁK und PETR BURYAN

*Lehrstuhl für Koks- und Gastechnologie, Chemisch-technologische Hochschule, Prag (Tschechoslowakei)*

und

JÁN HREVŇÁK

*Chemisches Laboratorium der Komenský-Universität, Bratislava (Tschechoslowakei)*

(Eingegangen am 15. Mai 1973)

---

### SUMMARY

#### *Separation of monohydric alkylphenols by gas chromatography*

The gas chromatographic behaviour of monohydric alkylphenols was studied on tri(2,4-xylenyl) phosphate using packed and open capillary columns. Inhibition of the tailing effect was assured by the utilisation of phosphoric acid. Relative retention values,  $I_{125^\circ}$  and  $I_{150^\circ}$ , and  $dI/dT$  values were determined in the temperature range of 125-150° for 58 pure monohydric C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub> alkylphenols.

---

### EINLEITUNG

Die Trennung der Phenolmischungen an den mit verschiedenen Sorbenzien und Trägern gepackten Säulen ist sehr zeitraubend und manchmal auch wenig effektiv.

Bei einer solchen Arbeitsmethodik ist es notwendig, sehr lange Säulen anzuwenden, was wieder eine Verlängerung der Analyse bedeutet. Bei der Anwendung von Kapillarsäulen verbessert sich die Auftrennung der einzelnen Phenole bei gleichzeitiger Verkürzung der Analyseperiode einer Trennung<sup>1</sup>.

Die unpolaren flüssigen Trennphasen sind ihrer spezifischen chemischen Eigenschaften wegen für die Auftrennung einiger Phenolenpaare weniger geeignet<sup>2</sup>.

In unserer Arbeit haben wir deshalb unsere Aufmerksamkeit auf die Benutzung einer polaren stationären Phase gerichtet. Das Arbeitsziel war die Lösung des Problems der gaschromatographischen (GC) Trennung einer Alkylphenolmischung mit einem möglichst grossen Siedebereich. Bei der Wahl der Trennmethoden haben wir zunächst alle Methoden vernachlässigt, die die Phenole vor der Trennung in "definierte" hauptsächlich funktionelle Derivate überführen. Diese Derivate, die durch Substitution des dissoziierbaren Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe gebildet werden, sind im allgemeinen weniger polar und haben immer ein höheres Molekulargewicht als die eigentlichen Phenole. Diese Methoden sind für die höheren Alkyl-

phenole (mit Substituenten C<sub>4</sub> und mehr) gewöhnlich nicht so vorteilhaft, weil ihre Reaktionsfähigkeit zu einer vollkommenen Überführung in die funktionellen Derivate nicht ausreicht. Ausserdem gilt die allgemeine Regel, dass ab gewisser Grösse der Moleküle die Änderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Alkylphenole bei ihrer Überführung in funktionelle Derivate keinen Vorteil für die GC Trennung bietet.

Wie mehrere Autoren<sup>1-15</sup> in ihren Arbeiten bewiesen, ist das Tri(2,4-xylenyl)-phosphat (TXP) eine der selektivsten stationären Trennflüssigkeiten, die zur GC Trennung der Alkylphenole bisher benutzt wurde. Die meisten erwähnten Autoren<sup>1-15</sup> hatten aber an dieser stationären Flüssigkeit nur die Gemische von Phenol und seinen Methyl-, Dimethyl- und Äthylderivaten analysiert. Die Mehrzahl der Phenolsubstanzen in einer künstlich hergestellten Mischung haben bisher Fryčka und Zbránská<sup>12</sup> angewendet. Diese Autoren untersuchten die Trennung von 25 reinen Stoffen, wobei sie die Analyse an einer mit Chromosorb W AW (80–100 mesh) gepackten Trennsäule durchführten.

Wie aus der oben erwähnten Literatur hervorgeht, lag die Arbeitstemperatur der Trennsäulen im Bereich von 100–135°. Einige Autoren haben aber eine höhere Temperatur gewählt.

Boyden und Brown<sup>16</sup> haben für TXP als maximale Arbeitstemperatur eine Temperatur von 170° festgestellt. Unter solchen Umständen haben wir die Überprüfung und Bewährung des wirklichen Trennvermögens der TXP-Trennphase für die Auf trennung von mindestens 50 Phenolsubstanzen bei der Anwendung der offenen Kapillarsäule im Temperaturbereich von 125–150° als sehr nützlich gehalten.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### *Material*

Zur Überprüfung der Angaben über die maximale Arbeitstemperatur wurde die thermische Stabilität der TXP-Trennflüssigkeit (ein Präparat der Firma Merck (Darmstadt, B.R.D.) auf einer Thermowaage mit elektromagnetischer Aufhängevorrichtung<sup>17</sup> in der Stickstoffatmosphäre bestimmt. Der in der Literatur<sup>16</sup> angegebene Wert wurde bei unserer Überprüfung bestätigt; die Temperatur von 175° können wir aber trotzdem nur für die obere Grenze der praktisch anwendbaren Temperaturzone halten.

Für die eingehende Beurteilung von bisher veröffentlichten Arbeiten über die Trennung der Alkylphenole an dem TXP wurden zuerst vier Trennsäulen mit einer Füllung von 5% TXP an einem Chromaton N AW-HMDS Träger (0.16–0.20 mm; Lachema, Brno, Tschechoslowakei) benutzt. Ihre Länge bewegte sich in den Grenzen von 2.8–4.0 m, der innere Durchmesser war 6 mm.

Weiter wurde ein offenes Kapillarrohr aus rostfreiem Stahl mit einem inneren Durchmesser von 0.25 mm und einer Länge von 50 m (freies Volumen der Kapillare 2.7 ml) mit TXP-stationärer Trennflüssigkeit unter Zugabe von Phosphorsäure imprägniert. Die Phosphorsäure diente zur Inhibition und Unterdrückung des "tailing" ("tailing reducer") und bedingte die Bildung von symmetrischen chromatographischen Peaks<sup>13</sup>.

Die Kapillarsäure wurde nacheinander mit Wasser, *n*-Hexan, Toluol, Chloroform, Azeton, Methanol und nochmals Azeton gespült. Die benutzten Lösungsmittel

wurden vor der Anwendung mehrmals destilliert, um den Gehalt an höhersiedenden Anteilen möglichst niedrig zu halten.

Dann folgte die Auffüllung der Kapillare mit einer wässrigen Lösung von 5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 10% Äthylenglykol und 1.5% Triton X-305 (ein spezielles Saponat der Firma Carlo Erba, Milan, Italien). Nach diesem Auswaschen wurde die chromatographische Kapillarsäule nochmals mit Wasser, Methanol und Azeton durchgespült. Zur Imprägnierung der Kapillare wurde die dynamische Methode gewählt.

#### Arbeitsmethode

An den gepackten Trennsäulen, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, wurde zuerst die Phenolmischung C<sub>6</sub>–C<sub>8</sub> (C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub>-Alkyle) chromatographiert. Die geometrischen Parameter und die Arbeitsbedingungen dieser Trennsäulen sind in Tabelle I angeführt.

TABELLE I

#### CHARAKTERISTISCHE PARAMETER DER BENÜTZTEN GEPACKTEN TRENNSÄULEN UND ARBEITSBEDINGUNGEN DER GC ANALYSE

Länge der Trennsäulen, m	2.8; 4
Durchmesser der Säule, mm	6
Stationäre Trennflüssigkeit	5% TXP
Träger	Chromaton N AW-HMDS (0.16–0.20 mm)
Trägergas	Stickstoff
Prinzip des Detektors	Flammenionisation
Arbeitsdruck der Trennsäule (Einspritzkammer), kp/cm <sup>2</sup>	1.6–1.7
Temperatur der Einspritzkammer, °C	200
Eingespritzte Menge, µl	0.5

Weiter wurden die Möglichkeiten zur Auf trennung einer polykomponenten Phenolmischung an der offenen, mit TXP-Trennflüssigkeit imprägnierten Kapillarsäule eingehender untersucht. In Tabelle II sind alle notwendigen Angaben über die Eigenschaften der Kapillarsäule und über die Arbeitsbedingungen angegeben.

TABELLE II

#### PARAMETER DER BENÜTZTEN KAPILLARSÄULE UND ARBEITSBEDINGUNGEN DER GC ANALYSE

Typ der Trennsäule	Offene Kapillarsäule aus legiertem Stahl
Innerer Durchmesser der Kapillare, mm	0.25
Länge der Kapillare, m	50
Stationäre Trennflüssigkeit	95 % TXP (Tri(2,4-xylenyl)phosphat) + + 5% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Trägergas	Stickstoff
Prinzip des Detektors	Flammenionisation
By-pass	1:280
Arbeitsdruck der Trennsäule (Einspritzkammer), kp/cm <sup>2</sup>	1.5
Säulentemperatur, °C	125–150
Temperatur der Einspritzkammer, °C	280
Eingespritzte Menge, µl	0.1–0.4

Nach diesen Vorbereitungen wurden aus den individuellen reinen Phenolen vier künstliche Mischungen von bekannter qualitativer und quantitativer Zusammensetzung zur GC Trennung eingesetzt.

In den Fällen, wo eine intime Gruppierung einzelner chromatographischer Peaks stattfand, wurde eine selbständige Analyse durchgeführt und optimalisiert; in dieser Analyse wurde die Auftrennung der sich im gemeinsamen Spektrum überdeckenden Peaks separat untersucht.

Auf Grund der Resultate dieser vorläufigen Untersuchung wurden dann drei Modellmischungen hergestellt (Tabelle III), die im Temperaturbereich von 125–150° gaschromatographisch analysiert wurden.

TABELLE III  
ZUSAMMENSETZUNG DER PHENOLISCHEN MODELLGEMISCHE

Bezeichnung des Gemisches	Kodenummern der einzelnen Modellsubstanzen
I	1–21, 23, 24, 26–31, 33, 34, 38–40, 41, 44, 45, 50, 51, 53, 54, 56–58
II	1, 22, 25, 32, 42, 43, 46, 47, 52
III	1, 35, 36, 37, 48, 49, 55
IV	1–13

Zur Bestimmung von Kováts-Retentionsindizes I wurden gemeinsam mit den Phenolen die *n*-Paraffine C<sub>15</sub>–C<sub>20</sub> chromatographiert.

Zur Analyse der einwertigen Alkylphenole wurde eine modifizierte Konstruktion des Chrom-2 (ein Apparat der Firma Laboratorní Přístroje, Prag, Tschechoslowakei) verwendet.

#### ERGEBNISSE

Bei der Untersuchung der Auftrennung von Phenolmischungen im Bereich von 100–130° wurden nur die Mischungen chromatographiert, die Methyl-, Dimethyl- und Äthyl-substituierte einwertige Phenole enthielten. Es wurde eine verhältnismässig gute Auftrennung der einzelnen Mischungen erzielt, die Analyseperiode war jedoch zu lang (1–2 Std.). Als Beispiel der gewonnenen Ergebnisse kann das Chromatogramm in Fig. 1 dienen. Der besseren Übersicht wegen sind ferner bei all diesen speziellen Fällen der nicht getrennten oder schwierig trennbaren Substanzpaare und Dreiergruppen, die in Tabelle IV angeführt sind, die Kodenummern der einzelnen Phenole angegeben.

An den mit 5% TXP auf dem Träger Chromaton N AW-HMDS (0.16–0.20 mm) gepackten Trennsäulen haben wir die Trennung der Phenolpaare von 2-Äthylphenol (5), 2,4-Dimethylphenol (9), 3-Methylphenol (3) und 3,5-Dimethylphenol (13) nicht erzielt. Aus diesem Grunde haben wir bei den mehr komplizierten Gemischen die Aufmerksamkeit der Messung der 50-m-langen Kapillarsäule gewidmet. Die Analyse eines Gemisches der einwertigen Alkylphenole C<sub>7</sub>–C<sub>11</sub> an dieser Kapillarsäule ist in Fig. 2 angeführt. Im Falle der reichsten Modellmischung haben wir die Auftrennung von 42 individuellen Modellsubstanzen in selbständige chromatographische Peaks durchgeführt.

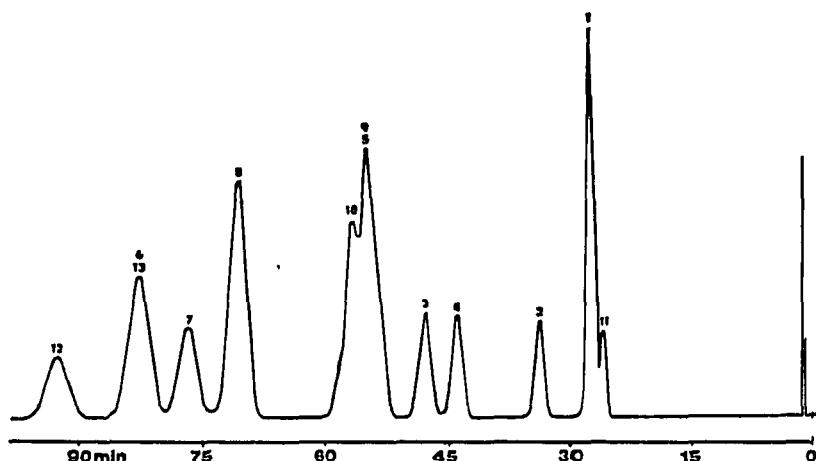


Fig. 1. Chromatogramm der phenolischen Modellmischung IV auf der gepackten Trennsäule (5% TXP-Phase auf Chromaton N AW-HMDS 0.16–0.20 mm) bei 120°. Die Säulenlänge ist 3.5 m, der Durchmesser der Säule ist 6 mm. Die Nummerierung der einzelnen chromatographischen Peaks entspricht den Kodenummern in der Tabelle IV.

Unter früher angegebenen Bedingungen blieben im Bereich der untersuchten Arbeitstemperaturen die folgenden Alkylphenolpaare nicht getrennt:

3,5-Dimethylphenol (13) + 3-Äthylphenol (5)

5-Methyl-2-äthylphenol (19) + 2-Methyl-5-äthylphenol (22)

3-Methyl-4-äthylphenol (20) + 2,5-Diäthylphenol (39)

2-Methyl-4-*tert*-butylphenol (52) + 4-Methyl-2-*tert*-butylphenol (53)

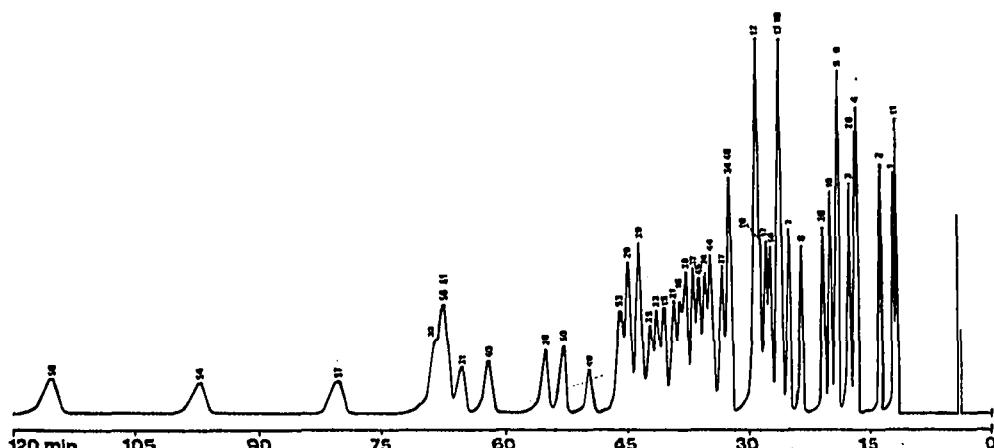


Fig. 2. Chromatogramm der phenolischen Modellmischung I auf der Kapillarsäule (5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 95% TXP-Phase). Die Arbeitstemperatur der Säule ist 135°. Die weiteren Arbeitsbedingungen sind in Tabelle II angeführt. Die Nummerierung der chromatographischen Peaks ist in Tabelle IV mit den Kodenummern der betreffenden Modellsubstanzen angeführt.

Weiter wurde die Dreiergruppe 2,3,6-Trimethylphenol (25) + 2-Äthylphenol (5) + 2,4-Dimethylphenol (9) nicht getrennt, wobei jedoch das Paar 2-Äthylphenol (5) + 2,4-Dimethylphenol (9) selbst trennbar ist, insbesondere im Temperaturbereich von 110–120°.

Die Auftrennung der Modellsubstanzen-Dreiergruppe 4-Methylphenol (4) + 3-Methylphenol (3) + 2,4,6-Trimethylphenol (26) wird mit steigender Temperatur effektiver. Die Verbesserung der Trennbarkeit mit steigender Temperatur wurde auch bei dem Paar 5-Methyl-2-Äthylphenol (19) + 3,4-Dimethylphenol (12) festgestellt. Dieses bei der Temperatur von 130° nicht getrennte Paar ist in der Temperaturzone von 140–150° genügend getrennt.

Eine ähnliche Abhängigkeit haben wir bei der Trennung der Dreiergruppe 3-n-Butylphenol (30) + 5-Indanol (51) + 2-Äthyl-5-n-propylphenol (56) beobachtet, welche durch Anwesenheit von 2-Äthyl-5-n-propylphenol (56) beeinflusst wurde. Bei den Temperaturen von 140–150° bildet 2-Äthyl-5-n-propylphenol (56) einen gemeinsamen Peak mit 5-Indanol (51), während es bei 125–135° gemeinsam mit 3-n-Butylphenol (30) eluiert wird. In den Fig. 3a, 3b und 3c sind diese Relationen gut sichtbar. Genauere Angaben über die relative Retention gibt jedoch die Tabelle IV an.

Ganz allgemein kann man sagen, dass die besten Resultate in der Auftrennung der Modellmischung in der Temperaturzone von 130–140° gewonnen wurden. Eine weitere Erhöhung der Temperatur der Säule führt aber zur Senkung des Trennmögens der mit TXP-Trennphase imprägnierten Kapillarsäule. Die Werte der Retentionsindizes nach Kováts für die Grenztemperaturen von 125° und 150°, die noch untersucht wurden, sind in Tabelle IV angegeben. Es wurde ihre Temperaturabhängigkeit verfolgt, damit der Wert  $dI/dT$  festgestellt werden kann, der in manchen Fällen zur Identifizierung unbekannter Komponenten nützlich sein kann.

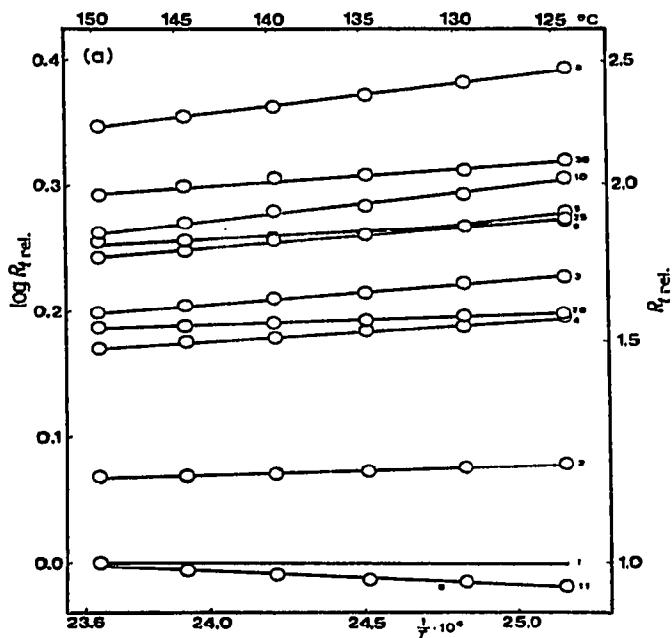


Fig. 3.

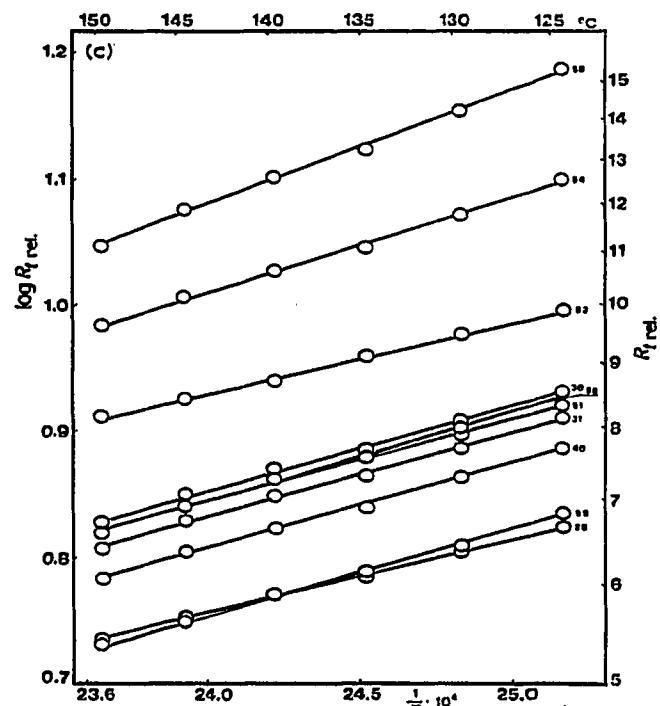
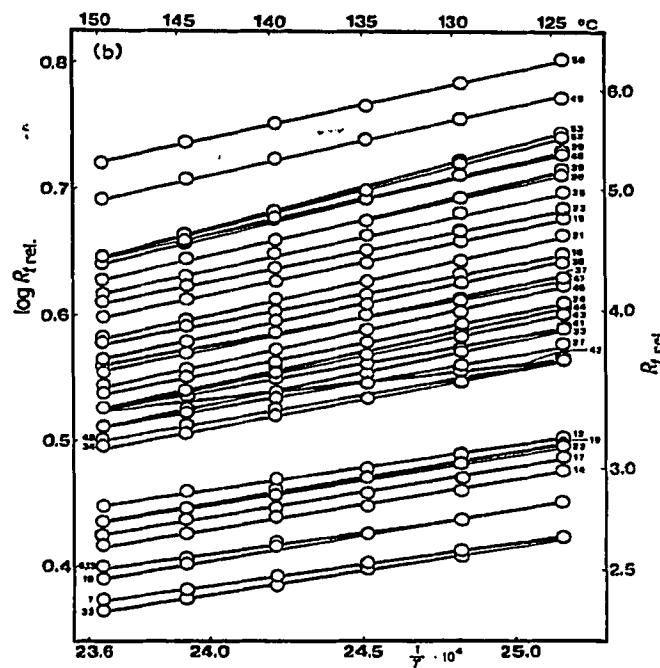


Fig. 3. Abhängigkeit  $\log R_f \text{ rel.}$  von  $1/T \times 10^4$  für alle studierten Modellsubstanzen.

TABELLE IV  
ÜBERSICHT DER FESTGESTELLTEN  $I$ - UND  $R_f$ -WERTE

Kode- nummer	Modellsubstanz	$I_{125^\circ}$	$I_{150^\circ}$	$R_f$ rel. ( $^\circ C$ )						
					125	130	135	140	145	150
1	Phenol	1544	1544	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
2	2-Methylphenol	1577	1574	1.20	1.19	1.18	1.18	1.17	1.17	1.17
3	3-Methylphenol	1635	1635	1.69	1.67	1.64	1.63	1.60	1.58	
4	4-Methylphenol	1621	1620	1.57	1.55	1.53	1.51	1.50	1.48	
5	2-Äthylphenol	1654	1653	1.90	1.85	1.82	1.81	1.77	1.75	
6	3-Äthylphenol	1723	1723	2.83	2.74	2.67	2.63	2.54	2.51	
7	4-Äthylphenol	1712	1712	2.66	2.59	2.53	2.48	2.41	2.37	
8	2,3-Dimethylphenol	1700	1700	2.48	2.41	2.35	2.30	2.26	2.22	
9	2,4-Dimethylphenol	1651	1653	1.87	1.85	1.82	1.81	1.77	1.75	
10	2,5-Dimethylphenol	1665	1662	2.02	1.96	1.92	1.90	1.86	1.83	
11	2,6-Dimethylphenol	1537	1544	0.96	0.966	0.969	0.980	0.987	1.00	
12	3,4-Dimethylphenol	1743	1743	3.18	3.09	3.01	2.95	2.87	2.80	
13	3,5-Dimethylphenol	1723	1723	2.83	2.74	2.67	2.63	2.54	2.51	
14	2-n-Propylphenol	1733	1730	3.00	2.89	2.81	2.75	2.67	2.61	
15	3-n-Propylphenol	1811	1808	4.75	4.56	4.38	4.23	4.10	3.97	
16	4-n-Propylphenol	1800	1800	4.45	4.29	4.13	4.01	3.90	3.78	
17	2-Methyl-4-äthylphenol	1737	1734	3.07	2.96	2.87	2.80	2.74	2.66	
18	4-Methyl-2-äthylphenol	1723	1719	2.83	2.74	2.67	2.61	2.53	2.46	
19	5-Methyl-2-äthylphenol	1742	1838	3.15	3.04	2.96	2.89	2.80	2.73	
20	3-Methyl-4-äthylphenol	1824	1822	5.13	4.94	4.73	4.56	4.41	4.24	
21	3-Methyl-5-äthylphenol	1806	1802	4.60	4.40	4.23	4.10	3.94	3.83	
22	2-Methyl-5-äthylphenol	1741	1737	3.14	3.03	2.96	2.86	2.78	2.73	
23	2,3,4-Trimethylphenol	1815	1814	4.84	4.64	4.48	4.34	4.20	4.08	
24	2,3,5-Trimethylphenol	1785	1782	4.07	3.91	3.78	3.65	3.55	3.45	
25	2,3,6-Trimethylphenol	1653	1656	1.88	1.85	1.82	1.81	1.80	1.80	
26	2,4,6-Trimethylphenol	1623	1628	1.58	1.57	1.56	1.55	1.54	1.54	
27	2,4,5-Trimethylphenol	1773	1770	3.78	3.63	3.51	3.42	3.33	3.24	
28	3,4,5-Trimethylphenol	1870	1871	6.68	6.37	6.08	5.90	5.67	5.43	
29	2-n-Butylphenol	1833	1828	5.37	5.13	4.89	4.72	4.54	4.43	
30	3-n-Butylphenol	1913	1913	8.54	8.09	7.69	7.40	7.07	6.73	
31	4-n-Butylphenol	1904	1903	8.14	7.70	7.31	7.05	6.74	6.41	
32	2-Isopropylphenol	1712	1705	2.65	2.56	2.51	2.43	2.37	2.32	
33	3-Isopropylphenol	1776	1771	3.88	3.72	3.58	3.46	3.36	3.24	
34	4-Isopropylphenol	1767	1765	3.66	3.52	3.42	3.31	3.20	3.13	
35	2-Methyl-4-n-propylphenol	1819	1817	4.98	4.80	4.60	4.45	4.27	4.14	
36	2-Methyl-6-n-propylphenol	1671	1674	2.09	2.05	2.03	2.02	1.99	1.96	
37	4-Methyl-2-n-propylphenol	1795	1790	4.27	4.11	3.98	3.85	3.71	3.58	
38	2,4-Diäthylphenol	1797	1793	4.38	4.23	4.06	3.94	3.79	3.66	
39	2,5-Diäthylphenol	1826	1822	5.19	4.94	4.73	4.56	4.41	4.24	
40	3,4-Diäthylphenol	1894	1893	7.70	7.30	6.92	6.65	6.39	6.08	
41	2,3,4,6-Tetramethylphenol	1777	1777	3.89	3.74	3.65	3.58	3.47	3.36	
42	2,3,5,6-Tetramethylphenol	1769	1775	3.68	3.60	3.52	3.42	3.36	3.36	
43	2-sek.-Butylphenol	1782	1776	3.98	3.82	3.69	3.55	3.43	3.36	
44	4-sek.-Butylphenol	1783	1782	4.04	3.85	3.70	3.60	3.48	3.36	
45	2-tert.-Butylphenol	1790	1784	4.20	4.00	3.87	3.74	3.60	3.50	
46	4-tert.-Butylphenol	1833	1830	5.34	5.15	4.92	4.76	4.57	4.42	
47	5-Methyl-3-isopropylphenol	1794	1790	4.25	4.07	3.98	3.84	3.70	3.62	
48	2-Isobutylphenol	1766	1766	3.66	3.52	3.42	3.36	3.26	3.15	
49	4-Isobutylphenol	1852	1852	5.92	5.70	5.48	5.30	5.10	4.91	
50	4-Indanol	1861	1864	6.35	6.08	5.83	5.65	5.47	5.26	
51	5-Indanol	1908	1909	8.33	7.90	7.58	7.28	6.93	6.59	
52	2-Methyl-4-tert.-butylphenol	1838	1830	5.51	5.26	5.01	4.76	4.57	4.42	
53	4-Methyl-2-tert.-butylphenol	1838	1830	5.55	5.27	5.01	4.81	4.61	4.43	
54	3-Methyl-4-tert.-butylphenol	1979	1982	12.54	11.80	11.11	10.65	10.14	9.62	
55	3-Methyl-6-tert.-butylphenol	1876	1869	6.84	6.45	6.16	5.90	5.61	5.38	
56	2-Äthyl-5-n-propylphenol	1912	1909	8.54	8.00	7.58	7.28	6.93	6.59	
57	Pentamethylphenol	1943	1949	9.89	9.50	9.10	8.69	8.41	8.15	
58	2-Äthyl-5-n-butylphenol	2014	2011	15.37	14.23	13.25	12.60	11.89	11.10	

Wir können zusammenfassen, dass die festgestellten *I*-Werte der Alkylphenole C<sub>7</sub>–C<sub>11</sub> (C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> Alkyle) an der TXP-Trennflüssigkeit sich in den Grenzen 1500–2000 *I*-Einheiten bewegen, überwiegend sind sie aber im Bereich von 1700–1900 *I*-Einheiten konzentriert. In einigen Fällen ist der *I*-Wert in dem von uns untersuchten Temperaturbereich konstant. In diese Gruppe gehört auch Phenol, dessen *I*-Wert im konkreten Fall 1544 ist. Wenn es zur Änderung des *I*-Wertes mit der Temperatur kommt, dann ist der d*I*/dT-Wert überwiegend negativ. Nur bei einigen Ausnahmen wurde ein positiver d*I*/dT-Wert festgestellt. Es handelte sich meistens um solche Stoffe, die eine sterisch gehinderte phenolische Hydroxyl-Funktionsgruppe enthielten. Die *I*-Werte, die in Tabelle IV übersichtlich angeführt sind, wurden mit einer maximalen Abweichung von  $\pm 1$  *I*-Einheiten ermittelt und errechnet. Die gefundenen Unterschiede in den *I*-Werten sind verhältnismässig sehr klein und variieren im Umfang von einigen *I*-Einheiten.

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die gaschromatographische Trennung von Vielkomponentenmischung der Alkylphenole C<sub>7</sub>–C<sub>12</sub> auf der metallischen Kapillarsäule verfolgt.

Die effektive Oberfläche der Kapillarsäule wurde mit stationären Trennflüssigkeit Tri(2,4-xylenyl)phosphat (TXP) impregniert. Zur Inhibition und Unterdrückung des "tailing" wurde die Phosphorsäure als "tailing-reducer" angewandt. Zum Vergleich der Trennung auf einer gepackten Säule und auf der TXP-gefüllten Kapillare wurde die gaschromatographische Trennung der einwertigen C<sub>6</sub>–C<sub>8</sub> Phenole studiert und ausgewertet. Die Packung der gepackten Trennsäule bestand aus Chromaton N AW-HMDS. Auf der Kapillarsäule aus legiertem Stahl wurden die Elutionsangaben (Kováts-Retentionsindizes *I*, *R<sub>t, rel.</sub>*) von 58 Alkylphenolen C<sub>6</sub>–C<sub>12</sub> festgestellt.

Der Bereich der angewandten Arbeitsbedingungen erlaubte einen Vergleich in breitem Intervall zu ziehen, in dem die Abhängigkeit von  $\log R_{t, rel.} = f(1/T)$  und *I*<sub>125°</sub> und *I*<sub>150°</sub> für alle studierten Phenole bestimmt wurde. Diese festgestellte Funktionen spielen eine bedeutende Rolle bei der praktischen gaschromatographischen Trennung und Analyse der Phenolfraktionen des Teeres und anderer Phenomischungen.

## LITERATUR

- 1 J. Hrivňák und J. Macák, *Anal. Chem.*, 43 (1971) 1039.
- 2 P. Trinler, *Chem. Rundsch.*, 13 (1960) 427.
- 3 J. Kolšek und M. Matičič, *J. Chromatogr.*, 13 (1963) 305.
- 4 R. W. Freedman und G. O. Charlier, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1880.
- 5 J. R. L. Smith, R. Q. Norman und G. K. Rada, *J. Gas Chromatogr.*, (1964) 116.
- 6 E. R. Adlard und G. W. Roberts, *J. Inst. Petrol.*, 51 (1965) 376.
- 7 J. Martinez, J. Zuilaica und G. Guiochon, *J. Polymer Sci.*, 4 (1966) 567.
- 8 K. Oedvin, *Medd. Norsk Farm. Selsk.* 29 No. 6 (1967) 65; *C.A.*, 68 (1967) 53306q.
- 9 G. Landault und G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 39 (1967) 713.
- 10 K. Dietzsch, *Chem. Tech. (Leipzig)*, 19 (1967) 3.
- 11 N. A. Kudrjavceva, *Gazz. Chromatogr.*, 10 (1969) 1116; *C.A.*, 75 (1971) 5386p.
- 12 J. Fryčka und E. Zbránská, *Sb. VÚKCH, Val. Meziříčí*, (1970) 149.
- 13 V. T. Broocks, *Chem. Ind. (London)*, (1959) 1317.
- 14 J. Hrivňák und J. Macák, *X. Ostravské Chem. Kollok.*, 13.–16. Oktober 1970.
- 15 J. S. Fitzgerald, *Aust. J. Appl. Sci.*, 10 (1959) 169.
- 16 J. W. Boyden und D. A. Brown, *Z. Anal. Chem.*, 254 (1971) 32.
- 17 J. Macák und J. Malecha, *Chem. Listy*, 67 (1973) 867.