



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ
ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ Ι ΚΑΙ ΙΙ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2023

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	<u>σελίδα</u>
Περιεχόμενα	1
Πρόλογος	3
Κανονισμός Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας	4
Μέτρα ασφαλείας Εργαστηρίου	6
Γνωριμία με τα γυάλινα σκεύη	9
Καθαρισμός σκευών	10
Ξήρανση οργανικών ενώσεων ή διαλυμάτων αυτών	11
Απομόνωση και καθαρισμός οργανικών ενώσεων	14
Σημείο τήξεως	15
Ανακρυστάλλωση	17
Σημείο ζέσεως	22
Δείκτης διάθλασης	25
Απόσταξη	28
Αζεοτροπικά μίγματα	39
Εξάχνωση	41
Διαλύτες	45
Εκχύλιση καφεΐνης από το τσάι	47
Διαχωρισμός μίγματος με εκχύλιση	50
Χρωματογραφία	55
Χρωματογραφικές τεχνικές	56
Διαχωρισμός αμινοξέων και αναλγητικών	70
Χρωματογραφία στήλης-Διαχωρισμός νιτροφαινολών	73
Χαρακτηριστικές αντιδράσεις	76
 <u>Παρασκευάσματα</u>	 83
1. <i>n</i> -Βουτυλοβρωμίδιο	83
2. <i>t</i> -Βουτυλοχλωρίδιο	87
3. Κυκλοεξένιο	90
4. <i>trans</i> -1,2-Διβρωμοκυκλοεξάνιο	97
5. <i>p</i> -Βρωμονιτροβενζόλιο	101
6. Κυκλοεξανόνη	106
7. Ιωδοφόρμιο	110
8. Προϊόν προσθήκης Michael σε ακρυλονιτρίλιο	114
9. Αντίδραση Cannizzaro της βενζαλδεΐδης	119
10. Βενζΐλιο και βενζυλικό οξύ	123
11. Ηλιανθίνη	129

12. Απόλυτη (υπεράνυδρη) αιθανόλη	132
13. Βενζοϊκός αιθυλεστέρας (Α) και μεθυλεστέρας (Β)	133
14. Σαπωνοποίηση ελαιολάδου	138
15. Βενζυλιδενοανιλίνη και <i>N</i> -Βενζυλανιλίνη	140
16. (<i>E</i>)-Οξίμη της ακετοφαινόνης	145
17. Ακετυλοσαλικυλικό οξύ	147
18. Βενζιμιδαζόλιο	151
19. Κιναμμωμική αλδεύδη	154
20. Αντίδραση κυκλοπροσθήκης Diels-Alder	157
21. 1,1-Διφαινυλο-1-πεντανόλη και 1,1-διφαινυλο-1-πεντένιο	159
22. Αντίδραση Wittig	162
23. Διφαινυλομεθανόλη	166
24. Βενζυλοχλωρίδιο	169
25. Προστασία καρβονυλίου-Σχηματισμός ακετάλης	171
26. Αντίδραση Grignard	173
27. 4,4-Διφαινυλοβουτ-3-εν-2-όνη	176
28. Προστασία αμινομάδας αμινοξέων: Boc-Αλανίνη	178
29. Προστασία αμινομάδας αμινοξέων: Fmoc-αλανίνη	181
30. Προστασία καρβοξυλίου αμινοξέων: β-Αλλυλεστέρας του Asp	184
31. Αντίδραση σε στερεά φάση (MBHA ρητίνη)	188
32. Προσδιορισμός υποκατάστασης ρητίνης	194
33. Νάϋλον-6,10	198
34. Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης	199

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Καλώς ήρθατε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας!

Ο στόχος του Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας για κάθε φοιτητή του Τμήματος Χημείας είναι η απόκτηση πειραματικής ευχέρειας, η εμπέδωση βασικών γνώσεων Οργανικής Χημείας με συνδυασμό θεωρίας και πειράματος, η εξοικείωση στη συναρμολόγηση συσκευών για τη διεξαγωγή πειραμάτων και η εκμάθηση των σημαντικότερων εργαστηριακών τεχνικών. Κάθε εργαστηριακή άσκηση είναι συγχρόνως πειραματική και θεωρητική, απαιτεί ένα «πώς» και ένα «γιατί» σε κάθε στάδιο, μια κριτική διερεύνηση. Είναι μια πρακτική και πνευματική άσκηση που, όταν ολοκληρωθεί, προσφέρει ικανοποίηση, τη χαρά της γνώσης και της δημιουργίας! Σε κάθε περίπτωση, για κάθε άσκηση απαιτείται καλή προετοιμασία του πειράματος, θεωρητική ενημέρωση, αλλά και σωστή παρουσίαση των αποτελεσμάτων, σύμφωνα με τις σχετικές οδηγίες των διδασκόντων.

Μετά την αρχική ενημέρωση-εκμάθηση των εργαστηριακών τεχνικών απομόνωσης, διαχωρισμού, καθαρισμού και ταυτοποίησης οργανικών ενώσεων, θα ακολουθήσει σύνθεση, απομόνωση, καθαρισμός και προσδιορισμός σύνταξης των ενώσεων. Οι οργανικές αντιδράσεις συνήθως πραγματοποιούνται στην υγρή φάση και είναι «ομογενείς», δηλαδή όλα τα αντιδραστήρια, υγρά ή/και στερεά, βρίσκονται στην ίδια φάση, είναι διαλυμένα στον κατάλληλο διαλύτη σε κατάλληλη συγκέντρωση. Στις περισσότερες των περιπτώσεων οι αντιδράσεις αυτές είναι «ενδόθερμες», χρειάζονται εξωτερική θέρμανση προκειμένου να υπερβούν ένα ενεργειακό φράγμα (ενέργεια ενεργοποίησης). Η θέρμανση επιτυγχάνεται με ένα κατάλληλο θερμαντικό μέσο, ανάλογα με την επιθυμητή θερμοκρασία. Σύμφωνα με ένα απλό κανόνα, με αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 βαθμούς (°C), διπλασιάζεται η ταχύτητα της αντίδρασης. Αν πάλι η αντίδραση είναι «εξώθερμη», χρειάζεται εξωτερική κατάλληλη ψύξη. Τα προϊόντα της αντίδρασης, ανάλογα με τη φύση τους και τις συνθήκες του πειράματος, μπορούν να απομονωθούν με διήθηση, εκχύλιση ή απόσταξη και ακολούθως να καθαριστούν, με απόσταξη, με ανακρυστάλλωση ή με χρωματογραφία στήλης.

Για λόγους ασφάλειας, αλλά και κόστους, θα γίνεται χρήση μικρών ποσοτήτων χημικών ουσιών στο Εργαστήριο. Με μικρές ποσότητες ουσιών μειώνεται κατά πολύ ο κίνδυνος έκθεσης σε τοξικά, εύφλεκτα, εκρηκτικά και καρκινογόνα υλικά, ασφαλώς μειώνεται σημαντικά και το κόστος.

Ασφαλώς, όλα αυτά μαζί, με τους κανόνες ασφάλειας και τον κανονισμό λειτουργίας του Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας, περιγράφονται διεξοδικά στο φυλλάδιο αυτό.

ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ ΦΟΙΤΗΤΩΝ

Σκοπός του Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας I και II είναι, καταρχήν, η εξάσκηση των φοιτητών σε συγκεκριμένες εργαστηριακές τεχνικές που είναι απαραίτητες στα πειράματα Οργανικής Χημείας και, περαιτέρω, η εξάσκηση των φοιτητών στην οργανική σύνθεση, αξιοποιώντας τις τεχνικές που διδάχθηκαν ήδη και τις γνώσεις που αποκτήθηκαν από την διδασκαλία όλων των μαθημάτων Οργανικής Χημείας.

Πριν από την έναρξη του Εργαστηρίου, κάθε φοιτητής υπογράφει σχετική δήλωση για την παραλαβή και την χρέωση της Εργαστηριακής θέσης. Η προσέλευση στο Εργαστήριο γίνεται έγκαιρα, σύμφωνα με το πρόγραμμα. Ο φοιτητής είναι υποχρεωμένος να παρακολουθεί το Φροντιστήριο πριν από κάθε εργαστηριακή άσκηση.

Ο τελικός βαθμός του Εργαστηρίου θα διαμορφώνεται λαμβάνοντας υπ' όψιν τη συνολική εικόνα του φοιτητή, τα πρόχειρα διαγώνισματα, την εργαστηριακή επίδοση και την κριτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων στο τετράδιο.

Σε τακτά διαστήματα θα γίνεται πρόχειρο διαγώνισμα επί συγκεκριμένης ύλης, διάρκειας περίπου 30 λεπτών. Το πρόχειρο διαγώνισμα θα αφορά γραπτή εξέταση για τα παρακάτω: (α) σε ποια αρχή βασίζεται το πείραμα, (β) τι αντιδραστήρια και τι συσκευή θα χρησιμοποιηθεί, (γ) ποια μεθοδολογία θα ακολουθηθεί στο πείραμα, (δ) ποια είναι η αντίδραση και ο μηχανισμός-σχετική θεωρία .

Τα τετράδια πρέπει να παραδίδονται στον υπεύθυνο διδάσκοντα. Στο τετράδιο πρέπει να σημειώνονται όλες οι παρατηρήσεις του φοιτητή κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Η επιτυχής περάτωση των εργαστηρίων προϋποθέτει ανελλιπή προσέλευση. Μοναδική εξαίρεση είναι η περίπτωση ασθένειας και μόνον όταν συνοδεύεται από τα απαραίτητα ιατρικά δικαιολογητικά. Στην περίπτωση αυτή ο φοιτητής ασκείται σε επαναληπτικές Εργαστηριακές Ασκήσεις στο τέλος της περιόδου, μετά από σχετική συνεννόηση με το διδάσκοντα και τους υπεύθυνους του Εργαστηρίου. Αν ο φοιτητής οφείλει περισσότερες του $\frac{1}{4}$ των Εργαστηριακών Ασκήσεων, επαναλαμβάνει όλη τη σειρά των Εργαστηριακών Ασκήσεων την επόμενη χρονιά.

Ο φοιτητής οφείλει να προσέρχεται στο Εργαστήριο προετοιμασμένος στο θεωρητικό μέρος της άσκησης, πράγμα που ελέγχεται από τον υπεύθυνο με ανάλογα ερωτήματα. Εκείνος, αν κρίνει, μπορεί να διακόψει τη διεξαγωγή της Άσκησης.

Δεν επιτρέπεται η απομάκρυνση κάθε φοιτητή από τα εργαστήρια εφόσον το πείραμα του βρίσκεται σε εξέλιξη. Σε περίπτωση που παρατηρηθεί απουσία-αμέλεια, το πείραμα θα διακόπτεται από τον υπεύθυνο Καθηγητή.

Τα προστατευτικά γυαλιά που θα σας δοθούν θα τα έχετε υπ' ευθύνη σας. Απαγορεύεται να εργάζεστε στο εργαστήριο χωρίς γυαλιά ασφαλείας. Αν δεν φοράτε γυαλιά

ασφαλείας, χωρίς συνεννόηση με τον επιβλέποντα, διακόπτεται περαιτέρω διεξαγωγή του πειράματος.

Να φοράτε απαραίτητα εργαστηριακή ποδιά από βαμβάκι, κατά τη διάρκεια του Εργαστηρίου. Χρησιμοποιείτε γάντια για την προστασία των χεριών.

Απαγορεύεται αυστηρά το κάπνισμα στο Εργαστήριο.

Ο κάθε ασκούμενος φοιτητής είναι υπεύθυνος για τη διατήρηση της καθαριότητας των γυαλικών και του χώρου εργασίας του.

Ο φοιτητής οφείλει να εργάζεται προσεκτικά και να αποφεύγει αδικαιολόγητες φθορές, κυρίως στον γυάλινο εξοπλισμό. Σε περίπτωση σπασίματος, ο φοιτητής δανείζεται το γυάλινο σκεύος από το Εργαστήριο, αφού παραδώσει τα σπασμένα, με την υποχρέωση να τα επιστρέψει εντός 2 εβδομάδων, εκτός αν το Εργαστήριο τον απαλλάξει από την υποχρέωση αυτή, λόγω σχετικού πλεονάσματος.

Για τυχόν αντικατάσταση ή συμπλήρωση γυαλικών ή οποιονδήποτε μικρο-εξαρτημάτων απαραίτητων για την διεξαγωγή των ασκήσεων, θα απευθύνεστε στον υπεύθυνο παρασκευαστή.

Τα αντιδραστήρια και τα δείγματα των πειραμάτων θα δίνονται από τον υπεύθυνο παρασκευαστή στην έναρξη του εργαστηρίου.

Τα άγνωστα θα σας δίνονται με έναν αριθμό ο οποίος πρέπει να σημειωθεί αμέσως στο τετράδιό σας, διότι η απάντηση που θα δίνετε θα πρέπει να αναφέρεται στον αριθμό της άγνωστης ουσίας. Τέλος, τα αποτελέσματα κάθε άσκησης καταχωρούνται στο εργαστηριακό τετράδιο, σύμφωνα με το πρότυπο που θα σας δοθεί από τον υπεύθυνο του Εργαστηρίου και σύμφωνα με τις οδηγίες του.

ΜΕΤΡΑ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

Πρώτο μέλημα του Εργαστηρίου είναι η σχολαστική ενημέρωση των φοιτητών για την ασφάλεια στο χώρο εκπαίδευσης τους και τον τρόπο εργασίας τους, ώστε να εκπαιδευτούν σωστά και να εξαλειφθούν, κατά το δυνατόν, όλα τα πιθανά λάθη και τα μικροατυχήματα. Το δικαίωμα στην αλήθεια αλλά και στο λάθος κατά την επιστημονική έρευνα και την εκπαιδευτική διαδικασία είναι εκείνα ακριβώς τα στοιχεία που εκθέτουν τον επιστήμονα Χημικό σε κινδύνους. Και αν το λάθος σε κάποιες επιστήμες δεν στοιχίζει τίποτα, στην επιστήμη της Χημείας μπορεί να στοιχίσει πολύ. Δεν είναι καθόλου λίγα τα ατυχήματα από φωτιές και εκρήξεις σε χημικά εργαστήρια, γι' αυτό και επιβάλλεται μια σειρά από μέσα προστασίας και μέτρα ασφαλείας.

Ως πρώτα τέτοια μέτρα ασφαλείας το Εργαστήριο διαθέτει:

- α) Πυροσβεστήρες που είναι τοποθετημένοι σε εμφανή μέρη.
- β) Αντιπυρικές πετσέτες με τις οποίες καλύπτουμε το χώρο ή το σώμα μας ή το σώμα συναδέλφου που πιθανόν θα πιάσει φωτιά.
- γ) Βαρέλι με άμμο, με την οποία καλύπτουμε το χώρο που έπιασε φωτιά.
- δ) Ντους που εκτοξεύει με πίεση άφθονο νερό για να σταθούμε από κάτω αν τυχόν πάρουμε φωτιά.
- ε) Απαγωγούς για τη διεξαγωγή πειραμάτων: Αν εκλύονται τοξικοί ατμοί ή αέρια (π.χ. CO, Cl₂, H₂S, HCl, NO₂, SO₂, SO₃, Br₂, πτητικά άλατα υδράργυρου, αντιμονίου, αρσενικού, κασσιτέρου), αυτοί δεν θα διαχυθούν στο περιβάλλον.

Πέρα από τα μέσα προστασίας που διαθέτει το εργαστήριο, όλοι οι εργαζόμενοι, φοιτητές, καθηγητές και προσωπικό, να παίρνουμε μέτρα:

- α) Απαγορεύεται να εργάζεται ο οποιοσδήποτε μόνος στο Εργαστήριο.
- β) Απαγορεύεται αυστηρά το κάπνισμα στο Εργαστήριο.
- γ) Απαγορεύεται η απευθείας θέρμανση με γυμνή φλόγα εύφλεκτων υλικών (π.χ. αλκοόλης, αιθέρα, ακετόνης κ.ά.).
- δ) Επιβάλλεται η χρήση προστατευτικών γαντιών.
- ε) Επιβάλλεται η χρήση πλαστικών γαντιών.
- στ) Επιβάλλεται η χρήση μπλούζας εργαστηρίου. Το μαλλί δεν καίγεται εύκολα, ως γνωστό, για αυτό μάλλινα ρούχα είναι προτιμότερα των συνθετικών.
- ζ) Σε περίπτωση ατυχήματος από φωτιά απομακρύνουμε όλα τα εύφλεκτα, κλείνουμε την παροχή γκαζιού και το γενικό διακόπτη του ηλεκτρικού ρεύματος.
- η) Σε περίπτωση πειράματος με χρήση εκρηκτικών αντιδραστηρίων, όπως τα αζίδια και οι αζω-ενώσεις, εργαζόμαστε πίσω από προστατευτικό τοίχωμα του απαγωγού και αποφεύγουμε τις απότομες θερμάνσεις.

- θ) Απαγορεύεται η αναρρόφηση με το στόμα με σιφώνιο πυκνών οξέων, βάσεων αλλά και γενικά όλων των αντιδραστηρίων. Επιβάλλεται η χρήση μικροαντλίων (πουάρ).

Αναλυτικά, τα μέσα προστασίας μπορούν να περιγραφούν κατωτέρω.

Κάθε εργαζόμενος σε ένα Εργαστήριο Χημείας οφείλει να τηρεί τα εξής μέσα προστασίας:

Να φοράει ποδιά από βαμβακερό ύφασμα, προστατευτικά γυαλιά και γάντια ασφαλείας, όταν εργάζεται με τοξικές ουσίες. Ο μεγαλύτερος κίνδυνος κατά τη διάρκεια μιας εργαστηριακής άσκησης οργανικής χημείας, είναι ο κίνδυνος ανάφλεξης ορισμένων πτητικών και εύφλεκτων ουσιών (αιθέρας, ακετόνη, αλκοόλη κ.ά.). Για να αποφύγετε την πυρκαγιά πρέπει να χρησιμοποιείτε όσο το δυνατόν λιγότερο ανοικτή φλόγα, ως μέσον θέρμανσης, να αποφεύγετε τη συνύπαρξη ατμών εύφλεκτου υγρού με πολύ θερμές επιφάνειες, να λαμβάνετε τα κατάλληλα μέτρα σε περιπτώσεις εξώθερμων αντιδράσεων και να προσέχετε κάθε είδους φλόγας στο περιβάλλον μας και τις γειτονικές θέσεις στο Εργαστήριο. Οι πιο εύφλεκτοι διαλύτες, τους οποίους θα χρησιμοποιήσετε στο εργαστήριό σας είναι ο διαιθυλαιθέρας, ο πετρελαϊκός αιθέρας, η ακετόνη και η αιθανόλη. Γι' αυτό το λόγο πρέπει πάντοτε πριν θερμάνετε να κοιτάξετε γύρω σας εάν έχετε εύφλεκτους διαλύτες. Σε περίπτωση ατυχήματος (φωτιάς) μη πανικοβληθείτε. Να χρησιμοποιήσετε αμέσως τον πυροσβεστήρα (διοξειδίου του άνθρακα), τον οποίο φυσικά θα πρέπει να ξέρετε να χειρίζεστε, και να καλύψετε συγχρόνως με ρούχα τη φωτιά (π.χ. κουβέρτα, πετσέτα κλπ). Αν πιάσουν φωτιά τα ρούχα σας, μη τρέξετε, διότι αυτό υποβοηθά τη φωτιά. Βγάλτε τα αν είναι δυνατόν ή κυλιστείτε στο δάπεδο. Σε περίπτωση εγκαύματος ως πρώτη βοήθεια γίνεται πλύση με άφθονο νερό. Κατόπιν αλείφετε την περιοχή του εγκαύματος με κατάλληλη αλοιφή ή βαζελίνη.

Το ίδιο ισχύει και αν πέσει αντιδραστήριο στα μάτια ή πάνω στο δέρμα. Αμέσως πλένετε με άφθονη ποσότητα νερού και ακολουθώ με κατάλληλα διαλύματα, ανάλογα με το αντιδραστήριο. Σε περίπτωση που εισπνεύσετε δηλητηριώδεις ατμούς, καταφεύγετε αμέσως σε ανοιχτό χώρο. Αν πρόκειται για ατμούς πυκνών οξέων (όξινου χαρακτήρα) ή βρωμίου και χλωρίου εισπνέουμε ατμούς αμμωνίας, αν πρόκειται για ατμούς υδροκυανίου, νιτρώδη αμυλεστέρα.

Ως γενικό μέσο προστασίας στην περίπτωση δηλητηριάσεως μπορεί να αναφερθεί η πλύση του στομάχου, σε κέντρο πρώτων βοηθειών-νοσοκομείο, με αραιά διαλύματα οξέων ή βάσεων (ανάλογα αν πρόκειται για δηλητηρίαση από βάση ή οξύ, αντίστοιχα) και η πρόκληση εμετού με οποιοδήποτε τρόπο. Αν τα ρούχα έχουν διαβραχεί από ένα τοξικό διαλύτη, πρέπει αμέσως να αφαιρεθούν.

Επιπλέον, σε ένα Εργαστήριο Οργανικής Χημείας χωρίζουμε κατά κατηγορίες τις οργανικές ουσίες και παίρνουμε τα αντίστοιχα μέτρα ασφάλειας σε περίπτωση έκθεσής μας σε αυτές. Έτσι για τις διάφορες κατηγορίες οργανικών ενώσεων σε περίπτωση ατυχήματος (σπάσιμο φιάλης, κλπ.), παίρνουμε τις παρακάτω προφυλάξεις:

Αλδεΐδες: Ακεταλδεΐδη, ακρολεΐνη, βενζαλδεΐδη κτλ.

Προφυλάξεις: Εξαλείφουμε όλες τις πηγές ανάφλεξης και εύφλεκτων υλικών. Για μικρές ποσότητες χρησιμοποιούμε απορροφητικό χαρτί, εξατμίζουμε σε απαγωγό και καίμε το χαρτί. Για μεγάλες ποσότητες το καλύπτουμε με δ. NaHSO_3 .

Αλογονούχες ενώσεις: n-βουτυλο-χλωρίδιο, n-βουτυλο-βρωμίδιο, βρωμοβενζόλιο, βρωμοσιλάνιο, χλωροβενζόλιο κλπ.

Προφυλάξεις: Απομακρύνουμε όλες τις πηγές ανάφλεξης. Χρησιμοποιούμε απορροφητικό χαρτί και το τοποθετούμε σε γυάλινο ή πλαστικό πιάτο στον απαγωγό. Το εξατμίζουμε ή το καίμε.

Ακυαλογονίδια: π.χ. ακετυλοβρωμίδιο, ακετυλοχλωρίδιο κλπ.

Προφυλάξεις: Το καλύπτουμε με NaHCO_3 . Για μικρή ποσότητα βάζουμε το δείγμα σε ένα μεγάλο ποτήρι με νερό και το αφήνουμε για λίγα λεπτά. Κατόπιν το αποχύνουμε αργά στο νεροχύτη με άφθονη ποσότητα νερού. Για μεγάλη ποσότητα, το τοποθετούμε σε πλαστική σακούλα ή χαρτονένιο κουτί, το διασκορπίζουμε στο έδαφος και ρίχνουμε νερό.

Αρωματικές αμίνες, αλογονωμένες αμίνες και νιτροενώσεις: π.χ. χλωρονιτροβενζόλιο, χλωρονιτροανιλίνη, χλωροφαινόλες κλπ.

Προφυλάξεις: Στο δέρμα: Πλένουμε αμέσως με σαπούνι-απορρυπαντικό και το ξεπλένουμε καλά με νερό. Μολυσμένα γάντια, ρούχα, παπούτσια τα βγάζουμε αμέσως τα καθαρίζουμε ή τα καταστρέφουμε με κάψιμο. Για μικρές ποσότητες χρησιμοποιούμε απορροφητικό χαρτί, το οποίο τοποθετούμε σε σιδερένιο πιάτο στον απαγωγό και το αφήνουμε να εξατμισθεί. Κατόπιν το καίμε. Για μεγάλες ποσότητες ρίχνουμε NaHCO_3 ή άμμο και το βάζουμε σε χαρτονένιο κουτί για να το κάψουμε σε λάκκο.

Αλειφατικές αμίνες: π.χ. n-βουτυλαμίνη, αιθανολαμίνη, διμεθυλαμίνη κλπ.

Προφυλάξεις: Ρίχνουμε άφθονο νερό και αραιό διάλυμα οξέος (HCl)

Υδρογονάνθρακες, αιθέρες, αλκοόλες, κετόνες, εστέρες:

Προφυλάξεις: Απομακρύνουμε όλες τις πηγές ανάφλεξης και τα εύφλεκτα υλικά.

- α) *Διαφυγή αερίου:* Κρατούμε τη συγκέντρωση του αερίου κάτω του πεδίου έκρηξης του μίγματος με ισχυρό αερισμό. Μεταφέρουμε το δοχείο σε ανοικτό χώρο και το αφήνουμε να εξατμιστεί και να διασκορπιστεί στην ατμόσφαιρα.
- β) *Υγρό:* Χρησιμοποιούμε απορροφητικό χαρτί και το εξατμίζουμε σε σιδερένιο πιάτο στον απαγωγό ή το καίμε.
- γ) *Στερεό:* Χρησιμοποιούμε απορροφητικό χαρτί και το τοποθετούμε σε σιδερένιο πιάτο στον απαγωγό.

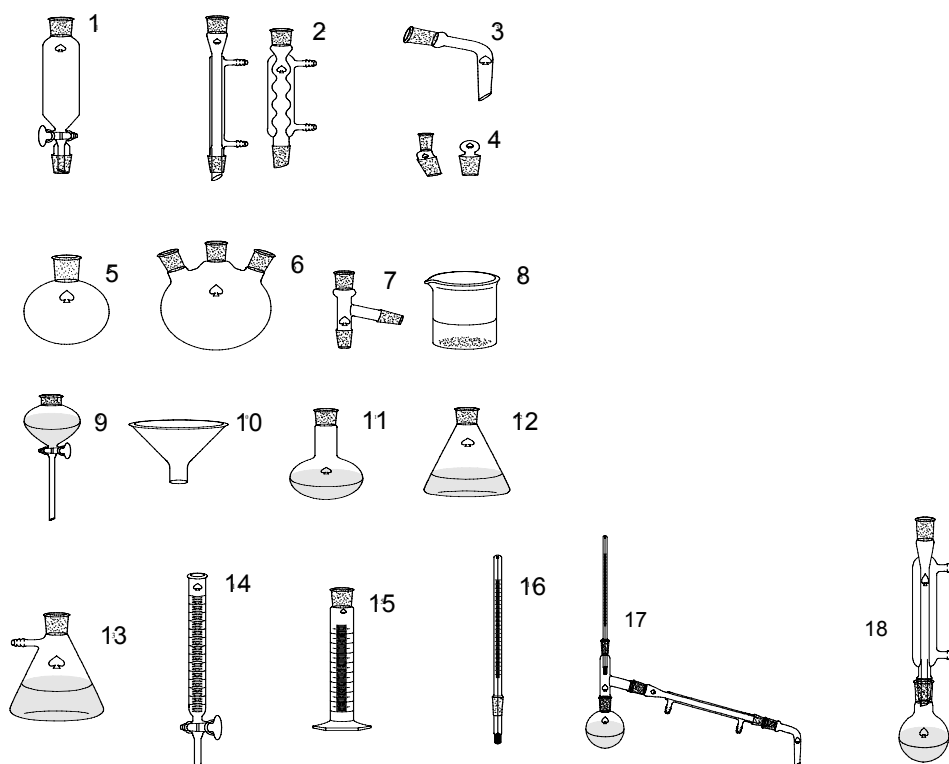
Αρωματικοί υδρογονάνθρακες:

Θα πρέπει να τονιστεί ότι, επειδή έχει αποδειχθεί πως το **βενζόλιο** είναι καρκινογόνο (προτείνεται η χρήση του συχνά στο Εργαστήριο), θα πρέπει όπου είναι δυνατόν, πέρα από τα άλλα μέτρα ασφάλειας, να αντικαθίσταται από **τολουόλιο**.

Γνωριμία με τα γυάλινα σκεύη

Στη σελίδα αυτή παρουσιάζονται μερικές σειρές διαφόρων γυάλινων οργάνων. Μερικά από αυτά θα τα χρησιμοποιήσετε κατά τη διάρκεια των ασκήσεών σας και θα τα βρείτε στην εργαστηριακή σας θέση. Για οποιαδήποτε πληροφορία απευθυνθείτε στο προσωπικό του εργαστηρίου.

Τα γυάλινα σκεύη διακρίνονται σε απλά και εσφυρισμένα. Τα εσφυρισμένα είναι πολύ πιο ακριβά, πλεονεκτούν όμως στο ότι **α)** αποφεύγεται η διαρροή ή διαφυγή αερίου, **β)** αποφεύγεται η επιμόλυνση των υγρών από τα συστατικά των πωμάτων και τα υλικά στεγανοποιήσεως (όπως βουλοκέρι), που χρησιμοποιούνται στα απλά σκεύη, **γ)** απαιτείται ελάχιστος χρόνος για το στήσιμο μιας συσκευής.



1. Σταγονομετρικό χωνί
2. Ψυκτήρες
3. Αποστακτικός σύνδεσμος
4. Πώματα και σύνδεσμος

5. Σφαιρική φιάλη
6. Τρίλαιμη σφαιρική φιάλη
7. Επίθεμα αποστάξεως
8. Ποτήρι ζέσεως
9. Διαχωριστική χοάνη (Σταγονομετρικό χωνί)
10. Χωνί
11. Μακρύλαιμος σφαιρική φιάλη
12. Κωνική φιάλη
13. Φιάλη διηθήσεως κενού
14. Προχοΐδα
15. Ογκομετρικός κύλινδρος
16. Θερμόμετρο
17. Απλή απόσταξη
18. Θέρμανση με κάθετο ψυκτήρα

Ανάλογα με τη διάμετρο (1^η ένδειξη) και το μήκος (2^η ένδειξη) του εσφυρίσματος τα σκεύη αυτά συμβολίζοντας ως π.χ. NS 14/23 και NS 29/32. Σπανίως συνδέονται μεταξύ τους με σιλικόνη ή βαζελίνη, εάν δε τυχόν κατά τη διάρκεια της αντιδράσεως κολλήσουν, αποχωρίζονται προσεκτικά με ελαφρά κτυπήματα του εξωτερικού εσφυρίσματος με ξύλινο αντικείμενο, αφού πρώτα η περιοχή συγκολλήσεως τοποθετηθεί για λίγο χρόνο σε ζεστό νερό.

Καθαρισμός σκευών

Τα γυάλινα σκεύη καθαρίζονται στο Εργαστήριο με διάφορους τρόπους, ανάλογα με την εκάστοτε ακαθαρσία. Χρησιμοποιείται συνήθως νερό, θερμό νερό, νερό και απορρυπαντικό, ακετόνη ή αιθανόλη. Για δύσκολες περιπτώσεις (δυσδιάλυτες ακαθαρσίες) χρησιμοποιείται χρωμοθειϊκό οξύ.

Το χρωμοθειϊκό οξύ παρασκευάζεται εύκολα με τον εξής τρόπο:

Σε ποτήρι των 250 mL διαλύετε 5 g διχρωμικού καλίου σε 5 mL νερού και προσθέτετε σε μικρές δόσεις, ανακατεύοντας συνεχώς, πυκνό θειικό οξύ ως τα 100 mL. Το μίγμα θερμαίνεται (εξώθερμη διαλυτοποίηση) και επί πλέον επί 15 λεπτά περίπου στους 80 °C (πλήρης διάλυση). Κατόπιν, αφού ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου, φυλάσσεται σε κλειστή φιάλη.

Μετά το πλύσιμο, τα γυάλινα σκεύη ξηραίνονται είτε με άφεση στον αέρα, είτε με τοποθέτηση σε θερμαινόμενο φούρνο. Για γρήγορη ξήρανση, μετά το πλύσιμο, γίνεται μια έκπλυση με ακετόνη.

ΞΗΡΑΝΣΗ ΥΓΡΩΝ Η ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Συνήθως, ως ξηραντικά για την ξήρανση υγρών ενώσεων και διαλυμάτων υγρών ή στερεών ενώσεων στην Οργανική Χημεία, χρησιμοποιούνται ανόργανες στερεές ενώσεις. Η επιλογή τους καθορίζεται από τους παρακάτω παράγοντες:

- α) δεν πρέπει να έχουν χημική συγγένεια με τις οργανικές ενώσεις,
- β) θα πρέπει να έχουν ταχεία και αποτελεσματική ξηραντική ικανότητα,
- γ) δεν θα πρέπει να διαλύονται στο υγρό ή στο διαλύτη στον οποίο είναι διαλυμένη η προς ξήρανση ένωση,
- δ) δεν πρέπει να καταλύουν χημικές αντιδράσεις των οργανικών ενώσεων, όπως ο πολυμερισμός, αντιδράσεις συμπύκνωσης και αυτοξειδωσης και, τέλος,
- ε) θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο οικονομικά.

Χρήση του ξηραντικού

Ανακινούμε το υγρό με μικρές ποσότητες του ξηραντικού, μέχρι που να μην εμφανίζεται πλέον καμία άλλη δράση. Πρέπει να αποφεύγεται μεγάλη περίσσεια ξηραντικού για να έχουμε ελάχιστες απώλειες λόγω προσρόφησης. Εάν το νερό είναι αρκετό και διαχωρίζεται μια μικρή υδατική στοιβάδα, πρέπει πρώτα να απομακρύνεται.

Επίσης, το ξηραντικό πρέπει να διαχωρίζεται με διήθηση πριν την απόσταξη του υγρού. Η τάση ατμών πάνω από το ξηραντικό μέσο αυξάνεται σε υψηλές θερμοκρασίες και εάν αυτό δεν έχει απομακρυνθεί επιστρέφει όλο το νερό στο απόσταγμα. Εκτός βέβαια από μερικά ξηραντικά (P_2O_5 , Na) που τα προϊόντα αντιδράσεως με το νερό είναι σταθερά και η διήθηση δεν είναι αναγκαία.

Διάφορα ξηραντικά

α) Άνυδρο χλωριούχο ασβέστιο, $CaCl_2$

Είναι φθηνό και έχει μεγάλη ξηραντική ικανότητα, μέχρι σχηματισμού $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ κάτω των $30^\circ C$, αλλά αργό στη δράση του, απαιτεί αρκετό χρόνο. Αυτό οφείλεται στο ότι από το νερό σχηματίζεται ένας στερεός υδρίτης, που είναι επίσης ξηραντικό μέσο.

β) Άνυδρο θειικό μαγνήσιο, $MgSO_4$

Είναι ένα εξαιρετικό ουδέτερο ξηραντικό μέσο και σχετικά φθηνό, γρήγορο στη δράση του, χημικά αδρανές με ικανοποιητική απόδοση. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ενώσεις στις οποίες δεν χρησιμοποιείται $CaCl_2$ (εστέρες, αλδεΐδες, κετόνες, νιτρίλια, αμίδια κ.ά.)

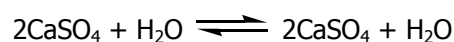
γ) Άνυδρο θειικό νάτριο, Na_2SO_4

Είναι ουδέτερο ξηραντικό μέσο, φθηνό και έχει μεγάλη ικανότητα απορροφήσεως (σχηματίζει $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ κάτω από τους $32,4^\circ C$). Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλες τις περιπτώσεις, αλλά η δράση του είναι αργή. Κυρίως χρησιμοποιείται για την προκαταρκτική απομάκρυνση μεγάλων ποσοτήτων νερού και δεν είναι καλό ξηραντικό για διαλύτες όπως το βενζόλιο και το λουόλιο, των οποίων η διαλυτότητα στο νερό είναι μικρή. Το άνυδρο Na_2SO_4

είναι ακατάλληλο για θερμοκρασία μεγαλύτερη των 32,4°C τη θερμοκρασία δηλ. διασπάσεως του υδρίτη $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

δ) Άνυδρο θειϊκό ασβέστιο, CaSO_4

Λαμβάνεται με θέρμανση του $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ή του $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ στους 230-340°C επί τρεις ώρες. Το χρησιμοποιημένο ξηραντικό μπορεί να αναγεννηθεί επίσης με τον ίδιο τρόπο. Είναι πολύ γρήγορο στη δράση του, αποδοτικό, χημικά αδρανές και αδιάλυτο σε οργανικούς διαλύτες. Το μόνο μειονέκτημά του είναι ο σχηματισμός του $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ που απορροφά θεωρητικά μόνο 66% του βάρους του σε νερό και έτσι έχει την ελάχιστη αποδοτικότητα του. Το CaSO_4 είναι ακριβότερο από το MgSO_4 και Na_2SO_4 αλλά μπορεί εύκολα να αναγεννηθεί. Η μεγάλη αποδοτικότητα του άνυδρου CaSO_4 οφείλεται στο γεγονός ότι η τάση ατμών του συστήματος:



είναι μόνο 0,004 mm στους 25°C και η μεταβολή της τάσης ατμών με αύξηση της θερμοκρασίας γύρω στους 100°C είναι μικρή. Οργανικοί διαλύτες με σ.ζ. κάτω των 100°C μπορούν έτσι να ξηραθούν με απευθείας απόσταξη.

ε) Άνυδρο ανθρακικό κάλιο, K_2CO_3

Έχει καλή ξηραντική ικανότητα, αλλά είναι αργό στη δράση του. Χρησιμοποιείται για ξήρανση νιτριλίων, κετονών, εστέρων και μερικών αλκοολών, αλλά δεν χρησιμοποιείται για ξήρανση οξέων, φαινολών και άλλων όξινων ουσιών ως βασική ένωση. Αρκετές φορές αντικαθιστά το υδροξείδιο του νατρίου ή καλίου στις αμίνες, όταν πρέπει να αποφεύγεται ένα ισχυρό αλκαλικό αντιδραστήριο.

στ) Υδροξείδιο νατρίου, NaOH , και υδροξείδιο καλίου, KOH

Χρησιμοποιούνται κυρίως για ξήρανση βασικών ενώσεων, όπως αμινών. Η μεγαλύτερη ποσότητα νερού μπορεί να απομακρυνθεί με ανάδευση πυκνού διαλύματος του υδροξειδίου. Αντιδρούν με πολλές οργανικές ενώσεις (π.χ. οξέα, φαινόλες, εστέρες και αμίδια) με την παρουσία νερού, οπότε δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ξήρανσή τους. Ακόμη, καθώς είναι διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες ή υγρές ενώσεις, περιορίζεται η χρήση τους ως ξηραντικών.

ζ) Πεντοξείδιο του φωσφόρου, P_2O_5

Χρησιμοποιείται σε χωριστό δοχείο συνήθως, σε ξηραντήρες κενού ή απλούς. Είναι γρήγορο στη δράση του και ακριβό. Σχηματίζει στρώμα "σιροπίου" στην επιφάνειά του μετά από μικρή χρήση. Μία προκαταρκτική ξήρανση με άνυδρο MgSO_4 θα πρέπει να προηγείται της χρήσης του. Χρησιμοποιείται όταν θέλουμε πλήρη ξήρανση κυρίως υδρογονανθράκων, αιθέρων, αλκυλο- και αρυλοαλογονιδίων, νιτριλίων, αλλά όχι βασικών ενώσεων, όπως αμινών, αλκοολών και άλλων που, ίσως, αντιδρούν και αφυδατώνονται.

η) Μεταλλικό νάτριο, Na

Χρησιμοποιείται για ξήρανση κορεσμένων αιθέρων και αρωματικών υδρογονανθράκων ως δεύτερο ξηραντικό. Δεν πρέπει να χρησιμοποιείται για ξήρανση ενώσεων με τις οποίες

αντιδρά ή που προσβάλλονται από άλκαλι ή που υφίστανται εύκολα αναγωγή (λόγω του υδρογόνου που εκλύεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης του Na με νερό), όπως αλκοόλες, οξέα, εστέρες, οργανικά αλογονίδια, κετόνες, αλδεΐδες και σε ορισμένες αμίνες.

ΠΡΟΣΟΧΗ: Το μεταλλικό νάτριο να μην έρχεται σε επαφή με το νερό γιατί εκρήγνυται: εξώθερμη αντίδραση, έκλυση H_2 , αυτοανάφλεξη, έκρηξη.

θ) Πυκνό θειικό οξύ, H_2SO_4

Χρησιμοποιείται κυρίως για ξήρανση του βρωμίου. Το βρώμιο ανακινείται σε διαχωριστική χοάνη με μικρή ποσότητα π. H_2SO_4 .

ι) Αλουμίνα, Al_2O_3

Η ενεργοποιημένη αλουμίνα, μετά από θέρμανση στους $170^\circ-180^\circ C$ επί 6-7 ώρες, χρησιμοποιείται ως ξηραντικό, κυρίως σε ξηραντήρες και σε διάφορα εργαστηριακά όργανα, όπως σε ζυγούς.

κ) Μοριακά κόσκινα

Πρόκειται για ζεόλιθους, αργιλοπυριτικές ενώσεις με συγκεκριμένου μεγέθους πόρους, μέσα στους οποίους χωρούν και εγκλωβίζονται μικρά μόρια, όπως το νερό. Είναι κατάλληλα για όλες σχεδόν τις κατηγορίες οργανικών ενώσεων, όμως δεν έχουν μεγάλη χωρητικότητα και χρησιμοποιούνται ως δεύτερο ξηραντικό. Μετά τη χρήση τους αναγεννώνται.

λ) Ξήρανση με απόσταξη

Στις περισσότερες περιπτώσεις η απόσταξη οργανικών παρασκευασμάτων πριν την ξήρανση θεωρείται ως "κακή" τεχνική, αλλά για κάποιο αριθμό διαλυτών ή υγρών, που είναι πρακτικά αδιάλυτα στο νερό, η διαδικασία της απόσταξης βοηθά την ξήρανση. Το πλεονέκτημα είναι η δυνατότητα σχηματισμού δυαδικού ή τριαδικού αζεotropικού μίγματος ελάχιστου σ.ζ. Έτσι, αν υγρό βενζόλιο αποστάζεται, το πρώτο κλάσμα περιέχει αζεotropικό μίγμα βενζολίου-νερού [το σ.ζ. του μίγματος είναι $69,3^\circ C$ (ελάχιστο) και περιέχει 29,6% νερό]. Όταν όλο το νερό έχει απομακρυνθεί, τότε το βενζόλιο αποστάζει καθαρό. Άλλοι διαλύτες που μπορούν να ξηραθούν μ' αυτό τον τρόπο είναι: τετραχλωράνθρακας, τολουόλιο, εξάνιο, επτάνιο, πετρελαϊκός αιθέρας, αιθυλενοχλωρίδιο.

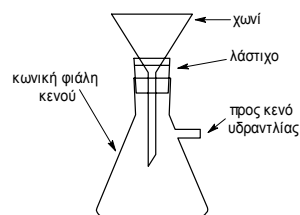
ΚΟΙΝΑ ΞΗΡΑΝΤΙΚΑ ΓΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Αλκοόλες	Άνυδρο ανθρακικό κάλιο, άνυδρο θειικό μαγνήσιο ή ασβέστιο, άσβεστος
Αλκυλο ή Αρυλοαλογονίδια	Άνυδρο χλωριούχο ασβέστιο, άνυδρο θειικό νάτριο, μαγνήσιο ή ασβέστιο, πεντοξειδίο του φωσφόρου
Κεκορεσμένοι και αρωματικοί υδρογονάνθρακες Αιθέρες	Άνυδρο χλωριούχο ασβέστιο, άνυδρο θειικό ασβέστιο, μεταλλικό νάτριο, πεντοξειδίο του φωσφόρου
Αλδεΐδες	Άνυδρο θειικό νάτριο, μαγνήσιο, ή ασβέστιο
Κετόνες	Άνυδρο θειικό νάτριο, μαγνήσιο ή ασβέστιο, άνυδρο ανθρακικό κάλιο
Οργανικές βάσεις (αμίνες)	Στερεό υδροξειδίο του καλίου, ή νατρίου, άσβεστος, οξειδίο του βαρίου
Οργανικά Οξέα	Άνυδρο θειικό νάτριο, μαγνήσιο ή ασβέστιο

ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Μετά από μια αντίδραση, πχ. τη σύνθεση μιας οργανικής ουσίας, εκτός από το κύριο προϊόν είναι δυνατόν να σχηματισθούν και προϊόντα από δευτερεύουσες-ανεπιθύμητες αντιδράσεις (παραπροϊόντα). Επίσης είναι πολύ πιθανό να υπάρχουν αρχικές ουσίες, αντιδρώντα που δεν αντέδρασαν πλήρως ή που ήταν σε περίσσεια και διαλύτες. Ενδιαφέρει λοιπόν, μετά την ολοκλήρωση μιας αντίδρασης, να απομονωθούν τα προϊόντα που μας ενδιαφέρουν από το μίγμα της αντίδρασης και ακολούθως να καθαρισθούν και να ταυτοποιηθούν. Η απομόνωση και ο καθαρισμός μπορεί να γίνουν με διάφορους τρόπους, εξαρτώνται κυρίως από τη φύση και τις ιδιότητες των εκάστοτε προϊόντων, βεβαίως και από τις προσμίξεις, τους διαλύτες, τις συνθήκες κλπ. Οι οργανικές ενώσεις μπορεί να είναι στερεά ή υγρά, να είναι ευδιάλυτες ή δυσδιάλυτες σε ορισμένους διαλύτες.

Ένα στερεό όταν βρίσκεται σε υγρό περιβάλλον απομονώνεται συνήθως με διήθηση, ή με φυγοκέντρωση. Η διήθηση γίνεται ή με συνήθη πίεση (με απλό ηθμό ή με πτυχωτό ηθμό), ή με ελαττωμένη πίεση (με γυάλινο ηθμό-Buchner). Η φυγοκέντρωση εφαρμόζεται σε περιπτώσεις όπου η διήθηση είναι δύσκολη (όταν η ουσία είναι άμορφη ή κολλώδης) και οι ποσότητες πολύ μικρές. Το στερεό μπορεί να καθαριστεί με ανακρυστάλλωση, με εξάχνωση



(λυοφιλοποίηση), με εκχύλιση και με χρωματογραφικές τεχνικές.

Ένα υγρό, ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται, μπορεί να απομονωθεί με απόσταξη, διήθηση, εκχύλιση. Ο καθαρισμός του υγρού μπορεί να γίνει με απόσταξη (διάφορα είδη αποστάξεων), με εκχύλιση και με χρωματογραφικές τεχνικές.

Η πιστοποίηση της καθαρότητας μιας οργανικής ένωσης μπορεί να γίνει με μέτρηση των φυσικών σταθερών της, όπως είναι:

1. σημείο τήξεως (σ.τ.)
2. σημείο ζέσεως (σ.ζ.)
3. δείκτης διαθλάσεως (n)
4. ειδική στροφή- στροφική ικανότητα $[\alpha]$ (για οπτικά ενεργές ενώσεις)
5. πυκνότητα (d)

Επίσης μπορεί να γίνει με διάφορες χρωματογραφικές τεχνικές (ποιοτικές) και φασματοσκοπικές μεθόδους, όπως είναι:

1. υπέρυθρος φασματοσκοπία (IR)
2. υπεριώδης φασματοσκοπία (UV)
3. πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR)
4. φασματομετρία μάζας (MS)
5. κυκλικός διχρωϊσμός (CD)

ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΕΩΣ ΚΑΙ ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΕΩΣ

Πολλές οργανικές ενώσεις έχουν στην στερεά τους κατάσταση κρυσταλλική μορφή, δηλ. τα μόρια τους είναι τοποθετημένα στο κρυσταλλικό πλέγμα με μεγάλη τάξη. Η τάξη αυτή εξαφανίζεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, λόγω θερμικής ταλάντωσης των μορίων. Σημείο τήξεως (melting point) μιας οργανικής ουσίας θεωρείται η θερμοκρασία, κατά την οποία η στερεά ουσία και το τήγμα της, βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας. Σ' αυτή τη θερμοκρασία το στερεό και το τήγμα έχουν την ίδια τάση ατμών. Το σημείο τήξεως (σ.τ.) μπορεί να χρησιμεύσει, ως χαρακτηριστική φυσική σταθερά, για την ταυτοποίηση οργανικών ενώσεων και ως κριτήριο καθαρότητας μιας ουσίας.

Μία οργανική ένωση θεωρείται καθαρή όταν έχει ένα σαφές σημείο τήξεως, δηλαδή μια μικρή περιοχή (εύρος) σημείου τήξεως ($\sim 3^\circ\text{C}$), ενώ μη καθαρές ενώσεις τήκονται σε μια σχετικά μεγάλη περιοχή θερμοκρασίας.

Όταν κατά την ανάμιξη μιας στερεάς ουσίας Β με μία ουσία Α μειώνεται το σημείο τήξεως αυτής, τότε οι ουσίες Α και Β είναι διαφορετικές. Στην περίπτωση που οι ενώσεις Α και Β, καθώς και τα μίγματά τους (Α+Β), μικτό σ.τ., έχουν το ίδιο σημείο τήξεως, τότε η ουσία Α είναι ίδια με την Β. Εφόσον, όμως, οι Α και Β είναι διαφορετικές ενώσεις, όσο περισσότερη ποσότητα της Β προσθέσουμε στην Α, τόσο περισσότερο χαμηλώνει το σημείο τήξεως του μίγματος Α και Β. Εάν η διαλυτότητα της Β στην Α υπερβεί ένα ορισμένο όριο, τότε δεν λαμβάνει χώρα περαιτέρω ταπείνωση του σημείου τήξεως του μίγματος. Αυτή η χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία τήξεως, κατά την οποία ένα μίγμα από Α και Β παραμένει υγρό, ονομάζεται ευτηκτικό σημείο (eutectic point), το δε μίγμα ευτηκτικό μίγμα.

Ένα υγρό μίγμα με σύσταση ευτηκτικού στερεοποιείται (υφίσταται πήξη) σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία (όχι σε περιοχή) χωρίς πριν να αποβάλει στερεό Α ή Β, επίσης, ένα στερεό με σύσταση ευτηκτικού τήκεται χωρίς αλλαγή της σύστασης στη χαμηλότερη θερμοκρασία. Πχ., μίγμα H_2O και NaCl με σύσταση 77% και 23%, αντίστοιχα, αποτελεί ευτηκτικό μίγμα με σ.τ. -21.1°C . Για το λόγο αυτό ρίχνουν αλάτι σε παγωμένους δρόμους, δηλαδή επιτυγχάνεται η σύσταση του ευτηκτικού και ο πάγος με το αλάτι λιώνει σε θερμοκρασία -21.1°C !

Πείραμα: Θα μετρηθεί το σημείο τήξεως μιας άγνωστης καθαρής ουσίας (από τον παρακάτω πίνακα 1). Ακολουθώντας, με τη βοήθεια του ευρεθέντος σημείου τήξεως και του σημείου τήξεως μίγματος της ένωσης και της υποτιθέμενης γνωστής ένωσης από τον πίνακα 1, θα αναγνωρισθεί-ταυτοποιηθεί η άγνωστη ουσία.

Πίνακας 1. Στερεά για μέτρηση του σημείου τήξεως

Ενώσεις	Σημείο τήξεως ($^\circ\text{C}$)
4-Νιτροτολουόλιο	52-54
1,4-Διχλωροβενζόλιο	54-56

4- <i>N,N</i> -Διμεθυλαμινοβενζαλδεΐδη	73-75
Ναφθαλίνιο	80-82
Ακρυλαμίδιο	84-86
4-Νιτροφαινόλη	113-115
Ακετανιλίδιο	114-115
Βενζοϊκό οξύ	121-122
p-Βρωμονιτροβενζόλιο	125-126
Φθαλικός ανυδρίτης	131-134
Ουρία	133-135
Κινναμωμικό οξύ	133-134
Μηλονικό οξύ	135-136
2-Χλωροβενζοϊκό οξύ	139-141
p-Νιτροανιλίνη	146-147
Σαλικυλικό οξύ	158-161
Καμφορά	178-180
Θειουρία	175-177
4-Μεθοξυ-βενζοϊκό οξύ	182-185

Πειραματικό μέρος

Ταυτοποίηση μιας άγνωστης ουσίας με τη βοήθεια του σημείου τήξεως

Για τον προσδιορισμό του σημείου τήξεως φέρετε σε ειδικό τριχοειδή σωλήνα μικρή ποσότητα κονιοποιημένης ουσίας και θερμαίνετε προσεκτικά. Όταν φθάσετε σε θερμοκρασία 10-15 °C κάτω από το αναμενόμενο σημείο τήξεως της ενώσεως, θερμαίνετε αργά, δεν πρέπει η ταχύτητα θέρμανσης να υπερβαίνει τον 1 °C/ λεπτό. Σε ενώσεις αγνώστου σημείου τήξεως προτείνεται να γίνουν δύο δοκιμές. Μία δοκιμή με γρήγορη θέρμανση, για τον κατά προσέγγιση προσδιορισμό του σ.τ., και μία δεύτερη, όπου στην περιοχή του σημείου τήξεως θερμαίνετε πολύ αργά, για ακρίβεια. Ως αρχή της τήξεως θεωρείται η θερμοκρασία κατά την οποία παρατηρείται η πρώτη σταγόνα στο τείχος του τριχοειδούς σωλήνα. Η τήξη τελειώνει όταν τακεί όλο το στερεό. Μερικές ενώσεις τήκονται με αποσύνθεση (decomposition).

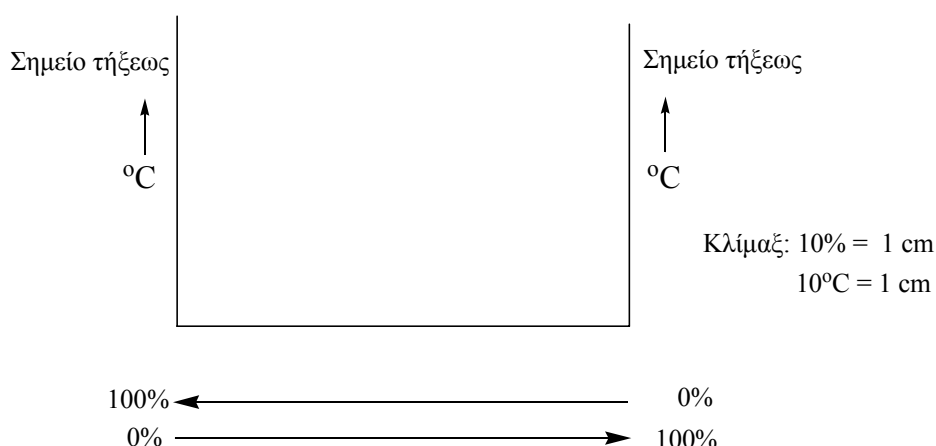
Κάθε φοιτητής προσδιορίζει το σημείο τήξεως μιας άγνωστης ουσίας από τον πίνακα 1. Για πλήρη ταυτοποίηση, μετά τον προσδιορισμό του σ.τ., αναμειγνύετε μικρή ποσότητα του αγνώστου σας και της υποτιθέμενης γνωστής ουσίας για να βρείτε το μικτό σημείο τήξεως. Εάν πρόκειται για την ίδια ουσία, το σ.τ. παραμένει σταθερό, ενώ τυχόν ταπείνωση αυτού σημαίνει ότι ο προσδιορισμός σας δεν ήταν σωστός.

Προσδιορισμός σημείου τήξεως ενός ευτηκτικού μίγματος

Θα ερευνηθεί ο τρόπος τήξεως ενός μίγματος δύο ουσιών Α και Β (π.χ. ναφθαλίνιο/βενζοϊκό οξύ). Ζυγίζετε 5 δείγματα (συνολικά 100 mg το κάθε δείγμα) μίγματος των 2 ενώσεων (με αναλογία βαρών: 1:4, 2:3, 1:1, 3:2 και 4:1 σε ζυγό ακριβείας) και τα κονιοποιείτε μέχρι να γίνουν ομοιογενή. Σε κάθε μίγμα προσδιορίζετε το σημείο τήξεως.

Για το ευτηκτικό μίγμα χρησιμοποιήστε το παρακάτω διάγραμμα: σ.τ. ένωσης Α, σ.τ. ένωσης Β, σ.τ. μίγματος αναλογίας Α/Β. Στη γραφική παράσταση του διαγράμματος τήξεως καταγράψτε τις τιμές για τις περιοχές τήξεως, και σημειώστε τις παρατηρήσεις σας.

Διάγραμμα ευτηκτικού σημείου-αναλογία σημείου τήξεως-σύστασης



ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

Η ανακρυστάλλωση είναι η πλέον ενδιαφέρουσα μέθοδος καθαρισμού στερεών οργανικών ουσιών. Σ' ένα εργαστήριο Οργανικής Χημείας αποτελεί τη συνήθη μέθοδο καθαρισμού των στερεών προϊόντων μιας αντίδρασης, μετά την απομόνωσή τους από το μίγμα της αντίδρασης, ή για τον καθαρισμό πρώτων υλών, οργανικών ουσιών μη επαρκώς καθαρών.

Συνίσταται στη διαλυτοποίηση της προς καθαρισμό στερεάς ένωσης σε ένα θερμό διαλύτη, ή σε ένα κατάλληλο θερμό μίγμα διαλυτών, και στην αποβολή κρυστάλλων καθαρής ένωσης από τον εν συνεχεία ψυχόμενο διαλύτη, ενώ οι προσμίξεις παραμένουν διαλυτές. Τυχόν αδιάλυτη πρόσμιξη στο θερμό διαλύτη, απομακρύνεται με διήθηση. Οι κρύσταλλοι παραλαμβάνονται με διήθηση και ελέγχονται ως προς την καθαρότητά τους.

Πορεία ανακρυστάλλωσης:

Τα συνήθη βήματα μιας ανακρυστάλλωσης είναι τα ακόλουθα:

1. Επιλογή διαλύτη
2. Διαλυτοποίηση της ουσίας
3. Αποχρωματισμός του διαλύματος με ενεργό άνθρακα, αν χρειασθεί
4. Διήθηση αδιάλυτων στερεών
5. Κρυστάλλωση της ουσίας
6. Διήθηση και έκπλυση των κρυστάλλων
7. Ξήρανση των κρυστάλλων - Υπολογισμός απόδοσης
8. Έλεγχος καθαρότητας των κρυστάλλων

Αναλυτικά:

1. Από τη σωστή επιλογή του διαλύτη εξαρτάται η επιτυχία της ανακρυστάλλωσης. Ο διαλύτης, λοιπόν, που θα επιλεγεί ως κατάλληλος για την ανακρυστάλλωση πρέπει να έχει τις εξής ιδιότητες:

- Να διαλύει την ουσία όταν είναι θερμός και να τη διαλύει ελάχιστα ή καθόλου όταν είναι ψυχρός,
- Να διαλύει πλήρως τις προσμίξεις και όταν είναι ψυχρός, ή να μη τις διαλύει καθόλου και όταν είναι θερμός,
- Να μη αντιδρά με την ουσία,
- Να έχει σχετικά χαμηλό σ.ζ., ώστε να απομακρύνεται εύκολα μετά την ανακρυστάλλωση,
- Να μη είναι τοξικός, εύφλεκτος και ακριβός.

Τις ιδιότητες αυτές σε ορισμένες περιπτώσεις ενώσεων δεν πληροί κανένας διαλύτης, οπότε επιλέγεται κατάλληλο μίγμα διαλυτών.

Στην εύρεση του κατάλληλου διαλύτη οδηγείται κανείς από την αρχή: "όμοια ομοίους διαλύονται" με βάση το συντακτικό τύπο της ενώσεως, δηλ. τις χαρακτηριστικές ομάδες και τη λιπαρή (λιπόφιλη) αλυσίδα που διαθέτει η προς καθαρισμό ουσία. Πολλές φορές ο κατάλληλος διαλύτης ευρίσκεται πειραματικά με χρήση μικρής ποσότητας ουσίας και του εκάστοτε ελεγχόμενου διαλύτη σε δοκιμαστικό σωλήνα: *~100mg κονιοποιημένης ουσίας φέρονται σε δοκιμαστικό σωλήνα και προστίθενται σταγόνες από κάποιο υποτιθέμενο κατάλληλο διαλύτη ώστε να καλυφθεί η ουσία. Αν διαλυθεί στη θερμοκρασία δωματίου, τότε, προφανώς, ο διαλύτης είναι ακατάλληλος, αν δεν διαλυθεί, θερμαίνεται σε υδρόλουτρο υπό ανάδευση μέχρι να διαλυθεί. Η απαιτούμενη ποσότητα διαλύτη είναι τόση, ώστε μόλις να διαλύσει την ουσία (κορεσμένο διάλυμα) σε θερμοκρασία που πλησιάζει το σ.ζ. αυτού. Εφόσον διαλυθεί εν θερμώ, ψύχεται και αναμένεται καταβύθιση. Αν δεν διαλυθεί εν θερμώ ή αν δεν αποβληθεί στερεό με ψύξη, τότε ο διαλύτης είναι ακατάλληλος. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται με διάφορους πιθανούς διαλύτες ή μίγμα διαλυτών, μέχρι να εντοπιστεί ο πλέον κατάλληλος.*

Στην περίπτωση επιλογής μίγματος διαλυτών, η προς ανακρυστάλλωση ένωση διαλύεται σε μικρή ποσότητα του διαλύτη που τη διαλύει και ακολούθως προστίθεται ο δεύτερος διαλύτης, που δεν την διαλύει, λίγο-λίγο, σε θερμοκρασία κοντά στο σ.ζ. αυτού, μέχρι να εμφανιστεί θόλωμα, οπότε και αφήνεται να ψυχθεί για να καταβυθιστεί η ουσία. Συνήθως χρησιμοποιούνται τα εξής ζεύγη (δυσадικά μίγματα): *αιθανόλη-νερό, διαιθυλαιθέρας-αιθανόλη, διαιθυλαιθέρας-εξάνιο.*

Ως προσμίξεις θεωρούνται ανεπιθύμητες ενώσεις οι οποίες "μολύνουν" την προς ανακρυστάλλωση ένωση σε περιεκτικότητα, συνήθως, έως 5% κατά βάρος. Μεγαλύτερα ποσοστά θεωρούνται μάλλον ως μίγμα ουσιών παρά προσμίξεις.

2. Η προς καθαρισμό ουσία ζυγίζεται και τοποθετείται σε κωνική φιάλη. Προστίθενται πέτρες βρασμού ή μαγνήτης και διαλύτης, ώστε μόλις να καλύπτει την ουσία, και θερμαίνεται υπό ανάδευση σε υδρόλουτρο ή ατμόλουτρο, θερμοκρασίας όχι πολύ μεγαλύτερης από το σ.ζ. του διαλύτη. Μόλις αρχίσει να βράζει, ελέγχεται αν έχει διαλυθεί το στερεό και προστίθενται διαδοχικά μικρές ποσότητες διαλύτη υπό ανάδευση-θέρμανση μέχρις ότου η στερεά ουσία διαλυθεί όλη, αποφεύγοντας την περίσσεια διαλύτη που οδηγεί σε απώλειες. Σε περίπτωση σχετικά πτητικών και εύφλεκτων διαλυτών, δεν χρησιμοποιείται κωνική φιάλη, αλλά εσφυρισμένη σφαιρική φιάλη και κάθετος ψυκτήρας, ο οποίος αποκλείει τη διαφυγή ατμών του διαλύτη στο περιβάλλον.

Προσοχή! Να μη πέσει διαλύτης στη θερμαντική πλάκα, ούτε να υπάρχει γυμνή φλόγα στην περιοχή του πειράματος!

3. Οι οργανικές ενώσεις είναι στην πλειοψηφία τους άχρωμες. Εν τούτοις πολλά δείγματα ουσιών ή προϊόντων που απομονώθηκαν από αντιδράσεις έχουν καφέ έως μαύρο χρώμα οφειλόμενο συνήθως σε έγχρωμα παραπροϊόντα, κυρίως προϊόντα οξειδωσης ή πολυμερισμού, αλλά και άλλες έγχρωμες προσμίξεις. Όταν λοιπόν υπάρχουν έγχρωμες προσμίξεις, τότε, κατά την πορεία της ανακρυστάλλωσης, γίνεται αποχρωματισμός με χρήση ζωικού άνθρακα (animal charcoal) ή ενεργού άνθρακα ή Norit, όπως λέγεται. Όταν η προς ανακρυστάλλωση ένωση διαλυτοποιηθεί με την σωστή ποσότητα διαλύτη εν θερμώ, προστίθεται μικρή ποσότητα ζωικού άνθρακα (μαύρη σκόνη) και αφήνεται να βράσει περίπου 3-5 λεπτά. Η ποσότητα αυτή του ζωικού άνθρακα, που προσροφά κατά προτίμηση τις έγχρωμες ενώσεις, αντιστοιχεί περίπου στο 0.1% της ποσότητας της ουσίας. Αμέσως μετά τη θέρμανση γίνεται γρήγορη διήθηση του θερμού διαλύματος από πτυχωτό ηθμό, οπότε ο ζωικός άνθρακας απομακρύνεται, ενώ το διήθημα είναι άχρωμο και διαυγές.

4. Ανεξάρτητα του αν απαιτείται ή όχι αποχρωματισμός, το θερμό σχεδόν κορεσμένο διάλυμα, αν έχει αδιάλυτα εν θερμώ στερεά, διηθείται γρήγορα από ένα πτυχωτό ηθμό (χάρτινο ηθμό ειδικά αναδιπλωμένο, ώστε να έχει μεγάλη επιφάνεια).

5. Κατόπιν αφήνεται εν ηρεμία να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή θερμοκρασία δωματίου (θ.δ.). Παρατηρείται θόλωμα και εμφάνιση κρυστάλλων, οι οποίοι συνεχώς αυξάνονται καθώς το διάλυμα ψύχεται. Όταν η θερμοκρασία του διαλύματος πλησιάσει τη θ.δ., τότε η κρυστάλλωση ολοκληρώνεται με εξωτερική ψύξη, συνήθως με παγόλουτρο, ή άλλο ψυκτικό μέσο, ή αφήνεται στο ψυγείο. Δεν πρέπει να γίνει απότομη ψύξη του θερμού διαλύματος, γιατί τότε στους γρήγορα σχηματιζόμενους κρυστάλλους, που μπορεί να είναι και άμορφοι, εγκλωβίζονται οι προσμίξεις, με αποτέλεσμα τον ατελή καθαρισμό της ένωσης. Ορισμένες φορές η κρυστάλλωση δεν είναι εύκολη και απαιτείται αρκετός χρόνος. Άλλοτε πάλι, υποβοηθείται με τρίψιμο των τοιχωμάτων της φιάλης που περιέχει το διάλυμα με γυάλινη ράβδο, ώστε να δημιουργηθούν πυρήνες κρυσταλλώσεως. Επίσης, μπορεί να γίνει εμβολιασμός του ψυχθέντος διαλύματος με κρυστάλλους καθαρής ουσίας, αν υπάρχει. Το μέγεθος των κρυστάλλων εξαρτάται κυρίως από την ουσία και τον τρόπο κρυσταλλώσεως: Αν

το θερμό κορεσμένο διάλυμα αναδευτεί έντονα και ψυχθεί αμέσως με παγόλουτρο, λαμβάνονται μικροί κρύσταλλοι, ενώ αν το θερμό κορεσμένο διάλυμα αφηθεί να ψυχθεί αργά, μεγάλοι κρύσταλλοι. Συνήθως ο καθαρισμός είναι καλύτερος όταν σχηματιστούν μέτριοι κρύσταλλοι.

6. Όταν ολοκληρωθεί η καταβύθιση της ουσίας με την ψύξη, γίνεται διήθηση των κρυστάλλων από απλό ηθμό, συνήθως όμως από ηθμό Büchner με ελαττωμένη πίεση. Οι κρύσταλλοι πάνω στον ηθμό εκπλύνονται 2-3 φορές με μικρή ποσότητα ψυχθέντος διαλύτη, ώστε να απομακρυνθεί πλήρως το αρχικό υγρό (μητρικό διάλυμα) με τις προσμίξεις από τους κρυστάλλους, χωρίς σημαντική διαλυτοποίηση της ουσίας.

7. Οι κρύσταλλοι αφήνονται να ξηραθούν στον ηθμό με τον αέρα, κυρίως λόγω εφαρμογής του κενού. Κατόπιν μεταφέρονται σε κατάλληλο δοχείο (κάψα ή ποτηράκι) με σπάτουλα, καλύπτονται με κάποια μεμβράνη, χαρτί ή αλουμινόχαρτο, διάτρητη και τοποθετούνται προς πλήρη ξήρανση σε ξηραντήρα κενού μερικές ώρες. Ακολουθεί ζύγιση και υπολογισμός της απόδοσης της ανακρυστάλλωσης. Αν η αρχική ποσότητα ήταν x γραμμάρια και η καθαρή y γραμμάρια, τότε η επί τοις εκατό είναι: $a = y/x \cdot 100\%$

Απώλειες μπορεί να υπάρχουν για διάφορους λόγους, όπως:

α) Αν η ουσία έχει κάποια, έστω και πολύ μικρή, διαλυτότητα και στον ψυχρό διαλύτη, τότε μία μικρή ποσότητα αυτής θα βρίσκεται στο διήθημα μαζί με τις προσμίξεις. Αν η ποσότητα αυτή είναι σημαντική, ο διαλύτης συμπυκνώνεται εν μέρει ή πλήρως και επαναλαμβάνεται η διαδικασία ανακρυστάλλωσης.

β) Μικρές ποσότητες κολλούν στα τοιχώματα των δοχείων και στους ηθμούς που χρησιμοποιούνται. Απαιτούνται προσεκτικές εκπλύσεις και χρήση μικρών δοχείων.

γ) Αν γίνει χρήση περισσότερου από τον απαιτούμενο διαλύτη, οπότε θα προκύψουν μη κορεσμένα διαλύματα, και συνεπώς περιορισμένη καταβύθιση ουσίας.

δ) Διάφορα άλλα λάθη.

8. Ο έλεγχος καθαρότητας γίνεται κυρίως με μέτρηση του σημείου τήξεως της ουσίας (φυσική σταθερά) και χρωματογραφικά (T.L.C.)

α) Μετράται το σ.τ. μετά την ξήρανση της ανακρυσταλλωμένης ουσίας και συγκρίνεται μ' αυτό της αρχικής και με το θεωρητικό σ.τ. (δίδεται στη βιβλιογραφία). Ως γνωστόν, οι προσμίξεις ελαττώνουν το σ.τ. και διευρύνουν την περιοχή τήξεως (και ο διαλύτης θεωρείται πρόσμιξη αν δεν απομακρυνθεί).

β) Μικρή ποσότητα αρχικής, καθαρισμένης και πρότυπης ουσίας διαλύεται καταλλήλως και τοποθετούνται κηλίδες των 3 δειγμάτων σε πλάκα χρωματογραφίας (βλ. σχετικό κεφάλαιο). Γίνεται ανάπτυξη, εμφάνιση και έλεγχος της πλάκας.

Αν με τον έλεγχο αυτό διαπιστωθεί μη πλήρης καθαρισμός, η ανακρυστάλλωση επαναλαμβάνεται μία ή περισσότερες φορές, μέχρι πλήρους καθαρισμού.

Πίνακας 2: Διαλύτες για ανακρυστάλλωση

<u>Ένωση</u>	<u>Σημείο ζέσεως (°C)</u>
Νερό	100
Ακετόνη	56
Αιθανόλη	78
Μεθανόλη	65
Οξικό οξύ	118
Οξικός αιθυλεστέρας	78
Διχλωρομεθάνιο	40
Χλωροφόρμιο	61
Διαιθυλαιθέρας	35
Διοξάνιο	101
n-εξάνιο	67
Τολουόλιο	110
Διμεθυλοφορμαμίδιο	156

Πειραματικό μέρος

Ανακρυστάλλωση μιας γνωστής και μιας άγνωστης ουσίας

1. Δίνεται 1-2 g άγνωστης στερεάς μη καθαρής ένωσης από τον πίνακα 1 για καθαρισμό. Αφού επιλέξετε τον κατάλληλο προς ανακρυστάλλωση διαλύτη (με τα πειράματα που θα πραγματοποιήσετε), τη ζυγίζετε και τη φέρετε σε σφαιρική φιάλη των 250 mL. Προσθέτετε λίγο-λίγο το διαλύτη, ενώ θερμαίνετε ως το σημείο ζέσεως αυτού υπό ανάδευση, μέχρι πλήρους διαλυτοποίησης της ουσίας σας εν θερμώ και υπό μαγνητική ανάδευση. Συνεχίζετε σύμφωνα με την ως άνω περιγραφή της ανακρυστάλλωσης. Μετά την παραλαβή του καθαρού και ξηρού προϊόντος, ελέγχετε την απόδοση και το σ.τ. αυτού και προτείνετε ποιο είναι το πιθανό σας «άγνωστο».

Σημειώστε όλες τις παρατηρήσεις σας.

2. Δίνεται δείγμα βενζοϊκού οξέος (C_6H_5COOH) που περιέχει 5% του βάρους του γλυκίνη (H_2NCH_2COOH). 1-2 g αυτού υποβάλλονται σε καθαρισμό με ανακρυστάλλωση με διαλύτη ανακρυστάλλωσης νερό (H_2O). (Δίδονται: σ.τ. $C_6H_5COOH = 122^\circ C$, σ.τ. γλυκίνης = $262^\circ C$).

Μετά την ανακρυστάλλωση, να γίνει υπολογισμός της απόδοσης και έλεγχος καθαρότητας.

{TLC: ανάπτυξη: αιθέρας:πετρελαϊκός αιθέρας (1:2), εμφάνιση: U.V. (βενζοϊκό οξύ), ψεκασμός με νινυδρίνη/θ(γλυκίνη)}

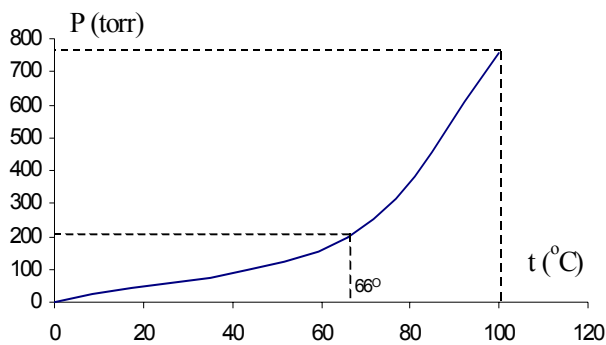
ΣΗΜΕΙΟ ΖΕΣΕΩΣ, ΔΕΙΚΤΗΣ ΔΙΑΘΛΑΣΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΣΤΑΞΗ

ΣΗΜΕΙΟ ΖΕΣΕΩΣ

Σημείο ζέσεως μιας καθαρής υγρής ουσίας

Τα μόρια μιας υγρής ουσίας βρίσκονται μονίμως σε κίνηση σε αντίθεση με την υψηλή κατάσταση τάξεως των μορίων στερεών ουσιών ή ιόντων σε κρυσταλλικά πλέγματα. Συνεχώς διαφεύγουν μόρια από την επιφάνεια του υγρού, εξ αιτίας της κινητικής τους ενέργειας, στο περιβάλλον, στον γύρω αέριο χώρο (εξάτμιση) και, αντίστροφα, συμπυκνώνονται και επιστρέφουν από την αέρια στην υγρή φάση (υγροποίηση). Σε ένα κλειστό σύστημα επέρχεται μία ισορροπία μεταξύ εξατμίσεως και υγροποίησης των μορίων του υγρού. Ο ατμός γίνεται κορεσμένος στη θερμοκρασία του πειράματος. Η πίεση που ασκεί λέγεται τάση κορεσμένων ατμών του υγρού στη δεδομένη θερμοκρασία και εκφράζεται με το ύψος στήλης Hg (σε mm), που ασκεί την ίδια πίεση. Κάθε υγρή ουσία έχει μια χαρακτηριστική τάση ατμών (Τ.α.), που εξαρτάται από τη φύση της ουσίας και τη θερμοκρασία. Η κίνηση των μορίων σε ένα υγρό εξαρτάται από την ποσότητα ενέργειας που παρέχεται σε αυτό για την υπερνίκηση των δυνάμεων έλξεως μεταξύ των μορίων του (αύξηση της κινητικής τους ενέργειας): όσο περισσότερη ενέργεια, τόσο περισσότερα μόρια διαφεύγουν στον αέριο χώρο, δηλαδή η τάση ατμών ενός υγρού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Όταν η τάση ατμών ενός υγρού γίνει ίδια με την πίεση του αέρα πάνω από το υγρό, τότε το υγρό ζέει. Η αντίστοιχη θερμοκρασία ονομάζεται σημείο ζέσεως (σ.ζ.) του υγρού, δηλαδή η θερμοκρασία στην οποία αποστάζει το υγρό υπό ατμοσφαιρική πίεση. Το σ.ζ. μιας ουσίας αποτελεί μια χαρακτηριστική φυσική σταθερά αυτής, ενώ μεταβάλλεται σε μίγματα υγρών ουσιών, με εξαίρεση την περίπτωση των αζεοτροπικών μιγμάτων. Ένα υγρό ζέει (βράζει), όταν η εξαέρωση γίνεται απ' όλη τη μάζα του υπό μορφή φυσαλίδων και όχι μόνο από την επιφάνειά του. Κατά τη διάρκεια του βρασμού ενός υγρού η θερμοκρασία στην επιφάνειά του, όπου συνυπάρχουν η υγρή και η αέρια φάση, διατηρείται σταθερή μέχρι να εξαερωθεί όλο το υγρό, οπότε απότομα μειώνεται. Όταν η απόσταξη γίνεται υπό ελαττωμένη εξωτερική πίεση ή υπό κενό, τότε μειώνεται κατά πολύ το σ.ζ. του υγρού, ακριβώς επειδή η εξωτερική πίεση είναι πολύ χαμηλή. Επίσης, μικρές διαφορές παρατηρούνται στα σ.ζ. λόγω βαρομετρικής πίεσης, π.χ. λόγω υψομέτρου κλπ.



Σχήμα 1: Καμπύλη τάσεως ατμών / θερμοκρασίας (του νερού)

Η εξάρτηση της τάσεως ατμών ενός υγρού από τη θερμοκρασία περιγράφεται από την καμπύλη τάσεως ατμών. Από την τομή της καμπύλης με την οριζόντια γραμμή στα 760 torr (κανονική ατμοσφαιρική πίεση), προκύπτει το σ. ζ. του υγρού, π.χ. 100 °C για το νερό (Σχ. 1).

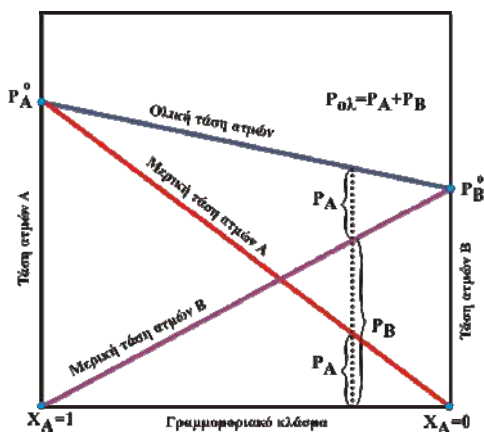
Τάση ατμών και σημείο ζέσεως υγρών μιγμάτων

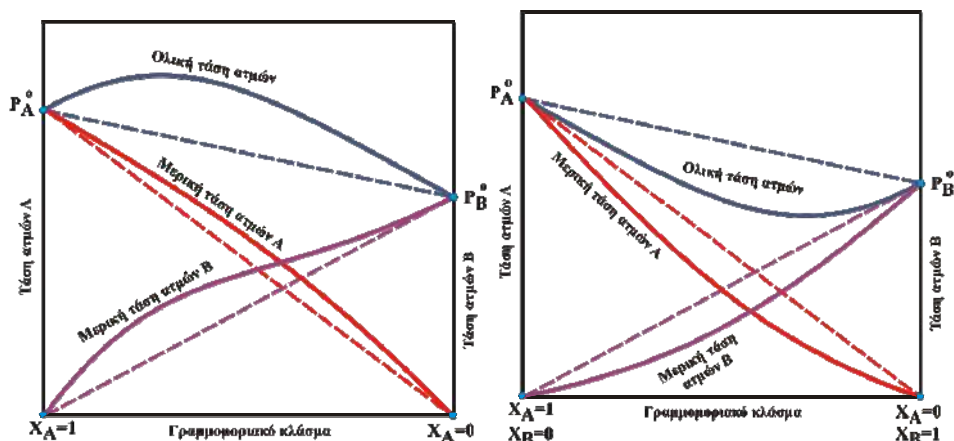
Η τάση ατμών ενός μίγματος υγρών ουσιών σε μια θερμοκρασία είναι ίση με το άθροισμα της τάσεως ατμών των επί μέρους συστατικών του μίγματος στη θερμοκρασία αυτή. Το σ.ζ. ποικίλλει, καθώς εξαρτάται από την τάση ατμών του μίγματος. Διακρίνονται δύο είδη μιγμάτων:

α) Ιδανικά μίγματα: Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ίδιων μορίων (A-A ή B-B) θεωρούνται περίπου ίδιες με εκείνες μεταξύ των διαφορετικών μορίων (A-B) μέσα στο μίγμα.

β) Μη ιδανικά μίγματα: Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφορετικών μορίων του μίγματος (π.χ. A-B στο σχ. 2β) είναι μεγαλύτερες ή μικρότερες από αυτές μεταξύ των ίδιων μορίων (A-A ή B-B).

Συνέπεια αυτής της αλληλεπίδρασης είναι η διαφορετική γραφική παράσταση της συνολικής πίεσης τέτοιων μιγμάτων σε συνάρτηση με τη σύστασή τους σε γραμμομοριακά κλάσματα (Σχ. 2 α,β,γ).





Σχήμα 2: α. Εξάρτηση της συνολικής πίεσης ιδανικών μιγμάτων από τη σύστασή τους ($\theta = \text{σταθ}$).

β.γ. Εξάρτηση της συνολικής πίεσης μη ιδανικών μιγμάτων από τη σύστασή τους (β. θετική και γ. αρνητική απόκλιση από το νόμο Raoult)

Νόμοι του DALTON και RAOULT

Η συμπεριφορά της τάσεως ατμών ενός ιδανικού μίγματος δύο ενώσεων (χημικά ομοίων, δεν αντιδρούν και δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και αναμειγνύονται σε κάθε αναλογία) περιγράφεται ποσοτικά με τους νόμους του DALTON και του RAOULT:

Η τάση ατμών ενός ιδανικού μίγματος δύο υγρών (1, 2) είναι ίση με το άθροισμα των μερικών πιέσεων των δύο συστατικών αυτού. Οι μερικές πιέσεις αυτών είναι ανάλογες με τα μοριακά κλάσματα των ενώσεων.

Για ένα μίγμα δύο ενώσεων σε μία ορισμένη θερμοκρασία ισχύει:

Νόμος του DALTON: $P_{\text{μίγματος}} = P_1 + P_2$ (1)

Επίσης, νόμος του RAOULT: $P_1 = X_1 \cdot P_1^\circ$ (2) και $P_2 = X_2 \cdot P_2^\circ$ (3).

Συνδυαστικά, $P_{\text{μίγματος}} = X_1 \cdot P_1^\circ + X_2 \cdot P_2^\circ$ (1')

Διαιρώντας τις (2) και (3) και λαμβάνοντας υπόψη ότι $X_1 + X_2 = 1$ έχουμε:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{P_1^\circ}{P_2^\circ} \cdot \frac{X_1}{1 - X_1} \quad (4), \text{ όπου:}$$

$P_{\text{μίγματος}}$ είναι η συνολική πίεση πάνω από το μίγμα,

P_1, P_2 είναι η μερική πίεση των ενώσεων 1 και 2 πάνω από το μίγμα,

P_1°, P_2° είναι η τάση ατμών των καθαρών ενώσεων 1 και 2

$$X_1 = \frac{\text{αριθμός μορίων ένωσης 1}}{\text{αριθμ. μορίων ένωσης 1} + \text{αριθμ. μορίων ένωσης 2}}$$

(X_1 μοριακό κλάσμα για την ένωση 1 και, ανάλογα, X_2 για την ένωση 2).

Οι μερικές πιέσεις P_1 και P_2 στον αέριο χώρο είναι ανάλογες με τη συνολική πίεση P και τα μοριακά κλάσματα των αντίστοιχων ενώσεων στην αέριο φάση Y_1 και Y_2 :

$$P_1 = P \cdot Y_1 \quad (5) \text{ και } P_2 = P \cdot Y_2 \quad (6)$$

Αντικαθιστώντας τα P_1 και P_2 στην εξίσωση (4) έχουμε:

$$\frac{Y_1}{1 - Y_2} = \frac{P_1^0}{P_2^0} \cdot \frac{X_1}{1 - X_1} \quad (7)$$

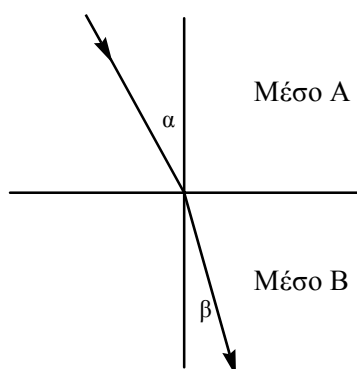
Η εξίσωση (7) εξηγεί ότι, όταν δύο ενώσεων είναι γνωστές οι τάσεις ατμών P_1^0 και P_2^0 σε κάποια θερμοκρασία, καθώς και τα μοριακά κλάσματα αυτών στην υγρή φάση, τότε είναι δυνατός ο προσδιορισμός των μοριακών κλασμάτων Y_1 και Y_2 ($Y_1 + Y_2 = 1$) στην αέριο φάση.

ΔΕΙΚΤΗΣ ΔΙΑΘΛΑΣΗΣ

Δείκτης διαθλάσεως ενός καθαρού υγρού

Συνήθως, το σημείο ζέσεως δεν επαρκεί για την ταυτοποίηση μιας υγρής ουσίας, καθώς πολλές ενώσεις έχουν το ίδιο σημείο ζέσεως. Ως πρόσθετο κριτήριο για την ταυτοποίηση υγρών ουσιών προσφέρεται ο δείκτης διαθλάσεως (η), που αποτελεί, επίσης, μια χαρακτηριστική φυσική σταθερά της ένωσης.

Όταν μονοχρωματικό φως προσπέσει στο σύνορο δύο μέσων Α και Β, τότε διαθλάται ανάλογα με την ταχύτητα του φωτός στα μέσα αυτά.



$$\frac{\eta_{\mu. \alpha}}{\eta_{\mu. \beta}} = \frac{C_A}{C_B} = \eta$$

η = δείκτης διαθλάσεως

C = ταχύτητα φωτός

Ο δείκτης διαθλάσεως εξαρτάται από:

α) το μήκος κύματος του χρησιμοποιούμενου φωτός: στα περισσότερα διαθλασίμετρα χρησιμοποιείται η φασματική γραμμή του κίτρινου φωτός εκπομπής του νατρίου (D-γραμμή = 589 nm), γι' αυτό υπάρχει ο δείκτης D (η_D).

β) τη θερμοκρασία (η οποία σημειώνεται ως εκθέτης, n_D^{20}): με αυξανόμενη θερμοκρασία ελαττώνεται η τιμή του δείκτη διαθλάσεως (περίπου 0.0004 - 0.0005 μονάδες για ένα βαθμό Κελσίου)

γ) την ύπαρξη προσμίξεων.

Προσδιορισμός του σημείου ζέσεως και του δείκτη διάθλασης μιας άγνωστης ουσίας

Το σημείο ζέσεως ενός υγρού είναι μια χαρακτηριστική φυσική σταθερά, συνεπώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση μιας άγνωστης ουσίας. Στο εργαστήριο θα σας δοθεί μία υγρή ουσία από τον παρακάτω πίνακα 1, για προσδιορισμό του σημείου ζέσεως αυτής (στη συσκευή του σχ. 2). Όπως φαίνεται από τον πίνακα 1, σε πολλές περιπτώσεις λόγω των παρόμοιων σημείων ζέσεως, είναι αρκετά δύσκολη η ταυτοποίηση μιας ένωσης με τη μέθοδο αυτή. Μόνο το σημείο ζέσεως (σ.ζ.) δεν αρκεί πάντα για την ταυτοποίηση της άγνωστης υγρής ουσίας.

Ως επιπλέον κριτήριο, εκτός από το σημείο ζέσεως, χρησιμοποιείται ο δείκτης διαθλάσεως (η). Εάν τα δύο αυτά κριτήρια (σ.ζ. και η) δεν αρκούν για την ταυτοποίηση της ουσίας, τότε πρέπει να γίνει σύγκριση των φασμάτων IR ή NMR αυτών, ή κάποια χαρακτηριστική αντίδραση ή ιδιότητα της ένωσης.

Ασφαλώς είναι πολύ χαρακτηριστική και η οσμή πολλών οργανικών υγρών ενώσεων, με την οποία εξοικειώνεται ένας χημικός στην πράξη, αρκεί να είναι πολύ προσεκτικός στις περιπτώσεις τοξικών ατμών.

Πειραματικό μέρος

Μέτρηση σημείου ζέσεως και δείκτη διάθλασης

Σας δίνονται περίπου 10 mL μιας άγνωστης υγρής ουσίας από τον πίνακα 1, για να προσδιορίσετε το σημείο ζέσεώς της με την συσκευή του σχήματος 3 (ακρίβεια $\pm 2^\circ\text{C}$). Σε μια μικρή σφαιρική φιάλη, που περιέχει τα ~10 mL της άγνωστης ουσίας και τεμαχίδια πορσελάνης (ή μαγνητική ανάδευση), προσαρμόζονται ένα επίθεμα απόσταξης, θερμόμετρο και κάθετος ψυκτήρας. Η φιάλη τοποθετείται μέχρι του σημείου της επιφάνειας του υγρού σε ένα θερμόλουτρο που θερμαίνεται προσεκτικά. Όταν η ουσία αρχίσει να βράζει περίπου 5 λεπτά, από τον ψυκτήρα πέφτουν υγροποιημένες σταγόνες και η θερμοκρασία στο θερμόμετρο έχει σταθεροποιηθεί, σημειώνετε την ένδειξη του θερμομέτρου.

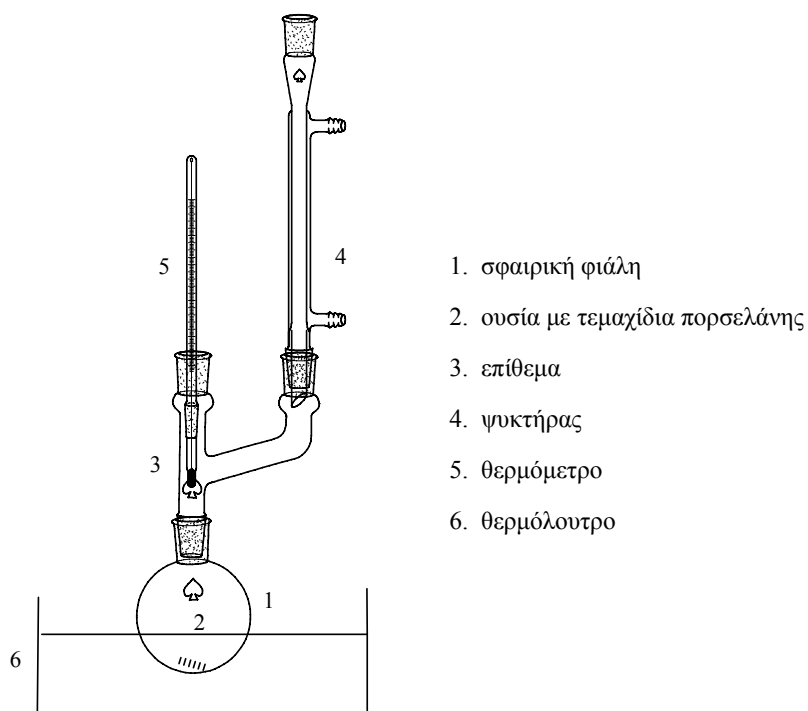
Καταγράψτε στο τετράδιο εργαστηρίου το πείραμά σας και τις σχετικές παρατηρήσεις:

1. Γράψτε τους συντακτικούς τύπους όλων των ενώσεων που αναφέρονται στον πίνακα 1.

2. Σημειώστε τα σημεία ζέσεως των ουσιών (και τις αντίστοιχες θερμοκρασίες θερμόλουτρου) που προσδιορίσατε.
3. Γράψτε τους δείκτες διαθλάσεως των ουσιών που προσδιορίσατε.

Πίνακας 1: Ενώσεις για τον προσδιορισμό σημείου ζέσεως

Ένωση	Σημείο ζέσεως (°C)	n_D^{20}
Νερό	100	1.3333
Διοξάνιο	102	1.4220
n-εξάνιο	67-69	1.3760
Οξικός αιθυλεστέρας	76-77	1.3723
Αιθανόλη	78-79	1.3595
Βενζυλοβρωμίδιο	198-199	1.5750
Βενζόλιο	79-80	1.5750
Κυκλοεξάνιο	80-81	1.4266
Τολουόλιο	110-111	1.4969
2-μεθυλο-1-προπανόλη	107-108	1.3960
Νιτροαιθάνιο	114-115	1.3920
1-Βουτανόλη	116-118	1.3990
Δικυκλοεξυλαμίνη	257-258	1.4842
Κυκλοπεντανόνη	130-131	1.4370
N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο	152-154	1.4300



Σχήμα 3: Συσκευή για προσδιορισμό σημείου ζέσεως μεγάλης ποσότητας υγρού

ΑΠΟΣΤΑΞΗ

Στην απόσταξη μία υγρή ουσία θερμαίνεται σε μία κατάλληλη συσκευή ως το σημείο ζέσεώς της και κατόπιν ο σχηματιζόμενος ατμός υγροποιείται σε κατάλληλο ψυκτήρα.

Η απόσταξη είναι η πιο απλή μέθοδος ταυτοποίησης και καθαρισμού υγρών ουσιών. Εφαρμόζεται για απομόνωση, διαχωρισμό και καθαρισμό υγρών από διάφορα μίγματα: Έτσι, μετά από μία χημική αντίδραση ή από μία εκχύλιση, ο διαλύτης απομακρύνεται, συνήθως, με απόσταξη. Αν το προϊόν ή τα προϊόντα της αντίδρασης είναι υγρά, τότε μπορούν να απομονωθούν από το μίγμα της αντίδρασης με απόσταξη, να διαχωριστούν επίσης με απόσταξη. Μία υγρή ουσία ή ένας διαλύτης, μετά από κατάλληλη επεξεργασία, καθαρίζονται με απόσταξη.

Εμφανίζονται διάφορες τεχνικές απόσταξης, όπως:

- α) Απόσταξη υπό ατμοσφαιρική πίεση: απλή, με υδρατμούς και κλασματική,
- β) Απόσταξη υπό ελαττωμένη πίεση, απλή και κλασματική.

Το ποια τεχνική θα εφαρμοσθεί κάθε φορά, εξαρτάται από το είδος του πειράματος, τις συνθήκες αυτού, αλλά κυρίως από τις ιδιότητες και τη σταθερότητα των προς απόσταξη ουσιών και των άλλων ουσιών-προσμίξεων που συνυπάρχουν.

Η απλή απόσταξη εφαρμόζεται όταν υπάρχει ένα μόνο υγρό σχετικά χαμηλού σ.ζ. προς απομόνωση ή όταν δίνεται μίγμα υγρών (2 ή περισσότερων) προς διαχωρισμό με μεγάλη διαφορά στα σ.ζ. τουλάχιστον 80°C.

Η απόσταξη υπό ελαττωμένη πίεση εφαρμόζεται σε περιπτώσεις όπου η απαιτούμενη θερμοκρασία για απλή απόσταξη θα ήταν αρκετά υψηλή, ώστε ή να μη μπορεί να επιτευχθεί εύκολα, τουλάχιστον χωρίς αλλοίωση σε περιπτώσεις ενώσεων ιδιαίτερα ευαίσθητων, που αλλοιώνονται ή διασπώνται ή οξειδώνονται στο σ.ζ. αυτών.

Με την απόσταξη με υδρατμούς, που εφαρμόζεται σε ουσίες υψηλού σ.ζ. αδιάλυτες σε H₂O και μη αντιδρώσες μ' αυτό, επιτυγχάνεται συναπόσταξη με H₂O και μείωση του σ.ζ. αυτών σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 100°C (του σ.ζ. του H₂O), από το οποίο διαχωρίζεται εύκολα με εκχύλιση. Χρησιμοποιείται για την απομόνωση και καθαρισμό ευαίσθητων σε υψηλές θερμοκρασίες ουσιών, όταν οι άλλες τεχνικές δεν μπορούν να εφαρμοσθούν, κυρίως για την απομόνωση φυσικών προϊόντων από μίγματά τους κ.ά.

Η κλασματική απόσταξη εφαρμόζεται για τον διαχωρισμό μίγματος υγρών με μικρή διαφορά στο σ.ζ. αυτών, ακόμη και λίγων βαθμών.

Απλή απόσταξη

Σύμφωνα με τους νόμους του DALTON και του RAOULT, η τάση ατμών πάνω από ένα μίγμα υγρών ουσιών είναι ίση με το άθροισμα των μερικών τάσεων των συστατικών αυτού.

$P_{\text{μίγμ.}} = P_1 + P_2 = X_1 \cdot P_1^\circ + X_2 \cdot P_2^\circ$, όπου P_1, P_2 οι μερικές τάσεις ατμών των ενώσεων 1 και 2, P_1°, P_2° οι τάσεις ατμών των καθαρών ενώσεων 1 και 2 στην ίδια θερμοκρασία, και X_1, X_2 τα γραμμομοριακά κλάσματα αυτών.

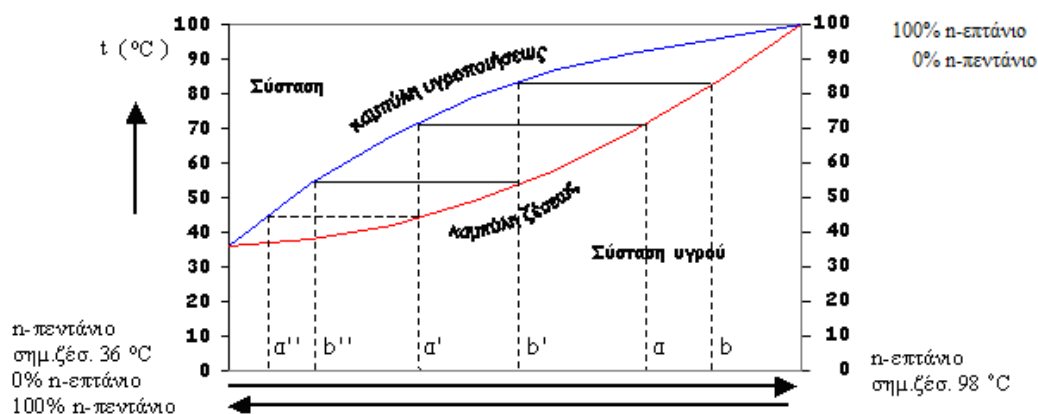
Στην πιο απλή περίπτωση, μία διαλυμένη μη πτητική ένωση-πρόσμιξη 2 ($P_2 \approx 0$) στο υγρό 1, αυξάνει το σ.ζ. του υγρού (ισχύει ο νόμος του Raoult.). Η ένωση 1 αποστάζεται ως καθαρό απόσταγμα, ενώ η 2 παραμένει ως υπόλειμμα στη σφαιρική φιάλη.

Όταν οι ενώσεις 1 και 2 είναι δύο υγρά, των οποίων τα σημεία ζέσεως διαφέρουν περίπου 100 °C (τουλάχιστον 80 °C), τότε είναι δυνατός ο διαχωρισμός των δύο ουσιών με απλή απόσταξη. Αποστάζεται αρχικά η ένωση 1 και, στη συνέχεια, ανεβάζοντας τη θερμοκρασία, η ένωση 2. Όταν, όμως, η διαφορά των σημείων ζέσεως των δύο ενώσεων είναι μικρότερη από 80°C, τότε δεν είναι δυνατός ο διαχωρισμός των δύο ενώσεων με τη μέθοδο της απλής απόσταξης.

Αν τα σημεία ζέσεως των για διαχωρισμό ουσιών, όπως π.χ. στο μίγμα n-πεντάνιο / n-επτάνιο, είναι σχετικά κοντά το ένα στο άλλο, τότε ο διαχωρισμός τους με απλή απόσταξη είναι αδύνατος, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα ζέσεως του σχήματος 1:

Έστω ότι αρχίζει η απόσταξη ενός μίγματος n-πεντανίου (σ.ζ. 36 °C)/n-επτανίου (σ.ζ. 98 °C) σύστασης α (πάνω στην τετμημένη). Το πρώτο απόσταγμα, σε θερμοκρασία ~70 °C, περιέχει και τα δύο συστατικά του μίγματος με σύσταση α', είναι δηλαδή εμπλουτισμένο στο πτητικότερο συστατικό, το πεντάνιο. Το υγρό που απομένει στη φιάλη, σύστασης β, εμπλουτισμένο σε επτάνιο, λόγω απομάκρυνσης περισσότερου πεντανίου, αποστάζει σε θερμοκρασία ~83 °C και δίνει απόσταγμα β'.

Η απόσταξη αυτή, λοιπόν, είναι μια δυναμική πορεία. Ο ατμός αρχικά είναι εμπλουτισμένος στο πιο πτητικό συστατικό και απομακρύνεται ως υγρό από τον ψυκτήρα, ενώ νέος ατμός ξανασηματίζεται από το βράζον σε υψηλότερη θερμοκρασία υγρό μίγμα. Κατά τη διάρκεια της απόσταξης το υγρό μίγμα γίνεται διαδοχικά φτωχότερο στο πιο πτητικό συστατικό και πλουσιότερο στο λιγότερο πτητικό, ενώ η θερμοκρασία του συνεχώς αυξάνεται για να διατηρηθεί σε βρασμό. Διαχωρισμός του μίγματος αυτού δεν είναι εφικτός.



Διάγραμμα απόσταξης μίγματος υγρών. n-πεντανίου και n-επτανίου, σ.ζ. 36 και 98 °C.

Κλασματική απόσταξη

Η αρχή της αποστακτικής κλασματικής στήλης στηρίζεται στο ως άνω διάγραμμα. Ο ατμός του βράζοντος μίγματος ανεβαίνει μέσω μιας κατακόρυφης στήλης, η οποία περιέχει ειδικό υάλινο γέμισμα μεγάλης επιφάνειας, που επιτρέπει όμως τη διόδο αυτού. Ερχόμενος σε επαφή με το γέμισμα ο ατμός ψύχεται και υγροποιείται (συμπυκνώνεται) και αρχίζει να κατέρχεται. Ο κατερχόμενος υγροποιημένος αυτός ατμός ξαναεξατμίζεται, καθώς νέος θερμότερος ατμός ανέρχεται από το βράζον υγρό, ο οποίος δρα ως βραστήρας. Ο ανερχόμενος ατμός και ο κατερχόμενος υγροποιημένος ατμός έρχονται σε στενή επαφή, στη δε διαχωριστική επιφάνεια των δύο φάσεων γίνεται ανταλλαγή θερμότητας και ύλης. Κάθε ξαναεξάτμιση υγροποιημένου ατμού είναι ισοδύναμη με μια απλή απόσταξη και οδηγεί σε απόσταγμα πλουσιότερο στο πλέον πτητικό συστατικό. Στην κορυφή της στήλης συμβαίνει πλήρης εμπλουτισμός στο πτητικότερο καθαρό συστατικό. Με μια καλή κλασματική στήλη και σωστό χειρισμό μπορούν να διαχωριστούν επιτυχώς υγρά με μικρή διαφορά ολίγων βαθμών στο σ.ζ.

Απόσταξη υπό κενό ή υπό ελαττωμένη πίεση

Απλές αποστάξεις ενώσεων υπό κανονική ατμοσφαιρική πίεση (760 Torr) εκτελούνται συνήθως όταν τα σημεία ζέσεως των είναι μεταξύ 35-150°C. Πάνω από τη θερμοκρασία αυτή πολλές ενώσεις αλλοιώνονται ή αποσυντίθενται. Για ενώσεις με υψηλό σημείο ζέσεως, συνήθως διεξάγονται αποστάξεις υπό ελαττωμένη πίεση.

Η εξάρτηση των σημείων ζέσεως οργανικών ενώσεων από την εξωτερική πίεση, μαθηματικά περιγράφεται με την εξίσωση του CLAUSIUS-CLAPEYRON (εξίσωση 1),

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1), \text{ όπου: } p \text{ είναι η τάση ατμών στη θερμοκρασία } T, \Delta H \text{ η μοριακή}$$

ενθαλπία εξαερώσεως, T η απόλυτη θερμοκρασία (σε βαθμούς K) και R η σταθερά αερίων ($1.986 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$).

Μετά την ολοκλήρωση έχουμε:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + C \quad \text{ή} \quad \log p = -\frac{\Delta H}{2.303 RT} + C' \quad (2)$$

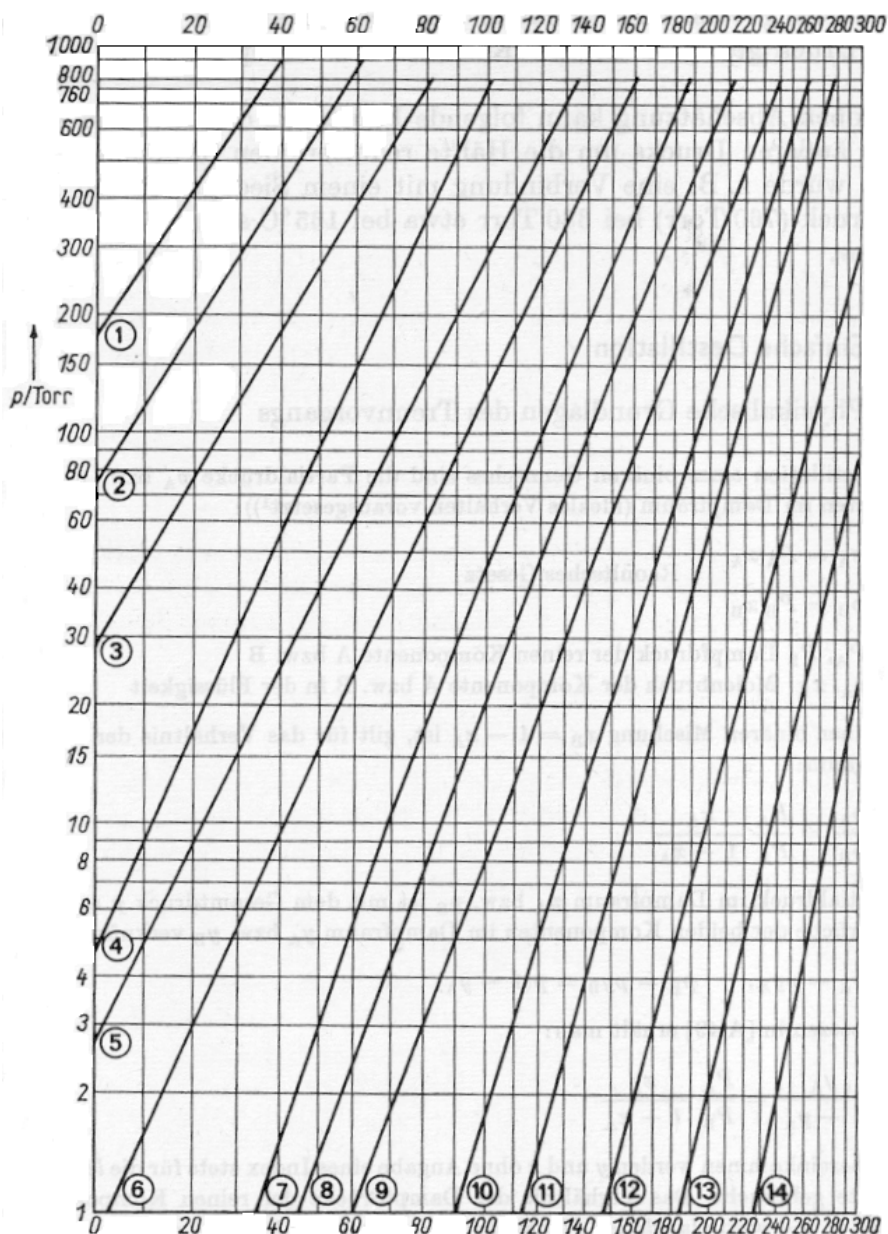
Η γραφική συνάρτηση $\log p$ με $\frac{1}{T}$ της εξίσωσης (2) παριστάνει μία ευθεία. Την ευθεία αυτή μπορούμε να τη σχεδιάσουμε, όταν γνωρίζουμε τα σημεία ζέσεως μιας ενώσεως τουλάχιστον σε τρεις διαφορετικές πιέσεις (Σχήμα 2).

Κατά προσέγγιση ισχύει ο εξής εμπειρικός κανόνας:

Ελάττωση της εξωτερικής πίεσης στο μισό μειώνει το σημείο ζέσεως περίπου κατά 15°C . Έτσι π.χ. μία ένωση με σημείο ζέσεως 180°C σε κανονική πίεση μιας ατμόσφαιρας ($1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$), σε πίεση 190 Torr έχει σημείο ζέσεως 150°C .

Η μείωση της πίεσης στις συσκευές απόσταξης γίνεται με αντλίες κενού. Με την υδραντλία επιτυγχάνεται κενό $10\text{-}15 \text{ torr}$, με την αντλία ελαίου μέχρι 10^{-3} torr .

Το νερό αν αποσταχθεί υπό ελαττωμένη πίεση, πχ. στα 200 torr , σύμφωνα με το διάγραμμα του σχήματος 2, έχει σ.ζ. $\sim 66^\circ\text{C}$.



Σχήμα 2. Σχέση του σημείου ζέσεως ($t/^{\circ}\text{C}$) με την εξωτερική πίεση (p/Torr), όπου (1): διαιθυλαιθέρας, (2): ακετόνη, (3): βενζόλιο, **(4): ύδωρ**, (5): χλωροβενζόλιο, (6): βρωμοβενζόλιο, (7): ανιλίνη, (8): νιτροβενζόλιο, (9): κινολίνη, (10): δωδεκυλοαλκοόλη, (11): τριαιθυλενογλυκόλη, (12): φθαλικός διβουτυλεστέρας, (13): εικοσιτετράνιο, (14): εικοσιοκτάνιο

Απόσταση με υδρατμούς

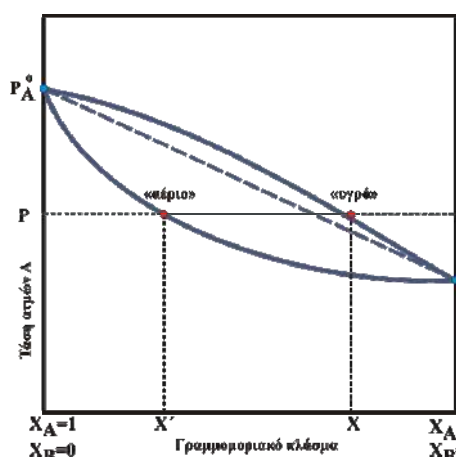
Η τάση ατμών ενός ιδανικού μίγματος δύο υγρών ουσιών εκφράζεται με το νόμο του Raoult και η τιμή της βρίσκεται μεταξύ των τάσεων ατμών των καθαρών ενώσεων, το δε σημείο ζέσεως του μίγματος, αντίστοιχα, βρίσκεται μεταξύ των σημείων ζέσεως των δύο καθαρών ουσιών.

Στην περίπτωση όμως μη ιδανικών μιγμάτων, οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων της ένωσης 1 διαφέρουν από τις δυνάμεις μεταξύ των μορίων της ένωσης 2 του μίγματος (1+2).

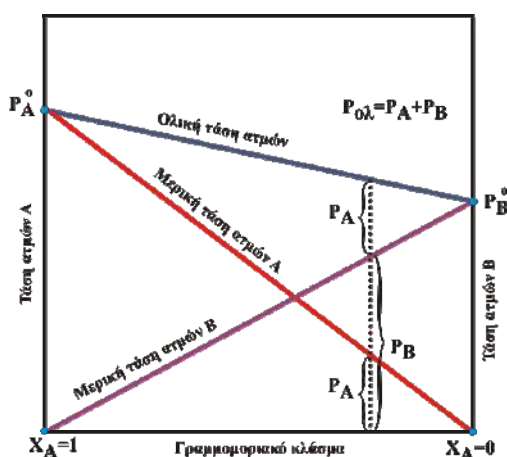
Τότε αυτή ακριβώς η ανάμιξη συνοδεύεται από μεταβολή του όγκου και έκλυση ή απορρόφηση θερμότητας, $\Delta V \neq 0$, $\Delta H \neq 0$, και δεν ισχύει ο νόμος του Raoult.

Θετική απόκλιση (αύξηση του όγκου και απορρόφηση θερμότητας, $\Delta V > 0$, $\Delta H > 0$): Τα μόρια της ένωσης 1 και της 2 απωθούνται μεταξύ τους, με αποτέλεσμα ολική ή μερική μη αναμιξιμότητα, πχ. ROH και RH, επίσης H_2O και R_2O ($C_2H_5OC_2H_5$).

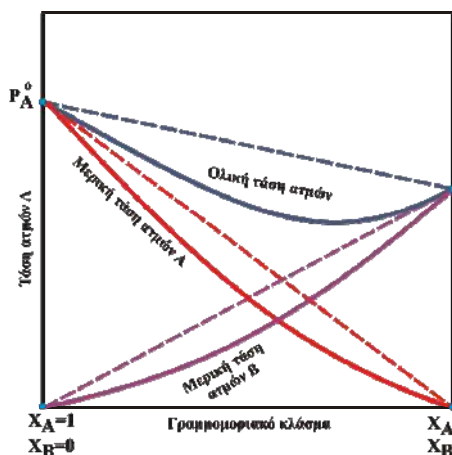
Αρνητική απόκλιση (μείωση του όγκου και έκλυση θερμότητας, $\Delta V < 0$, $\Delta H < 0$): Τα μόρια της ένωσης 1 και της 2 έλκονται ισχυρά μεταξύ τους με πλήρη αναμιξιμότητα πχ. $CHCl_3$ και CH_3COCH_3 , επίσης, H_2O και H_2SO_4 .



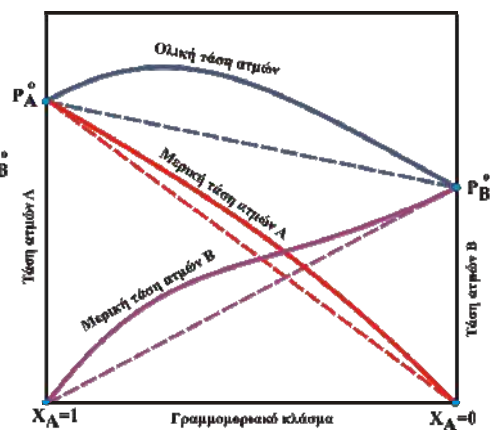
Σχήμα 3. Διάγραμμα P/συστασης μίγμ. (T=σταθ.)



Σχήμα 4. Τάση ατμών-συσταση ιδανικού υγρών (T=σταθ.)



Σχήμα 5. Αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult.



Σχήμα 6. Θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult.

Στην 1^η περίπτωση, υπάρχουν πολλά ζεύγη υγρών που η διαλυτότητα του ενός στο άλλο είναι τόσο μικρή, ώστε πρακτικά να θεωρούνται μη αναμίξιμα (ακραία θετική απόκλιση από το νόμο του Raoult). Τα συστατικά ενός τέτοιου μίγματος ζέουν και συναποστάζουν σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το σ.ζ. και των 2 καθαρών ενώσεων. Ισχύει:

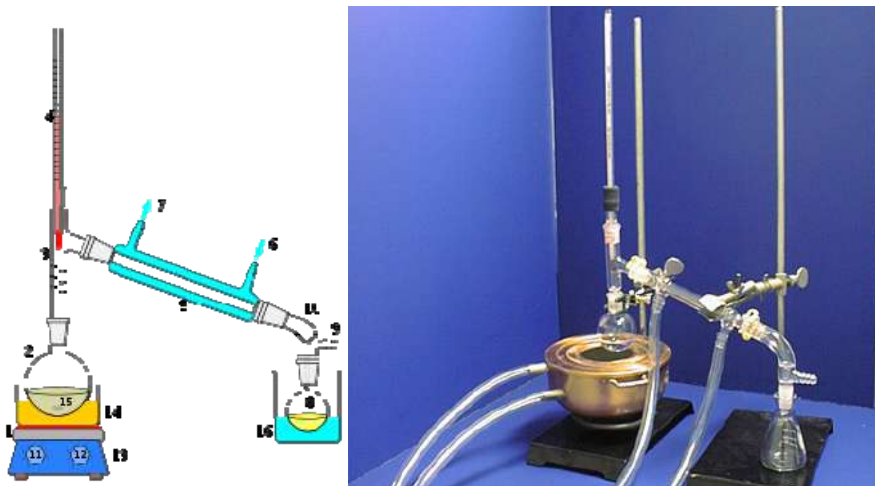
$P_1 = P_1^0$, $P_2 = P_2^0$ και $P_{ολ} = P_1 + P_2 = P_1^0 + P_2^0$, όπου P_1 , P_2 είναι η πίεση κάθε υγρού. Για τους ατμούς του μίγματος ισχύει ο νόμος του Dalton, δηλαδή η συνολική πίεση $P_{ολ}$ πάνω από το ετερογενές μίγμα είναι ίση με το άθροισμα των επί μέρους πιέσεων ατμών των καθαρών ενώσεων, είναι δηλαδή μεγαλύτερη από την τάση ατμού κάθε ενώσεως χωριστά. Το σημείο ζέσεως του ετερογενούς μίγματος είναι χαμηλότερο από το σημείο ζέσεως της πτητικότερης ουσίας. Η ολική πίεση είναι ανεξάρτητη από τις σχετικές ποσότητες των δύο ενώσεων του μίγματος, συνεπώς το σ.ζ. και η σύσταση του αποστάγματος παραμένουν σταθερά, συνεπώς το μίγμα βράζει στην ίδια θερμοκρασία όπου να εξαντληθεί το ένα συστατικό.

Η σπουδαιότερη εφαρμογή αποστάξεως δύο φάσεων είναι η απόσταξη με υδρατμούς. Όταν το ένα συστατικό ενός τέτοιου μίγματος είναι το νερό και το άλλο συστατικό έχει σ.ζ. υψηλότερο του σ.ζ. του νερού, τότε το μίγμα αυτό θα αποστάξει κάτω των 100 °C. Μία τέτοια απόσταξη ονομάζεται απόσταξη με υδρατμούς (απόσταξη μεθ' υδρατμών). Αν πάλι το άλλο συστατικό έχει σ.ζ. χαμηλότερο του νερού, τότε το μίγμα αυτό θα αποστάξει κάτω από το σ.ζ. του άλλου συστατικού.

Μία ουσία αδιάλυτη στο νερό αποστάζεται σε μίγμα της με αυτό ή με διαβίβαση υδρατμού στο μίγμα. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η απόσταξη ουσιών υψηλού σημείου ζέσεως, πολύ πιο πάνω από 100 °C, κάτω από το σημείο ζέσεως του νερού. *Παράδειγμα:* Μίγμα 1-οκτανόλης, σ.ζ. 195 °C, και νερού, σ.ζ. 100 °C, βράζει στους 99.4 °C. Στη θερμοκρασία αυτή η P_1 της 1-οκτανόλης είναι 744 torr και η P_2 του νερού είναι 16 torr, συνολικά $P_{ολ}=744+16=760$ torr.

Πειραματικό μέρος

Απόσταξη ως μέθοδος καθαρισμού-Απλή απόσταξη



Σχήμα 7. Συσσκευή απλής απόσταξης (**1**: θερμόλουτρο, **2**: φιάλη απόσταξης, **3**: επίθεμα απόσταξης, **4**: θερμόμετρο, **5**: ψυκτήρας, **6**: είσοδος κρύου νερού, **7**: έξοδος κρύου νερού, **8**: υποδοχέας (φιάλη συλλογής αποστάγματος), **9**: σύνδεσμος εφαρμογής κενού, **10**: επίθεμα υποδοχέα, **11, 12**: διακόπτες ρύθμισης θέρμανσης και ανάδευσης, **13**: αναδευτήρας-θερμαντικό μέσο, **14**: θερμό λουτρό, **15**: μαγνήτης (ή πέτρες πορσελάνης) και **16**: ψυχρό λουτρό.

Σας δίνεται ένα άγνωστο υγρό που περιέχει μη πτητικές προσμίξεις (ακαθαρσίες), συνήθως άχρωμες. Αποστάξτε την πτητική ουσία σε κανονική πίεση σε μια απλή συσκευή αποστάξεως και σημειώστε τυχόν παρατηρήσεις σας. Ταυτοποιήστε την καθαρή υγρή ουσία με τη βοήθεια του σημείου ζέσεως και του δείκτη διαθλάσεως (πίνακας 1).

Πίνακας 1: Ενώσεις για καθαρισμό με τη μέθοδο της απόσταξης

Ένωση	Σημείο ζέσεως 760 Torr	n_D^{20}
οξικό οξύ	116° - 118°	1.3718
κυκλοεξυλαμίνη	133° - 135°	1.4585
ορθοφορμικός τριαιθυλεστέρας	144° - 146°	1.3910
διμεθυλοφορμαμίδιο	152° - 154°	1.4300
κυκλοεξανόνη	154° - 156°	1.4507
φουρφουράλη	161° - 163°	1.5261
βενζαλδεΐδη	178° - 180°	1.5460
ανιλίνη	183° - 185°	1.5863
διμεθυλοσουλφοξειδίο	188° - 190°	1.4790
N,N-διμεθυλανιλίνη	193° - 195°	1.5580
Μηλονικός διαιθυλεστέρας	198° - 200°	1.4140
Φαινυλοαιθανόνη (ακετοφαινόνη)	201° - 203°	1.5325
Βενζυλική αλκοόλη	204° - 206°	1.5400
4-μεθοξυβενζαλδεΐδη	247° - 249°	1.5730

Πείραμα απλής απόσταξης. Σε μία σφαιρική φιάλη 250 mL, την οποία προηγουμένως ζυγίσατε, σας δίνονται περίπου 50 mL υγρής ουσίας προς απόσταξη (συσσκευή του σχήματος 7). Η σφαιρική φιάλη γεμίζεται με την υγρή ουσία το πολύ μέχρι τα 3/4 αυτής, ενώ στην υπό κενό απόσταξη μέχρι τα 2/3 του όγκου της. Πριν αρχίσει η απόσταξη, ρίχνετε στη φιάλη μικρές

«πέτρες πορσελάνης», για να αποφύγετε απότομες εκτινάξεις και τυχόν σπάσιμο της φιάλης ή ανάφλεξη. Σε περίπτωση διακοπής της απόσταξης, αυτές "αδρανοποιούνται," οπότε, για να συνεχιστεί η απόσταξη πρέπει να προστεθούν νέα κομμάτια πορσελάνης, αφού το υγρό επανέλθει στη θερμοκρασία δωματίου. Καλύτερα και ασφαλέστερα είναι να χρησιμοποιηθεί, αντί πορσελάνης, μαγνητάκι και μαγνητική ανάδευση.

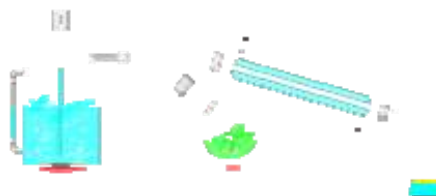
Για την απόσταξη απαιτούνται επίσης:

1. επίθεμα απόσταξης,
2. ψυκτήρας,
3. σύνδεσμος συλλογής αποστάγματος,
4. φιάλη συλλογής αποστάγματος,
5. θερμόμετρο και
6. θερμόλουτρο.

Στο σύνδεσμο συλλογής αποστάγματος, όταν πρέπει να αποφευχθεί η υγρασία, θα πρέπει να τοποθετήσετε σωλήνα χλωριούχου ασβεστίου, ενώ στην περίπτωση απόσταξης υπό κενό συνδέεται η αντλία κενού. Η φιάλη αποστάγματος, εάν αποστάζονται πτητικές ουσίες, ψύχεται με παγόνηρο. Για να υπολογίσετε την απόδοση πρέπει να ζυγίσετε τη φιάλη πριν και μετά την απόσταξη. Ως θερμόλουτρα μπορεί να χρησιμοποιηθούν, ανάλογα με την επιθυμητή θερμοκρασία, υδρόλουτρα, ατμόλουτρα, ή ελαιόλουτρα που θερμαίνονται με ηλεκτρική συσκευή.

Προσοχή: Μη χρησιμοποιείτε ποτέ στην απόσταξη ραγισμένα γυάλινα σκεύη, υπάρχει κίνδυνος έκρηξης. Να φοράτε πάντοτε προστατευτικά γυαλιά. Ζυγίστε όλες τις φιάλες απόσταξης για να προσδιορίσετε την επί της % απόδοση. Σημειώστε το σ.ζ. και κάθε σας παρατήρηση στο τετράδιο του εργαστηρίου και προσδιορίστε το δείκτη διαθλάσεως (n) του αποστάγματος για την ταυτοποίηση της ουσίας.

Πείραμα απόσταξης με υδρατμούς



Σχήμα 8. Συσκευή απόσταξης με διαβίβαση υπέρθερμων υδρατμών

Δίνεται ακάθαρτο βρωμοβενζόλιο (σημ. ζέσεως 156°C) για καθαρισμό με τη μέθοδο της αποστάξης με υδρατμούς. Σημειώστε το σ.ζ. του αποστάγματος. Μετά την απόσταξη ξεχωρίζετε τις δύο φάσεις μέσα σε διαχωριστική χοάνη, συλλέγετε την οργανική φάση, αφού

την αραιώσετε με ένα πτητικό διαλύτη (πχ, αιθέρα), ξηραίνετε με ξηραντικό που παίρνει υπόλοιπα ίχνη νερού, διηθείτε και απομακρύνετε με απόσταξη (συμπύκνωση) τον αιθέρα στον περιστροφικό συμπυκνωτή. Σημειώστε το σ.ζ., την επί τοις % απόδοση σε βρωμοβενζόλιο ή για το υγρό που σας δόθηκε μετά τον καθαρισμό και ό,τι άλλο παρατηρήσατε. Σχολιάστε.

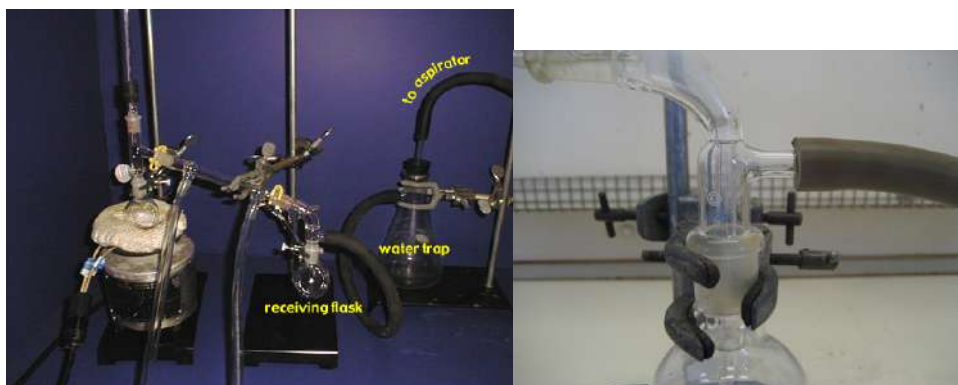
Η συσκευή της απόσταξης με υδρατμούς είναι η ίδια σχεδόν με αυτήν της απλής απόσταξης. Η μόνη διαφορά παρουσιάζεται όταν συνδεθεί ειδική φιάλη παραγωγής υδρατμών, οι οποίοι διοχετεύονται στη σφαιρική φιάλη του προς απόσταξη υγρού. Η απόσταξη έχει τελειώσει όταν πλέον το απόσταγμα αποτελείται μόνο από νερό (δεν ξεχωρίζουν δύο φάσεις).

Πείραμα απόσταξης υπό ελαττωμένη πίεση

Για την απόσταξη υπό ελαττωμένη πίεση ή απόσταξη κενού σας δίνεται, σε μία σφαιρική φιάλη των 50 mL, περίπου 15-20 mL γνωστού ή άγνωστου υγρού (σχήμα 9). Χρειάζονται:

1. Υδραντλία
2. Παγίδα, για αποφυγή αναστροφής ροής νερού προς τη συσκευή
3. Μανόμετρο
4. Πολλαπλός υποδοχέας για αλλαγή φιάλης αποστάξεως
5. Τριχοειδής σωλήνας, ή μαγνήτης, για ομαλή απόσταξη
6. Ειδικά χονδρά λάστιχα για απόσταξη κενού.

Εάν έπειτα από μερικά λεπτά, δε δημιουργηθεί το κενό που περιμένετε από την υδραντλία (15-20 Torr), πρέπει να γίνει έλεγχος όλων των σημείων συνδέσεως στη συσκευή ώστε αυτά να είναι αεροστεγώς κλεισμένα. Η καθαρή ένωση πρέπει να αποσταχθεί σε περιοχή σημείου ζέσεως εύρους περίπου 2-3 °C. Σημειώστε την περιοχή της θερμοκρασίας απόσταξης και την ένδειξη του μανομέτρου (εφόσον υπάρχει). Όταν τελειώσει η απόσταξη, πρώτα αφαιρέστε το θερμόλουτρο, αφήστε τη συσκευή να κρυώσει και μετά αποσυνδέστε το κενό. Ταυτοποιήστε την ουσία σας και με τη βοήθεια του δείκτη διάθλασης. Σημειώστε όλες σας τις παρατηρήσεις.

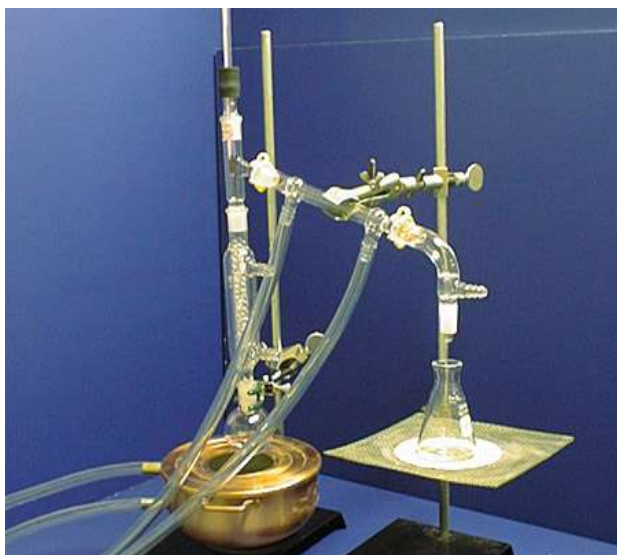


Σχήμα 9: Συσκευή απόσταξης κενού (με υδραντλία)

Πείραμα κλασματικής απόσταξης

Εάν τα σημεία ζέσεως των συστατικών του υγρού μίγματος διαφέρουν λιγότερο από 80°C , τότε ο διαχωρισμός είναι δυνατός μόνο με κλασματική απόσταξη. Στην κλασματική απόσταξη είναι αναγκαία μία σταθερά ανερχόμενη θερμοκρασία θερμόλουτρου. Γι' αυτό το λόγο απαιτείται απόλυτη προσοχή κατά τη θέρμανση, ώστε να αποστάζεται με ταχύτητα περίπου 1 σταγόνα ανά δευτερόλεπτο. Η συσκευή της κλασματικής απόσταξης είναι η ίδια σχεδόν με τη συσκευή της απλής, με τη διαφορά ότι μεσολαβεί η κατακόρυφη κλασματική στήλη.

Σας δίνεται ένα μίγμα 20 mL οξικού αιθυλεστέρα/ τολουολίου (1/1), το οποίο πρέπει να διαχωρίσετε με αποστακτική στήλη. Σημειώστε τα σ.ζ. και όλες τις παρατηρήσεις σας. Ζυγίστε το κάθε απόσταγμα και μετρήστε το δείκτη διάθλασής του.



Σχήμα 10. Συσκευή κλασματικής απόσταξης

ΑΖΕΟΤΡΟΠΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Αζεοτροπικά είναι τα μίγματα που δεν μπορούν με απόσταξη απλή ή κλασματική να διαχωριστούν στα συστατικά τους (α-ζέω-τρέπω), αλλά αποστάζουν αναλλοίωτα σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία. Αποτελούν μίγματα σταθερής σύστασης και σταθερού σ.ζ., που εμφανίζουν διαφορετικά διαγράμματα φάσεως και δεν ακολουθούν το νόμο του Raoult. Οι συστάσεις αυτών των μιγμάτων μεταβάλλονται μόνο με τη μεταβολή της εξωτερικής πίεσης, πράγμα που αποδεικνύει ότι δεν είναι καθορισμένες ενώσεις.

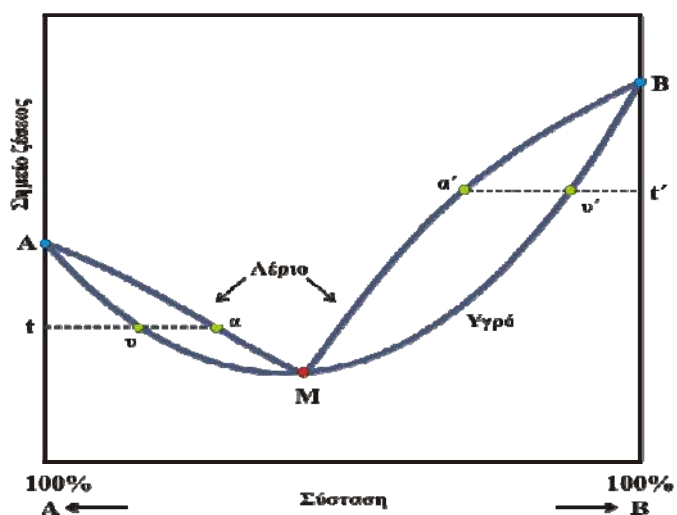
α) Μίγματα με σημαντικές θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult (τ.α.=μέγ., σ.ζ.=ελάχ.). Η καμπύλη σ.ζ./σύστασης περνάει από ένα ελάχιστο και η καμπύλη τάσης ατμών (τ.α.) /σύστασης από ένα μέγιστο.

Όταν ένα μίγμα ουσιών Α και Β ορισμένης σύστασης έχει σ.ζ. χαμηλότερο από το σ.ζ. και των 2 συστατικών του, τότε το διάγραμμα σ.ζ.-σύστασης αυτού έχει ένα ελάχιστο: οι καμπύλες υγρού και ατμού συναντώνται σημείο Μ (ελάχιστο σ.ζ.), όπου υγρό και ατμός έχουν την ίδια σύσταση (ακριβώς αντίστροφο του διαγράμματος τ.α.-σύστασης που εικονίζεται στο παρακάτω σχήμα). Επομένως το υγρό μίγμα που παριστάνεται με το Μ θα βράζει σε σταθερή θερμοκρασία και θα αποστάζει πλήρως χωρίς αλλαγή της σύστασής του, συνήθως σε $P=1$ Atm, ως καθαρή ένωση. Αν το μίγμα έχει διαφορετική σύσταση, τότε, με την κλασματική απόσταξη, αποστάζει πρώτα το αζεοτροπικό ελαχίστου ως καθαρή ένωση και μετά το συστατικό σε περίσσεια (όποιο από τα 2).

β) Μίγματα με σημαντικές αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult (τ.α.=ελάχ. σ.ζ.=μέγ.). Η καμπύλη σ.ζ./σύστασης περνάει από ένα μέγιστο, ενώ η καμπύλη τ.α./σύστασης περνάει από ένα ελάχιστο. Το υγρό μίγμα, που παρουσιάζει ένα μέγιστο σ.ζ. Μ, θα βράζει επίσης σε σταθερή θερμοκρασία και θα αποστάζει πλήρως χωρίς αλλαγή της σύστασής του. Αν το μίγμα έχει διαφορετική σύσταση, τότε, με κλασματική απόσταξη, αποστάζει πρώτα το συστατικό σε περίσσεια (όποιο από τα 2) και μετά το αζεοτροπικό μέγιστου, ως καθαρή ένωση.

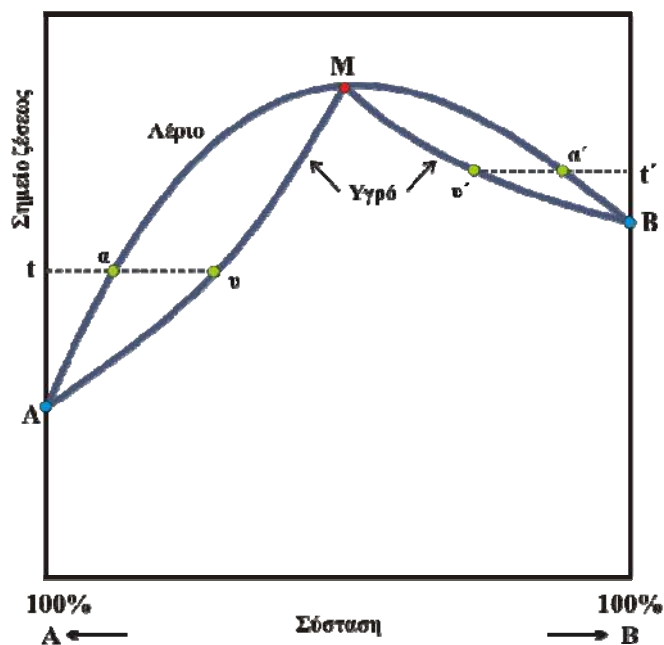
Παραδείγματα αζεοτροπικών ελαχίστου:

<u>Μίγμα (σ.ζ. °C)</u>	<u>Σύσταση (%)</u>	<u>Σημείο ζέσεως αζεοτρ. (°C)</u>
C ₂ H ₅ OH (78.5) H ₂ O (100)	95.6 4.4	78.1
CH ₃ OH (65) CH ₃ COOC ₂ H ₅ (77)	44 56	62.3
C ₆ H ₆ (80) H ₂ O (100)	91.1 8.9	69.4



Παραδείγματα αζεωτροπικών μεγίστου:

Μίγμα (σ.ζ. °C)	Σύσταση (%)	Σ.ζ. αζεοτρ. (°C)
CHCl ₃ (61)	22	64.5
CH ₃ COOCH ₃ (37)	78	
H ₂ O (100)	79.8	108.6
HCl (-84)	20.2	

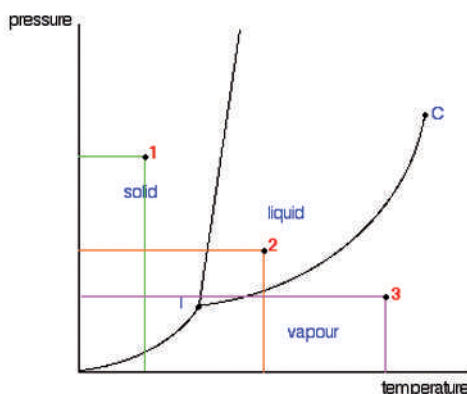


ΕΞΑΧΝΩΣΗ

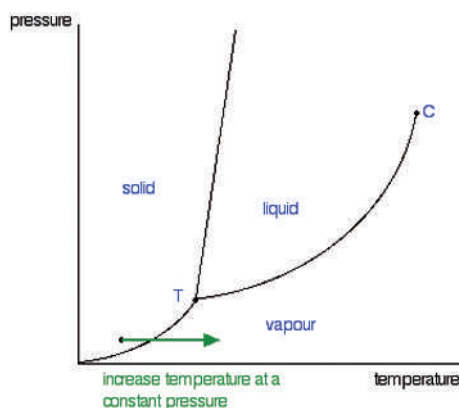
Η εξάχνωση είναι φαινόμενο που συνδέεται άμεσα με την απόσταξη και αποτελεί, επίσης, μία μέθοδο καθαρισμού στερεών οργανικών ενώσεων. Η στερεά ένωση με τη θέρμανση δίνει ατμούς, περνά δηλαδή απ' ευθείας στην αέριο φάση, χωρίς τήξη, ενώ, με ψύξη των ατμών της, η ουσία επανέρχεται στη στερεή φάση χωρίς υγροποίηση. Ένα στερεό, όπως και ένα υγρό, έχει κάποια τιμή τάσης ατμών σε κάθε θερμοκρασία, η οποία αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και παριστάνεται με ένα αντίστοιχο διάγραμμα. Όταν η τάση ατμών είναι σημαντική, τότε η εξάχνωση της ουσίας αποτελεί μια αποτελεσματική και γρήγορη μέθοδο καθαρισμού στερεών.

Το παρακάτω διάγραμμα τάσεως ατμών/θερμοκρασίας (διάγραμμα φάσεων) περιγράφει την ανά δύο ισορροπία των τριών φάσεων μιας ουσίας, και δίνει τις συνθήκες της εξάχνωσης. Στο τριπλό σημείο (T) συνυπάρχουν οι τρεις φάσεις σε ισορροπία, στερεό-υγρό-αέριο. Οι τρεις τεμνόμενες γραμμές αντιπροσωπεύουν τις συνθήκες ισορροπίας: *στερεού-υγρού, υγρού-ατμού και στερεού-ατμού*.

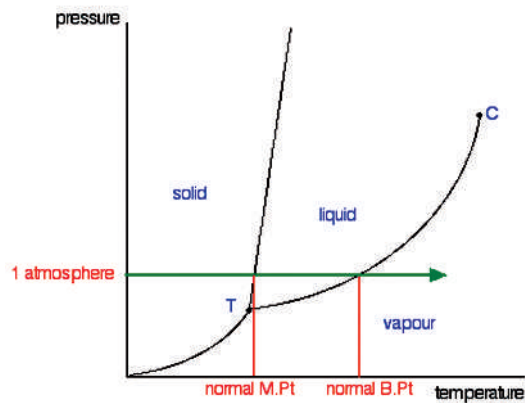
Υποθέστε ότι έχετε μία καθαρή ένωση σε 3 διαφορετικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που αντιστοιχούν στα σημεία 1, 2 και 3 του διαγράμματος φάσεων. Στις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας 1 η ένωση είναι στερεό, στις 2 υγρό και στις 3 αέριο.



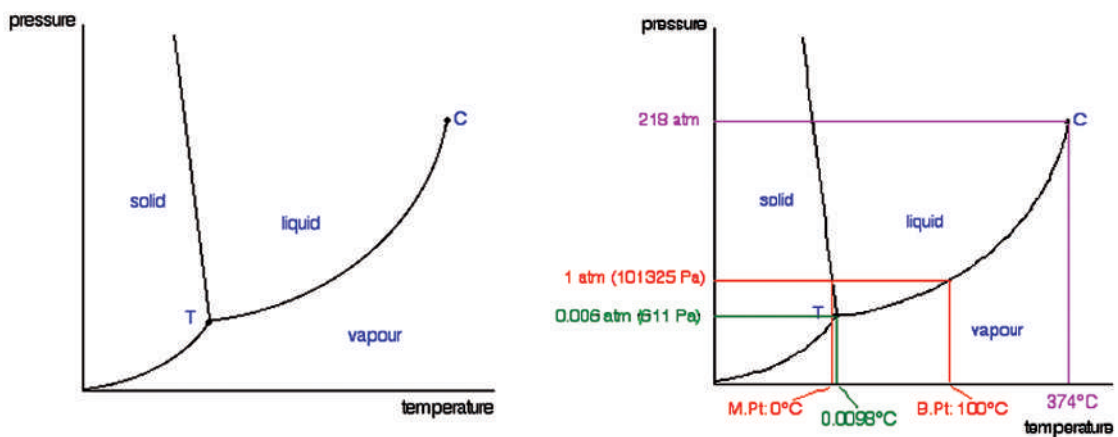
Τα αποτελέσματα της αύξησης της θερμοκρασίας υπό σταθερή, πιθανόν πολύ χαμηλή εξωτερική πίεση, φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα. Προφανώς, η εξωτερική πίεση πρέπει να είναι αρκετά χαμηλή ώστε με τη θέρμανση να μη σχηματιστεί καθόλου υγρό, αλλά απ' ευθείας αέριο (ατμοί), δηλαδή να γίνει κάτω από το τριπλό σημείο T.



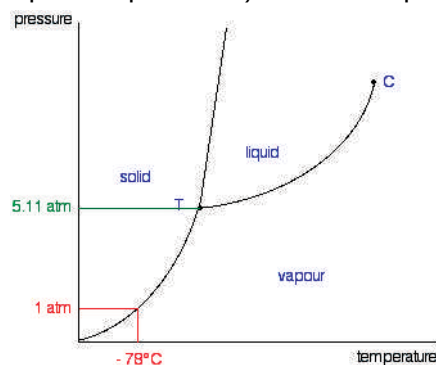
Τα κανονικά σ.τ. και σ.ζ. βρίσκονται στην τομή των γραμμών σε πίεση ατμοσφαιρική (1 atm).



Στην περίπτωση του νερού, στο αντίστοιχο διάγραμμα φάσεων, η κλίση της γραμμής στερεού-υγρού είναι διαφορετική, οφείλεται δε στην ιδιαιτερότητα του νερού να έχει ο πάγος μικρότερη πυκνότητα από το υγρό.



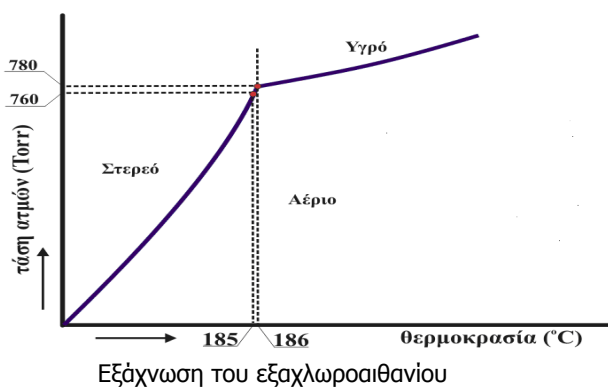
Το αντίστοιχο διάγραμμα φάσεων για το διοξείδιο του άνθρακα έχει ως εξής:



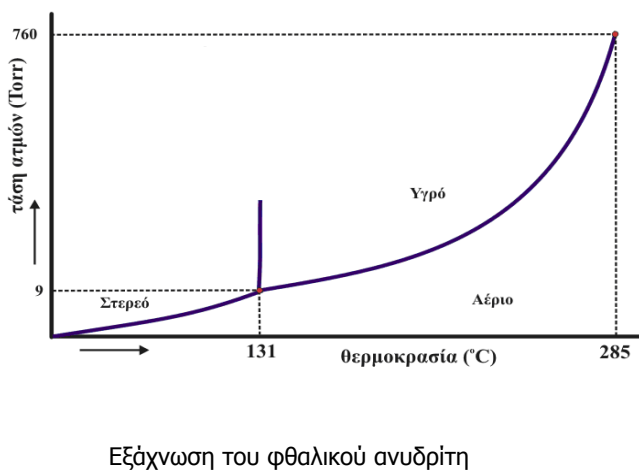
Για να μπορεί ένα στερεό να εξαχνωθεί σε κανονική πίεση, να μεταβεί απ' ευθείας από τη στερεά στην αέρια φάση, θα πρέπει η τάση ατμών αυτού να φθάσει την ατμοσφαιρική πίεση πριν από το σημείο τήξης του, δηλαδή να μη υπερβαίνει την τάση ατμών του T. Αν την υπερβεί, θα έχει υγροποιηθεί. Οι περισσότερες στερεές οργανικές ενώσεις τήκονται πριν η τάση ατμών τους φθάσει την ατμοσφαιρική πίεση. Ενώσεις με μεγάλη τ. α. φθάνουν με

θέρμανση κάτω από το σ.τ. τους την πίεση 1 ατμόσφαιρας, οπότε και εξαχνώνονται. Αν η τ.α. ενός στερεού στο T είναι χαμηλότερη από 760 torr, όπως η καμφορά (με τ.α.=370 torr και $\theta = 179^\circ$ στο T), και θερμανθεί ήπια κάτω από τους 179 °C, θα εξατμισθεί χωρίς να υγροποιηθεί, ενώ αν θερμανθεί γρήγορα, μπορεί η τ.α. αυτού να ξεπεράσει την τ.α. στο T και να υγροποιηθεί. Με έντονη θέρμανση, η τ.α. της καμφοράς μπορεί να φθάσει τα 760 torr και το υγρό θα αρχίσει να βράζει, ενώ για ενώσεις με πολύ χαμηλή τ.α. στο T, όπως το βενζοϊκό οξύ με τ.α.=6 torr και $\theta=122^\circ\text{C}$ και το ναφθαλίνιο με 7 torr και 80 °C, αντίστοιχα, τα αποτελέσματα της εξαχνωσης υπό ατμοσφαιρική πίεση δεν είναι ικανοποιητικά.

Η εξαχνωση ως μέθοδος καθαρισμού υπό ατμοσφαιρική πίεση, περιορίζεται στα στερεά εκείνα των οποίων η τ.α. πλησιάζει τα 760 torr κάτω από το σημείο τήξεως. Σχεδόν μοναδικό παράδειγμα αποτελεί το εξαχλωροαιθάνιο, που παρουσιάζει το εξής διάγραμμα:



Με ταπείνωση της εξωτερικής πίεσης πολλές ενώσεις, που σε κανονική πίεση τήκονται, φθάνουν την καμπύλη εξαχνωσης, δηλαδή μπορούν να εξαχνωθούν. Όταν η τ.α. του στερεού φθάσει την εξωτερική πίεση, τότε αυτό μεταβαίνει απ' ευθείας στην αέριο φάση. Έτσι, για βελτίωση της απόδοσης εξαχνωσης ενώσεων με χαμηλή τ.α., αυτή πραγματοποιείται υπό κενό (ελαττωμένη πίεση). Το διάγραμμα πίεσης/θερμοκρασίας για το φθαλικό ανυδρίτη δείχνει ότι σε πίεση χαμηλότερη των 9 torr ο φθαλικός ανυδρίτης εξαχνώνεται (συμπεριφέρεται σαν το εξαχλωροαιθάνιο).



Η χρήση της εξαχνωσης ως μεθόδου καθαρισμού αναφέρθηκε και σε περιπτώσεις στις οποίες οι προσμίξεις εξαχνώνονται, ενώ το επιθυμητό προϊόν είναι το υπόλειμμα.

Μια απλή συσκευή εξαχνωσης που δίνει καλά αποτελέσματα υπό ατμοσφαιρική πίεση έχει ως εξής:

Το ακάθαρτο ξηρό υλικό κονιοποιείται και τοποθετείται σε κάψα πορσελάνης πάνω σε θερμαινόμενο πλέγμα. Η κάψα καλύπτεται με διηθητικό χαρτί διάτρητο και το σύνολο καλύπτεται με ένα ανάστροφο χωνί. Θερμαίνεται ήπια (π.χ. με φλόγα λύχνου Bunsen), προσέχοντας να παρέχεται ομοιόμορφη θέρμανση. Το υλικό εξατμίζεται και οι ατμοί περνούν από τις τρύπες του ηθμού στο κρύο χωνί, όπου και ψύχονται από τον αέρα και κρυσταλλώνονται στην πάνω επιφάνεια του χαρτιού και στα τοιχώματα του χωνιού. Όταν όλο το υλικό εξαχνωθεί, διακόπτεται η θέρμανση και συλλέγεται το καθαρό εξαχνωθέν προϊόν. Σε μια άλλη απλούστερη τεχνική εξαχνώσεως, για ενώσεις με χαμηλή τάση ατμών, συνήθως θερμαίνεται το δείγμα υπό ατμοσφαιρική πίεση σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το σημείο τήξεως και κατόπιν διαβιβάζεται αδρανές αέριο ως μεταφορέας, όπως N_2 , CO_2 , το οποίο οδηγεί τους ατμούς σε ψυκτήρα, όπου κρυσταλλώνονται χωρίς να υγροποιηθούν. Η αραίωση με το αδρανές αέριο ψύχει τους ατμούς και προκαλεί μείωση της μερικής τ.α. Πλεονεκτήματα της εξαχνωσης ως μεθόδου καθαρισμού, όπου μπορεί να εφαρμοσθεί, είναι: α) η ταχύτητα, β) η ποιότητα, γ) η αποφυγή χρησιμοποίησης διαλύτη και δ) η μεγαλύτερη απόδοση. Πάντως, οι περισσότερες ενώσεις δεν προσφέρονται για εξαχνωση, ακόμη, μίγμα ενώσεων με παραπλήσιες τάσεις ατμών δεν μπορεί να καθαριστεί με εξαχνωση.

Η λυοφιλοποίηση αποτελεί μια ειδική περίπτωση εξαχνωσης, στην οποία το νερό παγώνεται (στερεά φάση) και αποτελεί το προς εξαχνωση πτητικό συστατικό, απομακρυνόμενο ως αέριο (ατμός). Δηλαδή στην λυοφιλοποίηση παγώνεται το δείγμα που έχει υγρασία και κατόπιν εξαχνώνεται με ελαττωμένη πίεση. Η ξήρανση-αφυδάτωση με τη μέθοδο αυτή έχει εκτεταμένες εφαρμογές π.χ. στα αντιβιοτικά, βιταμίνες, πλάσμα του αίματος, φαγητά, λαχανικά, φρούτα, εν γένει στη βιομηχανία τροφίμων.

Πείραμα: Πραγματοποιήστε την εξαχνωση μικρής ποσότητας φθαλικού ανυδρίτη, ανθρακενίου ή εξαχλωροαιθανίου (ή κάποιου άλλου στερεού) με την ως άνω απλή συσκευή.

ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Ως διαλύτες στην Οργανική Χημεία θεωρούνται υγρές οργανικές ενώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη διαλυτοποίηση διαφόρων άλλων ενώσεων, στερεών ή υγρών ή και αερίων. Μπορεί να είναι υγρές οργανικές ενώσεις, νερό, ανόργανα οξέα ή υδατικά διαλύματα οξέων ή βάσεων.

Οι διάφορες χημικές μετρήσεις, διεργασίες και μετατροπές πραγματοποιούνται καλύτερα σε διάλυμα. Οι διάφορες αντιδράσεις γίνονται σε διάλυμα των αντιδραστηρίων, όπου είναι εύκολο τα εν διαλύσει μόρια να πλησιάσουν και να αντιδράσουν, επίσης να ελέγχεται η ταχύτητα, η πρόοδος και οι συνθήκες της αντίδρασης, ακόμη να απομονωθούν καταλλήλως τα προϊόντα. Οι διαλύτες χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό των ενώσεων, πχ. κατά την ανακρυστάλλωση ενός στερεού και κατά τον χρωματογραφικό έλεγχο και καθαρισμό η επιλογή του σωστού διαλύτη είναι το πιο κρίσιμο στοιχείο, όπως και κατά την εκχύλιση. Σε διάφορες μετρήσεις, πχ. σε φασματοσκοπία UV, NMR, IR, σε μέτρηση γωνίας στροφής κ.ά. χρησιμοποιούνται οι κατάλληλοι διαλύτες. Σε καμιά των περιπτώσεων δεν πρέπει οι ίδιοι να αντιδρούν. Ακόμη, η διαλυτότητα μιας άγνωστης ένωσης σε διάφορους διαλύτες αποτελεί συμπληρωματικό χαρακτηριστικό αυτής για την εύρεση της πολικότητάς της και την ταυτοποίησή της.

Οι συνηθέστεροι ή κοινοί, όπως λέγονται, διαλύτες αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα:

Διαλύτης	σ.ζ. (° C)	Αναφλεξιμότητα	Πυκνότη. (g/mL)	Διαλυτότ. σε νερό	Τοξικότητα
Νερό	100	άφλεκτο	1.0		
Διαιθυλαιθέρας	35	πολύ εύφλεκτο	0.71	ελάχιστη	τοξικό
Ακετόνη	56	πολύ εύφλεκτο	0.72	ναι	
Μεθανόλη	65	εύφλεκτο	0.78	ναι	πολύ τοξικό
Απόλ. Αιθανόλη	78.3	εύφλεκτο	0.79	ναι	
Αιθανόλη 95%	78.1	εύφλεκτο	0.8	ναι	
Οξικός αιθυλεστέρας	78	εύφλεκτο	0.90	ναι	τοξικό
Διοξάνιο	101	εύφλεκτο	1.42	ναι	τοξικό
n-Εξάνιο	69	πολύ εύφλεκτο	0.66	όχι	
Πετρελαϊκός αιθέρας	40-60	πολύ εύφλεκτο	0.64	όχι	
Χλωροφόρμιο	61	άφλεκτο	1.48	ελάχιστη	τοξικό
Τετραχλωράνθρακας	77	άφλεκτο	1.59	όχι	τοξικό
Διχλωρομεθάνιο	41	άφλεκτο	1.34	ελάχιστη	τοξικό

Η διαλυτότητα μιας ένωσης σε ένα διαλύτη εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, κυρίως όμως από τη φύση και την πολικότητα των ενώσεων και των διαλυτών, τη φύση και την έκταση των διαμοριακών δυνάμεων, το μέγεθος (MB) των ενώσεων και τη θερμοκρασία. Μία ακολουθούμενη σχετική έκφραση είναι: «όμοια ομοίοις διαλύονται», δηλαδή μία ένωση είναι κυρίως διαλυτή σε ένα διαλύτη με τον οποίο μοιάζει πιο πολύ στη σύνταξη.

Η σχετική διαλυτότητα μιας ένωσης σε κάποιο διαλύτη δοκιμάζεται με χρήση μικρών ποσοτήτων σε δοκιμαστικούς σωλήνες εν ψυχρώ και εν θερμώ, οπότε συμπεραίνεται το

«διαλυτή», «αδιάλυτη», «ολίγο διαλυτή» κλπ. Αν μια ένωση είναι δυσδιάλυτη σε νερό, αλλά διαλυτή σε όξινο ή βασικό υδατικό διάλυμα, τότε ελέγχεται κατά πόσο η ένωση αυτή είναι, αντίστοιχα, βασική ή όξινη ή επαμφοτερίζουσα, δηλαδή κατά πόσο καταβυθίζεται κατά την εξουδετέρωση των ως άνω υδατικών διαλυμάτων.

Κατά την επιλογή ενός διαλύτη για μία συγκεκριμένη χρήση, πχ. για μία αντίδραση, λαμβάνονται υπ' όψη διάφοροι παράγοντες. Ο διαλύτης θα πρέπει:

1. να μη αντιδρά ο ίδιος, αλλά να ευνοεί την ταχύτητα αντίδρασης,
2. να έχει σ.ζ. κατάλληλο για την απαιτούμενη θερμοκρασία αντίδρασης,
3. να απομακρύνεται εύκολα μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης,
4. να είναι, κατά το δυνατόν, μη τοξικός, μη ακριβός και μη πολύ εύφλεκτος,
5. να είναι καθαρός, σύμφωνα με τις απαιτήσεις του πειράματος.

Ξηρός είναι ο διαλύτης που είναι απαλλαγμένος από υγρασία, απόλυτος είναι ο διαλύτης ο οποίος είναι ιδιαίτερα καθαρός, δηλαδή απαλλαγμένος και από υγρασία και από άλλες πιθανές προσμίξεις. Οι διάφοροι διαλύτες που προσφέρονται στο εμπόριο είναι καθαροί, κατάλληλοι για τις περισσότερες των περιπτώσεων, ή απλά ξηραίνονται με το σωστό ξηραντικό ή αποστάζονται. Σε ορισμένες περιπτώσεις όμως απαιτείται ειδική για τον κάθε διαλύτη επεξεργασία.

ΕΚΧΥΛΙΣΗ

Η εκχύλιση είναι μία εργαστηριακή τεχνική που εφαρμόζεται για την απομόνωση ουσιών από υγρά ή στερεά μίγματα, για τον διαχωρισμό ουσιών και για τον καθαρισμό ουσιών από διάφορες προσμίξεις. Με την εκχύλιση παραλαμβάνεται σ' ένα διαλύτη εκλεκτικά μία ουσία λόγω διαλυτότητας σ' αυτόν ή μεγαλύτερης διαλυτότητας απ' ό,τι σε άλλον (νόμος κατανομής). Προϋπόθεση κατά την εκχύλιση ουσίας από υγρό μίγμα είναι οι δύο διαλύτες να μην αναμιγνύονται.



1. ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΤΗΣ ΚΑΦΕΪΝΗΣ ΑΠΟ ΤΟ ΤΣΑΙ



Καφεΐνη

$C_8H_{10}N_4O_2$, M.B=194.2, σ.τ.=238 °C, (εξάχνωση στους 178 °C και γρήγορη εξάχνωση στους ~160-165 °C σε εξωτερική πίεση 1 torr)

Πρόκειται για μια μέθοδο απομόνωσης ενός φυσικού προϊόντος. Η καφεΐνη είναι διεγερτικό, που υπάρχει στον καφέ, το τσάι και τους σπόρους cola και χρησιμοποιείται ως δεύτερο συστατικό σε ορισμένα φάρμακα. Η ένωση ανήκει στην τάξη των αλκαλοειδών και μπορεί να απομονωθεί από το τσάι, όπου υπάρχει σε ποσοστό ~1.0-3.5% κατά βάρος, ανάλογα με την ποικιλία, με εκχύλιση φύλλων αυτού με νερό. Εν τούτοις η ένωση είναι πολύ περισσότερο διαλυτή σε χλωροφόρμιο από ότι σε νερό (συντελεστής κατανομής 15) έτσι ώστε να είναι δυνατόν να εκχυλιστεί από το υδατικό διάλυμα με χλωροφόρμιο. Το διάλυμα του χλωροφορμίου συμπυκνώνεται και η ακάθαρτη καφεΐνη καθαρίζεται με εξάχνωση (βλ. ειδικό κεφάλαιο).

Πειραματικό μέρος

Αντιδραστήρια: Μαύρο τσάι Ινδίας (Ινδικό), CaCO_3 , Hyflo Supercel, χλωροφόρμιο ή διχλωρομεθάνιο, Na_2SO_4

Μέθοδος: Τοποθετούνται 15 g κονιοποιημένου τσαγιού και 7 g CaCO_3 σε ένα ποτήρι ζέσεως των 250 mL. (Το ανθρακικό ασβέστιο σχηματίζει αδιάλυτα άλατα με τις τανίνες που υπάρχουν στο τσάι, που απομακρύνονται με διήθηση). Προστίθενται 150 mL ύδατος, μερικές πέτρες βρασμού και το μίγμα θερμαίνεται με ήπιο βρασμό και συνεχή ανάδευση με γυάλινη ράβδο επί ~15-20 λεπτά. Στη συνέχεια, το μίγμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου με νερό της βρύσης, ενώ ετοιμάζεται αιώρημα 12 g Hyflo Supercel σε 70 mL νερό. Το αιώρημα διηθείται μέσω ενός χωνιού διήθησης Büchner, στον πυθμένα του οποίου έχει τοποθετηθεί διηθητικό χαρτί, έτσι ώστε με τη διήθηση να σχηματιστεί ένα ομοιογενές στρώμα σε όλη την επιφάνεια του ηθμού, που πρέπει να διατηρείται υγρό. Το υδατικό αιώρημα διηθείται με αργό ρυθμό πάνω από το στρώμα του Hyflo Supercel, αποφεύγοντας την ξήρανσή του, και εκπλύνεται με 20 mL χλιαρού ύδατος. Το συνολικό διήθημα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη των 250 mL και εκχυλίζεται ήπια, χωρίς ισχυρή ανάδευση (προσοχή σε αυτό), με 25 mL χλωροφόρμιο τέσσερις φορές (4×25 mL). Οι οργανικές φάσεις συνενώνονται και ξηραίνονται με ~1 g άνυδρου Na_2SO_4 . Το ανόργανο άλας (Na_2SO_4) απομακρύνεται με διήθηση από πτυχωτό ηθμό, εκπλύνεται με 10 mL χλωροφόρμιο για παραλαβή ιχνών καφεΐνης, και το διάλυμα του χλωροφορμίου συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού στον περιστροφικό εξατμιστή (συμπυκνωτή).

Προσοχή: Αντί χλωροφορμίου στο Εργαστήριο χρησιμοποιείται το πολύ λιγότερο τοξικό διχλωρομεθάνιο, με ανάλογες ιδιότητες.

Το κρυσταλλικό υπόλειμμα είναι η ακάθαρτη καφεΐνη, η οποία ξηραίνεται σε ξηραντήρα κενού υπεράνω P_2O_5 , παραλαμβάνεται από τη φιάλη με μία σπάτουλα και ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας μέχρι το δεύτερο δεκαδικό ψηφίο. Η ακάθαρτη καφεΐνη, συνήθως ανοιχτού πράσινου χρώματος, τοποθετείται στον πυθμένα του εξωτερικού σωλήνα μιας ειδικής συσκευής εξάχνωσης και θερμαίνεται προσεκτικά σε ελαιόλουτρο (η στάθμη του ελαίου να είναι 2-3 χιλιοστά παρακάτω από την επιφάνεια της καφεΐνης. Με τη σταθερή άνοδο της θερμοκρασίας αναπτύσσονται προοδευτικά καθαροί κρύσταλλοι καφεΐνης στον ψυχόμενο με νερό εσωτερικό σωλήνα της συσκευής. (Προσοχή: Η θερμοκρασία του ελαιόλουτρου να μη υπερβεί τους 200-210 °C, για να μη αρχίσει η τήξη της μη καθαρής καφεΐνης).

Συλλέγονται προσεκτικά οι καθαροί κρύσταλλοι της καφεΐνης, ζυγίζονται, υπολογίζεται η απόδοση (%) επί της ακάθαρτης καφεΐνης και γίνεται μέτρηση του σημείου τήξεως. Καταγράφονται και αναλύονται τα φάσματα IR, ^1H NMR και MS του καθαρού προϊόντος.

Επεξηγήσεις:

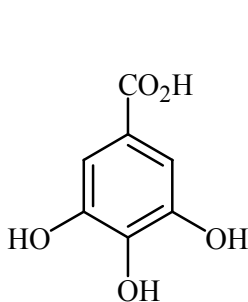
Τανίνες

Είναι φυσικά προϊόντα, εμφανίζονται σε όλα σχεδόν τα φυτά, τους καρπούς, το φλοιό ή στο ξυλώδες τμήμα. Είναι άμορφες ουσίες που παρέχουν κολλοειδή, όξινα υδατικά διαλύματα με στυφή γεύση. Απαντώνται συχνά στα μη ώριμα φρούτα, εξαφανίζονται όμως κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης. Ο ρόλος τους στα φυτά πιθανόν να είναι η προστασία έναντι μικροοργανισμών. Με πρωτεΐνες σχηματίζουν αδιάλυτες ενώσεις, έτσι μάλλον εξηγείται η χρήση τους στη βυρσοδεψία. Στην ιατρική οι τανίνες χρησιμοποιούνται για την θεραπεία της διάρροιας, των ούλων που αιμορραγούν, και λιγότερο των τραυματισμών του δέρματος.

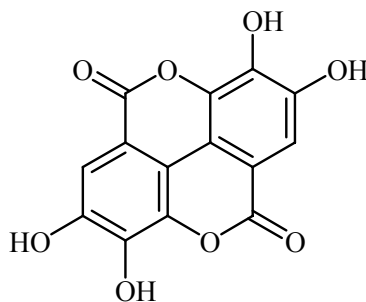
Οι τανίνες βρίσκονται στα παρακάτω: τσάι, κόκκινο κρασί, φρούτα, όπως στις φράουλες και τα φρούτα του δάσους, ρόδια, μήλα, λωτούς, αμύγδαλα, φουντούκια, καπνιστή πέστροφα, μπίρα και σοκολάτες.

Γενικά οι τανίνες είναι πολυφαινόλες (φέρουν φαινολικά OH, αλλά και CO₂H) με μοριακά βάρη από 500 μέχρι 9000. Υπάρχουν δύο κατηγορίες τανινών:

(A) Υδρολυόμενες τανίνες

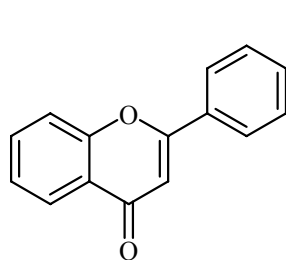


γαλλικό οξύ

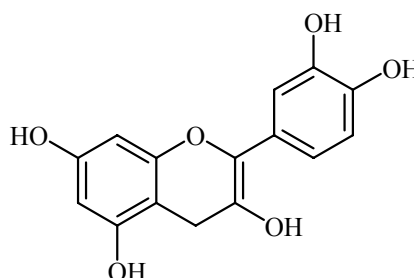


ελλαγικό οξύ

(B) Συμπυκνωμένες τανίνες



φλαβόνη



κατεχίνη

2. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΕΝΟΣ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΣΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΜΕ ΕΚΧΥΛΙΣΗ

Κατά την πραγματοποίηση μιας αντίδρασης συνήθως προκύπτει ένα μίγμα οργανικών ενώσεων που αποτελείται από το επιθυμητό προϊόν, άλλα μη επιθυμητά προϊόντα-παραπροϊόντα και τα αντιδρώντα συστατικά που ήταν σε περίσσεια ή που δεν αντέδρασαν. Η απομόνωση και ο καθαρισμός του επιθυμητού προϊόντος, επίσης ο υπολογισμός της απόδοσης της αντίδρασης αποτελούν την κύρια φροντίδα του πειραματικού οργανικού χημικού.

Για να χαρακτηριστεί φασματοσκοπικά και να ταυτοποιηθεί το προϊόν που σχηματίστηκε αλλά και να υπολογισθεί η απόδοση της αντίδρασης, πρέπει αυτό να διαχωριστεί από τις υπόλοιπες ενώσεις του μίγματος. Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι διαχωρισμού, οι οποίες ήδη έχουν περιγραφεί. Μία από τις πλέον αποτελεσματικές μεθόδους διαχωρισμού είναι η εκχύλιση.

Στο προηγούμενο πείραμα εκχύλισης της καφεΐνης, μελετήθηκε η εκχύλιση και η κατανομή μιας ενώσεως μεταξύ δύο φάσεων, που δεν αναμιγνύονταν μεταξύ των (π.χ. αιθέρας/νερό ή διχλωρομεθάνιο/νερό). Σύμφωνα με το νόμο κατανομής του NERNST κάθε ουσία εμφανίζει μία χαρακτηριστική κατανομή μεταξύ των δύο φάσεων. Ουσίες με διαφορετικό συντελεστή κατανομής στους δύο διαλύτες είναι δυνατόν να διαχωριστούν μεταξύ τους.

Στην περίπτωση ενός μίγματος οξέος/βάσης/ουδέτερης ένωσης, μπορεί να επηρεαστεί η ισορροπία κατανομής με την βοήθεια μιας αντιστρεπτής αντίδρασης οξέος-βάσεως, έτσι ώστε ο διαχωρισμός να γίνεται πολύ εύκολα. Αν γίνει, π.χ., κατανομή όχι μεταξύ νερού/αιθέρα ή νερού/ διχλωρομεθανίου, αλλά μεταξύ υδατικού διαλύματος HCl/αιθέρα ή HCl/ διχλωρομεθάνιο, τότε η βάση θα πρωτονιωθεί με το ισχυρό οξύ και θα γίνει άλας. Επειδή η διαλυτότητα των αλάτων στο νερό είναι πολύ μεγαλύτερη από ό,τι στον αιθέρα ή στο διχλωρομεθάνιο, η βάση στην πρωτονιωμένη της μορφή, ως άλας, θα βρίσκεται εξ ολοκλήρου στην υδατική φάση, από την οποία μπορεί εύκολα να διαχωριστεί. Ανάλογα μπορεί να διαχωριστεί ένα οργανικό οξύ από μία ουδέτερη ουσία εάν η κατανομή γίνει με υδατικό διάλυμα NaOH/αιθέρα ή NaOH/διχλωρομεθάνιο. Ένα διάλυμα, λοιπόν, ενός μίγματος μιας βάσεως, ενός οξέος και μιας ουδέτερης ουσίας σε έναν διαλύτη μη αναμιγνυόμενο με το νερό, είναι δυνατόν να διαχωριστεί με εκχύλιση με υδατικό διάλυμα ανόργανου οξέος ή βάσης, αρκεί η διαλυτότητα της οργανικής ένωσης στο νερό να είναι μικρή.

Πειραματικό μέρος

Σας δίνεται ένα μίγμα τριών οργανικών ενώσεων (οξύ, βάση, ουδέτερη ένωση, αναλογίας 1:1:1), το οποίο θα διαχωρίσετε με εκχύλιση, σύμφωνα με την διαδικασία που περιγράφεται παρακάτω. Πρέπει να έχετε έτοιμες τις φιάλες όπου θα τοποθετείτε την κάθε οργανική φάση μετά το διαχωρισμό, καθαρές και προζυγισμένες, επίσης σημειωμένες για να

τις αναγνωρίζετε. Οι διαχωρισθείσες ενώσεις πρέπει να ελέγχονται για την καθαρότητά τους και να ταυτοποιούνται με σ.ζ., σ.τ., n_D^{20} , επίσης φασματοσκοπικά (^1H NMR, ^{13}C NMR, IR). Κατά την εκχύλιση των συστατικών του μίγματος πρέπει να αναδεύετε αποτελεσματικά, όχι όμως πολύ ισχυρά, διότι ιδιαίτερα στην εκχύλιση με διάλυμα βάσης σχηματίζεται ένα γαλάκτωμα το οποίο δυσχεραίνει πολύ το διαχωρισμό των δύο φάσεων. Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης του διαλύματος της ουσίας σε διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2) ή αιθέρα με Na_2SO_4 , καλύπτετε τις φιάλες, ώστε να προστατευθεί το διάλυμα από εξάτμιση ή τυχόν είσοδο εξωτερικής υγρασίας. *Φροντίστε να εκχυλίζετε εντός του απαγωγού (εστίας)*. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας ξήρανσης, οι καθαρές οργανικές ενώσεις απομονώνονται με απομάκρυνση του διαλύτη με απόσταξη, με τη βοήθεια του περιστροφικού εξατμιστήρα. Στο τετράδιο του εργαστηρίου να γράψετε τη μέθοδο διαχωρισμού του δείγματός σας με ακρίβεια, τις ενδείξεις για την καθαρότητα του κάθε συστατικού του δείγματός σας, την απόδοση καθενός εκ των 3 συστατικών (%), επίσης τις σταθερές του κάθε συστατικού (σ.τ ή σ.ζ., n_D^{20}). Σημειώστε ακόμη την ταυτοποίηση της κάθε ένωσης που διαχωρίσατε, τα κριτήρια που λάβατε υπόψη σας και τα τυχόν φάσματα που πήρατε (NMR, IR, MS). Τα μίγματα των ενώσεων που σας δίδονται αρχικά μπορεί να περιέχουν τις ουσίες που αναγράφονται στον Πίνακα 1. Προσοχή: στην περίπτωση που η ουδέτερη ένωσή σας είναι εστέρας, η χρήση δ. NaOH μπορεί να τον υδρολύσει. *(Συμπληρώστε στον πίνακα, στο τετράδιο του εργαστηρίου, τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων που αναγράφονται)*.

Πίνακας 1: Πιθανές ενώσεις του προς διαχωρισμό μίγματος

Ένωση	σ.ζ. (°C)	σ.τ. (°C)	n_D^{20}
Κυκλοεξυλαμίνη	134-135	-17	1.4585
Βενζυλαμίνη	164-185	10	1.5430
Ανιλίνη	184	-6	1.5863
4-Βρωμοανιλίνη		66-67	
4-Χλωροανιλίνη		72-73	
4-νιτροανιλίνη		146-147	
Μηλονικός διαιθυλεστέρας	199	-50	1.4139
Βενζοφαινόνη		48-49	
4-Νιτροτολουόλιο		51-52	
1,4-Διχλωροβενζόλιο		52-53	
Βενζοϊκός φαινυλεστέρας		68-70	
Ακετανιλίδιο		112-114	
Βενζοϊκό οξύ		120-122	
3-Νιτροβενζοϊκό οξύ		138-141	
3-Χλωροβενζοϊκό οξύ		139-141	
2-Νιτροβενζοϊκό οξύ		145-147	
4-Μεθοξυβενζοϊκό οξύ		182-185	
4-Χλωροβενζοϊκό οξύ		239-241	

Πειραματική διαδικασία διαχωρισμού

Σε μία κωνική φιάλη διαλύονται τα 3-6 g του μίγματος που δόθηκε με 25 mL CH_2Cl_2 και το διάλυμα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη (με χωνί). Εκχυλίζεται η οργανική φάση δύο φορές με: α) 20 mL υδατικού διαλύματος 2N HCl και β) με 10 mL υδατικού διαλύματος 0.1N HCl. Η οργανική φάση φυλάσσεται σε κωνική φιάλη. Οι δύο υδατικές φάσεις συνενώνονται και στη συνέχεια εκχυλίζονται δύο φορές με 10 mL CH_2Cl_2 κάθε φορά. Οι οργανικές φάσεις των δύο τελευταίων εκχυλίσεων ενώνονται με την αρχική φάση του CH_2Cl_2 και φυλάσσονται. Έτσι έχετε δύο φάσεις: α) την υδατική (εκχύλισμα με HCl) και β) την οργανική (CH_2Cl_2), τις οποίες επεξεργάζεστε ως εξής:

α) Υδατική όξινη φάση (HCl)-Απομόνωση οργανικής βάσης

Στην κωνική φιάλη της υδατικής φάσης HCl προσθέτετε προσεκτικά υπό ανάδευση 40 mL ψυχρού υδατικού διαλύματος 2N NaOH και μεταφέρετε το μίγμα που προκύπτει σε διαχωριστική χοάνη (με χωνί). Εκχυλίζετε την υδατική φάση 3 φορές με 10 mL CH_2Cl_2 την κάθε φορά. Η υδατική φάση φυλάσσεται. Οι 3 οργανικές φάσεις ενώνονται σε μια κωνική φιάλη, μεταφέρονται σε διαχωριστική χοάνη (με χωνί) και εκπλύνονται (εκχυλίζονται) 3 φορές με αποσταγμένο νερό. Κάθε φορά η υδατική φάση αποχύνεται. Η οργανική φάση ξηραίνεται με Na_2SO_4 (για 10 min), διηθείται με χάρτινο πτυχωτό ηθμό και μεταφέρεται σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, ζυγίζεται η φιάλη με την οργανική ένωση που παρέμεινε και υπολογίζεται η απόδοση. Ταυτοποίηση-Αντιδράσεις.

β) Οργανική φάση CH_2Cl_2 -Απομόνωση Ουδέτερης ένωσης (RX)

Η οργανική φάση μεταφέρεται από την κωνική φιάλη σε διαχωριστική χοάνη (με χωνί) και εκχυλίζεται προσεκτικά 2 φορές με 10 mL υδατικού διαλύματος 2N NaOH και 1 φορά με 10 mL 0.2N NaOH. Η οργανική φάση φυλάσσεται σε κωνική φιάλη και οι 3 υδατικές φάσεις ενώνονται και εκχυλίζονται 2 φορές με 10 mL CH_2Cl_2 κάθε φορά. Όλες οι οργανικές φάσεις CH_2Cl_2 συνενώνονται και φυλάσσονται σε κωνική φιάλη. Η υδατική βασική φάση (NaOH) φυλάσσεται σε κωνική φιάλη (*).

Η οργανική φάση CH_2Cl_2 που προέκυψε, μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη και εκπλύνεται (εκχυλίζεται) διαδοχικά 2 φορές με υδατικό διάλυμα 2N HCl (με 10 mL τη φορά), 2 φορές με υδατικό διάλυμα 2N NaOH (2 mL τη φορά) και 3 φορές με αποσταγμένο νερό (10 mL τη φορά). Όλες οι υδατικές φάσεις αποχύνονται. Η οργανική φάση ξηραίνεται με Na_2SO_4 (10 min), διηθείται με χάρτινο πτυχωτό ηθμό και μεταφέρεται σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, ζυγίζεται η φιάλη με την ουδέτερη οργανική ένωση RX (όχι αλκυλαλογονίδιο), που παρέμεινε, και υπολογίζεται η απόδοση. Ταυτοποίηση-Αντιδράσεις.

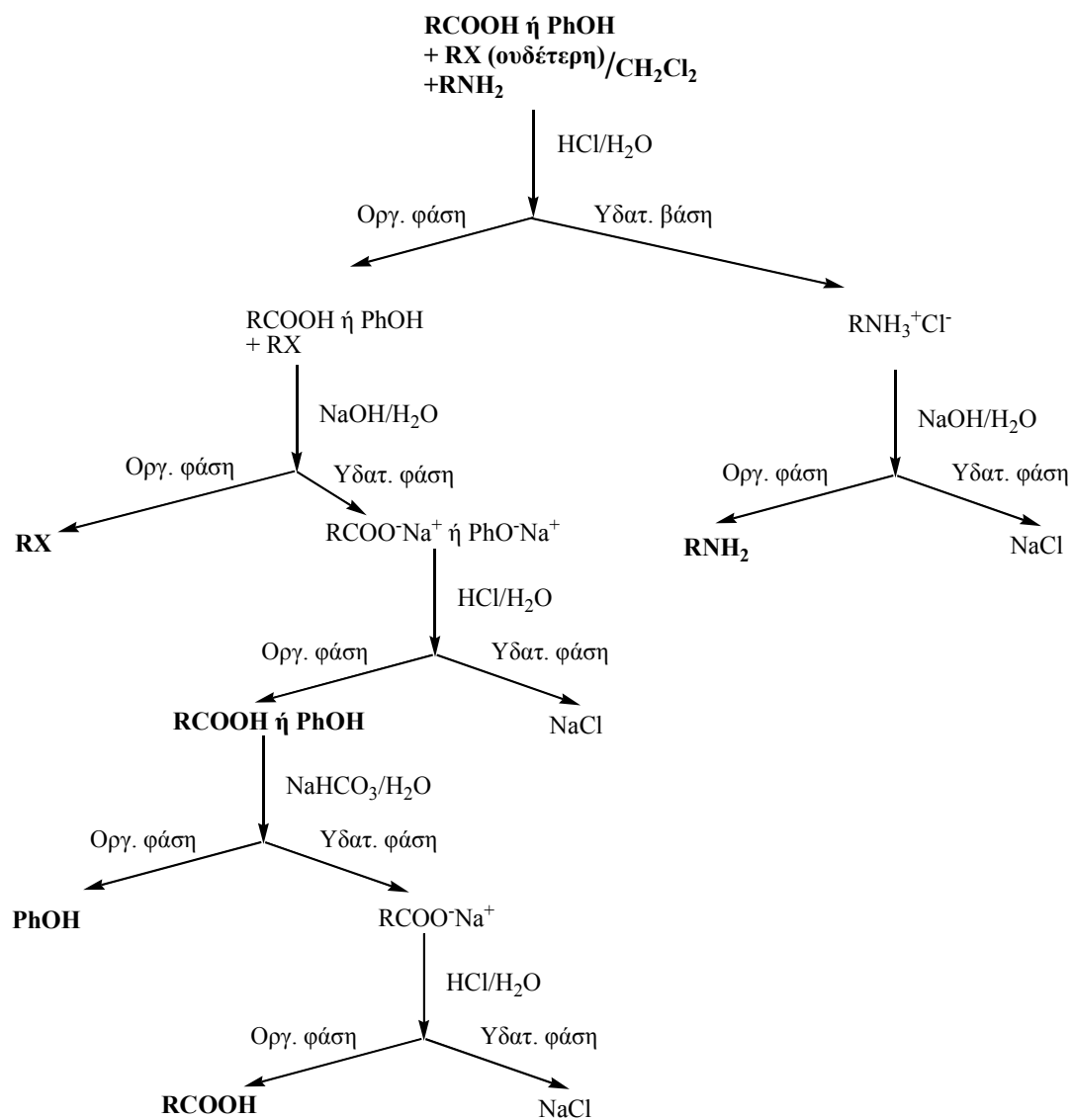
γ) Υδατική φάση NaOH (απομόνωση οργανικού οξέος)

Στην υδατική φάση NaOH που βρίσκεται σε κωνική φιάλη (*), προστίθενται προσεκτικά 40 mL υδατικού διαλύματος 2N HCl υπό ανάδευση. Στη συνέχεια, το μίγμα που προκύπτει μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη και εκχυλίζεται 3 φορές με 10 mL CH₂Cl₂ τη φορά. Οι οργανικές φάσεις ενώνονται και εκπλύνονται (εκχυλίζονται) 3 φορές με αποσταγμένο νερό. Κάθε φορά η υδατική φάση αποχύνεται. Η οργανική φάση ξηραίνεται με Na₂SO₄ (10 min), διηθείται με πτυχωτό ηθμό και μεταφέρεται σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, ζυγίζεται η φιάλη με την οργανική ένωση που παρέμεινε και υπολογίζεται η απόδοση.

Προσοχή, οι φαινόλες (PhOH) είναι πιο ασθενή οξέα από τα καρβοξυλικά οξέα (RCOOH) (εκτός από τις πολύ ενεργοποιημένες φαινόλες). Αντιδρούν με δ. NaOH ή δ. Na₂CO₃, σχηματίζοντας ευδιάλυτα μετά νατρίου άλατα, δεν διαλύονται όμως σε δ. NaHCO₃. Τα καρβοξυλικά οξέα αντιδρούν και με το NaHCO₃ εκλύοντας αέριο CO₂, αντίθετα από τις φαινόλες, αντίδραση που ενίοτε χρησιμοποιείται ως διάκριση μεταξύ τους, αλλά και για το διαχωρισμό ενός τέτοιου μίγματος. Με αξιοποίηση, λοιπόν, αυτής της διαφοράς διαλυτότητας σε δ. NaHCO₃, μπορεί να γίνει διαχωρισμός μίγματος RCOOH και PhOH. (Βλέπε το παρακάτω διάγραμμα, καθώς και το κεφάλαιο των χαρακτηριστικών αντιδράσεων).

Ταυτοποίηση-Αντιδράσεις.

Διάγραμμα διαχωρισμού μίγματος όξινης-βασικής-ουδέτερης ένωσης



ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

Η χρωματογραφία είναι μία τεχνική διαχωρισμού χημικών ουσιών, η οποία βασίζεται στην διαφορετική κατανομή των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ μιας κινητής και μιας στάσιμης ή στατικής φάσης. Η κινητή ή κινούμενη φάση μπορεί να είναι υγρή ή αέρια και η στάσιμη φάση μπορεί να είναι υγρή ή στερεά.

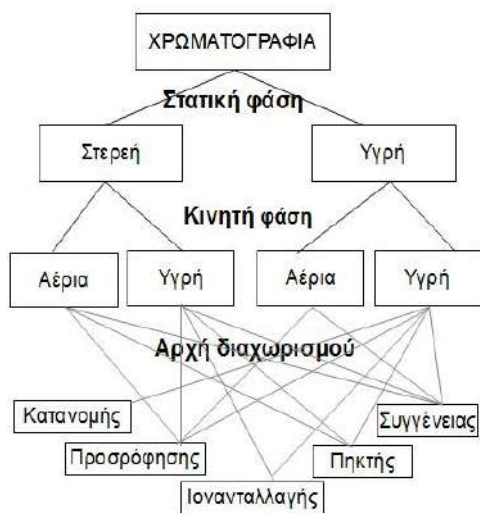
Ανάλογα με τη φύση της κινούμενης φάσεως, η χρωματογραφία χαρακτηρίζεται ως αέριος ή ως υγρή χρωματογραφία.

Ανάλογα με την αρχή στην οποία στηρίζεται ο διαχωρισμός, η χρωματογραφία χαρακτηρίζεται ως κατανομής, προσρόφησης, ιονανταλλαγής κ.ά (βλ. Σχήμα 1).

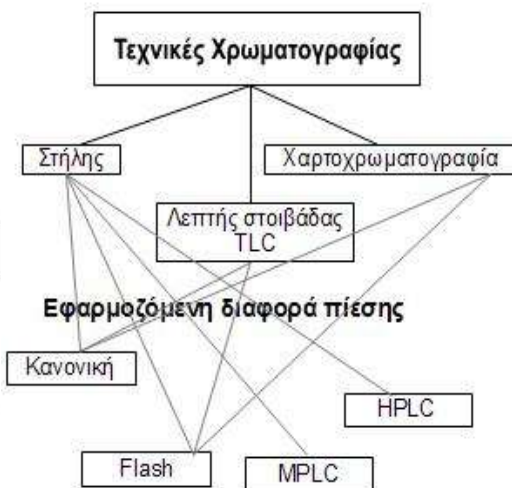
Ανάλογα με την τεχνική συγκράτησης της στάσιμης φάσης, η χρωματογραφία χαρακτηρίζεται ως στήλης, λεπτής στοιβάδας και χαρτοχρωματογραφία (βλ. Σχήμα 2).

Ανάλογα με τη πολικότητα των φάσεων, η χρωματογραφία χαρακτηρίζεται ως κανονικής φάσης, όταν η πολικότητα της στατικής φάσης είναι μεγαλύτερη από την πολικότητα της κινητής φάσης, και ως ανάστροφης φάσης, όταν η πολικότητα της στατικής φάσης είναι μικρότερη από την πολικότητα της κινητής φάσης.

Τέλος, η εφαρμοζόμενη πίεση για την προώθηση του διαλύτη (δηλ. της κινητής φάσης) αποτελεί ένα ακόμη κριτήριο διαχωρισμού της χρωματογραφίας (βλ. Σχήμα 2). Η εφαρμογή αυξημένης πίεσης επιτρέπει τη χρήση στατικής φάσης αποτελούμενης από λεπτόκοκκα υλικά μεγαλύτερης επιφάνειας και, συνεπώς, μεγαλύτερης διαχωριστικής ικανότητας.



Σχήμα 1



Σχήμα 2

Στη χρωματογραφία κατανομής η στάσιμη ή στατική φάση αποτελείται από ένα λεπτό στρώμα υγρού προσροφημένου στην επιφάνεια ενός αδρανούς υλικού. Ο διαχωρισμός στηρίζεται στον διαφορετικό συντελεστή κατανομής των συστατικών ενός δείγματος σε ορισμένο σύστημα διαλυτών.

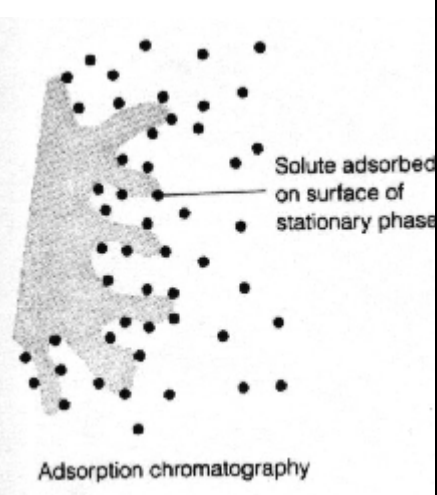
Στη χρωματογραφία προσρόφησης η κινούμενη φάση είναι υγρή και η στάσιμη φάση είναι ένα λεπτόκοκκο στερεό υλικό με προσροφητικές ιδιότητες. Ο διαχωρισμός στηρίζεται στην εκλεκτική προσρόφηση των συστατικών του δείγματος πάνω στην επιφάνεια του στερεού.

Με χρωματογραφία ιονανταλλαγής διαχωρίζεται ένα μίγμα ουσιών διαφορετικής ιοντικής ισχύος. Οι δυνάμεις έλξης μεταξύ των συστατικών του μίγματος και της στερεής φάσης είναι ηλεκτροστατικής φύσεως.

Εκτός από τις χρωματογραφικές μεθόδους κατανομής και προσρόφησης, άλλοι διαχωρισμοί βασίζονται στις διαφορές στο μοριακό μέγεθος, όπως η χρωματογραφία πηκτής (gel permeation chromatography ή gel filtration). Σε αυτή την τεχνική ένα πορώδες υλικό τύπου πηκτής παίζει το ρόλο της στάσιμης φάσης και ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με βάση τη διαφορετική επιβράδυνση των μορίων εξαιτίας της διαφορετικής, λόγω μεγέθους, διάχυσής τους δια μέσου των πόρων του υλικού. Επίσης, η χρωματογραφία συγγένειας, η οποία στηρίζεται στην επιλεκτική αλληλεπίδραση ομάδων της στάσιμης φάσης με ειδικά μόρια της κινητής φάσης.

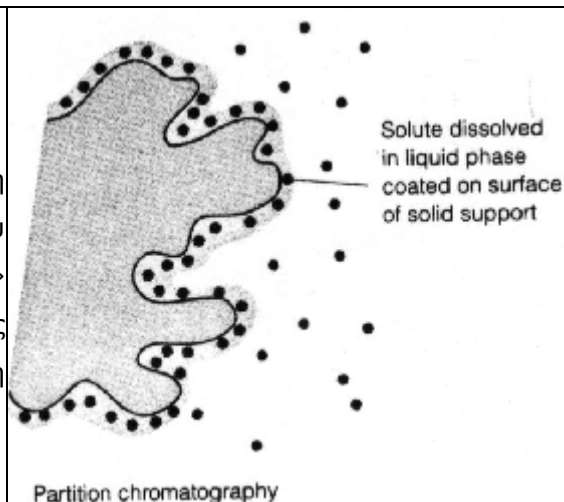
Χρωματογραφικές Τεχνικές

Η αρχή που στηρίζεται κάθε χρωματογραφική τεχνική φαίνεται συνοπτικά στα παρακάτω σχήματα:

<u>Χρωματογραφία προσρόφησης</u>	
Η χρωματογραφία προσρόφησης είναι το συνηθέστερο είδος χρωματογραφίας, κατά την οποία η υγρή ή αέρια κινητή φάση προσροφάται στην επιφάνεια της στατικής στερεάς φάσης. Οι προς διαχωρισμό ενώσεις βρίσκονται σε ένα συνεχή ανταγωνισμό με το διαλύτη για τις ενεργές θέσεις προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια των κόκκων του προσροφητή, δηλ. της στατικής στερεάς φάσης. Όσο πολικότερος είναι ο διαλύτης, τόσο πιο αποτελεσματικά προσροφάται ο ίδιος, εκτοπίζοντας τα μόρια της προσροφημένης ένωσης, με αποτέλεσμα η ένωση να βρίσκεται περισσότερο χρόνο στο διαλύτη και λιγότερο στη στερεά φάση και, έτσι, μετακινείται ταχύτερα παρασυρόμενη από το διαλύτη.	

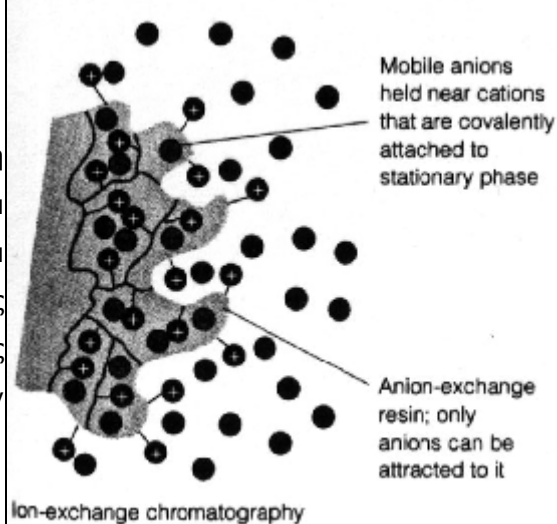
Χρωματογραφία κατανομής

Στο είδος αυτό της χρωματογραφίας η στάσιμη φάση αποτελείται σε ένα λεπτό στρώμα υγρού προσροφημένου πάνω σε ένα στερεό «αδρανές» υπόστρωμα. Οι ουσίες κατανέμονται μεταξύ της κινητής και στατικής υγρής φάσης με βάση τον συντελεστή κατανομής τους (βλ. εκχύλιση).



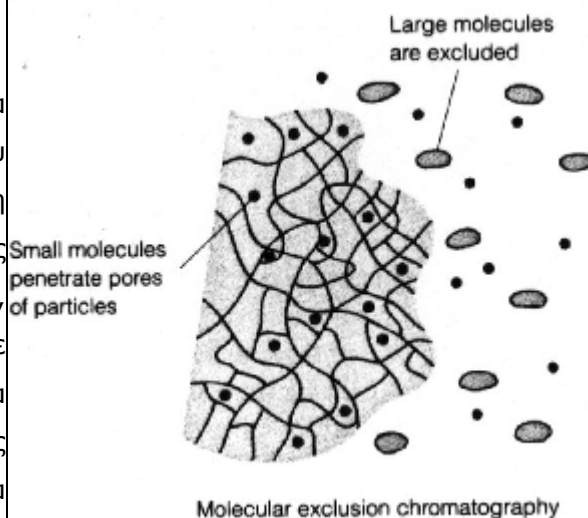
Χρωματογραφία ιονανταλλαγής

Σ' αυτό το είδος χρωματογραφίας, τη στατική φάση αποτελεί μια ρητίνη, η οποία φέρει ομοιοπολικά συνδεδεμένες ανιονικές ή/και κατιονικές ομάδες. Τα αντιθέτου φορτίου ιόντα της κινούμενης φάσης συγκρατούνται στην στατική φάση με ηλεκτροστατικές δυνάμεις περισσότερο ή λιγότερο ισχυρές, που οδηγούν τελικά στο διαχωρισμό.



Χρωματογραφία Πηκτής **(Molecular Exclusion)**

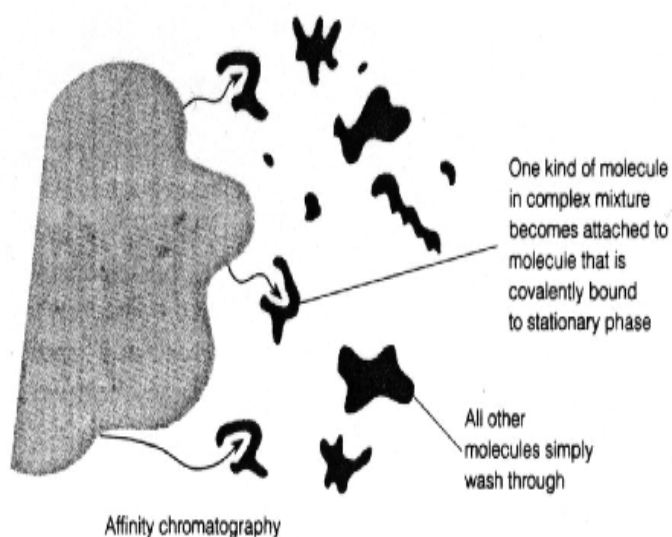
Η χρωματογραφία πηκτής δεν βασίζεται σε ένα μηχανισμό αλληλεπίδρασης του δείγματος μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης. Η υγρή ή η αέριος κινητή φάση διέρχεται διαμέσου ενός πορώδους υλικού που αποτελεί την στατική φάση, της πηκτής, και τα μόρια διαχωρίζονται ανάλογα με το μέγεθός τους. Οι πόροι του υλικού είναι σχετικά μικροί και αποκλείουν τα μεγαλύτερα σε μέγεθος μόρια να εισέλθουν, εν αντιθέσει με τα μικρότερα μόρια που εισέρχονται στους πόρους, οπότε και επιβραδύνεται η μετακίνησή τους (η διαδρομή



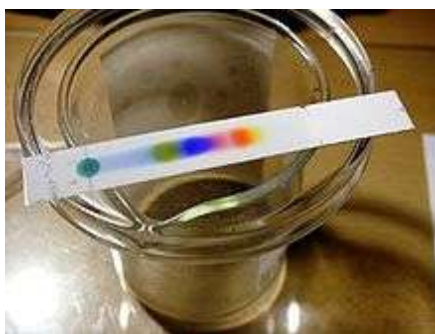
τους). Τα μεγαλύτερου όγκου μόρια διέρχονται μέσω των κόκκων του υλικού της στήλης (ή κολώνας) γρηγορότερα σε σχέση με τα μικρότερα και έτσι διαχωρίζονται. Συνήθως χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό των πολυμερών.

Χρωματογραφία συγγένειας

Αποτελεί ένα ιδιαίτερο τύπο χρωματογραφίας που βασίζεται στην εκλεκτική αλληλεπίδραση μεταξύ συγκεκριμένων μορίων της κινητής φάσης με ομάδες ή μόρια ακινητοποιημένα στη στατική φάση. Π.χ., το ακινητοποιημένο μόριο μπορεί να είναι ένα αντίσωμα μιας πρωτεΐνης. Όταν η κινητή φάση, που περιέχει ένα μίγμα πρωτεϊνών, πλησιάσει το ακινητοποιημένο αντίσωμα, τότε θα αλληλεπιδράσει με αυτό μόνο η συγκεκριμένη πρωτεΐνη και θα δεσμευθεί στη στατική φάση. Αυτή η πρωτεΐνη μπορεί να εκλουστεί αργότερα αλλάζοντας είτε την ιοντική ισχύ του διαλύτη είτε το pH.

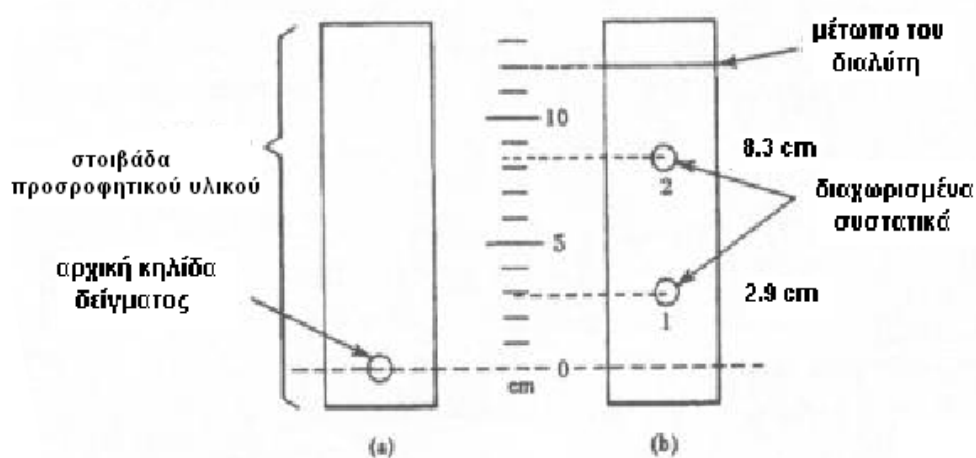
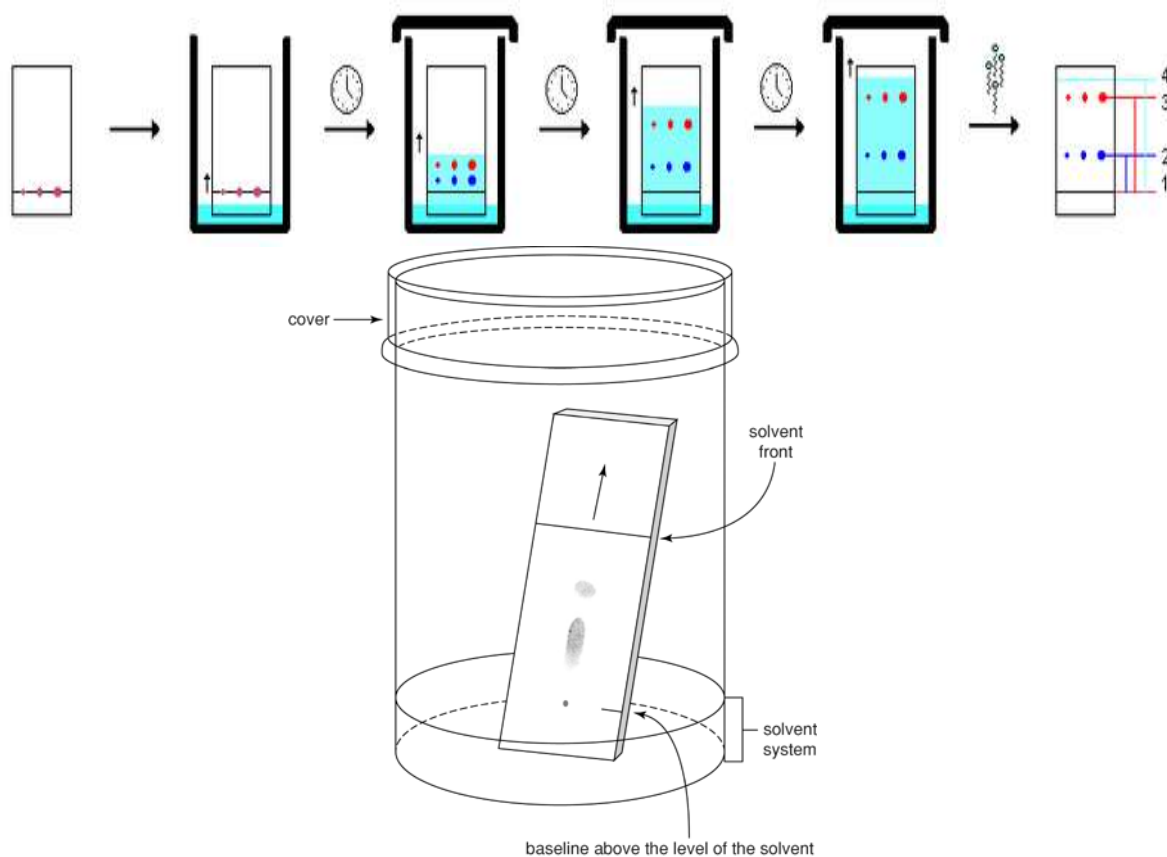


Χρωματογραφία Λεπτής στιβάδος (Thin Layer Chromatography, TLC)



Στην τεχνική αυτή, συνήθως χρησιμοποιούνται λεπτές πλάκες από γυαλί, αλουμίνιο ή πλαστικό, επιστρωμένες με λεπτό, ισοπαχές στρώμα στερεού, τη στάσιμη φάση. Ως υλικά επιστρώσεως (προσροφητές), συνήθως χρησιμοποιούνται διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2 , silica), οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3 , alumina), Celite, κυτταρίνη (cellulose) κ.ά. Τα υλικά αυτά συνήθως περιέχουν μία ουσία φθορισμού (π.χ. ZnS), η οποία διευκολύνει την ανίχνευση των συστατικών του προς ανάλυση μίγματος. Ο ZnS όταν εκτεθεί σε υπεριώδες φως 254 nm (από λυχνία ατμών Hg) εκπέμπει έντονο πράσινο φως φθορισμού. Αυτή η ποιότητα προσροφητών συμβολίζεται με το γράμμα F (F_{254}). Ο προσροφητής συνήθως περιέχει ~15% CaSO_4 (γύψο) για καλύτερη προσκόλληση στα πλακίδια και συμβολίζεται με το γράμμα G. Άλλα υλικά, προτεινόμενα για ειδικές εφαρμογές, είναι πολυαμίδια, κατεργασμένη κυτταρίνη με ιονανταλλακτικές ιδιότητες και ειδικές μορφές πηκτής με ιδιότητες μοριακού κόσκινου (π.χ. Sephadex, Biogel P). Οι πλάκες για τη χρωματογραφία αυτή διατίθενται έτοιμες στο εμπόριο, μπορούν όμως και να επιστρωθούν κατάλληλα με το υλικό.

Η απόθεση κηλίδων του προς ανάλυση δείγματος πάνω στην πλάκα, μετά τη διαλυτοποίησή του σε ελάχιστο διαλύτη, γίνεται με τριχοειδείς σωλήνες, σε σημειωμένη με μολύβι θέση, ~1 cm από τη βάση της πλάκας. Η ποσότητα του δείγματος, ανάλογα με το αν πρόκειται για αναλυτικούς ή παρασκευαστικούς σκοπούς, πρέπει να είναι τόση ώστε να εντοπίζεται, αλλά να μη είναι μεγάλη και έχει ως αποτέλεσμα τον κορεσμό του προσροφητή και απώλεια της διαχωριστικής του ικανότητας. Η ανάπτυξη του χρωματογραφήματος γίνεται με εμβάπτιση της πλάκας μέσα σε ειδικούς θαλάμους, οι οποίοι περιέχουν το κατάλληλο μίγμα διαλυτών, την κινούμενη υγρή φάση, (βλ. Σχήματα 3 και 4, όπου απεικονίζεται η πορεία ανάπτυξης ενός χρωματογραφήματος). Οι χρησιμοποιούμενοι διαλύτες έχουν διαφορετική ικανότητα ο καθένας να συμπαρασύρει κατά την άνοδό του στην πλάκα την κάθε ένωση, ικανότητα που σχετίζεται άμεσα με την πολικότητά του. Όσο πολικότερος είναι ο διαλύτης ή το σύστημα διαλυτών, τόσο υψηλότερα στην πλάκα ανεβαίνει η ένωση, ανάλογα και με τη δική της πολικότητα, συνεπώς χρησιμοποιείται διαλύτης ανάλογης πολικότητας.



$$R_f = \frac{\text{απόσταση διανυθείσα από την ουσία}}{\text{απόσταση διανυθείσα από τον διαλύτη αναπτύξεως}}$$

$$R_f (\text{ουσίας 1}) = \frac{2.9 \text{ cm}}{12 \text{ cm}} = 0.24$$

$$R_f (\text{ουσίας 2}) = \frac{8.3 \text{ cm}}{12 \text{ cm}} = 0.69$$

Ως R_f , συντελεστής επιβράδυνσης, αναφέρεται μία χαρακτηριστική σταθερά για κάθε ουσία που ορίζεται ως εξής:

$$R_f = \frac{\text{απόσταση διανυθείσα από την ουσία}}{\text{απόσταση διανυθείσα από τον διαλύτη αναπτύξεως}}$$

Συνεπώς, για την περίπτωση του χρωματογραφήματος του Σχήματος 5, ισχύει:

$$R_f (\text{της ουσίας 1}) = \frac{\text{απόσταση διανυθείσα από την ουσία 1}}{\text{απόσταση διανυθείσα από τον διαλύτη αναπτύξεως}}$$

$$R_f (\text{της ουσίας 2}) = \frac{\text{απόσταση διανυθείσα από την ουσία 2}}{\text{απόσταση διανυθείσα από τον διαλύτη αναπτύξεως}}$$

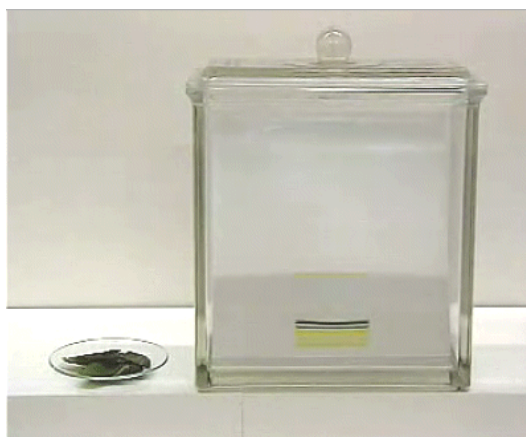
Η ανίχνευση των διαφορετικών κηλίδων των συστατικών του μίγματος μετά το τέλος του χρωματογραφήματος και την εξάτμιση του διαλύτη ανάπτυξης, γίνεται με την εμφάνιση. Οι μεν έγχρωμες ουσίες διακρίνονται από το ίδιο τους το χρώμα, οι δε άχρωμες καθίστανται ορατές, δηλ. εμφανίζονται, χρησιμοποιώντας μία χαρακτηριστική έγχρωμη αντίδραση (μετά από ψεκασμό με κατάλληλο αντιδραστήριο εμφάνισης). Για την περίπτωση ενώσεων που απορροφούν στο υπεριώδες, ο εντοπισμός των κηλίδων γίνεται εύκολα με παρατήρηση της πλάκας στο φως μιας λάμπας υπεριώδους (UV), πράγμα το οποίο συνιστάται να γίνεται πάντα πριν από οποιοδήποτε ψεκασμό.

Οι τιμές R_f , εκτός από τη φύση των ουσιών και τη σύνταξή τους, επηρεάζονται πολύ από τους εξής παράγοντες, οι οποίοι πρέπει να λαμβάνονται πολύ υπόψη, ώστε οι τιμές που μετρώνται να αναπαράγονται.

- α) από το μέγεθος των κόκκων διαφορετικών παρτίδων προσροφητικού υλικού,
- β) τη σύσταση του διαλύτη ανάπτυξης και το βαθμό κορεσμού του θαλάμου με τους ατμούς του διαλύτη,
- γ) τις συνθήκες ενεργοποίησης και αποθήκευσης των πλακών, και
- δ) το πάχος της προσροφητικής στιβάδας.

Χαρτοχρωματογραφία

Η χαρτοχρωματογραφία είναι ένα είδος χρωματογραφίας κατανομής, στην οποία η στάσιμη φάση είναι το νερό, που πάντοτε είναι απορροφημένο από το διηθητικό χαρτί, συγκρατούμενο από τα μόρια της κυτταρίνης του χαρτιού. Παρόλο που ένα συνηθισμένο διηθητικό χαρτί μπορεί να χρησιμοποιηθεί για χαρτοχρωματογραφία, ειδικές ποιότητες χαρτιού είναι διαθέσιμες (π.χ. χαρτί whatman), που εξασφαλίζουν μεγάλο βαθμό ομοιομορφίας. Η κινούμενη φάση είναι ένα μίγμα ενός ή περισσότερων οργανικών διαλυτών και νερού. Για την ανάπτυξη του χρωματογραφήματος ακολουθείται η ανερχόμενη ή κατερχόμενη τεχνική μέσα σε ειδικούς θαλάμους, όπως εικονίζονται στο Σχήμα 6. Η εμφάνιση του χρωματογραφήματος γίνεται όπως και στην χρωματογραφία λεπτής στιβάδας.

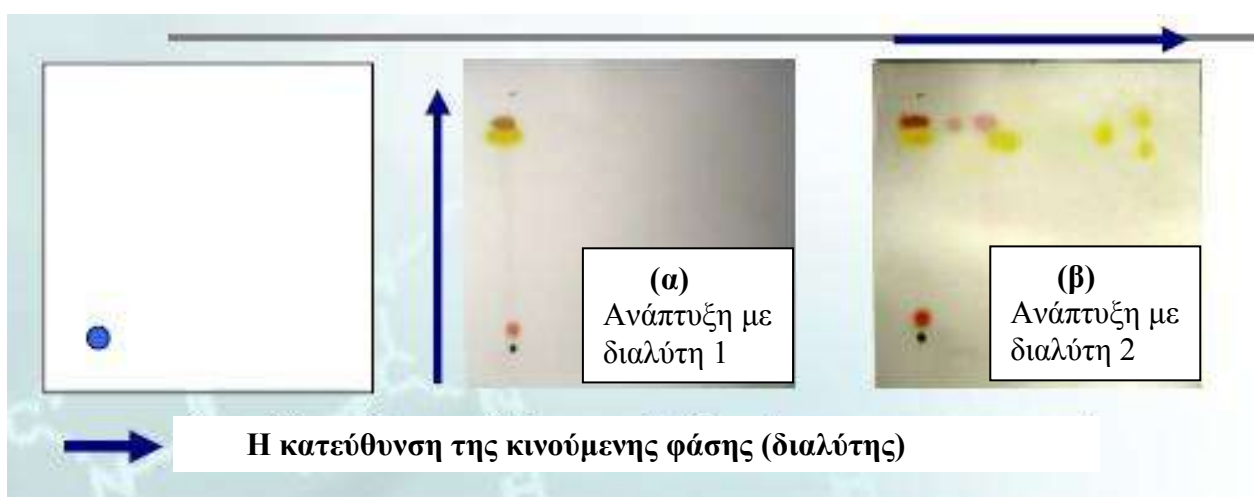


Σχήμα 6. Θάλαμος ανάπτυξης TLC

Χρωματογραφία δύο κατευθύνσεων (δισδιάστατη ανάπτυξη)

Στην περίπτωση που η μελέτη αφορά πολύπλοκα μίγματα, οι τιμές R_f των μεμονωμένων συστατικών μπορεί να είναι τόσο παραπλήσιες, ώστε να μην επιτυγχάνεται ένας καλός διαχωρισμός. Αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με χρωματογραφία δύο κατευθύνσεων με την τεχνική της χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας ή της χαρτοχρωματογραφίας. Τοποθετείται μόνο μία κηλίδα του προς ανάλυση μίγματος σ' ένα από τα κάτω άκρα της χρωματογραφικής πλάκας ή του χαρτιού, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7(α).

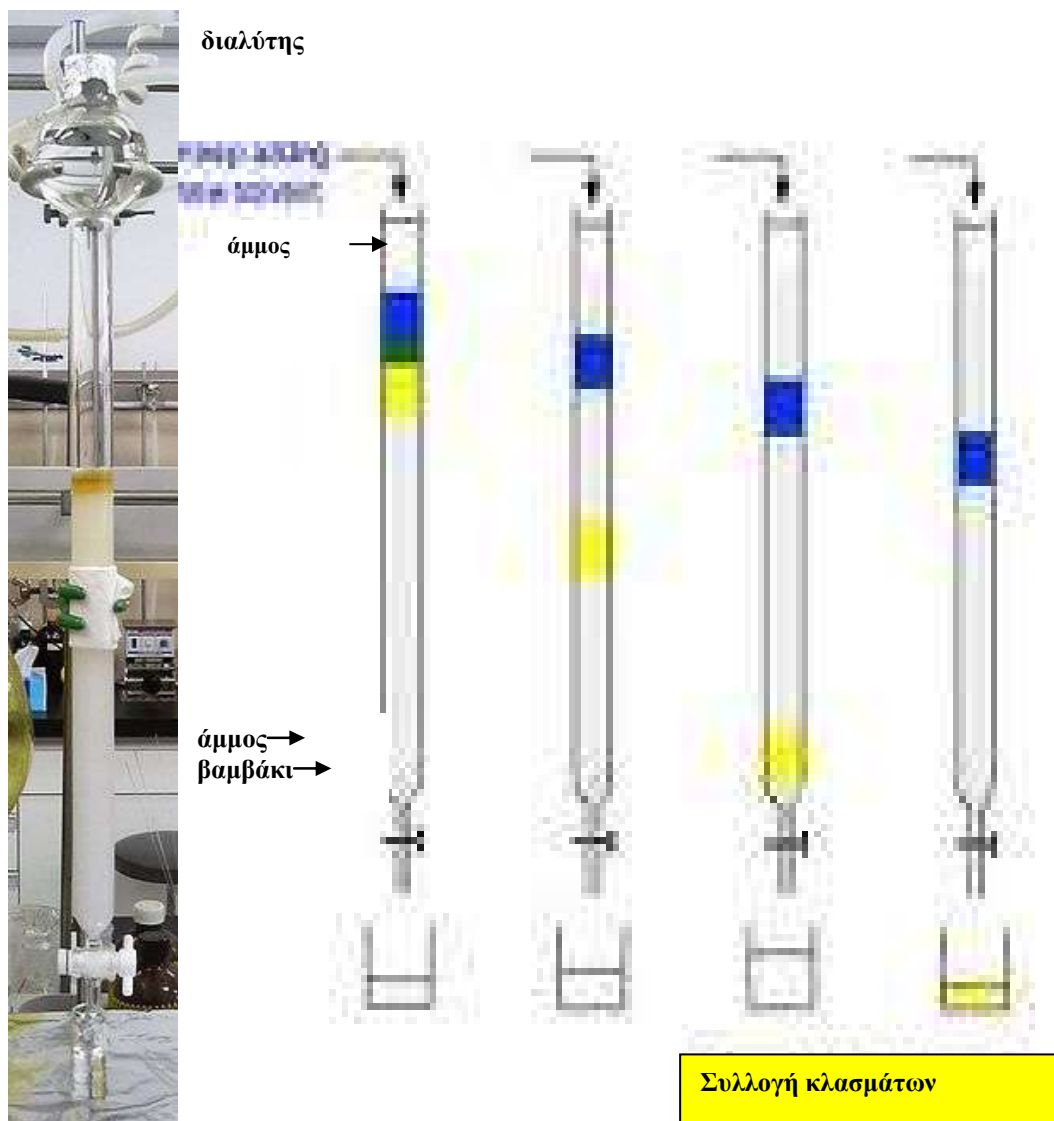
Αφού γίνει η ανάπτυξη του χρωματογραφήματος κατά την μία κατεύθυνση, μετά την εξάτμιση των διαλυτών γίνεται η ανάπτυξη κατά την κάθετη κατεύθυνση (90 μοίρες ως προς την προηγούμενη) με άλλο σύστημα διαλυτών.



Σχήμα 7. Χρωματογραφία δύο διαστάσεων

Χρωματογραφία στήλης

Διαχωρισμοί σε παρασκευαστική κλίμακα επιτυγχάνονται συνήθως με τοποθέτηση της ουσίας σε μια κυλινδρική στήλη γεμάτη με τη στερεή στάσιμη φάση, διαμέσου της οποίας αφήνεται να περάσει η κινούμενη υγρή φάση λόγω βαρύτητας (Column Chromatography, Σχήμα 8), ή με εφαρμογή μιας μικρής πίεσης υπεράνω της στήλης, στη δεξαμενή των διαλυτών (Flash Chromatography, Σχήμα 9).

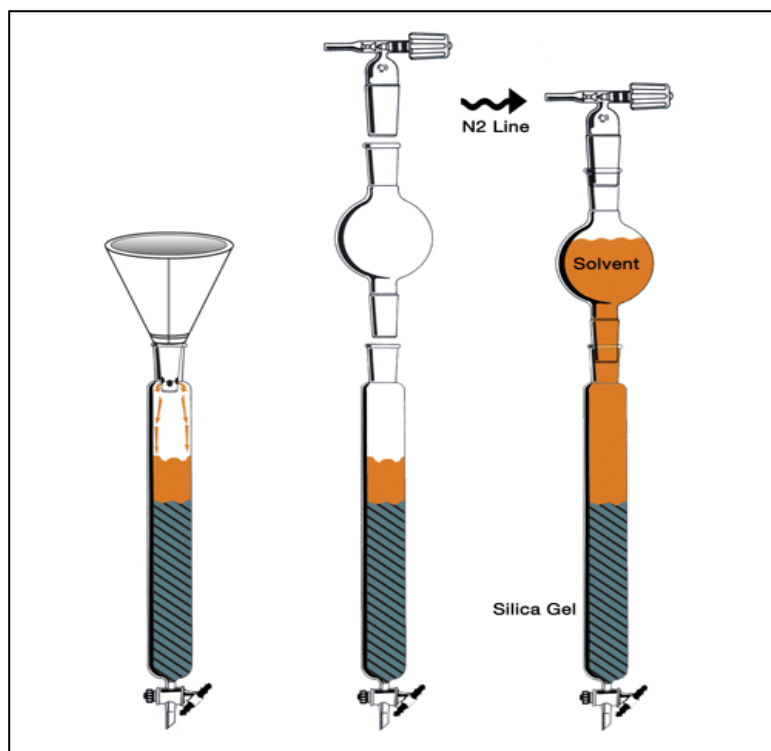


Σχήμα 8. Χρωματογραφία Στήλης

Η ετοιμασία της στήλης, δηλ. το γέμισμα, γίνεται με προσοχή, όσο πιο ομοιόμορφα γίνεται, το δε προσροφητικό υλικό πρέπει γενικά να είναι 25-50 φορές περισσότερο κατά βάρος, σε σχέση με το προς ανάλυση-διαχωρισμό υλικό.

Η χρωματογραφία flash είναι μια παραλλαγή της χρωματογραφίας στήλης, μια σχετικά νεότερη τεχνική που τείνει να περιορίσει την κλασική χρωματογραφία στήλης, λόγω της μεγάλης της ταχύτητας στο διαχωρισμό, απλή, γρήγορη, οικονομική. Παρόλο που η τεχνική αυτή είναι παρόμοια, η μείωση του χρόνου διαχωρισμού βασίζεται στο γεγονός ότι ο

διαλύτης έκλουσης διέρχεται από την στήλη με έντονο ρυθμό ροής, λόγω της εφαρμοζόμενης πίεσης στην κορυφή της στήλης. Πρωτοδημοσιεύτηκε στο περιοδικό Journal of Organic Chemistry το 1978, 43, 2923-5, από τον W. C. Stills του Πανεπιστημίου Columbia, ως εναλλακτική λύση της απλής χρωματογραφίας στήλης, όπου οι χρόνοι διαχωρισμού είναι αρκετά μεγάλοι και ο διαχωρισμός, λόγω του μεγάλου χρόνου παραμονής του δείγματος στη στήλη και τη δημιουργία «ουρών», λιγότερο αποτελεσματικός.

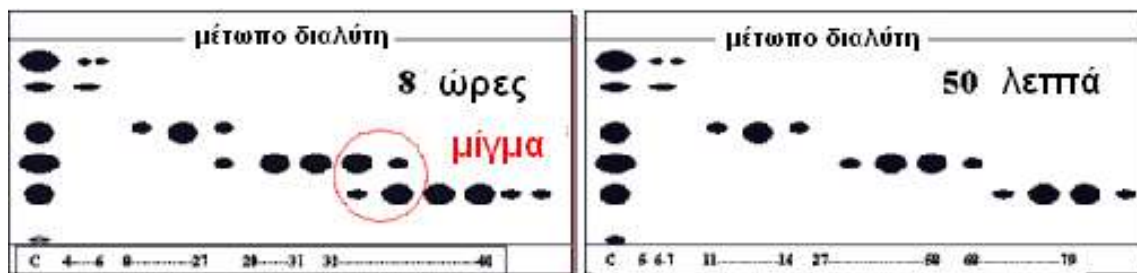


Σχήμα 9. Χρωματογραφία Στήλης-Flash Chromatography

Η χρωματογραφία Flash πραγματοποιείται σε παρόμοιες συσκευές με αυτές της κλασικής χρωματογραφίας. Η μόνη διαφορά εστιάζεται στην κορυφή της στήλης, όπου τοποθετείται ένα πρόσθετο επίθεμα το οποίο ρυθμίζει την πίεση του αερίου (*συνήθως αέρας ή άζωτο*) και κατ' επέκταση την ταχύτητα ροής του διαλύτη. Εκεί που υπάρχει κάποια διαφορά σε σχέση με την χρωματογραφία στήλης είναι το αυξημένο πάχος της στήλης που απαιτείται για την ίδια ποσότητα διαχωρισμού κάποιου μίγματος. Προτιμάται βαμβάκι και άμμος πάνω από την στρόφιγγα ως πάτος, αντί του γυάλινου επιπέδους ηθμού. Η στατική φάση (silica gel) να είναι μικρής σχετικά διαμέτρου $\sim 40\text{-}63\ \mu\text{m}$, ώστε η λεπτόκοκκη και καλά καθορισμένη διαμετρική κατανομή των κόκκων επιτρέπει τον πιο αποδοτικό διαχωρισμό του μίγματος, λόγω της αύξησης της επιφάνειας επαφής ουσίας-προσροφητικού. Όταν χρησιμοποιούνται διαλύτες έκλουσης χαμηλού ιξώδους τότε απαιτείται προσροφητικό υλικό με χαμηλότερο μέγεθος κόκκων. Το μέγεθος της στήλης (ύψος-πάχος) έχει σχέση με την ποσότητα του δείγματος που πρόκειται να διαχωριστεί και τη σχετική ευκολία διαχωρισμού των συστατικών (τις τιμές R_f). Προσοχή: θα πρέπει να τονιστεί η δυνατότητα που έχει η λεπτόκοκκη σίλικα να

διασπαρεί στον αέρα και να εισπνευστεί κατά τη διάρκεια της παρασκευής της στήλης (ή κολώνας), πράγμα πολύ επιβλαβές για τη υγεία. Για το λόγο αυτό πάντα η κατεργασία της σίλικας γίνεται στον απαγωγό με χρήση προστατευτικής μάσκας.

Μπορεί να γίνει μια σύγκριση μεταξύ χρωματογραφίας στήλης και χρωματογραφίας flash για το ίδιο δείγμα διαχωρισμού, όπως στο ενδεικτικό παράδειγμα που αποτυπώνεται στο Σχήμα 10. Αν π.χ. απαιτηθούν 8 ώρες χρησιμοποιώντας απλή χρωματογραφία στήλης, με την τεχνική της χρωματογραφίας flash ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται σε 50 λεπτά και είναι καλύτερος!



Σχήμα 10. Διαχωρισμός με απλή χρωματογραφία στήλης (αριστερά) και φλάς (δεξιά)

Παρασκευαστική Χρωματογραφία

Η παρασκευαστική χρωματογραφία αναπτύχθηκε προκειμένου να επωφεληθεί κανείς από την ταχύτητα που προσφέρει η χρωματογραφία λεπτής στιβάδας και η διαχωριστική ικανότητα της χρωματογραφίας στήλης. Στη μέθοδο αυτή, το δείγμα προς διαχωρισμό τοποθετείται κατά μήκος μιας γραμμής πάνω σε μια μεγάλη πλάκα χρωματογραφίας, στο στερεό προσροφητικό υλικό της και ακολούθως γίνεται η ανάπτυξη. Ως διαλύτης ανάπτυξης χρησιμοποιείται εκείνος που δίνει τον καλύτερο διαχωρισμό στην αντίστοιχη χρωματογραφία λεπτής στιβάδας. Η πορεία της ανάπτυξης παρακολουθείται εύκολα με μία λάμπα υπεριώδους (για ουσίες που φθορίζουν). Μετά το τέλος της ανάπτυξης, τα συστατικά απομονώνονται με εκχύλιση των διαχωρισμένων ζωνών (των διαφορετικών ουσιών και του προσροφητικού υλικού) με τον κατάλληλο διαλύτη.

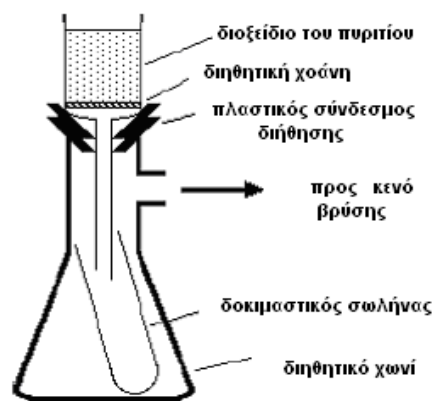
Χρωματογραφία κατανομής σε στήλη

Όπως ήδη αναφέρθηκε, στην τεχνική της χαρτοχρωματογραφίας ο διαχωρισμός των συστατικών ενός μίγματος με την υγρή χρωματογραφία κατανομής εξαρτάται από τους διαφορετικούς συντελεστές κατανομής που έχει κάθε συστατικό μεταξύ των δύο διαλυτών. Το περισσότερο πολικό σύστημα διαλυτών παρακρατείται ως ένα στάσιμο λεπτό στρώμα σε κατάλληλο υποστηρικτικό υλικό και το λιγότερο πολικό σύστημα δρα ως κινούμενη υγρή φάση. Στη χρωματογραφία κατανομής αντιστρόφου φάσεως (Reserved phase partition chromatography) ο περισσότερο πολικός διαλύτης δρα ως στάσιμη φάση και ο λιγότερο πολικός ως κινούμενη φάση. Σ' αυτή τη περίπτωση το υλικό που χρησιμεύει ως υποστήριγμα κατεργάζεται με διχλωροδιμεθυλοπυρίτιο, που αντιδρά με τις υδροξυλομάδες της επιφάνειας

του υποστηρίγματος, οπότε μειώνεται έτσι η ικανότητά του να συγκρατεί νερό. Τα πιο συνηθισμένα υλικά υποστηρίγματα είναι το silica gel, ο σελίτης (celite) ή κυτταρίνη (cellulose). Η στάσιμη φάση είναι συχνά νερό ή υδατικά ρυθμιστικά διαλύματα, αραιό θειικό ή υδροχλωρικό οξύ, ή μεθανόλη. Η κινούμενη φάση δυνατόν να είναι μίγματα βουτανόλης-χλωροφορμίου, βουτανόλης-βενζολίου, τετραχλωράνθρακα-οξεικού αιθυλεστέρα, κ.ά. Παραδείγματα συστημάτων διαλυτών στην τεχνική της αντιστροφής φάσεως είναι το οκτάνιο (κινούμενη φάση)-60% υδατική μεθανόλη (στάσιμη φάση), επίσης τολουόλιο-φορμαμίδιο. Οι δύο υγρές φάσεις αναδεύονται σε μία διαχωριστική χοάνη, διαχωρίζεται η φάση που θα χρησιμοποιηθεί ως στάσιμη, μέσα στην οποία φέρεται το υλικό που θα χρησιμοποιηθεί ως υποστήριγμα και γεμίζεται μία γυάλινη στήλη με αυτό το μίγμα όσο γίνεται πιο ομοιόμορφα. Οι εφαρμογές της χρωματογραφίας κατανομής με στήλη είναι πολλές, ιδιαίτερα στο διαχωρισμό ομολόγων με δραστικές ομάδες, τα οποία δεν θα μπορούσαν να διαχωριστούν με χρωματογραφία προσροφήσεως. Έτσι έχει επιτευχθεί ο διαχωρισμός αλκοολών, λιπαρών οξέων, φαινολών, πρωτεϊνών, πουρινών, στεροειδών και λιπιδίων.

Χρωματογραφία “ξηρής” στήλης

Στη χρωματογραφία ξηρής στήλης (*dry-column chromatography*), το στερεό προσροφητικό υλικό (σίλικά) αποχύνεται σε μία ξηρή γυάλινη στήλη- ένα διηθητικό χωνί με πάτο από πορώδες γυαλί, όσο γίνεται πιο ομοιόμορφα. Το προς διαχωρισμό μίγμα προσροφάται σε μία άλλη ποσότητα προσροφητικού υλικού (σίλικά), αφού διαλυθεί σε μια μικρή ποσότητα του διαλύτη έκλουσης, προστεθεί λίγη σίλικά και συμπυκνωθεί μέχρι ξηρού, και προστίθεται στην κορυφή της στήλης. Ο διαλύτης έκλουσης αφήνεται τότε να κατέβει από την κορυφή της στήλης μέχρι να φθάσει στο κάτω μέρος της στήλης (εφαρμόζοντας λίγο κενό). Η έκλουση του διαλύτη και ο διαχωρισμός γίνεται με την χρησιμοποίηση του κενού της βρύσης, σαν μια συσκευή διήθησης κενού. Μετά από κάθε έκλουση, σε αντίθεση με την συμβατική στήλη χρωματογραφίας, ο διαλύτης απομακρύνεται πλήρως. Ακολουθούν διαδοχικές εκλούσεις. Συγκεντρώνονται τα κλάσματα και ελέγχονται με TLC. Ακολουθεί έλεγχος, συλλογή των επιθυμητών κλασμάτων και απομάκρυνση του διαλύτη. Είναι μια παραλλαγή της χρωματογραφίας στήλης, δεδομένου ότι και στην προκειμένη περίπτωση «πακετάρεται» μια στήλη με ξηρό προσροφητικό υλικό και όχι αιώρημα και, όπως φαίνεται στο Σχήμα 11, είναι μια πολύ εύχρηστη τεχνική.



Σχήμα 11. Χρωματογραφία Ξηρής Στήλης

Ποσότητες και χαρακτηριστικά στήλης

διάμετρος στήλης	Ισότητα σίλικας	Ισότητα είγματος	Διαλύτης έκλουσης
10/40 mm	15 g	5-500 mg	10-15 mL
10/50 mm	30 g	0.5-3 g	15-30 mL
10/55 mm	100 g	3-15 g	20-50 mL

Γενικές Παρατηρήσεις

Η επιλογή του κατάλληλου υλικού που χρησιμοποιείται για γέμισμα της στήλης εξαρτάται από το είδος της χρωματογραφικής μεθόδου που θα εφαρμοστεί στο συγκεκριμένο διαχωρισμό, π.χ. στη χρωματογραφία προσρόφησης, ιονανταλλαγής ή πηκτής. Η χρωματογραφία προσρόφησης εφαρμόζεται πολύ στην παρασκευαστική Οργανική Χημεία, όπου συνήθως απαιτείται ο καθαρισμός των αρχικών ουσιών και πολύ περισσότερο των προϊόντων της αντιδράσεως. Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός με ιονανταλλακτικές ρητίνες είναι μία χρήσιμη αναλυτική και παρασκευαστική τεχνική για τον διαχωρισμό μιγμάτων όξινων και βασικών (π.χ. αμινοξέων, αμινοφαινολών κ.ά.), καθώς και για την απομόνωση ουδέτερων οργανικών ενώσεων από υδατικά διαλύματα που περιέχουν κατιοντικές ή ανιοντικές ουσίες. Η χρωματογραφία πηκτής είναι μία πολύτιμη χρωματογραφική τεχνική για την ποσοτική ανάλυση μιγμάτων φυσικών προϊόντων μεγάλου μοριακού βάρους (π.χ. πρωτεΐνες, πεπτίδια, ένζυμα, ορμόνες, νουκλεϊκά οξέα κ.ά.).

Στη χρωματογραφία προσρόφησης, τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα υλικά είναι η σίλικα (SiO_2) και η αλουμίνα (Al_2O_3). Η αλουμίνα, όταν είναι άνυδρη, είναι πιο δραστική από τη σίλικα και χρησιμοποιείται για διαχωρισμό λιγότερο πολικών ενώσεων, όπως RX , RCOR , κ.ά. Για το διαχωρισμό πιο πολικών ενώσεων, όπως ROH , RCOOH , RNH_2 κ.ά., χρησιμοποιείται σίλικα, που είναι λιγότερο δραστικός προσροφητής. Πολύ πολικές ενώσεις σε αλουμίνα δεν μετακινούνται, μη πολικές ενώσεις σε σίλικα βρίσκονται στο μέτωπο του διαλύτη: αυτές οι

συμπεριφορές τροποποιούνται με τη χρήση των πολικών ή μη πολικών διαλυτών. Η αλουμίνα υπάρχει σε 3 μορφές, τη βασική ($\text{pH} = 10$), την ουδέτερη ($\text{pH} = 7$) και την όξινη μορφή ($\text{pH} = 4$). Σε κάθε περίπτωση πρέπει να γνωρίζει κανείς το είδος της αλουμίνας που θα χρησιμοποιηθεί προκειμένου να αποφευχθούν πιθανές ανεπιθύμητες αντιδράσεις.

(Η βασική αλουμίνα είναι δυνατόν να οδηγήσει σε υδρόλυση εστέρων, η όξινη σε αφυδάτωση των αλκοολών, ιδιαίτερα τριτοταγών αλκοολών, ή να προκαλέσει ισομερισμό διπλών δεσμών, οπότε σε ειδικές περιπτώσεις συνιστάται η ουδέτερη αλουμίνα).

Άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται στη χρωματογραφία προσροφήσεως είναι τα: MgO , MgCO_3 , CaCO_3 , Ca(OH)_2 , CaSO_4 , λακτόζη, άμυλο, κυτταρίνη κ.ά.

Η προσροφητική ισχύς εξαρτάται από το προσροφητικό υλικό αλλά και από την πολικότητα της προσροφημένης ένωσης, είναι δε αντίστροφη της ευκολίας έκλουσής της.

Η ευκολία έκλουσης των ακόλουθων κατηγοριών οργανικών ενώσεων έχει ως εξής:

Κεκορεσμένοι υδρογονάνθρακες > αλκένια, αλκίνια, αρωματικοί υδρογονάνθρακες > εστέρες, αλδεΐδες και κετόνες > αμίνες, αλκοόλες, θειόλες > φαινόλες, καρβοξυλικά οξέα.

Η φύση της κινητής φάσης είναι επίσης μεγάλης σπουδαιότητας για κάθε χρωματογραφικό πείραμα. Ο διαλύτης, όπως προαναφέρθηκε, μπορεί να προσροφηθεί πάνω στο στερεό, με συνέπεια να παρατηρείται ένα ανταγωνισμός μεταξύ διαλυτών και συστατικών του προς ανάλυση μίγματος ως προς την προσροφητικότητά τους στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Εάν ο διαλύτης που χρησιμοποιείται στην έκλυση είναι περισσότερο πολικός και προσροφάται ισχυρότερα από ότι τα συστατικά του μίγματος, αυτά τα συστατικά θα παρασύρονται τελείως στην κινούμενη φάση και ο διαχωρισμός δεν θα είναι ικανοποιητικός. Για έναν αποτελεσματικό διαχωρισμό, ο διαλύτης ανάπτυξης ή έκλυσης πρέπει να είναι λιγότερο πολικός από τα συστατικά του μίγματος. Επιπλέον, τα συστατικά του μίγματος πρέπει να είναι αρκετά διαλυτά στον διαλύτη έκλυσης, διότι σε αντίθετη περίπτωση θα παραμείνουν μόνιμα προσροφημένα στη στάσιμη φάση της στήλης. Οι ίδιοι διαλύτες που χρησιμοποιούνται στην χρωματογραφία λεπτής στιβάδας χρησιμοποιούνται και στην χρωματογραφία στήλης.

Όσο πιο πολικοί διαλύτες χρησιμοποιούνται, τόσο γρηγορότερα εκλούνται τα συστατικά ενός μίγματος. Οι μη πολικές ουσίες δεν διαχωρίζονται με ένα πολικό διαλύτη, όπως, επίσης, πολικές ουσίες δεν διαχωρίζονται με έναν μη πολικό διαλύτη. Για να ξεπερασθεί αυτό το πρόβλημα και να διαχωριστούν τόσο οι πολικές όσο και οι μη πολικές ουσίες σε ένα μίγμα, γίνεται σταδιακή αύξηση του ποσοστού του περισσότερο πολικού διαλύτη σε ένα μίγμα δύο διαλυτών.

Ο παρακάτω πίνακας κατατάσσει μερικούς κοινούς διαλύτες ανάπτυξης κατά σειρά πολικότητας (ελουοτροπική σειρά ή σειρά έκλυσης).