

ΠΕΙΡΑΜΑ 3

ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ – ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ / ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

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	Σημείο 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 κοινοποιημένης 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 προσαρμοστεί 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

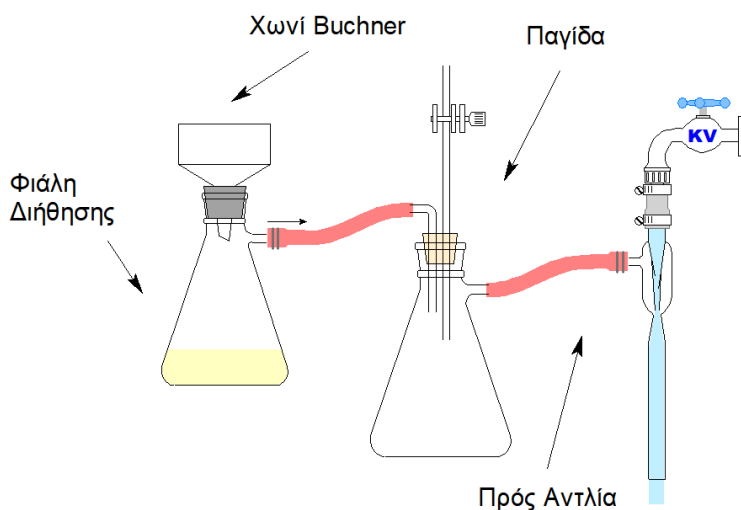
Το διήθημα που λήφθηκε με τη θερμή διήθηση ψύχεται για να αποβληθεί η κρυσταλλική ουσία. Το μέγεθος των κρυστάλλων που θα αποβληθούν εξαρτάται κυρίως από δύο παράγοντες:

- 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 Hirsch 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 εκινήσει 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 ιζημα 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. Πετρελαιικός 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 5 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 70 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 ιζήμα, 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°C, στην συνέχεια με υδατόλουτρο έως 30°C και τέλος με παγόλουτρο έως τους 15°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 γρ.

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 g φθαλικού οξέος; Εάν το διάλυμα στην συνέχεια ψυχθεί στους 14°C, πόσα gr φθαλικού θα ληφθούν; (διαλυτότητα φθαλικού οξέος σε νερό στους 14°C 0,54 gr και σε βρασμό 18,0 gr)
5. Η διαλυτότητα μιας ένωσης είναι 59 g ανά 100 mL μεθανόλης εν βρασμώ και 30 g ανά 100 mL κρύας μεθανόλης, ενώ αντίστοιχα οι διαλυτότητες σε νερό είναι 7.2 g στα 100 mL σε 95°C, και 0.22 g ανά 100 mL ασε 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.