

Chromatographische Trennung und Identifizierung eines Gemisches aus aromatischen Nitroverbindungen

Arbeitstechniken und Methoden:

Standardmethoden, Säulenchromatographie

Chemikalien:

- Gemisch aromatischer Nitroverbindungen (200 mg)
- Kieselgel für die Säulenchromatographie (40-63 μm) (ca. 120 mL)
- Petrolether/Essigester (PE/EE)-Gemisch (10:1, 4:1 und 1:1)
- Ethanol
- Seesand

Warnhinweise:

Das Substanzgemisch enthält giftige und mindergiftige Komponenten. Die Substanzen sind auch durch die Haut resorbierbar und reizen die Haut. 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 einzuatmen!

Hinweise zum Gefährdungspotential der Lösungsmittel finden Sie in dem Ihnen ausgehändigten Skript „Allgemeine Gefahrstoffliste“, bzw. in den Sicherheitsdatenblättern.

Ausführung:

Hinweis:

Richten Sie es so ein, dass Sie die Chromatographie morgens beginnen und möglichst an einem Arbeitstag zu Ende führen (*Warum?*).

Bevor Sie mit der eigentlichen Chromatographie beginnen, fertigen Sie zunächst eine Dünnschichtchromatographie ihres Gemisches an, damit Sie abschätzen können, wie viele Verbindungen ihr Gemisch enthält. Verwenden Sie dazu sowohl PE/EE 10:1, PE/EE 4:1 als auch PE/EE 1:1 als Laufmittel.

a) Einschlämmen des Adsorbens:

Die Trennsäule wird mit zwei Stativklammern (ober- und unterhalb) im Abzug befestigt. Öffnen Sie den Hahn und stellen Sie einen 100 mL Erlenmeyerkolben darunter. Geben Sie auf die Säule ca. 2 cm Seesand und etwas Petrolether im Abzug (*Warum?*) werden in einem 500 mL Erlenmeyerkolben die ca. 120 mL Kieselgel abgemessen. Dann geben Sie so viel Petrolether auf das Kieselgel,

sodass eine „leicht bewegliche Masse“ entsteht. Das Kieselgel wird nach gründlichem Schwenken langsam über einen Plastiktrichter in die Säule gegeben. Das überstehende Lösungsmittel wird langsam abgelassen (noch im Erlenmeyerkolben verbliebenes Kieselgel kann während dessen mit dem Petrolether/Essigester Gemisch noch in die Säule gespült werden).

Um das „Absacken“ des Kieselgels zu erleichtern, wird leichter Druck auf die Säule gegeben (max. 0.2 bar N_2) oder/und mit einem Korkring gegen sie geklopft (auch bei Luftblasen). Dabei sollte sich eine völlig ebene Oberfläche des Adsorbens bilden. Das Lösungsmittelgemisch wird dann soweit abgelassen bis der erste Millimeter des Kieselgels „trocken“ gelaufen ist. Nach dem Schließen des Hahns wird wieder geklopft. Das Kieselgel rutscht in sich zusammen und bildet so eine höhere Packungsdichte! Diese Prozedur wird 3-4 Mal wiederholt (jeweils vorher vorsichtig wieder 2-3 mL Petrolether mit einer Glaspipette auftragen).

Nach dem Wiederauftragen von ca. 2 cm Petrolether wird vorsichtig noch etwas Seesand aufgetragen (ca. 0.5 cm hoch). Die ebene Kieselgeloberfläche darf dabei nicht wellig werden.

b) Auftragen der Substanz:

Das richtige Auftragen der Substanz auf die Trennsäule beeinflusst entscheidend das Trennergebnis! Achten Sie darauf, dass Sie beim Auftragen *scharfe horizontale* („dellenfreie“) Grenzen zwischen dem Laufmittel und der aufgetragenen Lösung erhalten (*Warum?*)!

Verfahren Sie hierzu wie folgt:

Das Substanzgemisch wird mit einem Mörtel fein pulverisiert (*Warum?*), in PE/EE 1:1 (max. 2 mL) gelöst und als klare Lösung wie folgt auf die Säule aufgetragen.

Das Laufmittel in der Trennsäule wird exakt bis zur Oberkante des Seesands abgelassen.

Das Adsorbens wird nun *sehr vorsichtig* mit der gelösten Substanz mit einer Glaspipette überschichtet. Hierzu wird die Lösung sehr langsam aus einer Pipette, deren Mündung sich ca. 1-2 cm über der Oberkante des Adsorbens befinden soll, an der Glaswand der Trennsäule entlanglaufen gelassen. Während des Auftragens wird die Pipette kreisförmig an der Glaswand entlanggeführt. **Keinesfalls darf beim Auftragen die Lösung auf das Adsorbens aufplatzen** (*Warum?*)!

Die aufgetragene Lösung wird langsam mit der für die Chromatographie angegebenen Tropfgeschwindigkeit einsinken gelassen und überschichtet

anschließend – möglichst ohne dabei den Hahn zu schließen (Achtung: Es muss dann im richtigen Augenblick rasch und sicher gearbeitet werden: Es darf weder die Säule trockenlaufen noch das Lösungsmittel aufplatzen!) - auf die gleiche Art und mit der gleichen Vorsicht mit wenigen Millilitern Ethylacetat. Überschichten mit Laufmittel und anschließendes Einsinken lassen, werden so lange wiederholt bis die gelöste Substanz *vollständig* in das Adsorbens eingesunken ist. Achten Sie darauf, dass das Laufmittel oberhalb der Sandgrenze klar ist.

Bevor Sie nun mit der Chromatographie beginnen, spülen Sie das sehr polare Ethylacetat mit etwa 200 mL reinem Petrolether von der Säule.

Dann wird zunächst sehr vorsichtig die Säule mit dem Laufmittegemisch (PE/EE 10:1) völlig gefüllt und regeln Sie die Fließgeschwindigkeit nach!

c) Säulenchromatographie

Chromatographieren Sie zunächst mit dem Laufmittelgemisch PE/EE 10:1 mit einer Fließgeschwindigkeit von 50-60 Tropfen/Min (*Was beobachten Sie?*)! Die sich ausbildenden Fraktionen werden getrennt aufgefangen. Sehr langsam oder gar nicht laufende Fraktionen können durch Wechsel des Laufmittels (PE/EE 4:1, dann PE/EE 1:1) eluiert werden. Wählen Sie nicht vorschnell zu hohe Ethylacetatgehalte (*Warum?*)!

Wenn das Laufmittel gewechselt werden soll, wird der Hahn des Tropftrichters geschlossen und das verbleibende Laufmittel in der Trennsäule bis zur Oberkannte des Adsorbens abgelassen und mit dem neuen Laufmittel wie oben überschichtet.

Vereinigen Sie gleiche Fraktionen (DC-Kontrolle!), engen Sie die erhaltenen Lösungen im Vakuum am Rotationsverdampfer ein, überführen Sie in tarierte (*Warum?*) 50-mL-Kolben (nachspülen!) und dampfen Sie bis zur Trockne ab! Bestimmen Sie 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?*)! Die erhaltenen Substanzen werden im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet.

Wichtig: Bei allen Operationen darf die Trennsäule niemals trockenlaufen!

d) Recycling des Kieselgels

Nachdem Sie all Ihre Produkte von der Säule eluiert haben, spülen Sie die Säule mit (reinem Ethylacetat) und sammeln Sie die abrotierten Lösungsmittel in den entsprechenden Gebinden.

Blasen Sie die Säule im Anschluss mit Stickstoff soweit trocken, dass Sie die obersten Zentimeter (Seesand + braunes Kieselgel) mühelos in der Feststofftonne entsorgen können. Dann blasen Sie die gesamte Säule vollständig trocken und füllen es in die vorgesehen Box (recyceltes Kieselgel) ab.

Entsorgung:

Das abdestillierte Lösungsmittelgemisch (nur Essigester/Petrolether) sollten Sie sammeln und wieder in die dafür vorgesehene Gebinde geben!

Reines Ethylacetat wird getrennt gesammelt und vom Saaldienst redestilliert.

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Nennen Sie einige chromatographische Verfahren und ihren Einsatzbereich! (Eignung für analytische oder präparative Trennung, Trennprinzip, Trennleistung; in welchem Aggregatzustand muss die zu trennende Substanz jeweils vorliegen?). Berücksichtigen Sie auch moderne Verfahren!
2. Wären Ihnen die Elutionsmittel nicht genannt, mit welcher chromatographischen Methode könnten Sie rasch die Eignung verschiedener Elutionsmittel überprüfen?
3. Was verstehen Sie unter der „elutropen Reihe“ bzw. Lösungsmittelreihe“? Erläutern Sie, warum dem Essigester/Petrolether Gemisch im Verlauf der chromatographischen Trennung Essigester beigemischt wird?
4. Das zu trennende Substanzgemisch besteht aus einigen der isomeren *mono*-Nitrophenole bzw. *mono*-Nitroaniline. Wieviele Isomere erwarten Sie? Schätzen Sie die Polarität der möglichen Substanzen und daraus deren *Elutionsreihenfolge* ab!
(*Zeichnen Sie dazu jeweils in einer Skizze das durch qualitative vektorielle Addition der Einzeldipolmomente erhaltene Gesamtdipolmoment! Achten Sie darauf, dass bei einigen Verbindungen mesomere Grenzformeln formuliert werden können, die zu einem sog. „intramolekularen charge transfer“ führen!*)

Aufgaben nach Ausführen 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 erhaltenen Elutionsreihenfolge mit Ihren Erwartungen in Frage 4!