

固体燃料热加工產品中酚類、 有机鹽基物及瀝青質之分析

A. M. 庫寧等

7-129

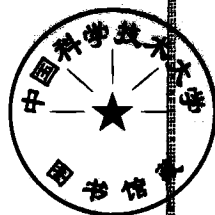
科学出版社

固体燃料熱加工產品中酚類、 有机鹽基物及瀝青質之分析

(选譯自全苏人造液体燃料及气体
科学研究所彙报第四、五集)

A. M. 庫寧等著

韓長寧譯
王 淇



科 学 出 版 社

1956年10月

А. М. КУНИН И ДР.
СТАТЬИ ОТ ТРУДОВ ВНИИ
ВЫП. IV и V
ГОСОПТЕХИЗДАТ
1952 и 1953

內 容 介 紹

这本小册子里的三篇文章是分别从 Труды ВНИИ вып. IV 及 вып. V 选译的。其中定酚的一篇,原著者採用折射率法來測定焦油、焦油制品及焦油廢水中酚类之含量,指出过去測定焦油中酚类含量之重量法及測定焦油水中多元酚类之溴化法誤差均很大,尤其后者所得之結果或則过高,或則过低;用折射率法时,不僅操作簡易同时可測出酚类实际含量之 97% 以上。有机鹽基物的一篇,也是採用折射率法測定的,准确度亦很高。“瀝青質測定方法之探討”一文,是關於瀝青質測定方法的第二篇報告(第一篇報告未选譯)。原著者根据元素分析及分子量測定,認為应把固体燃料加工所得液体產品中溶於苯、不溶於石油醚及乙醇之物質作为“瀝青質”。並提出为評價固体燃料加工所得之液体產品以为進一步加工之依据时,应同时測定“炭青質”(苯不溶物)、“石油醚不溶物”及“瀝青質”三种物質,並指出用折射率法測定瀝青質之可能。

固体燃料熱加工產品中酚類、
有机鹽基物及瀝青質之分析

原著者	A. M. 庫 寧 等
翻譯者	韓 長 寧 等
出版者	科 学 出 版 社
北京朝陽門大街17号 北京市書刊出版業營業許可證出字第061号	
印刷者	北 京 新 華 印 刷 廠
總經售	新 華 書 店

1956 年 10 月第 一 版	書号: 0556 印張: 1 ¹³ /16
1956 年 10 月第一次印刷	開本: 850×1168 1/32
(京)0001—3,633	字數: 45,000

定價:(10) 0.34元

目 錄

燃料熱加工產品中酚類的折射率測定法.....	
.....A.M.庫寧 A.H.美尔尼可娃 T.C.拉古特金娜(1)	
折射率法測定煤焦油中的有机鹽基物.....	
.....A.M.庫寧 A.H.美尔尼可娃(25)	
瀝青質測定方法之探討(報告二).....	
.....M.B.莫罗卓娃 Я. И. 希新(41)	

燃料熱加工產品中酚類的折射率測定法

A.M. 庫寧 A.H. 美爾尼可娃

T.C. 拉古特金娜

緒 言

在低溫煤焦油中的酚類，多半是依照重量法來測定。這個方法費時而且麻煩，一個試樣的分析時間約及兩天。當測定克利奧林(креолин)型製品中的酚類時，則困難更大。因為，在這種情況下，酚類所處的混合物中，不僅含有碳氫化合物及吡啶系鹽基物，而且也含有由高分子脂肪酸、環烷磺酸及松香酸的鈉鹽按着不同比例組合而成的乳化體。

目前測定克利奧林中酚類所採用的方法，是從被水稀釋了的克利奧林中，用乙醚來提取其中的酚類，然後再用苛性鈉處理醚的提出物，這個方法不能得出任何可靠的結果。在燃料熱加工所得到的焦油水中，測定其中多元酚類的方法的製訂，同樣地具有很大的意義；目前所採用的，用蒸汽蒸出焦油水中的揮發性成分之後，以溴化法測定殘留物中多元酚類的方法，只能得出相對的數值，絲毫不能表示多元酚類在焦油水中的實際含量。

根據以上所述，作者在全蘇人造液體燃料及氣體研究所研究了測定含酚製品以及來自燃料熱加工的水中的酚類的折射率法。

任何物質在溶劑中（溶劑不與被溶解的物質起反應時），其溶液的折射率，是由溶質的折射率與溶劑的折射率加成地組合而成，可依下式算出：

$$\frac{X \cdot n_1}{100} + \frac{(100 - X) n_2}{100} = n_p,$$

其中 n_1 ——溶質的折射率；

n_2 ——溶剂的折射率；

n_p ——溶液的折射率；

X ——溶質在溶液中的百分含量。

$\frac{X \cdot n_1}{100}$ 及 $\frac{(100 - X) n_2}{100}$ 称为分折射率。

在溶質与溶剂相互作用的情况下，溶液的折射率的加成性質，往往就被破坏了。

酚類及其同系物在鹼液中溶解時，得出鹽類化合物——酚鹽。在这种情况下，加成性似乎是不应有的。然而，C. C. 斯特列尔考夫 (Стрелков) 的試驗却得出了这样的結論，即酚類在鹼液中，其溶液的折射率，接近於由酚及鹼液的分折射率相加之和。同時，無論溶液內含有相当大的游离鹼量或含有相当大的游离酚量，这个結論都是正確的。

作者所得到的結果，是基於酚類在鹼溶液中，具有很大程度的自由；這一點已为酚類的鹼溶液的下列这些性質所証实：

- 1) 中性酚鹽溶液可再与酚類相結合；
- 2) 用中性溶剂从酚鹽中提取酚類的可能性；
- 3) 用活性炭从酚鹽中完全地吸收酚類。

根据所獲得的事实，作者作出了關於採用折射率法測定鹼液中之酚類含量的可能性的結論。

实 驗 部 分

一. 低温煤焦油中酚類總含量之測定

在鹼液中測定酚類總含量的可能性是由於：1) 不同的酚類在鹼液中具有相近的折射率及 2) 酚類鹼溶液的折射率的增加与酚類在溶液中的濃度成比例。

为了測定各种酚之鹼溶液的折射率，曾準備了苯酚、隣-甲酚、間-对-甲酚餾分、間-苯二酚、隣-苯三酚以及从柔林 (журин) 低温煤焦油煤油中分出的酚類的溶液 (表 1)。在所有試驗中，每 10 毫升

表 1. 酚類鹼溶液之折射率(n_D^{20})

溶 液	試 样 重 量 (克)	15% KOH 溶液量	折 射 率 n_D^{20}
苯酚	1.000	10.0	1.3766
隣-甲酚	1.000	10.0	1.3770
間-對-甲酚餾分	1.000	10.0	1.3762
間-苯二酚	1.000	10.0	1.3770
隣-苯三酚	1.000	10.0	1.3770
酚類 (从柔林低溫煤焦 油煤油分中分出)	1.000	10.0	1.3767

15% KOH 溶液皆溶有 1 克酚。

从所整理的數據看出, 当各种酚在鹼液中之濃度相同時, 其鹼溶液的折射率之間的差別是很小的。故可利用苯酚、其他單純的酚類、或是精製後的低溫煤焦油中的酚類, 來作出在鹼液內酚類之折射率与其濃度的關係表。为此, 我們採用了間-對-甲酚餾分。它在鹼液中的濃度与其折射率的關係列於表 2 中。

15% 的苛性鉀溶液的用量皆为 10 毫升。間-對-甲酚餾分的用量, 从 0.05 到 1.67 克範圍之內, 共計獲得 50 個數值。

折射率的數值与測定時的溫度有關。实际上, 測定很難經常精確地保持在 20°C , 故考察了折射率与溫度的關係。为此, 配製了隣-甲酚的鹼溶液 (0.5 克及 1 克在 10 毫升 15% 的 KOH 中) 与柔林酚類的鹼溶液 (同濃度), 在 5°C 到 35°C 之間測定其折射率。

根据實驗數據得出了下面的公式:

$$n_D^{20} = n_D^t + 0.00011(t - 20), \quad (1)$$

式中 n_D^{20} —— 20°C 時酚鹽的折射率;

n_D^t —— 溫度 t 時酚鹽的折射率。

为了確定在低溫煤焦油中, 折射法測定酚類的精確程度, 曾利用

表 2. 按照酚類的折射率測定低溫煤焦油中酚類的重量

所取試樣 中酚類的 重 量 (克)	折射率 n_D^{20}	所取試樣 中酚類的 重 量 (克)	折射率 n_D^{20}	所取試樣 中酚類的 重 量 (克)	折射率 n_D^{20}	所取試樣 中酚類的 重 量 (克)	折射率 n_D^{20}
0.0000	1.3585	0.6514	1.3700			1.3702	1.3813
0.0493	1.3595	0.7010	1.3708	1.0718	1.3769	1.4016	1.3818
0.0996	1.3602	0.7517	1.3717	1.1008	1.3773	1.4190	1.3822
0.1490	1.3611	0.8004	1.3722	1.1187	1.3777	1.4500	1.3828
0.1998	1.3620	0.8497	1.3730	1.1523	1.3780	1.4382	1.3831
0.2530	1.3630	0.8720	1.3735	1.1689	1.3783	1.4994	1.3837
0.3009	1.3640	0.9012	1.3740	1.1998	1.3787	1.5222	1.3841
0.3516	1.3647	0.9216	1.3746	1.2186	1.3791	1.5485	1.3846
0.3993	1.3655	0.9502	1.3752	1.2497	1.3795	1.5694	1.3850
0.4531	1.3662	0.9714	1.3754	1.2700	1.3799	1.6018	1.3855
0.5000	1.3672	1.0011	1.3758	1.2996	1.3804	1.6222	1.3857
0.5527	1.3680	1.0216	1.3761	1.3203	1.3806	1.6510	1.3863
0.6007	1.3691	1.0523	1.3765	1.3500	1.3809	1.6712	1.3865

表 2 分析了人工配成的酚類與無酚部分的混合物。為此，將柔林低溫煤焦油煤油餾分中的酚類，經精製及減壓蒸餾後，按不同比例加到無酚的部分中。這麼一來 就配成了具有一定酚類含量的混合物。

1. 煤油餾分的酚類，精製（用苯提取酚鹽）並經減壓蒸餾（50 毫米汞柱）後，具备了以下的性質：

比重 d_4^{20} 1.0371
 水分含量 無
 中性油含量，% 4.3

餾 分 組 成

t°	200	210	220	230	240	250	260	270
餾出容積 %	初餾	14.7	50.8	69.5	81.5	87.5	92	96

2. 無酚的煤油餾分在進行常壓蒸餾之後性質如下:

比重 d_4^{20}	0.8986
酚類含量.....	無
水分含量.....	無
有機鹽基物含量, %.....	4.52

餾 分 組 成

t°	225	230	240	250	260	270	280	290	300
餾出容積 %	初餾	1.0	4.0	20.0	44.0	68.0	85.3	94.0	98.5

試驗依下面方式進行: 酚類依一定比例與無酚餾分混合. 中性油在酚類中的含量為 4.3%. 一般地取混合物 2.5 克~4 克溶於 30~40 毫升的苯中, 過濾, 定量地將濾液移入分液漏斗內, 同時用吸管準確地加入 10 毫升 14~15% 的苛性鉀溶液(折射率 $n_D^{20} = 1.3585$). 仔細地振蕩俟酚鹽分層之後, 取幾滴酚鹽放在折射計的稜鏡上, 在反射光線中測定其折射率(n_D^{20}) (因為在透射光線中測定時, 由於試料不夠透明, 會引起很大的困難). 按照折射率的數值, 利用表 2, 查出酚類的量(克), 然後再將其對原試樣進行換算(表 3).

用鹼處理苯溶液而得到酚鹽時, 可能帶下來一部分碳氫化物. 為了防止它的影響, 曾用苯再提取酚鹽, 以除去所帶下來的油分. 然而再用苯提取酚鹽是不必要的, 因為酚鹽的折射率在用苯提取的前後, 實際上是一致的.

在酚類-碳氫化物混合物中, 酚類的含量是 23.5~40%. 所有試驗中, 得到的酚類量與實際含量極其符合. 絕對偏差不超過 0.5%, 僅在一個試驗中為 0.94%; 平均絕對偏差為 0.33%. 除 13 號試驗之外, 相對偏差不超過 2%, 平均則為 1.06%.

為了比較折射率法與一般所用的重量法測定酚類的準確度, 曾用折射率法及重量法, 平行地分析了酚類-碳氫化物的混合物(表 4).

表 3. 酚類-碳氢化合物混合物中酚類之折射率法測定

試驗 編號	酚類 重 (克)	無酚部分 的 重 (克)	混 合 物 的 重 量 (克)	酚類在混 合物中的 計算含量 %	用 折 射 率 法 測 出 的			絕對偏差 %	相對偏差 %	測出的酚類 對它在混合 物中的含量 %
					酚 類 折 射 率 n_D^{20}	酚 類 (克)	混 合 物 中 的 酚 類 %			
1	1.0449	1.5551	2.6100	40.03	1.3764	1.0446	40.02	-0.01	-0.02	99.98
2	1.0208	1.5292	2.5500	40.03	1.3762	1.0293	40.36	+0.33	+0.82	100.82
3	1.0278	1.5398	2.5676	40.03	1.3760	1.0148	39.52	-0.48	-1.20	98.80
4	1.0054	1.5063	2.5117	40.03	1.3758	1.0011	39.86	-0.17	-0.42	99.58
5	0.7532	2.2698	3.0230	24.90	1.3716	0.7458	24.67	-0.23	-0.92	99.08
6	0.7227	2.3487	3.0714	23.53	1.3714	0.7346	23.92	+0.39	-1.66	101.66
7	0.9838	3.0324	4.0162	24.50	1.3757	0.9936	24.74	+0.24	+0.98	100.98
8	0.7115	2.3121	3.0236	23.53	1.3712	0.7234	23.92	+0.39	+1.66	101.66
9	0.9786	3.0164	3.9950	24.50	1.3754	0.9714	24.32	-0.18	-0.73	99.27
10	0.9469	2.1309	3.0778	30.77	1.3748	0.9312	30.26	-0.51	-1.66	98.34
11	1.0166	2.2876	3.3042	30.77	1.3760	1.0148	30.71	-0.07	-0.23	99.77
12	1.0737	2.7492	3.8229	28.09	1.3765	1.0523	27.53	-0.56	-1.99	98.01
13	1.0200	2.6118	3.6318	28.09	1.3756	0.9862	27.15	-0.94	-3.35	96.65
14	0.8895	2.6973	3.5868	24.80	1.3736	0.8780	24.48	-0.32	-1.29	98.71
15	0.8415	2.5519	3.3934	24.80	1.3726	0.8252	24.32	-0.48	-1.93	98.07
16	0.9856	—	—	—	1.3755	0.9788	—	-0.068克*	-0.007	99.31
17	0.9952	—	—	—	1.3755	0.9788	—	-0.0164克	-0.018	98.36

* 此處原書印錯, 應更正為 0.0068——譯者註。

表 4. 重量法及折射率法測定酚類的準確度的比較

試 樣	酚類在混 合物中的 实际重量 %	用折射率 法測出的 酚類重量 %	用重量法 測出的酚 類重量 %	絕 对 偏 差 %		相 对 偏 差 %	
				折射率法	重量法	折射率法	重量法
酚類与無酚部分 的混合物	30.77	30.26	27.00	-0.51	-3.26	-1.66	-10.60
同 上	30.77	30.71	27.00	-0.06	-3.26	-0.19	-10.60
同 上	24.8	24.48	22.83	-0.32	-1.97	-1.29	-7.95
同 上	24.8	24.32	22.83	-0.48	-1.97	-1.93	-7.95
同 上	22.85	22.40	21.30	-0.45	-1.55	-1.97	-6.75

从試驗的数据看出,折射率法較之重量法準確得多:当混合物中酚類的含量为 22.8~30.8%, 绝对偏差在折射率法为 0.06~0.51%, 而重量法則为 1.55~3.26%; 相对偏差相应地为 0.19~1.97% 及 6.75~10.6%.

因此,依重量法僅測出酚類实际含量的 90~93%. 为了找出重量法測定結果降低的原因,曾經將分析过程中所得到的硫酸鹽水溶液進行溴化. 試驗指出,随着硫酸鹽水溶液而損失的酚類,佔試樣中酚類總含量的 4~6%. 在重量法中,酚類於真空乾燥器中長期的乾燥,亦是其損失的另一原因. 根据所得到的事实,提出下面的測定低温煤焦油中的酚類的折射率法.

称取無水試樣 (其量決定於酚類在試樣中的估計量), 按下列份量用分析天平準確地称取至 0.0001 克.

預測的酚類含量, %	分析時取之試樣量(克)
30~40	3~4
20~30	4~5
15~20	5~7
10~15	7~10
5~10	10~15
3~5	15~25

將試樣溶於苯中，苯之用量連同以後清洗用之苯，總共不超过 60 毫升。此溶液經濾紙濾入 100 毫升的燒瓶中；用苯清洗燒杯及濾紙，清洗液一併濾入同一燒瓶內。然後，再把燒瓶中的溶液移入乾的 150 毫升的分液漏斗中，用吸管或是滴管準確地加入 10 毫升 15% 的苛性鉀溶液（折射率 $n_D^{20} = 1.3585$ ），並用力振盪約 5 分鐘。當靜置 15~20 分鐘，酚鹽層从苯溶液分開之後（到分層清晰為止），滴下少量的酚鹽洗滌分液漏斗的活塞，此後，取幾滴酚鹽放於折射計的稜鏡上，在反射光中測定其折射率。若折射率不是在 20°C 而是在其他任何溫度(t)時測定，則必須以下式校正之

$$n_D^{20} = n_D^t + 0.00011(t - 20),$$

式中 n_D^{20} —— 溫度在 20°C 時酚鹽的折射率；

n_D^t —— 溫度在 t 時酚鹽的折射率。

重新調節折射計，先後測定折射率 5 次並取其平均值。依折射率(n_D^{20})的大小，应用表 2，直接地或用內插法找出酚類的克數，再將其對所取試樣進行換算。計算按下式進行

$$x = \frac{100 \times a}{b},$$

式中 x —— 所分析的試料中酚類之重量百分數；

a —— 与酚鹽折射率相应的酚類的量(克)；

b —— 分析時所取試樣量(克)。

用折射率法測定低溫煤焦油中酚類的結果的計算实例：

試樣(克)	3.860
酚類鹼溶液的折射率 n_D^{20}	1.3783

依表 2 找出与这个折射率相应的酚量为 1.1689 克：

$$x = \frac{1.1689 \times 100}{3.860} = 30.4\%.$$

二．克利奧林型製品中酚類總含量之測定

在克利奧林製品中，酚類所处的混合物中，不僅含有碳氫化物及

吡啶系鹽基物，而且也含有由高分子脂肪酸、環烷磺酸以及松香酸等的鹽類所構成的乳化體。克利奧林製品的組成這樣複雜，致在定量地測定其中酚類時相當困難。目前測定克利奧林中酚類所採用的方法，是用乙醚來提取克利奧林；至於酚類的量，則按鹼液與醚提出物振盪時鹼液體積的增加來判斷。這種測定方法所得的結果，對克利奧林製品中酚類的計算含量之相對偏差能達 50%，因此根本不能應用於生產部門的檢驗。

測定克利奧林中的酚類，我們是先用蒸餾的方法，把酚類-碳氫化物的成分與脂肪酸、環烷磺酸及松香酸等的鹽類分開，然後用折射率法測定餾出物中的酚類。

克利奧林的分析試樣是在低溫煤焦油的基礎上製備的。其中煤焦油 55~63%，乳化體 37~45%。採用工業肥皂、皂化的松香以及中性黑色接觸物（環烷磺酸的鈉鹽）來作成這樣的乳化體。

為了把酚類-碳氫化物與乳化體分開，取 50~70 克克利奧林試樣，在 150 毫升 Вюрц 燒瓶中進行蒸餾，直到蒸乾為止；終了溫度為 290~310°C。仔細地將餾出物與水分離，並稱其量，再將餾出物（約 15~20 克），用灼燒過的硫酸鈉乾燥兩小時，除去其中微量水分。此後，濾去硫酸鈉，取 3~4 克試樣，在分析天平上準確地稱至 0.0001 克，並用折射率法測定其中酚類。測定過程與上述煤焦油試樣相同。

試驗指出，當蒸餾克利奧林時，酚類不能完全蒸出。因此，在計算時，應該加入一個估計到酚類未完全蒸出的修正係數。這個係數變動在 1.08~1.18 之間，18 次測定平均值 $K_{\text{平均}} = 1.13$ 。在表 5 中克利奧林的分析結果，就是用這個係數計算的。

在所分析的試樣中，酚類為 20.7~29.8% 時，絕對偏差最大為 1.4%，平均 0.55%。相對偏差為 0.4~4.7%，其平均則為 2.28%。

根據所獲得的事實，提出了下面測定克利奧林製品中酚類的方法。

取克利奧林試樣 50~70 克，放入 100 毫升的 Вюрц 燒瓶中，慢慢加熱，起初先加熱瓶之上部以蒸去水分；然後，漸漸升高溫度，從克利

表 5. 克利奧林製品分析的結果

試驗編號	酚類在克利奧林 中的計算重量 %	用折射率在克 利奧林中測出 酚類的重量 %	絕對偏差 %	相對偏差 %
1	20.70	19.80	-0.90	-4.34
2	20.35	21.00	+0.65	+3.19
3	20.70	20.90	+0.20	+0.96
4	20.70	19.60	-1.10	-5.3
5	20.70	20.30	-0.40	-1.92
6	20.70	20.50	-0.20	-0.96
7	20.70	20.20	-0.50	-2.42
8	22.87	22.87	—	—
9	22.87	23.20	+0.33	+1.44
10	22.87	23.40	+0.53	+2.31
11	22.87	23.50	+0.63	+2.75
12	22.87	22.40	-0.47	-2.06
13	24.07	24.30	+0.23	+0.96
14	29.79	29.79	—	—
15	29.79	30.60	+0.81	+2.72
16	29.79	31.20	+1.41	+4.73
17	27.31	27.20	-0.11	-0.40
18	29.79	31.15	+1.36	+4.56
			平均0.55	平均2.28

奧林中蒸出酚類-碳氫化物成分。用100毫升的分液漏斗作為接受器。蒸餾結束時，應慢些加熱，以免殘渣濺出。直到蒸乾為止，通常此時的溫度為290~310°C。把得到的餾出物仔細地與水分離，並稱其量準確到0.01克。然後，取餾出物10~15克，用灼燒過的硫酸鈉乾燥兩小時以除去微量水分，濾掉硫酸鈉，濾液濾入小燒瓶中。按照前面所做出的方法，測定酚類的含量。

依下式計算分析結果：

$$y = \frac{1.13 \times c \times x}{g},$$

式中 y ——酚類在克利奧林中的重量, %;
 g ——克利奧林試樣量;
 c ——當克利奧林蒸餾時, 所得到的無水餾出物的總量(克);
 x ——餾出物中酚類的重量, %;

$$x = \frac{100 \times a}{b},$$

式中 a ——與酚鹽折射率 n_D^{20} 相應的酚類的量(克)(依表 2 決定);
 b ——折射率法測定酚類時, 所取之試樣量(克)。

舉一個用折射率法在克利奧林中測定酚類的計算實例於下:

克利奧林試樣量 g (克)	50.5
餾出的無水部分 c (克)	28.5
折射率法測定酚類時所取之試樣量 b (克)	3.1
酚鹽的折射率 n_D^{20}	1.3780

依照表 2, 查出這個折射率相當於 1.1523 克的酚類:

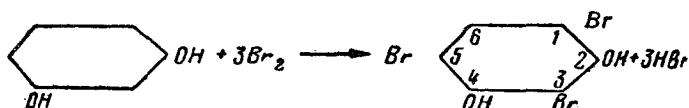
$$x = \frac{100 \times a}{b} = \frac{100 \times 1.1523}{3.1} = 37.2\%;$$

$$y = \frac{1.13 \times c \times x}{g} = \frac{1.13 \times 28.5 \times 37.2}{50.5} = 23.8\%.$$

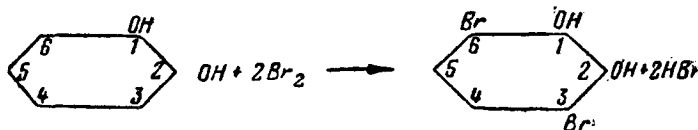
三. 低溫乾餾工廠廢水中多元酚類之測定

燃料熱加工工廠的廢水的重要性質是它含有多元酚類。現有的測定焦油水中不隨水蒸汽而揮發之酚類含量的方法, 係將焦油水中含氮鹼性物、硫化物、揮發性的羧酸及一元酚類蒸出之後, 再將殘留物溴化而測定。這個方法僅可看做是相對的; 其所以不準確, 是由於廢水中存在着與溴作用而並非酚類的物質, 且並非所有的多元酚類都能定量地溴化。鹵素原子(或是其他替代的基)進入芳香核的位置, 決定於在核中已有的替代物。羥基強有力地定位別的替代物於隣位及對位。這麼一來, 就可以預想到, 多元酚類中, 僅僅其羥基為間位的那一種可以定量地被溴化, 因為只有在這種情況下, 三個溴原子才可以定位於已有羥基的隣位及對位。間苯二酚就是這種酚類,

它定量地被溴化为三溴基間苯二酚：



隣苯二酚具有隣位的羟基。如果考慮到其臨近羟基的影响，那麼隣苯二酚的溴化，从理論上可以証实，僅僅有兩個溴原子進入 3, 6 的位置：



氫醌具有对位的羟基；与溴之化合在理論上是不可能的。隣苯三酚的溴化同样地不能得出任何定量的結果。

上述的一些事实指出，若按着現有的方法，測定在燃料熱加工工廠中廢水內多元酚類，得不出与其实際含量相符合的結果。因此，能够測定多元酚類实际含量的方法的研究，就成为很迫切的任务。

來自燃料熱加工的廢水，除了含有多元酚類外，尚含有一元酚類、羧酸及鹼性含氮物。煤及泥煤的焦油水中，这些成分的含量，通常变动在下面的範圍內(克/升)：

随蒸汽揮發的酚类	2.5 ~ 6.0
不随蒸汽揮發的酚类	2.5 ~ 5.0
羧酸 (換算为 CH_3COOH)	4.0 ~ 12.0
鹼性含氮物 (換算为 NH_3)	4.0 ~ 7.0

这些化合物，可以粗略的分为兩類：即隨水蒸汽揮發的及不揮發的。一元酚類、鹼性含氮物及五碳以下的羧酸屬於第一類。

多元酚類及五碳以上的脂肪酸類，屬於不隨水蒸汽揮發的那一類。这些脂肪酸不溶於水，但能够溶於含在廢水中的其他成分中(例如酚類)，同時也可以作为溶解的銨鹽而存在於廢水中。

为了找到从水溶液中提取多元酚類的最好条件，曾用單純化合

物配成的已知混合物作試驗。僅當所用之溶劑分子中含有處於羟基、羰基或醚基中的氧原子時，多元酚類才能從水溶液中提出得較完全，我們以後作試驗就採用乙醚，試驗依下面的方法進行。

製備含有間苯酚、磷苯二酚、磷苯三酚及氫醌各 10 克的溶液各 1 升。分別取這些多元酚類溶液 50 毫升（水溶液或是用硫酸鈉或氯化銨飽和了的鹽溶液），放入分液漏斗中並加入一定量的乙醚，激烈振盪 2~3 分鐘。

分層之後，將乙醚溶液分出並用新的乙醚重複提取幾次。總的醚提出物，在分液漏斗內，用 5 毫升具有一定折射率 ($n_D^{20}=1.3585$) 的苛性鉀處理。分層後，測定酚鹽的折射率，依照後述“分析方法”部分中的表 11，查出與此折射率相應的酚類的重量。這個表是在這樣的實驗基礎上作成：準確地稱取間苯二酚試樣，從 0.1990 到 1.000 克。每個試樣用折射率 $n_D^{20}=1.3585$ 的苛性鉀 5 毫升處理，然後測定所得到的酚鹽的折射率。用這種方法就得到了酚鹽折射率的數值與酚鹽中酚類濃度之間的關係。

表 11 可以供測定所有多元酚類的總重量之用，因為，各種多元酚類酚鹽的折射率，實際上是一致的。差異僅在試驗的誤差範圍以內（表 6）。

從水溶液中，提取多元酚類的結果，述於表 7 中。

表 6. 一些多元酚類鹼溶液的折射率

試 樣	試 樣 重 (克)	苛性鉀溶液的量 (毫升)	酚鹽的折射率 n_D^{20}
苛性鉀溶液	—	—	1.3585
磷苯二酚	0.5000	5.0	1.3772
氫醌	0.5000	5.0	1.3772
磷苯三酚	0.5000	5.0	1.3770
間苯二酚	0.5000	5.0	1.3770
磷苯二酚	1.0000	5.0	1.3930
氫醌	1.0000	5.0	1.3930
磷苯三酚	1.0000	5.0	1.3932
間苯二酚	1.0000	5.0	1.3928