

1-4 Chromatografische Trennung und Identifizierung eines Gemisches aus aromatischen Nitroverbindungen

Arbeitstechniken und Methoden: Standardmethoden, Säulenchromatografie

Geräte: Standardgeräte, Chromatografiesäule (ca. 30 x 3 cm)

Chemikalien:

Gemisch aromatischer Nitroverbindungen (0,9 g)

Kieselgel für die Säulenchromatografie (0,05-0,2 mm) (80 g) Toluol (1 l), Ethanol, Seesand

Warnhinweise:

Das Substanzgemisch enthält giftige und gesundheitsschädliche Komponenten. Die Substanzen sind auch durch die Haut resorbierbar und reizen die Haut. **Latex-Einmalhandschuhe schützen nicht ausreichend, da sie von den Substanzen schnell durchdrungen werden!** Verwenden Sie Haushaltshandschuhe, die wegen der dickeren Wandstärke einen besseren Schutz bieten. Arbeiten Sie unter einem gut ziehenden Abzug und vermeiden Sie jeglichen Hautkontakt mit den Substanzen. Da alle Komponenten farbig sind, kann eine Kontamination sehr leicht erkannt werden. Achten Sie darauf, Dämpfe bzw. Stäube der Substanzen nicht einzuzatmen!

Bezüglich der Gefährdung durch eingeatmete Kieselgelstäube herrscht derzeit eine gewisse Hysterie, offensichtlich, weil „vorsichtshalber“ alle Silikatstäube bezüglich ihrer Gefährdung in einen Topf geworfen werden. Kieselgel ist aber nach augenblickliche Kenntnisstand kein Gefahrstoff im Sinne der Gefahrstoffverordnung. Insbesondere sind Befürchtungen, die Stäube seien krebserzeugend, ganz offensichtlich unbegründet. Anders z.B. beim Einatmen von „Kieselgur“, also Siliziumdioxidschalen fossiler Kieselalgen. Hier wird eine Gefahr von Gesundheitsschäden bei lang andauernder Exposition gesehen. Damit haben Sie es hier aber nicht zu tun. Unabhängig davon sollten Sie dennoch das Einatmen des leicht staubenden Kieselgels vermeiden. Führen Sie dazu alle Ab- und Umfüllvorgänge im Abzug durch. Beachten Sie, dass verbrauchtes Kieselgel mit adsorbierten Stoffen belastet ist, was das Gefährdungspotential beim Einatmen vergrößern kann.

Ausführung:

Hinweise:

- Chromatographische Reinigungsmethoden sind eine der wichtigsten Aufarbeitungsmethoden in der Organischen Chemie. Deshalb gibt es viele, die diesen Versuch durchführen sollen. Die dem Praktikum zur Verfügung stehenden Chromatografiesäulen reichen aus, wenn Sie den Versuch nicht unbedingt alle auf einmal machen wollen, sondern sich die Arbeit über das Semester hinweg aufteilen. Sprechen Sie sich untereinander ab! Absolvieren zeitgleich Praktikanten das OC-Praktikum 2? Obacht! Auch die haben **ALLE (!)** einen Chromatographieversuch! Sie sind nett zu Ihren Kollegen, wenn Sie die Chromatografiesäule nach Gebrauch sogleich reinigen und Nachfogern zur Verfügung stellen und sie also nicht irgendwo in der Ecke vergammeln lassen.
- Für die Durchführung der Chromatographie (Füllen der Säule, Auftragen der Substanz, Erkennen der Fraktionen, Reinigung der Säule nach Abschluss der Arbeiten) gibt es eine eigene Anleitung¹.

¹ http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/ressourcen/laborpraxis/laborpraxis_handouts/saeule.pdf

- Richten Sie es so ein, dass Sie die Chromatografie **an einem langen Praktikumstag** morgens beginnen und möglichst an einem Arbeitstag zu Ende führen (*warum?*). Sehr geschickt ist es, die Säule einen Tag zuvor zu packen, damit Ihnen der gesamte Tag für die Chromatografie zur Verfügung steht. Werden Sie nicht leichtfertig, wenn Ihr Nachbar das auch schneller geschafft hat! Wie schnell **Ihre** Säule läuft, sehen Sie erst dann, wenn sie läuft - und das kann sehr unterschiedlich sein! Jammern Sie keine Assistenten an, dass Sie nicht fertig werden, wenn Sie erst nach 12:00 angefangen haben!
- Wenn die Säule sehr langsam läuft, kann es zweckmäßig sein, einen kleinen Druck anzulegen. Wenn Sie dies in Erwägung ziehen, müssen die Schliffverbindungen in besonderer Weise gesichert werden. Verfahren Sie nach der genannten Anleitung und nur nach Rücksprache mit Ihrem Assistenten!²

In die Trennsäule werden gemäß der genannten Anleitung ca. 80 g Kieselgel³ mit Toluol luftblasenfrei eingeschlämmt. Das Substanzgemisch (0,9 g) wird in Toluol (ca 30-35 ml) gelöst. Sie dürfen zum Auflösen im Wasserbad erwärmen, allerdings soll die Lösung vor dem Auftragen auf die Säule wieder auf Raumtemperatur abgekühlt sein. Es ist normal, dass etwas **dunkelbrauner** Rückstand verbleibt⁴. Die Lösung wird genau entsprechend der Anleitung auf die Trennsäule aufgetragen. Chromatografieren Sie mit einer Fließgeschwindigkeit von 50-60 Tropfen/min! Die sich ausbildenden Fraktionen werden getrennt aufgefangen⁵. Sehr langsam oder gar nicht laufende Fraktionen können durch Wechsel des Laufmittels (Toluol/Ethanol 50:1; 25:1) eluiert werden⁶. Wählen Sie nicht vorschnell zu hohe Ethanolgehalte (*warum?*)⁷!

Engen Sie die erhaltenen Lösungen im Vakuum am Rotationsverdampfer ein! Rechnen Sie damit, dass Sie jeweils nur sehr kleine Mengen erhalten (*schließlich haben Sie insgesamt ja auch nur 0,9 g eingesetzt!*)! Überführen Sie deshalb die eingeeengten Lösungen in tarierte (*warum?*) 50-ml-Kolben (*nachspülen!*) und dampfen Sie erst dann bis zur Trockne ab! Notieren Sie im Laborjournal das Mengenverhältnis der Rohprodukte und kristallisieren Sie die erhaltenen Substanzen um! Benutzen Sie dazu für die erste Komponente Ethanol, für die weiteren Wasser als Lösungsmittel (*Vorsicht: Die Substanzen sind wasserdampfflüchtig! Was müssen Sie tun, wenn aus der wässrigen Lösung infolge zu hoher Verdünnung nichts ausfällt?*)! Verwenden Sie den ganz kleinen Büchnertrichter, um Ihre Substanz abzusaugen!

Wenn Sie den ganz kleinen Büchnertrichter auf die Saugflasche montieren, werden Sie beim Evakuieren erleben, dass der Trichter als Geschoss nach unten saust und in bester Kamikaze-Manier die Saugflasche zerschlägt. Verwenden Sie den Saugfinger anstelle der Saugflasche!

Die erhaltenen Substanzen werden im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet. Bestimmen Sie die Reinausbeute.

² Nein, nein, einfach doch zu spät anfangen und das mangelhafte Zeitmanagement durch die Verwendung einer Pumpe zu kompensieren, ist Pfusch: Wenn Sie die Lösung zu schnell durch die Säule schießen, trennt sie nicht richtig!

³ Nehmen Sie das als Richtwert! Wenn Sie eine sehr lange Säule erwischt haben, dann macht es keinen Sinn, diese nur halb zu befüllen, weil Sie auf eine solche Säule die Substanz nur sehr schwer auftragen können. Das Kieselgel sollte zum Schluss bis etwa 3 bis 5 cm unter dem oberen Schliff der Säule eingefüllt sein.

⁴ Die Substanzen werden teilweise durch Luftsauerstoff etwas angegriffen. Überlegen Sie selbst, welche der gemäß Frage 4 möglichen Substanzen hierfür anfällig sind! Dieser oxidative Verderb ist geringfügig und beeinträchtigt nicht den Erfolg des Versuchs. Es ist nicht einmal schädlich, wenn Sie diese Rückstände mit auf die Säule auftragen, weil sie dort auf dem Säulenkopf hängen bleiben. Wenn Sie gegen Ende der Chromatographie die Polarität des Laufmittels sehr unvorsichtig erhöhen, müssen Sie allerdings damit rechnen, dass sich diese Rückstände lösen und mit durch die Säule wandern.

⁵ Denken Sie daran, gemäß der Anleitung die Fraktionen mit einem Filzstift mit Zeitmarken zu versehen, um die Eluationsdauer abschätzen zu können.

⁶ So lange unten aus der Säule reines Toluol eluiert wird, können Sie dieses Lösemittel gleich wieder oben in die Säule geben. Sobald Mischungen eluiert werden, geht das nicht mehr, weil die Zusammensetzung nicht genau bekannt ist.

⁷ Es ist normalerweise am besten, die ersten beiden Fraktionen mit reinem Toluol zu eluieren und erst bei der dritten Fraktion das Laufmittel zu wechseln.

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Nennen Sie einige chromatografische Verfahren und ihren Einsatzbereich! (Eignung für analytische oder präparative Trennung, Trennprinzip, Trennleistung; in welchem Aggregatzustand müssen die zu trennenden Substanzen jeweils vorliegen?) Berücksichtigen Sie auch moderne Verfahren!
2. Wären Ihnen die Elutionsmittel nicht genannt, mit welcher chromatografischen Methode könnten Sie rasch die Eignung verschiedener Elutionsmittel überprüfen?
3. Was verstehen Sie unter der "elutropen Reihe" bzw. "Lösungsmittelreihe"? Erläutern Sie, warum dem Toluol im Verlauf der chromatografischen Trennung Ethanol beigemischt wird!
4. Das zu trennende Substanzgemisch besteht aus einigen der isomeren Nitrophenole bzw. Nitroaniline. Schätzen Sie die Polarität der 6 möglichen Substanzen und daraus deren Elutionsreihenfolge ab! (Berücksichtigen Sie induktive und mesomere Effekte. Beachten Sie, dass die mesomeren Effekte die induktiven im allgemeinen überwiegen! Machen Sie qualitative Skizzen der Dipolmomente und zeichnen Sie, wo erforderlich, die vektorielle Addition zum Gesamtdipolmoment ein!)

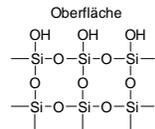
Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

5. Protokollieren Sie die Versuchsdurchführung und geben Sie die prozentuale Zusammensetzung des Substanzgemisches an! Identifizieren Sie die Komponenten durch physikalische Daten, Handversuche und/oder Spektren als eines der möglichen Nitrophenol- bzw. Nitroanilinisomere! Vergleichen Sie die erhaltene Elutionsreihenfolge mit Ihren Erwartungen in Frage 4!

Hinweise zu Aufgabe 4 und 5:

Gewöhnen Sie sich an, bei allem was Sie tun, so weit als möglich Voraussagen über das zu erwartende Ergebnis zu machen. So über den Daumen geschätzte Erwartungen können allerdings auch mal falsche Ergebnisse liefern, insbesondere wenn Sie nicht alle Phänomene bedacht haben.

Kieselgel hat - etwas vereinfacht - die nebenstehend abgebildete Struktur. Die an der Oberfläche befindlichen OH-Gruppen sind die polaren Bindungsstellen.



Nun mag es ja sein, dass für bestimmte Isomere der Abstand der OH-Gruppen gerade so günstig ist, dass diese an 2 OH-Gruppen gleichzeitig andocken können, was die Retention natürlich erhöht (Siehe Abbildung rechts). Wenn dieser Effekt die gleiche Selektivität hat, wie die Dipoleffekte, merken Sie davon nichts. Kompensiert er hingegen die Dipoleffekte, kann sich die Elutionsreihenfolge ändern. Diese geometriebedingten Wechselwirkungen können Sie nicht mal eben pi mal Daumen schätzen. Diese Erörterung soll Sie daran gewöhnen, dass Hypothesen nicht immer richtig sein müssen. Das vergleichen von Hypothesen mit den experimentellen Befunden und das daraus erfolgende Verfeinern von Hypothesen oder gar das Aufstellen von neuen Hypothesen ist das Wesen der Naturwissenschaft!

