



Seminar zum Anorganisch- chemischen Lehramtspraktikum LAAC2

Dr. Magdalena Rusan

01.07.2024

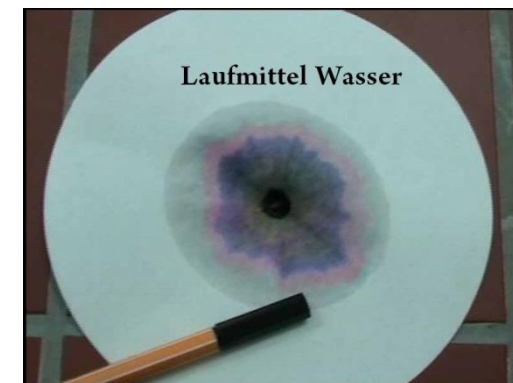
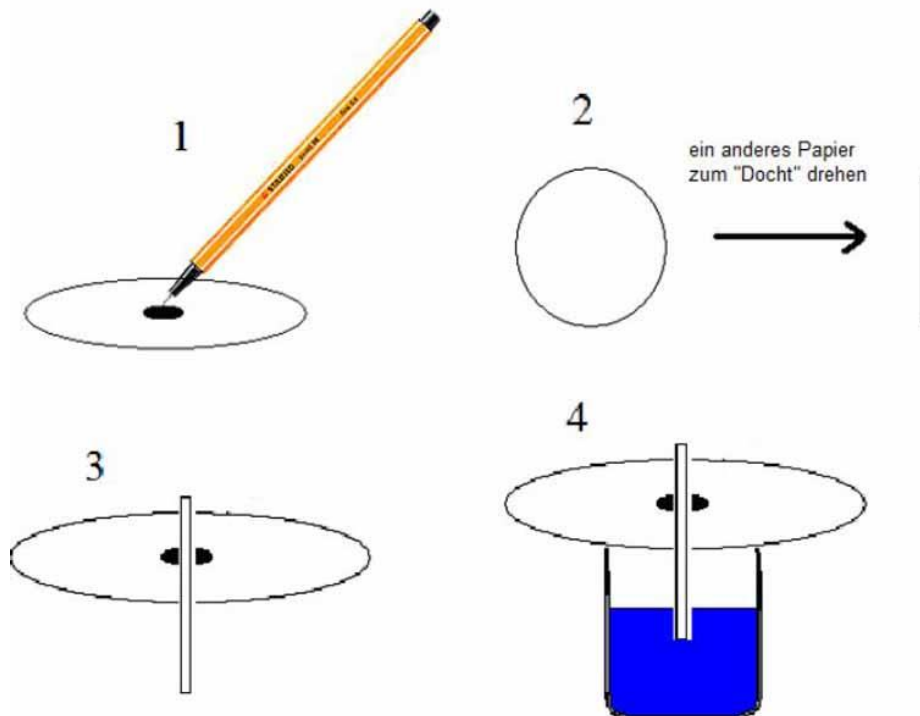
Chromatographie - Schulversuch

1822: F. J. Runge: Auftrennung von Farbstoffkomponenten durch Auftragung eines Tropfens auf Löschpapier:

Was ist Chromatographie – Schulversuch: Papierchromatographie

Auftrennung der „Farben“ eines Faserstiftes:

- mobile Phase: polares Lösungsmittel Wasser
- stationäre Phase: Filterpapier



<https://chemiestunde.jimdofree.com/2016/12/13/modellversuch-zur-chromatographie-untersuchung-der-farben-von-von-stabilo-finelinern-unterrichtsstunde-vom-13-12-2016-im-leistungskurs-chemie-11/>



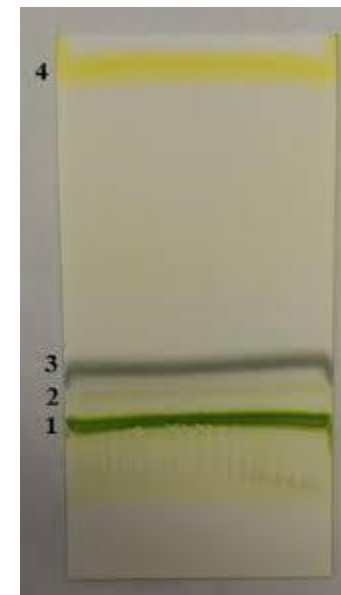
Chromatographie



http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/experimente/Kinder/101_chromatographie.htm



<http://www.kupke-chemie-physik.de/hauptseiten/experimentierarchiv/papierchromatographie/papierchromatographie.html>



<http://www.unterrichtsmaterialien-chemie.uni-goettingen.de/material/11-12/V11-270.pdf>

Definition: Chromatographie ist ein physikalisch-chemisches Trennverfahren, bei dem die zu trennenden Substanzen zwischen zwei Phasen verteilt werden, von denen eine, die **stationäre Phase**, festliegt, während die andere, **die mobile Phase**, sich in einer Richtung bewegt.

Chromatographie

Zur Trennung benötigt man also drei Medien:

- stationäre Phase
- mobile Phase
- Probe



stationäre Phase (feststehend):

- Festkörper oder hochviskose Flüssigkeit, die sich in einem Rohr (Säule) befindet oder auf einem Festkörper (Träger) aufgezogen ist
- auf die stationäre Phase wird die Probe, entweder direkt oder in einem Lösungsmittel gelöst, aufgetragen

Chromatographie

- mobile Phase (beweglich):**
- Flüssigkeit oder Gas, die über die stationäre Phase hinwegströmt und dabei mehr oder weniger stark die verschiedenen Bestandteile der Probe mitnimmt
 - wird kontinuierlich auf die stationäre Phase gegeben, solange die Trennung läuft
 - die stationäre Phase hält die Bestandteile der Probe mehr oder weniger stark zurück
 - ein Stoff, der weniger stark zurückgehalten wird, wandert schneller über die stationäre Phase
 - ein Stoff, der stärker festgehalten wird, wandert langsamer über die stationäre Phase
- dadurch erfolgt prinzipiell die Trennung

Durch die Kombination von stationärer und mobiler Phase lässt sich nahezu jedes Trennproblem lösen.

Anschließend an die Trennung lassen sich die Substanzen **qualitativ** über die **Laufzeit** und **quantitativ** mittels verschiedener **Detektoren** bestimmen.

Chromatographie



Unterteilt man die Chromatographie:

nach **Aggregatzustand** der **mobilen Phase**: flüssig: Flüssigkeitschromatographie – Liquid Chromatographie (LC)

gasförmig: Gaschromatographie (GC) (1951: James & Martin)

nach **Anordnung** der **stationären Phase**:
(technische Ausführung der stationären Phase)

Dünnschichtchromatographie (DC)

Säulenchromatographie

nach **Art** des **überwiegenden Trennungsvorgangs**:

- Adsorptionschromatographie
- Verteilungschromatographie
- Austauschchromatographie
- Ausschlusschromatographie



Systematik

Einteilungsmöglichkeiten nach verschiedenen Gesichtspunkten:

- Aggregatzustände der beiden Phasen
- **apparative Trenntechnik**
- **grundlegender Trennmechanismus**
- relative Polarität von mobiler und stationärer Phase

Apparative Trenntechnik

- Papierchromatographie
- Dünnschichtchromatographie (DC)
- Säulen-Flüssig-Chromatographie
- Gas-Chromatographie

Trennmechanismus

- **Adsorptionschromatographie**: klassische Form der Flüssigkeitschromatographie. Verwendung stationärer Phasen mit polarer Oberfläche (Kieselgel oder Aluminiumoxid)
- **Verteilungschromatographie**: heute am häufigsten eingesetzte Methode; weitere Unterteilung in Flüssig-Flüssig-Chromatographie und Chr. an chemisch gebundenen Phasen



Prinzipien der chromatographischen Trennung

Physikalisch-chemische Grundlagen

Vorbedingung für die Auftrennung eines Gemischs ist, dass die verschiedenen in der mobilen Phase gelösten Substanzen eine unterschiedliche Affinität zur stationären Phase haben: je höher die Affinität zur festen Phase, um stärker wird die gelöste Substanz an dieser festgehalten

Die Wechselwirkungen der verschiedenen Bestandteile des Analyten beruhen auf Adsorptions- und/ oder Verteilungsgleichgewichten. Sowohl Thermodynamik als auch Kinetik dieser Prozesse sind für die Effektivität einer Trennung von Bedeutung.

1. Adsorptionschromatographie

- Adsorption ist die Anlagerung eines Stoffes an einen anderen, ohne dabei eine chemische Verbindung einzugehen.
- Es handelt sich um eine Anlagerung der Probe im Oberflächenraum der festen stationären Phase.
- Die Trennung beruht auf unterschiedlichen Adsorptionskräften der zu trennenden Stoffe an einen festen Adsorber.
- Man unterscheidet Physisorption (Van-der-Waal-Kräfte) und Chemisorption (Adsorptionsenthalpien in der Größenordnung von chemischen Bindungsenthalpien)

Adsorptionsmilieu ist bestimmt durch:

Prinzipien der chromatographischen Trennung

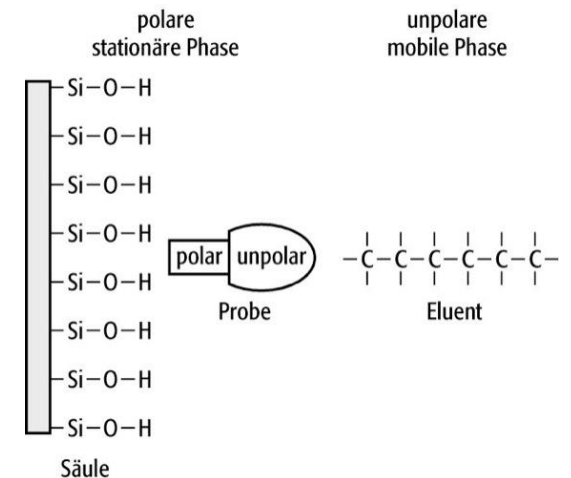
a) Adsorber und dessen Aktivität: Adsorptionskapazität hauptsächlich abhängig von Größe der Adsorberoberfläche → je größer die Oberfläche, desto mehr anlagerungsfähige Adsorptionsstellen → Partikelgröße von besonderer Bedeutung

b) Lösungsmittel und dessen Eigenadsorption: Lösungsmittel soll nur schwach oder gar nicht adsorbiert werden, da es sonst die aktiven Stellen des Adsorbers blockiert → welches Lösungsmittel am besten, muss in Vorversuchen ermittelt werden

c) Löslichkeit der Stoffe in der mobilen Phase: zwei Kombinationen zwischen stationärer und mobiler Phase werden unterschieden

I. Polare stationäre Phase und unpolare mobile Phase (Normalphasen-Chromatographie)

- Wechselwirkung zwischen permanenten und induzierten Dipolen → schwache elektrostatische Dipol-Dipol-Kräfte stationäre Phasen sind v. a. Kieselgel (SiO_2) und Aluminiumoxid (Al_2O_3)
- polare mobile Phase sollte möglichst nicht adsorbiert werden: z.B. Pentan, Hexan
- Probenteilchen treten je nach funktioneller Gruppe unterschiedlich stark mit der polaren Oberfläche der stationären Phase in Wechselwirkung → werden festgehalten (Retention)
- Anwendung: schwach bis mittelpolare Substanzen, stark polar → zu hohe Retention
- je größer die Polaritätsunterschiede der Teilchen im Gemisch → umso bessere Trennung





Prinzipien der chromatographischen Trennung

1942: Martin & Syngue: Flüssig-Flüssig-Verteilungschromatographie: Nobelpreis 1954

2. Verteilungschromatographie

- Verteilung ist die Einstellung bestimmter Konzentrationen einer Substanz zwischen zwei aneinandergrenzenden, meist flüssigen Phasen
- Trennprinzip: unterschiedliche Löslichkeit (Verteilung) in zwei flüssigen, nicht mischbaren Phasen: z.B. Extraktion
- flüssige stationäre Phase befindet sich in den Poren eines porösen Trägers, die andere flüssige Phase ist die mobile Phase
- für den zu trennenden Stoff stellt sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Phasen ein

Voraussetzungen:

- beide Phasen nicht miteinander mischbar
- mobile Phase darf nicht an Substanz gesättigt sein
- mobile Phase wird immer neu nachgeliefert
- Gleichgewichtseinstellung muss rasch erfolgen

Nernstscher Verteilungskoeffizient K gibt Auskunft über die Verteilung des Stoffes zwischen den Phasen.

$$K = c(\text{Analyt})_{\text{stat.Phase}} / c(\text{Analyt})_{\text{mob.Phase}}$$

Verhältnis zwischen Konzentration in der stationären Phase zur Konzentration in der mobilen Phase

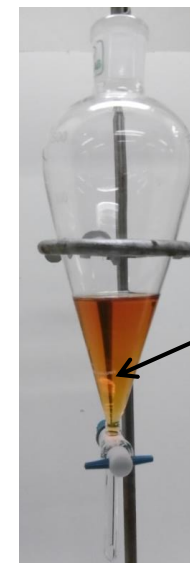
Prinzipien der chromatographischen Trennung

- K ist substanzspezifisch und abhängig von Art der stationären und mobilen Phase, der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase; gleiche Volumina der Phasen werden vorausgesetzt
- Gleichgewicht stellt sich immer wieder neu ein, da es immer wieder gestört wird, da die mobile Phase kontinuierlich über die stationäre Phase läuft
- ist die Löslichkeit in der mobilen Phase sehr hoch und in der stationären Phase gering (also kleiner Verteilungskoeffizient) → dann wandert die Substanz schnell durch die Säule und umgekehrt
- Voraussetzung für die Trennung ist also ein unterschiedliches K der zu trennenden Substanzen

Anwendungsbeispiele : Alle Extraktionsverfahren; im Labor z.B. „Ausschütteln“ im Scheidetrichter

Extraktion im Scheidetrichter:

Iod wird aus der wässrigen Phase in die organische Phase extrahiert



Iodwasser



Iod mit Petrolether
extrahiert (organische
Phase)



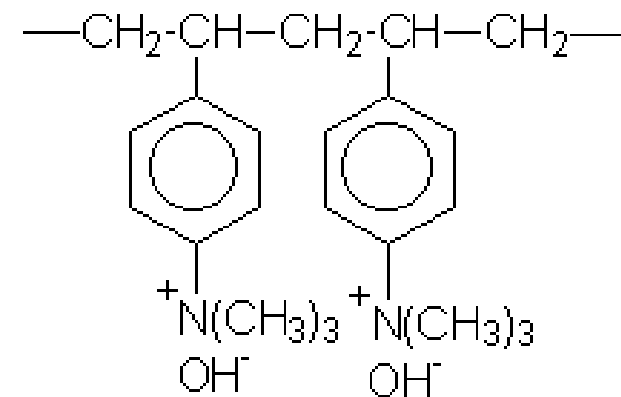
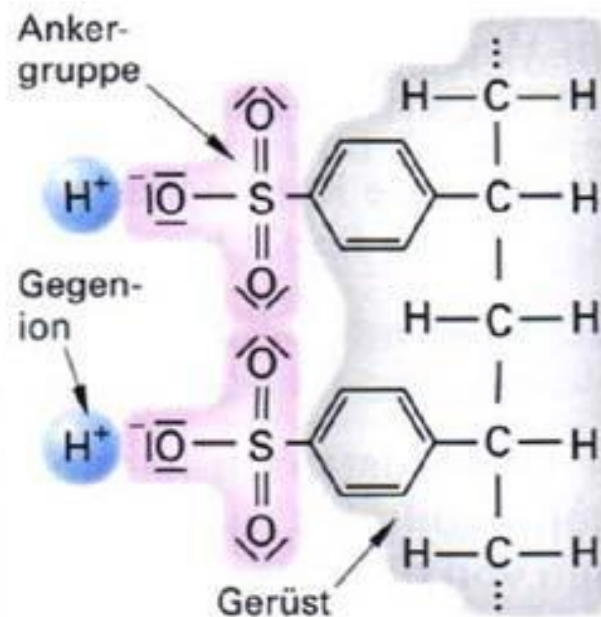
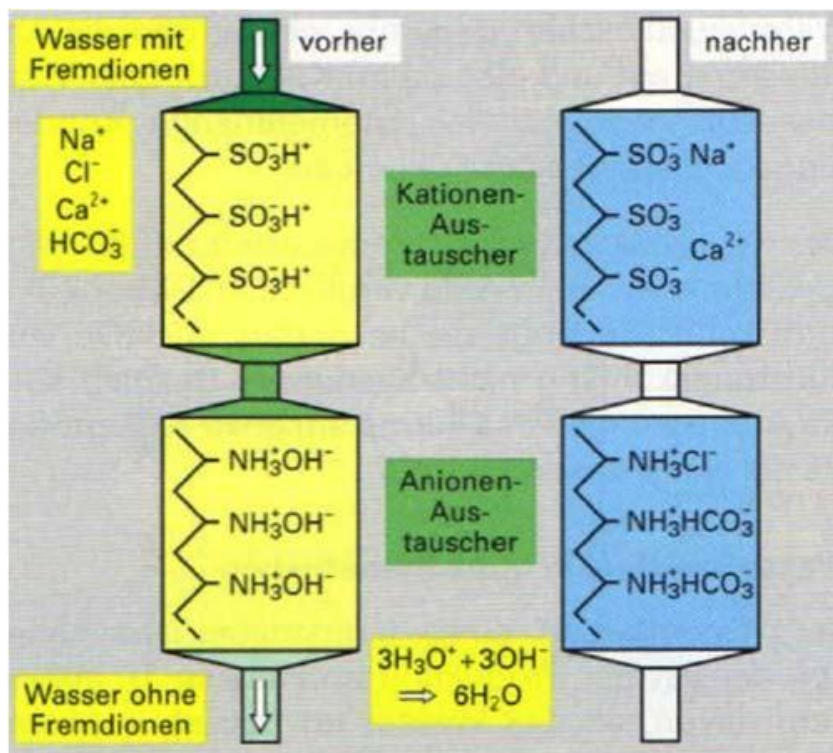
Prinzipien der chromatographischen Trennung

- klassische Variante: stationäre flüssige Phase wird durch Physisorption festgehalten: Nachteil ist die leichte Auswaschbarkeit der flüssigen Phase
- stationäre Phase durch chemische Bindung am Träger fixiert

3. Austauschchromatographie

- der an der Oberfläche der stationären Phase festgehaltene Stoff wird durch das Lösungsmittel oder einen anderen Stoff verdrängt → er wird ausgetauscht
- wichtigstes Anwendungsgebiet: Ionenaustauschchromatographie
- Unterschied zur Adsorptionschromatographie: stationäre Phase besitzt starke elektrische Ladungen genauso wie die zu trennenden Substanzen, da es sich um Ionen handelt
- je nach Ladung der zu trennenden Ionen unterscheidet man Kationen- bzw. Anionenaustauscher
- solche stationäre Phasen sind:
 - unlösliche Harze auf Polystyrolbasis
 - Gele
 - Cellulose

Ionenaustaschchromatographie



<http://www.chemgapedia.de/vsengine/glossary/de/ionenaustaescher.glos.html>
<https://docplayer.org/61041732-Ionenaustausch-ionenaustaescher.html>



Ionenaustauschchromatographie

Prinzip der Trennung:

- in Säule ist Gegenion G1 ionisch gebunden, z.B. $R-H^+$ oder $R-OH^-$
- im Lösungsmittelgefäß befinden sich Gegenionen G2, z.B. Na^+ oder Cl^- , die ausgetauscht werden, sobald sie auf die Säule kommen
- freigesetzten Ionen G1 treten aus der Säule aus
- neues Lösungsmittel wird immer nachgegeben, dadurch werden auch die G2-Ionen von neuen G2-Ionen verdrängt
- es treten G1 und G2-Ionen aus, bis schließlich nur noch G2-Ionen austreten: diesen Zeitpunkt nennt man Durchbruch

Die Trennung erfolgt aufgrund unterschiedlicher Ladung und Größe der Ionen.

Die Gleichgewichtsverschiebung erfolgt durch einen Überschuss des entsprechenden Ions → dementsprechend wird regeneriert



Ionenaustauschchromatographie

Ionenaustauscher

- Kationen oder Anionen gehen eine schwache ionische Bindung mit der stationären Phase ein
- Kationen benötigen einen Kationenaustauscher
- Anionen einen Anionenaustauscher
- In beiden Fällen sind sowohl stationäre als auch mobile Phase ionischer Natur

Mobile Phase:

- beim Kationenaustausch z.B. verd. HCl, HNO₃, Weinsäure, Zitronensäure...
- beim Anionenaustausch z.B. verd. Sodalösung, verd. KOH, Phthalat, Benzoat

Selektivität:

- „größeres Ion“ verdrängt kleineres (also z.B. K⁺ verdrängt Na⁺, I⁻ verdrängt NO₃⁻)
- höhergeladenes Ion verdrängt niedergeladenes (also z.B. Al³⁺ > Ca²⁺ > Na⁺, oder PO₄³⁻ > SO₄²⁻)
- schwächer gebundene Ionen in großem Überschuss können stärker gebundene verdrängen („Regeneration“)

Ionenaustauschchromatographie

Anwendungen:

- Wasserenthärtung (Leitungswasser, Aquarium)
- Waschmittel
- präparative Trennung von Lanthanoiden

Durchführung:

- „frisches“ Ionenaustausch-Harz muss mit Wasser vorgequollen werden
- Überführen in die „H-Form“ bei Kationen-Austauscher. in die „OH-Form“ bei Anionen-Austauscher
- Aufgeben der Analysenlösung

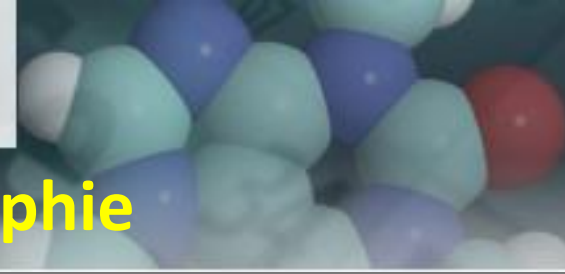




Prinzipien der chromatographischen Trennung

4. Ausschlusschromatographie

- getrennt werden Stoffe nach ihrer Größe, vor allem die Trennung von Makromolekülen
- stationäre Phase: poröse Polymergele → wirken als Molekularsieb für die Probe
- kleinere Moleküle können tief in die Poren der Partikel eindringen, mittelgroße weniger weit und solche, die größer als der Porendurchmesser, wandern mit der Lösungsmittelfront durch die Säule → sie werden „ausgeschlossen“
- Voraussetzung: „Saugkraft“ = Diffusionswirkung der Poren größer als die Schwerkraft → Moleküle verlassen die Säule mit abnehmender Molekülgröße, da die eindiffundierenden Moleküle je kleiner sind, umso tiefer eindringen und somit mit nachfließendem Lösungsmittel langsamer herausgespült werden
- stationäre Phase: keine Adsorptions- oder ionischen Kräfte, nur reine Diffusion



Dünnschichtchromatographie

Dünnschichtchromatographie (DC)

- Weiterentwicklung der Papierchromatographie mit größerer Anwendungsbreite, da keine Beschränkung auf wässrige Lösungsmittelsysteme
- geringer apparativer Aufwand
- relativ hohe Leistungsfähigkeit bei der Trennung kleinster Mengen
- sehr niedrige Nachweisgrenzen
- breite Variabilität der stationären Phase
- Trennung sowohl hydrophiler als auch lipophiler Substanzen möglich, auch präparativ

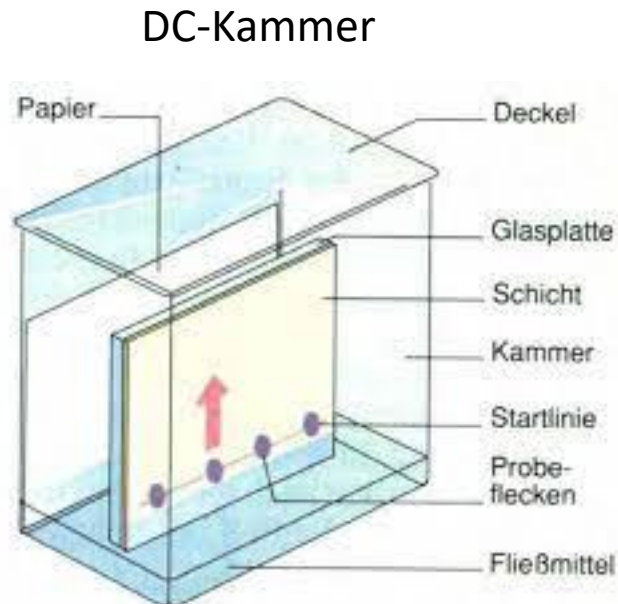
Möglichkeiten:

- Verwendung von „DC-Platten“ aus Glas oder „DC-Folien“ aus Aluminium oder Kunststoff
- Für analytisches Arbeiten ist eine ca. 250 μm (Glasplatte)/ 200 μm (Aluplatte) dicke Schicht von im Mittel 10-12 μm großen Sorbenzien-Partikeln zusammen mit einem polymeren Trägermaterial aufgetragen

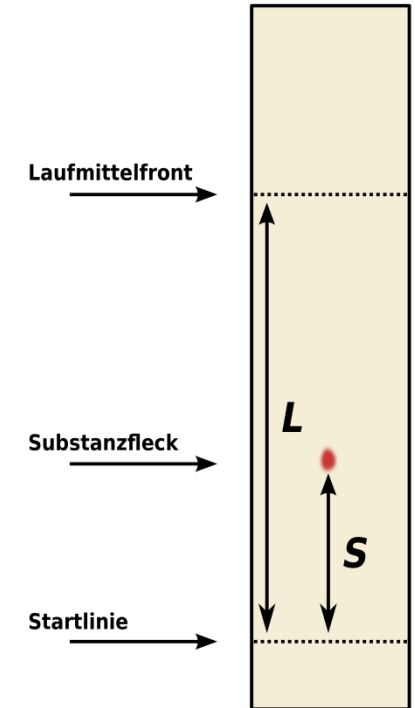
Dünnschichtchromatographie

Sorbentien:

- Kieselgel, klassisch oder chemisch modifiziert (silanisiert, CN, diol , NH etc.)
- Aluminiumoxid
- Cellulose
- Kieselguhr



- Probe wird punktförmig mit Kapillare auf Platte aufgetragen
- Kapillarkräfte bewirken Aufsteigen der mobilen Phase
- Kapillarwirkung: Probe wird nach oben gezogen
- Je nach Stärke der Wechselwirkung werde die Einzelsubstanzen unterschiedlich schnell „mitgerissen“
- Erlangung von Vorinformationen für Säulenchromatographie



$$R_f = \text{Weg der Substanz} / \text{Weg der mobilen Phase}$$

Chromatographie - Schulversuch



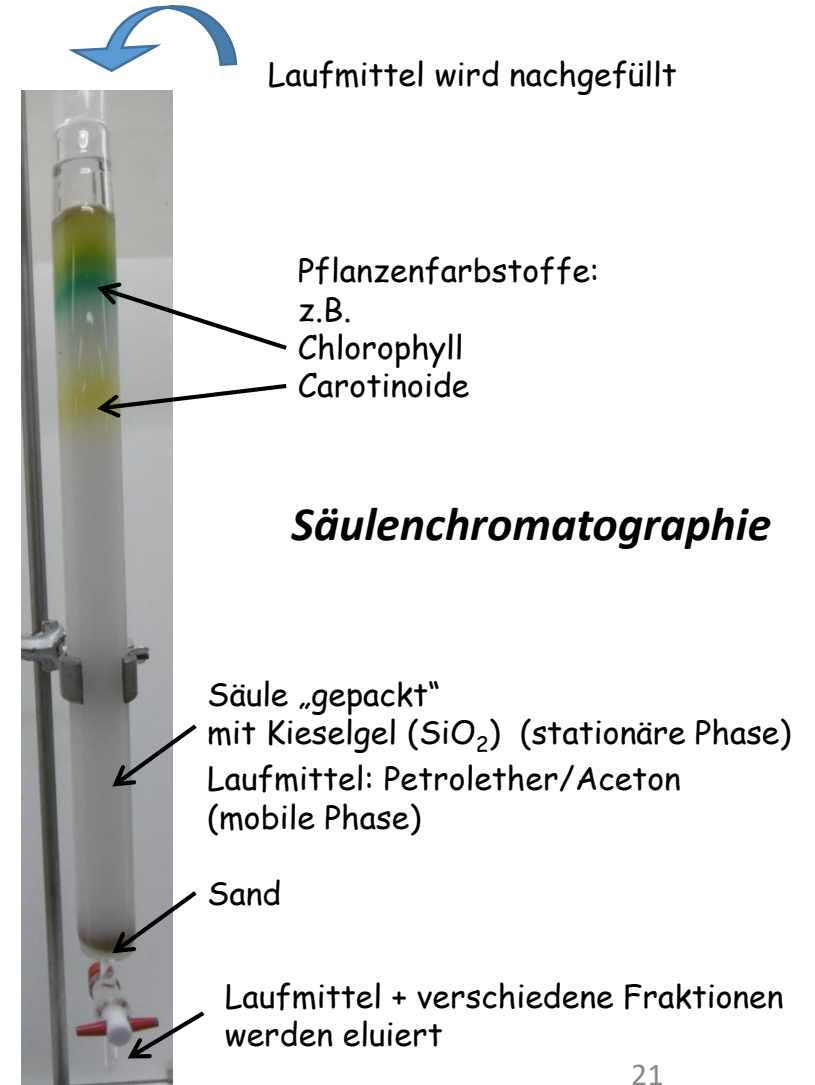
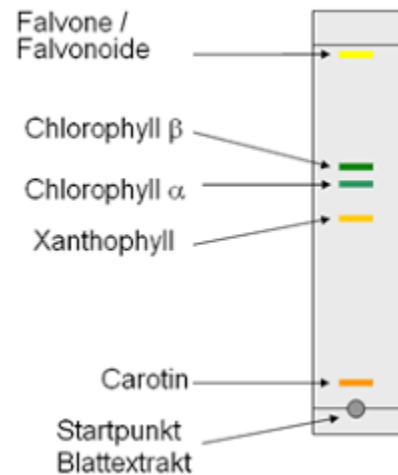
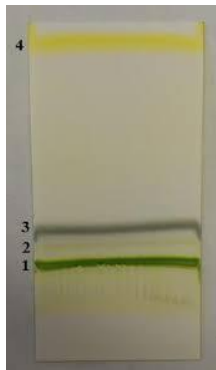
1903: M. Tswett: Auftrennung der Farbstoffe des Blattgrüns auf mit einem Absorbens (Calciumcarbonat) gefüllten Trennsäulen

Auftrennung von Blattfarbstoffen:



Blatt in Isopropanol zerreiben. Die Farbstoffe werden im Lösungsmittel gelöst.

Dünnschichtchromatographie:



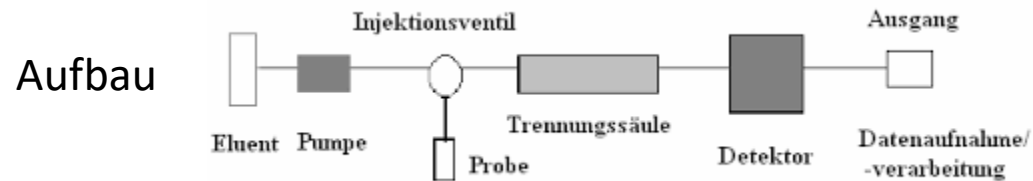
Säulenchromatographie

Ionenchromatographie

Ionenchromatographie

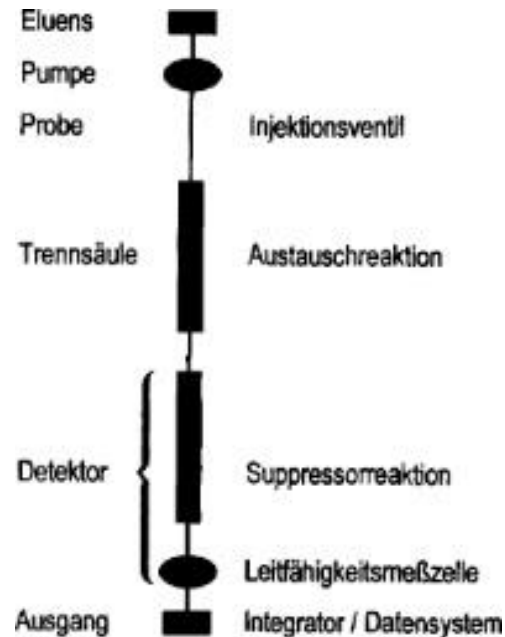
1975: Ionenchromatographie

- „High-Tech“ großteils automatisierte Variante der Chromatographie von Ionengemischen
- Trennprinzipien weitgehend identisch mit den Vorgängen in den bisher behandelten „manuellen“ Ionenaustauschersäulen
- Detektion der eluierten Ionen mittels Leitfähigkeitsmessung



https://depositonce.tu-berlin.de/bitstream/11303/2135/2/Dokument_8.pdf

Je höher die Austauschkapazität ist, desto länger ist die Retentionszeit für das nachzuweisende Ion

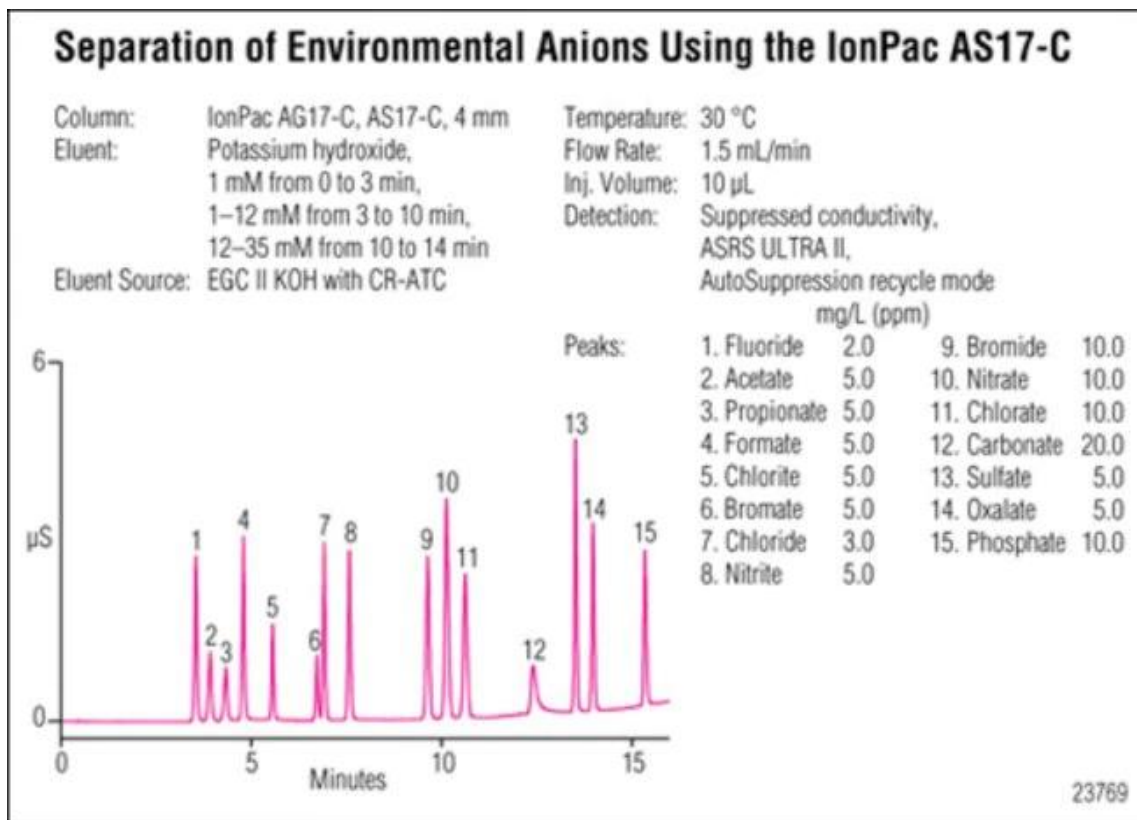


<https://trends.directindustry.de/metrohm/project-15372-149401.html>

Ionenchromatographie

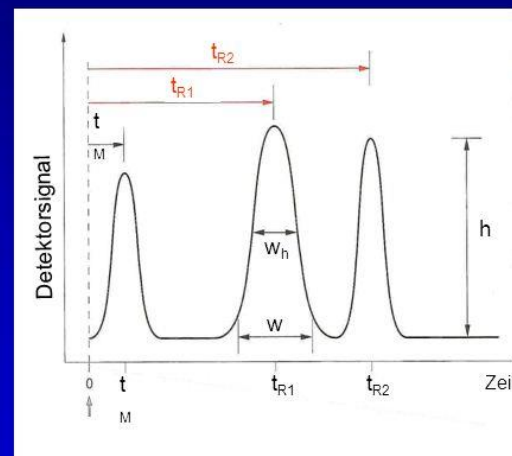


Chromatogramm



<https://www.fishersci.ch/shop/products/dionex-ionpac-as17-c-analytical-guard-columns/p-4524100>

Der Peak



- ⌘ t_R ... Retentionszeit
- ⌘ t'_R ... Netto-Retentionszeit
- ⌘ t_M ... Totzeit
- ⌘ w ... Basisbreite

Kapazitätsfaktor

$$\text{⌘ } k' = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{t'_R}{t_M}$$

<https://slideplayer.org/slide/4008943/>