

Über die Trennung der isomeren Nitraniline durch Adsorptionschromatographie

Von D. MISSEBACH und H. SCHÜTZE

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Es wird eine adsorptionschromatographische Methode zur Trennung der isomeren Nitraniline unter Verwendung von Aluminiumoxyd als Adsorbens beschrieben. Dabei werden die Löslichkeitsunterschiede der Isomeren in Benzol, das als Elutionsmittel dient, zur Trennung ausgenutzt.

In der Literatur sind Hinweise auf eine wirksame Trennung von Gemischen der drei isomeren Nitraniline nur in beschränktem Umfange zu finden. Eine zeitsparende und im Hinblick auf die Kopplung von Chromatographie und Polarographie neuartige Methode wird von KEMULA¹⁻⁵⁾ beschrieben. Dabei handelt es sich um eine inverse Verteilungschromatographie, bei der an speziell präpariertem Kautschuk adsorbiertes Chloroform als stationäre und Salzsäure als mobile Phase dienen. Die einzelnen Nitraniline werden unmittelbar nach Verlassen der Trennsäule polarographisch bestimmt.

Ein Nachteil dieser Methode besteht in der Schwierigkeit, die Eigenschaften des Adsorbens zu reproduzieren. Einige Versuche an zwei verschiedenen Naturkautschuken führten nicht zu homogenen Vulkanisaten. Auch lassen sich nach der von KEMULA angegebenen Methode nur kleine Mengen der Isomeren voneinander trennen, was für die durchzuführenden Untersuchungen von Nachteil war.

Aus diesen Gründen wurde eine andere auf der Adsorptionschromatographie beruhende Trennmethode angewandt. Da man für sehr ähnliche Stoffe (z. B. Isomere) bei Verwendung eines bestimmten Adsorbens keine großen Unterschiede in den Adsorptionsaffinitäten erwarten kann, müssen für eine wirksame Trennung erforderliche, differenzierende Eigenschaften in

¹⁾ W. KEMULA, Roczniki Chem. **26**, 281 (1952).

²⁾ W. KEMULA, D. SYBILSKA u. I. GEISLER, Roczniki Chem. **29**, 643 (1955).

³⁾ W. KEMULA, D. SYBILSKA u. I. GEISLER, Chem. Anal. **1**, 36 (1956).

⁴⁾ W. KEMULA u. K. BUTKIEWICZ, Chem. Anal. **1**, 56 (1956).

⁵⁾ H. BUCHOWSKI u. W. PAWLOWSKI, Chem. Anal. **1-2**, 135 (1959).

das Elutionsmittel verlegt werden. Davon macht man im Falle der Ionenaustauschchromatographie z. B. bei der Trennung der Seltenen Erden unter Verwendung geeigneter Komplexbildner Gebrauch, wobei die unterschiedlichen

Komplexstabilitäten für die Trennung entscheidend werden. Analog zu diesen Verhältnissen können bei der Adsorptionschromatographie die unterschiedlichen Löslichkeiten der zu trennenden Stoffe in dem verwendeten Eluens differenzierend wirken und eine gute Trennung ermöglichen.

Im Hinblick auf die Löslichkeiten der isomeren Nitraniline erwies sich Benzol als besonders geeignet. In diesem Lösungsmittel verhalten sich nämlich die Löslichkeiten von p-Nitranilin, m-Nitranilin und o-Nitranilin in dieser Reihenfolge wie 1 : 5 : 40. Bei Verwendung einer geeigneten Säulenfüllung müßten diese Löslichkeitsunterschiede ausreichen, die drei Isomeren mit Benzol als selektivem Elutionsmittel chromatographisch zu trennen.

Die Erprobung verschiedener in der chromatographischen Praxis vielfach angewendeter Adsorbentien ergab im Aluminiumoxyd nach BROCKMANN die zweckmäßigste Säulenfüllung. Unter diesen Bedingungen gelingt es, größere Mengen der isomeren Nitraniline zu trennen.

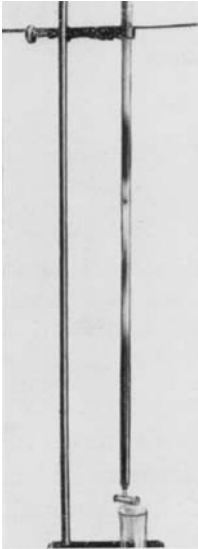


Abb. 1. Adsorptionschromatographische Trennung der isomeren Nitraniline mit Benzol als Eluens (Bandenreihenfolge vom unteren Säulenende her: o-, m- und p-Nitranilin)

Besonders wichtig ist dabei, daß es dieses Verfahren gleichzeitig erlaubt, bei den durchgeführten Untersuchungen stets anwesendes Nitrobenzol auf Grund seiner besseren Benzollöslichkeit von den Nitranilinen abzutrennen. Die Substanzen verlassen die Säule in der

Reihenfolge abnehmender Benzollöslichkeit, nämlich Nitrobenzol, o-, m- und p-Nitranilin. Bei einer Länge der Säule von 80 cm ist die Trennung vollständig; d. h. die Zwischenfraktionen bestehen aus reinem Benzol (Abb. 1).

Experimenteller Teil

Je nach zu trennender Nitranilinnenge werden Glasbüretten oder einfache Glasrohre von 1 m Länge und 20 mm Durchmesser, in die das Aluminiumoxyd am besten als benzolische Aufschlammung eingebracht wird, verwendet. Die Aufgabe des Analysengemisches (etwa 300 mg der zu trennenden isomeren Nitraniline) erfolgt in benzolischer Lösung durch Einsaugen in das Adsorbens. Dann beginnt die Elution durch kontinuierliche Aufgabe von Benzol aus einem Vorratsgefäß. Mit Hilfe einer am unteren Säulenende angeschlossenen Wasserstrahlpumpe beschleunigt man die Trennung beträchtlich.

Da das p-Nitranilin (hellgelb) wegen seiner relativ geringen Benzollöslichkeit die Trennsäule nur sehr langsam durchwandert, wechselt man nach Abtrennung von o-Nitranilin (orange) und m-Nitranilin (gelb) das Lösungsmittel und benutzt Aceton als Eluens. Die Verkürzung der Elutionsdauer durch die angewandte Saugtechnik und der Übergang auf Aceton als Elutionsmittel gestatten die Trennung von mehreren hundert Milligramm Substanzgemisch pro Tag.

Die Autoren danken Herrn Dr. habil. K. WETZEL für fördernde Diskussionen.

Leipzig, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft der Naturwissenschaftlichen, Technischen und Medizinischen Institute, Institut für physikalische Stofftrennung.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 1963.