

Κεφάλαιο 6

Ανακρυστάλλωση

6.1 Εισαγωγή

Ενας από τους σημαντικότερους στόχους στο εργαστήριο οργανικό χημείας είναι ο καθαρισμός των χημικών ενώσεων. Οι στερεές οργανικές ενώσεις μπορούν να καθαριστούν επιτυχώς με ανακρυστάλλωση. Η ανακρυστάλλωση περιλαμβάνει διάφορα στάδια:

1. επιλογή ενός καλού διαλύτη ανακρυστάλλωσης
2. διάλυση του δείγματος στην ελάχιστη ποσότητα βράζοντας διαλύτη
3. διήθηση του καυτού διαλύματος για την απομάκρυνση των αδιαλύτων ακαθαρσιών
4. ψύξη του διαλύματος για να προκληθεί η κρυστάλλωση
5. διαχωρισμός του στερεού από το διάλυμα (μητρικό υγρό) με διήθηση υπο κενό
6. πλύσιμο του στερεού που βρίσκεται στο φίλτρο με μια μικρή ποσότητα κρύου διαλύτη για την αφαίρεση ιχνών του μητρικού υγρού
7. ξήρανση του στερεού για την αφαίρεση ιχνών διαλύτη.

Αν το καυτό διάλυμα είναι διαυγές χωρίς αδιάλυτες ακαθαρσίες η διήθηση του καυτού διαλύματος (στάδιο 3) μπορεί να μην πραγματοποιηθεί.

Η καθαρότητα του επανακρυσταλλωμένου στερεού ελέγχεται συνήθως με τον προσδιορισμό του σημείου τήξης. Οι καθαρές οργανικές ενώσεις έχουν μια πολύ στενή περιοχή σημείου τήξης, συνήθως 0.5-2 °C. Οι περισσότερες ακαθαρσίες έχουν μια διπλή επίδραση στο σημείο τήξης των οργανικών ενώσεων: μικραίνουν το σημείο τήξης και ανοίγουν την περιοχή του σημείου τήξης.

6.2 Διήθηση

Η διήθηση είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για δύο σκοπούς. Ο πρώτος είναι η απομάκρυνση στερεών ακαθαρσιών από μια υγρή ένωση. Ο δεύτερος είναι η συλλογή του εμθυμητού στερεού από ένα διάλυμα από το οποίο έχει κρυσταλλωθεί. Διάφοροι τρόποι διήθησης χρησιμοποιούνται ευρύτατα: οι δύο γενικές μέθοδοι περιλαμβάνουν τη διήθηση βαρύτητας και τη διήθηση κενού (ή αναρρόφησης).

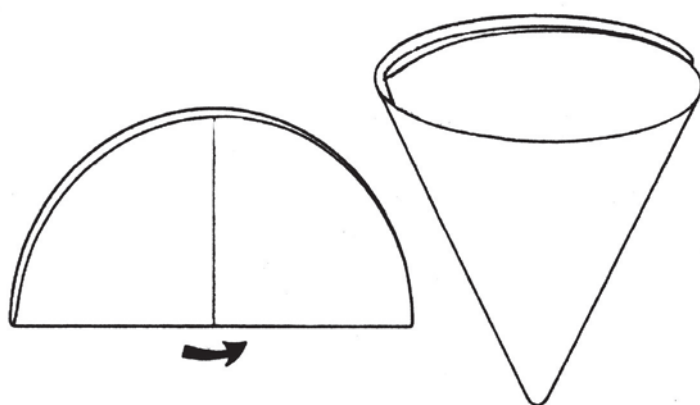
6.2.1 Διήθηση βαρύτητας.

Η πιο κοινή τεχνική διήθησης είναι πιθανά η διήθηση ενός διαλύματος διαμέσου ενός διηθητικού χαρτιού τοποθετημένου σε χωνί, ένα γεγονός που επιτρέπει τη βαρύτητα να οδηγήσει το υγρό να περάσει το διηθητικό χαρτί. Αυτή η τεχνική είναι εύχρηστη όταν ο όγκος του υγρού μίγματος που θα διηθηθεί είναι μεγαλύτερος από 10 mL. Για μικρότερες ποσότητες μια πιο

κατάλληλη τεχνική, που επίσης βασίζεται στη βαρύτητα, χρησιμοποιεί μια πιπέττα Pasteur με πώμα απο βαμβάκι ή υαλοβάμβακα (ονομάζεται συχνά πιπέττα διήθησης).

Κώνοι διήθησης. Αυτή η τεχνική είναι χρήσιμη όταν ένα στερεό υλικό θα διηθηθεί απο ένα μίγμα για να συλλέγει και να χρησιμοποιηθεί αργότερα. Λόγω των μαλακών επιφανειών, ο κώνος διήθησης μπορεί να ξυστεί απο το συλλεχθέν στερεό. Αυτό δεν γίνεται εύκολα με τον πτυχωτό ηθμό. Ο κώνος διήθησης χρησιμοποιείται για σχετικά μεγάλους όγκους υγρών (μεγαλύτερος απο 10 mL) που διηθούνται, και όταν ένα χωνί Buchner δεν είναι κατάλληλο.

Ο κώνος διήθησης ετοιμάζεται όπως απεικονίζεται στην εικόνα 6.1. Πρόκειται δηλαδή για ένα



Εικόνα 6.1 Δημιουργία ενός απλού κώνου διήθησης

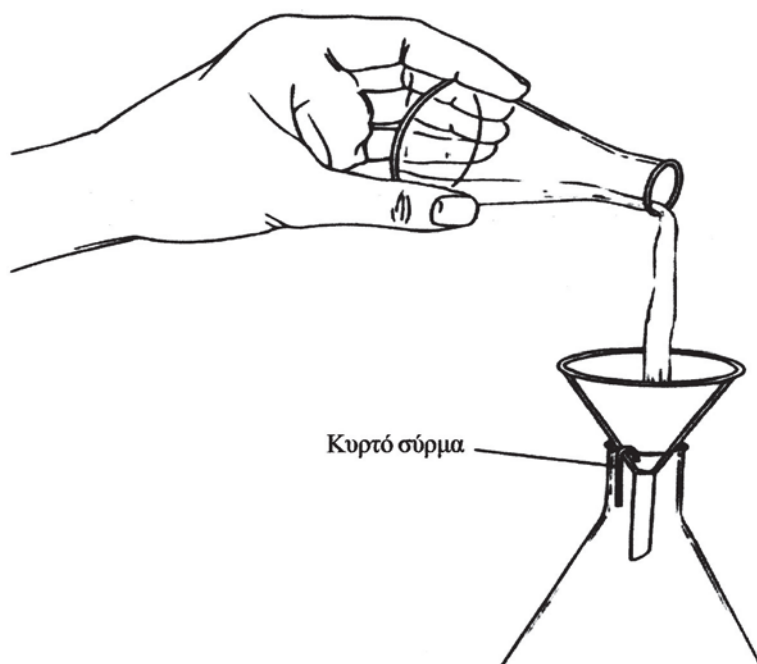
κυκλικό κομμάτι διηθητικού χαρτιού που διπλώνεται στη μέση δύο φορές. Μετά τοποθετείται στο αντίστοιχο χωνί με τις κατάλληλες διαστάσεις. Τα άκρα του ηθμού απέχουν περίπου 1 cm απο τα άκρα του χωνιού. Όταν χρησιμοποιείται ένας απλός κώνος διήθησης, ο διαλύτης μπορεί να σφραγίσει αεροστεγώς το χώρο μεταξύ του φίλτρου και του χωνιού και

μεταξύ του χωνιού και του χείλους της φιάλης διήθησης. Όταν ένα τέτοιο αεροστεγές σφράγισμα δημιουργηθεί, τότε η διήθηση σταματά αφού ο αντικαθιστούμενος αέρας δεν έχει πλέον δυνατότητα διαφυγής. Για να αποφύγετε αυτό το φαινόμενο, τοποθετείται ένα μικρό κομμάτι χαρτί ή κάποιο κυρτό σύρμα μεταξύ του χωνιού και του χείλους της φιάλης ώστε ο αέρας να μπορεί να διαφεύγει. Εναλλακτικά, μπορείτε να στηρίζετε το χωνί με ένα δακτύλιο ή μια λαβίδα πάνω απο τη φιάλη, παρά να τοποθετείται το χωνί πάνω στη φιάλη. Μια διήθηση βαρύτητας που χρησιμοποιεί ένα κώνο διήθησης απεικονίζεται στην Εικόνα 6.2.

Ο ηθμός υγραίνεται με σταγόνες διαλύτου απο το προς διήθηση μίγμα. Η διήθηση αρχίζει με τη μεταφορά αρχικά του υπερκειμένου υγρού και στη συνέχεια του ιζήματος για να αποφευχθεί η εξαρχής απόφραξη των πόρων του ηθμού.

Πτυχωτός ηθμός Αυτή η μέθοδος διήθησης είναι χρήσιμη όταν πρέπει να διηθηθεί μεγάλη ποσότητα υγρού, και το διαχωριζόμενο στερεό δεν χρειάζεται, όπως είναι διάφορες ακαθαρσίες, ενεργός άνθρακας κτλ. Συχνά ο πτυχωτός ηθμός χρησιμοποιείται για τη διήθηση θερμού κορεσμένου διαλύματος μιας ένωσης κατά τη διάρκεια μιας ανακρυστάλλωσης.

Η τεχνική της δίπλωσης ενός πτυχωτού ηθμού απεικονίζεται στην Εικόνα 6.3. Το πλεονέκτημα του πτυχωτού ηθμού είναι ότι αυξάνει την ταχύτητα της διήθησης, για δύο λόγους κυρίως. Πρώτον, αυξάνει την επιφάνεια του διηθητικού χαρτιού διαμέσου του οποίου ο διαλύτης διαρρέει, και δεύτερον αφήνει τον αέρα να εισέρχεται στη φιάλη και έτσι επιτρέπει την ταχεία

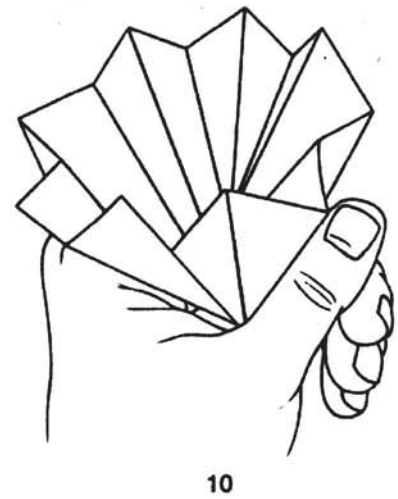
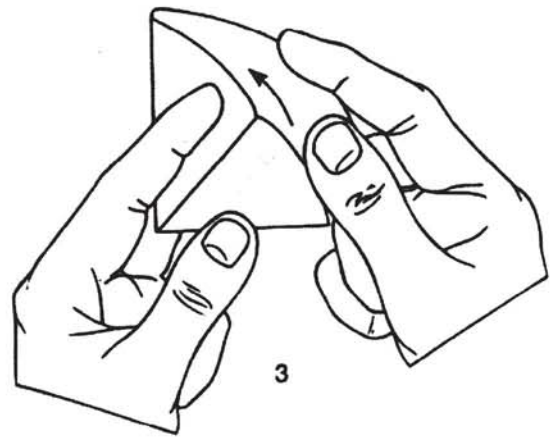
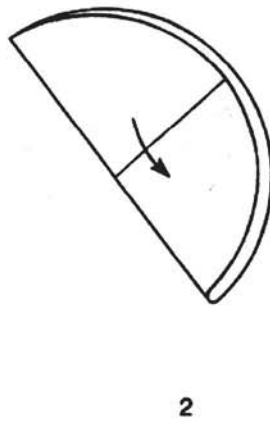
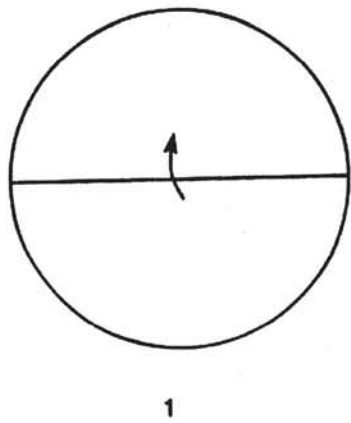


Εικόνα 6.2 Διήθηση βαρύτητας με χρήση κώνου διήθησης

εξισορρόπηση της πίεσης. Όταν πίεση αναπτύσσεται στη φιάλη από τους θερμούς ατμούς, η ταχύτητα διήθησης μειώνεται. Αυτό το πρόβλημα είναι πολύ συχνό με τους κώνους διήθησης. Η χρήση του πτυχωτού ηθμού μειώνει σημαντικά αυτό το πρόβλημα, αλλά συνεχίζει να είναι καλή ιδέα η στήριξη του χωνιού πάνω από τη φιάλη υποδοχής ή η χρήση είτε κομματιού χαρτιού είτε κυρτού σύρματος σαν μια επιπρόσθετη ασφάλεια για το αεροστεγές σφράγισμα.

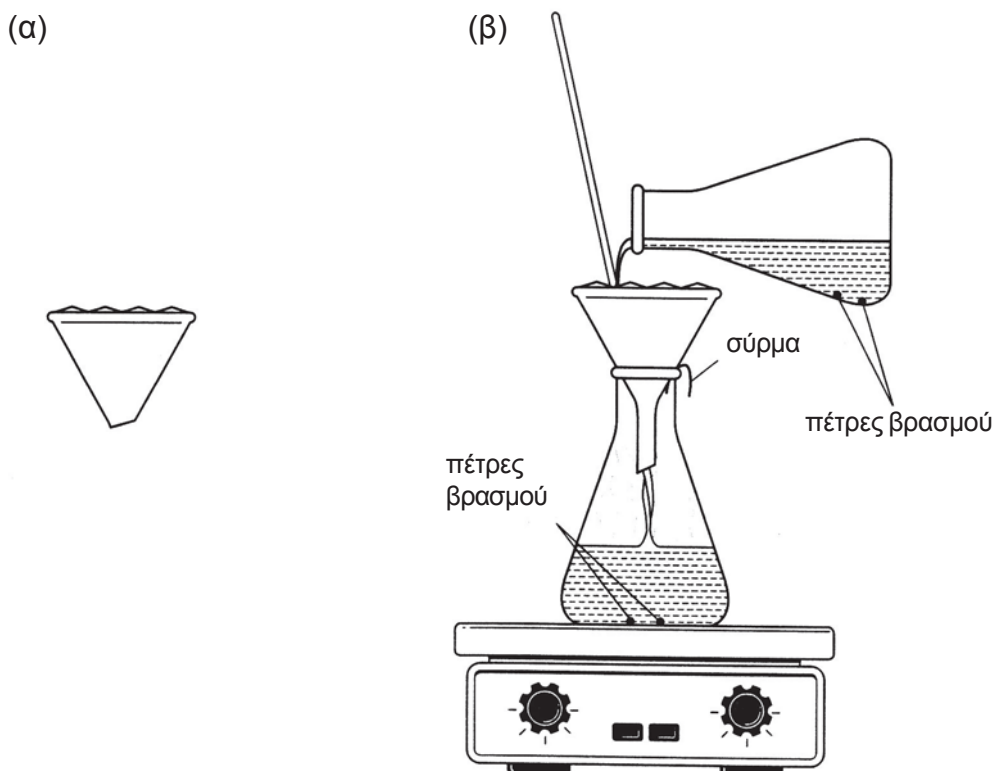
Η διήθηση με πτυχωτό ηθμό γίνεται πολύ εύκολα όταν το μίγμα βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου. Αλλά, όταν είναι απαραίτητο να διηθηθεί ένα κορεσμένο θερμό διάλυμα μιας ένωσης ορισμένες προφυλάξεις πρέπει να ληφθούν ώστε να μην φράξει το χωνί διήθησης από τη στερεή ένωση. Όταν ένα θερμό κορεσμένο διάλυμα έλθει σε επαφή με σχετικά ψυχρό χωνί διήθησης (ή μια ψυχρή φιάλη), το διάλυμα ψύχεται και μπορεί να γίνει υπερκορεσμένο. Αν η κρυστάλλωση λάβει χώρα στο χωνί διήθησης, είτε οι κρύσταλλοι δεν θα μπορούν να περάσουν από το διηθητικό χαρτί είτε θα φράξουν το στέλεχος του χωνιού διήθησης.

Για την προφύλαξη από το φράξιμο, μπορείτε να χρησιμοποιήσετε κάποια από τις παρακάτω τέσσερις μεθόδους. Η πρώτη είναι η χρήση χωνιού διήθησης με μικρό στέλεχος ή χωρίς καθόλου στέλεχος (Εικόνα 6.4α). Με αυτό τον τρόπο δεν μπορεί να φράξει το στέλεχος του διηθητικού χωνιού. Η δεύτερη μέθοδος είναι η διατήρηση του υγρού που διηθείται κοντά στο σημείο βρασμού καθόλη τη διάρκεια της διήθησης. Υπάρχουν ειδικά χωνιά διήθησης με διπλά τοιχώματα, εντός των οποίων κυκλοφορεί θερμό νερό. Ο τρίτος τρόπος είναι να προθερμάνετε το χωνί διήθησης με απόχυση θερμού διαλύτη πριν από την κανονική διήθηση. Αυτό δεν επιτρέπει την άμεση κρυστάλλωση κατά την επαφή του θερμού κορεσμένου διαλύματος. Και η τέταρτη μέθοδος, είναι η υποβοήθηση του διήθηματος να παραμένει θερμό



Εικόνα 6.3 Δημιουργία ενός πτυχωτού ηθμού

και να βράζει ελαφρά με τη τοποθέτηση του σε μια θερμαντική πλάκα (Εικόνα 6.4β). Ο διαλύτης που βράζει θερμαίνει τη φιάλη υποδοχής και το στέλεχος του χωνιού διήθησης, ενώ ταυτόχρονα θερμαίνει το υγρό που βρίσκεται στο χωνί διήθησης.



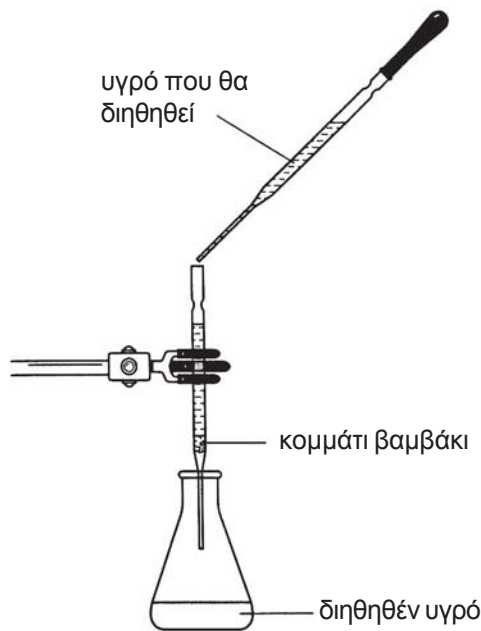
Εικόνα 6.4 (α) Χωνί διήθησης χωρίς στέλεχος; (β) Θερμή διήθηση

Πιπέττα διήθησης Μια πιπέττα διήθησης είναι μια τεχνική μικροκλίμακας που συχνά χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση στερεών ακαθαρσιών από ένα υγρό με όγκο μικρότερο των 10 mL. Το μίγμα που διηθείται πρέπει να βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου γιατί είναι δύσκολο να αποτρέψουμε την πρόωρη κρυστάλλωση ενός θερμού κορεσμένου διαλύματος με αυτή τη μέθοδο.

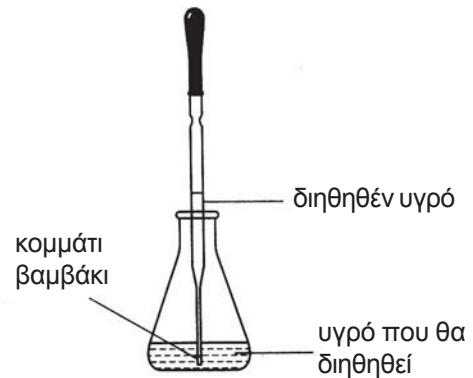
Για τη δημιουργία αυτής της διάταξης διήθησης, ένα μικρό βαμβακιού ή υαλοβάμβακα εισάγεται στην κορυφή μιας πιπέττας Pasteur και πιέζεται προς τα κάτω έως ότου φθάσει στο σημείο όπου αρχίζει και στενεύει η πιπέττα (Εικόνα 6.5α). Είναι σημαντικό να χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη ποσότητα βαμβακιού έτσι ώστε να συλλέγεται όλο το στερεό, αλλά όχι πολύ μεγάλη ποσότητα που θα παρεμποδίσει τη ροή του μίγματος. Για τον ίδιο λόγο το κομμάτι του βαμβακιού δεν πρέπει να πιεστεί υπερβολικά. Το κομμάτι βαμβακιού μπορεί να οδηγηθεί στη θέση του με μια γυάλινη ράβδο. Είναι φρόνιμο, αυτή η διάταξη πριν χρησιμοποιηθεί να πλυθεί με το διαλύτη (1 mL) που θα χρησιμοποιήσουμε.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως όταν διηθούμε ισχυρά όξινα μίγματα ή όταν θέλουμε μια γρήγορη διήθηση για να απομακρύνουμε μεγάλα κομμάτια ακαθαρσιών από ένα διάλυμα, είναι προτιμότερο να χρησιμοποιήσουμε υαλοβάμβακα αντί του κοινού βαμβακιού. Το μειονέκτημα του υαλοβάμβακα είναι ότι οι ίνες του δεν πακετάρονται τόσο καλά, και έτσι μικρά

(α)



(β)



Εικόνα 6.5 Διήθηση μικροκλίμακας: (α) διήθηση διαμέσου μιας πιπέτας Pasteur. (β) διήθηση διαμέσου μιας πιπέτας-φίλτρο Pasteur.

σωματίδια μπορούν να περάσουν σχετικά εύκολα.

Για την πραγματοποίηση της διήθησης (είτε χρησιμοποιώντας βαμβάκι είτε υαλοβάμβακα), η πιπέτα διήθησης πρέπει να σταθεροποιηθεί ώστε το διήθημα να ρέει στο κατάλληλο δοχείο συλλογής. Το μίγμα που διηθείται μεταφέρεται συνήθως στη πιπέτα διήθησης με μια άλλη πιπέτα Pasteur. Αν μια μικρή ποσότητα υγρού διηθείται (λιγότερο από 1-2 mL), συνιστάται η πλήση της πιπέτας διήθησης με μια μικρή ποσότητα διαλύτη, αφού όλο το διήθημα έχει περάσει. Ο διαλύτης πλήσης προστίθεται στο αρχικό διήθημα. Η ταχύτητα διήθησης μπορεί να αυξηθεί με την ευγενική εφαρμογή πίεσης στη κορυφή της πιπέτας διήθησης με τη χρήση του βολβού πιπέτας. Σε συνάρτηση με την ποσότητα του στερεού που διηθείται και το μέγεθος των κόκκων (τα μικρά σωματίδια απομακρύνονται δυσκολότερα με διήθηση), ίσως είναι απαραίτητο να επαναλάβετε τη διήθηση διαμέσου μιας πιπέτας διήθησης. Αυτό είναι προτιμότερο να γίνει με τη χρήση μιας νέας πιπέτας διήθησης.

Εναλλακτικά οι ακαθαρσίες από ένα διάλυμα (< 5 mL) μπορούν να απομακρυνθούν με τη διήθηση διαμέσου μιας πιπέτας-φίλτρο Pasteur (Εικόνα 6.5β). Μια πιπέτα-φίλτρο κατασκευάζεται με την προσθήκη ενός μικρού κομματιού από βαμβάκι στην άκρη της πιπέτας. **Το διηθητικό χαρτί** Πολλά είδη και διαβαθμίσεις διηθητικών χαρτιών υπάρχουν. Το χαρτί πρέπει να είναι το κατάλληλο για την εφαρμογή. Στην επιλογή του διηθητικού χαρτιού θα πρέπει να λαμβάνετε υπόψη τις ιδιότητες του. Το πορώδες είναι μια μονάδα μέτρησης του μεγέθους των σωματιδίων που μπορούν να περάσουν από το διηθητικό χαρτί. Διηθητικό χαρτί με μεγάλο πορώδες δεν απομακρύνει τα μικρά σωματίδια από ένα διάλυμα, αντίθετα, το χαρτί με μικρό πορώδες απομακρύνει τα πολύ μικρά σωματίδια. Η αντίσταση είναι η αντίθετη ιδιότητα του

πορώδους. Διηθητικό χαρτί με μικρή αντίσταση δεν απομακρύνει τα μικρά σωματίδια από το μίγμα. Η ταχύτητα του διηθητικού χαρτιού είναι η μονάδα μέτρησης του χρόνου που απαιτείται για ένα υγρό να περάσει από τον ηθμό. Γρήγορα διηθητικά χαρτιά επιτρέπουν την ταχύτερη διέλευση του υγρού μίγματος, αργά χαρτιά έχουν σαν αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη χρονική διάρκεια της διήθησης. Επειδή αυτές οι ιδιότητες σχετίζονται μεταξύ τους, τα γρήγορα διηθητικά χαρτιά έχουν συνήθως μικρή αντίσταση και μεγάλο πορώδες, τα αργά χαρτιά έχουν μεγάλη αντίσταση και μικρό πορώδες.

Στον πίνακα 6.1 συγκρίνονται μερικά κοινά ποιοτικά διηθητικά χαρτιά ανάλογα με το πορώδες, την αντίσταση και την ταχύτητα. Eaton-Dikeman (*E&D*), Schleicher και Schuell (*S&S*) και Whatman είναι μερικοί κατασκευαστές διηθητικών χαρτιών.

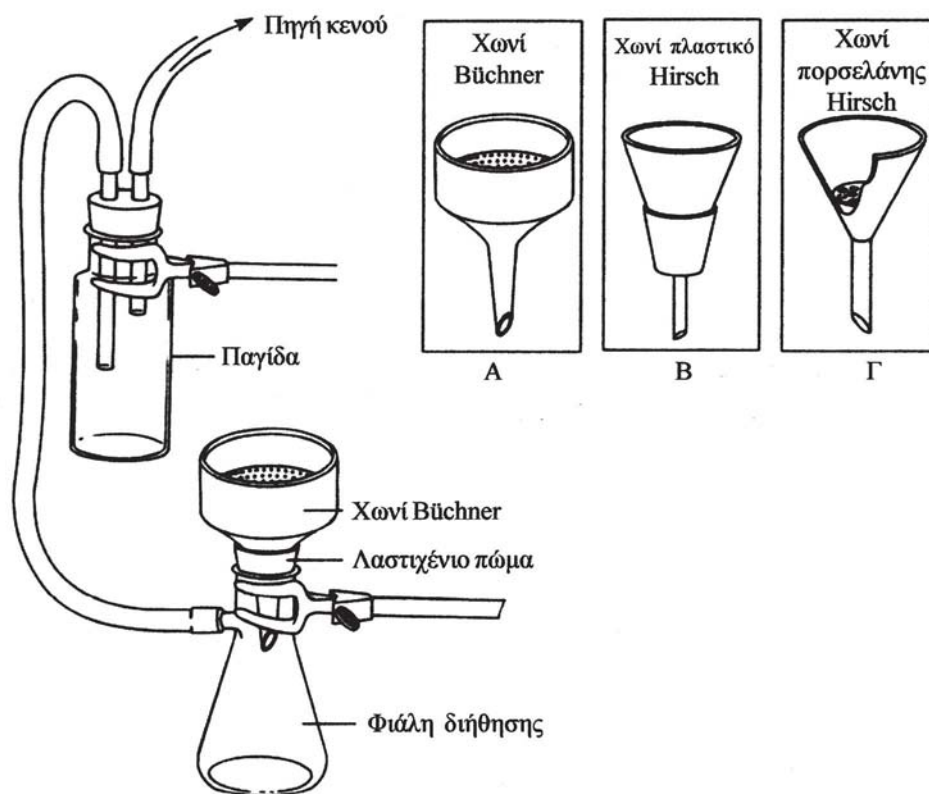
Πίνακας 6.1 Είδη κοινών διηθητικών χαρτιών

Πορώδες	Λεπτό	Υψηλή	Χαμηλή	Ταχύτητα	Είδος (αριθμός)		
	↓	↑	↓		<i>E&D</i>	<i>S&S</i>	<i>Whatman</i>
Αντίσταση				πολύ αργή	610	576	5
				αργή	613	602	3
				μέτρια	615	597	2
				γρήγορη	617	595	1
				πολύ γρήγορη		604	4
Χονδρό	Χαμηλή	Υψηλή					

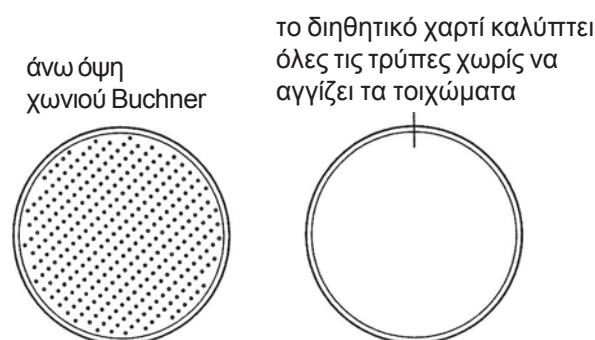
6.2.2 Διήθηση κενού

Η διήθηση κενού (ή αναρρόφησης) είναι πολύ πιο γρήγορη τεχνική από τη διήθηση βαρύτητας και συχνά χρησιμοποιείται για τη συλλογή στερεών προϊόντων που προέρχονται από κρυσταλλώσεις ή ανακρυσταλλώσεις. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται όταν ο όγκος του υγρού που θα διηθηθεί είναι μεγαλύτερος από 1-2 mL. Η χρήση του σωλήνα Craig είναι προτιμότερη για τις μικρότερες ποσότητες. Σε μια διήθηση κενού, μια ειδική φιάλη με χονδρά τοιχώματα και ένα πλευρικό σωλήνα, η **φιάλη διήθησης**, χρησιμοποιείται. Για μικρής κλίμακας δουλειά, τα πλέον χρήσιμα μεγέθη των φιαλών διήθησης κυμαίνονται από 50 mL ως 500 mL. Ο πλευρικός σωλήνας συνδέεται με ένα χοντρό λάστιχο κενού στην πηγή του κενού. Οι λεπτοί πλαστικοί σωλήνες θα συντριβούν με την εφαρμογή του κενού και έτσι θα μπλοκάρουν το κενό από τη φιάλη. Επειδή η διάταξη αυτή είναι ασταθής και μπορεί να πέσει ακόμη και με ελαφρό κτύπημα, πρέπει να σταθεροποιηθεί όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 6.6.

Δύο είδη χωνιών χρησιμοποιούνται στη διήθηση κενού, το χωνί Buchner και το χωνί Hirsch. Το χωνί **Buchner** είναι κυλινδρικό, χρησιμοποιείται για τη διήθηση μεγάλων ποσοτήτων κρυστάλλων, το δε υλικό κατασκευής του είναι από πορσελάνη ή πολυπροπυλένιο. Το χωνί Buchner στερεώνεται στη φιάλη διήθησης με λαστιχένιο πώμα. Η επίπεδη επιφάνεια του χωνιού Buchner καλύπτεται από κυκλικό κομμάτι διηθητικού χαρτιού. Για να μην διαφύγουν κρύσταλλοι



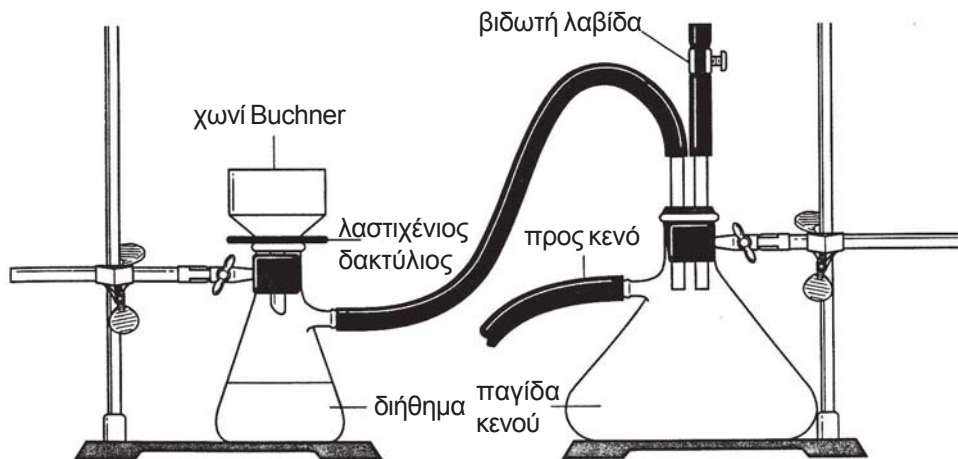
Εικόνα 6.6 Διήθηση υπο κενό απο το χωνί θα πρέπει να επιλέξετε το κατάλληλο μέγεθος διηθητικού χαρτιού. Το χαρτί θα πρέπει να καλύπτει όλες τις τρύπες της επιφάνειας αλλά δεν θα πρέπει να φθάνει στα άκρα του χωνιού (Εικόνα 6.7). Πριν ξεκινήσετε τη διήθηση θα πρέπει να βρέξετε το διηθητικό χαρτί με σταγόνες διαλύτη απο το υπερκείμενο υγρό του μίγματος. Αυτό έχει σκοπό να βοηθήσει την καλύτερη εφαρμογή του διηθητικού χαρτιού ώστε να αποτραπεί η διαφυγή κρυστάλλων απο τις άκρες του διηθητικού χαρτιού.



Εικόνα 6.7 Σωστή τοποθέτηση του διηθητικού χαρτιού για διήθηση κενού

Το χωνί Hirsch είναι κωνικό, λειτουργεί κατά το ίδιο τρόπο με το χωνί Buchner αλλά για μικρότερες ποσότητες κρυστάλλων. Υπάρχουν μερικά είδη χωνιών Hirsch με κατάλληλο επίθεμα για να στερεώνονται σε μικρές φιάλες, αν και τα περισσότερα στερεώνονται με λαστιχένιο πώμα (Gooch).

Ανεξάρτητα του χωνιού διήθησης, η διήθηση κενού είναι μια γρήγορη τεχνική για το διαχωρισμό κρυστάλλων. Η τεχνική αυτή δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση του ενεργού άνθρακα απο τα διαλύματα, αφού λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων, ο ενεργός άνθρακας θα περάσει απο το διηθητικό χαρτί με την εφαρμογή του κενού. Επιπλέον χρησιμοποιούνται σε ερευνητικά εργαστήρια και γυάλινα χωνιά διήθησης που φέρουν πτυθμένα



Εικόνα 6.8 Διάταξη διήθησης υπο κενό εφοδιασμένη με παγίδα

απο πορώδες γυαλί, διαφόρου μεγέθους πόρων, που είναι ανάλογο του μεγέθους των προς διήθηση κρυστάλλων.

Είναι συνήθες να τοποθετείται μια παγίδα κενού μεταξύ της φιάλης διήθησης και της υδραντλίας (Εικόνα 6.8). Η παγίδα προστατεύει το διήθημα απο την εισαγωγή νερού λόγω αναρρόφησης επειδή υπήρξε ξαφνική αλλαγή της πίεσης του νερού.

Μερικές φορές χρησιμοποιούνται ειδικά παρασκευασμένα διηθητικά στρώματα για το διαχωρισμό λεπτών σωματιδίων με χρήση διήθησης κενού, γιατί τα λεπτά σωματίδια είτε περνούν διαμέσου του διηθητικού χαρτιού είτε φρακάρουν το χωνί. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί με τη χρήση ενός ειδικού υλικού που καλείται Celite (Filter Aid). Λόγω της προέλευσης του, αυτό το υλικό συχνά ονομάζεται και διατομική γη. Είναι ένα υλικό λεπτού διαμερισμού που προέρχεται απο τα μικροσκοπικά κελύφη νεκρών διατόμων.

Θα πρέπει να προσέχετε ώστε να μην αναπνέετε τη σκόνη Celite

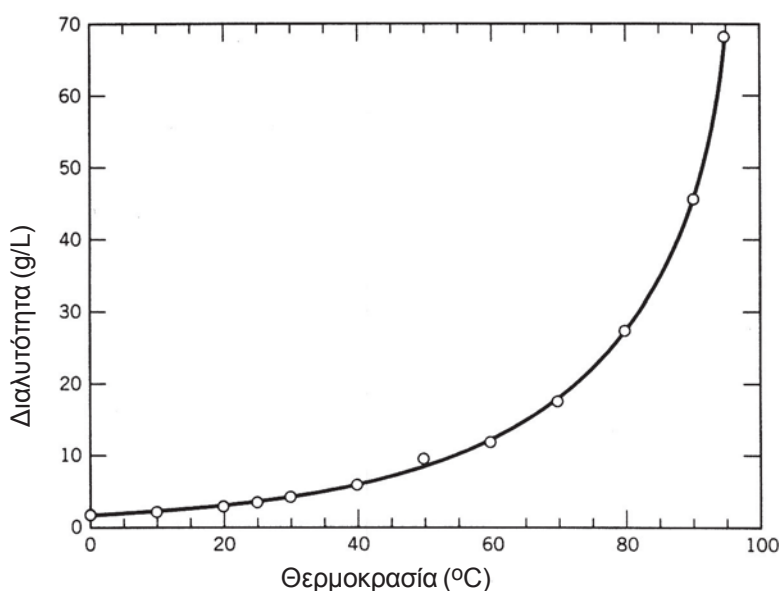
Το πλεονέκτημα του Celite είναι ότι δεν φράσει τους πόρους του διηθητικού χαρτιού. Αναμιγνύεται με ένα διαλύτη (αιώρημα) και διηθείται διαμέσου ενός χωνιού Buchner η Hirsch μέχρι να σχηματίσει μια λεπτή στρώση πάχους 2-3 mm πάνω στο διηθητικό χαρτί. Ο διαλύτης που έχει χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία του αιωρήματος αποχύνεται απο τη φιάλη διήθησης και, αν είναι απαραίτητο, η φιάλη διήθησης καθαρίζεται πριν απο τη διήθηση. Τα λεπτά σωματίδια που υπάρχουν σε ένα διάλυμα θα συγκρατηθούν απο αυτή την στρώση. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση ακαθαρσιών και όχι για τη συλλογή κρυστάλλων. Η διήθηση με Celite δεν είναι κατάλληλη όταν η επιθυμητή ένωση θα κρυσταλλωθεί απο το διάλυμα πάνω στο Celite.

6.3 Ανακρυστάλλωση: Καθαρισμός στερεών ενώσεων

Οι οργανικές ενώσεις που είναι στερεές σε θερμοκρασία δωματίου καθαρίζονται συνήθως με κρυστάλλωση. Η γενική τεχνική περιλαμβάνει τη διάλυση του υλικού που θα κρυσταλλωθεί σε ένα θερμό διαλύτη (ή μίγμα διαλυτών) και τη αργή ψύξη του διαλύματος. Η διαλυθείσα ένωση έχει μειωμένη διαλυτότητα σε χαμηλή θερμοκρασία και θα διαχωριστεί από το διάλυμα όταν αυτό ψύχεται. Το φαινόμενο καλείται *κρυστάλλωση* όταν η διαδικασία δημιουργίας των κρυστάλλων είναι αργή και εκλεκτική ή *καταβύθιση* όταν η διαδικασία είναι γρήγορη και μη εκλεκτική.

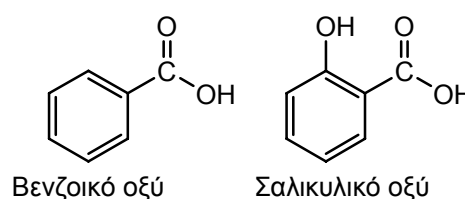
6.3.1 Πως δουλεύει η ανακρυστάλλωση

Η διαδικασία της ανακρυστάλλωσης βασίζεται στο γεγονός ότι η διαλυτότητα των περισσότερων οργανικών ενώσεων αυξάνει καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία του διαλύτη. Στην Εικόνα 6.9 απεικονίζεται η διαλυτότητα του βενζοϊκού οξέος σε νερό ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Το ανώτερο σημείο της θερμοκρασίας καθορίζεται από το σημείο ζέσης του διαλύτη.



Εικόνα 6.9 Διαλυτότητα του βενζοϊκού οξέος σε νερό

Για να καταλάβουμε τη διαδικασία της ανακρυστάλλωσης, ας υποθέσουμε ότι θέλουμε να καθαρίσουμε 10 g βενζοϊκού οξέος που περιέχουν 0.2 g σαλικυλικού οξέος. Ας υποθέσουμε επίσης ότι ο επιλεγμένος διαλύτης είναι το νερό. Στον Πίνακα 6.2 απεικονίζονται οι διαλυτότητες και των δύο οξέων στους 20 °C και κοντά στο σημείο ζέσης του νερού.



Πίνακας 6.2 Διαλυτότητα του βενζοϊκού και του σαλικυλικού οξέος

Ε ν ω σ η	Διαλυτότητα (g/ 100 mL)	
	στους 20 °C (S ^C)	κοντά 100 °C (S ^H)
βενζοϊκό οξύ	0.29	6.80
σαλικυλικό οξύ	0.22	6.67

Το πρώτο ερώτημα που δημιουργείται είναι: ποιά είναι η ποσότητα του βραστού νερού που θα διαλύσει όλη την ποσότητα του βενζοϊκού οξέος ($m = 10 \text{ g}$) που θέλουμε να καθαρίσουμε? Μπορούμε να υπολογίσουμε αυτόν τον όγκο, V_{HOT} , χρησιμοποιώντας τη τιμή διαλυτότητας του βενζοϊκού οξέος στο βραστό νερό, S^{H} .

$$V_{\text{HOT}} = \frac{m}{S^{\text{H}}} = \frac{10 \text{ g}}{6.8 \text{ g/100 mL}} = 147 \text{ mL}$$

Σε μια τέτοια ποσότητα βραστού νερού και όλο το σαλικυλικό οξύ που βρίσκεται στο δείγμα (0.2 g) θα είναι διαλυτό, όπως μπορεί πολύ εύκολα να εξαχθεί από τιμή διαλυτότητας του κοντά στους $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Το δεύτερο ερώτημα αφορά την ποσότητα του βενζοϊκού οξέος που θα κρυσταλλωθεί όταν το σύστημα ψυχθεί στους $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Μετά την ψύξη του θερμού διαλύματος, η ποσότητα του βενζοϊκού οξέος που θα παραμείνει στο διάλυμα, m_{solution} , υπολογίζεται από τη διαλυτότητα σε κρύο διαλύτη, S^{C} , και τον όγκο του διαλύτη:

$$m_{\text{solution}} = V_{\text{HOT}} \times S^{\text{C}} = 147 \text{ mL} \times 0.29 \text{ g/100 mL} = 0.43 \text{ g}$$

Η ποσότητα του βενζοϊκού οξέος που θα κρυσταλλωθεί, $m_{\text{recovered}}$, θα είναι η διαφορά της αρχικής ποσότητας των 10 g με την ποσότητα που θα παραμείνει στο διάλυμα:

$$m_{\text{recovered}} = m - m_{\text{solution}} = (10 - 0.43) \text{ g} = 9.57 \text{ g}$$

Μια τρίτη ερώτηση αφορά την ποσότητα του σαλικυλικού οξέος που θα συν-κρυσταλλωθεί, αν υπάρχει? Επειδή η διαλυτότητα του σαλικυλικού οξέος στους $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ είναι 0.22 g/100 mL , τα 147 mL νερού μπορούν να διαλύσουν μέχρι 0.32 g σαλικυλικού οξέος.

$$147 \text{ mL} \times 0.22 \text{ g/100 mL} = 0.32 \text{ g}$$

Αυτή η ποσότητα του σαλικυλικού οξέος είναι μεγαλύτερη από την ποσότητα αυτού του οξέος που βρίσκεται στο δείγμα, και έτσι, όλο το σαλικυλικό οξύ θα παραμείνει στο κρύο διάλυμα και θα διαχωριστεί από το κρυσταλλωμένο βενζοϊκό οξύ.

Τελικά, μπορούμε να υπολογίσουμε την % απόδοση της ανακρυστάλλωσης. Επειδή ξεκινήσαμε από 10 g ακάθαρτου βενζοϊκού οξέος, και λάβαμε 9.57 g κρυσταλλωμένου βενζοϊκού οξέος από το κρύο διάλυμα, η % απόδοση ανακρυστάλλωσης είναι 95.7% .

$$\% \text{ απόδοση ανακρυστάλλωσης} = \frac{m}{m_{\text{recovered}}} \times 100 = \frac{9.57 \text{ g}}{10 \text{ g}} = 95.7\%$$

Το ανώτερο παράδειγμα είναι μεν χρήσιμο στην κατανόηση της ανακρυστάλλωσης, αλλά δεν μας παρέχει μια ρεαλιστική εικόνα του πως γίνεται η ανακρυστάλλωση στο εργαστήριο. Πολύ συχνά, οι διαλυτότητες των ενώσεων που πρόκειται να καθαριστούν δεν είναι γνωστές, άρα δεν μπορούμε να υπολογίσουμε την ποσότητα του διαλύτη που απαιτείται ώστε να διαλυθεί όλη ή ένωση. Η φύση και η ποσότητα των ακαθαρσιών δεν είναι πολλές φορές γνωστή. Ακόμη όμως και χωρίς αυτές τις πληροφορίες, η ανακρυστάλλωση αποτελεί μια από τις ισχυρότερες τεχνικές καθαρισμού των στερεών οργανικών ενώσεων. Η τεχνική της ανακρυστάλλωσης είναι

εμπειρική, αποκτάται με το χρόνο; η επιτυχία της βασίζεται στον πειραματισμό σε αντίθεση με την πρόβλεψη.

Σημειώστε, ότι στο προηγούμενο παράδειγμα, η μέθοδος λειτουργεί ικανοποιητικά γιατί η ποσότητα του βενζοϊκού οξέος είναι κατά πολύ μεγαλύτερη των ακαθαρσιών (σαλικυλικό οξύ). Αν όμως είχαμε ένα 50:50 μίγμα του βενζοϊκού και σαλικυλικού οξέος, τότε κανένας διαχωρισμός δεν θα μπορούσε να επιτευχθεί. Γενικά, μια κρυστάλλωση είναι επιτυχής όταν υπάρχουν μικρές ποσότητες ακαθαρσιών. Καθώς η ποσότητα των ακαθαρσιών αυξάνει, αυξάνεται και η απώλεια της κρυσταλλουμένης ένωσης. Δύο ενώσεις, με σχετικά ίδιες διαλυτότητες, και σε ίδιες ποσότητες δεν διαχωρίζονται με ανακρυστάλλωση. Αν όμως οι διαλυτότητες είναι διαφορετικές, τότε ένας ικανοποιητικός διαχωρισμός μπορεί να επιτευχθεί.

6.3.2 Βήματα της ανακρυστάλλωσης

Τα τέσσερα στάδια μιας ανακρυστάλλωσης κανονικού μεγέθους είναι

1. Επιλογή του καταλλήλου διαλύτη
2. Διάλυση της στερεάς ένωσης
3. Απομάκρυνση αδιαλύτων ακαθαρσιών (όπου είναι απαραίτητο)
4. Κρυστάλλωση
5. Απομόνωση των κρυστάλλων.

Αυτά τα στάδια απεικονίζονται στην εικόνα 6.10. Τονίζετε ότι και η ανακρυστάλλωση μικροκλίμακας χρησιμοποιεί τα ίδια στάδια αλλά διαφορετικό εξοπλισμό.

Επιλογή του διαλύτη Ο διαλύτης που διαλύει μικρή ποσότητα της ένωσης όταν είναι ψυχρός αλλά μεγάλη ποσότητα όταν είναι θερμός είναι ιδανικός για την κρυστάλλωση της ένωσης. Με ενώσεις που καλά γνωστές στη βιβλιογραφία, όπως είναι τα παραδείγματα των ασκήσεων, ο κατάλληλος διαλύτης κρυστάλλωσης είναι ήδη γνωστός. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η χημική βιβλιογραφία δίνει τη λύση της επιλογής του διαλύτη.

Όταν όμως ο κατάλληλος διαλύτης δεν είναι γνωστός, τότε θα πρέπει να επιλέξετε ένα διαλύτη της κρυστάλλωσης μετά από πειραματισμό με διάφορους διαλύτες και μικρή ποσότητα της ένωσης. Τα πειράματα πραγματοποιούνται σε δοκιμαστικούς σωλήνες πριν τη χρήση ολόκληρης της ποσότητας της ένωσης με κάποιο διαλύτη. Τέτοιες μέθοδοι δοκιμής-και-λάθους είναι συχνές όταν κάποιος προσπαθεί να καθαρίσει κάποια άγνωστη ένωση.

Όταν επιλέγεται κάποιος διαλύτης κρυστάλλωσης, θα πρέπει να ληφθεί μέριμνα ώστε το σημείο ζέσης του διαλύτη να μην είναι μεγαλύτερο από το σημείο τήξης της ένωσης που κρυσταλλώνεται. Αν το σημείο ζέσης του διαλύτη είναι υψηλό, τότε πιθανά του δείγματος και όχι διάλυση του. Σε μια τέτοια περίπτωση η ένωση θα κρυσταλλωθεί ως λάδι. Αυτό συμβαίνει γιατί η στερεή ένωση έχει λιώσει και δημιουργεί ένα λάδι που δεν είναι πλέον διαλυτό. Κατά τη

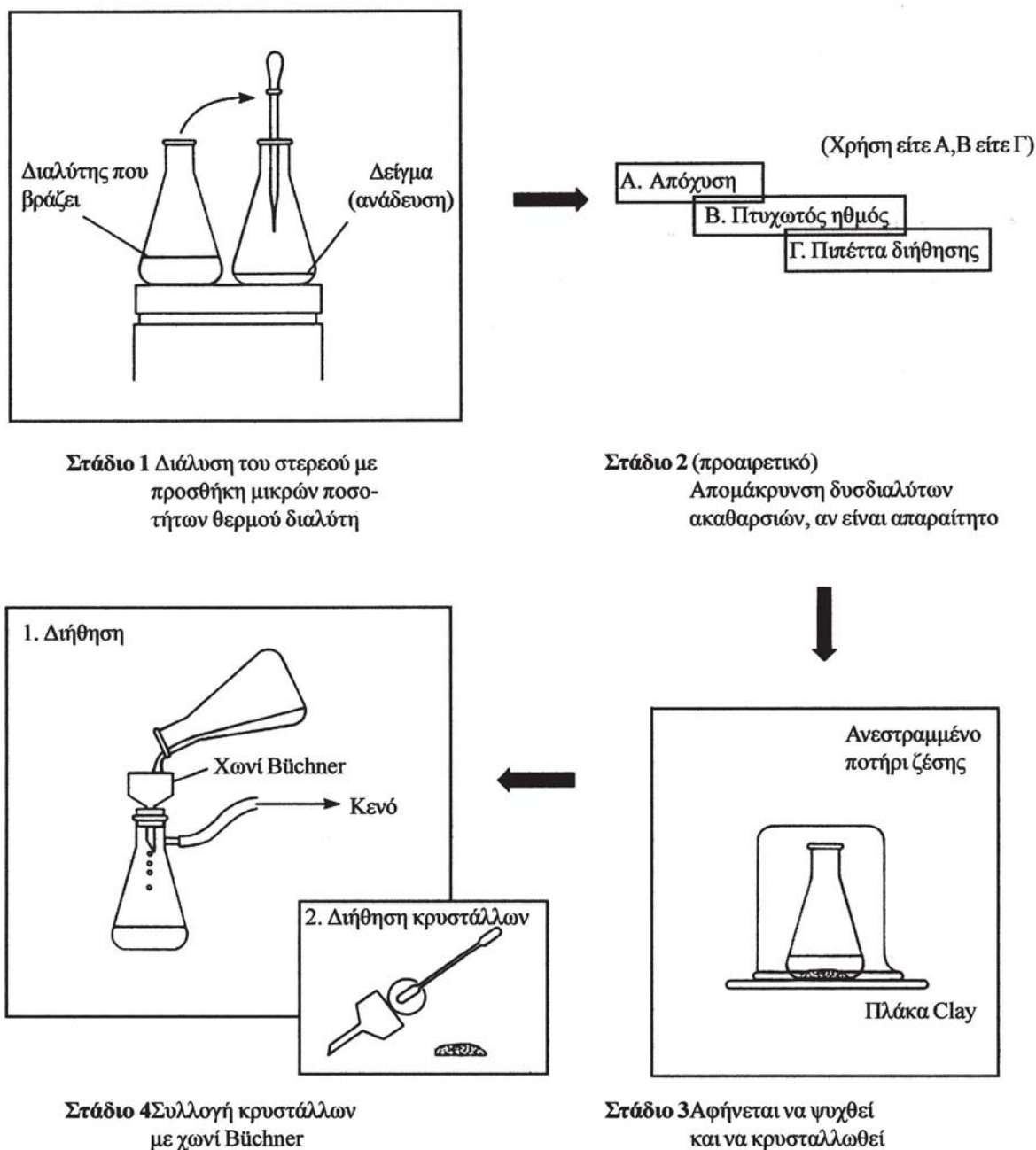
ψύξη, το λάδι συχνά δεν κρυσταλλώνεται. Αν κρυσταλλωθεί, τότε δίνει μια άμορφη μάζα, κάτι το οποίο δεν οδηγεί στον καθαρισμό της στερεάς ένωσης. Σε μια τέτοια περίπτωση, θα πρέπει να επαναδιαλύσετε την άμορφη μάζα και να ελπίζετε ότι θα κρυσταλλωθεί με αργή, προσεκτική ψύξη. Κατά τη διάρκεια της ψύξης είναι χρήσιμο να ξύνετε τα τοιχώματα της κωνικής φιάλης με μια γυάλινη ράβδο που δεν έχει λειανθεί με φλόγα. Η προσθήκη μικρής ποσότητας της αρχικής ένωσης καθώς ψύχεται το διάλυμα είναι μια άλλη τεχνική που βοηθά στην κρυστάλλωση δύσκολων λαδιών.

Ενα πρόσθετο κριτήριο της επιλογής διαλύτη είναι η πτητικότητα του. Πτητικοί διαλύτες είναι αυτοί που έχουν χαμηλό σημείο ζέσης και εξατμίζονται εύκολα. Ένας πτητικός διαλύτης μπορεί να απομακρυνθεί ευκολότερα με εξάτμιση. Στον Πίνακα 6.3 περιγράφονται διάφοροι κοινοί διαλύτες κρυστάλλωσης.

Πίνακας 6.3 Κοινοί διαλύτες ανακρυστάλλωσης

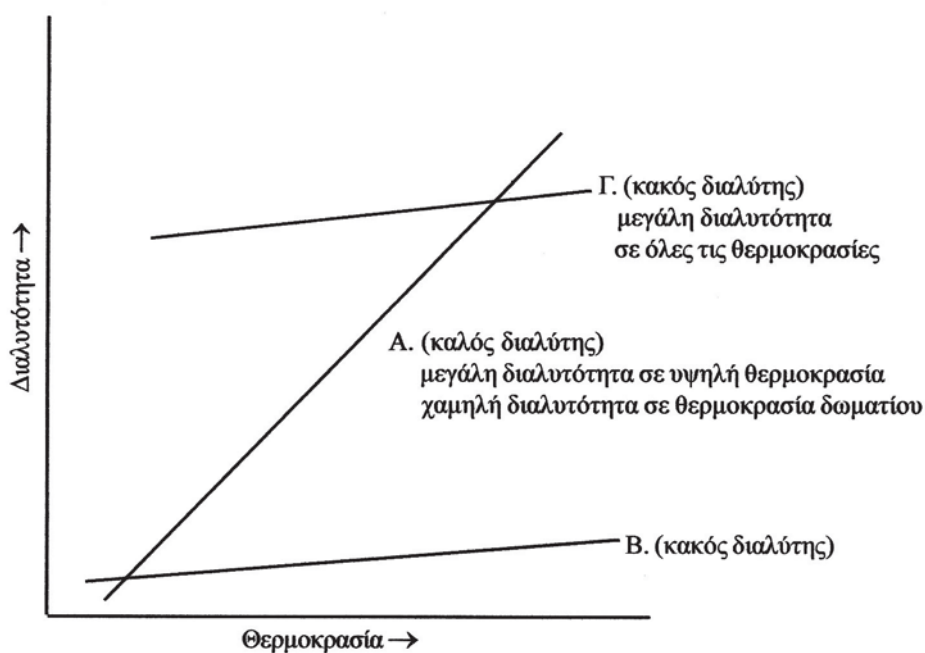
	Σημείο βρασμού (°C)	Σημείο πήξης (°C)	Διαλυτότητα στο νερό	Ευφλεκτότητα
Νερό	100	0	+	-
Μεθανόλη	65	<0	+	+
Αιθανόλη	78	<0	+	+
Λιγροίνη	60-90	<0	-	+
Τολουόλιο	111	<0	-	+
Χλωροφόρμιο	61	<0	-	-
Οξικό οξύ	118	17	+	+
Διοξάνιο	101	11	+	+
Ακετόνη	56	<0	+	+
Διαιθυλαιθέρας	35	<0	ελαφρά	++
Πετρελαιοκός αιθέρας	30-60	<0	-	++
Διχλωρομεθάνιο	41	<0	-	-
Τετραχλωράνθρακας	77	<0	-	-

Διάλυση της στερεάς ένωσης Το πρώτο πρόβλημα μιας ανακρυστάλλωσης είναι η επιλογή του διαλύτη στον οποίο η ένωση που πρόκειται να κρυσταλλωθεί δείχνει την επιθυμητή συμπεριφορά διαλυτότητας. Στην ιδανική περίπτωση, η ένωση μας θα πρέπει να είναι ελαφρά ή καθόλου διαλυτή σε θερμοκρασία δωματίου αλλά σχετικά διαλυτή σε θερμοκρασία βρασμού. Η κλίση της καμπύλης διαλυτότητας πρέπει να είναι απόκρημνη, όπως φαίνεται για τη γραμμή Α της εικόνας 6.11. Μια γραμμή με μικρή κλίση (γραμμή Β, εικόνα 6.11) δεν θα οδηγήσει σε σημαντική κρυστάλλωση με τη μείωση της θερμοκρασίας. Ένας διαλύτης που διαλύει καλά την ένωση σε όλες τις θερμοκρασίες (γραμμή Γ, εικόνα 6.11) δεν είναι κατάλληλος επίσης ως διαλύτης ανακρυστάλλωσης. Το βασικότερο πρόβλημα της ανακρυστάλλωσης είναι η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη (ή μίγματος διαλυτών) που θα παρέχει την απόκρημνη σχέση διαλυτότητας-θερμοκρασίας για το υλικό που πρόκειται να κρυσταλλωθεί. Ένας διαλύτης που έχει τη συμπεριφορά που απεικονίζεται με τη γραμμή Α της εικόνας 6.11 είναι ο κατάλληλος διαλύτης.



Εικόνα 6.10 Τα διάφορα στάδια μιας ανακρυστάλλωσης

Η διαλυτότητα μιας οργανικής ένωσης είναι συνάρτηση της πολικότητας του διαλύτη και της διαλυμένης ένωσης. Ένας γενικός κανόνας είναι “τα όμοια διαλύουν όμοια”. Αν η ένωση είναι πολύ πολική τότε ένας πολύ πολικός διαλύτης χρειάζεται για να την διαλύσει, αν δεν είναι πολική ένας μη πολικός διαλύτης χρειάζεται. Συνήθως, ενώσεις που φέρουν χαρακτηριστικές ομάδες που μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου (για παράδειγμα, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}-$) θα είναι περισσότερο διαλυτές σε υδροξυλικούς διαλύτες όπως είναι το νερό και η μεθανόλη από ότι σε υδρογονάνθρακες, π.χ. εξάνιο ή τολουόλιο. Αλλά, όταν η χαρακτηριστική ομάδα δεν είναι το κύριο μέρος του μορίου, αυτή η συμπεριφορά διαλυτότητας μπορεί να αναστραφεί. Για παράδειγμα, η δωδεκανόλη $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OH}$ είναι σχεδόν δυσδιάλυτη σε νερό, η αλυσίδα των 12 ατόμων που περιέχει την κάνει να συμπεριφέρεται σχεδόν ως υδρογονάνθρακας.



Εικόνα 6.10 Γράφημα διαλυτότητας-θερμοκρασίας

Η σταθερότητα του κρυσταλλικού πλέγματος επηρεάζει επίσης τη διαλυτότητα. Ενώ οι άλλες παράμετροι είναι ίδιες, ένα ισομερές με το υψηλότερο σημείο τήξης (περισσότερο σταθερός ο κρύσταλλος), είναι λιγότερο διαλυτό. Για παράδειγμα, το *π*-νιτροβενζοϊκό οξύ (mp 242 °C), είναι κατά 10 φορές τουλάχιστον λιγότερο διαλυτό σε ορισμένη ποσότητα αιθανόλης, από ότι το *ο*- (mp 147 °C) και *μ*- (mp 141°C) ισομερή.

Για την ελαχιστοποίηση των απωλειών της ένωσης στο αλμόλοιπο, είναι επιθυμητός ο κορεσμός του διαλύτη κρυστάλλωσης που βράζει με την ένωση. Αυτό το διάλυμα, όταν ψυχθεί, θα δώσει τη μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα της ένωσης με μορφή κρυστάλλων. Για να επιτύχετε τη μέγιστη απόδοση, ο διαλύτης πρέπει να έλθει σε βρασμό, και η ένωση να *διαλυθεί στη μικρότερη δυνατή ποσότητα διαλύτη που βράζει*. Γιαυτό το σκοπό, πρέπει να διατηρείτε ένα δοχείο που περιέχει το διαλύτη που βράζει (στη θερμαντική πλάκα). Από αυτό το δοχείο, μια μικρή ποσότητα του διαλύτη (1-2 mL) προστίθεται στη κωνική φιάλη που περιέχει το δείγμα για κρυστάλλωση, και το μίγμα αναδεύεται μέχρι να βράσει. Μην θερμαίνετε τη φιάλη που περιέχει το δείγμα, πριν προσθέσετε ποσότητα διαλύτη. Αν η στερεή ένωση δεν διαλυθεί στη πρώτη ποσότητα του διαλύτη που βράζει, μια νέα μικρή ποσότητα θερμού διαλύτη προστίθεται στη κωνική φιάλη. Το μίγμα θερμαίνεται και πάλι μέχρι να βράσει. Αν η στερεή ένωση έχει διαλυθεί, δεν προστίθεται άλλη ποσότητα διαλύτη. Αν όμως η στερεή ένωση δεν διαλύεται, νέα μικρή ποσότητα διαλύτη προστίθεται, και αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να διαλυθεί το στερεό. Είναι σημαντικό να καταλάβετε ότι μικρές ποσότητες διαλύτη προστίθενται ώστε η στερεή ένωση να διαλυθεί στη μικρότερη δυνατή ποσότητα διαλύτη. Σημαντικό είναι επίσης το γεγονός ότι ο διαλύτης προστίθεται στη στερεή ένωση. Δεν επιχειρούμε ποτέ να προσθέσουμε στερεή ένωση σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη που βράζει. Με αυτό τον τρόπο δεν μπορούμε να καταλάβουμε τον κορεσμό.

Μερικές φορές θα διαπιστώσετε ότι ένα ακάθαρτο στερεό μπορεί να περιέχει μικρά σωματίδια ακαθαρσιών, σκόνη, ή κομμάτια διηθητικού χαρτιού που φυσικά δεν διαλύονται στο θερμό διαλύτη. Ένα κοινό λάθος είναι η προσθήκη μεγάλης ποσότητας διαλύτη σε μια προσπάθεια διάλυσης αυτών των σωματιδίων, χωρίς να καταλάβετε ότι δεν διαλύονται. Θα πρέπει να προσέχετε να μην προσθέσετε παρά πολύ διαλύτη.

Είναι μερικές φορές χρήσιμο να αποχρωματίσετε το διάλυμα είτε με ενεργό άνθρακα είτε περνώντας το διάλυμα διαμέσου μιας στήλης που περιέχει silica gel ή alumina.

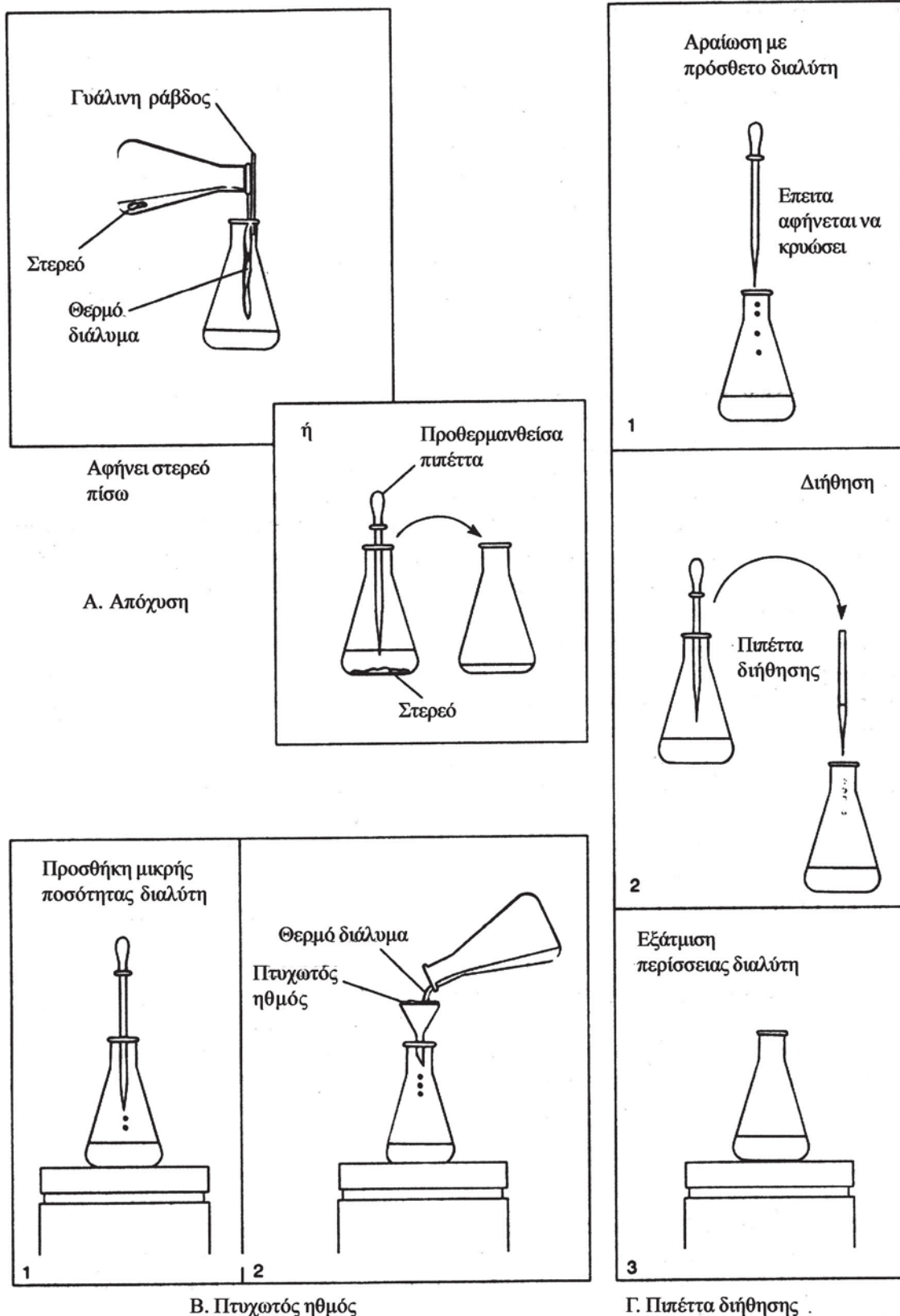
Απομάκρυνση αδιαλύτων ακαθαρσιών Είναι απαραίτητο να χρησιμοποιήσετε μια από τις παρακάτω τρεις μεθόδους μόνο αν αδιάλυτο υλικό παραμένει στο θερμό διάλυμα ή αν έχετε χρησιμοποιήσει ενεργό άνθρακα.

Η απόχυση είναι η ευκολότερη μέθοδος απομάκρυνσης στερεών ακαθαρσιών και πρέπει να θεωρηθεί πρώτη. Αν μια διήθηση απαιτείται, μια πιπέττα διήθησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν ο όγκος του υγρού είναι μικρότερος από 10 mL. Αντίθετα για μεγαλύτερο όγκο υγρού θα πρέπει να χρησιμοποιήσετε διήθηση βαρύτητας με πτυχωτό ηθμό. Αυτές οι τρεις μέθοδοι απεικονίζονται στη εικόνα 6.12 και περιγράφονται παρακάτω.

Απόχυση Αν τα σωματίδια της ακαθαρσίας είναι σχετικά μεγάλα ή κατακάθονται εύκολα στον πάτο της κωνικής φιάλης, είναι πιθανός ο διαχωρισμός του θερμού διαλύματος από τις ακαθαρσίες με προσεκτική απόχυση του διαλύματος σε μια άλλη κωνική φιάλη. Αυτό επιτυγχάνεται πολύ εύκολα με χρήση μιας γυάλινης ράβδου κατά μήκος της κορυφής της φιάλης ενώ η φιάλη γέρνεται έτσι ώστε το υγρό να τρέχει από το άλλο άκρο της ράβδου σε ένα άλλο δοχείο. Μια παρόμοια τεχνική με την απόχυση, αλλά για μικρές ποσότητες διαλύματος είναι η χρήση προθερμανθείσας πιπέττας Pasteur για την απομάκρυνση του θερμού διαλύματος. Με αυτή τη μέθοδο είναι χρήσιμο να τοποθετείται το άκρο της πιπέττας στο πάτο της κωνικής φιάλης όταν απομακρύνεται η τελευταία ποσότητα υγρού. Ο μικρός χώρος μεταξύ του άκρου της πιπέττας και του πάτου της κωνικής φιάλης αποτρέπει τη στερεή ένωση να εισέλθει στην πιπέττα. Ένας εύκολος τρόπος θέρμανσης της πιπέττας είναι να εισέλθει σε αυτή μια μικρή ποσότητα θερμού διαλύτη (όχι το διάλυμα που μεταφέρεται) και να εξέλθει. Αυτό επαναλαμβάνεται μερικές φορές.

Πτυχωτός ηθμός Αυτή η μέθοδος είναι κατάλληλη όταν ο όγκος του υγρού είναι μεγαλύτερος από 10 mL, ή όταν ενεργός άνθρακας έχει χρησιμοποιηθεί για τον αποχρωματισμό του διαλύματος. Πρώτα προστίθεται μια μικρή ποσότητα διαλύτη στο θερμό μίγμα. Αυτό θα αποτρέψει την κρυστάλλωση στο διηθητικό χαρτί ή στο στέλεχος του χωνιού κατά τη διάρκεια της διήθησης. Ένας πτυχωτός ηθμός τοποθετείται στο χωνί, το όλο σύστημα τοποθετείται πάνω από μια κωνική φιάλη για να πραγματοποιηθεί η διήθηση.

Η κωνική φιάλη στη συνέχεια τοποθετείται πάνω σε μια θερμαντική πλάκα. Το υγρό που θα διηθηθεί φέρνεται σε βρασμό και ρίχνεται στον ηθμό σε ποσότητες (Αν η ποσότητα του



Β. Πτυχωτός ηθμός

Γ. Πιπέττα διήθησης

Εικόνα 6.12 Μέθοδοι απομάκρυνσης ακαθαρσιών

υγρού είναι μικρότερη από 10 mL, ίσως είναι καλύτερα να χρησιμοποιηθεί μια προθερμανθείσα πιπέττα). Τα υγρά στις δύο φιάλες πρέπει να διατηρηθούν σε θερμοκρασία βρασμού για να αποφευχθεί η πρόωρη κρυστάλλωση. Ο ήπιος βρασμός του διηθήματος βοηθά στη διατήρηση του χωνιού ζεστού και μειώνει την πιθανότητα του φραξίματος του χωνιού από κρυστάλλους

που μπορεί να δημιουργηθούν κατά τη διάρκεια της διήθησης. Θα πρέπει να γνωρίζετε ότι, με διαλύτες χαμηλού σημείου ζέσης, υπάρχουν πάντοτε απώλειες διαλύτη. Ετσι, παραπάνω διαλύτης πρέπει να προστεθεί ώστε να αναπληρώσει τις απώλειες. Αν κρύσταλλοι δημιουργηθούν στο χωνί, η ελάχιστη ποσότητα θερμού διαλύτη προστίθεται για να διαλύσει τους κρυστάλλους και να επιτρέψει τη διέλευση του υγρού διαμέσου του χωνιού.

Πιθανά μετά τη διήθηση, θα πρέπει να απομακρυνθεί ό παραπάνω διαλύτης ώστε το διάλυμα να γίνει κορεσμένο και πάλι.

Πιπέττα διήθησης Αν ο όγκος του υγρού είναι μικρότερος από 10 mL, η διήθηση βαρύτητας με πιπέττα-διήθησης μπορεί να απομακρύνει τις στερεές ακαθαρσίες από ένα διάλυμα. Αλλά, η χρήση πιπέττας διήθησης για ένα κορεσμένο διάλυμα είναι δύσκολο να γίνει χωρίς πρόωρη κρυστάλλωση. Ο καλύτερος τρόπος ώστε αυτό να αποφευχθεί είναι η προσθήκη ικανής ποσότητας διαλύτη ώστε να διαλύσει την ένωση σε θερμοκρασία δωματίου, και η πραγματοποίηση της διήθησης σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά τη διήθηση, ο παραπάνω διαλύτης απομακρύνεται με εξάτμιση μέχρι το διάλυμα να γίνει κορεσμένο. Αν έχει χρησιμοποιηθεί ενεργός άνθρακας για τον αποχρωματισμό του διαλύματος, τότε πιθανά θα απαιτηθούν δύο διηθήσεις για να απομακρυνθεί όλη η ποσότητα του άνθρακα ή χρήση πτυχωτού ηθμού.

Αποχρωματισμός Μικρές ποσότητες χρωματισμένων ακαθαρσιών μπορεί να χρωματίζουν το αρχικό διάλυμα κρυστάλλωσης; το χρώμα αυτό συχνά αφαιρείται με αποχρωματισμό του διαλύματος είτε με ενεργό άνθρακα (που ονομάζεται συχνά Norite) είτε με το πέρασμα διαμέσου στήλης χρωματογραφίας με silica gel ή alumina. Ένα στάδιο αποχρωματισμού πρέπει να πραγματοποιείται μόνο όταν το χρώμα οφείλεται στις ακαθαρσίες, και είναι σημαντικό.

Μέθοδος κανονικής κλίμακας-ενεργός άνθρακας Αφού η ένωση έχει διαλυθεί στην ελάχιστη ποσότητα διαλύτη, το διάλυμα *ψύχεται ελαφρά* και μια μικρή ποσότητα ενεργού άνθρακα προστίθεται στο μίγμα. Ο ενεργός άνθρακας απορροφά τις ακαθαρσίες. Ικανοποιητική ποσότητα ενεργού άνθρακα είναι αυτή που κρατάται με τη μύτη μιας μικρής σπάτουλας (0.1-0.2 g). Αν μεγάλη ποσότητα ενεργού άνθρακα προστεθεί, αυτή θα απορροφήσει προϊόν επίσης. Μια μικρή ποσότητα ενεργού άνθρακα πρέπει να χρησιμοποιηθεί, και αυτή η διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί αν χρειάζεται. Προσοχή πρέπει να λαμβάνεται ώστε το μίγμα να μην αφρίζει ή εκρήγνυται κατά την προσθήκη του λεπτοκόκκου ενεργού άνθρακα. Μετά τη προσθήκη του άνθρακα, το μίγμα πρέπει να φέρνεται σε βρασμό για μερικά λεπτά και να διηθείται διαμέσου πτυχωτού ηθμού.

Ο ενεργός άνθρακας απορροφά εκλεκτικά τις έγχρωμες ακαθαρσίες και τις απομακρύνει από το διάλυμα. Η τεχνική αυτή φαίνεται ότι είναι πιο αποτελεσματική με υδροξυλικούς διαλύτες. Προσοχή ιδιαίτερη χρειάζεται να μην αναπνέεται τη σκόνη του ενεργού άνθρακα.

Αποχρωματισμός με στήλη Ένας άλλος τρόπος αποχρωματισμού ενός διαλύματος είναι να το περάσετε διαμέσου μιας στήλης με silica gel ή alumina. Το προσροφητικό απορροφά τις έγχρωμες ακαθαρσίες ενώ επιτρέπει την ένωση να περάσει. Αν επιλέξετε αυτή τη μέθοδο, είναι απαραίτητο να αραιώσετε το δείγμα ώστε να αποφύγετε την κρυστάλλωση κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας. Η περίσσεια του διαλύτη απομακρύνεται μετά το πέρασμα του διαλύτη από τη στήλη, και συνεχίζει η διαδικασία κρυστάλλωσης κατά τα γνωστά.

Κρυστάλλωση. Για την κρυστάλλωση θα πρέπει πάντοτε να χρησιμοποιείται κωνική φιάλη, ποτέ ποτήρι ζέσης. Το μεγάλο άνοιγμα της κορυφής του ποτηριού ζέσης έχει το μειονέκτημα της εύκολης συλλογής της σκόνης. Το μικρότερο άνοιγμα μιας κωνικής φιάλης μειώνει τη μόλυνση από σκόνη ενώ επιτρέπει τη χρήση πώματος για να σφραγιστεί η φιάλη ιδιαίτερα αν το διάλυμα πρόκειται να παραμείνει για μεγάλο χρονικό διάστημα. Τα μίγματα που αφήνονται για μεγάλο χρονικό διάστημα πρέπει να πωματίζονται μετά τη ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου για την αποφυγή εξάτμισης του διαλύτη. Αν ο διαλύτης εξατμιστεί ολοκληρωτικά, κανένας καθαρισμός δεν επιτυγχάνεται, αφού οι κρύσταλλοι που έχουν δημιουργηθεί καλύπτονται με το περιεχόμενο του αλμόλοιπου. Ακόμη και όταν ο απαιτούμενος χρόνος κρυστάλλωσης είναι μικρός, είναι προτιμότερος ο πωματισμός της κωνικής φιάλης για την αποφυγή εξάτμισης του διαλύτη κατά τη ψύξη του μίγματος.

Η πιθανότητα λήψης καθαρών κρυστάλλων αυξάνει όταν το διάλυμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου αργά. Όταν ο όγκος του διαλύματος είναι μικρότερος από 10 mL, τότε η ψύξη του διαλύματος γίνεται γρηγορότερα από ότι είναι επιθυμητό. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί με τη τοποθέτηση της φιάλης σε μια επιφάνεια που είναι κακός αγωγός της θερμότητας και με την κάλυψη της φιάλης από ένα μεγάλο ποτήρι ζέσης ώστε να παρέχεται μια μεγάλη στοιβάδα αέρα που παίζει το ρόλο της μόνωσης. Η κατάλληλη επιφάνεια είναι είτε μια πλάκα Clay είτε πολλά κομμάτια διηθητικού χαρτιού τοποθετημένα στον πάγκο. Είναι ίσως χρήσιμο να προθερμανθεί η πλάκα Clay σε μια θερμαντική πλάκα ή το φούρνο.

Όταν η κρυστάλλωση λάβει χώρα, μερικές φορές είναι επιθυμητό να ψυχθεί το μίγμα με παγόλουτρο. Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας των κρυστάλλων.

Αν το διάλυμα που έχει ψυχθεί δεν κρυσταλλώνεται, τότε πρέπει να εφαρμόσουμε διάφορες τεχνικές επαγωγής της κρυστάλλωσης. Αυτό περιγράφεται παρακάτω.

Επαγωγή κρυστάλλωσης Όταν ένα διάλυμα που έχει ψυχθεί δεν κρυσταλλώνεται, διάφορες τεχνικές επαγωγής κρυστάλλωσης μπορεί να εφαρμοστούν. Η απλούστερη λύση είναι το ξύσιμο της εσωτερικής επιφάνειας της φιάλης, με ψύξη, με γυάλινη ράβδο που δεν έχει λειανθεί με φλόγα. Η κίνηση της ράβδου θα πρέπει να είναι κατακόρυφη (μέσα και έξω από το διάλυμα), και θα πρέπει να είναι έντονη ώστε να ακούγεται ο ήχος του ξυσίματος. Αυτό συχνά βοηθά

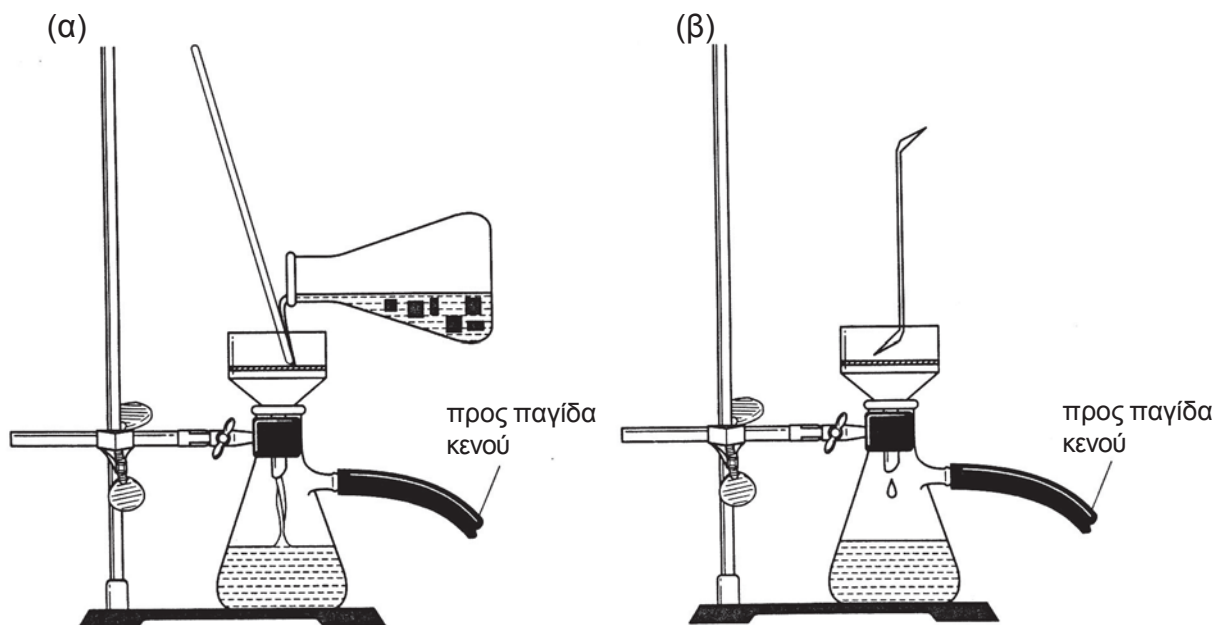
την κρυστάλλωση, αν και το φαινόμενο αυτό δεν είναι απόλυτα κατανοητό. Η υψηλή ακουστική συχνότητα του ξυσίματος μπορεί να υποβοηθήσει την αρχική κρυστάλλωση. Μια άλλη πιθανότητα είναι ότι μικρές ποσότητες του διαλύματος ξηραίνονται με εξάτμιση στα πλευρά της φιάλης, και η ενωση που παραμένει οδηγείται στο διάλυμα, παίζει δηλαδή το ρόλο “κρυστάλλων τροφοδοσίας”.

Μια δεύτερη τεχνική περιλαμβάνει την επαγωγή κρυστάλλωσης με ψύξη σε παγόλουτρο. Αυτή η μέθοδος μειώνει τη διαλυτότητα της ένωσης.

Μια τρίτη τεχνική, που είναι χρήσιμη μόνο όταν, μικρές ποσότητες της ένωσης είναι διαθέσιμες από άλλη πηγή. Το υλικό αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως “κρύσταλλοι τροφοδοσίας” του ψυχρού διαλύματος. Ένας μικρός κρύσταλλος που ρίχνεται στη φιάλη πολύ συχνά μπορεί να προκαλέσει κρυστάλλωση- αυτό καλείται **εμβολιασμός**.

Αν όλα αυτά αποτύχουν να προκαλέσουν κρυστάλλωση, το πιθανότερο είναι ότι έχει χρησιμοποιηθεί μεγάλη ποσότητα διαλύτη. Η περίσσεια του διαλύτη απομακρύνεται με εξάτμιση και το διάλυμα αφήνεται να ψυχθεί.

Απομόνωση των κρυστάλλων Μετά τη ψύξη της φιάλης, οι κρύσταλλοι συλλέγονται με διήθηση κενού σε χωνί Buchner (ή Hirsch) (Εικόνα 6.13α). Οι κρύσταλλοι πρέπει να πλυθούν με μικρή ποσότητα ψυχρού διαλύτη ώστε να απομακρυνθούν ίχνη αλμόλοιπου που βρίσκονται στην επιφάνειά τους. Η χρήση θερμού ή ζεστού διαλύτη θα οδηγήσει στη διάλυση κάποιων κρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι αφήνονται στη συνέχεια για κάποιο χρονικό διάστημα (5-10 λεπτά) στο χωνί. Καθώς ο αέρας διέρχεται, οι κρύσταλλοι ξηραίνονται και τα τελευταία ίχνη διαλύτη απομακρύνονται. Με τη χρήση μιας γυάλινης ράβδου ή σπάτουλας, οι κρύσταλλοι πιέζονται στο διηθητικό χαρτί ώστε να διευκολυνθεί η απομάκρυνση των τελευταίων ιχνών διαλύτη (Εικόνα 6.13β). Συχνά το χωνί Buchner καλύπτεται από ένα μεγάλο διηθητικό χαρτί κατά τη διάρκεια

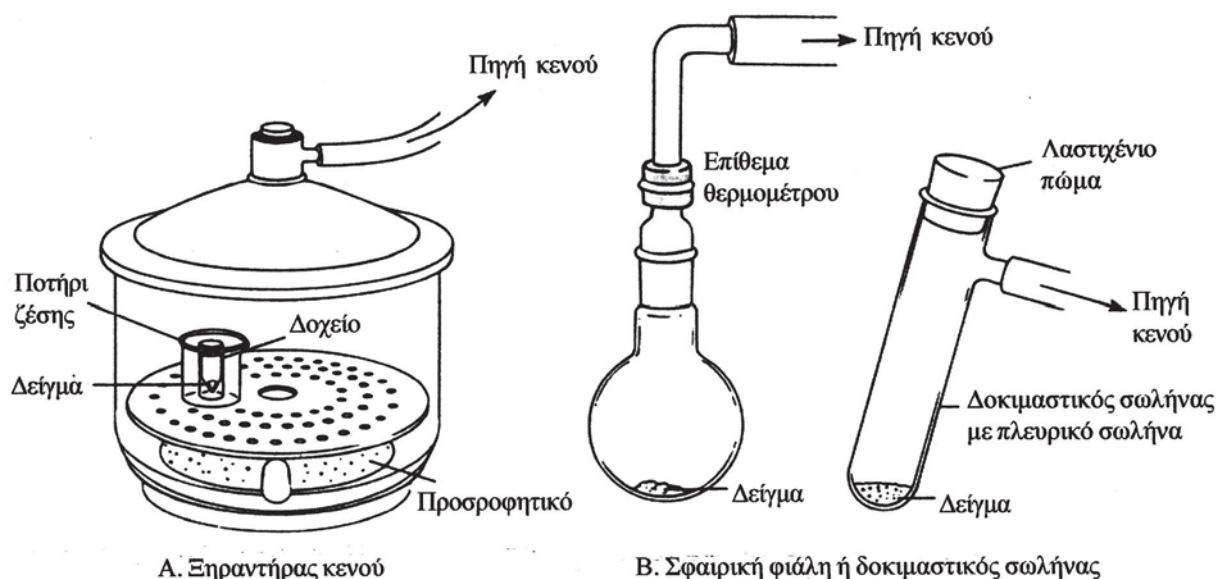


Εικόνα 6.13 (α) Διήθηση κρυστάλλων; (β) προκαταρκτική ξήρανση κρυστάλλων

της ξήρανσης. Αυτό προφυλάσσει τους κρυστάλλους από τη σκόνη. Όταν οι κρύσταλλοι είναι σχεδόν ξηροί, ευγενικά ξύνονται (χωρίς να μετακινηθούν επίσης ίνες χαρτιού) σε μια κρύσταλλο ωρολογίου για περαιτέρω ξήρανση.

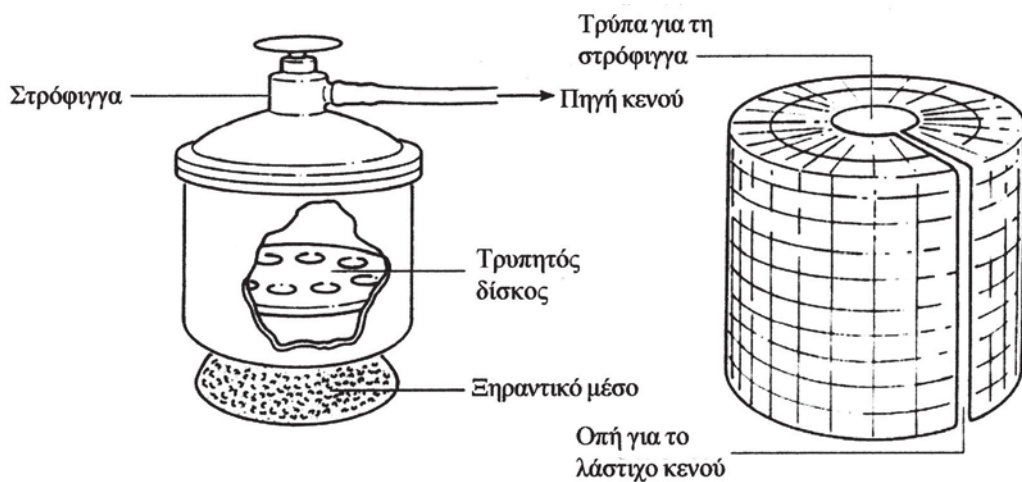
Η ξήρανση των κρυστάλλων Ο πιο κοινός τρόπος ξήρανσης των κρυστάλλων είναι η τοποθέτηση τους σε μια υάλο ωρολογίου ή ένα κομμάτι διηθητικό χαρτί και να αφεθούν να ξηραθούν στον αέρα. Ενώ το κυριότερο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι δεν απαιτείται θέρμανση, άρα μειώνεται ο κίνδυνος αποσύνθεσης ή τήξης, η έκθεση στην ατμοσφαιρική υγρασία μπορεί να οδηγήσει στην ενυδάτωση ισχυρά υγροσκοπικών ενώσεων. Υγροσκοπική θεωρείται μια ένωση όταν απορροφά υγρασία από την ατμόσφαιρα. Όταν κρύσταλλοι ξηραίνονται στον αέρα, θα πρέπει να προφυλάσσονται από τα σωματίδια σκόνης είτε με μια υάλο ωρολογίου είτε με ένα ανεστραμμένο ποτήρι ζέσης.

Η ξήρανση κρυστάλλων με την τοποθέτηση τους σε φούρνο πρέπει να αποφεύγεται, είτε γιατί δείγματα που εξαχνώνονται μπορεί να εξαφανιστούν είτε γιατί η θερμοκρασία του φούρνου μπορεί να είναι μεγαλύτερη από το σημείο τήξης της ένωσης, είτε γιατί η ένωση μπορεί να αποσυντεθεί με την παρατεταμένη παραμονή στο φούρνο. Μια άλλη μέθοδος που δεν περιλαμβάνει έκθεση στην ατμοσφαιρική υγρασία είναι η ξήρανση σε κενό (Εικόνα 6.14).



Εικόνα 6.14 Διάφοροι τρόποι ξήρανσης κρυστάλλων υπο κενό

Ξηραντήρας κενού Σε αυτή τη μέθοδο ένας ξηραντήρας κενού χρησιμοποιείται. Το δείγμα αποθηκεύεται σε κενό παρουσία ενός ξηραντικού μέσου. Δύο προβλήματα μπορεί να υπάρξουν. Το πρώτο έχει να κάνει με την εξαχνωση. Λόγω του κενού, αν η ένωση εξαχνώνεται τότε θα χαθεί. Το δεύτερο αφορά τον ξηραντήρα. Λόγω του μεγάλου όγκου του γυαλιού, ο ξηραντήρας μπορεί να εκραγεί προς τα μέσα. Γιαυτό ένας ξηραντήρας κενού δεν πρέπει να χρησιμοποιείται χωρίς την ύπαρξη προστατευτικού καλύμματος ή χωρίς κλωβό προστασίας

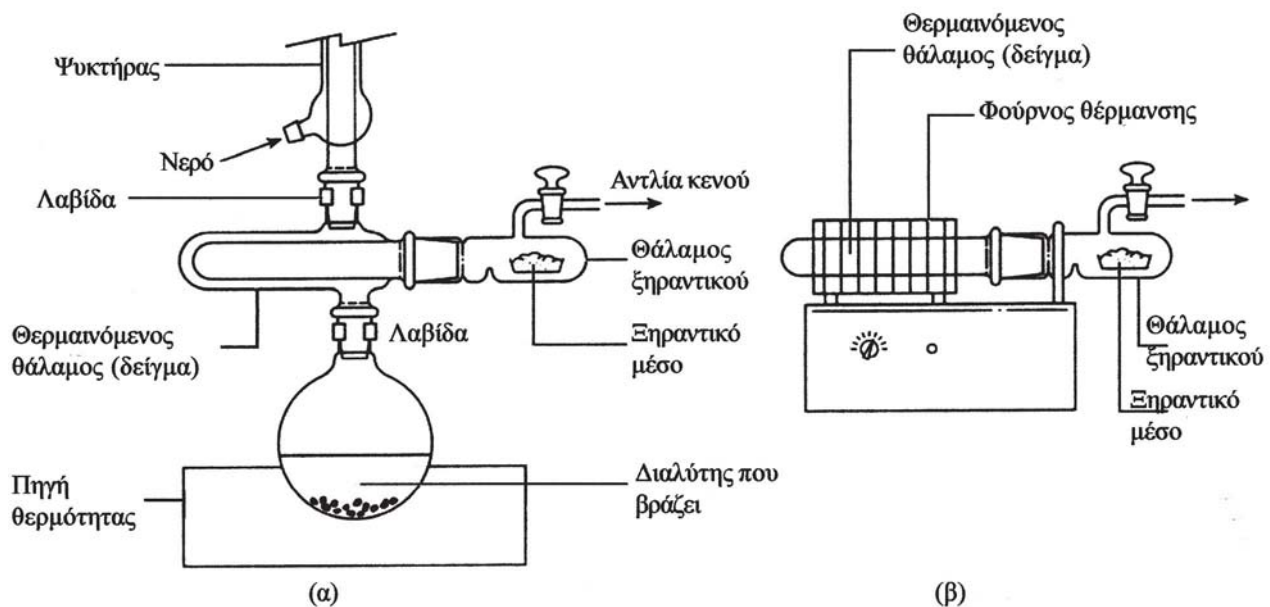


Εικόνα 6.15 Ξηραντήρας κενού και μεταλλικός κλωβός (εικόνα 6. 15). Αν ο κλωβός προστασίας δεν υπάρχει, ο ξηραντήρας μπορεί να καλυφθεί με μονωτική ταινία.

Μια παγίδα κενού θα πρέπει παντοτε να μεσολαβεί μεταξύ του ξηραντήρα και της πηγής κενού.

Σφαιρική φιάλη Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει τη χρήση μιας σφαιρικής φιάλης και ενός επιθέματος θερμομέτρου στο οποίο τοποθετείται ένας μικρός γυάλινος σωλήνας όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 6. 14β. Ο γυάλινος σωλήνας συνδέεται με μια πηγή κενού (υδραντλία ή αντλία ελαίου) με λάστιχο κενού. Εναλλακτικά, η ίδια διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση ενός δοκιμαστικού σωλήνα που φέρει πλευρικό σωλήνα (Εικόνα 6. 14β).

Πιστόλι ξήρανσης Για στερεά δείγματα (200 mg ως 5 g) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ειδικές διατάξεις, τα πιστόλια ξήρανσης. Υπάρχουν δύο είδη: το πιστόλι ξήρανσης τύπου *Abderhalden* (Εικόνα 6.16α) και το ηλεκτρικά θερμαινόμενο πιστόλι ξήρανσης (Εικόνα 6. 16β). Και τα δύο αποτελούνται από ένα οριζόντιο θάλαμο (από δύο τμήματα, που ενώνεται με ένα μεγάλο μεγέθους εσμύρισμα), στον οποίο μπορεί να εφαρμοστεί κενό διαμέσου της



Εικόνα 6.16 (α) Πιστόλι ξήρανσης τύπου Abderhalden. (β) Ηλεκτρικό πιστόλι ξήρανσης

στρόφιγγας. Το δείγμα που πρόκειται να ξηραθεί τοποθετείται σε ένα φιαλίδιο, που μπαίνει μέσα στο θάλαμο διαμέσου του εσφυρίσματος. Το φιαλίδιο μπορεί να δεθεί μια ένα μικρό σύρμα χαλκού που θα παίξει το ρόλο της λαβής για την εισαγωγή και εξαγωγή του φιαλιδίου. Στο πιστόλι τύπου Abderhalden, ο θαλάμος θερμαίνεται με τους ατμούς του διαλύτη που βράζει. Στο άνω μέρος της συσκευής πρέπει να τοποθετηθεί ψυκτήρας. Η θερμοκρασία θέρμανσης επιλέγεται με τη χρήση του κατάλληλου διαλύτη. Αντίθετα, στο ηλεκτρικά θερμαινόμενο πιστόλι υπάρχει μεγαλύτερη ελευθερία στην επιλογή της θέρμανσης αφού υπάρχει ο κατάλληλος φούρνος.

Για μεγαλύτερες ποσότητες στερεάς ένωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν και οι εμπορικά διαθέσιμοι *φούρνοι κενού*.

Τα ξηραντικά μέσα δεν είναι απαραίτητα όταν θέλουμε να απομακρύνουμε ίχνη διαλυτών από το στερεό δείγμα αλλά πρέπει να χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του νερού. Η απομάκρυνση του νερού μπορεί να γίνει σε ένα ξηραντήρα. Αυτή υποβοηθάται με την εφαρμογή κενού και την αύξηση της θερμοκρασίας. Τα ξηραντικά μέσα που χρησιμοποιούνται είναι: χλωριούχο ασβέστιο, θειικό ασβέστιο, υδροξείδιο του καλίου, και πεντοξείδιο του φωσφόρου.

6.4 Ανακρυστάλλωση από μίγματα διαλυτών

Συχνά η ένωση που πρόκειται να καθαριστεί είναι τέτοια που ούτε ένας διαλύτης δεν μπορεί να βρεθεί για να πραγματοποιήσει την ανακρυστάλλωση επιτυχώς. Μερικές ενώσεις έχουν μια τέτοια συμπεριφορά διαλυτότητας δηλαδή είτε ότι οι περισσότεροι διαλύτες τις διαλύουν πολύ καλά στις χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες είτε δεν τις διαλύουν καθόλου. Σε τέτοιες περιπτώσεις μίγματα διαλυτών πρέπει να χρησιμοποιηθούν.

Το δείγμα διαλύεται αρχικά χρησιμοποιώντας την ελάχιστη ποσότητα ενός βράζοντα διαλύτη στον οποίο είναι εύκολα διαλυτό (καλός διαλύτης). Έπειτα, ενώ το διάλυμα κρατιέται κοντά στον βρασμό με συνεχή ανάδευση, προστίθεται σταγόνη ο διαλύτης στον οποίο το δείγμα είναι ελάχιστα διαλυτό (κακός διαλύτης). Αυτή η προσθήκη οδηγεί στο σχηματισμό θολώματος στην περιοχή όπου οι σταγόνες του κακού διαλύτη βρίσκουν το διάλυμα (η ένωση καταβυθίζεται), αλλά η θολότητα εξαφανίζεται γρήγορα με την ισχυτή ανάδευση. Η σταγόνη προσθήκη του κακού διαλύτη συνεχίζεται έως ότου παραμείνει θολότητα. Σε αυτό το σημείο, μερικές σταγόνες του καυτού καλού διαλύτη προστίθενται για να προκαλέσουν την εξαφάνιση της θολότητας στο καυτό διάλυμα. Το διάλυμα αφαιρείται από την πηγή θερμότητας, διηθείται εν-θερμώ αν είναι απαραίτητο, και αφήνεται να κρυσταλλωθεί σε χαμηλή θερμοκρασία. Μετά τη διήθηση των κρυστάλλων υπο κενό, οι κρύσταλλοι πλένονται με ένα κρύο μίγμα των διαλυτών. Αυτό το μίγμα πλύσης πρέπει να έχει την ίδια σύσταση με το μίγμα των διαλυτών της ανακρυστάλλωσης. Αν αυτό το μίγμα δεν μπορεί να δημιουργηθεί, καλό είναι οι κρύσταλλοι να πλυθούν με κρύο κακό διαλύτη. Όταν η σύσταση του μίγματος είναι γνωστή από την αρχή, οι διαλύτες μπορούν

να αναμειχθούν εξαρχής και το μίγμα να χρησιμοποιηθεί ως ενιαίος διαλύτης.

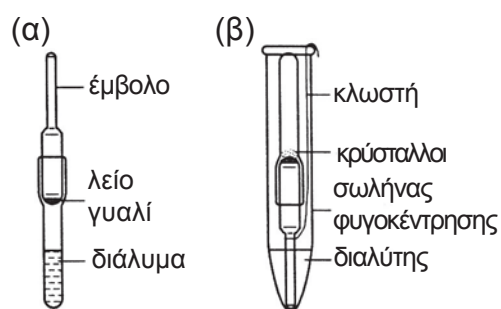
Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται ως ζευγάρι για την ανακρυστάλλωση θα πρέπει να αναμιγνύονται μεταξύ τους και να έχουν σχετικά κοντινά σημεία ζέσης. Αν τα σημεία ζέσης διαφέρουν σημαντικά, η σύσταση του μίγματος θα αλλάξει κατά τη διάρκεια του βρασμού. Τα καλά ζευγάρια ανακρυστάλλωσης είναι αιθανόλη-νερό; μεθανόλη-νερό; ακετόνη-πετρελαιοκός αιθέρας; τολουόλιο-πετρελαιοκός αιθέρας; αιθανόλη-τολουόλιο, και οξικό οξύ-νερό. Σε αυτά τα ζευγάρια, ο πρώτος διαλύτης στις περισσότερες εφαρμογές είναι ο καλός διαλύτης και ο δεύτερος ο κακός διαλύτης.

Μια διαφορετική προσέγγιση περιλαμβάνει τη διάλυση του δείγματος στην ελάχιστη ποσότητα ενός διαλύτη με θέρμανση. Μετά τη λήψη διαυγούς διαλύματος το διάλυμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθεί η στάγδην προσθήκη του δεύτερου διαλύτη, με ισχυρή ανάδευση, έως ότου εμφανιστεί ένα μόνιμο θόλωμα. Η προσθήκη σταματά, το μίγμα διαλυτών-διαλυμένης ουσίας θερμαίνεται μέχρι βρασμού. Το θόλωμα θα πρέπει να εξαφανιστεί όταν προσεγγίζεται το σημείο ζέσης. Ακολουθείται στη συνέχεια η ανωτέρω πορεία.

6.5 Ανακρυστάλλωση μικροκλίμακας

Ο καθαρισμός μικρών ποσοτήτων στερεών ενώσεων (20-200 mg) μπορεί να επιτευχθεί επιτυχώς με ανακρυστάλλωση μικροκλίμακας. Οι ανακρυστάλλώσεις κανονικής κλίμακας και μικροκλίμακας βασίζονται στις ίδιες αρχές και διαφέρουν μόνο σε μερικές λειτουργικές πτυχές. *Η αποφυγή των περιττών μεταφορών είναι το κλειδί στο χειρισμό των μικρών ποσοτήτων χημικών ουσιών.* Υπάρχει ένας ειδικός τύπος γυάλινης συσκευής που καλείται σωλήνας Craig που χρησιμεύει στην ανακρυστάλλωση μικροκλίμακας (Εικόνα 6.17α).

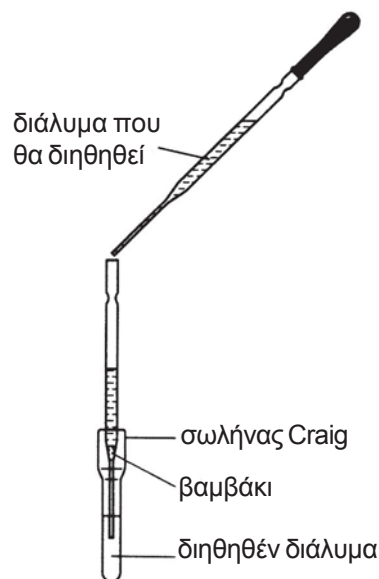
Στην ανακρυστάλλωση μικροκλίμακας, η διάλυση του δείγματος και η συλλογή των κρυστάλλων μετά από τη ψύξη εκτελούνται στο σωλήνα Craig. Οι κρύσταλλοι ανακτώνται με φυγοκέντρηση αντί της διήθησης. Ο σωλήνας Craig αποτελείται από ένα χαμηλότερο και ανώτερο μέρος. Το χαμηλότερο μέρος χρησιμοποιείται για να διαλύσει το δείγμα. Το ανώτερο μέρος, που μοιάζει με έμβολο, είναι εκεί όπου το στερεό συλλέγεται αφού αφαιρεθεί το υγρό με τη φυγοκέντρηση. Η κορυφή του εμβόλου και το στόμιο του σωλήνα αποτελούνται από λείο γυαλί. Το δείγμα διαλύεται σε καυτό διαλύτη στο χαμηλότερο τμήμα του σωλήνα Craig με συνεχή ανάδευση με μια μικροσπάτουλα. Αν καμία αδιάλυτη ακαθαρσία δεν είναι παρούσα, το σύστημα επιτρέπεται να ψυχθεί και οι κρύσταλλοι παραλαμβάνονται με φυγοκέντρηση. Για να ανακτηθεί το στερεό, το έμβολο εισάγεται στο στόμιο. Ένα κομμάτι λεπτού χάλκινου καλωδίου ή νήμα



Εικόνα 6.17 Η διάταξη σωλήνα Craig για ανακρυστάλλωση μικροκλίμακας

δένεται γύρω απο το μίσχο του εμβόλου (Εικόνα 6.17β) και ολόκληρη η διάταξη τοποθετείται σε ένα σωλήνα φυγοκέντρωσης. Το σύστημα περιστρέφεται στη φυγόκεντρο για περίπου 3 λεπτά. Κατά τη διάρκεια της φυγοκέντρωσης, το υγρό περνά μέσω του λείου γυαλιού και το στερεό συγκεντρώνεται στη κορυφή του εμβόλου. Η διάταξη αφαιρείται απο τη φυγόκεντρο και ο σωλήνας Craig ανακτάται με τη βοήθεια του νήματος ή χάλκινου σύρματος.

Αν αδιάλυτες ακαθαρσίες είναι παρούσες στο καυτό διάλυμα, μια θερμή διήθηση μικροκλίμακας πρέπει να εκτελεσθεί με τη βοήθεια μια πιπέττας Pasteur που φέρει ένα μικρό τεμάχιο βαμβακιού (Εικόνα 6.18). Πιπέττες Pasteur με κοντό μίσχο συστήνονται για αυτό το στάδιο. Μια μικρή ποσότητα περίσσειας διαλύτη προστίθεται στο διάλυμα ώστε να αποφευχθεί η κρυστάλλωση κατά τη διάρκεια της διήθησης. Το θερμό διάλυμα μεταφέρεται με τη βοήθεια μιας άλλης πιπέττας Pasteur στη πιπέττα-φίλτρο και το διάλυμα συλλέγεται στο κάτω μέρος ενός σωλήνα Craig. Το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι του σημείου κορεσμού. Όταν αρχίζουν να εμφανίζονται κρύσταλλοι, μερικές σταγόνες καυτού διαλύτη προστίθενται ώστε να διαλυθούν. Ο σωλήνας Craig απομακρύνεται απο τη θέρμανση και η κρυστάλλωση επιτρέπεται να λάβει χώρα στη θερμοκρασία δωματίου αρχικά, αργότερα σε παγόλουτρο. Το στερεό συλλέγεται με φυγοκέντρωση όπως ήδη έχει αναφερθεί.



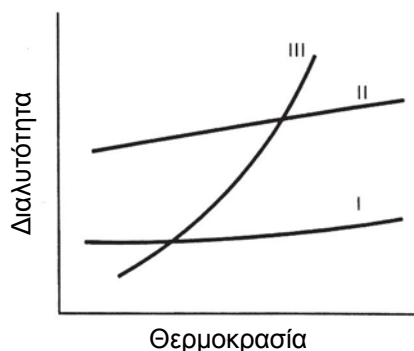
Εικόνα 6.18 Θερμή διήθηση μικροκλίμακας

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry* Vogel, A. I.; Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P.W.G.; Tatchell, A. R. 5th ed. Longman, Harlow, UK. 1989.
2. *Experimental Organic Chemistry*, Palleros, D. R. John Wiley & Sons, New York, 2000.
3. *Experimental Organic Chemistry Standard and Microscale*, Harwood, L. M.; Moody, C.J.; Percy, J.M. 2nd ed. Blackwell Science, Oxford, UK, 1999.
4. *Organic Laboratory Techniques*, Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; Engel, R.G. Saunders Orlando, 1998.
5. *Εργαστηριακή τεχνική και Οργανικά Συνθέσεις* Αλεξάνδρου, Ν.; Βάρβογλη, Α.; Χατζημιχαλάκη, Φ. Θεσσαλονίκη, 1977.

Πρόβλημα 1

Η εικόνα δείχνει τη διαλυτότητα της ένωσης Α σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες (I-III) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Ποιό διαλύτη θα επιλέγατε για την ανακρυστάλλωση της ένωσης Α? Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.



Πρόβλημα 2

Ο παρακάτω πίνακας δείχνει τη διαλυτότητα μιας οργανικής ένωσης σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες

Διαλύτη	στους 10 °C	στο b.p. του διαλύτη
τολουόλιο	0.5 g/ 100 mL	10.0 g/ 100 mL
κυκλοεξάνιο	0.3 g/ 100 mL	0.7 g/ 100 mL
οξικός αιθυλεστέρας	3.0 g/ 100 mL	15.0 g/ 100 mL

- (α) Να υπολογίσετε την % απόδοση ανακρυστάλλωσης σε κάθε διαλύτη.
 (β) Ποιό διαλύτη θα επιλέγατε για την ανακρυστάλλωση?

Πρόβλημα 3

Ο παρακάτω πίνακας δείχνει τις διαλυτότητες των ενώσεων Α και Β σε αιθανόλη

	Διαλυτότητα (g/100 mL)	
	στους 0 °C	στους 78 °C
A	0.1	7.0
B	0.9	1.3

Θα προσπαθήσετε να καθαρίσετε 10 g της ένωσης Α που περιέχουν 1 g της ένωσης Β

- (α) Να υπολογίσετε την ελάχιστη ποσότητα αιθανόλης που απαιτείται για την ανακρυστάλλωση.
 (β) Να υπολογίσετε την % απόδοση ανακρυστάλλωσης.
 (γ) Η ένωση Α θα είναι καθαρή μετά την ανακρυστάλλωση?
 (δ) Θα ήταν η ένωση Α καθαρή μετά την ανακρυστάλλωση αν η Α (10 g) περιέχει 1.5 g της Β? Ποιά είναι η % απόδοση της ανακρυστάλλωσης.

Πρόβλημα 4

Οι παρακάτω εικόνες δείχνουν τις διαλυτότητες των ενώσεων Α, Β, και Γ σε διάφορους διαλύτες ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Να επιλέξετε τον καλύτερο διαλύτη ανακρυστάλλωσης για

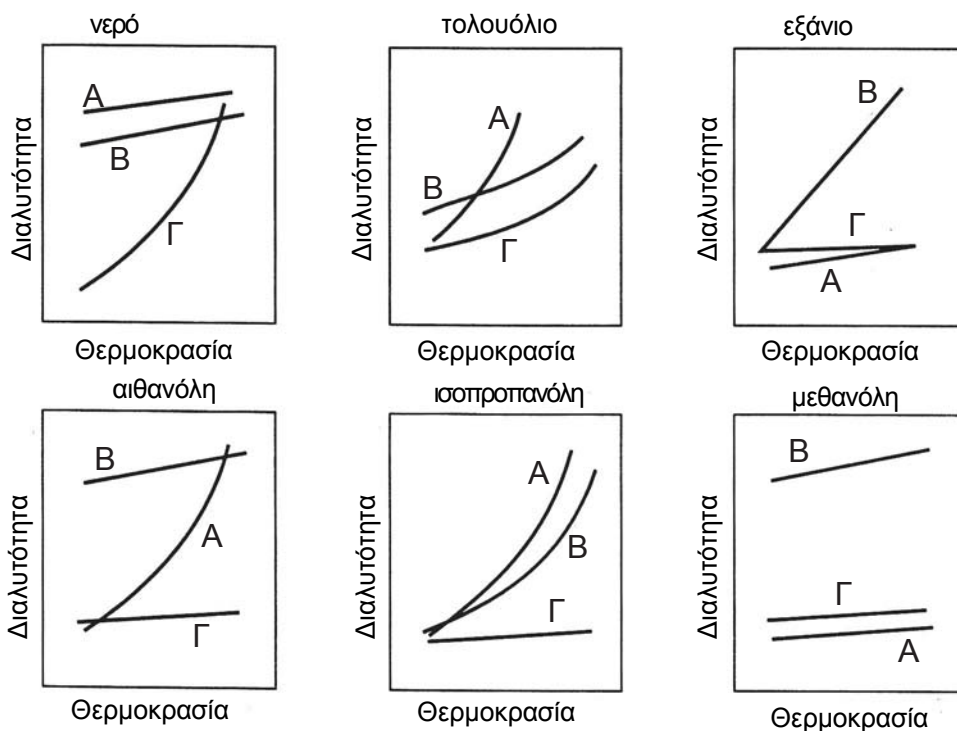
(α) Α με ακαθαρσίες Β και Γ

(β) Β με ακαθαρσίες Α και Γ

(γ) Γ με ακαθαρσίες Α και Β

(δ) Β με ακαθαρσίες Α και Γ

Να δικαιολογήσετε τις απαντήσεις σας.



Πρόβλημα 5

Ενα δείγμα (7 g) βενζοϊκού οξέος ανακρυσταλλώνεται προσεκτικά χρησιμοποιώντας την ελάχιστη ποσότητα βραστό νερού (103 mL). Μετά την ψύξη στους 20 °C, το 95.7% του βενζοϊκού οξέος συλλέγεται. Να υπολογίσετε τη διαλυτότητα του βενζοϊκού οξέος στους 20 °C και 100 °C.

Πρόβλημα 6

Ενα δείγμα ασπιρίνης περιέχει μαγειρικό άλας και άμμο. Η ασπιρίνη ανακρυσταλλώνεται απο νερό. Σε ποιά στάδια της ανακρυστάλλωσης θα απομακρυνθούν η άμμος και το αλάτι?

ΠΕΙΡΑΜΑ 5

Ανακρυστάλλωση

Σε αυτό το πείραμα θα εξασκηθείτε στον καθαρισμό μιας στερεής οργανικής ένωσης με ανακρυστάλλωση. Στο εργαστήριο θα σας δωθεί μια ακάθαρτη άγνωστη οργανική ένωση (Πίνακας 6. 4) την οποία θα πρέπει να ανακρυσταλλώσετε.

Πίνακας 6.4 Πιθανές άγνωστες ενώσεις για την ανακρυστάλλωση

Ένωση	Σημείο τήξης (°C)
Κροτονικό οξύ	71-73
Ακρυλαμίδιο	84-86
Ακετανιλίδιο	114-115
Βενζοϊκό οξύ	121-122
<i>π</i> -Βρωμονιτροβενζόλιο	125-126
Ουρία	133-135
<i>π</i> -Νιτροανιλίνη	146-147
Σαλικυλικό οξύ	158-160
Θειουρία	175-178
Ανθρακένιο	214-217

Διαδικασία: Τα διάφορα στάδια της ανακρυστάλλωσης κανονικής κλίμακας είναι:

1. Επιλογή του καταλλήλου διαλύτη
2. Διάλυση της στερεάς ένωσης
3. Απομάκρυνση αδιαλύτων ακαθαρσιών (όπου είναι απαραίτητο) ή/ και αποχρωματισμός διαλύματος
4. Κρυστάλλωση
5. Απομόνωση των κρυστάλλων.
6. Ξήρανση των κρυστάλλων

Στο εργαστήριο, θα σας δωθεί μια ακάθαρτη άγνωστη στερεή οργανική ένωση (3.0 g). *Πριν ξεκινήσει το πείραμα της ανακρυστάλλωσης θα πρέπει να προσδιορήσετε το σημείο τήξης της άγνωστης ένωσης.* Για την **επιλογή του κατάλληλου διαλύτη** της ανακρυστάλλωσης θα πρέπει να εκτελέσετε ορισμένα προπείράματα. Για το σκοπό αυτό θα χρησιμοποιήσετε μικρούς δοκιμαστικούς σωλήνες όπου θα τοποθετήσετε μικρή ποσότητα (περίπου 20 mg) της άγνωστης ένωσης και μερικές σταγόνες

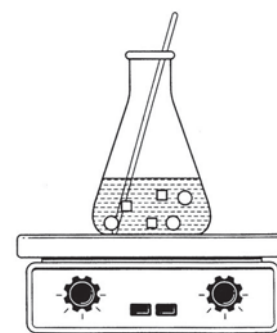
διαλύτη. Ο κάθε δοκιμαστικός σωλήνας θα θερμανθεί έως το σημείο ζέσης του διαλύτη. Αν η ουσία δεν διαλυθεί εντελώς προσθέτετε μερικές σταγόνες διαλύτη και συνεχίζετε τη θέρμανση. Αυτό επαναλαμβάνεται μέχρι την πλήρη διάλυση της ουσίας. Οι διαλύτες που θα χρησιμοποιήσετε είναι: το νερό (b.p. 100 °C), αιθανόλη (b.p. 79-81 °C), οξικός αιθυλεστέρας (b.p. 76-78 °C), πετρελαιοκός αιθέρας (b.p. 60-80 °C), τολουόλιο (b.p. 110-111 °C), ή μίγματα αυτών. Ένας καλός διαλύτης ανακρυστάλλωσης θα πρέπει να διαλύει την ένωση εν θερμώ, κατά την ψύξη θα πρέπει να αποβάλλονται κρύσταλλοι. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες τοποθετούνται στο πάγκο, μετά τη ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου μπορούν να τοποθετηθούν σε παγόλουτρο. Τα αποτελέσματα των προπειραμάτων καταγράφονται.

Εφόσον τελειώσουν τα προπειράματα, και έχει επιλεγεί ο διαλύτης ανακρυστάλλωσης, η ακάθαρτη ένωση τοποθετείται σε μια κωνική φιάλη των 250 mL διαλύεται σε 50 mL του διαλύτη που έχετε επιλέξει, θερμαίνοντας μέχρι το σημείο ζέσης. Αν η ουσία δεν διαλύεται εντελώς, προσθέτουμε 10 mL *θερμού* διαλύτη και θερμαίνουμε εκ νέου μέχρι βρασμού. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι **τη πλήρη διάλυση** της ουσίας.

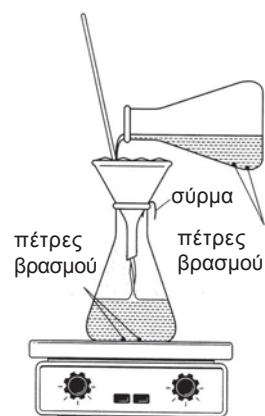
Μετά την πλήρη διάλυση της ουσίας, η **απομάκρυνση των αδιαλύτων στερεών ακαθαρσιών** γίνεται με διήθηση του θερμού διαλύματος σε πτυχωτό ηθμό. Για το **αποχρωματισμό του διαλύματος** προσθέτουμε 0.2-0.3 g ενεργού άνθρακα στο ψυχρό διάλυμα το οποίο θερμαίνεται εκ νέου σε βρασμό και διηθούμε σε πτυχωτό ηθμό.

Η κωνική φιάλη που περιέχει το θερμό διαυγές διάλυμα πωματίζεται και αφήνεται να κρυσταλλωθεί σιγά. Αν κατά τη ψύξη του διαλύματος δεν δημιουργηθούν κρύσταλλοι, αυτό μπορεί να οφείλεται:

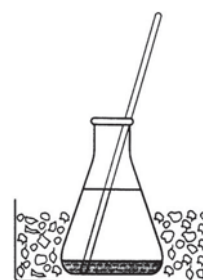
1. είτε στο ότι έχουμε ένα πολύ αραιό διάλυμα, οπότε το συμπυκνώνουμε,
2. είτε στο ότι έχουμε υπέρκορο διάλυμα. Ο υπέρκορεσμός ενός διαλύματος μπορεί να αναιρεθεί:
 - με την προσθήκη μικρού κρυστάλλου της ίδιας ένωσης (εμβολιασμός) ή



διάλυση της ένωσης σε θερμό διαλύτη



διήθηση εν θερμώ



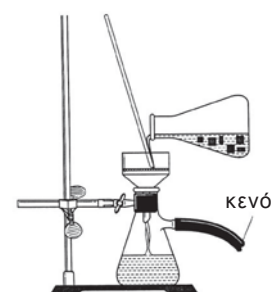
ψύξη

- με την τριβή των τοιχωμάτων της κωνικής φιάλης με γυάλινη ράβδο

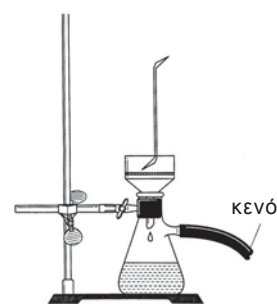
Η κρυστάλλωση γίνεται πάντοτε σε κωνική φιάλη γιατί έτσι διευκολύνεται η διήθηση, αποφεύγεται η εξάτμιση του διαλύτη και ο κίνδυνος ανάφλεξης και εμποδίζεται ο σχηματισμός επιπάγου στα τοιχώματα του δοχείου. Μόνο υδατικά διαλύματα επιτρέπεται να κρυσταλλωθούν σε ποτήρια ζέσης.

Η απομόνωση των κρυστάλλων από το διάλυμα γίνεται με διήθηση κενού. Κατά αρχάς διηθείται το υπερκείμενο υγρό (αλμόλοιπο) και μετά οι κρύσταλλοι. Οι τυχόν παραμείναντες στην κωνική φιάλη κρύσταλλοι μεταφέρονται στο χωνί Buchner με μικρή ποσότητα του διηθήματος. Τελικά οι κρύσταλλοι πιέζονται στον ηθμό με καθαρό γυάλινο πώμα για την εκδίωξη ιχνών αλμόλοιπου και πλένονται δύο ή τρεις φορές στο ηθμό με μικρή ποσότητα καθαρού διαλύτη, κατά προτίμηση ψυχρού.

Οι κρύσταλλοι ξηραίνονται στον αέρα και στη συνέχεια, αν είναι απαραίτητο σε ξηραντήρα κενού. Μετά τη ξήρανση, προσδιορίζεται εκ νέου το σημείο τήξης και λαμβάνεται το φάσμα IR της άγνωστης ένωσης. Όταν μετά από δύο διαδοχικές ανακρυσταλλώσεις, κατά προτίμηση από διαφορετικούς διαλύτες, δεν παρατηρηθεί μεταβολή του σημείου τήξης η ένωση θεωρείται ότι έχει επαρκώς καθαριστεί.



διήθηση σε κενό



ξήρανση στον ηθμό

Καταγραφή του πειράματος

Στο εργαστηριακό τετράδιο θα γραφούν

- τα προπειράματα με μορφή πίνακα

άγνωστη στερεή ένωση, σημείο τήξης: 110-115 °C, χρώμα: καφέ

Διαλύτης	Διαλυτότητα	Χρώμα κρυστάλλων
Νερό	διαλύει σε θερμοκρασία δωματίου	–
Αιθανόλη	διαλύει στο σημείο ζέσης	λευκοί κρύσταλλοι
Οξικός αιθυλεστέρας	διαλύει κατά τη θέρμανση, δεν κρυσταλλώνει κατά τη ψύξη	–
Τολουόλιο	δεν διαλύει πλήρως στο σημείο ζέσης	λευκοί κρύσταλλοι
Πετρελαϊκός αιθέρας	δεν διαλύει πλήρως στο σημείο ζέσης	μπλέ κρύσταλλοι

- το πείραμα της ανακρυστάλλωσης με τη μορφή
ακάθαρτη ένωση, βάρος (g)
 σημείο τήξης (°C)
καθαρή ένωση, βάρος (g)
 σημείο τήξης (°C)
απόδοση ανακρυστάλλωσης (%)
- ανάλυση φάσματος IR
- τους συντακτικούς τύπους όλων των ενώσεων του Πίνακα 6.4
- τις απαντήσεις των ασκήσεων