

Chromatographie: Adsorptions-, Verteilungs- und Ionenaustausch-Chromatographie

Dominik Göldner, SS 06; Karl H. Pfister SS 08; Nadja Tostschew SS 13

Gliederung

1	Einteilung chromatographischer Verfahren	3
2	Die chromatographische Trennung	3
2.1	Allgemeine Trenn-Prinzipien	3
2.1.1	Verteilungsprinzip	3
2.1.2	Ad- und Desorptionsprinzip.....	4
2.2	Papier-Chromatographie	4
2.3	Experiment zur Papier-Chromatographie	4
3	Ionenaustausch-Chromatographie	5
3.1	Allgemeines.....	5
3.2	Trennung von Kationen, Anionen und Neutral-Teilchen	5
3.3	Trennung von gleich geladenen Ionen	5
4	Andere Chromatographie-Methoden	5
4.1	Verschiedene Methoden im Überblick.....	5
4.2	Anwendung der Dünnschicht-Chromatographie	6
4.3	Experiment zur Dünnschicht-Chromatographie	7
5	Chromatographie als Hilfe Fälschungen in der Kunst aufzudecken	8

Einstieg 1: Chromatographie als Kunst

Schon Ferdinand Runge (Entdecker des Anilins) wusste vom künstlerischen Wert der Chromatogramme. So fertigte er zusammen mit Lernenden aus verschiedenen Naturstoffen Chromatogramme und verkaufte diese, um mit den Einnahmen die Schule zu unterstützen. Aber auch heute werden Chromatogramme noch als Kunst verkauft. Die Forscher der Firma Merck entwickelten eine eigene Chrom-Art, die Kunst der Fleißbilder [4].



Abb. 1: Chrom-Art der Firma Merk als Beispiel für Chromatographie als Kunst [4]

Einstieg 2: Vergleich mit einem Fluss-System mit Treibgut

Es soll zunächst schematisch der Aufbau eines Fluss-Systems betrachtet werden (Abb. 2). Das Flussbett kann hierbei glatt sein oder mehr oder weniger starke Unebenheiten aufweisen. Das Wasser fließt flussabwärts und bewegt sich dabei am Ufer/Flussbett vorbei. Außerdem führt das hier behandelte Fluss-System Treibgut verschiedener Beschaffenheit mit sich.

Die Auftrennung des Treibgutes erfolgt nach folgenden Prinzipien:

großes/sperriges Treibgut wird schnell am Ufer/Flussbett hängen bleiben

je mehr Unebenheiten das Ufer/Flussbett aufweist, desto wahrscheinlicher ist das Zurückhalten von Treibgut

kleine, leichte Treibgut-Bestandteile werden weit mit dem Wasser mittransportiert

Wichtige Einfluss-Faktoren der Auftrennung sind also Fließ-Geschwindigkeit, Beschaffenheit des Treibgutes und des Flussbetts/Ufers.

Dies ist nichts anderes als die Vorstellung der Grund-Prinzipien der Chromatographie:

Ein chromatographisches System besteht aus einer stationären Phase (Ufer/Flussbett) und einer mobilen Phase (Wasser), die sich an der stationären Phase vorbeibewegt. Bei der Chromatographie handelt es sich um physikalische Methoden der Stoff-Trennung durch Verteilung (des Treibguts = Proben-Gemisch) zwischen stationärer und mobiler Phase.

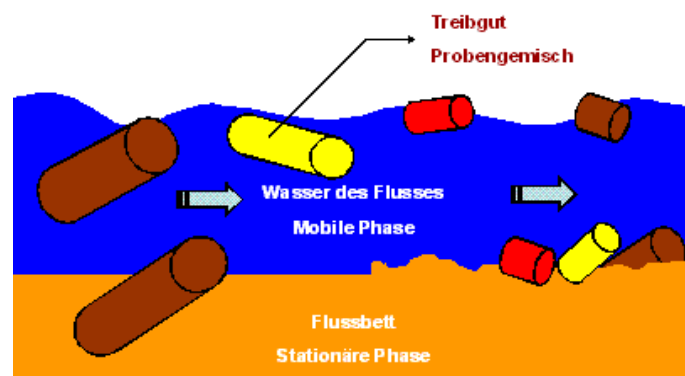


Abb. 2: Schematische Darstellung eines Fluss-Systems mit Treibgut und Vergleich mit Chromatographie

1 Einteilung chromatographischer Verfahren

Stationäre Phase	Mobile Phase	Chromatographisches Trennverfahren	Trenn-Prinzip
fest	flüssig	Säulen-Chromatographie Dünnschicht-Chromatographie	Adsorption Adsorption
flüssig	flüssig	Papier-Chromatographie Dünnschicht-Chromatographie Säulen-Chromatographie	Verteilung Verteilung Verteilung
fest	gasförmig	Gas-Chromatographie	Adsorption
flüssig	gasförmig	Gas-Chromatographie	Verteilung

Tabelle 1: Einteilung chromatographischer Verfahren nach Trenn-Prinzip und Phasen-Beschaffenheit [5]

Wie man an obiger Tabelle 1 erkennen kann, muss die stationäre Phase keineswegs immer fest bzw. die mobile Phase immer flüssig sein, wie es der anfängliche Vergleich mit dem Fluss-System suggeriert. Die Beschaffenheit der stationären Phase gibt Aufschluss darüber, welches Trenn-Prinzip vorwiegend wirksam ist. Beim Trenn-Prinzip der Adsorption ist die stationäre Phase fest (**grüne Tabellen-Felder**), beim Prinzip der Verteilung hingegen ist sie flüssig (**blaue Tabellen-Felder**). Die mobile Phase kann flüssig (**Fließ-Mittel**) oder gasförmig (**Träger-Gas, z. B. Helium**) sein. Es muss hier allerdings darauf hingewiesen werden, dass die Trenn-Prinzipien meist in einem gewissen Maße gemeinsam wirksam sind.

2 Die chromatographische Trennung

2.1 Allgemeine Trenn-Prinzipien

2.1.1 Verteilungsprinzip

Eines der beiden bei der Chromatographie genutzten Prinzipien ist das Verteilungsprinzip. Hierbei kommt es zu Verteilungsprozessen, d. h. das zu trennende Stoff-Gemisch liegt in einem bestimmten Gleichgewicht zwischen Laufmittel und stationärer Phase vor, deshalb geht der eine Stoff eher in die mobile Phase, während der andere schon früher an der stationären bleibt. Da dieses Gleichgewicht aber dynamisch ist, stellt es sich immer wieder neu zwischen der mobilen und der stationären Phase ein. Die Trennung erfolgt nach der Lage des Gleichgewichts, denn liegt das Gleichgewicht sehr auf der Seite des Laufmittels, wird der Stoff sehr weit getragen. Liegt das Gleichgewicht auf der Seite der stationären Phase wird der Stoff kaum verteilt und weniger weit getragen. Sind die Unterschiede zwischen den zu trennenden Stoffen auch relativ gering, kann trotzdem eine gute Trennung stattfinden, da durch die ständige Wiederholung eine Vielzahl von Gleichgewichtsprozessen abläuft und somit die Stoffe weit von einander getrennt werden. Das Verteilungsprinzip findet auch in anderen Prozessen seine Anwendung, z. B. beim Schüttel-Trichter. Als Maß für die Tendenz, in welcher Phase sich der Stoff besser löst, kann der Verteilungskoeffizient K gelten. In der folgenden Animation kann das gesehen werden [3].

[Verteilung](#): Animation als PowerPoint-Folie, pptx

2.1.2 Ad- und Desorptionsprinzip

Sind die Kräfte die zwischen einer Phase und dem zu trennenden Stoff auftreten stärker, so spricht man von Adsorption. Dabei treten relativ starke intermolekulare Kräfte wie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf. Hier liegt das Gleichgewicht nicht nur über die Verteilung des Stoffes vor, sondern auch über die Affinität des Stoffes zu der jeweiligen Phase. Der Stoff welcher besser von der stationären Phase adsorbiert wird, wird weniger weit transportiert. Auch hier liegen viele dynamische Gleichgewichte vor, die die Verteilung genauer machen. Bei der Papier-Chromatographie treten zwar beide Prinzipien auf, aber es überwiegt der Anteil des Verteilungsprinzips. Das Adsorptionsprinzip kann in der folgenden Präsentation animiert gesehen werden [3].

[Adsorption](#): Animation als PowerPoint-Folie, pptx

2.2 Papier-Chromatographie

Die bereits oben als Kunst von Runge genannten Papier-Chromatogramme können auch als Grundlage für eine sehr einfache Art der Chromatographie dienen. Dabei wird das zu trennende Stoff-Gemisch auf einen Papier-Streifen aufgetragen und somit der Startpunkt markiert. Nun wird er in eine Kammer mit geeignetem Laufmittel gegeben, so dass sich das Papier mit dem Laufmittel allmählich von unten nach oben vollsaugt. Bei der Wahl des Laufmittels muss ein geeignetes gefunden werden. Dabei ist folgende Grundregel zu beachten. Polares löst sich in Polarem, Unpolares in Unpolarem [2].

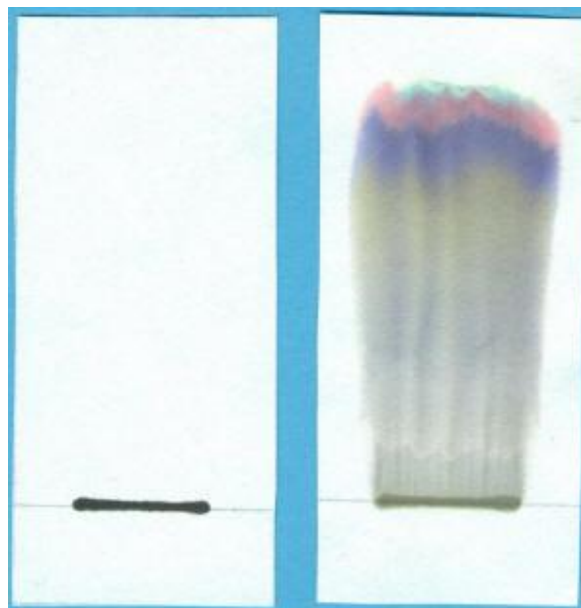


Abb. 3: Versuch Lernender zur Papier-Chromatographie, links Start, rechts Ende

2.3 Experiment zur Papier-Chromatographie

Auf einem Chromatographie-Papier wird mit Bleistift eine dünne Linie gezogen, ca. 1,5 cm vom unteren Rand entfernt. Darauf bringt man einen Strich mit einem schwarzen Filzstift auf. Anschließend hängt man den Streifen in einen Stand-Zylinder, so dass er unten in das Lösemittel (z. B. Wasser) eintaucht. Der Lösemittel-Spiegel muss unterhalb der Start-Linie sein. Außerdem darf der Streifen die Wände nicht berühren, da sonst das Lösemittel am Rand des Papiers schneller als in der Mitte fließt. Nun wartet man bis das Lösemittel bis etwa 2 cm unter den oberen Rand des Papiers gelaufen ist. Das Papier wird herausgenommen und man zieht an der Laufmittel-Front einen Strich. Man kann nun eine Auftrennung der Farben in einzelne Farb-Elemente erkennen [6].

3 Ionenaustausch-Chromatographie

3.1 Allgemeines

Die stationäre Phase eines Ionenaustauschers ist eine wasserschwerlösliche, quellbare Grund-Substanz, die eine bestimmte Raum-Struktur aufweist. Diese Matrix trägt kovalent gebundene ionische Gruppen (z. B. Sulfonsäure-Gruppen). Bei Kationen-Austauschern sind diese Gruppen negativ geladen, bei Anionen-Austauschern entsprechend positiv.

Die mobile Phase der Ionenaustausch-Chromatographie besteht aus einer Lösung der zu trennenden Ionen.

3.2 Trennung von Kationen, Anionen und Neutral-Teilchen

Beispiel: Kationen-Austauscher (siehe PowerPoint-Folie am Ende des Absatzes)

Ungeladene Teilchen und Anionen werden nicht gebunden und verlassen die Säule sofort wieder, während positiv geladene Kationen von den negativ geladenen Gruppen des Austauscher-Harzes zurückgehalten werden. Durch sinnvolle Kombination von Kationen- und/oder Anionen-Austauschern können bestimmte Trenn-Möglichkeiten realisiert werden. Die Entmineralisierung von Wasser wird nach diesem Schema vollzogen.

[Ionenaustausch \(einfach\)](#), Animation als PowerPoint-Folie, pptx

3.3 Trennung von gleich geladenen Ionen

Hier konkurrieren Ionen gleicher Ladung um die entgegengesetzt geladenen Bindungsstellen der stationären Phase (siehe PowerPoint-Folie am Ende des Kapitels).

Je stärker ein Stoff an die geladenen Gruppen der stationären Phase gebunden ist, desto weniger lässt er sich von anderen Ionen austauschen. Er wird umso länger zurückgehalten.

Ursachen der Selektivität bei der Ionenaustauscher-Chromatographie:

- Wertigkeit (Ladung) der Ionen
- Größe der Ionen
- Matrix der Fest-Phase, z. B. Zeolithe, polymere Kunststoff-Harze, usw.

[Ionenaustausch \(vollständig\)](#), Animation als PowerPoint-Folie, pptx

4 Andere Chromatographie-Methoden

4.1 Verschiedene Methoden im Überblick

Dünnschicht-Chromatographie: Das Prinzip entspricht dem der Papier-Chromatographie. Es ist allerdings eine genauere Auftrennung durch eine Kieselgel- oder Aluminiumoxid-Schicht als stationäre Phase möglich. Die Dünnschicht-Chromatographie wird im Gegensatz zur Papier-Chromatographie in der modernen Analytik eingesetzt [1]

Säulen-Chromatographie: Aluminiumoxid und Kieselgel als Feststoff und die mobile Phase läuft von oben nach unten durch. Mit Hilfe eines Detektors kann die entsprechende Substanz gezielt aufgefangen werden. Somit kann sie sowohl präparativ als auch analytisch genutzt werden [2].



Abb. 4: Foto einer gefüllten Chromatographie-Säule [6]

Gas-Chromatographie: Zum Bestimmen von Gasen und bei anderen Stoffen, erhitzen bis zum Siedepunkt, dann Mischung mit dem Träger-Gas (Inert-Gas) durchleiten durch eine feste oder flüssige stationäre Phase, an deren Kapillaren wird das Stoff-Gemisch unterschiedlich stark adsorbiert und damit aufgehalten. Am Ende ist ein Detektor, der die ankommenden Gase als Peaks misst [2].



Abb. 5: Foto einer Glas-Kapillare zur Verwendung in einem Gas-Chromatographen [6]

4.2 Anwendung der Dünnschicht-Chromatographie

Um eine analytische Bestimmung durchzuführen, ist die Papier-Chromatographie zu ungenau. Hierfür benötigt man die Dünnschicht-Chromatographie. Dabei kann man zwei Wege einschlagen. Der eine ist das Auftragen gegen mögliche Reinstoffe. Dabei wird der Vergleich so ablaufen, dass die beiden Stoffe identisch sind, welche gleichweit aus der Chromatographie-Platte getragen werden. Allerdings ist dies nur möglich, wenn man den Stoff bereits etwas genauer einschränken kann, da sonst die Fülle der Vergleichssubstanzen zu groß ist. Die andere Möglichkeit ist der R_f -Wert (Retentionsfaktor). Hierbei wird das Verhältnis der Wander-Strecke der Substanz vom Aufgabe-Punkt (Variable a) zur Wander-Strecke der Lösemittel-Front (Variable l) bestimmt [3].

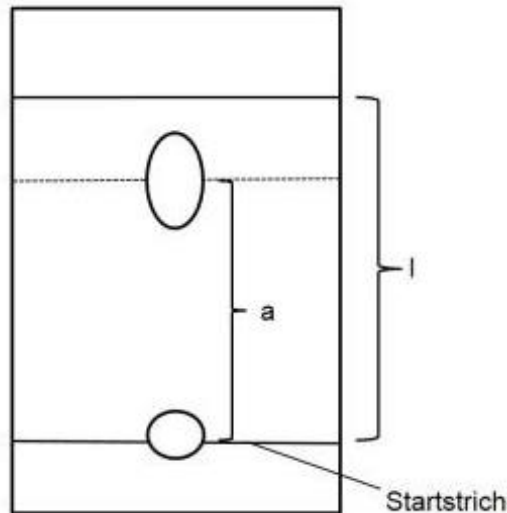


Abb. 6: Definition des R_f -Werts in graphischer Form

Der Retentionsfaktor wird in der Literatur angegeben. Allerdings ist es häufig schwierig diesen zu messen, da schon leichte Abweichungen in der Temperatur, Laufmittel-Sättigung oder Korngröße der DC-Platte hier zu starken Abweichungen führen. Deshalb ist meist ein Vergleich einfacher oder man muss auf andere Methoden zurückgreifen (IR-Spektrum, Massen-Spektrum) [7].

4.3 Experiment zur Dünnschicht-Chromatographie

In einem Demonstrationsexperiment zur Dünnschicht-Chromatographie kann die Auftrennung eines Gemisches aus zwei verschiedenen Farbstoffen sehr gut veranschaulicht werden:

Am Anfang des Experiments wurde bereits das Laufmittel in die Chromatographie-Kammer eingefüllt und diese verschlossen, damit ein gleichmäßiges Laufen auf der Platte durch Sättigung der Kammer mit den Laufmittel-Dämpfen gewährleistet werden kann.

Material:

- Chromatographie-Kammer
- DC-Platten (Kieselgel)
- Pipette
- weicher Bleistift

Chemikalien

- Fließmittel (THF/uftex 1:4)
- Gemisch von zwei organischen Farbstoffen
- Farbstoffe als Reinstoffe

Durchführung:

1. Es wird mit einem weichen Bleistift ca. 1 cm vom unteren Ende der DC-Platte entfernt eine Start-Linie gezeichnet. Außerdem kennzeichnet man auf der Start-Linie drei Auftrags-Punkte für die Substanzen (Vergleichssubstanz 1, Farbstoff-Gemisch, Vergleichssubstanz 2).
2. Es werden die beiden Vergleichssubstanzen und das Substanz-Gemisch mittels dünner Glas-Kapillaren durch Tüpfeln aufgetragen (trocknen lassen).
3. Chromatographie-Platte wird in die Kammer mit dem Laufmittel gestellt. Vorsichtig: Nur soviel Fließmittel einfüllen, dass die Platte beim Einstellen in die Kammer nur unterhalb der Start-Linie eintaucht.

4. Das Fließ-Mittel wird durch die wirkenden Kapillar-Kräfte an der Platte hoch gesogen. Während sich also die mobile Phase an der stationären Phase vorbei bewegt, kommt es zur Auftrennung des jeweiligen Stoff-Gemisches.
5. Ist das Fließ-Mittel ca. 1 – 2 cm vom oberen Rand der DC-Platte angekommen, wird die Chromatographie gestoppt und die Platte aus der Kammer genommen. Die Laufmittel-Front muss mit einem weichen Bleistift markiert werden, bevor das Lösemittel verdampft ist.

Ergebnis:

Aus Abbildung 9 (Abb. 9) wird ersichtlich, dass die beiden Vergleichssubstanzen jeweils genau so weit, wie die Reinstoffe im Gemisch gewandert sind. Es handelt sich also um die gleichen Substanzen. Der Retentionsfaktor ist jeweils gleich.



Abb. 7: Chromatographie-Kammer mit DC-Platte



Abb. 8: Laufmittel in Vorratsgefäß



Abb. 9: DC-Platte vor (links) und nach (rechts) der Chromatographie (links und rechts wurden jeweils die Vergleichssubstanzen, in der Mitte das Gemisch aufgetragen)

5 Chromatographie als Hilfe Fälschungen in der Kunst aufzudecken

Die Chromatographie selbst kann aber nicht nur als Kunst dienen, sondern auch der Fälschung von Kunst auf die Schliche kommen. So im Prozess gegen den Kunst-Fälscher Han van Meegeren. Dieser hatte einige Bilder von Jan Vermeer gefälscht und an Museen und auch an Hermann Göring verkauft. Es war zu Beginn kaum möglich festzustellen ob er die Bilder wirklich gefälscht hatte, oder ob es die Originale waren. Erst die Analyse der Farben auf DC-Platten konnte schließlich zeigen, dass in den Farben petrochemische Substanzen (u. a. Ampertol) enthalten waren, die im 17. Jahrhundert noch unbekannt waren [8]



Abb. 10: Fälschung und Original des Bildes „Christus bei Emmaus“ von Jan Vermeer. [8;9]

Quellen:

1. Beyer, H. und Walter W., Lehrbuch der organischen Chemie, Hirzel Verlag, Stuttgart, 22. Auflage, 1991
2. Böcker, J., Chromatographie, Vogel Verlag, Würzburg, 1997
3. Schwedt, G., Chromatographische Trennmethoden, Thieme Verlag, Stuttgart, 1986
4. Wintermeyer, U., Die Wurzeln der Chromatographie, GIT Verlag, Darmstadt, 1989
5. Mitschriften des Leistungskurses Chemie, Graf Münster Gymnasium Bayreuth, 2004
6. <http://ac.tugraz.at/lv/101001/uebung9.pdf>, (verschollen 17.04.2020)
7. <http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/chromato/>, (verschollen 17.04.2020)
8. http://de.wikipedia.org/wiki/Han_van_Meegeren, gesehen am 01.05.06
9. http://www.med4you.at/laborbefunde/techniken/chromatographie/lbef_chromatographie.htm#Verteilungschrom, gesehen am 01.04.08
10. <http://www.mystudios.com/gallery/han/christ.html>, gesehen am 02.05.06
11. <https://www.seilnacht.com/versuche/chromat.html>, gesehen am 25.04.2008
12. <http://de.wikipedia.org/wiki/Chromatographie>, gesehen am 11.04.2008