

Trennung von Kupfer(II)-, Nickel(II)-, Cobalt(II)-, Eisen(II)-, Mangan(II)- und Zink(II)-Ionen durch Papierchromatographie

Einführung:

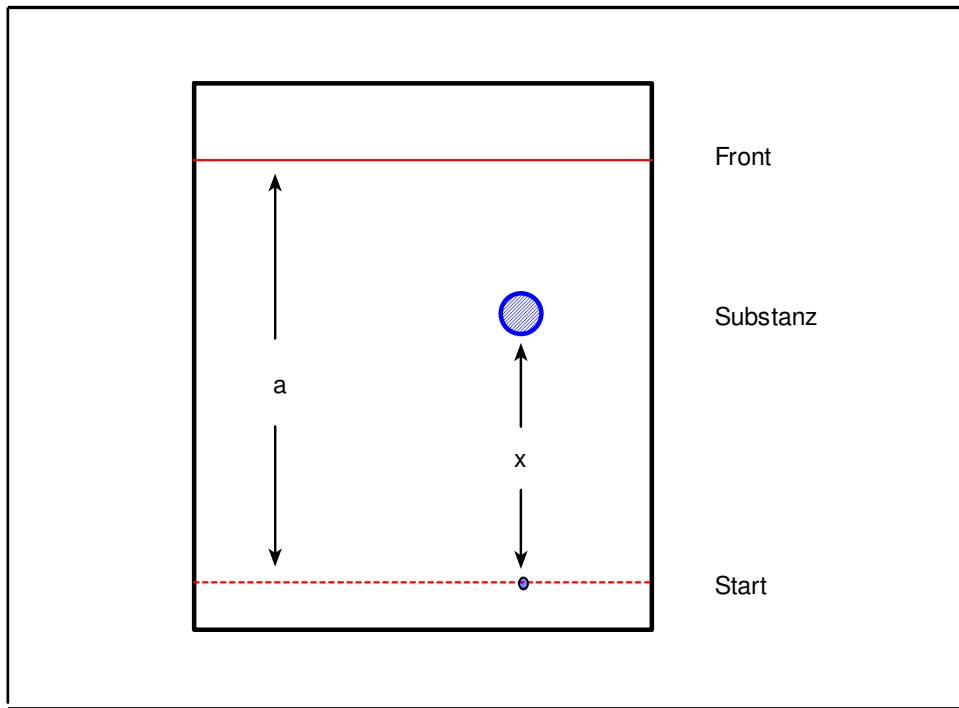
Ein nur schwer trennbares homogenes Stoffgemisch kann in vielen Fällen leicht chromatographisch getrennt werden. Die papierchromatographische Methode zeichnet sich durch ihre Einfachheit, Schnelligkeit und gute Empfindlichkeit aus. Das Verfahren erfordert nur sehr geringe Substanzmengen.

Die Substanz wird in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Einen Tropfen hiervon trägt man auf Chromatographie-Papier auf und entfernt durch Trocknen mit einem Fön überschüssiges Lösungsmittel. Das Ende des Papierstreifens wird so in das Laufmittel getaucht, dass sich die aufgetragene Substanz 0,5 cm oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche befindet. Durch die Kapillaren des Papiers wird das Laufmittel angesaugt. Es wandert über die Analysensubstanz hinweg und nimmt die einzelnen Komponenten entsprechend ihrer unterschiedlichen Löslichkeit verschieden weit mit. In Abhängigkeit von der Laufmittelgeschwindigkeit wird der Vorgang im geeigneten Augenblick unterbrochen und das Chromatogramm getrocknet. Um die getrennten Stoffe sichtbar zu machen, sprüht man Nachweisreagenzien auf. Zwischen dem Startpunkt und der Laufmittelfront tritt eine Anzahl voneinander getrennter Zonen auf. Jede Zone enthält eine Komponente der Analysensubstanz.

In der Praxis lässt man meist neben der Analysenlösung eine bekannte Vergleichslösung mitlaufen. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich von Analysen- und Vergleichschromatogramm. So ist man von den bis zu 10 % betragenden Schwankungen der R_f -Werte (s. u.), die durch Änderungen von Temperatur, Konzentration, durch Gegenwart von Fremdionen, Verunreinigungen des Papiers und des Laufmittels hervorgerufen werden, unabhängig.

Eine papierchromatographische Trennung wird durch die Wechselwirkung zwischen der Substanz, dem Laufmittel und dem Papier bewirkt. Papier nimmt Wasser auf. Es bildet sich ein Cellulose-Wasser-Komplex. Seine Bildung wird ermöglicht, da die Cellulose in bestimmten Bereichen als teilkristallines Polysaccharid vorliegt, das mit Wasser quillt. Der Cellulose-Wasser-Komplex wirkt als **stationäre Phase**. An seiner Phasengrenze bewegt sich das Laufmittel als **mobile Phase**. Die Trennung der Analysensubstanz erfolgt wie bei einem vielstufigen Ausschüttungsprozess (Verteilungsvorgang zwischen diesen beiden Phasen nach dem Nernstschen Verteilungsgesetz). Die Lage der Zonen wird durch die R_f -Werte beschrieben.

$$R_f = \frac{\text{Entfernung Startpunkt} \leftrightarrow \text{Zonenmittelpunkt } x[\text{mm}]}{\text{Entfernung Startpunkt} \leftrightarrow \text{Laufmittelfront } a[\text{mm}]}$$



Die R_f -Werte liegen zwischen 0,0 und 1,0. Bei 0,0 bleibt die Substanz im Auftragspunkt zurück, bei 1,0 wandert sie mit der Laufmittelfront. Jedem Stoff bzw. Ion kommt unter konstanten äußeren Bedingungen ein bestimmter R_f -Wert zu.

Testatfragen:

1. Wie funktioniert Chromatografie? Erläutern Sie die Begriffe stationäre und mobile Phase, Laufmittel, R_f -Wert!
2. Warum trennt sich ein Stoffgemisch während der Chromatografie?
3. Wie funktioniert die Entwicklung der Chromatogramme? Welche chemische Reaktion läuft dabei ab?
4. Wie identifizieren Sie die einzelnen Komponenten aus dem Gemisch?

Aufgabe:

Bestimmen Sie durch papierchromatographische Trennung die Kationen in einer Analysenlösung. Fertigen Sie dazu insgesamt vier Chromatogramme an!

Durchführung:

Zunächst wird das Laufmittel (88 Volumenanteile Aceton und 12 Volumenanteile 20 %-ige Salzsäure) 2 cm hoch in die Chromatographiekammer eingefüllt und anschließend die Kammer wieder gut verschlossen.

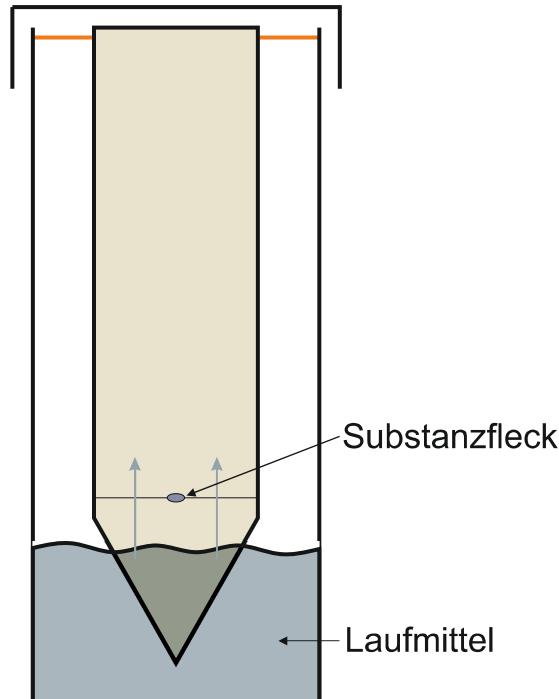
Der Streifen des Chromatographiepapiers wird am unteren Ende spitz zugeschnitten. Auf dem Papier wird etwa 2 cm vom unteren Papierende entfernt eine dünne Startlinie mit **Bleistift** eingezeichnet. Auf der Mitte dieser Startlinie wird die Lösung mit Hilfe einer Kapillare (oder Glaspipette) 3-Mal auf dieselbe Stelle aufgetragen. Nach jedem Auftragen wird das Lösungsmittel mit einem Fön verdampft. Es ist darauf zu achten, dass die Auftragsflecken nicht zu groß sind. Das so vorbereitete Chromatographiepapier wird so in die mit Laufmittel-Dampf gesättigte Chromatographiekammer gehängt, dass das Papierende in das Laufmittel taucht und zwischen Laufmitteloberfläche und Startlinie ein Abstand von etwa 1 cm entsteht. Dann wird die Kammer wieder rasch verschlossen. Vermeiden Sie beim Einhängen des Papiers in die Kammer Kontakte zwischen dem Papier und der Kammerwandung. Das Laufmittel steigt im Papier auf. Sobald die Front des Laufmittels zum Stillstand kommt bzw. das Laufmittel das Papierende erreicht hat wird das Chromatogramm der Kammer entnommen, die sichtbaren Substanzflecken und die Laufmittelfront vorsichtig mit dem Bleistift markiert und das Chromatogramm mit dem Fön getrocknet.

Nach diesem Vorgehen werden insgesamt vier Chromatogramme erstellt, jeweils zwei mit der Vergleichslösung und der Analysenlösung.

Dann wird das Chromatogramm entwickelt. Diese Arbeiten werden unter einem Abzug ausgeführt. Das Chromatogramm wird in eine Haltevorrichtung eingehängt und mit NH_3 -Lösung und Entwickler-Lösung besprüht. Zwischendurch wird mit dem Fön getrocknet. Je ein Chromatogramm mit der Vergleichs- und Analysenlösung wird mit Entwickler I behandelt, das jeweils andere mit Entwickler-Lösung II.

Im Einzelnen sind folgende Arbeitsschritte zur Entwicklung des Chromatogramms notwendig:

- kräftig mit konz. NH_3 -Lösung einräuchern (das Besprühen des Chromatogramms sollte aber nicht zum Durchnässen des Papiers führen),
- Trocknen mit dem Fön,
- Besprühen mit einer Entwicklerlösung
- Trocknen mit dem Fön,
- nochmaliges Räuchern mit NH_3 -Lösung und
- Trocknen mit dem Fön.



Auf dem entwickelten Chromatogramm können die einzelnen Metalle an spezifischen Färbungen erkannt werden. Ursache hierfür ist eine Komplexbildung zwischen den Metall-Ionen und dem Farbstoff in der Entwickler-Lösung. Für eine eindeutige Identifizierung ist die Bestimmung des R_f-Wertes notwendig.

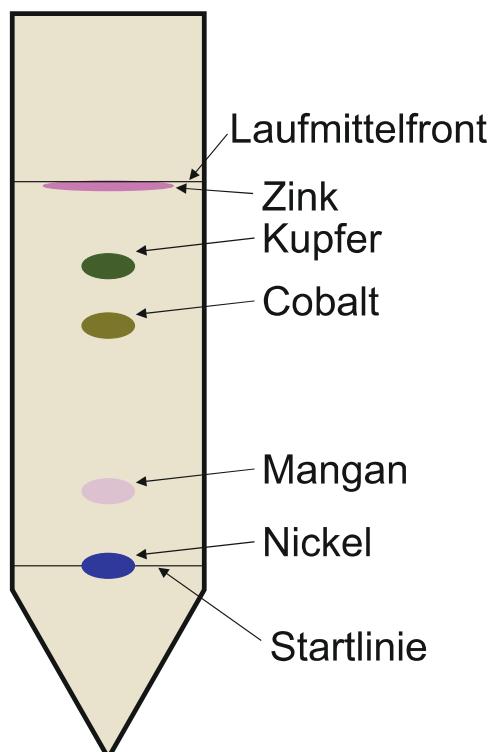
Die Entwickler-Lösung I ist eine 0,1 %-ige alkoholische Lösung von verschiedener Alizarin S, Rubeanwasserstoff und Salicylaldoxim). Folgende Farben werden dabei sichtbar.

Kation	Farbe	R _f -Wert
Ni ²⁺	Dunkelblau	
Mn ²⁺	Schwach rosa bis grau	
Co ²⁺	Hellbraun bis gelbbraun	
Cu ²⁺	Grün bis graugrün	
(Zn ²⁺	purpur)

Die Entwickler-Lösung II ist eine ethanolische Lösung von Diphenylthiocarbazon und ergibt folgende Farbigkeiten:

Kation	Farbe	R _f -Wert
Zn ²⁺	purpur	
(Fe ²⁺	Rot bis violett)

In der Vergleichslösung sind alle Ionen enthalten, sie dient für die Bestimmung der R_f-Werte und der Überprüfung der Farben.



Analysenergebnis:

Entwicklerlösung I					
Vergleichslösung			Analysenlösung		
Substanzfleck		Kation	Substanzfleck		Kation
Farbe	R_f -Wert		Farbe	R_f -Wert	

Entwicklerlösung II					
Vergleichslösung			Analysenlösung		
Substanzfleck		Kation	Substanzfleck		Kation
Farbe	R_f -Wert		Farbe	R_f -Wert	

In der Analysenlösung befinden sich Salze folgender Kationen: