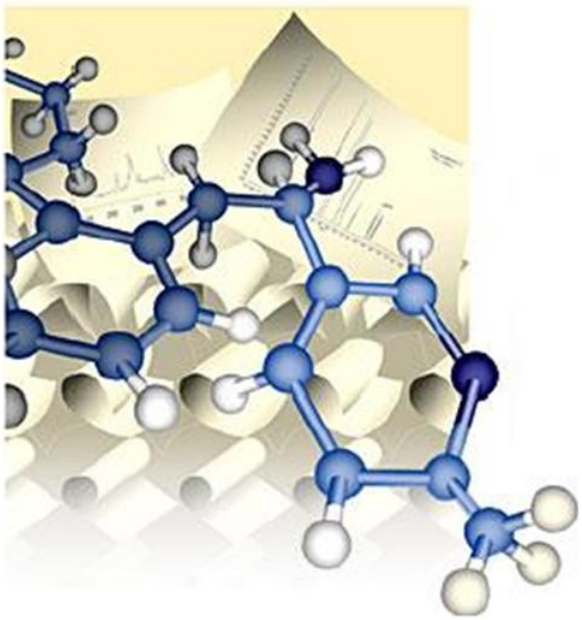
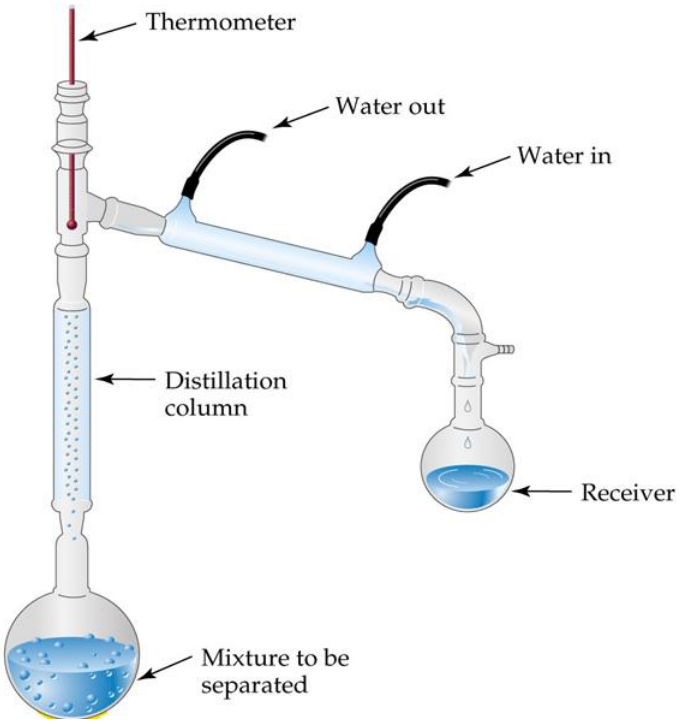
Πανεπιστήμιο Κρήτης - Τμήμα Χημείας

Εργαστηριακές Ασκήσεις Οργανικής Χημείας Ι





Αγ. Π. Καταχανάκης, Α. Ν. Κουβαράκης, Δ. Καλαϊτζάκης

2026

Βιβλιογραφία

Ελληνόγλωσση

- Ν.Ε. Αλεξάνδρου – Α.Γ. Βάρβογλη – Φ.Μ. Χατζημιχαλάκη "Εργαστηριακός Οδηγός : Τεχνική – Οργανικές Συνθέσεις", 1986
- Σμόνου "Εργαστηριακές Ασκήσεις Οργανικής Χημείας", 1990.
- Γ.Β. Ηλιόπουλου "Εργαστηριακές Ασκήσεις Οργανικής Χημείας", 1985.
- Γ. Κατσούρα "Σημειώσεις Εργαστηρίου Ποιοτικού Ελέγχου Κρασιών Ι".
- Θ.Π. Χατζηιωάννου "Εργαστηριακές Ασκήσεις Ποιοτικής Αναλυτικής Χημείας", 1980.
- Σημειώσεις Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας του Χημικού Τμήματος Πανεπιστημίου Αθηνών.
- Γ. Καλκάνης – Ι. Χατήρης "Σημειώσεις Οργανικής Χημείας".
- Εργαστηριακές Ασκήσεις Οργανικής Χημείας, Α. Καταχανάκης και Γ. Καλκάνης, ΤΕΙ Αθήνας 1988
- Γ. Καλκάνης – Α. Καταχανάκης – Ι. Χατήρης "Εργαστηριακές Ασκήσεις Οργανικής Χημείας".
- Ευαγγελία Φουκαράκη "Εργαστηριακές Ασκήσεις Οργανικής Χημείας", Ε.ΠΕ.Α.Ε.Κ «Απομόνωση και Σύνθεση Προϊόντων με Βιολογική Δραστηριότητα» 1999
- Μανόλης Στρατάκης, *Εργαστηριακές Ασκήσεις*, Τμήματος Χημείας Πανεπιστήμιο Κύπρου, 1998

Ξενόγλωσση

- J. R. Mohrig, D. G. Alberg, G. E. Hofmeister, P. F. Schatz, C. N. "Hammond, Laboratory Techniques in
- Organic Chemistry - Supporting Inquiry-Driven Experiments", 4th Ed. 2014
- Dana W. Mayo, Ronald M. Pike, David C. Forbes, "MICROSCALE ORGANIC LABORATORY with Multistep and Multiscale Syntheses" 6th Ed.
- Kenneth L. Williamson, Katherine M. Masters, "Macroscale and Microscale Organic Experiments", 6th Ed.
- "Green Organic Chemistry in Lecture and Laboratory", Edited by Andrew P. Dicks, CRC Press Taylor & Francis Group
- JAMES W. ZUBRICK, "THE ORGANIC CHEM LAB SURVIVAL MANUAL A Student's Guide to Techniques", 9th Ed.
- Dmitry V. Liskin, Penny Chaloner, "Advanced Organic Synthesis: A Laboratory Manual", 2016
- Joaquín Isac-García, José A. Dobado, Francisco G. Calvo-Flores, Henar Martínez-García, "Experimental
- Laboratory Manual Organic Chemistry", 2016
- Wilfred L. F. Armarego, Christina Li Lin Chai, "Purification of Laboratory Chemicals", 7th Ed.
- Elsa Lundanes, Leon Reubsaet, Tyge Greibrokk, "Chromatography-Basic Principles, Sample Preparations and Related Methods", 2014

- Lutz F. Tietze, Theophil Eicher, Ulf Diederichsen, Andreas Speicher, and Nina Schützenmeister, "Reactions and Syntheses In the Organic Chemistry Laboratory"
- Raymond Chang, "C H E M I S T R Y", 10th Ed.
- PETER ATKINS, LORETTA JONES, "CHEMICAL PRINCIPLES-The Quest for Insight", 4th Ed.
- Darrell D. Ebbing, Steven D. Gammon, "General Chemistry", 9th Ed.
- Nivaldo J. Tro, " CHEMISTRY, structure and properties" 2nd ed. 2018
- Raymond Chang, Kenneth A. Goldsby, "Chemistry" 12th Ed.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ……..…….....…….**5**

ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ…….…….….**5**

ΠΕΙΡΑΜΑ 1.

Προσδιορισμός Σημείου τήξης και Σημείου βρασμού οργανικών ενώσεων……..……..…….…....**9**

ΠΕΙΡΑΜΑ 2.

Απόσταξη-Προσδιορισμός αλκοολικών βαθμών σε κρασί……**19**

ΠΕΙΡΑΜΑ 3.

Καθαρισμός στερεών - ανακρυστάλλωση…….……..……..…….…....**30**

ΠΕΙΡΑΜΑ 4.

Εκχύλιση οργανικών οξέων από υδατικό τους διάλυμα……**37**

ΠΕΙΡΑΜΑ 5.

Ξηραντικά - καθαρισμός διαιθυλαιθέρα……..……..…….…....**44**

ΠΕΙΡΑΜΑ 6.

Διαλυτότητα οργανικών ενώσεων σε ανόργανα αντιδραστήρια κα τον αιθέρα……**49**

ΠΕΙΡΑΜΑ 7.

Διαχωρισμός - καθαρισμός μίγματος βενζοϊκού οξέος - τριφαινυλομεθανόλης……..…….…....**55**

ΠΕΙΡΑΜΑ 8.

Απομόνωση ευγενόλης από γαρύφαλο……...……**64**

ΠΕΙΡΑΜΑ 9.

Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (Thin Layer Chromatography, T.L.C……..……**69**

ΠΕΙΡΑΜΑ 10.

Χρωματογραφία στήλης (Column chromatography)……..……..…….…....**75**

ΠΕΙΡΑΜΑ 11.

Απομόνωση καφεΐνης από τσάι ……..……..……..…….…....**81**

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο εργαστηριακός αυτός οδηγός έχει σχεδιαστεί για να εισάγει τον φοιτητή σε βασικές εργαστηριακές τεχνικές των μεθόδων διαχωρισμού, ταυτοποίησης και οργανικής σύνθεσης. Καλύπτεται η εκμάθηση των βασικών μεθόδων όπως απόσταξη, εκχύλιση, διαλυτότητα, ανακρυστάλλωση, εξάχνωση, χρωματογραφία λεπτής στιβάδος και στήλης καθώς και φυσικές σταθερές, όπως η μέτρηση του σημείου τήξης και σημείου βρασμού. Ακόμα, οι φοιτητές θα εξασκηθούν σε πειράματα που θα συνδιάζουν τα παραπάνω. Επίσης θα πραγματοποιήσουν πειράματα που αναφέρονται στον όξινο και βασικό χαρακτήρα των οργανικών ενώσεων ή/και σε αντιδράσεις διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων.

ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

Υγρά καύσιμα όπως πετρελαϊκός αιθέρας, αιθέρας, ακετόνη, αιθανόλη, βενζίνη, τολουόλιο, ξυλόλιο κ.λ.π. δεν πρέπει να βρίσκονται κοντά μας όταν υπάρχει γυμνή φλόγα ή εστία θέρμανσης. Υπάρχει κίνδυνος πυρκαγιάς.

Μείγματα εκρηκτικά : Πριν ενεργοποιηθούν εστίες θέρμανσης πρέπει να βεβαιωθούμε ότι αέρας του εργαστηρίου δεν μυρίζει πετρελαϊκό αιθέρα, αιθέρα, βενζόλιο, ξυλόλιο, υγραέριο ή φωταέριο, διότι είναι δυνατόν οι ατμοί των ουσιών αυτών να έχουν δημιουργήσει με τον αέρα εκρηκτικά μείγματα. Γενικά ο χώρος του εργαστηρίου πρέπει πάντοτε να αερίζεται σχολαστικά πριν από κάθε εργασία σε αυτό.

Διαβρωτικά υγρά, τοξικά αντιδραστήρια : Τα περισσότερα αντιδραστήρια στο εργαστήριο είναι τοξικά. Απαιτείται μεγάλη προσοχή κατά τον χειρισμό τους. Η πρώτη φροντίδα είναι να διαβάσουμε την ετικέτα της φιάλης του αντιδραστηρίου όπου αναγράφεται τι ακριβώς είναι και πόσο τοξικό είναι. Πιάνουμε τις φιάλες με προσοχή. Δεν ακουμπάμε στο επάνω μέρος τους που έχει στερεό υλικό από προηγούμενη χρήση. Προσέχουμε προκειμένου για υγρά να μην στάξουν σταγόνες στο εξωτερικό μέρος της φιάλης. Δεν μυρίζουμε τα αντιδραστήρια, είναι επικίνδυνο.

Οι ηλεκτρικές συσκευές πρέπει να διατηρούνται στεγνές. Από υγρές συσκευές μπορεί να ξεκινήσει ένα βραχυκύκλωμα και να μεταδώσει τη φωτιά στα γύρω εύφλεκτα υλικά.

Πρέπει να χειριζόμαστε με μεγάλη προσοχή τα **γυάλινα όργανα**. Αν χρειαστεί να εφαρμοστεί κάποια πίεση στο στήσιμο κάποιας γυάλινης συσκευής πρέπει να έχουμε προφυλαγμένα τα χέρια μας με ένα κομμάτι ύφασμα. Δεν χρησιμοποιούμε ραγισμένα σκεύη. Δεν χρησιμοποιούμε σκεύη με κοφτερή άκρη, τα στρογγυλεύουμε στην φλόγα.

Πυροσβεστήρες : Χρησιμοποιούνται πυροσβεστήρες αφρού. Λειτουργούν με ανάμειξη διαλύματος σόδας και διαλύματος H_2SO_4 και παράγεται CO_2. Στην περίπτωση βραχυκυκλώματος που δεν μπορούμε να διακόψουμε το ρεύμα χρησιμοποιούμε πυροσβεστήρες CCl_4. Σε μεγάλη όμως θερμοκρασία εκλύονται δηλητηριώδη αέρια. Απαιτείται αερισμός του χώρου.

Σιφώνια : Πρέπει να δίδεται μεγάλη προσοχή στην χρησιμοποίηση των σιφωνίων. Το κάτω άκρο του σιφωνίου να μένει κάτω από την επιφάνεια του υγρού για να αποφύγουμε την αναρρόφηση. Επίσης δεν χρησιμοποιούνται παρά μόνο με πουάρ.

Στο εργαστήριο δεν θερμαίνουμε ποτέ με γυμνή φλόγα!!! Υγρά που αναφλέγονται εύκολα, όπως π.χ. διαιθυλαιθέρας, αλκοόλες, διθειάνθρακας, πετρελαϊκός αιθέρας, ακετόνη, 1,4-διεξάνιο χρησιμοποιούμε για την θέρμανση τους υδρόλουτρο ή ελαιόλουτρο.

Πάντοτε εργαζόμαστε στον απαγωγό εάν χρησιμοποιούμε τοξικές ή δηλητηριώδεις ή ερεθιστικές ενώσεις όπως βρώμιο, υδροβρώμιο, υδροκυάνιο, χλώριο, ατμούς νιτρώδους και νιτρικού οξέος, θειονυλοχλωρίδιο, ακυλαλογονίδια, αλκυλαλογονίδια κ.α.

Ποτέ δεν πωματίζουμε δοχεία ή συσκευές που πρόκειται να θερμάνουμε ή δοχεία στα οποία γίνεται αντίδραση και παράγονται ατμοί ή οποιοδήποτε αέριο.

Αποφεύγουμε ή κάνουμε με πολύ προσοχή εκχυλίσεις θερμών διαλυμάτων.

Στις περιπτώσεις που εργαζόμαστε με τοξικές ή αλλεργικές ενώσεις είναι απαραίτητα τα προστατευτικά γάντια π.χ. άλατα του Cr^{6+}, κυανιούχα άλατα, οργανομεταλλικές ενώσεις βαρέων μετάλλων (Pb, Hg) κ.α.

ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΣΑ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΑ ΔΙΑΦΟΡΑ ΑΤΥΧΗΜΑΤΑ

Κάθε εργαστήριο Οργανικής Χημείας πρέπει να είναι εφοδιασμένο με τα παρακάτω :

Πυροσβεστήρες σκόνης και διοξειδίου του άνθρακα.

Ειδική αντιπυρική κουβέρτα.

Ντους νερού κοντά στις πόρτες εξόδου.

Ειδική βρύση για το πλύσιμο των ματιών.

Σε ειδική θέση να υπάρχουν τα παρακάτω διαλύματα : ανθρακικό νάτριο 1% w/v, κορεσμένο διάλυμα όξινου ανθρακικού νατρίου, γλυκερίνη, πετρελαϊκός αιθέρας, οινόπνευμα 99% v/v και οινόπνευμα 70% v/v.

Κιβώτιο πρώτων βοηθειών με τα παρακάτω υλικά :

α) επιδέσμους, βαμβάκι, γάζες, ταινίες λευκοπλάστ, βαζελίνη, ελαιόλαδο, λεπτή ιατρική λαβίδα, ψαλίδι και σταγονόμετρο.

β) Διαφορά αντισηπτικά όπως: Nebacetin, Betatine, Tezzamyein W/ Polymyxin, Terra-cortril κ.α.

Ο κάθε φοιτητής πρέπει να γνωρίζει τη θέση και τη λειτουργία των πυροσβεστήρων, του καυστήρα νερού και της αντιπυρικής κουβέρτας.

ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΑΤΥΧΗΜΑΤΩΝ

1. Φλεγόμενα Αντιδραστήρια. Πρέπει να αποκλείσουμε όλες τις παροχές φωταερίου και να αποσυνδέσουμε τυχόν θερμαινόμενες ηλεκτρικές πλάκες, συγχρόνως απομακρύνουμε οτιδήποτε εύφλεκτο βρίσκεται κοντά στη φωτιά. Εάν η φωτιά είναι μικρή, π.χ. εάν προέρχεται από κάποιο υγρό που καίγεται σε ποτήρι ή σε φιάλη, μπορούμε να τη σβήσουμε με αποκλεισμό του αέρα, δηλαδή σκεπάζοντας το στόμιο με ένα καπάκι αμιάντου ή με υγρό και καθαρό ύφασμα. Εάν η φωτιά έχει

μεγαλύτερη ένταση μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ξηρή άμμο που δεν έχει ξαναχρησιμοποιηθεί. Φωτιές μικρής εντάσεως μπορούν να σβηστούν με πυροσβεστήρες CO_2 ή CCl_4. Πυροσβεστήρες CCl_4 δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν εάν στο εργαστήριο υπάρχει K ή Na γιατί θα γίνει έκρηξη.

Ποτέ δεν χρησιμοποιούμε νερό για να σβήσουμε οργανικό διαλύτη ή λάδι που καίγεται γιατί τότε η φωτιά θα εξαπλωθεί.

Μετά το σβήσιμο ακολουθεί καλός αερισμός του εργαστηρίου, αν έχουν πάρει φωτιά τα ρούχα σε κάποιο άτομο τότε δεν πρέπει να τρέξει αλλά να ξαπλώσει και να τον τυλίξουμε με μια μάλλινη κουβέρτα ή με ένα χοντρό ύφασμα με κουβέρτα αμίαντου για να σβήσει η φωτιά.

2. Ατυχήματα στα μάτια. Οι πρώτες βοήθειες που θα δοθούν εξαρτώνται από το πως έγινε η προσβολή.

α) Προσβολή από καυστικά αλκάλια: Πλένουμε τα μάτια με άφθονη ποσότητα νερού και στη συνέχεια με διάλυμα 1% w/v βορικού οξέος (H_3BO_3) και στη συνέχεια πάλι με νερό.

β) Προσβολή από διαλύματα οξέων: Πλένουμε τα μάτια με άφθονο νερό και στη συνέχεια με διάλυμα 1% w/v διττανθρακικού νατρίου ($NaHCO_3$) και μετά πάλι με νερό.

γ) Προσβολή από Βρώμιο: Πλένουμε τα μάτια με άφθονο νερό και στη συνέχεια με διάλυμα διττανθρακικού νατρίου 1% w/v.

δ) Προσβολή από μεταλλικό Na: Εάν φαίνεται κομμάτι Na το απομακρύνουμε με τη βοήθεια λαβίδας, πλένουμε τα μάτια με αιθανόλη και στη συνέχεια με διάλυμα οξικού οξέος 1% w/v και μετά με νερό.

ε) Θραύσματα γυαλιού: Θραύσματα γυαλιού που φαίνονται και συγκρατούνται χαλαρά, μπορούν να απομακρυνθούν προσεκτικά με λαβίδα ή με πλύσιμο με νερό. Εάν έχουν δημιουργηθεί φλεγμονές βάζουμε μερικές σταγόνες κολλύριου.

στ) Προσβολή από καυστικές οργανικές ουσίες: Πλένουμε τα μάτια με άφθονο οινόπνευμα 70° και στη συνέχεια με σαπούνι και ζεστό νερό. Μετά τις πρώτες βοήθειες ΕΠΙΒΑΛΛΕΤΑΙ ΝΑ ΚΑΤΑΦΥΓΟΥΜΕ **ΑΜΕΣΩΣ ΣΤΟΝ ΟΦΘΑΛΜΙΑΤΡΟ**.

3. Δηλητήρια-Τοξικές ενώσεις Αν το τοξικό δεν έχει καταποθεί, το φτύνουμε και ξεπλένουμε πολλές φορές το στόμα με άφθονο νερό. Εάν καταποθεί παίρνουμε το κατάλληλο αντίδοτο και καλούμε γιατρό.

α) Καυστικά αλκάλια: Δεν παίρνουμε εμετικά, πολύ νερό για να αραιωθεί η βάση και στη συνέχεια χυμό λεμονιού ή πορτοκαλιού ή διάλυμα κιτρικού ή γαλακτικού οξέος ή ξίδι.

β) Οξέα: Δεν παίρνουμε εμετικά, πίνουμε πολύ νερό για να αραιωθεί το οξύ και στη συνέχεια "γάλα μαγνησίας" ($Mg(OH)_2$) ή ασβέστιο ύδωρ ($Ca(OH)_2$).

γ) Αρσενικό ή ενώσεις του υδραργύρου: Πρέπει να πάρουμε αμέσως εμετικά, δηλαδή αλάτι ή ζεστό νερό ή ένα κουτάλι μουστάρδας.

δ) Άλατα βαρέων μετάλλων: Πρέπει να πάρουμε ασπράδι αυγού ή γάλα.

4. Εγκαύματα

α) Από "ξηρά θερμότητα": Αν η συνοχή του δέρματος δεν έχει λυθεί, βάζουμε ζελέ ταννίνης ή διάλυμα πικρικού οξέος ή αλοιφή για εγκαύματα ή το ασπράδι ενός αυγού.

β) Προσβολή από καυστικά αλκάλια: Πλένουμε το τραύμα με νερό, μετά με διάλυμα οξικού οξέος και στη συνέχεια πάλι με νερό. Εάν η προσβολή είναι σοβαρή μετά τις πλύσεις βάζουμε απολυμαντικό και καλύπτουμε το τραύμα με ειδική αλοιφή.

γ) Προσβολή από Οξέα: Πλένουμε το τραύμα με άφθονο νερό και στη συνέχεια με διάλυμα $NaHCO_3$ και στη συνέχεια πάλι με νερό. Εάν η προσβολή είναι σοβαρή μετά τις πλύσεις βάζουμε απολυμαντικό και καλύπτουμε το δέρμα με ειδική αλοιφή.

δ) Προσβολή από Νάτριο: Με λαβίδα απομακρύνουμε τυχόν υπάρχοντα κομμάτια Na στο δέρμα, πλένουμε με αιθανόλη μετά με διάλυμα οξικού οξέος 1% w/v και στη συνέχεια με νερό και καλύπτουμε το τραύμα με μία γάζα που έχει εμποτισθεί προηγούμενα σε ελαιόλαδο.

ε) Προσβολή από Βρώμιο: Πλένουμε το τραύμα με πετρελαϊκό αιθέρα και στη συνέχεια αλείφουμε το δέρμα με γλυκερίνη, μετά από λίγο απομακρύνουμε τη γλυκερίνη και κάνουμε επικάλυψη με ειδική αλοιφή.

στ) Προσβολή από Φώσφορο: Πλένουμε το τραύμα με πυκνό αμμωνιακό διάλυμα, στη συνέχεια τρίβουμε το τραύμα ελαφρά με ένα βαμβάκι που έχει εμποτισθεί με το αμμωνιακό διάλυμα.

ζ) Προσβολή από οργανικά αντιδραστήρια: Πλένουμε το τραύμα με αιθανόλη 95% v/v και στη συνέχεια πλένουμε το τραύμα με ζεστό νερό χρησιμοποιώντας σαπούνι.

5. Εγκοπές

Για μικρές εγκοπές αφήνουμε να τρέξει λίγο αίμα και στη συνέχεια αφού δεν έχουν μείνει θραύσματα γυαλιού πλένουμε την πληγή με οινόπνευμα 70% v/v ή με οξυζενέ. Στο τέλος τυλίγουμε την πληγή με επίδεσμο. Εάν η εγκοπή είναι σοβαρή πρέπει να καλέσουμε αμέσως γιατρό.

Για πρόληψη των ατυχημάτων είναι απαραίτητο να φοράμε ειδικά γυαλιά κατά την διάρκεια των πειραμάτων και ακόμη να μη χρησιμοποιούμε, ποτέ φλόγα όταν εργαζόμαστε με εύφλεκτους διαλύτες. Δεν πρέπει να καπνίζουμε και να πίνουμε καφέ ή αναψυκτικά στο εργαστήριο.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 1: ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΗΜΕΙΟΥ ΤΗΞΗΣ ΚΑΙ ΣΗΜΕΙΟΥ ΒΡΑΣΜΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Μέρος Α: ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ

Συχνά είναι αναγκαίο να υπάρχει η δυνατότητα της πιστοποίησης της καθαρότητας μια ουσίας προτού αυτή χρησιμοποιηθεί. Η διαδικασία αυτή, στηρίζεται συνήθως σε ορισμένες φυσικές σταθερές που έχει κάθε ουσία, όπως το σημείο βρασμού για τα υγρά, το σημείο τήξης για τα στερεά, το δείκτη διάθλασης και η πυκνότητα συνήθως για τα υγρά και η στροφική ικανότητα για υγρές και στερεές ουσίες που έχουν οπτική ισομέρεια. Συνήθως μόνο με τον προσδιορισμό μιας ή περισσότερων φυσικών σταθερών μπορούμε να διαπιστώσουμε την καθαρότητα μιας οργανικής ουσίας, όχι όμως και να πιστοποιήσουμε ποια είναι. Για την πιστοποίηση χρειάζονται και άλλες μέθοδοι, όπως είναι η χρωματογραφία και η φασματοσκοπία.

Το σημείο τήξης κρυσταλλικής ουσίας είναι η θερμοκρασία στην οποία περνά από τη στερεή μορφή στην υγρή υπό πίεση μίας ατμόσφαιρας. Θεωρητικά μπορούμε να ορίσουμε σαν σημείο τήξης τη θερμοκρασία στην οποία, υπάρχει ισορροπία μεταξύ στερεής και υγρής φάσης μιας ουσίας. Αποτελεί συνήθως την πρώτη μέτρηση που κάνουμε για να διαπιστώσουμε την καθαρότητα ενός στερεού, γιατί έχει τα εξής πλεονεκτήματα:

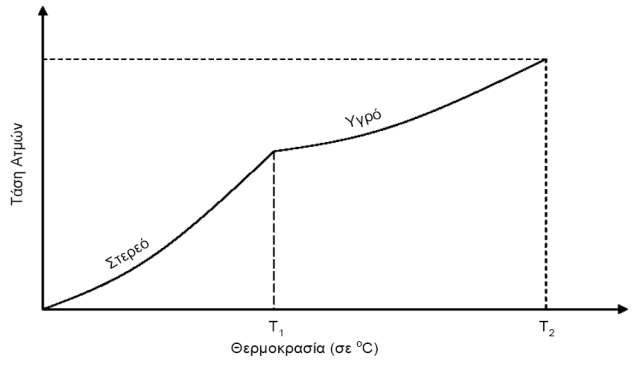
1. Επηρεάζεται ελάχιστα από την μεταβολή της πίεσης, αν και υπακούει στην εξίσωση Clausius – Clapeyron:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{P,V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

Αυτό συμβαίνει γιατί η μεταβολή του όγκου κατά την τήξη είναι πρακτικά αμελητέα ΔV = σταθερό.

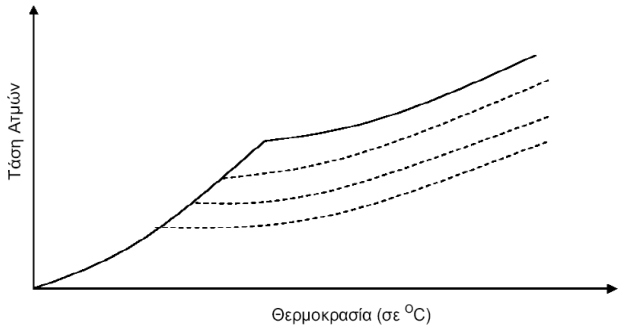
2. Ο προσδιορισμός του σημείου τήξης είναι γρήγορος, και εύκολος. Χρειάζεται απλά και φτηνά όργανα και απαιτείται ελάχιστη ποσότητα από την ουσία (1 – 2 mg).

Η ισορροπία στερεής και υγρής φάσης αποκαθίσταται όταν η τάση ατμών της στερεής φάσης γίνεται ίση με την τάση ατμών της υγρής φάσης. Το παρακάτω διάγραμμα δίνει την μεταβολή της τάσης ατμών συναρτήσει της θερμοκρασίας για τη στερεή και υγρή φάση ***(σχήμα 1).*** Οι θερμοκρασίες T_1 και T_2 είναι αντίστοιχα το σημείο τήξης και το σημείο βρασμού της ουσίας.



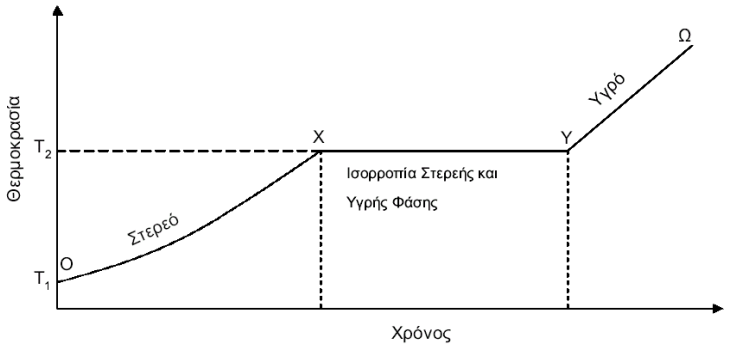
Σχήμα 1.

Όταν υπάρχουν προσμίξεις το σημείο τήξης της ουσίας μας γίνεται χαμηλότερο και δεν είναι συγκεκριμένο, παρουσιάζει εύρος. Δηλαδή ενώ το σημείο τήξης μιας καθαρής κρυσταλλικής ουσίας είναι απότομο και συγκεκριμένο (η διαφορά μεταξύ τέλους και αρχής της δεν ξεπερνά τους 2 °C, όταν υπάρχουν προσμίξεις το σημείο τήξης δεν είναι απότομο αλλά έχει εύρος από 2 °C ως και 20 °C ***(Σχήμα 2)***.



Σχήμα 2

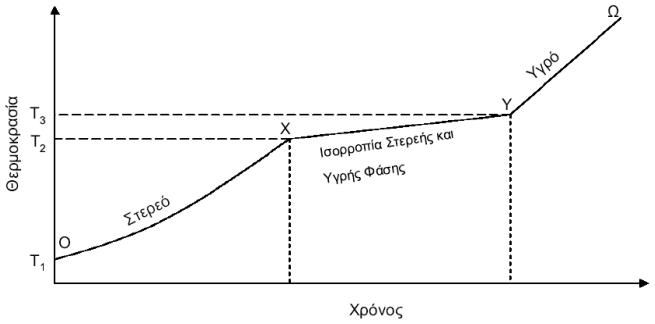
Παρακάτω δίνεται το διάγραμμα του φαινομένου της τήξης μιας καθαρής κρυσταλλικής ουσίας, που δίνει τη μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου ***(Σχήμα 3)***.



Σχήμα 3

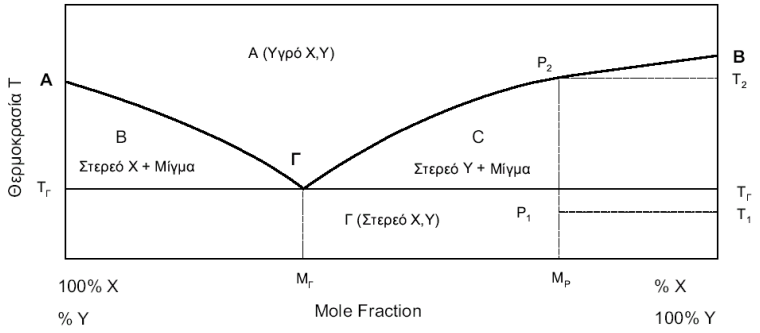
Το τμήμα ΟΧ της καμπύλης δείχνει το χρόνο που κάνει ουσία για να ανεβάσει τη θερμοκρασία της από T_1σε T_2. Σ' αυτό το τμήμα της καμπύλης αυξάνονται το πλάτος και συχνότητα των ταλαντώσεων των ατόμων και των κρυστάλλων χωρίς να καταστραφεί το κρυσταλλικό πλέγμα. Στο τμήμα ΧΥ που είναι παράλληλο ή σχεδόν παράλληλο με τον άξονα του χρόνου, υπάρχει συνύπαρξη στερεής και υγρής φάσης, και η θερμότητα που δίνουμε χρησιμοποιείται στο να καταστραφεί το κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτή η θερμότητα ονομάζεται **λανθάνουσα θερμότητα τήξης** και είναι, *η ενέργεια που χρειάζεται για να υπερνικηθούν όλες οι ελκτικές δυνάμεις που υπάρχουν ανάμεσα στα δομικά στοιχεία της κρυσταλλικής ένωσης, και τελικά μεταφέρεται στην υγρή φάση.*

Η θερμοκρασία T_2 μας δίνει το σημείο τήξης της ένωσης. Στο σημείο Υ έχει ολοκληρωθεί η τήξη και το τμήμα ΥΩ δίνει τη μεταβολή της θερμοκρασίας της υγρής φάσης συναρτήσει του χρόνου. Όταν η κρυσταλλική ουσία δεν είναι καθαρή τότε το σημείο τήξης δεν είναι απότομο δηλαδή, το τμήμα ΧΥ δεν είναι παράλληλο με τον άξονα των χρόνων, αλλά η τήξη του ολοκληρώνεται μέσα σε μια περιοχή θερμοκρασιών που έχουν εύρος μεγαλύτερο από 2 °C. Το σημείο τήξης εδώ είναι η θερμοκρασία ($T_3 – T_2$) ***(Σχήμα 4)***.



Σχήμα 4

Αν έχουμε δύο κρυσταλλικές ουσίες πλήρως αναμίξιμες Χ και Υ με αντίστοιχα σημεία τήξης Α και Β, το παρακάτω διάγραμμα δείχνει τη μεταβολή του σημείου τήξης του μίγματος συναρτήσει της σύστασης του ***(Σχήμα 5)***.



Σχήμα 5

Η καμπύλη ΑΓ δείχνει πως ελαττώνεται το σημείο τήξης του συστατικού Χ όταν προσθέτουμε όλο και αυξανόμενες ποσότητες της ουσίας και η καμπύλη ΒΓ δείχνει αντίστοιχα τη μεταβολή του σημείου τήξης της Υ όταν προσθέσουμε όλο και αυξανόμενες ποσότητες της ουσίας Χ. Το σημείο τομής των καμπυλών ΑΓ και ΒΓ δηλαδή το Γ μας δίνει *τη σύσταση του μίγματος των ουσιών Χ και Υ στο οποίο αντιστοιχεί το χαμηλότερο σημείο τήξης* και το μίγμα με αυτή τη σύσταση χαρακτηρίζεται σαν **ευτηκτικό μίγμα** και έχει τεράστιες εφαρμογές στην μεταλλουργία.

Μικτό σημείο τήξης: Με τη μέτρηση του σημείου τήξης μιας κρυσταλλικής ένωσης διαπιστώνεται η καθαρότητα της και παράλληλα μια ένδειξη για την ταυτότητα της, δεν μπορεί όμως να ταυτοποιηθεί, γιατί υπάρχουν αρκετές ουσίες με το ίδιο σημείο τήξης π.χ. βενζοϊκό οξύ έχει σ.τ. 122 °C και ο ηλεκτρικός ανυδρίτης 120 °C. Για την ταυτοποίηση μιας ουσίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί η τεχνική του μικτού σημείου τήξης. Έτσι αν δύο ουσίες Χ και Υ έχουν ίδια σημεία τήξης, το μίγμα Χ και Υ θα έχει σημείο τήξης χαμηλότερο από αυτό που έχουν η Χ και Υ γιατί η μια ουσία λειτουργεί σαν πρόσμιξη για την άλλη ουσία. Έστω πχ ότι παρασκευάσθηκε οργανική ουσία και υπάρχει η υπόνοια ότι είναι το βενζοϊκό οξύ. Μετρείται το σημείο τήξης της και προσδιορίζεται ότι είναι 122°C, όσο δηλαδή είναι και του βενζοϊκού οξέος. Στη συνέχεια για να ελεγχθεί το κατά πόσον είναι πράγματι βενζοικό οξύ εφαρμόζεται η τεχνική του "μικτού σημείου τήξης". Μετρείται το σημείο τήξεως ενός μίγματος της ουσίας που παρασκευάσθηκε με πρότυπο βενζοϊκό οξύ. Αν και το μίγμα έχει σημείο τήξης 122 °C, τότε

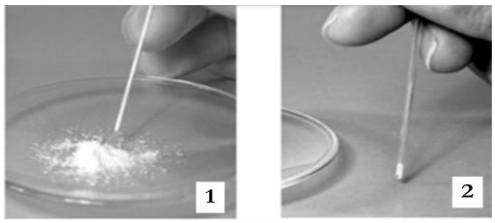
η ουσία είναι το βενζοϊκό οξύ, ενώ αν είναι χαμηλότερο από 122 °C σημαίνει ότι δεν είναι βενζοϊκό οξύ αλλά κάποια άλλη ουσία που μπορεί να έχει σημείο τήξης 122 °C.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Απαιτούμενα Όργανα και Αντιδραστήρια: 1. Τριχοειδείς σωλήνες, **2.** Ηλεκτρική πλάκα, **3.** Θερμόμετρο 0 - 250 °C, **4.** Λαβίδα προχοΐδας, **5.** Ιγδίο πορσελάνης, **6.** Ποτήρι ζέσεως 100 mL, **7.** Ηλεκτρική συσκευή προσδιορισμού σημείου τήξης, **8.** Έλαιο σιλικόνης, **9.** Ακετυλοσαλικυλικό οξύ, **10.** Βενζοϊκό οξύ, **11.** ο-μέθυλο-βενζοικό οξύ.

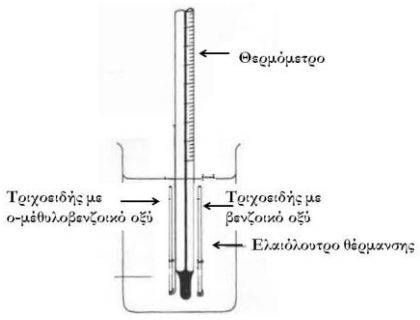
Μέρος Α: Προσδιορισμός του σημείου τήξης του Βενζοϊκού και ο-μέθυλο-βενζοϊκού οξέος Χρήση απλής διάταξης με ελαιόλουτρο σιλικόνης

1. Δείγμα από την οργανική ουσία (βενζοϊκό οξύ και ο-μέθυλο-βενζοϊκό οξύ) της οποίας πρόκειται να μετρηθεί το σημείο τήξης λειοτριβείται πολύ καλά και στη συνέχεια μεταφέρεται η απαιτούμενη ποσότητα σε τριχοειδή σωλήνα που έχει εσωτερική διάμετρο 1–1,5 mm. Ο σωλήνας είναι κλειστός στο ένα άκρο και η μεταφορά της ουσίας επιτυγχάνεται με πίεση του ανοιχτού άκρου μέσα στο δείγμα μερικές. Το καλό πακετάρισμα της ουσίας στον σωλήνα επιτυγχάνεται με κτυπήματα του τριχοειδή πάνω σε σκληρή επιφάνεια μεταφέροντας έτσι πλήρως το δείγμα στο κλειστό άκρο του σωλήνα (Αυτό μπορεί να γίνει πιο γρήγορα και ασφαλέστερα αν ρίχνεται ο τριχοειδής από ύψος περίπου 70 cm μέσα σε έναν σωλήνα). Η χρησιμοποίηση περίπου 3 mgr δείγματος (όπως φαίνεται στην εικόνα 2) είναι αρκετά. Κάθε ομάδα ετοιμάζει 2 τριχοειδείς, έναν με βενζοϊκό οξύ και έναν με ο-μέθυλο-βενζοϊκό οξύ



Εικόνες 1 & 2

2. Στερεώνονται δύο τριχοειδείς αντιδιαμετρικά σε θερμόμετρο έτσι ώστε το δείγμα σε κάθε περίπτωση να είναι κοντά στον υδράργυρο του θερμομέτρου και το όλο σύστημα το βυθίζεται σε ένα ελαιόλουτρο σιλικόνης. Η θέρμανση του λουτρού γίνεται αργά περίπου άνοδο 5 °C το λεπτό ώστε η μέτρηση να γίνει σωστά.



Εικόνα 3

Για να έχουμε ομοιογενή θερμοκρασία είναι αναγκαία η χρησιμοποίηση αναδευτήρα. Αν ξέρουμε με ποια ουσία δουλεύουμε τότε ξέρουμε και το σημείο τήξης της, είναι καλύτερα να έχουμε στην αρχή γρήγορη θέρμανση και όταν φτάσουμε 20 °C κάτω από το αναμενόμενο σημείο τήξης, να μετριάσουμε την ταχύτητα της θέρμανσης στους 2 °C ανά λεπτό. Υπάρχουν πολλές συσκευές μέτρησης σημείου τήξης, που είναι πολύ απλές και η λειτουργία τους φαίνεται στα παρακάτω σχήματα.

Μέρος Β: Προσδιορισμός σημείου τήξης με την χρήσης ειδικής συσκευής.

Κάθε ομάδα προετοιμάζει δείγματα από τις ουσίες βενζοϊκό οξύ και ο-μέθυλο- βενζοϊκό οξύ όπως περιγράφεται στο Βήμα 1 του Μέρους Α και μετρείται το σημείο τήξης τους ταυτόχρονα στην ηλεκτρική συσκευή μέτρησης (βλ εικόνα 4).



Εικόνα 4

Μέρος 2: ΣΗΜΕΙΟ ΒΡΑΣΜΟΥ

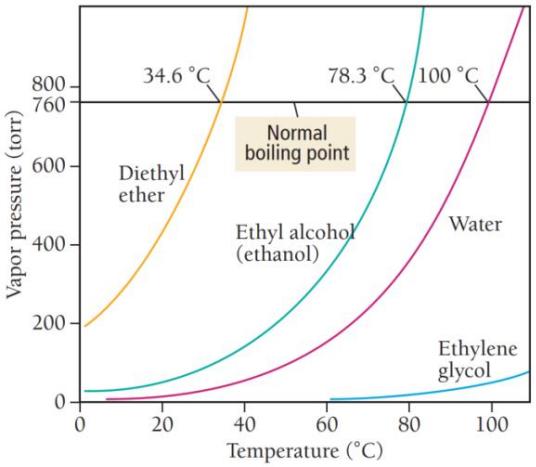
Εάν τοποθετηθεί υγρό σε ένα κλειστό δοχείο, έτσι ώστε να υπάρχει και ελεύθερος χώρος, τότε μόρια του υγρού από την επιφάνεια του, λόγω της κινητικής τους ενέργειας μεταβαίνουν στον ελεύθερο χώρο, και αντίστροφα, μόρια από τον ελεύθερο χώρο συμπυκνώνονται και επανέρχονται στην υγρή φάση. Μέσα σε λίγο χρονικό διάστημα η ταχύτητα εξάτμισης εξισώνεται με την ταχύτητα συμπύκνωσης των μορίων του ατμού. Τότε υπάρχει κατάσταση ισορροπίας όπου ο ατμός θεωρείται κορεσμένος και η πίεση του λέγεται τάση κορεσμένων ατμών στη συγκεκριμένη θερμοκρασία του πειράματος. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται και η τάση ατμών του υγρού λόγω του ότι η αυξημένη ενέργεια που δίνεται υπερνικά ευκολότερα τις ελκτικές δυνάμεις που υπάρχουν μεταξύ των μορίων του υγρού. Η τάση ατμών επομένως εξαρτάται από την φύση της ουσίας, την ισχύ, δηλαδή, των διαμοριακών της δυνάμεων που προκύπτουν από την μοριακή της δομή και από την θερμοκρασία την ενέργεια που δίδεται στα μόρια της υγρής φάσης από το περιβάλλον.

Η θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών του υγρού γίνεται ίση με την εξωτερική πίεση λέγεται σημείο βρασμού και όταν η εξωτερική πίεση είναι 1 atm τότε μιλάμε για το κανονικό σημείο βρασμού.

Στο σημείο βρασμού η εξάτμιση των μορίων δεν γίνεται μόνο από την επιφάνεια του υγρού αλλά από όλη τη μάζα του. Το σημείο βρασμού επηρεάζεται αρκετά από την εξωτερική πίεση (εν αντιθέση όπως είδαμε από το σημείο τήξεως), έτσι ώστε μείωση της εξωτερικής πίεσης να συνεπάγεται μείωση και του σημείου βρασμού, ενώ αύξηση της εξωτερικής πίεσης να συνεπάγεται αύξηση και του σημείου βρασμού.

Κατά τη διάρκεια του βρασμού, όπως και κατά τη διάρκεια της τήξης η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, διότι η ενέργεια που δίνεται και που λέγεται "λανθάνουσα θερμότητα ζέσεως" χρησιμοποιείται για την υπερνίκηση των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των μορίων του υγρού. Η λανθάνουσα ενέργεια που απαιτείται για την εξάτμιση ενός mole υγρού λέγεται "μοριακή θερμότητα εξαέρωσης".

Στο παρακάτω σχήμα δίνονται οι καμπύλες που δείχνουν τη μεταβολή της τάσης των ατμών συναρτήσει της θερμοκρασίας για διάφορα υγρά (***Σχήμα 2.1***).



Σχήμα 2.1

Όταν η εξωτερική πίεση δεν είναι 1 atm αλλά έχει μικρές αποκλίσεις από αυτή, της τάξεως των 20 mmHg, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πολλές υγρές οργανικές ουσίες η σχέση του J.M. Crafts

$$\Delta T = C[(760 - P)(T + 273)]$$

όπου: ΔT = η διόρθωση του σημείου βρασμού, P = η βαρομετρική πίεση σε mmHg T = το παρατηρούμενο σημείο βρασμού, C = συντελεστής που για τα περισσότερα υγρά ισούται με 0,00012. Για το νερό και για άλλα υγρά που παρουσιάζουν σύζευξη ο συντελεστής είναι μικρότερος και ισούται με 0,00010 και για υγρά με πολύ χαμηλά σημεία βρασμού ο συντελεστής είναι μεγαλύτερος 0,00014.

Η διόρθωση του σημείου βρασμού εάν η πίεση δεν είναι 760 mmHg μπορεί να γίνει και με την εξίσωση των Clausius – Clapeyron.

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{P,V} = \frac{\Delta H_{Vap}}{T\Delta V} \qquad (1)$$

Εάν θεωρήθεί ότι ο ατμός συμπεριφέρεται σαν ιδανικό αέριο, και αν αγνοηθεί ο όγκος του υγρού λόγω του ότι είναι πολύ μικρός σε σχέση με τον όγκο του ατμού, ολοκληρώνοντας την σχέση (1) θα καταλήξουμε στην σχέση:

$$\ell og\frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{Vap}}{2,3R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (2)$$

ΔH = ενθαλπία εξάτμισης του υγρού (σταθερή στην περιοχή T_1 έως T_2), R = παγκόσμια σταθερά των αερίων, P_1 και P_2 = οι δύο πιέσεις στις αντίστοιχες απόλυτες θερμοκρασίες T_1 και T_2.

Παράδειγμα: *Η τάση ατμών του δεκανίου είναι 10 mmHg στους 55,8 °C και 400 mmHg στους 150,6 °C. Να ευρεθεί : α) Ενθαλπία εξάτμισης (αν θεωρηθεί σταθερή), β) Το κανονικό σημείο βρασμού, γ) Η τάση ατμών στους 100 °C.*

Λύση

$$\ell og\frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H}{2,3R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Leftrightarrow$$

$$\ell og\frac{400}{10} = -\frac{\Delta H}{2,3\times 1,99}\left(\frac{1}{423,7} - \frac{1}{328,9}\right) \Leftrightarrow$$

$$\Delta H = 10800 \ cal/mol$$

Για την εύρεση του κανονικού σημείου βρασμού Tb πάρουμε πάλι την εξίσωση

$$\ell og\frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H}{2,3R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Leftrightarrow$$

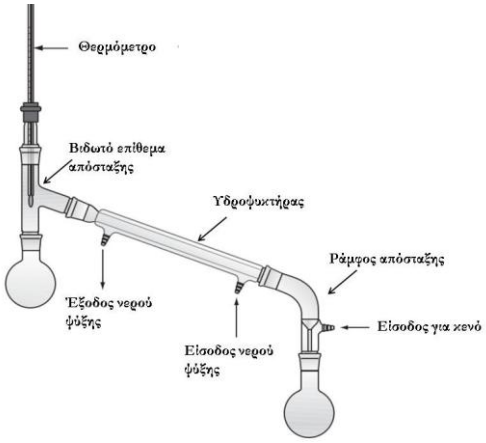
$$\ell og\frac{760}{10} = -\frac{10800}{2,3\times 1,99}\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{328,9}\right) \Leftrightarrow$$

$$T_b = 446\,K$$

$$\ell og\frac{P_2}{10} = -\frac{10800}{2,3\times 1,99}\left(\frac{1}{373,1} - \frac{1}{328,9}\right) \Leftrightarrow$$

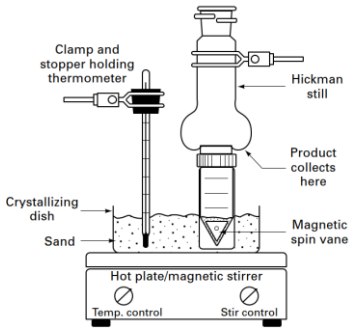
$$P_2 = 70,8 \ mmHg$$

Εάν διαθέτουμε ποσότητα υγρού της τάξης των 15 mL μπορούμε να βρούμε το σημείο βρασμού με απλή απόσταξη. (Εικόνα 5).

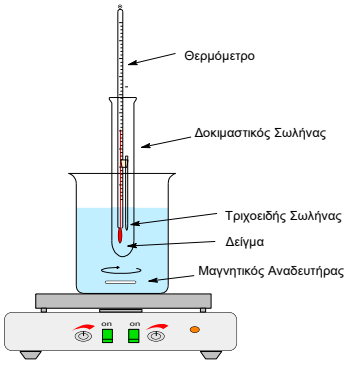


Εικόνα 5

Για πολύ μικρές ποσότητες ουσίας, το σημείο βρασμού μπορεί να προσδιορισθεί με κάποια μικρομέθοδο, όπως είναι αυτή που χρησιμοποιεί τη συσκευή Hickman (***Εικόνα 6*** ή την συσκευή Siwoloboff ***Εικόνα 7***)



Εικόνα 6



Εικόνα 7

Στο εργαστήριο θα χρησιμοποιηθεί η συσκευή Siwoloboff. Η διάταξη είναι απλή και αποτελείται από ένα σωλήνα εσωτερικής διαμέτρου περίπου 10 mm στον οποίο τοποθετείται δείγμα περίπου 2 ml. Μέσα στο σωλήνα αυτό βάζουμε ένα θερμόμετρο στο οποίο εφάπτεται ένας τριχοειδής σωλήνας εσωτερικής διαμέτρου 1–1,5 mm ανοιχτός στο κάτω άκρο που έρχεται σε επαφή με το δείγμα και κλειστό στο άνω άκρο. Το όλο σύστημα το βυθίζεται σε ένα ποτήρι ζέσεως που έχει σαν λουτρό σιλικόνη.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Απαραίτητα όργανα και ουσίες: 1. Φιάλη απόσταξης 25 ή 50 mL, **2.** Βιδωτό επίθεμα απόσταξης, **3.** Θερμόμετρο 0 – 250 °C, **4.** Υδροψυκτήρας, **5.** Ράμφος απόσταξης, **6.** Τριχοειδείς σωλήνες 1–1,5 mm (διαμέτρου), **7.** Σωλήνες διαμέτρου 5 mm, **8.** Ποτήρι ζέσης 50 mL, **9.** Θερμαντική πλάκα, **10.** 1-προπανόλη, **11.** 2-προπανόλη.

Μέρος Α : Προσδιορισμός σημείου βρασμού 1-προπανόλης με απλή απόσταξη

Σε σφαιρική φιάλη των 25 mL, μεταφέρονται 20 mL από τον διαλύτη Α (αφού πριν εκπλυθεί η σφαιρική με 2-3 mL). Τοποθετείται μαγνητάκι για ομαλό βρασμό και πριν εμβαπτισθεί η σφαιρική στο ελαιόλουτρο, σκουπίζεται καλά εξωτερικά ώστε να μην έχει νερό η διαλύτη. Η σφαιρική στηρίζεται καλά και προσαρμόζεται το βιδωτό επίθεμα. Σε αυτό μπαίνει το θερμόμετρο, με την άκρη του θερμομέτρου στην γωνία του επιθέματος. Στην συνέχεια τοποθετείται ο ψυκτήρας, στον οποίο η είσοδος του νερού γίνεται από κάτω και η έξοδος από πάνω. Τέλος στην άκρη του ψυκτήρα προστίθεται το ράμφος απόσταξης στο οποίο συνδέουμε μια σφαιρική φιάλη των 50 mL, η οποία βυθίζεται σε παγόλουτρο. Καταγράφεται η θερμοκρασία όταν παρατηρείται συνεχή ροή αποστάγματος και σταθερή θερμοκρασία. Στο τέλος μεταφέρονται όλα στο ποτήρι Α στον απαγωγό 9.



Εικόνα 8: Απλή απόσταξη διαλύτη 1-προπανόλη

Μέρος Β: Προσδιορισμός του σημείου βρασμού οργανικού διαλύτη με τη συσκευή Siwoloboff.

Σε ένα μεγάλο δοκιμαστικό σωλήνα που έχει ξεπλυθεί με 2 mL διαλύτη Β προστίθενται 5-6 mL διαλύτη Β. Μέσα στον δοκιμαστικό σωλήνα βυθίζεται θερμόμετρο στο οποίο έχει πιαστεί με μικρό ελαστικό ή αυτοκόλλητο τριχοειδής σωλήνας με το κλειστό μέρος του προς την πάνω πλευρά. Με την αύξηση της θερμοκρασίας ο αέρας που είναι εγκλωβισμένος στον τριχοειδή απομακρύνεται και έτσι παρατηρείται αρχικά έξοδος φυσαλίδων και ατμοί από το υγρό εισέρχονται στον τριχοειδή. Όταν η Τ φθάσει το σημείο βρασμού η πίεση των ατμών μέσα στον τριχοειδή είναι ίση με την ατμοσφαιρική πίεση. Μόλις όμως η Τ γίνει μεγαλύτερη από το σημείο βρασμού, τότε οι ατμοί αρχίζουν να εξέρχονται με την μορφή διαδοχικών φυσαλίδων. Σε αυτήν την στιγμή αποσύρουμε τον δοκιμαστικό από το ελαιόλουτρο και προσέχουμε μόλις βγει η τελευταία φυσαλίδα (εικόνα 10) σημειώνουμε την Τ που καταγράφει το θερμόμετρο ως το σημείο βρασμού

Τα σημεία βρασμού που προσδιορίζονται και στις δύο περιπτώσεις θεωρώντας ότι η πίεση στον χώρο του εργαστηρίου είναι 740 mmHg με βάση την σχέση: $\mathbf{\Delta T = 0{,}00012\cdot(760-P)\cdot(T+273)}$

<u>Παράδοση πειραματικών αποτελεσμάτων:</u>

1. Σημεία Τήξεως ουσιών Βενζοικού οξέος, ο-μέθυλο-βενζοικού οξέος

2. Εύρεση αγνώστου στερεού

3. Σημεία βρασμού διαλυτών 1-προπανόλης και 2-προπανόλης

Ασκήσεις-Ερωτήσεις

1. Στο μέρος Α του παραπάνω πειράματος ποια είναι τα σημεία τήξεως που καταγράψατε; Παρατηρείται κάποια διαφορά; Πως δικαιολογείται;

2. Κατατάξετε τις παρακάτω ενώσεις κατά σειρά αυξανόμενου σημείου τήξεως:

α) Τολουόλιο, β) Βενζόλιο, γ) Φαινόλη, δ) Βενζαλδεΰδη

3. Γιατί το ιωδοφόρμιο έχει πολύ μεγαλύτερο σημείο τήξεως σε σχέση με το χλωροφόρμιο;

4. Η όρθο ή η πάρα νιτροφαινόλη έχει μεγαλύτερο σημείο τήξης;

5. Γιατί το MgO έχει μεγαλύτερο σημείο τήξης από το NaCl και από το BaO;

6. Η θερμότητα εξαέρωσης του νερού στο κανονικό σημείο βρασμού είναι 9718 cal/mol. Να βρεθεί η τάση ατμών του νερού στους 60 °C.

7. Η 1,2-βουτανοδιόλη ή η 1,4-βουτανοδιόλη έχει μεγαλύτερο κανονικό σημείο βρασμού και γιατί;

8. Να γίνει η κατάταξη των παρακάτω ενώσεων κατά αυξανόμενο σημείο βρασμού:

α) CI_4, CCl_4, CBr_4, CO_2, Ne, CH_4, He, β) $CH_3CH{=}O$, CH_3COOH, CH_3CH_2OH, NaCl, CH_3CH_2COOH, γ) Ar, C_2H_6, CH_3OH, CH_4, CH_3CH_2OH, HCOOH

9. Ποια από τις παρακάτω ενώσεις που είναι κατά ζεύγη, έχει υψηλότερη τάση ατμών σε ίδια θερμοκρασία και γιατί; α) Χλωροαιθάνιο ή Ιωδοαιθάνιο, β) Διμέθυλο-προπάνιο ή n-πεντάνιο, γ) 1,2-πεντανοδιόλη ή 1,5-πεντανοδιόλη, δ) Αιθανόλη ή Διμεθυλαιθέρας, ε) CH_4 ή Ne

10. Σε δοχειο ογκου 2 L στους 25 °C βαζουμε 10 gr νερο και βρισκουμε 2 gr υδρατμών. Εαν βάλουμε 15 gr νερο στην ιδια θερμοκρασία, ποσα γραμμαρια υδρατμών θα βρισκαμε;

11. Σε κλειστό δοχείο, όγκου V, υπάρχει η ισορροπία: $H_2O(l) \leftrightharpoons H_2O(g)$ στους θ °C. Πώς θα μεταβληθεί η πίεση και η μάζα των ατμών εάν:

α) Προσθέσουμε $H_2O(g)$ με σταθερή θερμοκρασία, β) Αυξήσουμε τον όγκο του δοχείου με σταθερή θερμοκρασία. Να γίνει το διάγραμμα P-V στη δεύτερη περίπτωση.

16. Σε τρία κλειστά δοχεία όγκου 1 L προσθέτουμε 100, 200 και 300 mL νερού στους 25 °C, πραγματοποιείται η ισορροπία: $H_2O(l) \leftrightharpoons H_2O(g)$. Ποια από τα παρακάτω είναι σωστά και γιατί:

Α) Για την πίεση	Β) Για την μάζα των υδρατμών
(α) $P_A=P_B=P_Γ$	(α) $m_A=m_B=m_Γ$
(β) $P_A>P_B>P_Γ$	(β) $m_A>m_B>m_Γ$
(γ) $P_A<P_B<P_Γ$	(γ) $m_A<m_B<m_Γ$

17. Ποια είναι η ελάχιστη ποσότητα νερού που πρέπει να βάλετε σε κλειστό δοχείο όγκου 100 L στους 300 K για να προκύψουν κορεσμένοι ατμοί; P^0_{H2O} = 30 mm Hg στους 300 K.

18. Σε κενό δοχείο όγκου 24,6 L εισάγονται 2,5 mL αιθανόλης. Αν η θ = 27 ^oC να υπολογιστούν:

α) Η μάζα της αιθανόλης που θα μείνει στην υγρή φάση, β) Η πίεση στο δοχείο.

P^o = 76 mmHg, d = 0,8 g/mL

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 2: ΑΠΟΣΤΑΞΗ – ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΛΚΟΟΛΙΚΩΝ ΒΑΘΜΩΝ ΣΕ ΚΡΑΣΙ

Θεωρητικό μέρος

Η απόσταξη είναι μια μέθοδος διαχωρισμού υγρών που διαφέρουν αρκετά τα σημεία βρασμού τους. Με αυτή επιτυγχάνεται ατμοποίηση μέρους του μίγματος και στη συνέχεια υγροποίηση των ατμών. Επειδή η αέρια φάση είναι πλουσιότερη της υγρής στο πτητικότερο των συστατικών, μπορεί να γίνει ο διαχωρισμός του μίγματος, ενώ στο υγρό θα απομείνει σε μεγάλη συγκέντρωση το μη πτητικό συστατικό. Μερικές θεωρητικές βάσεις της απόσταξης, όπως η τάση ατμών, το σημείο βρασμού, το κανονικό σημείο βρασμού, η εξίσωση Clausius – Clapeyron, αναπτύχθηκαν στο κεφάλαιο του σημείου βρασμού.

Ο νόμος του Raoult

Αν και ισχύει για λίγες μόνο περιπτώσεις στο διαχωρισμό μίγματος υγρών ουσιών με απόσταξη, είναι αρκετά χρήσιμος και μας επιτρέπει να υπολογίσουμε τη σύσταση του μίγματος στην αέρια φάση, την ολική πίεση του κ.α. Ο νόμος αναφέρει ότι σε οποιαδήποτε σταθερή θερμοκρασία, η μερική πίεση P_A ενός συστατικού Α σε ένα υγρό μίγμα ισούται με το γραμμομοριακό κλάσμα x_A επί την τάση των ατμών P^o_A του συστατικού Α στην ίδια θερμοκρασία αυτή.

$$P_A = P'_A x_A$$

Εάν το μίγμα αποτελείται από δύο συστατικά Α και Β, και n_A και n_B είναι αντίστοιχα τα moles στην υγρή φάση, τότε :

$$P_A = P'_A\, x_A$$
$$P_B = P'_B\, x_B$$
$$x_A + x_B = \frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1$$

Η συνολική πίεση $P_{ΟΛ}$ θα είναι ίση με το άθροισμα των μερικών τάσεων: $P_{ΟΛ} = P_A + P_B$

Παράδειγμα 1: Η τάση ατμών του διαλύτη Β στους 60 °C είναι 600 mmHg και του διαλύτη Τ στην ίδια θερμοκρασία είναι 300 mmHg. Ένα μίγμα αποτελείται από 2 mole και 3 διαλύτη Β και 3 mole διαλύτη Τ, να βρεθεί η συνολική τάση ατμών του μίγματος.

Λύση

$P_{ΟΛ} = P_B + P_T$ (1)

$P_B = P'_B\, x_B \Leftrightarrow P_B = 600\,\text{mmHg} \cdot \frac{2}{5} = 240\,\text{mmHg}$ (2)

$P_T = P'_T\, x_T \Leftrightarrow P_T = 300\,\text{mmHg} \cdot \frac{3}{5} = 180\,\text{mmHg}$ (3)

Άρα $P_{ΟΛ}$ = 240 mmHg + 180 mmHg = 420 mmHg στους 60 °C.

Παράδειγμα 2: Η τάση ατμών του νερού στους 40 °C είναι 55 mmHg και της αιθανόλης στην ίδια θερμοκρασία είναι 200 mmHg. Εάν η $P_{ΟΛ}$ μίγματος αιθανόλης –νερού στην ίδια θερμοκρασία είναι 160 mmHg. Να βρεθούν τα γραμμομοριακά κλάσματα του νερού και της αιθανόλης στο μίγμα.

Λύση

$P_{ΟΛ} = P_n + P_{eth} = P'_n x_n + P'_{eth} x_{eth}$ (1) όμως $x_n + x_{eth} = 1 \Rightarrow x_n = (1 - x_{eth})$ (2)

Άρα από την 1 & 2 έχουμε

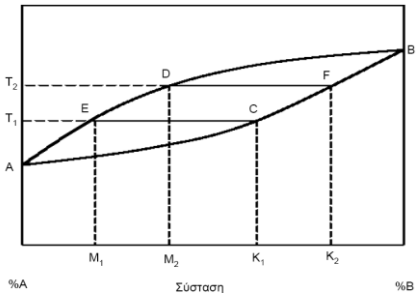
$$P_{ΟΛ} = P'_n(1 - x_{eth}) + P'_{eth}\, x_{eth} \Rightarrow 160 = 55(1 - x_{eth}) + 200\, x_{eth} \Rightarrow 105 = 145 x_{eth} \Rightarrow x_{eth} = \frac{105}{145} = 0{,}724$$

Άρα $x_{eth} = 0{,}724$ και $x_n = 0{,}275$

Για την αέρια φάση, εάν γίνει η παραδοχή, ότι ο ατμός συμπεριφέρεται σαν ιδανικό αέριο είναι δυνατόν να εφαρμοστεί η καταστατική εξίσωση. Έτσι εάν x'_A και x'_B είναι, τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών Α και Β στην αέρια φάση, τότε προκύπτει:

$$x'_A = \frac{P_A}{P_{ΟΛ}} = \frac{V_A}{V_{ΟΛ}} \qquad x'_B = \frac{P_B}{P_{ΟΛ}} = \frac{V_B}{V_{ΟΛ}}$$

Το παρακάτω σχήμα (**2.1**) εμφανίζει, την εξέλιξη της απόσταξης μίγματος Βενζολίου/Τολουολίου σε πίεση 1 atm.

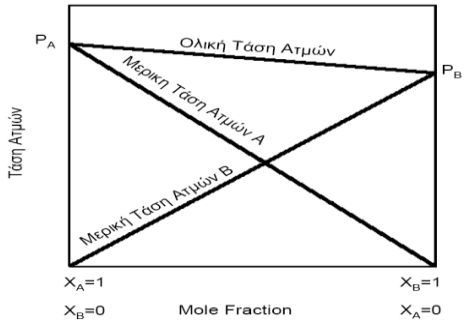


Σχήμα 2.1

Το Α και Β είναι αντίστοιχα τα σημεία βρασμού του Βενζολίου και Τολουολίου υπό πίεση 1 atm. Η καμπύλη AEDB παριστά τη θερμοκρασία που ατμοποιείται το υγρό μίγμα, και η καμπύλη ACFB τη θερμοκρασία υγροποίησης του ατμού σε συνάρτηση με τη σύσταση του μίγματος, κάτω από την καμπύλη ACFB υπάρχει μόνο υγρό, ενώ πάνω, από την καμπύλη AEDB υπάρχει μόνο αέριο. Για μια ορισμένη θερμοκρασία T_1 η σύσταση του υγρού είναι K_1, ενώ του αερίου M_1. Δηλαδή ο ατμός είναι πιο πλούσιος στο πτητικότερο συστατικό. Όσο προχωρεί η απόσταξη η συγκέντρωση του λιγότερο πτητικού συστατικού Β στην υγρή φάση αυξάνεται ενώ ελαττώνεται η σύσταση του συστατικού Α. Στη θερμοκρασία T_2 η σύσταση του υγρού είναι K_2 και της αέριας φάσης M_2. Λόγω της συνεχιζόμενης αύξησης της συγκέντρωσης του μη πτητικού συστατικού στην υγρή φάση όσο προχωρεί η απόσταξη, έχουμε και συνεχή αύξηση του σημείου βρασμού του μίγματος.

Διάγραμμα τάσης ατμών

Αν έχουμε ένα ιδανικό μίγμα δύο υγρών, δηλαδή μίγματος που υπακούν στον νόμο του Raoult ανεξάρτητα από τη σύσταση τους στα δύο συστατικά π.χ. (μίγμα n-εξάνιο – n-επτάνιο). Η μεταβολή της τάσης ατμών του σε συνάρτηση της σύστασης του σε σταθερή θερμοκρασία δίδεται από το σχήμα 2.2.

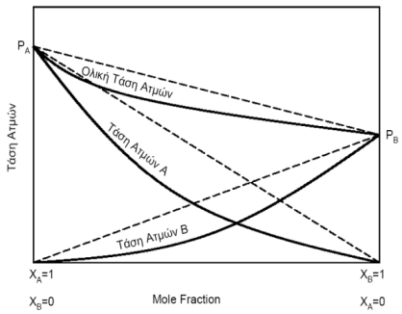


Σχήμα 2.2

Λόγω του ότι η τάση ατμών του καθαρού συστατικού σε ορισμένη θερμοκρασία είναι πάντα σταθερή, από την εξίσωση $P_A = P'_A x_A$ βλέπουμε ότι παριστάνει ευθεία γραμμή και η μερική πίεση P_A θα μεταβάλλεται γραμμικά μετά του γραμμομοριακού κλάσματος x_A στο υγρό μίγμα. Όταν $x_A = 1$ τότε έχουμε καθαρό συστατικό και η μερική πίεση P_A γίνεται ίση με P'_A δηλαδή παίρνει τη μέγιστη τιμή.

Για $x_A = 0$, τότε $P_A = 0$. Ανάλογα με τα παραπάνω ισχύει για την μερική πίεση P_B. Η ολική πίεση $P_{OΛ} = P_A + P_B$ είναι ευθεία γραμμή. Για μη ιδανικά μίγματα υγρών έχουμε αποκλίσεις από το νόμο του Raoult. Κατά την ανάμειξη υγρών που δημιουργούν μη ιδανικά μίγματα έχουμε έκλυση ή απορρόφηση θερμότητας και μεταβολή του όγκου. Οι αποκλίσεις από το νόμο του Raoult χαρακτηρίζονται αρνητικές ή θετικές.

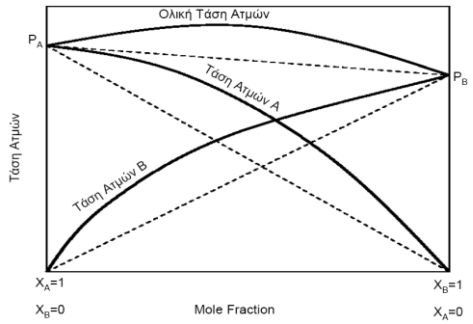
α) Αποκλίσεις αρνητικές από το νόμο του Raoult.: Κατά την ανάμειξη υγρών που δημιουργούν τέτοια μίγματα, παρατηρείται έκλυση θερμότητας και μείωση του συνολικού όγκου (δηλαδή $V_{mixture} < V_A + V_B$, και $\Delta H_{mix} < 0$). Οι αρνητικές αποκλίσεις οφείλονται στο ότι στα δύο υγρά Α και Β τα μόρια τους έλκονται ισχυρά μεταξύ τους και μπορεί να δημιουργηθεί και κάποια ένωση. Η τάση ατμών του κάθε συστατικού βρίσκεται ότι είναι μικρότερη από ο,τι προβλέπει ο νόμος του Raoult (σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.3

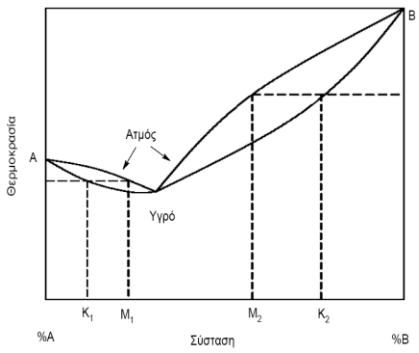
Οι καμπύλες των μερικών τάσεων ατμών P_A και P_B δεν είναι ευθείες αλλά παρουσιάζουν ένα ελάχιστο.

β) Αποκλίσεις θετικές από το νόμο του Raoult.: Κατά την ανάμειξη υγρών για τη δημιουργία τέτοιων μιγμάτων παρατηρείται αύξηση του συνολικού όγκου και απορρόφηση θερμότητας δηλαδή ($\Delta V > V_A + V_B$ και $\Delta H_{mix} > 0$). Θετικές αποκλίσεις (σχήμα 2.4) υπάρχουν όταν οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων του ενός υγρού είναι πάρα πολύ ισχυρότερες σε σχέση με αυτές που υπάρχουν στα μόρια του άλλου υγρού. Όταν τα δύο υγρά δεν είναι πολικά ή είναι μέτρια πολικά και τα δύο, τότε έχουμε μικρές θετικές αποκλίσεις. Αν το ένα είναι πολύ πολικό και το άλλο όχι όπως π.χ. νερό και τετραχλωράνθρακας, τότε έχουμε μεγάλες θετικές αποκλίσεις που μπορούν να οδηγήσουν στο να μην αναμιγνύονται μεταξύ τους τα δύο υγρά.

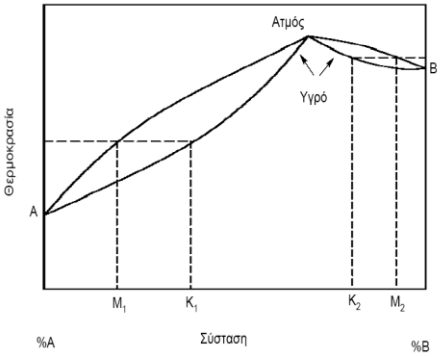


Σχήμα 2.4

Αζεοτροπικά μίγματα: Στα αζεοτροπικά μίγματα ο διαχωρισμός των συστατικών με απόσταξη δεν είναι δυνατός γιατί σε ορισμένη σύσταση του μίγματος έχουμε σταθερό σημείο βρασμού και δίνει ατμούς που έχουν την ίδια σύσταση με το υγρό. Αν το σημείο βρασμού του αζεοτροπικού μίγματος είναι χαμηλότερο από τα σημεία βρασμού των καθαρών συστατικών του μίγματος, τότε χαρακτηρίζεται ως αζεοτροπικό ελαχίστου (σχήμα 2.5). Αν είναι υψηλότερο ως αζεοτροπικό μεγίστου (σχήμα 2.6) .



Σχήμα 2.5



Σχήμα 2.6

Διαχωρισμός αζεοτροπικών μιγμάτων: Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό των αζεοτροπικών μιγμάτων, εξαρτάται από τη φύση των συστατικών του μίγματος και κυρίως είναι οι παρακάτω:

α) Χημικές μέθοδοι: Δηλαδή προσθήκη χημικών ενώσεων που αντιδρούν με ένα από τα συστατικά του μίγματος π.χ. για την παρασκευή απόλυτης αιθανόλης που κάνει αζεοτροπικό μίγμα με το

νερό με σύσταση 4,4% w/w σε νερό και 9,5 w/w σε αιθανόλη, για την παρασκευή απόλυτης αιθανόλης προσθέτουμε CaO που αντιδρά με το νερό και έτσι το δεσμεύει:

$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

β) Εκλεκτική προσρόφηση του ενός συστατικού από προσροφητικά μέσα όπως είναι το Silica Gel και ο ενεργός άνθρακας.

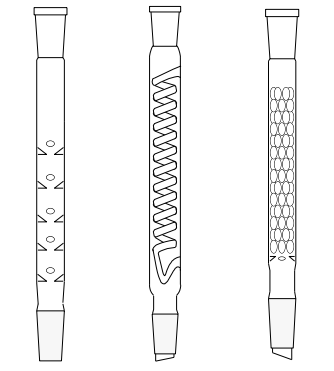
γ) Εκλεκτική εκχύλιση του ενός συστατικού από κάποιο άλλο διαλύτη.

δ) Κλασματική κρυστάλλωση.

ε) Απόσταξη με προσθήκη ενός τρίτου συστατικού που αλλάζει τις τάσεις ατμών των συστατικών αλλά και που συνήθως σχηματίζει καινούργιο αζεοτροπικό μίγμα με ένα ή και με δύο συστατικά σε διαφορετική όμως αναλογία.

Η μέθοδος αυτή έχει μεγάλη βιομηχανική εφαρμογή και χρησιμοποιείται στο διαχωρισμό αζεοτροπικού μίγματος αιθανόλης 95,6% w/w και νερού 4,4% w/w, προσθέτοντας βενζόλιο σε κατάλληλη ποσότητα. Στην αρχή της απόσταξης σχηματίζεται νέο αζεοτροπικό μίγμα ελαχίστου (64,85 °C) και σύστασης 74,1% βενζόλιο, 7,4% νερό και 18,5% αιθανόλη. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνεται το σύνολο σχεδόν του νερού, στη συνέχεια σχηματίζεται δεύτερο αζεοτροπικό μίγμα βενζολίου – αιθανόλης ελαχίστου (68,25 °C) και σύστασης 32,4% βενζόλιο και 67,6% αιθανόλη. Έτσι έχει απομακρυνθεί όλο σχεδόν το βενζόλιο και στο τέλος αποστάζει καθαρή αιθανόλη.

Σχήμα 6.7



Στήλη Vigreux Στήλη Dufton Στήλη Hempel

Κλασματική απόσταξη - κλασματικές στήλες: Οι κλασματικές στήλες είναι σωλήνες που περιέχουν μικρά κομμάτια γυαλιού ή και άλλου υλικού, διαφόρων μεγεθών και σχημάτων το «γέμισμα» όπως λέγεται. Τα είδη των κλασματικών στηλών που συνήθως χρησιμοποιούνται, φαίνονται στο παρακάτω (σχήμα 2.7.)

Στήλη Vigreux: Αυτή έχει σε μικρά διαστήματα τέσσερις προεκτάσεις που είναι σαν δόντια, που οι άκρες τους σχεδόν εφάπτονται.

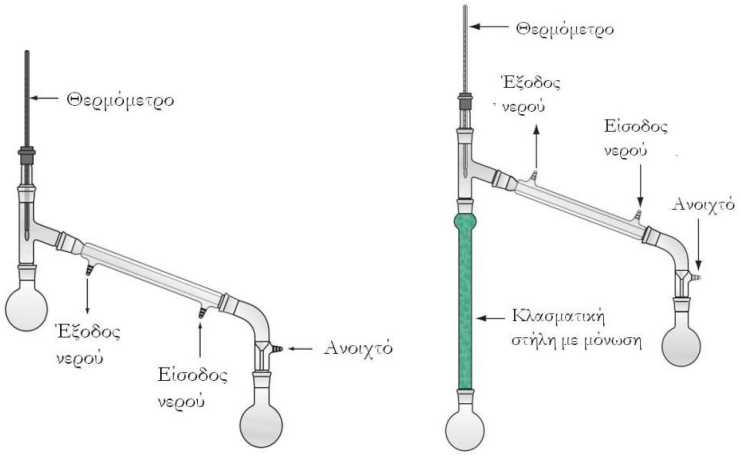
Στήλη Dufton: Αποτελείται από ένα φαρδύ και μεγάλο εξωτερικό σωλήνα που έχει εσωτερικά ένα σωλήνα κλειστό στα δύο άκρα του και που περιβάλλεται από ένα γυάλινο έλικα, ο οποίος εφαρμόζει πολύ καλά στα εσωτερικά τοιχώματα του μεγάλου και στα εξωτερικά τοιχώματα του μικρού σωλήνα.

Στήλη Hempel: Αποτελείται από ένα σωλήνα μήκους 30–40 cm διαμέτρου και 15–25 mm, ο οποίος είναι γεμάτος με ένα κατάλληλο γέμισμα , όπως είναι κομμάτια γυαλιού, πορσελάνης, μετάλλου. Το γέμισμα φτάνει και μέχρι 5 cm από την κορυφή του σωλήνα.

Με τη χρησιμοποίηση αποστακτικών στηλών επιτυγχάνεται εμπλουτισμός του μεν ατμού στο πτητικότερο συστατικό, του δε υγρού στο λιγότερο πτητικό συστατικό. Αυτό γίνεται γιατί κατά την επαφή του ατμού που κινείται προς τα πάνω με το υγρό, που προέρχεται από μερική συμπύκνωση

ατμού και κινείται προς τα κάτω, γίνεται παραπέρα συμπύκνωση μέρους του ατμού στο λιγότερο πτητικό συστατικό και μερική εξάτμιση του υγρού στο πτητικότερο συστατικό. Το τελικό αποτέλεσμα απόσταξης με χρησιμοποίηση κλασματικών στηλών, είναι σαν να κάνουμε έναν αριθμό χωριστών απλών αποστάξεων χωρίς στήλες. Μέτρο της λειτουργικής ικανότητας μιας στήλης, είναι ο αριθμός των μερικών σταδίων που γίνεται σ' αυτή. Τα στάδια αυτά έχουν το όνομα «θεωρητικές πλάκες». Το μήκος της κλασματικής στήλης που αντιστοιχεί σε μια «θεωρητική πλάκα» συμβολίζεται σαν H.E.T.P. και βρίσκεται αν διαιρέσουμε το μήκος της στήλης δια του αριθμού των θεωρητικών στηλών.

Παράδειγμα εύρεσης θεωρητικών πλακών στήλης: Έστω ότι αποστάζουμε μίγμα υγρών Α και Β με σύσταση 40% Α και 60% Β με τη χρησιμοποίηση κλασματικής στήλης και παίρνουμε απόσταγμα με σύσταση 52% Α. Τα κανονικά σημεία βρασμού των Α και Β είναι 70 °C και 72 °C αντίστοιχα. Αποστάζουμε ίδιας σύστασης άλλο δείγμα του Α και του Β αλλά χωρίς στήλη παίρνουμε προϊόν 44% σε Α. Αν αποστάξουμε το μίγμα του 44% σε Α χωρίς στήλη παίρνουμε απόσταγμα 48% σε Α. Αν αποστάξουμε το μίγμα του 48% σε Α χωρίς στήλη παίρνουμε απόσταγμα 52% του Α. Άρα με τρεις αποστάξεις χωρίς στήλη παίρνουμε το ίδιο αποτέλεσμα που πήραμε αρχικά χρησιμοποιώντας κλασματική στήλη, άρα η κλασματική μας στήλη είναι τριών «θεωρητικών πλακών». Στα παρακάτω σχήματα φαίνονται συσκευές απόσταξης απλές, χωρίς και με κλασματικές στήλες (Σχήμα 2.8).



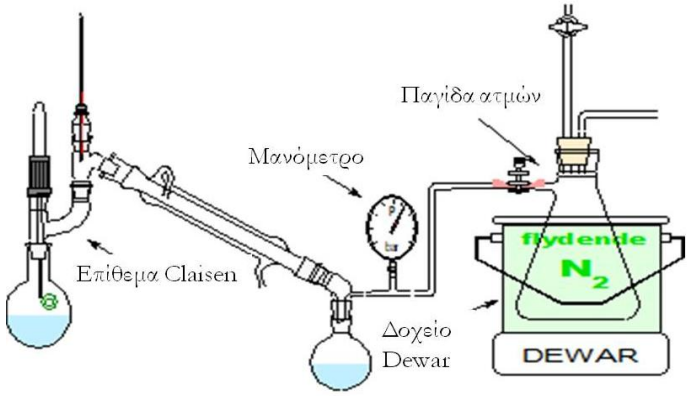
Σχήμα 2.8

Παράγοντες που επιδρούν στη σωστή λειτουργία της κλασματικής στήλης

1. **Ποσοστό υγρού που κατακρατάει η στήλη:** Όταν αποστάζουμε μεγάλες ποσότητες υγρού, αυτό δεν είναι μειονέκτημα. Για μικρές όμως ποσότητες είναι σοβαρό μειονέκτημα, διότι η φιάλη ζέσης μένει χωρίς υγρό σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα.
2. **Χρόνος απόσταξης:** Ο διαχωρισμός των συστατικών γίνεται καλύτερα, όσο πιο αργή είναι η απόσταξη.
3. **Η θέση της κλασματικής στήλης:** Πρέπει να είναι κατακόρυφη, διότι έτσι επιτυγχάνεται η καλύτερη επαφή μεταξύ ατμού και υγρού.

4. **Θερμική μόνωση της κλασματικής στήλης:** Είναι τελείως απαραίτητο να μην υπάρχουν απώλειες θερμότητας, διότι έτσι διαταράσσεται η ισορροπία της στήλης. Αυτό γίνεται περισσότερο αναγκαίο όταν υπάρχει μικρή διαφορά στα σημεία βρασμού των συστατικών που θέλουμε να χωρίσουμε.
5. **Το ποσοστό του υγρού που επαναρρέει στη φιάλη σε σχέση με το απόσταγμα.:** Το ποσοστό ποικίλλει και έχει σχέση με το πόσο εύκολα ή δύσκολα γίνεται ο διαχωρισμός. Για δύσκολους διαχωρισμούς, όταν δηλαδή τα σημεία βρασμού έχουν μικρή διαφορά, τότε το ποσοστό του υγρού που επανέρχεται στη φιάλη σε σχέση με το απόσταγμα, στη μονάδα του χρόνου είναι 50:1 και φτάνει και 100:1. Για εύκολους διαχωρισμούς η αναλογία είναι περίπου 10:1

Απόσταξη με ελαττωμένη πίεση: Χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό ουσιών που μπορούν είτε να διασπαστούν σε θερμοκρασία που είναι κοντά στο σημείο βρασμού τους ή να οξειδωθούν από το οξυγόνο σ' αυτή τη θερμοκρασία. Η συσκευή που χρησιμοποιείται παριστάνεται από το σχήμα 2.9.



Σχήμα 2.9

Όλα τα γυάλινα σκεύη που χρησιμοποιούνται, θα πρέπει να έχουν μεγάλη αντοχή στη διαφορά πίεσης και να μην παρουσιάζουν ραγίσματα, χαραγές και ανομοιόμορφο πάχος. Θα πρέπει να εξετάζονται κάθε φορά πριν τη χρησιμοποίησή τους. Η δημιουργία της ελαττωμένης πίεσης γίνεται, με υδραντλίες ή με μηχανικές αντλίες λαδιού. Για τον έλεγχο της πίεσης στη συσκευή απόσταξης χρησιμοποιούνται μανόμετρα συνήθως υδραργύρου.

Πριν την αντλία και μετά το μανόμετρο είναι αναγκαία η ύπαρξη παγίδας, για να συγκρατεί τους διάφορους ατμούς ώστε να μη διαβρώνεται η αντλία. Η παγίδα μπορεί να είναι ένας κλασματήρας ή μια κωνική φιάλη κενού βυθισμένη σε δοχείο Dewar που περιέχει μίγμα πάγος–αλάτι ή ακετόνη–ξηρός πάγος ή ξηρός πάγος–αιθανόλη.

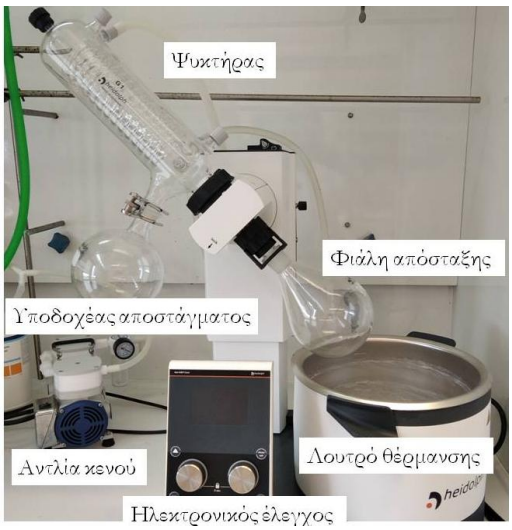
Για τον βρασμό δεν προσθέτουμε κομμάτια πορσελάνης. Χρησιμοποιείται ένας τριχοειδής σωλήνας που με συνεπή τρόπο επιτρέπει την είσοδο ενός μικρού ρεύματος αέρα σε μορφή πολύ μικρών φυσαλίδων που θα εξασφαλίσουν τον ομαλό βρασμό.

Αυτό είναι πολύ αναγκαίο, γιατί με την ελαττωμένη πίεση αυξάνεται η τάση ατμών, και το πρόβλημα της εκτίναξης υγρού είναι αρκετά μεγαλύτερο από το αν η απόσταξη γινόταν σε κανονική πίεση.

Πολλές φορές για να μην έχουμε απώλειες σε απόσταγμα είναι αναγκαία και η ψύξη του υποδοχέα, ειδικά όταν το απόσταγμα είναι αρκετά πτητικό.

Εάν χρειαστεί κατά την απόσταξη να αλλάξουμε τον υποδοχέα, σταματάμε τη θέρμανση και αφού ψυχθεί η φιάλη, τότε την αποσυνδέουμε από την αντλία κενού, έτσι ώστε το σύστημα να επικοινωνεί με την ατμόσφαιρα. Στη συνέχεια αφού αλλάξουμε τον υποδοχέα και αφού γίνει αποκατάσταση της πίεσης, αρχίζουμε να θερμαίνουμε ξανά.

Η απόσταξη με ελαττωμένη πίεση έχει μεγάλη εφαρμογή στην Αναλυτική Χημεία και στη σύνθεση. Για τον λόγο αυτό έχουν κατασκευαστεί διάφοροι τύποι συσκευών που λειτουργούν κάτω από ελαττωμένη πίεση. Στις συσκευές αυτές η εξάτμιση γίνεται με ελαττωμένη πίεση, με περιστρεφόμενους εξατμιστές (Rotavapors) (σχήμα 2.10).



Σχήμα 2.10

Η περιστροφή της φιάλης απόσταξης εξασφαλίζει την ομαλή και γρήγορη απομάκρυνση του διαλύτη, λόγω του σχηματισμού ενός λεπτού φίλμ στα τοιχώματα της φιάλης. Τριχοειδής σωλήνας εισόδου αέρος εδώ δεν χρειάζεται. Τους περιστρεφόμενους εξατμιστές τους χρησιμοποιούμε συνήθως για να διώξουμε το διαλύτη από ένα διάλυμα στερεής ουσίας και από διάλυμα υγρών, αρκεί η διαφορά στα σημεία βρασμού να είναι παραπάνω από 100 °C και να μη σχηματίζουν αζεοτροπικό μίγμα.

Πειραματικό μέρος

Απαιτούμενα όργανα και αντιδραστήρια: 1. Αραιόμετρο - Αλκοολόμετρο, **2.** Θερμόμετρο, **3.** Αποστακτική στήλη, **4.** Θερμαντική πλάκα, **5.** Ογκομετρική φιάλη 250 mL, **6.** Σφαιρική φιάλη των 100 mL, **7.** Κωνική φιάλη των 250 mL, **8.** Κρασί εμπλουτισμένο σε αιθανόλη, **9.** Διάλυμα NαOH 10% w/v.

Προσδιορισμός αλκοόλης σε μερικά βρασμένο μούστο ή στο κρασί.

1. Λαμβάνονται 50 mL κρασιού εμπλουτισμένου σε αιθανόλη με την χρήση ογκομετρικής φιάλης και μεταφέρονται σε σφαιρική φιάλη των 100 mL.
2. Η ογκομετρική φιάλη εκπλένεται 2 φορές από 10 mL απεσταγμένου νερού και οι εκπλύσεις μεταφέρονται στη φιάλη απόσταξης
3. Στην συνέχεια προστίθενται στην σφαιρική φιάλη 10 mL NaOH 10 % w/v. Τοποθετείται μαγνητάκι και προσαρμόζεται η κλασματική στήλη.
4. Στην άκρη της τοποθετείται το βιδωτό επίθεμα απόσταξης με το θερμόμετρο προσαρμοσμένο. Συνεχίζεται η συναρμολόγηση της αποστακτικής συσκευής με την προσθήκη του ψυκτήρα του ράμφους απόσταξης το οποίο οδηγείται στην δίλαιμη σφαιρική των 250 mL στην οποία έχουν προστεθεί 50 mL απεσταγμένο νερό. Η δίλαιμη βυθίζεται σε παγόλουτρο.
5. Διατηρείται κατά την διάρκεια της απόσταξης πολύ καλή ψύξη στον ψυκτήρα και αποστάζεται περίπου το 80% του όγκου που είχε προστεθεί αρχικά.
6. Με το πέρας της απόσταξης το απόσταγμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 250 mL και προστίθεται απεσταγμένο νερό μέχρι την χαραγή.
7. Στην συνέχεια μετρώνται οι αλκοολικοί βαθμοί με αλκοολόμετρο βαθμολογημένο στους 20 °C, καθώς και τη θερμοκρασία του δείγματος.
8. Τέλος υπολογίζονται οι πραγματικοί αλκοολικοί βαθμοί με βάση τον Πίνακα που ακολουθεί.

ΠΙΝΑΚΑΣ - Αναγωγή των Αλκοολικών βαθμών στους 20°C

ΕΝΔΕΙΞΕΙΣ ΑΛΚΟΟΛΟΜΕΤΡΟΥ										
	°C	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
ΠΡΟΣΘΕΣΗ	10	1,44	1,58	1,73	1,89	2,06	2,24	2,43	2,63	2,84	3,01
	11	1,34	1,46	1,59	1,73	1,88	2,04	2,21	2,38	2,56	2,71
	12	1,23	1,32	1,43	1,55	1,68	1,82	1,97	2,13	2,27	2,40
	13	1,10	1,18	1,28	1,38	1,48	1,60	1,72	1,85	1,99	2,11
	14	0,96	1,03	1,11	1,19	1,28	1,39	1,49	1,59	1,71	1,81
	15	0,82	0,87	0,94	1,01	1,09	1,17	1,26	1,34	1,44	1,51
	16	0,66	0,71	0,76	0,82	0,88	0,94	1,01	1,08	1,15	1,20
	17	0,51	0,55	0,58	0,63	0,67	0,71	0,76	0,81	0,85	0,90
	18	0,34	0,36	0,39	0,42	0,45	0,47	0,50	0,53	0,56	0,60
	19	0,17	0,18	0,20	0,21	0,23	0,24	0,26	0,28	0,29	0,30
	20										
ΑΦΑΙΡΕΣΗ	21	0,18	0,19	0,20	0,21	0,23	0,24	0,26	0,28	0,30	0,31
	22	0,37	0,40	0,42	0,44	0,46	0,48	0,51	0,54	0,57	0,60
	23	0,56	0,60	0,63	0,67	0,71	0,74	0,78	0,82	0,86	0,90
	24	0,77	0,81	0,85	0,89	0,94	0,99	1,04	1,09	1,14	1,21
	25	0,98	1,02	1,07	1,12	1,18	1,24	1,32	1,38	1,44	1,51
	26	1,19	1,24	1,30	1,36	1,43	1,51	1,57	1,65	1,73	1,82
	27	1,40	1,46	1,53	1,60	1,68	1,76	1,85	1,93	2,02	2,12
	28	1,62	1,68	1,75	1,83	1,92	2,02	2,11	2,21	2,31	2,43
	29	1,85	1,92	2,00	2,08	2,17	2,28	2,39	2,50	2,62	2,73
	30	2,07	2,15	2,23	2,33	2,45	2,55	2,67	2,79	2,91	3,04

Ασκήσεις - Ερωτήσεις

1. Δώστε τον ορισμό του νόμου Raoult;

2. Η τάση ατμών του νερού στους 40 °C είναι 55 mmHg και της αιθανόλης 200 mmHg. Ένα μίγμα αποτελείται από 4 mole αιθανόλης και 2 mole νερού. Να βρεθεί η συνολική τάση των ατμών του μίγματος και τα γραμμομοριακά κλάσματα του νερού και της αιθανόλης στην αέρια φάση.

3. Η τάση ατμών της ακετόνης στους 40 °C είναι 420 mmHg και της αιθανόλης 200 mmHg. Εάν $P_{ΟΛ}$ μίγματος αιθανόλης–ακετόνης στην ίδια θερμοκρασία είναι 320 mmHg. Να βρεθούν τα γραμμομοριακά κλάσματα της αιθανόλης και της ακετόνης στην υγρή και στην αέρια φάση.

4. Τι είναι αζεοτροπικά μίγματα, πότε έχουμε αζεοτροπικό ελαχίστου και πότε μεγίστου, να σχεδιάσετε τα διαγράμματα και στις δυο περιπτώσεις.

5. Πώς γίνεται συνήθως ο διαχωρισμός αζεοτροπικών μιγμάτων .

6. Τι είναι οι κλασματικές στήλες και ποιο είναι το μέτρο της λειτουργικής ικανότητας τους.

7. Αποστάζουμε μίγμα υγρών Α και Β με σύσταση 30% και 70% αντίστοιχα. Με τη χρησιμοποίηση κλασματικής στήλης ίδιας σύστασης άλλο δείγμα του Α και του Β χωρίς στήλη και παίρνουμε προϊόν 35% Α. Αν αποστάξουμε το μίγμα του 35% σε Α χωρίς στήλη παίρνουμε απόσταγμα 40% σε Α. Αν αποστάξουμε το μίγμα του 40% σε Α χωρίς στήλη παίρνουμε απόσταγμα 45% σε Α. Πόσο (θεωρητικών πλακών) είναι η κλασματική στήλη.

8. Ποιοι παράγοντες επιδρούν στη σωστή λειτουργία της κλασματικής στήλης;

9. Γιατί ο λόγος επαναρροής αυξάνεται, όταν αυξάνεται, ο αριθμός των πλακών της στήλης;

10. Με ποιο τρόπο μπορεί να διαχωρισθεί διάλυμα που αποτελείται από 5% w/w αιθανόλης και 95% w/w αιθανικού αιθυλεστέρα (και οι δύο ενώσεις έχουν σημείο Βρασμού 78 °C).

11. Διαθέτουμε υδατικό διάλυμα μυρμηγκικού οξέος 50 % w/w. Δίδεται ότι:

α) το σημείο Βρασμού του μυρμηγκικού είναι 101 °C και

β) το μυρμηγκικό και το νερό παρουσιάζει αζεοτροπικό μίγμα μεγίστου με σύσταση 77% w/w σε μυρμηγκικό και 23% w/w σε νερό. Με ποιο τρόπο θα διαχωρισθεί το διάλυμα στα συστατικά του;

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 3: ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ - ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

Θεωρητικό μέρος

Η ανακρυστάλλωση–κρυστάλλωση είναι μια από τις πιο συνηθισμένες μεθόδους καθαρισμού κρυσταλλικών ουσιών. Βασική προϋπόθεση για την πλήρη απομάκρυνση των προσμίξεων από την ουσία που μας ενδιαφέρει, είναι η σωστή επιλογή του διαλύτη που θα χρησιμοποιήσουμε για τη διάλυση της ουσίας.

Κριτήρια επιλογής του διαλύτη είναι :

1. Να μην αντιδρά με την ουσία που θα καθαρίσουμε.

2. Να διαλύει την ουσία στο σημείο βρασμού του ή κοντά σ' αυτό και να παρουσιάζει πολύ μικρή διαλυτότητα η ουσία σε θερμοκρασία δωματίου.

3. Οι προσμίξεις να διαλύονται τελείως στο διαλύτη σε θερμοκρασία δωματίου ή να μην διαλύονται καθόλου σ' αυτή τη θερμοκρασία.

4. Να έχει μικρό σημείο βρασμού, έτσι ώστε να είναι εύκολη η ξήρανση της ουσίας.

5. Να βοηθάει στη διαμόρφωση καλά σχηματισμένων κρυστάλλων .

Αν έχουμε στη διάθεση μας αρκετούς διαλύτες, που να ανταποκρίνονται στα παραπάνω κριτήρια τότε για την τελική μας επιλογή, θα παρθούν υπόψη, η τοξικότητα, η ευφλεκτότητα και το κόστος του διαλύτη. Στον παρακάτω πίνακα υπάρχουν μερικοί από τους συνήθως χρησιμοποιούμενους διαλύτες.

Διαλύτης	**Σ. Βρασμού σε °C**	**Ευφλεκτότητα**	**Ειδικό Βάρος gr/mL**	**Τοξικότητα**
Νερό	100	Άφλεκτο	1,0	–
Ακετόνη	56	Πολύ εύφλεκτο	0,72	–
Διαιθυλαιθέρας	35	Πολύ εύφλεκτο	0,71	Τοξικός
Απόλυτη Αιθανόλη	78	Εύφλεκτη	0,79	–
Αιθανόλη 95% v/v	78	Εύφλεκτη	0,80	Δηλητηριώδης
Μεθανόλη	65	Εύφλεκτη	0,79	Τοξικό
Χλωροφόρμιο	61	Άφλεκτο	1,48	Τοξικό
Τετραχλωράνθρακας	77	Άφλεκτος	1,59	Τοξικό
Βενζόλιο	80	Πολύ εύφλεκτο	0,88	Τοξικό
Οξικό οξύ	118	Μέτρια εύφλεκτο	1,05	Τοξικό
Πετρελαϊκός αιθέρας	60–80	Πολύ εύφλεκτος	0,64	–
Διοξάνιο	101	Εύφλεκτο	1,42	Τοξικό

Στάδια τεχνικής του καθαρισμού με ανακρυστάλλωση.

1. Επιλογή του κατάλληλου διαλύτη

Σε καθαρό και στεγνό δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετούνται 0,1 gr κονιοποιημένης ουσίας, και στη συνέχεια προστίθενται σταγόνες διαλύτη μέχρι την πλήρη κάλυψη της στερεής ουσίας (1 mL διαλύτη είναι αρκετό).

Αν η στερεή ουσία διαλυθεί αμέσως (δηλαδή σε θερμοκρασία δωματίου), ο διαλύτης χαρακτηρίζεται ακατάλληλος. Αν δεν διαλυθεί θερμαίνεται σε υδατόλουτρο ή σε άλλο λουτρό και αν η ουσία διαλυθεί με ήπια θέρμανση και σε θερμοκρασία πολύ χαμηλότερη από αυτή του σημείου βρασμού, ο διαλύτης είναι και πάλι ακατάλληλος. Αν δεν διαλυθεί συνεχίζει η θέρμανση μέχρι το σημείο βρασμού του διαλύτη και αν διαλυθεί σ' αυτή τη θερμοκρασία ή σε θερμοκρασία που πλησιάζει αυτό, τότε ο διαλύτης είναι κατάλληλος, **με την προϋπόθεση ότι αν ψύξουμε θα αποβληθούν κρύσταλλοι**.

Αν στη θερμοκρασία βρασμού με τη χρησιμοποιούμενη παραπάνω ποσότητα διαλύτη η ουσία δεν διαλύθηκε προστίθεται επιπλέον διαλύτης κατά δόσεις 0,5 mL και κάθε φορά θερμαίνεται μέχρι βρασμού. Αν σε συνολική ποσότητα 3 mL διαλύτη η ουσία δεν διαλύεται σε θερμοκρασία κοντά ή σ' αυτή του σημείου βρασμού, τότε ο διαλύτης είναι ακατάλληλος. Αν η ουσία διαλύεται στο διαλύτη σε θερμοκρασία εκείνης του σημείου βρασμού ή κοντά σ' αυτή θα πρέπει, για να είναι ο διαλύτης κατάλληλος **να αποβάλλονται κρύσταλλοι, αν ψύξουμε το δοκιμαστικό σωλήνα**.

Σε περίπτωση που το διάλυμα παρουσιάζει δυσκολία στην αποβολή κρυστάλλων με ψύξη, τότε για την υποβοήθηση του σχηματισμού τους εφαρμόζεται μια από τις παρακάτω τεχνικές :

α) Εμβολιασμός του διαλύματος με λίγους κρυστάλλους από την υπό μελέτη ουσία, που θα παίξουν το ρόλο των πυρήνων κρυστάλλωσης.

β) Τρίβονται τα τοιχώματα του δοκιμαστικού σωλήνα με μια γυάλινη ράβδο, με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται πολύ μικρά κομμάτια γυαλιού και θα παίξουν τον ρόλο των πυρήνων κρυστάλλωσης και έτσι πάνω σ' αυτούς θα προστεθούν μόρια της ουσίας και σχηματίζονται κρύσταλλοι.

Μετά τον εμβολιασμό ή την τριβή με ράβδο, ψύχεται σε παγόλουτρο ο δοκιμαστικός σωλήνας. Αν και πάλι δε δημιουργηθούν κρύσταλλοι, τότε ο διαλύτης είναι ακατάλληλος ανεξάρτητα αν διέλυσε την κρυσταλλική ουσία σε θερμοκρασία που είναι αυτή του σημείου βρασμού του.

2. Διαλυτοποίηση του ακάθαρτου δείγματος

Αφού επιλεγεί ο διαλύτης και η ποσοτική αναλογία διαλύτη–ουσίας, ακολουθεί η ανακρυστάλλωση η οποία γίνεται συνήθως σε κωνική φιάλη pyrex. Ο όγκος του όλου μείγματος πρέπει να είναι το μέγιστο ο μισός από τον όγκο της φιάλης. Αν ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι νερό η θέρμανση γίνεται κατ' ευθείαν όπως είναι στην κωνική αν δεν είναι νερό, πρέπει απαραίτητα να προσαρμόστεί στην κωνική κάθετος ψυκτήρας. Στο μίγμα προστίθεται μαγνητικός αναδευτήρας για να υπάρχει ομαλός βρασμός. Στην αρχή προστίθεται το 80% της ποσότητας του διαλύτη και αφού φτάσει σε

θερμοκρασία βρασμού προστίθεται και η υπόλοιπη κατά δόσεις μέχρι να ολοκληρωθεί η διαλυτοποίηση της ουσίας.

3. Αποχρωματισμός

Σε πολλές περιπτώσεις ειδικά όταν πρέπει να καθαρισθούν αρωματικές και ετεροκυκλικές κρυσταλλικές ενώσεις υπάρχουν έγχρωμες προσμίξεις, που είναι διαλυτές στο θερμο διαλύτη και που προσροφούνται στη συνέχεια από τους σχηματιζόμενους κρυστάλλους με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατόν να απομακρυνθούν τελείως, ακόμα και με αρκετές ανακρυσταλλώσεις. Αυτές οι έγχρωμες προσμίξεις απομακρύνονται εύκολα αν ο βρασμός του διαλύματος γίνει αφού έχει προστεθεί με μικρή ποσότητα **ενεργού άνθρακα** που έχει την ιδιότητα να τις προσροφά εκλεκτικά. Η ποσότητα του ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιείται πρέπει να είναι η ελάχιστη δυνατή, γιατί μεγάλες ποσότητες θα προσροφήσουν και ουσία και έτσι θα υπάρχουν απώλειες. Ο ενεργός άνθρακας δρα καλύτερα σε υδατικά διαλύματα.

4. Θερμή διήθηση

Στο ήδη θερμό διάλυμα πραγματοποιείται θερμή διήθηση, χρησιμοποιώντας γυάλινο χωνί με κοντό στέλεχος και πτυχωτό ηθμό. Το όλο σύστημα έχει προθερμανθεί πριν αρχίσει η θερμή διήθηση. Κατά την διάρκεια της διήθησης θερμαίνεται ο υποδοχέας που είναι συνήθως ένα ποτήρι, έτσι ώστε οι σχηματιζόμενοι ατμοί να θερμαίνουν το χωνί και να αποφεύγεται η δημιουργία κρυστάλλων πάνω σ' αυτό. Κατά τη θερμή διήθηση, η ουσία που πρόκειται να καθαρισθεί περνάει στο διήθημα μαζί με το διαλύτη και τις τυχόν προσμίξεις που είναι διαλυτές σε αυτόν. Στον ηθμό θα μείνουν οι αδιάλυτες προσμίξεις και ο ενεργός άνθρακας, αν έχει χρησιμοποιηθεί. Για να μην υπάρχουν απώλειες σε διαλύτη και για την αποδοτικότερη θέρμανση του χωνιού, σκεπάζεται το χωνί με ένα γυαλί ρολογιού. Η διήθηση θα πρέπει να γίνει πολύ γρήγορα και στο τέλος εκπλένεται η κωνική φιάλη και ο ηθμός με πολύ μικρές ποσότητες θερμού διαλύτη. Υπάρχουν και διάφορες συσκευές για τη θέρμανση των τοιχωμάτων του χωνιού με τις οποίες γίνεται θερμή διήθηση.

5. Κρυστάλλωση

Το διήθημα που λήφθηκε με τη θερμή διήθηση ψύχεται για να αποβληθεί η κρυσταλλική ουσία. Το μέγεθος των κρυστάλλων που θα αποβληθούν εξαρτάται κυρίως από δύο παράγοντες:

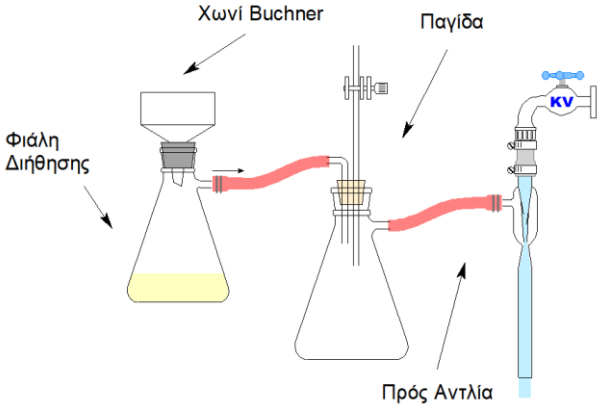
α) Από την φύση της κρυσταλλικής ουσίας και

β) Από την διαδικασία κρυστάλλωσης.

Αν χρειάζεται να ληφθούν μικροί σε μέγεθος κρύσταλλοι, το διήθημα ψύχεται γρήγορα, με σύγχρονη ανάδευση, σε παγόλουτρο ή με νερό που ανανεώνεται συνέχεια. Αντίθετα εάν απαιτούνται μεγάλοι κρυστάλλοι, πρέπει η ψύξη να γίνει αργά, αφήνοντας το ποτήρι με το διήθημα για αρκετό χρόνο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο καθαρισμός είναι καλύτερος όταν παίρνουμε μετρίου μεγέθους κρυστάλλους γιατί πολύ λεπτά κρυσταλλικά ιζήματα διηθούνται δύσκολα, ενώ πολύ μεγάλοι κρύσταλλοι συνήθως περικλείουν προσμίξεις και δεν μπορούν να ξεπλυθούν εύκολα.

6. Απομόνωση – Έκπλυση

Για την απομόνωση της κρυσταλλικής ουσίας πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό με την χρήση της παρακάτω συσκευής.



Η συσκευή αποτελείται από μια γυάλινη κωνική φιάλη με χονδρά τοιχώματα και με πλευρικό άνοιγμα που τη συνδέει με αντλία κενού. Το κενό συνήθως δημιουργείται με υδραντλία. Ένα χωνί Buchner ή χωνί Hirch στερεώνεται στην κωνική φιάλη διήθησης και μεταξύ αυτής και της υδραντλίας παρεμβάλλεται μια παγίδα, που είναι μια φιάλη ασφαλείας για να αποφεύγεται αναρρόφηση νερού από την υδραντλία στο διήθημα.

Οι συνηθέστερες αιτίες τυχόν αναρρόφησης είναι:

α) Όταν κλείσει κατά λάθος τη βρύση χωρίς να έχουμε αποσυνδεθεί η κωνική φιάλη διήθησης από την υδραντλία.

β) Όταν η πίεση του νερού ελαττωθεί απότομα.

γ) Όταν μπλοκάρει ο ηθμός, ενώ η υδραντλία λειτουργεί.

Στο χωνί τοποθετείται χάρτινος ηθμός που το μέγεθος των πόρων του εξαρτάται από το μέγεθος των κρυστάλλων. Ο ηθμός πρέπει να καλύπτει ακριβώς τον διάτρητο πυθμένα του χωνιού.

Πριν αρχίσει η διήθηση πρέπει η βρύση να τρέξει μέχρι να αποκατασταθεί σταθερή ροή και μετά συνδέεται η υδραντλία με τη φιάλη διήθησης. Στη συνέχεια και προτού εκκινήσει η διήθηση προστίθεται λίγος καθαρός διαλύτης στο χωνί, έτσι ώστε να κολλήσει ο ηθμός στον πυθμένα του χωνιού και να μην υπάρχουν απώλειες κρυσταλλικής ουσίας. Ακολουθεί μεταφορά στον ηθμό με τη βοήθεια γυάλινης ράβδου.

Αν μείνει κρυσταλλική ουσία στο ποτήρι που αρχικά ήταν το διήθημα, το μεταφέρεται στον ηθμό με την χρήση μέρους του διηθήματος και όχι καθαρό διαλύτη, για την αποφυγή απωλειών λόγω διαλυτότητας της ουσίας έστω και μικρής. Όταν απομακρυνθεί σχεδόν το σύνολο των μητρικών υγρών πιέζονται οι κρύσταλλοι για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων του διαλύτη. Στην συνέχεια αποσυνδέεται η φιάλη διήθησης από την υδραντλία και προστίθεται μια μικρή ποσότητα ψυχρού διαλύτη. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι συνήθως ο ίδιος που χρησιμοποιήθηκε για την διάλυση εν θερμώ. Πρέπει να είναι ψυχρός, για την αποφυγή απωλειών κρυσταλλικής ουσίας λόγω διαλυτότητας των κρυστάλλων στον διαλύτη. Αφού γίνει η προσθήκη του ψυχρού διαλύτη, με την

χρήση σπάτουλας γίνεται ανάμειξη των κρυστάλλων και του διαλύτη έκπλυσης προσεκτικά. Στη συνέχεια επανασυνδέεται η φιάλη διήθησης με την υδραντλία και συνεχίζεται η διήθηση. Συνήθως χρειάζονται τουλάχιστον δύο εκπλύσεις με τις οποίες απομακρύνονται μητρικά υγρά και οι διαλυμένες προσμίξεις. Αν ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε στην ανακρυστάλλωση έχει υψηλό σημείο βρασμού, για την διευκόλυνση της ξήρανση που θα ακολουθήσει, στις εκπλύσεις, χρησιμοποιείται (αν αυτό είναι επιτρεπτό) άλλος διαλύτης με χαμηλό σημείο βρασμού.

7. Ξήρανση

Μετά από έκπλυση του ιζήματος, ακολουθεί η ξήρανση για την απομάκρυνση και της τελευταίας ποσότητας από τον διαλύτη που έχει μείνει στους κρυστάλλους. Η μεγαλύτερη ποσότητα του διαλύτη εξατμίζεται πάνω στο χωνί διήθησης αν μείνει η συσκευή υπό κενό να λειτουργεί για λίγο χρόνο, λόγω του ρεύματος αέρα που δημιουργείται. Στη συνέχεια η ξήρανση ολοκληρώνεται τοποθετώντας το ίζημα σε ξηραντήρα κενού για αρκετές ώρες, ο οποίος ξηραντήρας περιέχει ξηραντικό μέσον $CaCl_2$ ή Na_2SO_4 ή H_2SO_4 κ.ά. Ξήρανση του ιζήματος με θέρμανση σε φούρνο και σε θερμοκρασία που εξαρτάται από το σημείο τήξης της κρυσταλλικής ουσίας, μπορεί να γίνει με την προϋπόθεση ότι σ' αυτή τη θερμοκρασία δεν έχουμε ανεπιθύμητες μεταβολές της κρυσταλλικής ουσίας, και να μην είναι τοξική.

Πειραματικό μέρος

Απαραίτητα όργανα και αντιδραστήρια

1. Συσκευή διήθησης υπό κενό, **2.** Κωνικές φιάλες 250 ml, **3.** Ποτήρια ζέσεως 250 mL και 300 mL, **4.** Μικροί δοκιμαστικοί σωλήνες **5.** Χωνιά με κοντό στέλεχος, **6.** Ξηραντήρας κενού, **7.** Ακετόνη, **8.** 2- προπανόλη, **9.** Βενζοϊκό οξύ, **10.** Πετρελαικός αιθέρας, **11.** Νερό απιονισμένο ή απεσταγμένο.

1. Επιλογή κατάλληλου διαλύτη

Κάθε ομάδα θα πειραματισθεί με μία κρυσταλλική ουσία που θα της δοθεί και με όλους τους οργανικούς διαλύτες που αναφέρονται στα απαραίτητα αντιδραστήρια. Να βρεθεί ο κατάλληλος διαλύτης για την ανακρυστάλλωση.

2. Διαλυτοποίηση του δείγματος

Ζυγίζονται 2 gr κρυσταλλικής ουσίας (Βενζοϊκό οξύ) σε κωνική φιάλη και σε νερό απεσταγμένο, σε τέτοια ποσότητα ώστε να διαλυθεί, τελείως σε θερμοκρασία κοντά στους 100 °C (περίπου 50 mL). Η θέρμανση γίνεται με συνεχή ανάδευση του διαλύματος.

Αν παρατηρηθεί να είναι χρωματισμένο διάλυμα, μετά τη διαλυτοποίηση της ουσίας, ψύχεται ελαφρώς και προστίθενται 0,5 gr ενεργού άνθρακα. Στη συνέχεια θερμαίνεται πάλι μέχρι βρασμού.

3. Θερμή διήθηση

Τοποθετούνται 30 mL νερό σε ποτήρι των 250 mL και προσαρμόζεται στο ποτήρι χωνί με κοντό στέλεχος που φέρνει πτυχωτό ηθμό. Θερμαίνεται μέχρις ότου οι ατμοί που δημιουργούνται από την

εξάτμιση του νερού να θερμάνουν καλά στο χωνί. Στην συνέχεια πραγματοποιείται γρήγορα η διήθηση. Αν παρατηρηθεί να μένει στο φίλτρο ίζημα, τότε αν η ποσότητα του είναι σημαντική μεταφέρεται στην κωνική με σπάτουλα, επαναδιαλυτοποιείται και φιλτράρεται ξανά. Αν η ποσότητα του είναι μικρή προστίθενται λίγα mL από το ζεστό νερό της ρεζέρβας.

4. Κρυστάλλωση

Η ψύξη του διαλύματος γίνεται σταδιακά, αρχικά με βρεγμένο χαρτί έως 50 ^{o}C, στην συνέχεια με υδατόλουτρο έως 30 ^{o}C και τέλος με παγόλουτρο έως τους 15 ^{o}C. Αυτό γίνεται για την απόκτηση κρυστάλλων **ενδιάμεσου μεγέθους.**

5. Διήθηση υπό κενό – Έκπλυση

Γίνεται διήθηση με χωνί Buchner σύμφωνα με τις υποδείξεις που είναι στην αντίστοιχη θεωρία της άσκησης και γίνονται εκπλύσεις με μικρές ποσότητες ψυχρού νερού ή άλλου διαλύτη με μικρότερο σημείο βρασμού, που θα υποδειχθεί από τους υπεύθυνους του εργαστηρίου. Συγκεκριμένα γίνονται δύο εκπλύσεις με κρύο νερό και άλλες δύο με κρύο πετρελαϊκό αιθέρα. Οι εκπλύσεις γίνονται ως εξής: Χωρίς κενό προστίθεται διαλύτης μέχρι να καλύψει το στερεό. Αναδεύεται με μεταλλική σπάτουλα ώστε να ξεπλύνει καλά το στερεό και στην συνέχεια ανοίγει το κενό για να απομακρυνθεί. Ο πετρελαϊκός αιθέρας που χρησιμοποιείται σαν δεύτερος διαλύτης έκπλυσης, ουσιαστικά λειτουργεί σαν διαλύτης ανταλλαγής. Παρότι δεν αναμιγνύεται με το νερό, εάν αφού τον προστεθεί στον ηθμό και αναδευθεί καλά χωρίς κενό, ανοίγοντας το κενό με ένταση παρασύρει το νερό και το στερεό μένει κυρίως με πετρελαϊκό αιθέρα. Αυτό είναι σημαντικό για την ξήρανση λόγω του χαμηλότερου σημείου ζέσεως που έχει!

6. Ξήρανση

Αφήνεται σε λειτουργία η συσκευή ξήρανσης υπό κενό για 10 λεπτά και στη συνέχεια στερεό μεταφέρεται σε προζυγισμένη ύαλο ωρολογίου και ξηραίνεται σε φούρνο μέχρι το βάρος να αλλάζει λιγότερο ή ίσο με 0,05 gr.

Έλεγχος της καθαρότητας της κρυσταλλικής ουσίας

Προσδιορίζεται το σημείο τήξης της κρυσταλλικής ουσίας και το συγκρίνεται με αυτό της βιβλιογραφίας. Αν δεν συμπίπτει θα πρέπει να ξανακάνουμε καθαρισμό με ανακρυστάλλωση–κρυστάλλωση.

Ζύγιση

Ζυγίζεται η καθαρή ουσία και υπολογίζεται το ποσοστό % της απόδοσης κρυστάλλωσης.

Ασκήσεις-Ερωτήσεις

1. Ποιες ιδιότητες πρέπει να έχει ο διαλύτης που χρησιμοποιούμε για την τελική έκπλυση του ιζήματος (πάνω στο χωνί);

2. Κάτω από ποιες προϋποθέσεις κρίνεται αναγκαίο να χρησιμοποιηθεί στην διαδικασία της ανακρυστάλλωσης ενεργός άνθρακας; Επίσης εάν διαπιστωθεί ότι η χρήση μιας μικρής ποσότητας είναι αποτελεσματική, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μεγαλύτερη;

3. Γιατί κατά την ανακρυστάλλωση προτιμάται η χρήση κωνικής φιάλης και όχι ποτηριού ζέσης;

4. Ποιος όγκος θερμού νερού απαιτείται για την διαλυτοποίηση 25 gr φθαλικού οξέος; Εάν το διάλυμα στην συνέχεια ψυχθεί στους 14 °C, πόσα gr φθαλικού θα ληφθούν; (διαλυτότητα φθαλικού οξέος σε νερό στους 14 °C είναι 0,54 gr και σε βρασμό 18,0 gr)

5. Η διαλυτότητα μιας ένωσης είναι 59 gr ανά 100 mL μεθανόλης εν βρασμώ και 30 gr ανά 100 mL κρύας μεθανόλης, ενώ αντίστοιχα οι διαλυτότητες σε νερό είναι 7,2 gr στα 100 mL σε 95 °C, και 0,22 gr ανά 100 mL σε 2 °C. Ποιον διαλύτη θα επιλέγατε για την ανακρυστάλλωση της;

6. Στερεά χαμηλού σημείου τήξεως συχνά κατά την ψύξη δίνουν ένα είδος λαδιού αντι κρυστάλλους. Πως θα μπορούσε αυτό να αποφευχθεί με τροποποίηση της πορείας της ανακρυστάλλωσης ώστε να ληφθούν ικανοποιητικοί κρύσταλλοι.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 4: ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

Θεωρητικό Μέρος

Η Εκχύλιση είναι μια από τις κατ' εξοχήν χρησιμοποιούμενες μεθόδους διαχωρισμού. Η μεγάλη χρησιμοποίηση της οφείλεται στο γεγονός ότι είναι απλή στην μεθοδολογία, γρήγορη και ευέλικτη, και μπορεί να εφαρμοστεί και σε δείγματα που περιέχουν είτε ίχνη είτε μεγάλες ποσότητες μιας ουσίας. Χρησιμοποιείται για την απομόνωση ουσιών από διαλύματα ή στερεά μίγματα, για το διαχωρισμό ουσιών, καθώς επίσης για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων προσμίξεων (έκπλυση). Χρησιμοποιείται τόσο στο εργαστήριο όσο και στην βιομηχανία (παραλαβή πυρηνελαίου).

Βασίζεται στον νόμο κατανομής που λέει ότι, όταν σε ένα σύστημα δύο διαλυτών 1 και 2 που δεν αναμιγνύονται, προστεθεί μια τρίτη ουσία στερεή ή υγρή διαλυτή και στα δύο υγρά, τότε η ουσία αυτή κατανέμεται μεταξύ των δύο διαλυτών 1 και 2, έτσι ώστε ο λόγος των ενεργοτήτων της ουσίας στους δύο διαλύτες, στην ισορροπία, να είναι σταθερός σε σταθερή θερμοκρασία. Εκφράζεται, από την σχέση :

$$k = \frac{a_2}{a_1} \qquad (1)$$

όπου α_1 και α_2 οι ενεργότητες της ουσίας Α στους διαλύτες 1 και 2 και *k* η σταθερά ισορροπίας που είναι γνωστή ως συντελεστής κατανομής.

Στους υπολογισμούς συνήθως χρησιμοποιούμε συγκεντρώσεις οπότε :

$$k = \frac{C_2}{C_1} \qquad (2)$$

Μια σημαντική συνέπεια της προηγούμενης σχέσεως είναι ότι στην εκχύλιση προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ορισμένη ποσότητα διαλύτη, είναι προτιμότερο αυτός να χρησιμοποιηθεί σε μέρη, έτσι ώστε να γίνουν περισσότερες εκχυλίσεις αντί μιας. Αυτό φαίνεται από το παρακάτω παράδειγμα:

Έστω ότι πρόκειται να εκχυλισθούν 100 mL υδατικού διαλύματος Βουτυρικού οξέος 5% w/v από 100 mL αιθέρα. Ο συντελεστής κατανομής του Βουτυρικού οξέος γι' αυτό το σύστημα είναι 3 στους 25 °C.

Εάν όλος ο αιθέρας χρησιμοποιηθεί για μια μόνο εκχύλιση, και ονομάσουμε *x* το βάρος του Βουτυρικού οξέος που θα περάσει στον αιθέρα θα έχουμε:

$$k = \frac{C_{Ether}}{C_{H_2O}} = \frac{\frac{x}{100}}{\frac{5-x}{100}} = 3 \Leftrightarrow x = 3,75gr$$

Άρα θα περάσουν στον αιθέρα 3,75 gr Βουτυρικού οξέος και θα μείνουν στο νερό 1,25 gr Βουτυρικού οξέος. Όταν όμως ο αιθέρας μοιραστεί σε δύο μέρη από 50 mL και γίνουν δύο εκχυλίσεις τότε στην πρώτη εκχύλιση θα έχουμε:

Έστω *x* τα gr του Βουτυρικού οξέος που θα περάσουν στον αιθέρα

$$k = \frac{C_{Ether}}{C_{H_2O}} = \frac{\frac{x_1}{50}}{\frac{5-x_1}{100}} = 3 \Leftrightarrow x_1 = 3gr$$

Δηλαδή 5–3 = 2 gr θα μείνουν στην υδατική φάση και θα περάσουν 3 gr στον αιθέρα. Στην δεύτερη εκχύλιση με τα υπόλοιπα 50 ml αιθέρα θα έχουμε :

$$k = \frac{C_{Ether}}{C_{H_2O}} = \frac{\frac{x_2}{50}}{\frac{2-x_2}{100}} = 3 \Leftrightarrow x_2 = 1,2gr$$

Δηλαδή στην υδατική φάση θα μείνουν 2–1,2 = 0,8 gr και στην αιθερική θα περάσουν 1,2 gr. Έτσι συνολικά αν μοιραστεί ο αιθέρας σε δύο μέρη θα εκχυλισθούν 4,2 gr Βουτυρικού οξέος, ενώ εάν το χρησιμοποιήσουμε μια φορά 3,75 gr Αν ο αιθέρας μοιραστεί σε πέντε μέρη των 20 mL θα γίνουν πέντε εκχυλίσεις με παρόμοιους υπολογισμούς βγαίνει ότι στην αιθερική στιβάδα θα εκχυλισθούν 4,52 gr.

Γενικά εάν B_0 είναι τα gr της ουσίας που πρόκειται να εκχυλισθούν από V_1 mL ενός διαλύτη I, με V_2 mL από ένα διαλύτη II, τότε μετά τις εκχυλίσεις συνολικά, στην στιβάδα του διαλύτη I, θα μείνει ποσότητα ουσίας B_n που δίνεται από την σχέση:

$$B_n = B_0 \left(\frac{V_1}{V_1 + kV_2} \right)^n \qquad (3)$$

Ας εφαρμόσουμε τώρα τον τύπο (3) σ' ένα συγκεκριμένο παράδειγμα, την εκχύλιση Βουτυρικού οξέος από υδατικό του διάλυμα με αιθέρα. Ο συντελεστής Κατανομής στους 25 °C στο διφασικό σύστημα αιθέρα – νερό είναι 3.

Έστω ότι εκχυλίζουμε υδατικό διάλυμα 200 mL 10% w/v σε Βουτυρικό με 200 mL αιθέρα χρησιμοποιώντας τον αιθέρα σε 4 μέρη δηλαδή κάνοντας 4 εκχυλίσεις με 50 mL αιθέρα κάθε φορά.

$$B_n = B_0 \left(\frac{V_1}{V_1 + kV_2} \right)^n = 20 \left(\frac{200}{200 + 3 \cdot 50} \right)^4 = 2,12gr$$

Άρα θα μείνουν 2,12 gr Βουτυρικού οξέος στην υδατική διάλυση και θα εκχυλισθούν 17,88 gr. Από την εξίσωση (3) φαίνεται ότι το B_n είναι τόσο μικρότερο και επομένως η εκχύλιση είναι τόσο αποτελεσματικότερη, όσο μεγαλύτεροι είναι ο λόγος κατανομής *k* και ο όγκος του εκχυλιστικού μέσου V_2. Δια δοθέντα όγκο εκχυλιστικού μέσου η εκχύλιση είναι τόσο αποτελεσματικότερη όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των εκχυλίσεων, εκάστοτε με τον αυτό τον όγκο V_2. Στην πράξη αν μετά από πέντε εκχυλίσεις δεν έχει εκχυλιστεί η ουσία είναι προτιμότερο να αλλάξουμε διαλύτη. Η εξίσωση (3) αποδεικνύεται πιο κάτω. Υποθέτουμε ότι B_0 gr της ουσίας Α περιέχονται αρχικά σε V_1

mL διαλύτου 1 και ότι αυτά εκχυλίζονται διαδοχικώς με ίσα κλάσματα V_2 mL του διαλυτού 2. Ο λόγος κατανομής είναι :

$$k = \frac{C_2}{C_1} = \frac{C_2'}{C_1'} = \frac{C_2''}{C_1''} = \dots$$

Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας στην πρώτη εκχύλιση η διαλυμένη ουσία Α κατανέμεται μεταξύ των δύο διαλυτών ως ακολούθως :

$$B_0 = (C_1V_1 + C_2V_2)M_r = (kV_2 + V_1)C_1M_r \qquad (4)$$

Μετά την απομάκρυνση της στιβάδας ΙΙ, στην στιβάδα Ι παραμένουν B_1 gr της ουσίας Α και θα είναι:

$$B_1 = C_1V_1M_r \qquad (5)$$

Δια συνδυασμού των εξισώσεων (4) και (5) προκύπτει ότι:

$$B_1 = B_0\left(\frac{V_1}{V_1 + kV_2}\right) \qquad (6)$$

Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας στην δεύτερη εκχύλιση η κατανομή B_1 της ουσίας Α μεταξύ των δύο φάσεων δίδεται από την σχέση :

$$B_1 = (C_1'V_1 + C_2'V_2)M_r = (V_1 + kV_2)C_1'M_r \qquad (7)$$

Μετά την δεύτερη εκχύλιση και την απομάκρυνση της στιβάδας ΙΙ στην στιβάδα Ι παραμένουν B_2 ουσίας Α, και θα είναι:

$$B_2 = C_1'V_1M_r \qquad (8)$$

Δια συνδυασμού των εξισώσεων (7) και (8) προκύπτει ότι :

$$B_2 = B_1\frac{V_1}{V_1 + kV_2}$$

και λόγω της εξισώσεως (6) ότι

$$B_2 = B_0\left(\frac{V_1}{V_1 + kV_2}\right)^2$$

Παρομοίως κατόπιν εκχυλίσεων κάθε μιας δια του αυτού όγκου V_2 ml θα καταλήξουμε στην σχέση (3) δηλαδή

$$B_n = B_0\left(\frac{V_1}{V_1 + kV_2}\right)^n$$

Ο τύπος (3) ισχύει στην περίπτωση που η κάτω φάση εκχυλίζεται από την πάνω φάση. Η εκχυλιζόμενη ποσότητα επί τοις εκατό για **μια εκχύλιση** δίδεται από τη σχέση.

$$\%E = \frac{100k}{k + \frac{V_1}{V_2}} \qquad (9)$$

ΕΚΛΟΓΗ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΧΥΛΙΣΗ

Η επιλογή ενός διαλύτη ως εκχυλιστικού μέσου γίνεται βάσει των παρακάτω κριτηρίων.

1. Να έχει μικρή διαλυτότητα στην άλλη φάση.
2. Να μην αντιδρά με την εκχυλιζόμενη ουσία.
3. Μετά την έντονη ανακίνηση του συστήματος οι δύο φάσεις πρέπει να διαχωρίζονται ταχέως. Γι' αυτό η πυκνότητα και του διαλύτου πρέπει να είναι αρκετά μεγαλύτερη ή αρκετά μικρότερη της πυκνότητας της άλλης φάσης.
4. Η εκχυλιζόμενη ουσία θα πρέπει να ανακτάται εύκολα από το εκχυλιστικό μέσο γι' αυτό θα πρέπει ο διαλύτης που επιλέγεται να έχει χαμηλό σημείο ζέσεως.
5. Να διαλύει ισχυρά την εκχυλιζόμενη ουσία αλλά όχι τις τυχόν προσμίξεις.
6. Οι δύο φάσεις να μην εμφανίζουν τάσεις σχηματισμού γαλακτωμάτων .
7. Ο διαλύτης δεν πρέπει να είναι τοξικός και εύφλεκτος.
8. Ο διαλύτης πρέπει να είναι οπτικά διαφανής έτσι ώστε να είναι δυνατές φασματομετρικές μετρήσεις σε επόμενα στάδια.

Σπάνια ένας διαλύτης πληρεί όλους τους παραπάνω όρους.

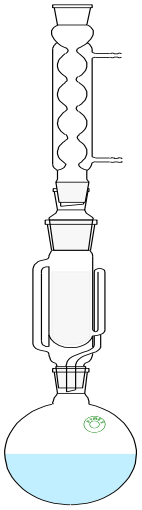
Η εκχύλιση γίνεται μέσα σε ένα διαχωριστικό χωνί όπου τα δύο υγρά ανακατεύονται με ισχυρή ανατάραξη. Δεν θα πρέπει ο συνολικός όγκος να υπερβαίνει τα 3/4 της χωρητικότητας του χωνιού. Η ανατάραξη γίνεται με προσοχή κρατώντας πάντα το πώμα του χωνιού, γιατί αναπτύσσεται πίεση που μπορεί να το πετάξει με αποτέλεσμα πιθανού ατυχήματος και απώλεια ουσίας. Ο κίνδυνος αυτός είναι μεγαλύτερος εάν εργαζόμαστε με πτητικούς διαλύτες (π.χ. αιθέρα) ή όταν το διάλυμα είναι ζεστό. Γι' αυτό το λόγο θα πρέπει σε τακτά χρονικά διαστήματα να σταματάμε την ανατάραξη να ανοίγεται η στρόφιγγα κρατώντας φυσικά το χωνί με το μέρος που βρίσκεται η στρόφιγγα γυρισμένο προς τα πάνω. Πολλές φορές μετά την ανατάραξη δεν διαχωρίζονται οι στιβάδες αλλά δημιουργείται γαλάκτωμα και το πρόβλημα είναι πιο συχνό όταν πειραματιζόμαστε με αλκαλικές οργανικές ουσίες. Σ' αυτήν τη περίπτωση είναι δυνατό να καταστρέψουμε το γαλάκτωμα προσθέτοντας μικρή ποσότητα H_2SO_4 αν αυτό είναι επιτρεπτό ή ποσότητα NaCl το οποίο λόγω της μεγάλης ιοντικής δυνάμεως βοηθά την αποφόρτιση των κολλοειδών σωματιδίων. Το NaCl θα διαλυθεί στην υδατική φάση και πέρα του ότι θα καταστρέφει τα γαλακτώματα **θα ελαττώσει την φυσική διαλυτότητα της ουσίας που θέλουμε να εκχυλίσουμε στην υδατική φάση, με συνέπεια να περάσει μεγαλύτερη ποσότητα αυτής στον οργανικό διαλύτη**. Την μέθοδο αυτή της προσθήκης δηλαδή NaCl όταν θέλουμε να εκχυλίσουμε μια ουσία από το υδατικό της διάλυμα την χρησιμοποιούμε συχνά και λέγεται ***εξαλάτωση***. Ένα άλλο πλεονέκτημα που έχει η προσθήκη NaCl είναι **ότι ελαττώνεται και η διαλυτότητα του οργανικού διαλύτη στο νερό**. Πολλές φορές ο σχηματισμός γαλακτώματος οφείλεται στη μικρή διαφορά πυκνοτήτων των δύο φάσεων, στην περίπτωση αυτή προσθήκη νερού ή κάποιου οργανικού διαλύτη έχει πολλές φορές καλό αποτέλεσμα

π.χ. με την προσθήκη CCl_4 αυξάνουμε την πυκνότητα πολλών οργανικών διαλυτών ενώ με την προσθήκη πεντανίου μειώνουμε την πυκνότητα. Ακόμη με την **προσθήκη κορεσμένου διαλύματος αυξάνουμε την πυκνότητα της υδατικής φάσης**. Μερικές φορές παρατηρείται ένα είδος γαλακτώματος στην επιφάνεια που χωρίζει τις δύο στιβάδες, που οφείλεται σε συσσώρευση στερεών σωματιδίων και ακαθαρσιών. Αυτό το γαλάκτωμα απομακρύνεται με διήθηση.

ΠΟΛΛΑΠΛΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ

Για την επίτευξη πολλαπλών συνεχών εκχυλίσεων χωρίς να χρησιμοποιούμε μεγάλη ποσότητα διαλύτη, υπάρχουν πολλές κατάλληλες συσκευές, όπως η συσκευή Soxhlet (Σχήμα 5.1) που είναι κατάλληλη για εκχύλιση στερεών και είναι κατασκευασμένη έτσι ώστε μετά από κάθε εκχύλιση ο διαλύτης και το εκχύλισμα να πηγαίνει σε μια θερμαινόμενη φιάλη από όπου ο διαλύτης αποστάζει και ξαναπηγαίνει στο μέρος που υπάρχει η ουσία για καινούργια εκχύλιση.

Ακόμη υπάρχουν αρκετές συσκευές ανάλογες με τη Soxhlet κατάλληλες για πολλαπλή εκχύλιση υγρών.



Σχήμα 5.1

Πειραματικό Μέρος

Θα χρησιμοποιηθούν υδατικά διάλυματα CH_3COOH Δ_1 και CH_3CH_2COOH Δ_2 από τα οποία κάθε ομάδα λαμβάνει 120 mL.

1. Αρχικά προσδιορίζεται η συγκέντρωση των διαλυμάτων των οξέων **(1η και 2η εκχύλιση)**. Λαμβάνονται 20 mL υδατικού διαλύματος οξέος τα οποία ογκομετρούνται με διάλυμα NaOH 0,1 N χρησιμοποιώντας δείκτη φαινολοφθαλεΐνη

2. Στην συνέχεια τοποθετούνται 40 mL διαιθυλαιθέρα και 40 mL υδατικού διαλύματος αιθανικού οξέος (Δ1) σε διαχωριστική χοάνη των 250 ml **(3η εκχύλιση)**. Το σύστημα ανακινείτε ισχυρά ανοίγοντας ανά τακτά χρονικά διαστήματα την στρόφιγγα, και μετά αφήνεται σε ηρεμία προς διαχωρισμό των δύο φάσεων. Συλλέγεται η υδατική φάση και ογκομετρείται με διάλυμα NaOH 0,1 N και δείκτη φαινολοφθαλεΐνη.

3. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται χρησιμοποιώντας αυτή την φορά 40 mL υδατικού διαλύματος προπανικού οξέος (Δ_2) **(4η εκχύλιση)**. Το μίγμα ανακινείται και μετά τον διαχωρισμό των δύο φάσεων, ογκομετρείται ξανά η υδατική φάση με διάλυμα NaOH 0,1 N και δείκτη φαινολοφθαλεΐνη.

4. Επαναλάβατε τα στάδια 2, και 3 χρησιμοποιώντας 40 mL εξανίου αντί για διαιθυλαιθέρα **(5η και 6η εκχύλιση)**.

5. Συμπληρώστε τον παρακάτω πίνακα

Ογκ/ση	**1η (εύρεση συγκ. αιθανικού)**	**2η (εύρευση συγκ. προπανικού)**	**3η (εκχύλιση αιθανικού με διαίθυλαιθερα)**	**4η (εκχύλιση προπανικού με διαίθυλαιθερα)**	**5η (εκχύλιση αιθανικού με εξάνιο)**	**6η (εκχύλιση αιθανικού με εξάνιο)**
mL NaOH						

Να ευρεθεί :

α) Ο συντελεστής *k* του αιθανικού οξέος στα συστήματα εξάνιο–νερό και αιθέρας–νερό. Δικαιολογήστε τα αποτελέσματα σας.

β) Ο συντελεστής *k* του προπανικού οξέος στα συστήματα εξάνιο–νερό και αιθέρας–νερό. Δικαιολογήστε τα αποτελέσματα σας.

Ασκήσεις - Ερωτήσεις

1. Πότε και για ποιους λόγους χρησιμοποιούμε NaCl στην Εκχύλιση;

2. Χρησιμοποιώντας μόνο τον τύπο της κατανομής να δείξετε γιατί είναι προτιμότερο να κάνουμε πολλές εκχυλίσεις αντί μιας χρησιμοποιώντας συνολικά τον ίδιο όγκο διαλύτη;

3. Πως δημιουργούνται και πως καταστρέφονται τα γαλακτώματα;

4. Με ποια κριτήρια επιλέγουμε ένα διαλύτη για να είναι κατάλληλος σαν εκχυλιστικό μέσο;

5. Πως αποδεικνύεται η σχέση:

$$B_n = B_0\left(\frac{V_1}{kV_2 + V_1}\right)^n$$

6. 200 mL διαλύματος υδατικού οξικού οξέος 5% w/v εκχυλίζονται με 100 mL αιθέρα. Εάν ο συντελεστής κατανομής είναι 0,58, να βρεθεί το ποσοστό του οξικού οξέος που θα ανακτήσουμε.

7. 50 mL υδατικού διαλύματος σορβικού οξέος ογκομετρείται με 25 mL διαλύματος NaOH 0,025 N. 50 mL από το υδατικό διάλυμα εκχυλίζονται με 50 mL αιθέρα και εν συνεχεία η υδατική φάση ογκομετρείται με 12,5 mL διαλύματος NaOH 0,025 N. Να βρεθεί ο συντελεστής κατανομής του σορβικού οξέος στο σύστημα αιθέρας–νερό.

8. Διαθέτουμε διάλυμα 200 mL βουτυρικού οξέος υδατικό 5% w/v. Να βρεθεί πόσες εκχυλίσεις πρέπει να κάνουμε χρησιμοποιώντας κάθε φορά 50 mL αιθέρα έτσι ώστε να ανακτήσουμε το 99% του βουτυρικού οξέος. Δίδεται ότι ο συντελεστής κατανομής του Βουτυρικού οξέος στο σύστημα αιθέρας–νερό είναι ίσος με 3 στους 25 °C.

9. 200 mL υδατικού διαλύματος οξικού οξέος 10% w/v εκχυλίζονται με 100 mL CCl_4. Εάν ο συντελεστής κατανομής του οξέος στους 25 °C στο σύστημα CCl_4 - H_2O είναι 0,2 να βρεθεί το % ποσοστό του οξέος που θα περάσει στον CCl_4.

10. Ποια είναι η μικρότερη τιμή του συντελεστή κατανομής που θα επιτρέψει την ανάκτηση του 99% μιας ουσίας από 50 mL υδατικού διαλύματος με έξι διαδοχικές εκχυλίσεις από 30 mL εξάνιο κάθε φορά.

11. Διαθέτουμε 2 L υδατικού διαλύματος CH_3COOH (διάλυμα Α). Σε 100 mL από το Α κάνουμε εκχύλιση με 200 mL διαιθυλαιθέρα και περνάνε στην οργανική φάση τα 60% του οξέος. Κάναμε τιτλοδότηση της υδατικής φάσης και καταναλώσαμε 50 mL υδατικού διαλύματος NaOH 0,2 M. Να βρεθεί η ποσότητα σε gr του αιθανικού οξέος που πέρασαν στην οργανική φάση και η συγκέντρωση του διαλύματος Α.

12. Διαθέτουμε υδατικό διάλυμα αιθανικού οξέος όγκου 300 mL άγνωστης συγκέντρωσης. Το χωρίζουμε σε τρία ίσα μέρη. Το πρώτο μέρος εκχυλίζεται με 100 mL διαιθυλαιθέρα και ανακτάται το 50% του οξέος. Να βρεθούν

α) ο συντελεστής κατανομής *k*.

β) Εάν χρησιμοποιούσατε αντί για διαιθυλαιθέρα 100 mL εξάνιο, θα είχατε καλύτερη ανάκτηση του οξέος και γιατί;

Στο δεύτερο μέρος κάνετε εκχύλιση δυο φορές από 50 mL διαιθυλαιθέρα την κάθε φορά. Ποσό επί τοις % οξύ θα ανακτηθεί;

Στο τρίτο μέρος κάνετε εκχύλιση με 100 mL αιθανικού αιθυλεστέρα με $k = 0,6$ και βρήκατε ότι στην οργανική φάση πέρασαν 4,5 gr οξέος. Να βρεθεί η συγκέντρωση του αιθανικού οξέος. Όλες οι μετρήσεις έγιναν στους 25 °C.

13. Ο συντελεστής κατανομής *k* της φαινόλης στο διφασικό σύστημα Βενζόλιο/Νερό είναι 1,25. Αν διαλυθεί 1 gr φαινόλης σε 250 mL H_2O, ποια ποσότητα φαινόλης θα περάσει σε βενζόλιο με μία εκχύλιση 250 mL; Ποια με δύο εκχυλίσεις από 125 mL;

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 5: ΞΗΡΑΝΤΙΚΑ – ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΑΙΘΕΡΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στις περισσότερες οργανικές αντιδράσεις είμαστε αναγκασμένοι να κάνουμε ξήρανση, είτε στα αντιδρώντα (π.χ. εστεροποίηση), είτε στους χρησιμοποιούμενους διαλύτες, είτε στα προϊόντα της αντίδρασης. Το ποιο ή ποια ξηραντικά μέσα θα χρησιμοποιήσουμε έχει σχέση, τόσο με τη φύση της προς ξήρανση ουσίας, όσο και με την ποσότητα του νερού που πρέπει να απομακρύνουμε.

Τα χρησιμοποιούμενα ξηραντικά μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες, ανάλογα με το πώς απομακρύνουν το νερό από την ουσία που θέλουμε να ξηράνουμε :

1. Σ' αυτά που απομακρύνουν το νερό αντιδρώντας χημικά με αυτό.
2. Σ' αυτά που προσροφούν το νερό.
3. Σ' αυτά που απομακρύνουν το νερό λόγω του σχηματισμού με αυτό υδριτών με αντιστρεπτό τρόπο.

Στην πρώτη κατηγορία υπάγονται τα βασικά οξείδια π.χ. CaO, BaO (που αντιδρούν με το νερό σχηματίζοντας αντίστοιχες βάσεις)

$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

$BaO + H_2O \rightarrow Ba(OH)_2$

Τα όξινα οξείδια π.χ. P_2O_5 που αντιδρούν με το νερό και δίδουν τα αντίστοιχα οξέα.

$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$

Ορισμένα μέταλλα όπως π.χ. Na.

$$Na + H_2O \rightarrow NaOH + \frac{1}{2}H_2$$

Στη δεύτερη κατηγορία υπάγονται οι ενώσεις που δεσμεύουν το νερό όπως π.χ. το πυκνό H_2SO_4 , το SiO_2 κ.ά. Στην τρίτη κατηγορία υπάγονται ορισμένα άνυδρα άλατα που σχηματίζουν με το νερό υδρίτες κατά τρόπο αντιστρεπτό π.χ.

$CaCl_2$, $CuSO_4$, Na_2SO_4, $MgSO_4$ κ.α.

Όλα τα ξηραντικά ανεξάρτητα τον πώς απομακρύνουν το νερό χαρακτηρίζονται από τρεις βασικές ιδιότητες :

1. Η χωρητικότητα τους σε νερό, δηλαδή πόσο βάρος νερού μπορεί να δεσμεύσει 1 gr ξηραντικού.
2. Η ένταση ξηράνσεως που εκφράζεται με το ποσό του νερού που παραμένει στην προς ξήρανση ουσία, μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας, σε ορισμένη θερμοκρασία, με το προϊόν που σχηματίστηκε. Όσο μικρό είναι το ποσό του νερού που παραμένει, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ένταση ξήρανσης του ξηραντικού, άρα και τόσο καλύτερο το ξηραντικό.
3. Η ταχύτητα κατακράτησης του νερού. Τις περισσότερες φορές και ειδικά για την ξήρανση ουσιών με μεγάλη ποσότητα νερού χρησιμοποιούμε δύο ξηραντικά, πρώτα ένα με μεγάλη χωρητικότητα,

έτσι ώστε να δεσμεύσει τη μεγαλύτερη ποσότητα του νερού π.χ. (Na_2SO_4, $MgSO_4$) και μετά ένα άλλο με μεγάλη ένταση ξήρανσης π.χ. Na

Για να είναι ένα ξηραντικό κατάλληλο για ξήρανση οποιασδήποτε ουσίας, θα πρέπει να εκπληρώνει τις παρακάτω προϋποθέσεις :

1. Να μην αντιδρά με την προς ξήρανση ουσία.
2. Να μην διαλύεται στην προς ξήρανση ουσία.
3. Να μην καταλύει αντιδράσεις της ουσίας, όπως αυτοξείδωση, πολυμερισμό, συμπύκνωση, κ.ά.
4. Να απομακρύνεται εύκολα από την προς ξήρανση ουσία.
5. Να έχει μεγάλη χωρητικότητα, μεγάλη ένταση ξήρανσης και να φτάνει γρήγορα στην ισορροπία.
6. Να έχει μικρό κόστος.

Η ποσότητα του ξηραντικού που βάζουμε πρέπει να είναι ακριβώς αναγκαία, διότι εάν προσθέσουμε μεγαλύτερη ποσότητα, αφ' αυτής αυτό είναι σπατάλη και αφ' ετέρου θα έχουμε και απώλεια σε ουσία, λόγω προσρόφησης αυτής με το ξηραντικό. Μετά την ξήρανση η στερεά φάση απομακρύνεται με διήθηση. Τα πιο σπουδαία ξηραντικά που χρησιμοποιούνται είναι τα παρακάτω :

$CaCl_2$: Σχηματίζει υδρίτες με 1, 2, 4 και 6 μόρια νερού.

$CaCl_2 + H_2O \leftrightharpoons CaCl_2.H_2O$, $CaCl_2.H_2O + H_2O \leftrightharpoons CaCl_2.2H_2O$,

$CaCl_2.2H_2O + 2H_2O \leftrightharpoons CaCl_2.4H_2O$ $CaCl_2.4H_2O + 2H_2O \leftrightharpoons CaCl_2.6H_2O$

Χαρακτηρίζεται με μέτρια χωρητικότητα σε νερό, ταχύτητα κατάκράτησης και ένταση ξήρανσης.

Ο εξαϋδρίτης σχηματίζεται σε θερμοκρασία κάτω των 30 °C . Είναι από τα πιο συνηθισμένα ξηραντικά. Δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ξήρανση αμίνων, αλκοολών, αμινοξέων, μερικών αλδεϋδών, κετονών, λόγω του ότι έχει την ιδιότητα να ενώνεται με μόρια αυτών των κατηγοριών.

Το εμπορικό $CaCl_2$ λόγω του ότι περιέχει μικρό ποσό $Ca(OH)_2$ δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ξήρανση οξέων και φαινολών. Χρησιμοποιείται συνήθως για την ξήρανση αιθέρων, αλκυλολογονιδίων, αρυλαλογονίδια κορεσμένων και αρωματικών υδρογονανθράκων.

Na_2SO_4: Το Na_2SO_4 χαρακτηρίζεται από μεγάλη χωρητικότητα νερού, διότι σχηματίζει υδρίτες με 7 και 10 μόρια νερού. $Na_2SO_4 + 7H_2O \leftrightharpoons Na_2SO_4.7H_2O$, $Na_2SO_4.7H_2O + 3H_2O \leftrightharpoons Na_2SO_4.10H_2O$

Η ένταση ξήρανσης είναι μικρή, γι' αυτό χρησιμοποιείται συνήθως για την πρώτη ξήρανση. Ο δεκαϋδρίτης σχηματίζεται σε θερμοκρασία 32,4 °C. Λόγω του ότι είναι ουδέτερο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σχεδόν για τις τις κατηγορίες των οργανικών ενώσεων.

$MgSO_4$: Είναι ένα από τα καλύτερα ξηραντικά, διότι έχει καλή χωρητικότητα σε νερό, μεγάλη ταχύτητα κατακράτησης και μεγάλη ένταση ξήρανσης. Σχηματίζει υδρίτες με ένα έως επτά μόρια νερού. Λόγω του ότι είναι ουδέτερο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το σύνολο των οργανικών ενώσεων και αυτό σε συνδυασμό με τα παραπάνω το κάνει πολύ χρήσιμο. Ένα μειονέκτημα που έχει είναι ότι κατά τη φύλαξη του παίρνει υδρατμούς από την ατμόσφαιρα, αλλά μπορεί να επανέλθει στην αρχική του ενεργό μορφή με ήπια θέρμανση.

$CaSO_4$: Σχηματίζει με νερό τους υδρίτες $CaSO_4.2H_2O$ και $2CaSO_4.H_2O$,

$CaSO_4 + 2H_2O \leftrightharpoons CaSO_4.2H_2O$, $2CaSO_4 + H_2O \leftrightharpoons 2CaSO_4.2H_2O$

Έχει μεγάλη ένταση ξήρανσης, αλλά μικρή χωρητικότητα σε νερό, γι' τους τους λόγους χρησιμοποιείται συνήθως σαν δεύτερο ξηραντικό.

K_2CO_3: Έχει μέτρια χωρητικότητα σε νερό και μικρή ένταση ξήρανσης. Επειδή είναι βασικό, αποκλείεται η χρήση του σε ενώσεις με όξινο χαρακτήρα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ξήρανση εστέρων, νιτριδίων, κετονών και μερικών αλκοολών. Σχηματίζει με νερό τον υδρίτη

$$K_2CO_3 + \frac{3}{2}H_2O \leftrightharpoons K_2CO_3.\frac{3}{2}H_2O$$

NaOH: Σχηματίζει τον υδρίτη $NaOH.H_2O$. Είναι ισχυρά βασικό και η χρήση του περιορίζεται μόνο για την ξήρανση αμινών ενώ δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για οξέα, φαινόλες, εστέρες, αμίδια και καρβονυλικές ενώσεις. Ακόμα λόγω του ότι είναι πολύ υγροσκοπικό, πρέπει να φυλάσσεται με ιδιαίτερη προσοχή.

KOH: Σχηματίζει υδρίτες $KOH.H_2O$ και $KOH.2H_2O$. Είναι ισχυρά βασικό και χρησιμοποιείται όπως το NaOH.

CaO: Η ξηραντική του ικανότητα βασίζεται στην αντίδραση $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

Έχει μικρή χωρητικότητα σε νερό αλλά μεγάλη ένταση ξήρανσης λόγω της ισχυρής βασικότητάς του χρησιμοποιείται μόνο για αμίνες και αλκοόλες.

BaO: ξηραντική του ικανότητα βασίζεται στην αντίδραση $BaO + H_2O \rightarrow Ba(OH)_2$

Η δράση του και οι αντιδράσεις τους είναι ανάλογες με το CaO.

P_2O_5: Ανήκει στα όξινα οξείδια και αντιδρά με το νερό, σύμφωνα με την αντίδραση

$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$

χαρακτηρίζεται από μεγάλη ένταση ξήρανσης. Λόγω του ότι είναι ισχυρά όξινο, η χρήση του περιορίζεται για την ξήρανση ορισμένων ομόλογων σειρών της της αιθέρες, σε αλογονίδια, και σε κεκορεσμένους και αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Λόγω της μεγάλης δραστικότητας του και λόγω του ότι είναι ακριβό το χρησιμοποιούμε όταν θέλουμε απόλυτη ξήρανση. Απαιτεί γρήγορους χειρισμούς διότι λόγω της δραστικότητάς του ενυδατώνεται αμέσως από την υγρασία της ατμόσφαιρας σχηματίζοντας ένα πυκνόρρευστο σιρόπι.

Al_2O_3: Χρησιμοποιείται συνήθως στους ξηραντήρες με την ενεργοποιημένη του μορφή που γίνεται με θέρμανση αυτού σε 175 °C επί επτά ώρες.

SiO_2: Χρησιμοποιείται στους ξηραντήρες με την ενεργοποιημένη του μορφή.

ΜΟΡΙΑΚΑ ΚΟΣΚΙΝΑ (molecular sieves): Είναι κατάλληλα για τις περισσότερες κατηγορίες οργανικών ενώσεων. Η ξηραντική τους ικανότητα βασίζεται στο ότι λόγω των μικρών πόρων που έχουν μπορούν να χωρέσουν μικρά μόρια, άρα και το νερό. Επειδή δεν έχουν μεγάλη χωρητικότητα νερού χρησιμοποιούνται συνήθως σαν δεύτερα ξηραντικά. Υπάρχουν φυσικά μοριακά κόσκινα, αλλά χρησιμοποιούνται συνήθως συνθετικά.

Ο παρακάτω πίνακας δίνει τα συνηθέστερα ξηραντικά που χρησιμοποιούνται για διάφορες κατηγορίες υγρών οργανικών ενώσεων.

ΟΥΣΙΕΣ	**ΞΗΡΑΝΤΙΚΑ**
Αιθέρες Κορεσμένοι και Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	$CaCl_2$, P_2O_5, $CaSO_4$, Na
Αλκυλαλογονίδια, Αρυλαλογονίδια	$CaCl_2$, P_2O_5, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$
Αλκοόλες	$MgSO_4$, $CaSO_4$, K_2CO_3, CaO
Αλδεΰδες	Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$
Κετόνες	Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$, K_2CO_3
Οργανικά οξέα	Na_2SO_4, $MgSO_4$
Οργανικές βάσεις	NaOH, KOH, CaO, BaO

Καθαρισμός Διαιθυλαιθέρα

Σαν πρώτη ύλη για την παρασκευή του διαιθυλαιθέρα χρησιμοποιείται συνήθως η αιθυλική αλκοόλη όπως στην αντίδραση :

$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow[140°C]{H_2SO_4} CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O$$

Έτσι έχει σαν προσμίξεις κυρίως την αιθανόλη και το νερό. Με την επίδραση φωτός και αέρα ο αιθέρας οξειδώνεται προς οργανικά υπεροξείδια.

$$CH_3CH_2OCH_2CH_3 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3CH_2O-OCH_2CH_3$$

Η ανίχνευση των υπεροξειδίων γίνεται εύκολα και στηρίζεται στην οξείδωση του KI σε I_2 παρουσία αραιού διαλύματος HCl. Το ιώδιο που ελευθερώνεται χρωματίζει το μίγμα, και ειδικά την υδατική φάση, σε καστανό ή κίτρινο χρώμα.

$CH_3CH_2O–OCH_2CH_3 + 2KI + 2HCl \rightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O + 2KCl + I_2$

Για καλύτερη ανίχνευση προσθέτουμε διάλυμα αμύλου 1% w/v οπότε το μίγμα λόγω της παρουσίας του I_2 θα πάρει ένα έντονο μπλε χρώμα. Ο καθαρισμός του αιθέρα από τα υπεροξείδια στηρίζεται στο ότι μπορούν να αναχθούν με δισθενή σίδηρο σε αιθέρα σε όξινο περιβάλλον. Χρησιμοποιούμε διάλυμα $FeSO_4$ ή $FeCl_2$.

$CH_3CH_2O–OCH_2CH_3 + 2FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. **Παρασκευή όξινου διαλύματος**

   Παρασκευάζεται με ανάμειξη 120 gr $FeSO_4$, 12 mL πυκνό H_2SO_4 και 220 mL νερό.

2. **Ανίχνευση υπεροξειδίων**

   Σε δοκιμαστικό σωλήνα βάζουμε 2 mL αιθέρα, 1 mL διαλύματος KI 3% w/v, 1 mL διαλύματος HCl 0,1 N και 0,5 gr αμύλου 1% w/v, το όλο σύστημα ανακινείται, εμφάνιση μπλε χροιάς σημαίνει ότι υπάρχουν υπεροξείδια στο δείγμα που εξετάζουμε.

3. **Απομάκρυνση των υπεροξειδίων και της υγρασίας.**

   i. Βάζουμε σε διαχωριστική χοάνη 50 mL αιθέρα, 30 mL νερό και 7 mL όξινου διαλύματος $FeSO_4$ το όλο σύστημα ανακινείται και στη συνέχεια, αφού διαχωριστούν οι δύο φάσεις απομακρύνουμε την υδατική.

   ii. Πλένουμε την αιθερική φάση με νερό μέχρις ότου δώσει το νερό εκπλύσεως ουδέτερη αντίδραση (δοκιμή με χαρτί ηλιοτροπίου).

   iii. Ανίχνευση υπεροξειδίων για να διαπιστώσουμε την επιτυχία ή όχι του καθαρισμού, εάν υπάρχουν υπεροξείδια επαναλαμβάνουμε τον καθαρισμό.

   iv. Αν το δείγμα έχει καθαριστεί το μεταφέρουμε σε φιάλη και προσθέτουμε 7 gr Na_2SO4 σκοπό να το ξηράνουμε.

   v. Μεταφέρουμε το δείγμα μας σε ξερή και καθαρή φιάλη για φύλαξη.

4. **Ανίχνευση υγρασίας στον αιθέρα και σε οποιονδήποτε άλλο διαλύτη.**

   Βάζουμε 5 mL δείγματος σε δοκιμαστικό σωλήνα και μικρή ποσότητα άνυδρου $CuSO_4$. Το όλο σύστημα ανακινείται και αν υπάρχει υγρασία ο πυθμένας θα χρωματιστεί θαλασσοπράσσινος.

$$CuSO_4 + 5H_2O \leftrightharpoons CuSO_4.5H_2O$$

Ασκήσεις – Ερωτήσεις

1. Θέλουμε να ξηράνουμε CH_3COOH, CH_3CH_2OH και $CH_3CH{=}O$;

Έχουμε στη διάθεση μας τα ξηραντικά : $CaCl_2$, Na, Na_2SO_4, K_2CO_3, P_2O_5, CaO .

Ποιό ή ποια ξηραντικά μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε.

2. Σε ποιες κατηγορίες χωρίζονται τα ξηραντικά.

3. Ποιες βασικές ιδιότητες χαρακτηρίζουν τα ξηραντικά και ποιες προϋποθέσεις πρέπει να καλύπτουν για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

4. Σε ποιες αντιδράσεις στηρίζεται η ανίχνευση και η απομάκρυνση των υπεροξειδίων από τον αιθέρα, και σε ποια η ανίχνευση της υγρασίας στους οργανικούς διαλύτες.

5. Ποιο είναι καλύτερο αναγωγικό μέσο, το Na_2S ή το H_2S με ίδιο οξειδωτικό μέσο και με ίδιες συνθήκες.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 6: ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΕ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΣΤΟΝ ΑΙΘΕΡΑ

Θεωρητικό Μέρος

Η ικανότητα που έχει μια ουσία να διαλύεται σε κάποιο διαλύτη εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Υπάρχει σύνδεση μεταξύ σημείου τήξης και διαλυτότητας. Έτσι για παρόμοιες χημικές ενώσεις, η ουσία που έχει υψηλότερο σημείο τήξης είναι λιγότερο διαλυτή. Αυτό συμβαίνει διότι για ουσίες με υψηλό σημείο τήξης όπως είναι οι ιοντικές ενώσεις χρειάζεται μεγάλη ενέργεια για την υπερνίκηση των ελκτικών δυνάμεων που υπάρχουν μεταξύ των δομικών στοιχείων του κρυσταλλικού πλέγματος. Κατά τη διάλυση έχουμε καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος.

Γενικά ισχύει : Μια ένωση που έχει πολικό χαρακτήρα διαλύεται σε άλλη που είναι και αυτή πολική και αντίστροφα, μια μη πολική ένωση διαλύεται σε μη πολικό διαλύτη.

Οι παρακάτω διαλύτες αναφέρονται με σειρά μειωμένης πολικότητας : **1.** Νερό, **2.** Μεθανόλη, **3.** Αιθανόλη, **4.** Ακετόνη, **5.** Οξικός αιθυλεστέρας, **6.** Διαιθυλαιθέρας, **7.** Χλωροφόρμιο, **8.** Βενζόλιο, **9.** Τολουόλιο, **10.** Τετραχλωράνθρακας, **11.** Κυκλοεξάνιο, **12.** Πετρελαϊκός αιθέρας.

Η ποσότητα μιας ουσίας που μπορεί να διαλύσει ένας διαλύτης σε σχέση με παρόμοιους διαλύτες συνήθως αυξάνεται με το σημείο βρασμού του π.χ. η αιθανόλη μπορεί να διαλύσει περισσότερη ποσότητα μιας ουσίας από ότι η μεθανόλη.

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗΝ ΠΟΛΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

1. Η ύπαρξη αλογόνου στο μόριο μιας ένωσης μπορεί να αυξήσει την πολικότητα του μορίου π.χ. το $CHCl_3$ (τριχλωρομεθάνιο) είναι περισσότερο πολικό από το CH_2Cl_2 (διχλωρομεθάνιο).
2. Η ύπαρξη διπλών και τριπλών δεσμών στο μόριο συνήθως αυξάνει λίγο την πολικότητα.
3. Οι διαλύτες που έχουν οξυγόνο στο μόριο τους μπορεί να είναι πολικοί π.χ. μεθανόλη, αιθανόλη, ακετόνη, νερό.
4. Οι διαλύτες που έχουν άζωτο στο μόριο είναι πολικές ενώσεις, αλλά συνήθως είναι ακατάλληλοι σαν διαλύτες, γιατί λόγω του βασικού τους χαρακτήρα αντιδρούν σαν βάσεις.

ΔΙΑΛΥΤΕΣ

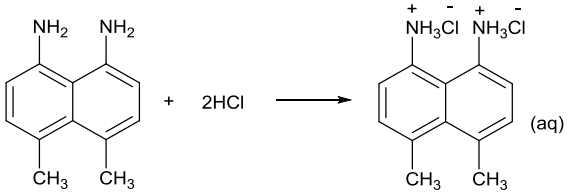
Η μελέτη της διαλυτότητας που αναπτύσσεται παρακάτω, προτάθηκε από τον O. Kumm.

Περιλαμβάνονται οι εξής διαλύτες: νερό, αιθέρας, HCl 5% w/v, NaOH 5% w/v, $NaHCO_3$ 5% w/v, πυκνό H_2SO_4 και H_3PO_4 85% w/w.

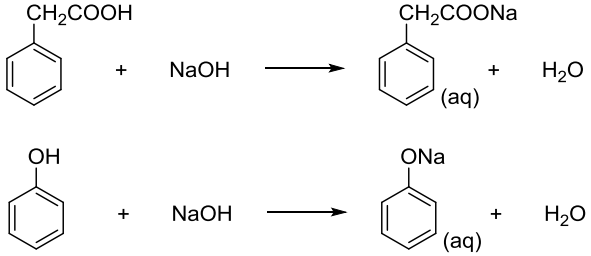
Διαλυτότητα στο H_2O. Το νερό είναι πολική ένωση. Για να μπορεί μια ουσία να διαλυθεί στο νερό θα πρέπει να διαθέτει μια τέτοια ομάδα που να μπορεί να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με το νερό. Βεβαίως μια οργανική ένωση που έχει δραστική ομάδα που μπορεί να σχηματίσει δεσμούς Η με το νερό, αλλά επίσης έχει και μεγάλη ανθρακική αλυσίδα είναι ελάχιστα ή καθόλου διαλυτή στο νερό π.χ. η αιθανόλη διαλύεται σε οποιαδήποτε αναλογία με το νερό, ενώ η επτανόλη δεν διαλύεται. Η αύξηση του σημείου τήξης μικραίνει την διαλυτότητα στο νερό για την ίδια ομόλογη σειρά. Εξαίρεση αποτελούν τα άλατα Na ή K, που αν και έχουν μεγάλο σημείο τήξης είναι διαλυτά στο νερό. Αυτό συμβαίνει διότι η ενυδάτωση των ιόντων είναι εξώθερμο φαινόμενο και δίδει την ενέργεια, που χρειάζεται για την υπερνίκηση των ελκτικών δυνάμεων που υπάρχουν μεταξύ των δομικών μονάδων του άλατος.

Διαλυτότητα στον Αιθέρα. Οι περισσότερες υγρές οργανικές ενώσεις διαλύονται στον αιθέρα. Οι αδιάλυτες είναι συνήθως στερεές ουσίες με υψηλά σημεία τήξης, όπως είναι τα άλατα και μεγαλομοριακές ενώσεις.

Διαλυτότητα στο HCl 5% w/v. Οι οργανικές ενώσεις που έχουν έντονα βασικό χαρακτήρα και είναι αδιάλυτες στο νερό μπορούν να διαλυθούν στο HCl 5% w/v γιατί με την επίδραση του HCl μετατρέπονται στα αντίστοιχα άλατα που είναι διαλυτά στο νερό. Στις ενώσεις αυτές περιλαμβάνονται οι αλειφατικές αμίνες και πολλές αρωματικές αμίνες, ειδικά αυτές που έχουν στο μόριο τους ομάδες με θετικό επαγωγικό φαινόμενο π.χ.

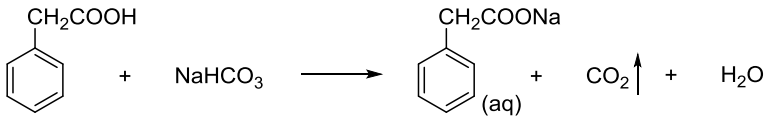


Διαλυτότητα στο NaOH 5% w/v. Οι ενώσεις που δεν είναι διαλυτές στο νερό και έχουν όξινο χαρακτήρα μπορούν να διαλυθούν σ' αυτό με την επίδραση NaOH γιατί τα άλατα που προκύπτουν είναι υδατοδιαλυτά. Οι σημαντικότερες κατηγορίες οργανικών ενώσεων που διαλύονται σε NaOH 5% w/v είναι τα καρβοξυλικά οξέα, οι φαινόλες, τα σουλφονικά οξέα, οι μερκαπτάνες, οι θειοφαινόλες και οι β-κετοεστέρες π.χ.

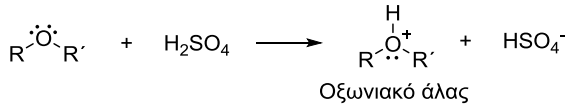


Διαλυτότητα στο $NaHCO_3$ 5% w/v. Αδιάλυτες στο νερό οργανικές ενώσεις μπορούν να διαλυθούν σ' αυτό αν είναι δυνατόν να μετατραπούν σε άλατα με την επίδραση $NaHCO_3$. Οι ενώσεις αυτές έχουν έντονο όξινο χαρακτήρα π.χ. τα καρβοξυλικά οξέα, τα σουλφονικά οξέα και

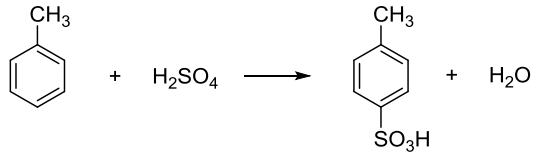
μερικές φαινόλες που έχουν στο μόριο τους ομάδες με αρνητικό επαγωγικό φαινόμενο, όπως είναι η 2,4,6 τρινιτροφαινόλη.



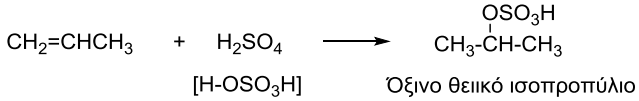
Διαλυτότητα σε πυκνό H_2SO_4 Το πυκνό H_2SO_4 είναι δραστικό αντιδραστήριο και η δράση του συνίσταται στο ότι μετατρέπει την αδιάλυτη ουσία σε οξωνιακό αλάτι, σε σουλφονικό οξύ ή σε όξινα θειικά αλκύλια, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Οξωνιακό άλας



p-Τολουολο σουλφονικό οξύ



Όξινο θειικό ισοπροπύλιο

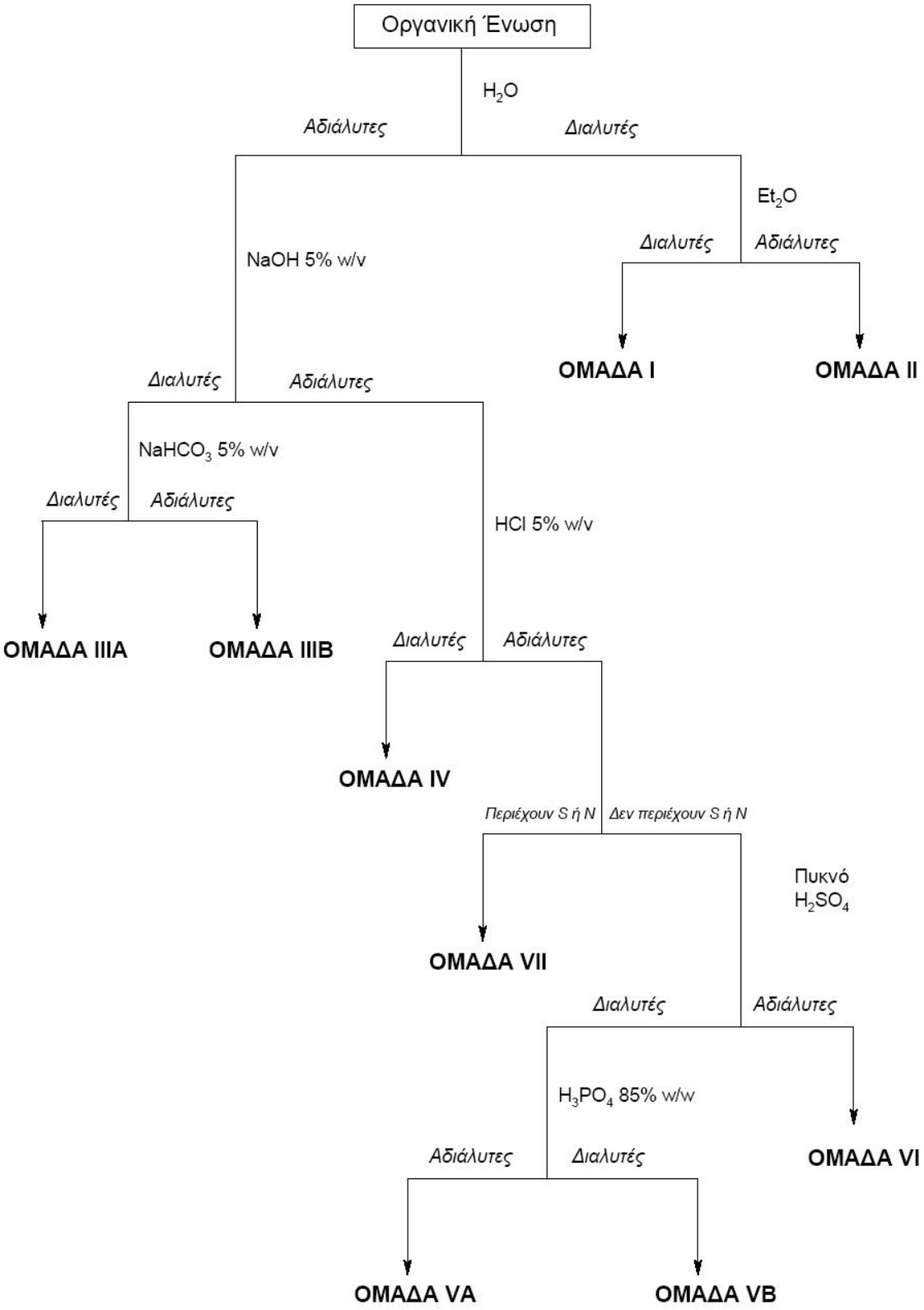
Διαλυτότητα σε H_3PO_4 85% w/w. Μερικές οργανικές ενώσεις με ανθρακική αλυσίδα μικρότερη των 9 ατόμων C και που έχουν επίσης οξυγονούχο ομάδα στο μόριο τους, όπως είναι οι κετόνες, οι αλδεΰδες, οι αλκοόλες και οι εστέρες είναι διαλυτές στο αντιδραστήριο αυτό.

ΟΜΑΔΑ Ι Διαλυτές στο νερό και στον αιθέρα.	**ΟΜΑΔΑ ΙΙ** Διαλυτές σε νερό και αδιάλυτες σε αιθέρα	**ΟΜΑΔΑ III_A** Διαλυτές σε 5% NaOH και διαλυτές σε 5% $NaHCO_3$
Εδώ περιέχονται τα κατώτερα μέλη από τις ομόλογες σειρές		Εδώ περιέχονται ενώσεις με ισχυρό όξινο χαρακτήρα
1. Αλκοόλες	1. Πολυβασικά οξέα και υδροξυοξέα	1. Οξέα
2. Αλδεΰδες	2. Γλυκόλες	2. Σουλφονικά οξέα
3. Κετόνες	Πολυυδροξυαλδεΰδες	3. Σουλφινικά οξέα
4. Οξέα	Πολυυδροξυαλκοόλες Πολυυδροξυκετόνες Ζάχαρα	4. Φαινόλες που έχουν υποκατάστατες με –I επαγωγικό φαινόμενο. (π.χ πικρικό οξύ)
5. Εστέρες	3. Μερικά αμίδια	
6. Φαινόλες	Αμινοξέα	
7. Ανυδρίτες	Διαμίνες και πολυαμίνες	
8. Αμίνες	Αμινοαλκοόλες	
9. Νιτρίλια	4. Σουλφονικά οξέα	
10. Αμίδια	5. Άλατα	
11. Πολυδροξυφαινόλες		

ΟΜΑΔΑ III_B Διαλυτές σε 5% NaOH και αδιάλυτες σε 5% $NaHCO_3$	**ΟΜΑΔΑ IV** Διαλυτές σε 5% HCl	**ΟΜΑΔΑ V_A** Διαλυτές σε π. H_2SO_4 και αδιάλυτες σε H_3PO_4 και δεν περιέχουν N ή S
Μέτρια ή λίγο όξινες ενώσεις	Ενώσεις με βασικό χαρακτήρα	
1.Φαινόλες	1. Πρωτοταγείς αμίνες	1. Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες
2. Ιμίδια	2. Δευτεροταγείς αλειφατικές αμίνες και αρυλαλκυλαμίνες	2. Μερικοί πολυαλκυλιώμενοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες
3. Σουλφοναμίδια	3. Αλειφατικές και μερικές αρυλαλκυλ-τριτοταγείς αμίνες	3. Αλκοόλες
4. Μερκαπτάνες	4. Υδραζίνες	4. Αλδεΰδες
5. Θειοφαινόλες		5. Κετόνες
6. Μερικές δικετόνες και β-κετοεστέρες		6. Αιθέρες
7. Πρωτοταγείς και δευτεροταγείς νιτροενώσεις, οξίμες		7. Εστέρες
		8. Αιθέρες και ακετάλες
		9. Αλκυλοαλογονίδια
		10. Λακτόνες

ΟΜΑΔΑ V_B Διαλυτές σε π. H_2SO_4, και διαλυτές σε H_3PO_4 και δεν περιέχουν N ή S	**ΟΜΑΔΑ VI** Αδιάλυτες σε π. H_2SO_4, και δεν περιέχουν N ή S	**ΟΜΑΔΑ VII** Ενώσεις που περιέχουν N ή S και δεν υπάρχουν στις ομάδες I και IV.
Εδώ περιέχονται ενώσεις με αριθμό ατόμων άνθρακα μικρότερο του 9.		
1. Αλκοόλες	1. Αρωματικοί υδρογονάνθρακες	1. Νιτρίλια
2. Αλδεΰδες	2. Κυκλοπαραφίνες	2. Αμίδια και παράγωγα καρβονυλικών ενώσεων
3. Κετόνες	3. Κορεσμένοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες	3. Νιτροενώσεις
4. Αιθέρες	4. Αλκυλογονοπαράγωγα των 1, 2 και 3 προηγούμενων κατηγοριών	4. Σουλφόνες, σουλφοναμίδια δευτεροταγών αμινών, σουλφίδια και άλλες θειοενώσεις
5. Εστέρες	5. Διαρυλοαιθέρες	5. Νιτροζο,αζο,υδραζο και άλλα ενδιάμεσα προϊόντα αναγωγής των νιτροενώσεων

Μια γενική διαγραμματική παρουσίαση της πειραματικής πορείας φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Όργανα και αντιδραστήρια: Ζυγός ακριβείας**,** Δοκιμαστικοί σωλήνες**,** Αιθέρας**,** Διάλυμα HCl 5% w/v**,** Διάλυμα $NaHCO_3$ 5% w/v και Διάλυμα NaOH 5% w/v.

Για όλες τις δοκιμασίες χρησιμοποιούμε 100 mg ουσίας για 3 mL διαλυτή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Εάν η ουσία είναι στερεή πρέπει να κονιοποιηθεί πολύ καλά. Για τον προσδιορισμό της διαλυτότητας στον αιθέρα και στο νερό βάζουμε 100 mg της ουσίας στον δοκιμαστικό σωλήνα και τον διαλύτη κατά δόσεις των 0,5 mL. Μετά από κάθε προσθήκη διαλύτη κάνουμε ισχυρή ανακίνηση. Με την προσθήκη κατά δόσεις του διαλύτη μπορούμε να υπολογίσουμε ποσοτικά (κατά προσέγγιση) την διαλυτότητα της ουσίας.

Για τον προσδιορισμό της διαλυτότητας στα διαλύματα HCl 5% w/v, $NaHCO_3$ 5% w/v, και NaOH 5% w/v βάζουμε 3 mL διαλύτη στο δοκιμαστικό σωλήνα και προσθέτουμε κατά μικρές δόσεις την ουσία.

Κάθε φοιτητής θα εξετάσει τρεις οργανικές ουσίες που θα δοθούν από τους υπευθύνους του εργαστηρίου. Η έκθεση θα γίνει με βάση το παρακάτω υπόδειγμα.

Αριθμός Δείγματος	H_2O	Αιθέρας	HCl 5% w/v	$NaHCO_3$ 5% w/v	Ομάδα Διαλυτότητας
1					
2					
3					

Οι οργανικές ενώσεις με βάση τους οργανικούς διαλύτες που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, ταξινομούνται σε ομάδες με την παρακάτω διαδικασία. Χρησιμοποιούνται 100 mg ουσίας που είναι καλά κονιοποιημένη και 3 mL διαλύτη.

Ασκήσεις – Ερωτήσεις

1. Κατατάξετε τη διαλυτότητα του διφαινυλίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με αυξανόμενη σειρά στους διαλύτες: νερό, εξάνιο, βενζόλιο, τολουόλιο και ξυλόλιο.

2. Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις περιμένετε να έχουν μεγάλη διαλυτότητα στο νερό και ποιες σε CCl_4 στους 25°C; (χωρίς αιτιολόγηση)

Na_2CO_3, HF, C_2H_6, C_6H_{14}, C_6H_{12}, Βενζόλιο, CH_3OH, CH_3CH_2OH, CH_3NH_2, CH_3COONa

3. Γιατί η διαλυτότητα του $MgSO_4$ στο νερό είναι μεγαλύτερη από αυτή του $BaSO_4$ σε ίδια θερμοκρασία;

4. Γιατί η διαλυτότητα του $Mg(OH)_2$ στο νερό είναι μικρότερη από αυτής του $Ba(OH)_2$ σε ίδια θερμοκρασία;

5. Για τι η ακετόνη διαλύει το σύνολο σχεδόν των υγρών οργανικών ενώσεων στου 25 ^oC;

6. Κορεσμένο υδατικό διάλυμα της δυσδιάλυτης βάσης $A(OH)_2$ έχει pH=10 στους 25 ^oC. Να βρεθεί η Ksp της βάσης. (Το ιόν A^{+2} δεν υδρολύεται).

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 7: ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΒΕΝΖΟΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ, ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΟΜΕΘΑΝΟΛΗΣ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ο διαχωρισμός ενός μίγματος στα συστατικά του είναι μια σύνθετη εργασία και συνήθως χρησιμοποιούμε συνδυασμό φυσικών μεθόδων διαχωρισμού και κάποιων χημικών αντιδράσεων. Βασικό σημείο της όλης εργασίας είναι κάθε φορά η εύρεση κατάλληλου διαλύτη που να διαλύει την κάθε μία οργανική ένωση του μίγματος ενώ παράλληλα οι υπόλοιπες να μένουν αδιάλυτες. Πολλές φορές αναγκαζόμαστε να μετατρέψουμε την ένωση σε κάποιο παράγωγο της. Έτσι ώστε μόνο αυτό να διαλύεται στο διαλύτη που θέλουμε π.χ. για να διαχωρίσουμε μερικά αρωματικά οξέα ή αλειφατικά οξέα με μεγάλη αλυσίδα στο νερό τα μετατρέπουμε στα αντίστοιχα άλατα τους τα οποία είναι διαλυτά στο νερό. Στη συνέχεια αφού περάσουν στην υδατική φάση κάνουμε οξίνιση για να πάρουμε την αρχική ένωση που είναι αδιάλυτη στο νερό. Έτσι μπορούμε να την απομονώσουμε με διήθηση. Εάν θέλουμε να απομονώσουμε μία μη υδατοδιαλυτή αμίνη τη μετατρέπουμε στο αντίστοιχο άλας με οξίνιση (συνήθως με διάλυμα HCl) και στη συνέχεια αφού περάσει στο νερό, τη μετατρέπουμε στην αρχική της μορφή με προσθήκη βάσεως. Εάν υπάρχουν υγρές ουσίες στο μίγμα ο διαχωρισμός τους γίνεται με απόσταξη.

ΙΣΧΥΣ ΟΞΕΩΝ – ΒΑΣΕΩΝ ΓΕΝΙΚΑ

Η ισχύς ενός οξέος καθορίζεται κυρίως από το είδος του ατόμου, που συγκρατεί το υδρογόνο και ιδιαίτερα, από ***την ηλεκτραρνητικότητα*** και ***το μέγεθος*** αυτού. Έτσι,

Όπως αναφέραμε η ηλεκτραρνητικότητα είναι το ΄΄κλειδί΄΄ στην ισχύ των οξέων και βάσεων.

Η ηλεκτραρνητικότητα μελετήθηκε διεξοδικά από τον Linus Pauling ο οποίος κατέληξε στο ότι η **ηλεκτραρνητικότητα είναι η τάση ενός ατόμου σ' ένα μόριο να έλκει τα ηλεκτρόνια (ή σωστότερα το ηλεκτρονιακό νέφος) του (ομοιοπολικού) δεσμού προς το μέρος του.**

Στις ενώσεις του άνθρακα με υδρογόνο, δηλαδή στους υδρογονάνθρακες, η ηλεκτραρνητικοτητα των δυο στοιχείων έχει μικρή διάφορα : 2,55 για τον άνθρακα και 2,1 για το ηλεκτροθετικότερο υδρογόνο. Κατά συνέπεια οι δεσμοί C–H εμφανίζουν μικρή **πόλωση**, την οποία εκφράζουμε ποιοτικά με τα σύμβολα δ+ και δ–, ως εκθέτες. Αν θέλουμε να δείξουμε αυτήν πόλωση, γράφουμε το δεσμό με συμβολισμό:

$$C^{\delta-}–H^{\delta+}$$

που μας πληροφορεί γιατί ο δεσμός είναι πολωμένος και άρα εμφανίζει διπολική ροπή.

Στους υδρογονάνθρακες η συνισταμένη διπολική ροπή είναι σχετικά μικρή ή μηδενική, επειδή οι συνιστώσες διπολικές ροπές των δεσμών C–H αλληλοεξουδετερώνονται.

Όταν σ΄ έναν υδρογονάνθρακα κάποιο άτομο Η αντικατασταθεί από άτομο χλωρίου, δηλαδή στα αλκυλοχλωρίδια η κατάσταση αλλάζει. Το χλώριο είναι πιο ηλεκτραρνητικό από τον άνθρακα (τιμή Ηλεκτραρνητικότητας=3,16) και ο δεσμός
C–Cl αποκτά ισχυρή πόλωση, αντίθετη από αυτή του δεσμού C–H:

$$\mathbf{C^{\delta+}–Cl^{\delta-}}$$

- ***Για μια δεδομένη σειρά (περίοδο) του περιοδικού πίνακα, η ισχύς των οξέων αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, καθώς αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα του στοιχείου Χ που ενώνεται με το Η.***

Γι' αυτό η ισχύς των οξέων αυξάνεται κατά τη σειρά :

$$H–CH_3 < H–NH_2 < H–OH < H–F$$

Δηλαδή, όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το άτομο Χ, τόσο πιο ισχυρά έλκει προς το μέρος του τα ηλεκτρόνια του δεσμού Η–Χ , διευκολύνοντας έτσι την απόσπαση του H^+. Επίσης,

- ***Σε μια δεδομένη ομάδα του περιοδικού πίνακα, η ισχύς του οξέων αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω, κατά την ίδια σειρά που αυξάνεται η ατομική ακτίνα στοιχείου Χ που ενώνεται με το Η, και ελλατώνεται η ισχύς του δεσμού Η–Χ.***

Για παράδειγμα η ισχύς των υδραλογόνων ακολουθεί την σειρά:

$$HF < HCl < HBr < HI.$$

Αυτό δικαιολογείται με το σκεπτικό ότι, καθώς μεγαλώνει η ατομική ακτίνα του Χ μειώνεται ο βαθμός επικαλύψης των τροχιακών, ελαττώνεται η ισχύς του δεσμού Η–Χ, με αποτέλεσμα ευκολότερα να αποσπάται το H^+ από μία βάση.

Στην Οργανική Χημεία στοιχεία ή ομάδες στοιχείων ηλεκτραρνητικότερα από τον άνθρακα ονομάζονται **δέκτες ηλεκτρονίων** ή ηλεκτρονιακού νέφους, όταν είναι ενωμένα με άτομο άνθρακα. Αν εξαιρέσουμε τα μέταλλα, τα πιο συνηθισμένα στοιχεία των οργανικών ενώσεων, δηλαδή τα αλογόνα, το οξυγόνο, το άζωτο και τι θείο είναι όλα δέκτες ηλεκτρονίων.
Όταν σε μια ανθρακική αλυσίδα υπάρχει κάποιος δέκτης ηλεκτρονίων Χ, η ανομοιόμορφη κατανομή των ηλεκτρονίων δεν περιορίζεται ανάμεσα στον άνθρακα και το ηλεκτραρνητικότερο άτομο Χ που συνδέεται με αυτόν. Από πειραματικά δεδομένα γνωρίζουμε ότι η πόλωση επεκτείνεται, ολοένα και πιο εξασθενισμένη στο δεύτερο και στο τρίτο άτομο άνθρακα, με συνέπεια να ισχύει η παρακάτω ποιοτική εικόνα, όπου όλα τα θετικά φορτία είναι ίσα με το αρνητικό, εφόσον το μόριο είναι ηλεκτρικά ουδέτερο.

$$\mathbf{C^{\delta\delta\delta+}–C^{\delta\delta+}–C^{\delta+}–X^{\delta-}}$$

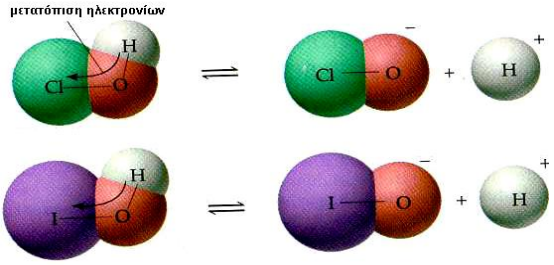
Σημαντικό ρόλο στη συσχέτιση μοριακής δομής και ισχύος ηλεκτρολύτη αποτελεί το επαγωγικό φαινόμενο.

- ***Επαγωγικό φαινόμενο ονομάζεται η μετατόπιση των ηλεκτρονίων (πόλωση) διαμέσου σ δεσμών, λόγω της παρουσίας γειτονικών ομάδων ή ατόμων.***

Οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) που έλκουν ηλεκτρόνια, π.χ. αλογόνα καθώς και ομάδες με θετικό φορτίο π.χ.($-^{+}NR_3$, $-^{+}SR_2$, $-^{+}OR_2$) προκαλούν το ***–I επαγωγικό φαινόμενο.*** Η σειρά αύξησης του –I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:

$$C_6H_5- < -NH_2 < -OH < -I < -Br < -Cl < -F < \begin{matrix}\diagdown\\ C{=}O\\ \diagup\end{matrix} < -CN < -NO_2.$$

Το –I επαγωγικό φαινόμενο πολώνει εντονότερα το δεσμό H–X με αποτέλεσμα, να αποσπάται ευκολότερα το H^+, δηλαδή ευνοεί την ισχύ του οξέος.

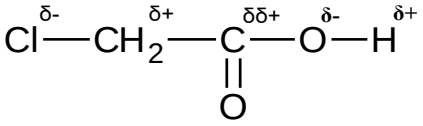


Η δράση του φαινομένου εξηγεί τη χημική συμπεριφορά πολλών ενώσεων. Ας πάρουμε για παράδειγμα τα μονοχλωριωμένα καρβοξυλικά οξέα με δυο και τρία άτομα άνθρακα και ας συσχετίσουμε τις σταθερές ιονισμού τους με την παρουσία του χλωρίου.

CH_3COOH Οξικό οξύ	$ClCH_2COOH$ Χλωροξικό οξύ	
CH_3CH_2COOH Προπανοϊκό οξύ	$CH_3\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{C}}HCOOH$ 2-χλωροπροπανοϊκό οξύ	$ClCH_2CH_2COOH$ 3- Χλωροπροπανοϊκό οξύ

Το οξικό οξύ και προπανοϊκό οξύ έχουν σχεδόν τις ίδιες σταθερές ιονισμού, επειδή διαφέρουν μόνο κατά μια μεθυλενική ομάδα. Το χλωροξικό οξύ και το 2-χλωροπροπανοϊκό οξύ, όμως είναι πολύ πιο όξινα, με σταθερές ιονισμού κατά περίπου 100 μεγαλύτερες από τα μη υποκατεστημένα οξέα. Η εξήγηση είναι ότι το αρνητικό επαγωγικό φαινόμενο του χλωρίου μετατοπίζει το ηλεκτρονιακό νέφος διαμέσου όλων των σ δεσμών, όχι μόνο των δεσμών C–C αλλά και του δεσμού C–O. Το αποτέλεσμα είναι ότι μειώνεται το αρνητικό φορτίο του οξυγόνου οπότε έλκει ασθενέστερα το υδρογόνο το οποίο αποσπάται ευκολότερα ως πρωτόνιο. Ουσιαστικά αυτό που γίνεται είναι η

ελάττωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του δεσμού $O^{\delta-}$–$H^{\delta+}$ και το πρωτόνιο (H^+) να αποσπάται πιο εύκολα από μια βάση B:. Για το χλωροξικό οξύ η εικόνα είναι κάπως έτσι :



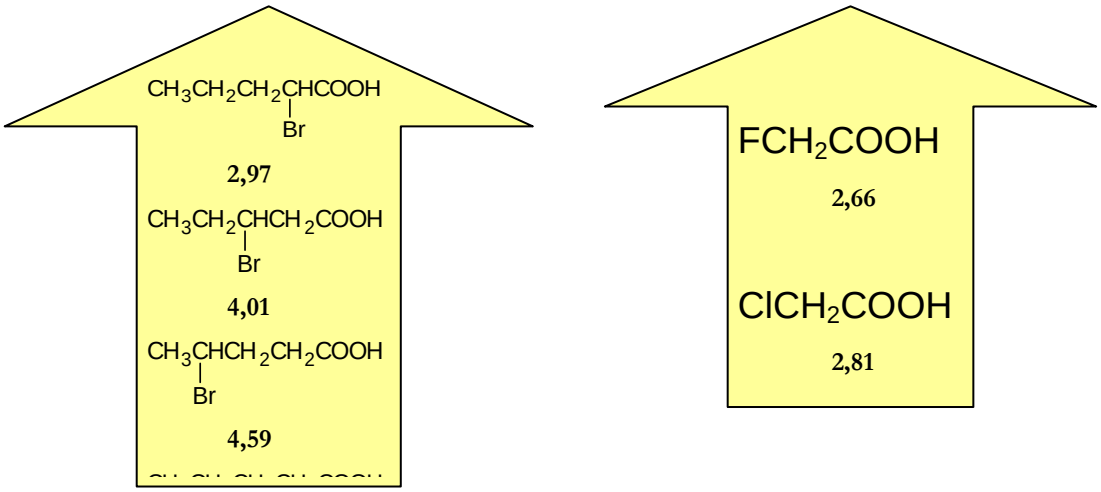
Στο 3-χλωροπροπανοϊκό οξύ το οξυγόνο είναι πιο απομακρυσμένο και το επαγωγικό φαινόμενο του χλωρίου έχει εξασθενίσει τόσο, ώστε η σταθερά ιονισμού του οξέος διαφέρει ελάχιστα από αυτήν του προπανοϊκού οξέος.

Έτσι η σχετική ισχύς των οξέων καθορίζεται από την ένταση του –I επαγωγικού φαινομένου.

Στα παρακάτω παραδείγματα φαίνεται η επίδραση του –I επαγωγικού φαινομένου στις pK_a των οξέων.

Στον αριστερό πίνακα παρατηρείται αύξηση της pK_a (ασθενέστερο οξύ) με την απομάκρυνση του Br από το καρβοξύλιο αφού εξασθενεί το –I επαγωγικό φαινόμενο όσο απομακρύνεται από αυτό.

Στον δε δεξί πίνακα παρατηρείται αύξηση της pK_a ανάλογα με το μέγεθος των αλογόνων που δρούν στο καρβοξύλιο.



Τα μονοκαρβονικά οξέα έχουν τιμές pK_a περίπου 5 είναι δηλαδή ασθενή οξέα. Ο βαθμός ιονισμού τους μπορεί να αυξηθεί αν υπάρχουν στο μόριο τους υποκατάστατες που έλκουν ηλεκτρόνια διαμέσου σ ή π δεσμών δηλαδή με –I επαγωγικό ή με –R συζυγιακό φαινόμενο.

Το φαινόμενο γίνεται πιο ισχυρό αν οι υποκατάστατες έχουν και –R συζυγιακό φαινόμενο όπως (NO_2, –C≡N). Η αμινομάδα $–NH_2$ και τα αλογόνα έχουν –I επαγωγικό φαινόμενο αλλά +R συζυγιακό, στην περίπτωση αυτή το αποτέλεσμα θα εξαρτηθεί από τις σχετικές εντάσεις των φαινομένων.

ΤΥΠΟΣ	pK_a	ΟΜΑΔΑ	ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ	
$O_2N–CH_2–COOH$	1.68	$–NO_2$	–I	*Οι τιμές pK_a παραγώγων του οξικού οξέος.*
N≡C–COOH	2.46	–C≡N	–I	
$F–CH_2–COOH$	2.57	F–	–I	
$Cl–CH_2–COOH$	2.86	Cl–	–I	
$I–CH_2–COOH$	3.16	I–	–I	
$HO–CH_2–COOH$	3.82	–OH	–I	

Η ένταση του φαινομένου της επαγωγής έχει αθροιστικές ιδιότητες π.χ. το CCl_3COOH έχει pK_a= 0,64 το $HCCl_2COOH$ έχει pK_a= 1,26 και το $H_2CClCOOH$ έχει pK_a=2,86. Εάν ο Χ είναι δότης ηλεκτρονίων με +I ή με +R φαινόμενο τότε ο βαθμός ιονισμού είναι μικρότερος λόγω του ότι αυξάνεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο οξυγόνο με συνέπεια να αποκτήσει μεγαλύτερο κλάσμα αρνητικού φορτίου και να εμποδίζεται η απόσπαση πρωτονίου.

ΤΥΠΟΣ	pK_a	ΟΜΑΔΑ	ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ
$CH_3–CH_2–COOH$	4,88	$–CH_3$	+I
$(CH_3)_3–C–CH_2–COOH$	5,05	$–C–(CH_3)_3$	+I
$H–CH_2–COOH$	4,73	–H	+I

Τα δικαρβονικά οξέα είναι γενικά περισσότερο όξινα από τα μονοκαρβονικά. Έχουν δυο σταθερές διαστάσεως που διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους π.χ. για το οξαλικό

$$HOOC–COOH \underset{\textbf{(1)}}{\leftrightharpoons} HOOC–COO^- + H^+ \leftrightharpoons {}^-OOC–COO^- + H^+$$
$$pK_{a(1)}= 1,2 \qquad pK_{a(2)}= 4,2$$

Η διαφορά στις σταθερές ιοντισμού άρα και στο βαθμό ιοντισμού οφείλεται στο ότι είναι δύσκολη η απόσπαση του δευτέρου πρωτονίου από το ανιόν (**1**) λόγω του +I φαινομένου της ομάδας $–COO^-$ που αυξάνει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του καρβοξυλίου με συνέπεια να εμποδίζεται η απόσπαση του δευτέρου πρωτονίου.

Τα ακόρεστα καρβονικά οξέα είναι πιο όξινα από τα αντίστοιχα κορεσμένα.

ΤΥΠΟΣ	pK_a	ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ
$CH_3–CH_2–COOH$	4,9	sp^3
$CH_2=CH–COOH$	4,2	sp^2
CH≡C–COOH	1,8	sp

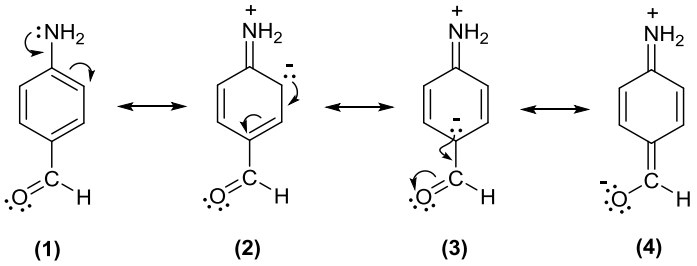
Αυτό συμβαίνει γιατί ο άνθρακας που είναι σε α-θέση ως προς το καρβοξύλιο έχει διαφορετικό υβριδισμό. Πολύ ισχυρότερος δέκτης ηλεκτρονίων είναι ο άνθρακας με sp υβριδισμό σε σχέση με αυτόν που έχει sp^2 και αυτός περισσότερο από αυτόν που έχει sp^3. Στο προπινικό λόγω της έλξης των ηλεκτρονίων ελαττώνεται η ηλεκτρονική πυκνότητα του οξυγόνου με συνέπεια η απόσπαση πρωτονίου να γίνεται ευκολότερα.

Τα αρωματικά οξέα έχουν μέτριο χαρακτήρα π.χ. το βενζοϊκό έχει pK_a=4,2.

Όταν υπάρχουν υποκατάστατες δέκτες ηλεκτρονίων μειώνεται το pK_a ενώ όταν υπάρχουν δότες αυξάνεται.

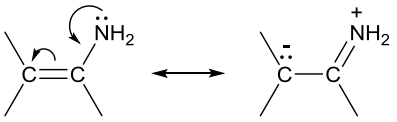
Απόρροια του συντονισμού είναι το συζυγιακό φαινόμενο, κατά το οποίο υποκαταστάτες με που συνδέονται με συζυγιακά συστήματα μπορούν να δώσουν ή να πάρουν ηλεκτρονικά ζεύγη. Με τη μετατόπιση αυτών των ζευγών προκύπτουν διάφορες δομές συντονισμού, σχεδόν ισοδύναμες από ενεργειακή άποψη.

Αν θεωρήσουμε το μόριο της p-άμινοβενζαλδεΰδης **(1)**, το N της αμινομάδας μπορεί να δώσει το αδεσμικό του ζεύγος ηλεκτρονίων στο συζυγιακό σύστημα και μετά από διαδοχικές μετατοπίσεις **(2, 3)** να το παραλάβει τελικά το O της αλδεϋδομαδας **(4)**.



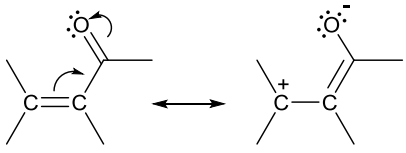
(1) **(2)** **(3)** **(4)**

Έτσι στην οριακή δομή συντονισμού (**4**) το N εμφανίζεται θετικά φορτισμένο και το O αρνητικά. Γενικά, υποκαταστάτες με ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων και χωρίς διπλούς δεσμούς, όπως η αμινομάδα, δίνουν το ηλεκτρονικό τους ζεύγος στο συζυγιακό σύστημα κατά το σχήμα



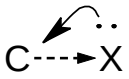
Οι υποκαταστάτες αυτοί έχουν θετικό συζυγιακό φαινόμενο, που συμβολίζεται με +R. Εκτός από την αμινομάδα, +R συζυγιακό φαινόμενο έχουν επίσης το υδροξύλιο, οι αλκοξύομαδες (–OR), το σουλφυδρίλιο (–SH) κ.λ.π.

Υποκαταστατες με διπλό ή τριπλό δεσμό δέχονται από το συζυγιακό σύστημα ένα ζεύγος ηλεκτρονίων, όπως η φόρμυλο ομάδα



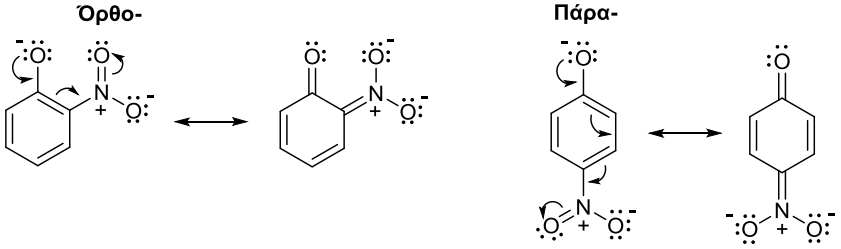
Οι υποκαταστάστες αυτοί έχουν αρνητικό συζυγιακό φαινόμενο –R. Ομάδες αυτού του τύπου είναι η καρβονυλική ομάδα (>C=O), η νιτριλική (–CN), η νιτρομάδα κ.λ.π.

Ορισμένες ομάδες εμφανίζουν αντίθετο επαγωγικό και συζυγιακό φαινόμενο, όπως τα αλογόνα (X) με –I και +R.



Αυτό συμβαίνει γιατί η φύση των δυο φαινομένων είναι διαφορετική και λειτουργούν ανεξάρτητα. Το ολικό αποτέλεσμα μιας τέτοιας ομάδας εξαρτάται από τις σχετικές εντάσεις των δυο φαινομένων.

Μόνο όταν ο υποκαταστάτης είναι ισχυρός δέκτης ηλεκτρονίων με –I επαγωγικό και –R συζηγιακό φαινόμενο, όπως μια νιτροομάδα, παρατηρείται μια μεγάλη μεταβολή στην οξύτητα. Οι σταθερές ιονισμού των ο- και p-νιτροφαινόλων είναι αρκετές εκατοντάδες φορές μεγαλύτερες από αυτήν της φαινόλης. Μια νιτροομάδα όταν βρίσκεται σε όρθο- ή πάρα θέση σταθεροποιεί το φαινολοξείδιο επιτρέποντας σε μια ποσότητα αρνητικού φορτίου να μεταφερθεί στα δικά της οξυγόνα.



Με ανάλογους κανόνες καθορίζεται ο βασικός χαρακτήρας των ηλεκτρολυτών. Έτσι,

- ***Ο βασικός χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά και από κάτω προς τα πάνω στο περιοδικό πίνακα.***

Έτσι για παράδειγμα, η ισχύς των βάσεων σε υδατικό διάλυμα ακολουθεί τη σειρά :

$$\mathbf{NH_3 > PH_3 > AsH_3 > SbH_3 > BiH_3}$$

καθώς με αυτή τη σειρά μειώνεται η ατομική ακτίνα του στοιχείου X που ενώνεται με το H.

Οι υποκαταστάτες που απωθούν τα ηλεκτρόνια π.χ. μέταλλα καθώς και ομάδες με αρνητικό φορτίο π.χ. ($–COO^-$,$–O^-$,$–S^-$) προκαλούν το ***+I επαγωγικό φαινόμενο.*** Η σειρά αύξησης του +I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:

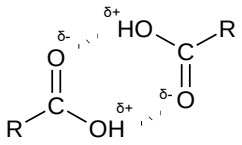
$$CH_3– < C_2H_5– < –(CH_3)_2CH– < (CH_3)_3C– < –COO^- < –O^-$$

- ***η παρουσία ενός υποκαταστάτη π.χ. $CH_3–$, που προκαλεί +I επαγωγικό φαινόμενο, προσδίδει στη βάση, γενικά, μεγαλύτερη ικανότητα να έλκει H^+, οπότε η ισχύς της βάσης αυξάνεται.***

Γι' αυτό η CH_3NH_2 είναι ισχυρότερη βάση της NH_3.

Τα καρβονικά οξέα είναι υγρά ή στερεά. Τα σημεία βρασμού τους είναι ψηλότερα σε σύγκριση με άλλες οργανικές ενώσεις (π.χ. υδρογονάνθρακες, αιθέρες) με παραπλήσιο μοριακό βάρος. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στα μόρια των οξέων.

Τα οξέα λόγω των δεσμών υδρογόνου βρίσκονται σε διμερή μορφή:



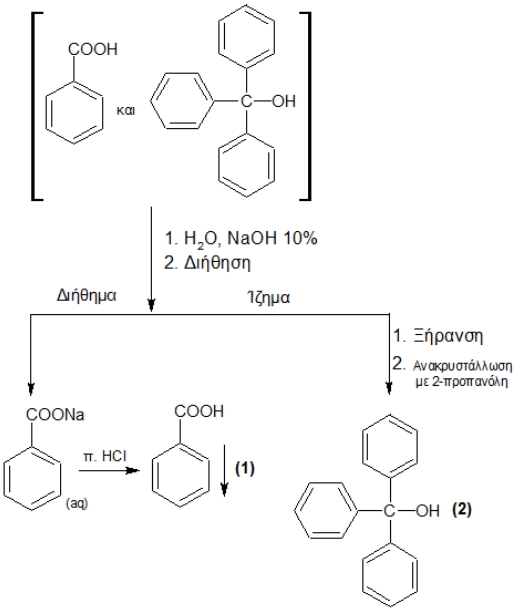
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Το μίγμα βενζοϊκού οξέος και τριφαινυλομεθανόλης μεταφέρεται σε ποτήρι των 100 mL, προσθέτουμε 10 mL νερού και στη συνέχεια διάλυμα NaOH 10% w/v μέχρι το pH να γίνει περίπου ίσο με 10. Το σχηματιζόμενο βενζοϊκό νάτριο περνάει στην υδατική φάση ενώ στο ίζημα μένει η τριφαινυλομεθανόλη. Διηθούμε υπό κενό και κάνουμε την τελική έκπλυση με 10 mL νερού. Η τριφαινυλομεθανόλη ανακρυσταλλώνεται από 2–προπανόλη, διηθείται υπό κενό και ξηραίνεται στο φούρνο σε θερμοκρασία περίπου 100 °C. Ζυγίζεται και προσδιορίζεται το σημείο τήξης. Το διήθημα στο οποίο υπήρχε το βενζοϊκό νάτριο μεταφέρεται σε ποτήρι των 100 mL και αρχίζουμε να προσθέτουμε διάλυμα HCl 10% w/v και αμέσως αρχίζουν να αποβάλλονται κρύσταλλοι βενζοϊκού οξέος. Προσθέτουμε διάλυμα HCl μέχρι που το pH να γίνει περίπου ίσο με 3. Ψύχουμε με πάγο και διηθούμε υπό κενό. Κάνουμε ανακρυστάλλωση με νερό και διηθούμε υπό κενό. Ξηραίνουμε στο φούρνο σε θερμοκρασία περίπου 105 °C. Ζυγίζουμε και προσδιορίζουμε το σημείο τήξης.

Παραδίδετε τις οργανικές ουσίες που απομονώσατε και βρίσκετε την % w/v περιεκτικότητα της κάθε οργανικής ένωσης στο διάλυμα.

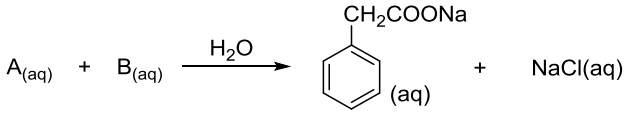
Ένωση	Σημείο τήξης
Βενζοϊκό οξύ	122,5 °C
Τριφαινυλομεθανόλη	164,2 °C

Η σχηματική πορεία της εργασίας που ακολουθήσαμε είναι η εξής :



Ασκήσεις – Ερωτήσεις

1. Βάζουμε για αντίδραση στοιχειομετρικές ποσότητες Α και Β ενώσεων. Η αντίδραση είναι ποσοτική και γίνεται σε υδατικό περιβάλλον.

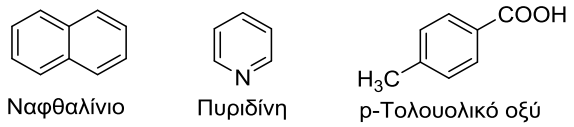


Προτείνετε τρόπο διαχωρισμού και καθαρισμού του φαινυλο-αιθανικού οξέος.

2. Με ποιο τρόπο θα διαχωρίσετε μίγμα φαινόλης, βενζοϊκού και κιτρικού οξέος.

Τα σημεία τήξης των ενώσεων αυτών είναι αντίστοιχα: 122,5 °C, 41,5 °C και 153-154 °C. (Το βενζοϊκό οξύ και η φαινόλη έχουν πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό).

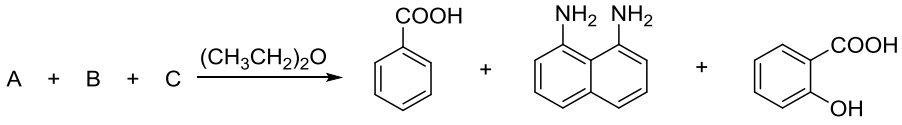
3. Αν θέλετε να διαχωρίζεται ένα μίγμα ναφθαλινίου, πυριδίνης και *p*-τολουολικού οξέος, πως θα το διαχωρίζατε; Όλες οι ενώσεις είναι αδιάλυτες στο νερό.



4 . Διαθέτετε μίγμα μεθανικού νατρίου με CHI_3. Με ποια πειραματική διαδικασία θα παραδώσετε μεθανικό οξύ και CHI_3. Δίνεται ότι το υδροφόρμιο πρακτικά δεν δυαλύεται στο νερό στου 25 ^oC. (Tb^o HCOOH = 101 ^oC , Tf^o CHI_3 = 80 ^oC, Tb^o CHI_3 = 150 ^oC).

5. Προτείνετε τρόπο διαχωρισμού και καθαρισμού βενζοϊκού οξέος,του μηλεϊνικού οξέος και του ναφθαλινίου.

6. Βάζουμε για αντίδραση στοιχειομετρικές ποσότητες Α, Β και C ενώσεων. Η αντίδραση είναι ποσοτική και γίνεται σε διαλύτη αιθέρα.



Προτείνετε τρόπο διαχωρισμού και καθαρισμού των οργανικών προϊόντων. (Σημειώνεται ότι και τα τρία αυτά προϊόντα έχουν καλή διαλυτότητα στον αιθέρα και μικρή στο νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος)

7. Διαθέτουμε μίγμα βενζοϊκού οξέος και p–μεθυλοφαινόλης, προτείνεται τρόπο διαχωρισμού του παραπάνω μίγματος χωρίς να χρησιμοποιείστε χρωματογραφία στήλης. Δίνεται ότι και οι δυο αυτές ενώσεις διαλύονται πολύ λίγο στο νερό στους 25 °C και ακόμη Tb^o (βενζοϊκού οξέος) = 122 °C και Tb^o (p–μέθυλοφαινόλης) = 80 °C.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 8: ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΕΥΓΕΝΟΛΗΣ ΑΠΟ ΓΑΡΥΦΑΛΟ

Σκοπός του πειράματος είναι η εφαρμογή της τεχνικής της απόσταξης με υδρατμούς στην ανάκτηση του αιθερίου ελαίου της ευγενόλης.

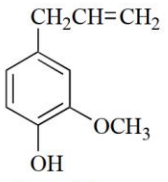
Τα αιθέρια έλαια αποτελούν φυσικά προϊόντα που μπορούν να ανακτηθούν από φυτά. Μερικά από τα αιθέρια έλαια που απομονώθηκαν πριν από αιώνες χρησιμοποιούνται ακόμα και σήμερα για ιατρικούς σκοπούς είναι το γαρυφαλέλαιο, η καμφορά, το κέδρο, η κανέλα (κιναμαλδεύδη), και το μύρο. Οι ενώσεις που περιέχονται στα αιθέρια έλαια είναι υδρόφοβες και με χαρακτηριστικό άρωμα.

Τα γαρίφαλα είναι τα αποξηραμένα μπουμπούκια ανθέων από ένα τροπικό δέντρο "συζύγιον τον αρωματικόν" που μπορεί να φτάσει τα 10-15 μέτρα σε ύψος και προέρχεται από τα νησιά Μολούκες της Ινδονησίας Κύριες παραγωγοί χώρες είναι η Ινδονησία, η Μαδαγασκάρη και η Βραζιλία., στις Ανατολικές Ινδίες και στα νησιά του Ινδικού Ωκεανού, όπου ένα μόνο δέντρο μπορεί να αποδώσει έως και 75 λίβρες από τους αποξηραμένους στον ήλιο μπουμπούκια που γνωρίζουμε ως γαρίφαλο.

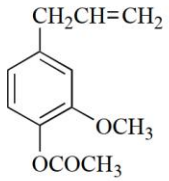


Τα γαρύφαλλα περιέχουν γύρω στο 16% κατά βάρος σε αιθέριο έλαιο. Κύριο συστατικό είναι η ευγενόλη (περίπου στο 85%), η ακέτυλο-ευγενόλη (περίπου στο 10%). Συναντούνται επίσης σεσκιτερπένια (α- και β- καρυοφυλλένιο) και μικρές ποσότητες εστέρων, κετονών και αλκοολών.

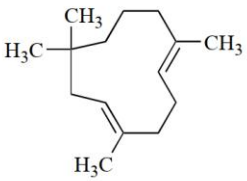
Η ευγενόλη είναι ένα ελαφρά κίτρινο υγρό που βράζει στους 255 ^{o}C. Είναι διαλυτή σε οργανικούς διαλύτες όπως το διχλωρομεθάνιο και ο αιθέρας και αδιάλυτη στο νερό. Έτσι κατά την απόσταξη με υδρατμούς αποστάζει σε θερμοκρασία λίγο μικρότερη από το σημείο βρασμού του νερού.



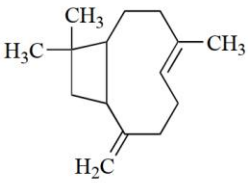
Ευγενόλη



Ακετυλο-ευγενόλη



α-Καρυοφυλλένιο



β-Καρυοφυλλένιο

ΑΠΟΣΤΑΞΗ ΜΕ ΥΔΡΑΤΜΟΥΣ

Η μέθοδος χρησιμοποιείται στο να χωρίσουμε την αδιάλυτη στο νερό ουσία από :

1) Ανόργανα και οργανικά άλατα που διαλύονται στο νερό.
2) Προσμίξεις μη πτητικές και πισσώδεις.
3) Ουσίες που δεν αποστάζουν με υδρατμούς.
4) Παραπροϊόντα τα οποία αποστάζουν με υδρατμούς, ενώ το κύριο προϊόν της σύνθεσης δεν αποστάζει με υδρατμούς .

Στην απόσταξη με υδρατμούς δεν ισχύει ο νόμος του Raoult, για τους ατμούς όμως αν θεωρήσουμε ότι συμπεριφέρονται σαν ιδανικά αέρια, ισχύει ο νόμος του Dalton και η καταστατική εξίσωση.

Η ολική πίεση ισούται με το άθροισμα των μερικών πιέσεων (στη συγκεκριμένη θερμοκρασία).

$P_{OΛ} = P_A + P_B + P_C + \ldots + P_n$ (1)

$P_A V = n_A RT$ (2)

$P_B V = n_B RT$ (3)

$P_{OΛ} V = (n_A + n_B) RT$ (4)

Αν διαιρέσουμε την 2 και 3 κατά μέλη προκύπτει : $\frac{P_A}{P_B} = \frac{n_A}{n_B}$ (5)

Αν διαιρέσουμε την 2 και 4 κατά μέλη προκύπτει : $\frac{P_A}{P_{OΛ}} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = x'_A$ (6)

Όπου x'_A το γραμμομοριακό κλάσμα του Α στην αέρια φάση. Το ίδιο ισχύει από την 3 και 4 προκύπτει :

$\frac{P_A}{P_{OΛ}} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = x'_B$ (7)

Αν διαιρέσουμε την 6 και 7 κατά μέλη προκύπτει : $\frac{P_A}{P_B} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{x'_A}{x'_B}$ (8)

Εάν B_A και B_B είναι τα αντίστοιχα βάρη των ουσιών Α και Β που αντιστοιχούν σε όγκο V και MB_A και MB_B τα αντίστοιχα μοριακά βάρη τότε η (5) γίνεται :

$\frac{P_A}{P_B} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{\frac{B_A}{MB_A}}{\frac{B_B}{MB_B}}$ (9) ή $\frac{B_A}{B_B} = \frac{P_A MB_A}{P_B MB_B}$ (10)

Από την σχέση (10) φαίνεται ότι όσο πιο μικρό είναι το γινόμενο $P_A MB_A$ τόσο μεγαλύτερο είναι το B_B.

Κατά την απόσταξη με υδρατμούς το γινόμενο $P_A MB_A$ είναι μικρό, γιατί το νερό έχει μικρό μοριακό βάρος και μικρή τάση ατμών, έτσι είναι δυνατός ο διαχωρισμός ουσιών που έχουν μεγάλο μοριακό βάρος και μικρές τάσεις ατμών.

Παράδειγμα

Μίγμα νερού (MB_A = 18) και βρωμοβενζολίου (MB_B = 187) αποστάζει στους 95,5 °C. Σ' αυτή τη θερμοκρασία η τάση ατμών P_A του νερού είναι 641 mmHg και του βρωμοβενζολίου P_B = 109 mmHg. Να βρεθεί η αναλογία βάρους $\frac{B_A}{B_B}$ κατά την απόσταξη με υδρατμούς

Λύση

$$\frac{B_A}{B_B}=\frac{P_A MB_A}{P_B MB_B}=\frac{641\times 18}{119\times 157}=\frac{11538}{18683}=\frac{11,538}{18,683}$$

Άρα για κάθε 11,538 gr νερού που θα αποσταχτεί θα παίρνουμε 18,683 gr βρωμοβενζολίου.

Το σημείο βρασμού ενός συστήματος δύο μη αναμείξιμων υγρών με απόσταξη με υδρατμούς είναι η θερμοκρασία στην οποία το άθροισμα των τάσεων ατμών θα γίνει ίσο με 1 Atm. Επειδή ένα από τα δύο υγρά είναι το νερό συνεπάγεται ότι αυτή η θερμοκρασία δεν θα ξεπερνά τους 100°C.

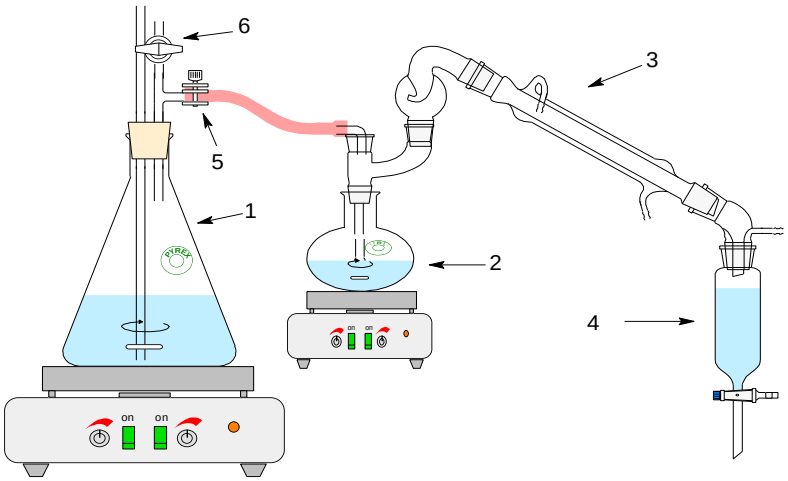
Αυτό εξηγείται διότι:

P_{OA} = P_A + P_B. δηλαδή

P_{OA} = P_A + P_B =641 mmHg + 109 mmHg = 750 mmHg = 0,99 atm ≈ 1 atm.

Άρα με δεύτερο συστατικό το νερό το σημείο βρασμού του συστήματος των υγρών δεν μπορεί να ξεπεράσει τους 100°C.

Στο σχήμα 6.11 φαίνεται η εργαστηριακή συσκευή για απόσταξη με υδρατμούς.



Σχήμα 6.11

Η συσκευή αποτελείται από μια ατμογεννήτρια (1), που μπορεί να είναι κωνική ή σφαιρική φιάλη, τη φιάλη απόσταξης (2), τον ψυκτήρα (3), και τον υποδοχέα (4). Το προς απόσταξη υγρό τοποθετείται στη φιάλη (2) με λίγα κυβικά εκατοστά νερού. Θερμαίνουμε τη φιάλη (1) για την παραγωγή ατμού έχοντας κλειστή τη βαλβίδα 5 και ανοιχτή βαλβίδα 6, ενώ συγχρόνως θερμαίνουμε ελαφρώς τη φιάλη (2) για να μην γίνει συμπύκνωση ατμού σ' αυτή, όταν ανοίξουμε τη βαλβίδα (5).

Όταν αρχίσει να βράζει το νερό στη φιάλη (1), ανοίγεται η βαλβίδα (5) και κλείνεται η βαλβίδα (6), οπότε ατμοί από τη φιάλη (2) οδηγούνται στον ψυκτήρα, όπου και ψύχονται.

Όταν τελειώσει η απόσταξη ανοίγουμε τη βαλβίδα (6) και σταματάμε τη θέρμανση.

Η φιάλη (2) πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη και σε τακτικά χρονικά διαστήματα να θερμαίνεται ελαφρώς για να μη συμπυκνώνεται ατμός. Καλύτερα είναι να βρίσκεται κλεισμένη γιατί έτσι αποφεύγεται η εκτίναξη σταγονιδίων του αποστάγματος.



Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει μια σφαιρική φιάλη των 250 ml πάνω στην οποία προσαρμόζεται το υάλινο σκεύος όπου τοποθετούνται τα γαρύφαλλα. Στην συνέχεια αυτό συνδέεται με επίθεμα απόσταξης, ψυκτήρα και τέλος μία κωνική φιάλη για την συλλογή του αποστάγματος

1. Ζυγίζονται 15 gr γαρύφαλλα και τοποθετούνται στο ειδικό υάλινο σκεύος αφού πρώτα στην βάση τοποθετηθεί 2πλός ηθμός με διηθητικό χαρτί.

2. Στην σφαιρική φιάλη των 250 mL προστίθενται ~ 200 mL νερό και ένα μαγνήτης για ομαλό βρασμό. Η σφαιρική σκουπίζεται με προσοχή και βυθίζεται σε ελαιόλουτρο. Συγκρατείται με κλάμπ από τον λαιμό.



3. Προσαρμόζεται το επίθεμα με το γαρύφαλλο και σε αυτό το επίθεμα απόσταξης. Συνδέεται ο ψυκτήρας και τοποθετείται ράμφος και η κωνική συλλογής. Το πάνω μέρος της σφαιρικής και το υπόλοιπο σύστημα μέχρι το επίθεμα καλύπτονται με βαμβάκι για μόνωση

4. Η θέρμανση υψηλά και μέτρια ανάδευση. Συλλέγονται ~ 80 ml αποστάγματος.

5. Το απόσταγμα εκχυλίζεται με διαίθυλαιθέρα **3 φορές από 30 mL**. Οι οργανικές φάσεις συνενώνονται σε ένα ποτήρι ζέσης. Η υδατική μεταφέρεται στην λεκάνη με τα υδατικά απόβλητα.

6. Στην συνέχεια στο ποτήρι με την οργανική φάση προστίθενται **30 mL διαλύματος 10% NaOH** και το μίγμα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη. Ανακινείται και αφήνεται προς διαχωρισμό. Χωρίζονται οι 2 φάσεις, στην υδατική φάση περνάει η ευγενόλη σαν φαινολικό άλας του Να, ενώ στην οργανική παραμένει η ακέτυλο-ευγενόλη Η υδατική φάση (κάτω στρώμα) μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσης και στην χοάνη προστίθενται νέα ποσότητα από 30 mL 10% NaOH. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για μια ακόμα φορά. Η οργανική φάση ξηραίνεται με θειικό νάτριο 10 gr για 10

λεπτά. Στην συνέχεια το διάλυμα φιλτράρεται σε προζυγισμένη σφαιρική των 100 mL και κατόπιν αποστάζεται ο διαλύτης στον ρότορα

7. Η υδατική φάση που περιέχει την ευγενόλη οξινίζεται με 20 mL HCl 20%, ελέγχεται η οξύτητα ώστε το pH να είναι κάτω από 3. Κατόπιν μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη όπου προστίθενται 30 mL διαιθυλαιθέρα. Το μίγμα ανακινείται και αφήνεται προς διαχωρισμό. Οι δύο φάσεις συλλέγονται σε ποτήρια ζέσης. Η υδατική επιστρέφει στην χοάνη και εκχυλίζεται για ακόμη 2 φορές με 30 mL διαιθυλαιθέρα κάθε φορά.

8. Συλλέγονται οι οργανικές φάσεις, ξηραίνονται με θειικό νάτριο για 10 λεπτά και στην συνέχεια το διάλυμα φιλτράρεται λαμβάνεται και εδώ μικρή ποσότητα για έλεγχο TLC και αποστάζεται ο διαλύτης

9. Λαμβάνεται TLC σε διαλύτη ανάπτυξης πετρελαικό αιθέρα - Οξικό αιθυλεστέρα 9:1

Ασκήσεις-Ερωτήσεις

Μίγμα νερού και n–οκτανίου αποστάζει στους 99 °C, σ' αυτή τη θερμοκρασία η τάση ατμών P_A του νερού είναι 733 mmHg και n–οκτανίου P_B = 344 mmHg. Να βρεθεί η αναλογία βάρους $\frac{B_A}{B_B}$ κατά την απόσταξη με υδρατμούς.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 9: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΛΕΠΤΗΣ ΣΤΙΒΑΔΟΣ T.L.C

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η χρωματογραφία λεπτής στιβάδος (Thin Layer Chromatography – T.L.C.), χρησιμοποιείται πάρα πολύ σε ένα εργαστήριο οργανικής χημείας, τόσο για τον διαχωρισμό ενώσεων με παραπλήσια χημική σύνταξη, όσο και για την ταυτοποίηση ενώσεων που παρασκευάστηκαν από μια συνθετική πορεία. Η χρωματογραφία λεπτής στιβάδος είναι μια τεχνική ευαίσθητη, απλή, γρήγορη, φθηνή και μ' αυτήν μπορούν να ανιχνευτούν ενώσεις που είναι σε χαμηλές συγκεντρώσεις (100 ppm περίπου). Οι κυριότερες χρήσεις της χρωματογραφίας λεπτής στιβάδος είναι :

α) Παρακολούθηση της πορεία μιας αντίδρασης. Παίρνοντας πολύ μικρά δείγματα από μια αντίδραση, μπορούμε να προσδιορίσουμε την ταχύτητα της.

β) Προσδιορισμός της ταυτότητας μιας χημικής ενώσεως. Εάν δυο χημικές ενώσεις που έχουν τοποθετηθεί στο ίδιο πλακίδιο TLC δίνουν ίδια R_f, μπορεί να είναι ίδιες. Αν δίνουν διαφορετικά R_f αποκλείεται να είναι ίδιες. Δύο ουσίες με παρεμφερή χημική σύνταξη μπορεί να δώσουν ίδια R_f χωρίς να είναι ταυτόσημες.

γ) Προσδιορισμός του αριθμού των συστατικών ενός μίγματος.

δ) Προσδιορισμός της καταλληλότητας μεθόδων καθαρισμού. Η αποτελεσματικότητα μιας εκχύλισης, ανακρυστάλλωσης, απόσταξης μπορεί να ελεχθεί με την μέθοδο TLC.

ε) Επιλογή των κατάλληλων διαλυτών έκλουσης για μια χρωματογραφία στήλης, καθώς και των προσροφητών. Πάντα η TLC προηγείται της χρωματογραφικής στήλης. Με την βοήθεια της TLC επιλέγουμε τον κατάλληλο διαλύτη ή μίγμα διαλυτών έκλουσης, έτσι ώστε, όταν θα διαχωρίσουμε ένα μίγμα ενώσεων με χρωματογραφία στήλης, τα συστατικά να παρουσιάζουν αρκετή διαφορά στα R_f.

στ) Παρακολούθηση της πορείας διαχωρισμού με χρωματογραφία στήλης κατά την διάρκεια του διαχωρισμού τα κλάσματα που λαμβάνονται ελέγχονται με TLC, για να διαπιστώσουμε πότε αρχίζει να βγαίνει από την στήλη το κάθε συστατικό, οπότε δα πρέπει να αλλάξουμε διαλύτη.

ζ) Σε παρασκευαστική κλίμακα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ποσοτικό προσδιορισμό, με την χρησιμοποίηση μεγάλων πλακών π.χ. 15×15 cm, οι οποίες επιστρώνονται με προσροφητικό υλικό σε ειδικές συσκευές και σε μεγάλο σχετικά πάχος. Με αυτόν τον τρόπο μπορούμε να διαχωρίσουμε μίγματα βάρους περίπου 10 mg

Παρασκευή των χρωματογραφικών πλακών – προσροφητές και διαλύτες.

Τα συνήθη υλικά για την επικάλυψη των πλακιδίων TLC είναι η αλουμίνα (Al_2O_3), το Silica Gel (SiO_2) και η κυτταρίνη. Η αλουμίνα σε άνυδρη μορφή είναι πολύ δραστική και προτιμάται σε

διαχωρισμούς άπολων ενώσεων όπως υδρογονάνθρακες, αιθέρες, αρωματικές ενώσεις κ.α. που δεν φέρουν πολικές ομάδες. Για τον διαχωρισμό πολικών ενώσεων προτιμάται το Silica Gel π.χ. οξέα, αλκοόλες, αμίνες. Πολύ πολικές ενώσεις δεν ανέρχονται σχεδόν καθόλου στην αλουμίνα, ενώ άπολες ενώσεις, ειδικά αν και ο διαλύτης είναι άπολος, έχουν πολύ μεγάλα R_f σε Silica Gel. Εάν η ουσία είναι πολύ πολική π.χ. ένα οξύ και ο προσροφητής είναι η αλουμίνα, πρέπει να χρησιμοποιηθεί σαν διαλύτης μια πολική ένωση, (τα όμοια διαλύουν όμοια), για να μπορεί να μεταφερθεί και να έχουμε ικανοποιητικό διαχωρισμό. Συχνά στην πράξη χρησιμοποιούνται μίγματα διαλυτών, ανάλογα με την επιθυμητή πολικότητα.

Πίνακας διαλυτών κατά σειρά αυξανόμενης πολικότητας

1. Πετρελαϊκός αιθέρας σ.ζ. 40-60 °C, **2.** Πετρελαϊκός αιθέρας σ.ζ. 60-80 °C, **3.**Τετραχλωράνθρακας, **4.** Κυκλοεξάνιο, **5.** Βενζόλιο, **6.** Χλωροφόρμιο ($CHCl_3$), **7.** Διαιθυλαιθέρας, **8.** Οξικός αιθυλεστέρας, **9.** Ακετόνη, **10.** Αιθανόλη, **11.** Μεθανόλη, **12.** Πυριδίνη, **13.** Οξικό οξύ.

Σειρά ανάπτυξης ενώσεων στην χρωματογραφία, κατά σειρά μειωμένης ταχύτητας (Από το μεγαλύτερο στο μικρότερο R_f): 1. Αλκάνια, **2.** Αλκυλαλογονίδια, **3.** Αλκίνια, **4.** Διένια, **5.** Αρωματικοί υδρογονάνθρακες, **6.** Αρωματικά αλογονίδια, **7.** Αιθέρες, **8.** Εστέρες, **9.** Κετόνες, **10.** Αλδεΰδες, **11.** Αμίνες, **12.** Αλκοόλες, **13.** Φαινόλες, **14.** Καρβοξυλικά οξέα, **15.** Σουλφονικά οξέα.

Σήμερα παρασκευάζονται και διατίθενται στο εμπόριο έτοιμες πλάκες σε μεγάλη ποικιλία. Οι έτοιμες πλάκες εξυπηρετούν καλύτερα γιατί υπάρχει επαναληψημότητα των μετρήσεων, χωρίς πολλά πειραματικά σφάλματα, έχουν ομοιόμορφο πάχος στο προσροφητικό υλικό και κόβονται σε όποιο μέγεθος θέλουμε. Μπορούμε να φτιάξουμε γυάλινα πλακίδια TLC με την παρακάτω διαδικασία: Πλένουμε καλά τα πλακίδια με σαπούνι και νερό και στην συνέχεια με διάλυμα μεθανόλης 50% w/ v και τα ξηραίνομε καλά. Στην συνέχεια· ετοιμάζουμε σε ένα ευρύλαιμο πωματισμένο δοχείο ένα αιώρημα π.χ. 35 gr Silica Gel στο οποίο έχει προστεθεί γύψος και μια ουσία που φθορίζει σε 10 mL μίγματος χλωροφορμίου και μεθανόλης (2:1). Αναδεύουμε το αιώρημα επί 1 λεπτό, βυθίζουμε μέσα σε αυτό δυο πλακίδια διαστάσεων π.χ. 25×75 mm (τα πλακίδια τοποθετούνται σαν ένα ενιαίο σώμα) και στην συνέχεια τα ανασύρουμε αργά και τα αφήνουμε να ξεραθούν. Μετά της εξάτμιση του διαλύτη ξεχωρίζουμε προσεκτικά τα δυο πλακίδια και στην συνέχεια τα ενεργοποιούμε με θέρμανση για 10 λεπτά στους 130 °C. Εάν οι πλάκες δεν χρησιμοποιηθούν αμέσως φυλάσσονται σε ξηραντήρα $CaCl_2$.

Τεχνική τοποθέτησης του δείγματος

Η τοποθέτηση του μίγματος που θέλουμε να διαχωρίσουμε γίνεται με την βοήθεια ενός τριχοειδούς σωλήνα, που μπορεί να κατασκευαστεί από πιπέτες Pasteur εύκολα. Η τοποθέτηση του δείγματος μπορεί να γίνει και με ειδικές μικροσύριγγες. Η πλάκα χρωματογραφίας χαράσσεται με μολύβι σε απόσταση περίπου 1 cm από την στενή πλευρά του πλακιδίου και τοποθετείται το δείγμα με τριχοειδή σωλήνα πάνω στην ίδια ευθεία και σε απόσταση 1 cm το ένα από το άλλο.

Τα δείγματα είχαν καταρχήν διαλυθεί σε ένα πτητικό διαλύτη π.χ. CH_2Cl_2. Σε απόσταση περίπου 5 cm από το ίδιο άκρο του πλακιδίου σημειώνουμε με μολύβι το ανώτερο όριο στο οποίο επιτρέπεται να προσχωρήσει ο διαλύτης.

Εάν ο διαλύτης περάσει αυτό το όριο αρχίζει να επιβραδύνεται η ταχύτητα ανόδου του διαλύτη λόγω της μεγάλης εξάτμισης του και αρχίζει να συσσωρεύεται ουσία στο μέτωπο του διαλύτη. Τοποθετούμε το πλακίδιο στο θάλαμο ανάπτυξης ο οποίος μπορεί να είναι ένα ποτήρι των 100 ml, στο οποίο περιέχεται ο διαλύτης ανάπτυξης σε ύψος περίπου 5 mm. Το δοχείο είναι εσωτερικά καλυμμένο με διηθητικό χαρτί, οπότε όταν αυτό διαβρέχεται από τον διαλύτη, βοηθά στο να διατηρείται η ατμόσφαιρα στο δοχείο κορεσμένη σε διαλύτη και να αποφεύγεται η εξάτμιση του από το πλακίδιο κατά την διάρκεια της ανάπτυξης. Τοποθετείται το καπάκι στο δοχείο ή ύαλος ωρολογίου ή αλουμινόχαρτο και το δοχείο δεν μετακινείται καθόλου. Ο διαλύτης ανέρχεται στο πλακίδιο λόγω τριχοειδούς φαινομένου και όταν φθάσει στο προκαθορισμένο σημείο, βγάζουμε αμέσως το πλακίδιο, και αφού εξατμισθεί ο διαλύτης κάνουμε εμφάνιση ή ανίχνευση των κηλίδων και μετρούμε το R_f.

Το R_f είναι ο λόγος της απόστασης που διανύει μια ουσία από την αρχική θέση προς την απόσταση που διανύει ο διαλύτης. Το R_f είναι χαρακτηριστική ιδιότητα της κάθε ένωσης για δεδομένες συνθήκες (διαλύτης, προσροφητής, θερμοκρασία, κ.λ.π).

Πρέπει να προσέξουμε έτσι ώστε κατά την τοποθέτηση του δείγματος η διάμετρος της αρχικής κηλίδας να μην ξεπερνά τα 3 mm, μεγάλες κηλίδες θα έχουν σαν αποτέλεσμα να εμφανισθούν "ουρές" και θα είναι δύσκολος ο διαχωρισμός του μίγματος καθώς θα υπάρχουν επικαλύψεις και όχι επιτυχής εντοπισμός όλων των κηλίδων, τα ίδια αποτελέσματα θα έχουμε εάν θα χρησιμοποιήσουμε πυκνά διαλύματα.

Εμφάνιση πλάκας χρωματογραφίας

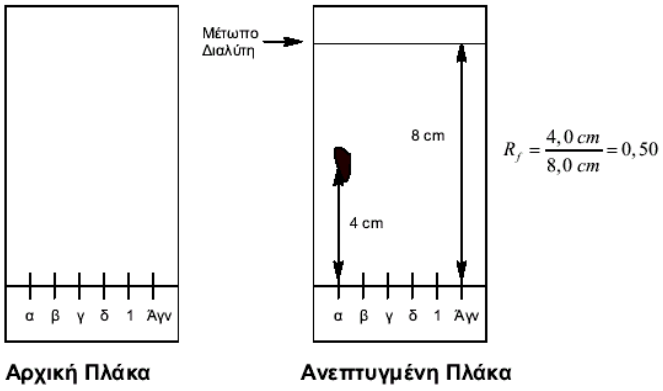
Εάν οι ενώσεις είναι έγχρωμες οι θέσεις των κηλίδων καθορίζονται αμέσως. Άχρωμες κηλίδες μπορούν να γίνουν ορατές με διάφορους τρόπους:

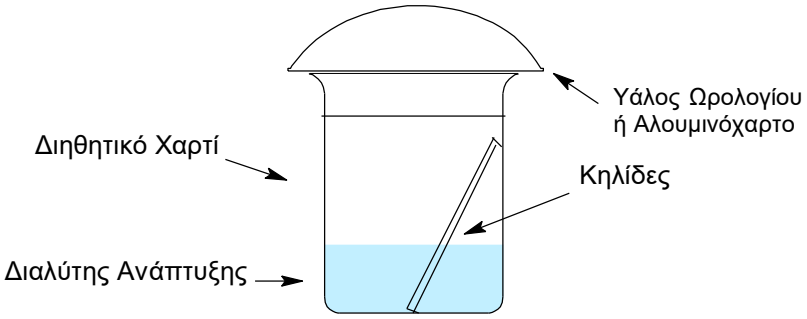
α) Μεταφορά της πλάκας σε κλειστό χώρο που είναι κορεσμένος με ατμούς ιωδίου. Οι ατμοί ιωδίου σχηματίζονται εάν σε ένα δοχείο τοποθετηθούν λίγοι κρύσταλλοι ιωδίου. Το ιώδιο απορροφάται από τις οργανικές ενώσεις και σχηματίζονται αμέσως ορατές καφέ κηλίδες. Μόλις εμφανισθούν οι

κηλίδες σημειώνεται αμέσως η θέση τους με μολύβι ή με καρφίτσα, γιατί το I_2 εξαχνώνεται γρήγορα και οι κηλίδες εξαφανίζονται.

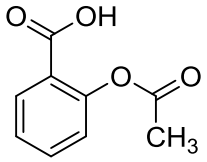
β) Ψεκασμός των πλακιδίων με διάφορα αντιδραστήρια όπως π.χ. H_2SO_4, διάλυμα $KMnO_4$, διάλυμα νυνιδρίνης εάν πρόκειται για αμινοξέα κ.α. Τα διαλύματα αυτά αντιδρούν με άχρωμα συστατικά των κηλίδων και δίνουν έγχρωμες ενώσεις.

γ) Φωτίζοντας το πλακίδιο με υπεριώδες φως διαπιστώνουμε τον αριθμό και την θέση των κηλίδων. Στο προσροφητικό υλικό έχει προστεθεί ένας δείκτης φθορισμού, έτσι ώστε όταν το πλακίδιο παρατηρηθεί κάτω από υπεριώδες φως 254 nm οι κηλίδες που απορροφούν να διακρίνονται. Στην περίπτωση αυτή πρέπει να αποφεύγουμε την επίδραση της ακτινοβολίας UV στα μάτια καθ' ότι είναι πολύ επικίνδυνη.

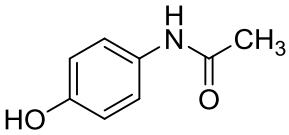




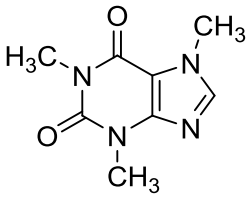
Ανίχνευση των δραστικών ουσιών σε αναλγητικά φαρμάκων. Τα περισσότερα αναλγητικά φάρμακα έχουν σαν δραστική ουσία μια ή περισσότερες από τις τρεις παρακάτω ουσίες και καφεΐνη.



Ακετυλοσαλικυλικό οξύ



Ακεταμιδοφαινόλη



Καφεΐνη

Απαιτούμενα αντιδραστήρια, φάρμακα και υλικά:

Διαλύματα των παραπάνω 3 ουσιών σε αιθανόλη συγκέντρωσης 2% w/v για να χρησιμοποιηθούν για πρότυπα.

Αναλγητικά φάρμακα όπως: Depon, Algon, Kalmalin, Aspirin, Pamigran, Splentir, Depon Plus.

Διαλύτης ανάπτυξης, μίγμα οξικού αιθυλεστέρα-οξικού οξέος 95:5

Πλακίδια TLC με Silica Gel ή αλουμίνα με δείκτη φθορισμού.

Τριχοειδείς σωλήνες και λάμπα UV.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Να καθαρισθούν 10 μικροί δοκιμαστικοί σωλήνες και θα πάρει κάθε ομάδα μικρή ποσότητα άπο κάθε διάλυμα και πρότυπο

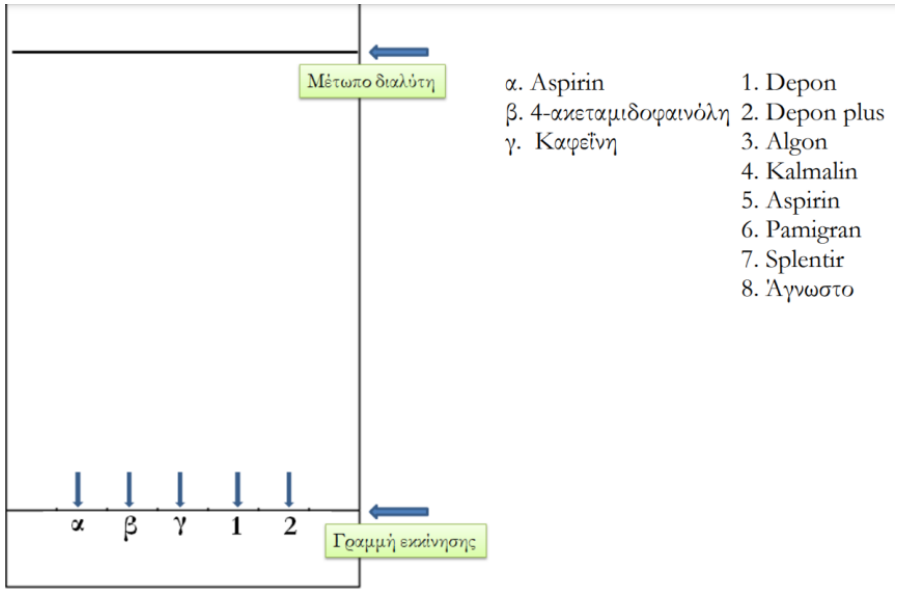
2. Κάθε ομάδα θα χρησιμοποιήσει 3 πλακίδια στα οποία θα φορτώσει με την χρήση τριχοειδή σωλήνα το διάλυμα μιας ουσίας

3. Επιλέγουμε πλακίδιο χωρίς σπασίματα στην στατική φάση. Αφήνουμε από την άκρη του πλακιδίου απόσταση μερικά χιλιοστά. Κατά την τοποθέτηση της ουσίας προσέχουμε να μην καταστρέψουμε την στατική φάση. Κάθε φορά που προστίθεται ουσία θα ελέγχεται στην λάμπα UV

4. Με την χρήση του τριχοειδούς σποτάρουμε στο κατάλληλο σημείο.

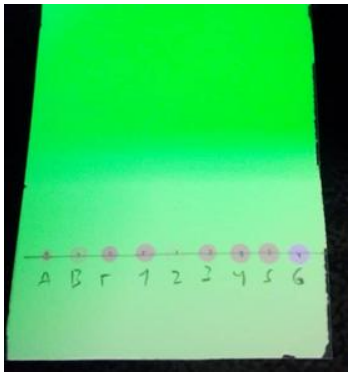
Προσέχουμε α) Να μην τραυματισθούμε στο μάτι με την άκρη του τριχοειδούς και

β) Να ακουμπάμε ελαφρά ώστε να μην διαταραχθεί η στατική φάση



α. Aspirin
β. 4-ακεταμιδοφαινόλη
γ. Καφεΐνη

1. Depon
2. Depon plus
3. Algon
4. Kalmalin
5. Aspirin
6. Pamigran
7. Splentir
8. Άγνωστο



5. Χρησιμοποιείται θάλαμος ανάπτυξης που περιέχει την κινητή φάση

Σε ποτήρι ζέσης 300 ml προστίθενται 10 ml διαλύτη ανάπτυξης μίγμα Οξικού αιθυλεστέρα/Οξικού οξέος 95/5

1. Εσωτερικά τοποθετούμε διηθητικό χαρτί
2. Γραμμή εκκίνησης πάνω από το επίπεδο του διαλύτη
3. Προσέχουμε κατά την τοποθέτηση να εισέλθει κάθετα στον διαλύτη

6. Όταν ο διαλύτης φτάσει στο μέτωπο 10 mm περίπου από την κορυφή του πλακιδίου απομακρύνεται με τσιμπίδα. Ο διαλύτης εξατμίζεται και στην συνέχεια παρατηρείται με λάμπα UV το πλακίδιο. Τα διάφορα συστατικά θα έχουν μορφή κηλίδας με απόχρωση πράσινο-μπλέ ή μωβ.

Σημειώνονται οι κηλίδες με μολύβι και προσδιορίζονται ποια πρότυπα έχουν ίδια R_f με τις δραστικές ουσίες του Depon και του Depon plus.

Επαναλάβατε την ίδια διαδικασία με τα φάρμακα Brufen, Aspirin, Panadol, Lonarid και με ένα άγνωστο φάρμακο.

Κατατάξετε τα αποτελέσματα σας στον παρακάτω πίνακα:

	Ακετυλοσαλυκιλικό Οξύ	**4-Ακεταμιδοφαινόλη**	**Καφεΐνη**
Depon			
Depon plus			
Algon			
Kalmalin			
Aspirin			
Pamigran			
Splentir			
Άγνωστο			

<u>Ασκήσεις – Ερωτήσεις</u>

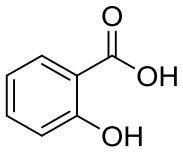
1. Γιατί στην ανάπτυξη χρησιμοποιήσατε πολικό και όχι άπολο διαλύτη;

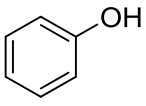
2. Γιατί πρέπει η ανάπτυξη να γίνεται σε κλειστό θάλαμο ο οποίος έχει κορεστεί με ατμούς του διαλύτη;

3. Ποια αποτελέσματα θα είχαμε αν η στάθμη του διαλύτη ανάπτυξης ξεπερνούσε την γραμμή εκκίνησης;

4. Στο Silica Gel ή στην αλουμίνα το ακετυλοσαλυκιλικό οξύ θα έχει με τον διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερο R_f και γιατί σε ίδια θερμοκρασία;

5. Για να διαχωρίσετε με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας τις ενώσεις που φαίνονται δίπλα θα πρέπει να χρησιμοποιήσετε:





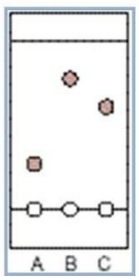
i) Στατική φάση αλούμινα και κινητή φάση εξάνιο

ii) Στατική φάση σίλικα και κινητή φάση εξάνιο

iii) Στατική φάση αλούμινα και κινητή φάση 1-προπανόλη

iv) Στατική φάση σίλικα και κινητή φάση 1-προπανόλη

6. Για το πείραμα TLC που οδήγησε στο πλακίδιο που φαίνεται δίπλα χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης πετρελαικός αιθέρας και ως στατική φάση σίλικα.



i) Ποια ένωση είναι πιο πολική;

ii) Θα άλλαζαν τα Rf και πως εάν χρησιμοποιούνταν ακετόνη ως κινητή φάση;

iii) Θα άλλαζαν τα Rf και πως εάν χρησιμοποιούνταν αλούμινα ως στατική φάση;

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 10: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΣΤΗΛΗΣ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η χρωματογραφία στήλης αποτελεί μια πολύ απλή και εύχρηστη μέθοδος. Είναι η παλαιότερη και η πιο συνηθισμένη χρωματογραφική μέθοδος, όταν θέλουμε να διαχωρίσουμε μίγμα ενώσεων που έχουν παραπλήσιες ιδιότητες και δεν μπορούν να διαχωρισθούν με τις κλασικές μεθόδους διαχωρισμού. Η θεωρία της χρωματογραφίας στήλης είναι ανάλογη με αυτήν της χρωματογραφίας λεπτής στιβάδος. Και στις δυο τεχνικές υπάρχει η ακίνητη φάση (προσροφητικό υλικό) και η κινητή φάση (ο διαλύτης ανάπτυξης ή έκλουσης). Στη χρωματογραφία λεπτής στιβάδος ο διαλύτης αναπτύσσεται πάνω σε μια λεπτή στιβάδα και κινείται προς τα πάνω λόγω τριχοειδούς φαινομένου, στην χρωματογραφία στήλης ο διαλύτης ρέει προς τα κάτω λόγω βαρύτητας. Όπως και στην TLC ο διαχωρισμός του μίγματος οφείλεται στην διαφορετική κατανομή που έχουν τα διάφορα συστατικά του μίγματος στην κινητή φάση (διαλύτης έκλουσης) και στην ακίνητη φάση (προσροφητικό υλικό). Για κάθε ουσία του μίγματος υπάρχει μια διαφορετική τιμή του συντελεστή κατανομής στην κινητή και στην ακίνητη φάση. Για κάθε χρονική στιγμή μια ορισμένη ποσότητα της κάθε ουσίας του μίγματος θα είναι προσροφημένη στην ακίνητη φάση και η υπόλοιπη θα έχει διαλυθεί στον διαλύτη έκλουσης. Κάθε μόριο για ορισμένο χρόνο (t_1) θα βρίσκεται προσροφημένο στην ακίνητη φάση, δηλαδή θα είναι ακίνητο, και τον υπόλοιπο χρόνο (t_2) θα ρέει μαζί με τον διαλύτη έκλουσης. Εάν ο χρόνος t_1 είναι μικρότερος σε σχέση με τον t_2 τότε η ουσία θα εγκαταλείπει γρήγορα την στήλη. Αντίθετα αν ο χρόνος t_1 είναι πολύ μεγαλύτερος του t_2 τότε η ουσία θα εγκαταλείπει πιο αργά την στήλη. Το κλάσμα της κάθε ουσίας του μίγματος που βρίσκεται διαλυμένο σε κάθε χρονική στιγμή στον διαλύτη έκλουσης καθώς και αυτό που βρίσκεται προσροφημένο στην ακίνητη φάση, είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων όπως :

1. **Η πολικότητα της ουσίας, 2. Η πολικότητα του διαλύτη έκλουσης και 3. Η ενεργότητα του προσροφητικού υλικού.** Εάν μια ουσία χ προσροφάται πολύ ισχυρά από την ακίνητη φάση, κρατείται στην κορυφή της στήλης και δεν εκλούεται. Για να εκλουσθεί θα πρέπει να προσθέσουμε τέτοιο διαλύτη έκλουσης, που η ουσία χ, αφενός να διαλύεται πολύ καλά σ' αυτόν, αφ’ ετέρου ο διαλύτης να προσροφάται το ίδιο ή εντονότερα από την ουσία χ στο προσροφητικό υλικό, έτσι ώστε να πάρει την θέση της πάνω στην στερεά φάση, και να εκλουσθεί γρήγορα.

Ο διαλύτης που χρησιμοποιούμε για τον διαχωρισμό του μίγματος δεν είναι ο ίδιος σε όλη της διάρκεια του πειράματος, αρχίζουμε με άπολο διαλύτη για να παραλάβουμε τα μη πολικά συστατικά και συνεχίζουμε με διαλύτες περισσότερο πολικούς. Για να έχουμε ομαλή μετάβαση από τον ένα διαλύτη στον άλλο, χωρίς να παρατηρηθούν ρωγμές στην στήλη, παρασκευάζουμε μίγματα διαλυτών στα οποία προσθέτουμε ολοένα και περισσότερο ποσοστό από τον πιο πολικό διαλύτη. Απότομη αλλαγή στην πολικότητα των διαλυτών που χρησιμοποιούμε δημιουργεί έκλουση θερμότητας λόγω της προσρόφηση τους από την ακίνητη φάση, με συνέπεια την δημιουργία

φυσαλίδων και ρωγμών στην στήλη. Η σειρά με την οποία εκλούονται γενικά οι διάφορες ομόλογες σειρές, από μια στήλη, φαίνεται στον παρακάτω πίνακα. Πρώτα εκλούονται τα αλκάνια και τελευταία τα οξέα.

Σειρά έκλουσης διαφόρων ομόλογων σειρών :

1. Αλκάνια, **2.** Αλκένια, **3.** Διένια, **4.** Αρωματικοί υδρογονάνθρακες, **5.** Αιθέρες, **6.** Εστέρες, **7.** Κετόνες, **8.** Αλδεΰδες, **9.** Αμίνες, **10.** Αλκοόλες, **11.** Φαινόλες, **12.** Οξέα.

Προσροφητικά υλικά

Τα πιο συνηθισμένα προσροφητικά υλικά με σειρά μειωμένης προσροφητικής ικανότητας είναι: **1.** Αλουμίνα (Al_2O_3), **2.** Ενεργοποιημένος άνθρακας, **3.** Florisil (μίγμα SiO_2, MgO και Na_2SO_4), **4.** Silica Gel (SiO_2), **5.** Μαγνησία (MgO), **6.** Ανθρακικό μαγνήσιο ($MgCO_3$), **7.** Ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$), **8.** Ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3), **9.** Τάλκης (MgO, SiO_2), **10.** Ζάχαρη ($C_{12}H_{22}O_{11}$), **11.** Κυτταρίνη

Το προσροφητικό υλικό δεν θα πρέπει να αντιδρά με τον διαλύτη έκλουσης ή με τα συστατικά του μίγματος που θα διαχωρισθεί, θα πρέπει να είναι σε σταθερή μορφή και τυποποιημένο για να έχουμε επαναλήψιμα αποτελέσματα. Το μέγεθος των κόκκων πρέπει να είναι κατάλληλο. Εάν ένα προσροφητικό υλικό έχει πάρα πολύ μικρούς κόκκους παρουσιάζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα, άλλα συνήθως καθυστερεί στην ροή του διαλύτη. Εάν έχει μεγάλους κόκκους έχει κακή προσροφητική ικανότητα και ακόμη δημιουργούνται ακανόνιστες ζώνες ή "κανάλια" στην χρωματογραφική στήλη, μέσα από τα οποία περνά ο διαλύτης και γίνεται αναποτελεσματικός ο διαχωρισμός.

Το μέγεθος των κόκκων μετράται με την τιμή Mesh που δηλώνει των αριθμό των σωματιδίων σε ορισμένο όγκο. Η τιμή Mesh των προσροφητικών υλικών που συνήθως χρησιμοποιείται κυμαίνεται από 50 έως 250 Mesh.

Το Silica Gel διατίθεται σε μια μορφή ενεργότητας και έχει επιφάνεια περίπου 500 m^2/gr.

Η αλουμίνα υπάρχει σε τρεις μορφές, όξινη, βασική και ουδέτερη. Η ουδέτερη μορφή διατίθεται σε διάφορες τιμές ενεργότητας, ανάλογα με το ποσοστό ενυδάτωσης της. Η αλουμίνα του εμπορίου έχει ενεργότητα I, είναι τελείως άνυδρη και έχει μεγάλη προσροφητική ικανότητα. Με προσθήκη νερού στην άνυδρη αλουμίνα, ανάδευση και αφήνοντας το μίγμα για μια ώρα να ισορροπήσει, παρασκευάζονται άλλες τέσσερις ποιότητες ένυδρης αλουμίνας με τιμή ενεργότητας II, III, IV και V, που περιέχουν αντίστοιχα 1.9, 4.3, 7.6 και 15 επί τοις εκατό κατά βάρος νερό. Η προσροφητική ικανότητα μειώνεται με την αύξηση του βαθμού ενυδάτωσης.

Τα πιο συνηθισμένα προσροφητικά υλικά είναι: **Silica Gel** και η **ουδέτερη αλουμίνα** με ενεργότητα II ή III, 150 Mesh.

Διαλύτες: Η εκλουστική ικανότητα ενός διαλύτη εξαρτάται από δυο παράγοντες :

1. Το βαθμό της διαλυτικής του ικανότητας στα διάφορα συστατικά του μίγματος.

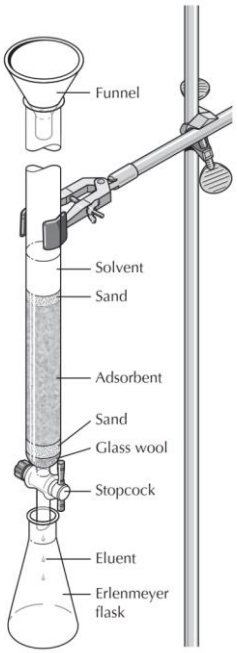
2. Από τον βαθμό προσρόφησης του στην ακίνητη φάση. Οι πολικοί διαλύτες προσροφούνται ισχυρά σχεδόν από όλα τα προσροφητικά μέσα και ειδικά από την αλουμίνα. Διαλύουν αρκετά καλά τις πολικές ενώσεις του μίγματος.

Παρακάτω παρατίθενται διάφοροι διαλύτες έκλουσης κατά σειρά αυξανόμενης πολικότητας και εκλουστικής ικανότητας πολικών ενώσεων σε προσροφητικό υλικό αλουμίνα.

1. *n*-πεντάνιο, **2.** Πετρελαϊκός Αιθέρας, **3.** Κυκλοεξάνιο, **4.** Τετραχλωράνθρακας, **5.** Βενζόλιο, **6.** Χλωροφόρμιο, **7.** Αιθέρας, **8.** Οξικός αιθυλεστέρας, **9.** Ακετόνη, **10.** Αιθανόλη, **11.** Μεθανόλη, **12.** Νερό, **13.** Πυριδίνη, **14.** Οργανικά οξέα.

Τεχνική γεμίσματος της στήλης

Στηρίζουμε την καθαρή και στεγνή στήλη που είναι κλειστή από το κάτω μέρος με στρόφιγγα σε κατακόρυφη θέση. Στο κάτω μέρος τοποθετείτε τεμάχιο υαλοβάμβακα ή βαμβακιού με την βοήθεια γυάλινης ράβδου και στην συνέχεια ένα μικρό στρώμα άμμου (περίπου 3 cm).



Από: Laboratory Techniques in Organic Chemistry Supporting Inquiry-Driven Experiments, Fourth EDItIon, JERRY R. MOHRIG et al

Με μια πιπέτα ρίχνουμε στα τοιχώματα μικρές ποσότητες διαλύτη για πέσει η άμμος που τυχόν παρέμεινε πάνω σ' αυτά. Προσθέτουμε στην στήλη διαλύτη προσεκτικά με ένα χωνί, χωρίς να χαλάσει το επίπεδο στρώμα άμμου, θα πρέπει το ύψος του διαλύτη να είναι περίπου 10 cm μέσα στην κολώνα.

Στην χρωματογραφική στήλη προστίθεται ο πολτός που έχει δημιουργηθεί από την ανάμειξη του προσροφητικού υλικού με τον διαλύτη. Η ανάμειξη έχει γίνει σε καθαρό και στεγνό ποτήρι με συνεχή ανάδευση, έτσι ώστε να μην δημιουργηθούν φυσαλίδες. Κατά την διάρκεια της προσθήκης η στρόφιγγα της στήλης είναι ανοιχτή. Με ελαφρά χτυπήματα στα τοιχώματα της στήλης προσπαθούμε να αποφύγουμε το σχηματισμό φυσαλίδων. Όταν το προσροφητικό υλικό κατακαθίσει καλά και πάρει το ύψος που θέλουμε (περίπου 15 cm), κλείνουμε την στρόφιγγα ώστε να παραμείνει διαλύτης σε ύψος 2 cm πάνω από το προσροφητικό υλικό. Ξεπλένουμε τα τοιχώματα της στήλης με διαλύτη για να πέσει τυχόν προσροφητικό υλικό που έχει προσκολληθεί σ' αυτά. Ξαναπερνάμε διαλύτη που είχαμε μαζέψει σε κωνική φιάλη, όταν προσθέτουμε το πολτό πάλι στην κολώνα και ανοίγουμε την στρόφιγγα μέχρι να κατέβει σε ύψος 2 cm πάνω από το προσροφητικό υλικό. Ακολουθεί προσθήκη νέας ποσότητας άμμου ώστε να σχηματιστεί στρώμα πάχους 3 mm περίπου. Ξεπλένουμε τα τοιχώματα με διαλύτη για να πέσει η άμμος που είναι πάνω σ' αυτά και ανοίγουμε την στρόφιγγα για να κατέβει ο διαλύτης μέχρις ότου η στάθμη του να είναι στο ίδιο επίπεδο με την πάνω επιφάνεια του στρώματος της άμμου και η στήλη είναι έτοιμη για την εισαγωγή του δείγματος.

Πρέπει να προσέχουμε έτσι ώστε η στάθμη του διαλύτη ποτέ να μην είναι κάτω από την στάθμη της άμμου, δηλαδή να μην αφήνετε ποτέ την στήλη να ξηρανθεί καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος. Εάν συμβεί αυτό σημαίνει την είσοδο αέρα με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν "κανάλια" μέσα από τα οποία θα διέρχεται ο διαλύτης και θα έχουμε ασαφή όρια στις στιβάδες και κακό διαχωρισμό. Με έναν άλλο τρόπο προσθέτουμε κατ' αρχήν τον διαλύτη μέχρι η στάθμη του να φθάσει τα 3/4 του ύψους της στήλης, ανοίγουμε λίγο την στρόφιγγα και αρχίζουμε να προσθέτουμε το προσροφητικό υλικό σιγά–σιγά με χωνί στερεών με μικρό στέλεχος και κτυπώντας απαλά την στήλη, αποφεύγουμε τον σχηματισμό φυσαλίδων. Μπορούμε επίσης να προσθέσουμε σιγά–σιγά με χωνί στερεών την απαιτούμενη ποσότητα προσροφητικού υλικού, κτυπώντας ελαφρά τα τοιχώματα της στήλης για να πακεταρισθεί καλά το υλικό. Πιέζουμε το υλικό της στήλης με μια στρόφιγγα και ρίχνουμε σιγά–σιγά τον διαλύτη μέχρι να φθάσει σε ύψος περίπου 2 cm πάνω από την επιφάνεια του προσροφητικού υλικού.

Για τον διαχωρισμό 100 mg μίγματος, συνήθως χρειάζονται 25 gr περίπου προσροφητικού υλικού. Το ύψος της στήλης θα πρέπει να είναι τουλάχιστον δεκαπλάσιο της διαμέτρου. Η πυκνότητα της αλουμίνας είναι 0,9 gr/cm^3 και του Silica Gel 0,4 gr/cm^3 οπότε μπορεί να υπολογισθεί εκ των προτέρων η ποσότητα του προσροφητικού που θα χρησιμοποιηθεί. Επειδή συνήθως η ταχύτητα ροής του διαλύτη είναι μικρή όταν θέλουμε να διαχωρίσουμε μεγάλα μεγέθη δειγμάτων, χρησιμοποιούμε την Flash χρωματογραφία. Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιούμε ειδική κολώνα που μπορεί να δεχθεί μια μικρή πίεση (περίπου 50 p.s.i.) στο πάνω μέρος της, ώστε να πιέζεται ο διαλύτης και να αυξάνεται η ροή.

Προσθήκη του δείγματος

Εάν ένα μίγμα είναι στερεό, διαλύεται στην μικρότερη δυνατή ποσότητα διαλύτη, εάν είναι υγρό μπορεί να προστεθεί όπως είναι χωρίς να διαλυθεί στον διαλύτη. Ο διαλύτης που θα χρησιμοποιηθεί για την διάλυση του δείγματος θα πρέπει να ‘χει μικρή ικανότητα έκλουσης. Η προσθήκη του δείγματος γίνεται με πιπέτα Pasteur σιγά–σιγά, αποφεύγοντας τυχόν επαφή του εισαγόμενου δείγματος με τα τοιχώματα της στήλης και προσέχοντας να μην διαταράξει η πιπέτα την επιφάνεια της άμμου.

Τη στιγμή της εισαγωγής του δείγματος θα πρέπει ο διαλύτης έκλουσης να φθάνει μέχρι την πάνω επιφάνεια της άμμου. Ανοίγουμε λίγο την στρόφιγγα, ώστε η στιβάδα του δείγματος να κατέβει πιο κάτω από την επιφάνεια της άμμου.

Εάν στα τοιχώματα της στήλης υπάρχει δείγμα, προσθέτουμε μικρές ποσότητες διαλύτη και στην συνέχεια κατεβάζουμε τον διαλύτη κάτω από το επίπεδο της άμμου.

Επιδίωξη μας είναι να κατέβει όλο το δείγμα κάτω από το επίπεδο της άμμου πριν προσθέσουμε τον διαλύτη έκλουσης και το δείγμα να έχει προσροφηθεί σε όσο το δυνατόν στενότερη ζώνη του προσροφητικού υλικού, για να έχουμε καλύτερο διαχωρισμό των συστατικών του.

Προσθέτουμε τον πρώτο διαλύτη έκλουσης μέχρι την κορυφή της στήλης και αρχίζουμε να μαζεύουμε σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 10 ml τα εξερχόμενα κλάσματα ουσιών.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Απαιτούμενα αντιδραστήρια – Διαλύτες – Όργανα

Ουδέτερη αλουμίνα ενεργότητας I (70-230) Mesh, Μίγμα από ανθρακένιο και ανθρακινόνη, Πλακίδια TLC αλουμίνας με δείκτη φθορισμού, Λυχνία UV, Κολώνα χρωματογραφίας

Διαλύτες: Μίγμα πετρελαϊκού αιθέρα – CH_2Cl_2 (7:1), CH_2Cl_2, $CHCl_3$, Ακετόνη

Χρωματογραφικός διαχωρισμός του μίγματος Ανθρακενίου – Ανθρακινόνης.

Προετοιμάστε μια κολώνα χρωματογραφίας όπως περιγράφεται στο θεωρητικό μέρος με τον δεύτερο τρόπο, δηλαδή (εισαγωγή στη στήλη διαλύτη πετρελαϊκού αιθέρα –CH_2Cl_2 (7:1) μέχρι ύψος 3/4 της στήλης και μετά την εισαγωγή 40 gr αλουμίνας). Στα 0,10 gr δείγματος που παρασκευάσατε διαλύεται στην ελάχιστη δυνατή ποσότητα διαλύτη ($CHCl_3$ –τολουόλιο, 1:1). Κατά την εισαγωγή του δείγματος στην κολώνα θα πρέπει ο διαλύτης να φθάνει μέχρι την πάνω επιφάνεια της 1 άμμου. Η εισαγωγή γίνεται προσεκτικά με πιπέτα Pasteur. Ανοίγουμε λίγο την στρόφιγγα, ώστε η στιβάδα του δείγματος να κατέβει λίγο πιο κάτω από το στρώμα της άμμου. Γεμίστε την κολώνα με διαλύτη πετρελαϊκού αιθέρα–CH_2Cl_2 (7:1) και αρχίστε να παίρνετε κλάσματα σε δοκιμαστικούς σωλήνες της τάξης των 10 mL. Στα 5 ή 6 πρώτα κλάσματα θα πρέπει να έχει εκλουσθεί όλο το ανθρακένιο. Όταν πάρετε δέκα κλάσματα, πάρτε δείγμα από κάθε ένα και ελέγξετε την σύσταση τους με TLC. Η ανάπτυξη θα γίνει με πετρελαϊκό–CH_2Cl_2 (7:1), η ανίχνευση των κηλίδων του ανθρακενίου (που

είναι άχρωμο) γίνεται με λυχνία UV και η επικάλυψη των πλακιδίων θα είναι από αλουμίνα. Στην συνέχεια προσθέσετε 30 mL CH_2Cl_2 στη στήλη και συνεχίστε να παίρνετε κλάσματα, προσθέσετε στη συνέχεια $CHCl_3$, και στην συνέχεια ακετόνη για να εκλουσθεί πλήρως η ανθρακινόνη (υποκίτρινη στιβάδα). Τα κλάσματα που περιέχουν μόνο ανθρακένιο και αυτά που περιέχουν μόνο ανθρακινόνη, ενώνονται ξεχωριστά. Αποστάζουμε τους διαλύτες και ζυγίζουμε τα στερεά υπολείμματα. Υπολογίζεται η απόδοση της αντίδρασης οξείδωσης η οποία περιμένουμε να είναι πολύ μεγάλη.

Ασκήσεις – Ερωτήσεις

1. Ποιο θα είναι το αποτέλεσμα εάν: α) συλλέγατε κλάσματα πολύ μεγάλου μεγέθους από την κολώνα. β) Το προσροφητικό υλικό έχει πολύ μικρούς ή μεγάλους κόκκους. γ) Μετά την έκλουση του. ανθρακενίου προσθέτουμε ένα πολύ πολικό διαλύτη π.χ. CH_3COOH για την έκλουση της ανθρακινόνης.

2. Εάν αντί για αλουμίνα χρησιμοποιούσαμε Silica Gel με τους ίδιους διαλύτες θα άλλαζε η σειρά έκλουσης των δυο ενώσεων;

3. Ποιο θα ήταν το αποτέλεσμα εάν χρησιμοποιούσατε διαιθυλαιθέρα αντί πετρελαϊκό αιθέρα στην έκλουση του μείγματος;

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 11: ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΦΕΪΝΗΣ ΑΠΟ ΤΣΑΙ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η απομόνωση οργανικών ενώσεων, που προέρχονται από φυτικά η ζωικά προϊόντα γίνεται με πολλούς τύπους εκχυλίσεων. Τα αρωματικά και γευστικά συστατικά του τσαγιού και του καφέ απομονώνονται εκχυλίζοντας τα φύλλα και τους σπόρους με βραστό νερό και διαχωρίζονται τα εκχυλίσματα από τα αλλά κατάλοιπα με διήθηση.

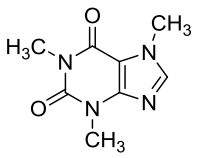
Σε αυτό το πείραμα η καφεΐνη θα απομονωθεί από φύλλα τσαγιού.

Αν και μερικοί ειδικοί πιστεύουν ότι η ιατρική χρήση του τσαγιού αναφέρεται από το 2737 π.Χ. στην φαρμακευτική του Shen Nung ενός Κινέζου αυτοκράτορα, η πρώτη αναμφισβήτητη αναφορά είναι από το Κινεζικό Λεξικό του KuO PO που εμφανίστηκαν το 350 μ.Χ. Ωστόσο άρχισε να καλλιεργείται ευρέως στην Κίνα το 700 μ.Χ. Το δραστικό συστατικό που κάνει τον καφέ και το τσάι πολύτιμα για τον άνθρωπο είναι η καφεΐνη. Η καφεΐνη ανήκει στην μεγάλη τάξη οργανικών ενώσεων, γνωστών ως αλκαλοειδών. Τα αλκαλοειδή είναι φυσικά προϊόντα και είναι ενώσεις πού περιέχουν άζωτο στους κυκλικούς δακτυλίους τους. Έχουν τις ιδιότητες των οργανικών αμινοβάσεων (εξ ου και αλκαλικό–αλκαλοειδή). Άλλες πήγες καφεΐνης εκτός του τσαγιού και του καφέ είναι: οι καρποί της cola, οι σπόροι guarana, οι σπόροι του κακάο σε μικρό ποσοστό. Το καθαρό αλκαλοειδές πρωτοαπομονώθηκε από τον καφέ το 1821 από τον Γάλλο χημικό Pierre Jean Robiquet. Η καφεΐνη ανήκει στα φυσικά προϊόντα ξανθίνες. Οι ξανθίνες ανάλογα με την περίπτωση προκαλούν διέγερση του κεντρικού νευρικού συστήματος και των σκελετικών μυών. Αυτή η διέγερση οδηγεί σε αυξημένη αϋπνία και αυξημένη ικανότητα σκέψης. Η καφεΐνη από αυτή την άποψη είναι η πιο ισχυρή ξανθίνη. Είναι το κύριο χαρακτηριστικό των διεγερτικών χαπιών No-Doz. Είναι επίσης ισχυρά διουρητική και χρησιμεύει σε ασθενείς που έχουν πρόβλημα κατακράτησης νερού. Η καφεΐνη προκαλεί εξάρτηση όταν ληφθεί σε μεγάλες δόσεις (>5 φλυτζάνια καφέ ημερησίως). Ο χρήστης παρουσιάζει συμπτώματα λήθαργου πονοκεφάλους και ίσως ναυτία μετά από 18 ώρες στέρησης. Επίσης μπορεί να είναι τοξική, αλλά έχει υπολογιστεί ότι για θανατηφόρα δόση καφεΐνης χρειάζονται περίπου 100 φλυτζάνια καφέ σε σύντομο χρονικό διάστημα! Το ποσοστό καφεΐνης στα φύλλα τσαγιού ποικίλλει από 2–5%. Οι καρποί του καφέ μπορεί να περιέχουν μέχρι 5% του βάρους τους καφεΐνη. Επίσης η καφεΐνη περιέχεται στο σιρόπι της cola από το οποίο παράγεται το γνωστό αναψυκτικό Coca Cola.

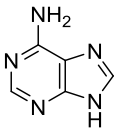
Η περιεκτικότητα διαφορών ποτών και αναψυκτικών σε καφεΐνη φαίνεται παρακάτω:

Καφές	80–125 mg/cup
Καφές Decaffeinated	2–4 mg/cup
Τσάι	30–75 mg/cup
Κακάο	5–40 mg/cup
Coca Cola	35–60 mg/cup
1 φλυτζάνι καφέ η τσαγιού είναι περίπου 5 oz υγρών. Το σύνηθες μπουκάλι Coca Cola είναι 120 oz.	

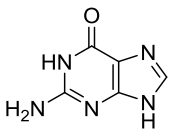
Λόγω ακριβώς των επιδράσεων της καφεΐνης στο κεντρικό νευρικό σύστημα πολλοί προτιμούν την χρήση του Decaffeinated καφέ. Η καφεΐνη απομακρύνεται με εκχύλιση των καρπών με τριχλωροαιθυλένιο στους 71°C. Μετά ο διαλυτής απομακρύνεται και οι καρποί ξηραίνονται για την απομάκρυνση όλων των υπολειμμάτων διαλυτή. Στη συνεχεία ψήνονται όπως συνήθως για να δημιουργηθεί η γνωστή γεύση. Η αποκαφεινοποίηση μειώνει την περιεκτικότητα σε καφεΐνη μέχρι 0.03%–1.2%. Η εκχυλισμένη καφεΐνη χρησιμοποιείται σε ποίκιλα φαρμακευτικά προϊόντα.



Καφεΐνη



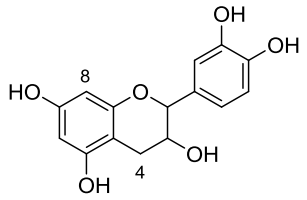
Αδενίνη



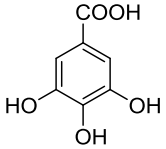
Γουανίνη

Το κύριο πρόβλημα στην απομόνωση της καφεΐνης από το τσάι είναι ότι συνυπάρχουν και αλλά φυσικά προϊόντα, από τα οποία πρέπει να διαχωριστεί. Το κύριο είναι η κυτταρίνη που είναι το βασικό δομικό συστατικό όλων των φυτικών κυττάρων. Η κυτταρίνη είναι ένα πολυμερές της γλυκόζης. Εφόσον είναι αδιάλυτη στο νερό δεν προξενεί πρόβλημα στην απομόνωση. Αντίθετα η καφεΐνη είναι υδατοδιαλυτή και είναι το κύριο συστατικό του εκχυλίσματος τσαγιού. Οι ταννίνες επίσης διαλύονται στο καυτό νερό. Οι ταννίνες είναι μια τάξη ενώσεων φαινολικών με μοριακό βάρος μεταξύ 500 και 3000.

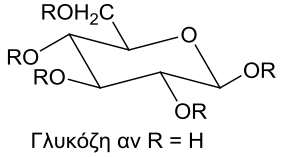
Συνήθως χωρίζονται σε δυο κατηγορίες: αυτές που μπορούν να υδρολυθούν και αυτές που δεν μπορούν. Οι ταννίνες του πρώτου τύπου που ευρίσκονται στο τσάι γενικά δίνουν γλυκόζη και γαλλικό οξύ όταν υδρολυθούν. Είναι εστέρες του γαλλικού οξέος και της γλυκόζης. Οι μη υδρολυόμενες ταννίνες είναι πολυμερή συμπυκνώσεως της κατεχίνης. Αυτά τα πολυμερή δεν έχουν ενιαία δομή αλλά τα μόρια της κατεχίνης συνήθως ενώνονται μεταξύ τους στις δακτυλικές θέσεις 4 και 8.



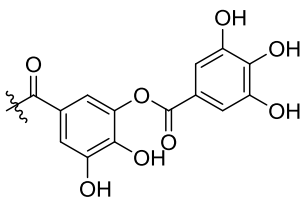
Κατεχίνη



Γαλλικό οξύ



Γλυκόζη αν R = H
Ταννίνη αν R = Digalloyl



Digalloyl group

Όταν οι ταννίνες εκχυλίζονται από καυτό νερό, οι υδρολυόμενες μερικώς υδρολύονται, οπότε εμφανίζεται και ελεύθερο γαλλικό οξύ στο τσάι. Οι ταννίνες είναι όξινες. Εάν προστεθεί $CaCO_3$ στο υδατικό εκχύλισμα του τσαγιού, σχηματίζονται τα άλατα του ασβεστίου αυτών των οξέων. Η καφεΐνη μπορεί να εκχυλιστεί από το βασικό διάλυμα τσαγιού με χλωροφόρμιο, αλλά τα άλατα του Ca του γαλλικού οξέος και οι ταννίνες δεν διαλύονται στο χλωροφόρμιο και παραμένουν στο υδατικό διάλυμα. Το καφέ χρώμα του τσαγιού οφείλεται σε φλαβίνες και χλωροφύλλες και στα προϊόντα οξειδώσεως τους. Οι χλωροφύλλες δεν διαλύονται στο χλωροφόρμιο, οπότε το εκχύλισμα χλωροφορμίου παραλαμβάνει σχεδόν καθαρή καφεΐνη. Το χλωροφόρμιο εύκολα απομακρύνεται με απόσταξη ή εξάτμιση, οπότε παραμένει στερεή καφεΐνη.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Απαιτούμενα αντιδραστήρια, Ανθρακικό Ασβέστιο**,** Θειικό Νάτριο**,** Διχλωρομεθάνιο, Αιθανόλη 95% w/v.

Σε κωνική φιάλη των 500 mL, βάζουμε 15 gr κονιοποιημένο τσάι, 13 gr ανθρακικό ασβέστιο και 150 mL νερό. Θερμαίνουμε το μίγμα και το διατηρούμε σε βρασμό για 30 λεπτά υπό συνεχή ανάδευση. Το μίγμα όπως είναι θερμό διηθείται υπό κενό πιέζοντας στο τέλος το τσάι με το μεγάλο πώμα για να παραλάβουμε όλη την ποσότητα του υγρού. Το διήθημα ψύχεται και μεταφέρεται σε ποτήρι των 400 mL. Προσθέτουμε 100 mL διχλώρομεθανιο, ανακατεύουμε ελαφρά τις δύο στιβάδες για 10 λεπτά (η εργασία αυτή θα γίνει στον απαγωγό).

Διαχωρίζουμε τις δύο φάσεις και μεταφέρουμε την οργανική σε καθαρό ποτήρι των 150 mL και προσθέτουμε θειικό νάτριο. Διηθούμε και στην συνέχεια μεταφέρουμε την οργανική στιβάδα σε σφαιρική φιάλη. Αποστάζουμε σε υδατόλουτρο μέχρις ότου μείνει στην σφαιρική φιάλη ποσότητα 10 mL περίπου συμπυκνωμένο διάλυμα. Μεταφέρουμε το μίγμα σε καθαρό ποτήρι των 50 mL. Πλένουμε καλά την σφαιρική φιάλη με 10 mL διχλωρομεθάνιο και στην συνέχεια προσθέτουμε και αυτά στο ποτήρι που έχει το συμπυκνωμένο διάλυμα. Εξατμίζουμε στον απαγωγό μέχρι ξηρού και το υπόλειμμα διαλύεται σε 2–3 mL θερμής αιθανόλης 95%. Ψύχουμε σε παγόλουτρο και διηθούμε υπό κενό. Κάνομε εκπλυση του στερεού με πολύ μικρή ποσότητα κρύου πετρελαικού αιθέρα και στη συνέχεια με πολύ μικρή ποσότητα κρύας 1-προπανόλης. Ξηραίνουμε το προϊόν στο φούρνο σε θερμοκρασία 90 °C. Ζυγίζουμε το προϊόν και υπολογίζουμε την επί τοις % υπάρχουσα ποσότητα καφεΐνης στο τσάι. Προσδιορίζουμε το σημείο τήξης και το συγκρίνουμε με αυτό της βιβλιογραφίας (σ.τ. 235-236 °C). Προσδιορίζουμε το R_f του προϊόντος σε διαλύτη ανάπτυξης, αιθανόλη–οξικός αιθυλεστέρας (1:4) και το περιμένουμε να είναι περίπου 0,4. Η εμφάνιση θα γίνει με λυχνία UV.

Ασκήσεις – Ερωτήσεις

1. Ποιος ο ρόλος της προσθήκης του $CaCO_3$ για την απομόνωση καφεΐνης;

2. Γιατί διηθούμε όσο ακόμα το διάλυμα νερού με τα φύλλα του τσαγιού είναι ζεστό;

3. Γιατί το διάλυμα ψύχεται πριν την προσθήκη του διχλωρομεθανίου για την εκχύλιση;