

ΠΕΙΡΑΜΑ 4

ΕΚΧΥΛΙΣΗ - ΞΗΡΑΝΤΙΚΑ, καθαρισμός διαίθυλαιθερα

Α Μέρος ΕΚΧΥΛΙΣΗ

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 :

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

όπου a_1 και a_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 :

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

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:

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

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 :

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

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

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

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

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

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

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

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

$$B_1 = (C'_1V_1 + C'_2V_2)M_r = (V_1 + kV_2)C'_1M_r \quad (7)$$

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

$$B_2 = C'_1V_1M_r \quad (8)$$

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.

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

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
3. Μετ
δύο
αυτά
είναι
πυκν
4. Η ε
εύκα
πρέλ
σημ
5. Να
όχι
6. Οι
σχη
7. Ο
εύφλ
8. Ο δ
ώστ
σε ε

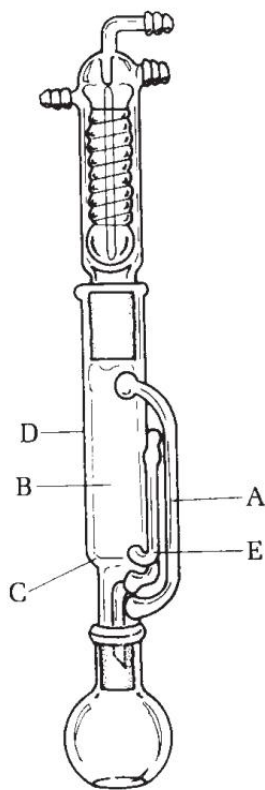
Σπάρ
παρ

Η
χων
ανα
υπερ
Η α
πάν
πίεσ
πιθα
κίνδ
στε
διάλ
τακ
ανα
φυσ
στρ
φορ
στιβ
πρό
με
περ
γαλά
H₂S
το α
βοη
σωμ
φάσ
γαλά
διαλ
εκχυ
να
οργ
προ
εκχυ
διάλ

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 CCl₄ 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 συσώρευση 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 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.



Σχήμα 1

Πειραματικό μέρος

1. 20 ml υδατικού διαλύματος Αιθανικού οξέος ογκομετρούνται με διάλυμα NaOH 0,16 N χρησιμοποιώντας δείκτη φαινολοφθαλεΐνη
2. Βάζουμε 40 ml διαιθυλαιθέρα και 40 ml υδατικού διαλύματος Αιθανικού οξέος σε διαχωριστική χοάνη των 250 ml.
3. Ανακινούμε ισχυρά το όλο σύστημα, αλλά ανοίγοντας ανα τακτά χρονικά διαστήματα την στρόφιγγα, και μετά το αφήνουμε σε ηρεμία.
4. Παίρνουμε την υδατική φάση και την ογκομετρούμε με διάλυμα NaOH 0,16 N και δείκτη φαινολοφθαλεΐνη.
5. Με την βοήθεια των δύο παραπάνω ογκομετρήσεων υπολογίζουμε το αιθανικό οξύ, που έμεινε στην υδατική φάση, και έμμεσα αυτό που πέρασε στην οργανική.
6. Επαναλαμβάνουμε την εκχύλιση 40 ml του ίδιου υδατικού διαλύματος Αιθανικού οξέος και 40 ml πετρελαικού αιθέρα.
7. Παίρνουμε την υδατική φάση και την ογκομετρούμε με διάλυμα NaOH 0,16 N και δείκτη φαινολοφθαλεΐνη, και υπολογίζουμε το αιθανικό οξύ, που έμεινε στην υδατική φάση, και έμμεσα αυτό που πέρασε στην οργανική.

Να ευρεθεί :

Ο συντελεστής K του Αιθανικού οξέος στα συστήματα πετρελαικός αιθέρας–νερό και αιθέρας–νερό και ανάκτηση του αιθανικού σε κάθε διαλύτη. Δικαιολογήστε τα αποτελέσματά 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 CCl₄. Εάν ο συντελεστής κατανομής του οξέος στους 25° C στο σύστημα CCl₄ -H₂O είναι 0,2 να βρεθεί το % ποσοστό του οξέος που θα περάσει στον CCl₄.
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 lt υδατικού διαλύματος CH₃COOH (διάλυμα Α). Σε 100 ml από το Α κάνουμε εκχύλιση με 200 ml διαιθυλαιθέρα και περνάμε στην οργανική φάση 60% του οξέος. Κάνουμε 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.

B Μέρος: ΞΗΡΑΝΤΙΚΑ – ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΑΙΘΕΡΑ

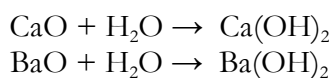
Θεωρητικό μέρος

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.

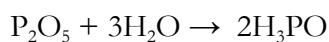
Τα χρησιμοποιούμενα ξηραντικά μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες, ανάλογα με το πώς απομακρύνουν το νερό από την ουσία που θέλουμε να ξηράνουμε :

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.

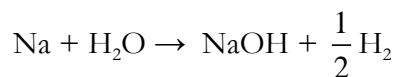
Στην πρώτη κατηγορία υπάγονται τα βασικά οξείδια π.χ. CaO, BaO (που αντιδρούν με το νερό σχηματίζοντας αντίστοιχες βάσεις)



Τα όξινα οξείδια π.χ. P₂O₅ που αντιδρούν με το νερό και δίδουν τα αντίστοιχα οξέα.



Ορισμένα μέταλλα όπως π.χ. Na.



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 ξήρανσης 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

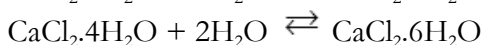
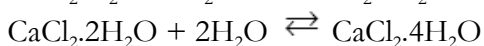
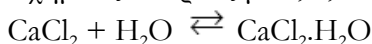
Για να είναι ένα ξηραντικό κατάλληλο για ξήρανση οποιασδήποτε ουσίας, θα πρέπει να εκπληρώνει τις παρακάτω προϋποθέσεις :

- 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' ενός 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 :

CaCl₂

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



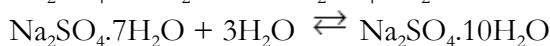
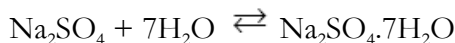
Χαρακτηρίζεται με μέτρια χωρητικότητα σε νερό, ταχύτητα κατακράτησης και ένταση ξήρανσης.

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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ξήρανση οξέων και φαινολών. Χρησιμοποιείται συνήθως για την ξήρανση αιθέρων, αλκυλολογονιδίων, αρυλαλογονιδία κορεσμένων και αρωματικών υδρογονανθράκων.

Na₂SO₄

Το Na_2SO_4 χαρακτηρίζεται από μεγάλη χωρητικότητα νερού, διότι σχηματίζει υδρίτες με 7 και 10 μόρια νερού.



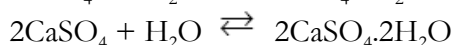
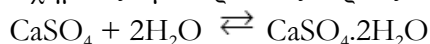
Η ένταση ξήρανσης είναι μικρή, γι' αυτό χρησιμοποιείται συνήθως για την πρώτη ξήρανση. Ο δεκαϋδρίτης σχηματίζεται σε θερμοκρασία 32,4 °C. Λόγω του ότι είναι ουδέτερο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σχεδόν για όλες τις κατηγορίες των οργανικών ενώσεων.

MgSO₄

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.

CaSO₄

Σχηματίζει με νερό τους υδρίτες CaSO₄·2H₂O και 2CaSO₄·H₂O

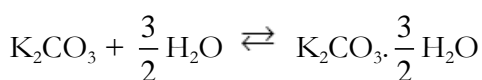


Έχει μεγάλη ένταση ξήρανσης, αλλά μικρή χωρητικότητα σε νερό, γι' αυτούς τους λόγους χρησιμοποιείται συνήθως σαν δεύτερο ξηραντικό.

K₂CO₃

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 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$



NaOH

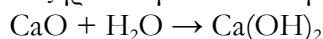
Σχηματίζει τον υδρίτη NaOH·H₂O. Είναι ισχυρά βασικό και η χρήση του περιορίζεται μόνο για την ξήρανση αμινών ενώ δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για οξέα, φαινόλες, εστέρες, αμίδια και καρβονυλικές ενώσεις. Ακόμα λόγω του ότι είναι πολύ υγροσκοπικό, πρέπει να φυλάσσεται με ιδιαίτερη προσοχή.

KOH

Σχηματίζει τους υδρίτες KOH·H₂O και KOH·2H₂O. Είναι ισχυρά βασικό και χρησιμοποιείται όπως το NaOH.

CaO

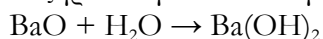
Η ξηραντική του ικανότητα βασίζεται στην αντίδραση



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

BaO

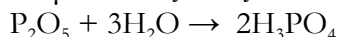
Η ξηραντική του ικανότητα βασίζεται στην αντίδραση



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

P₂O₅

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



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

Al₂O₃

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

SiO₂

Χρησιμοποιείται στους ξηραντήρες με την ενεργοποιημένη του μορφή.

ΜΟΡΙΑΚΑ ΚΟΣΚΙΝΑ

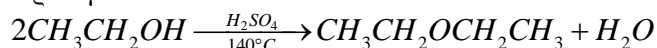
Είναι κατάλληλα για τις περισσότερες κατηγορίες οργανικών ενώσεων. Η ξηραντική τους ικανότητα βασίζεται στο ότι λόγω των μικρών πόρων που έχουν μπορούν να χωρέσουν μικρά μόρια, άρα και το νερό. Επειδή δεν έχουν μεγάλη χωρητικότητα νερού χρησιμοποιούνται συνήθως σαν δεύτερα ξηραντικά. Υπάρχουν φυσικά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

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

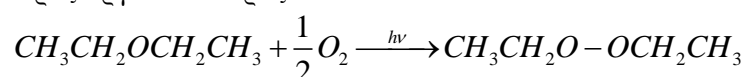
ΟΥΣΙΕΣ	ΞΗΡΑΝΤΙΚΑ
Αιθέρες Κορεσμένοι και Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	CaCl ₂ , P ₂ O ₅ , CaSO ₄ , Na
Αλκυλαλογονίδια, Αρυλαλογονίδια	CaCl ₂ , P ₂ O ₅ , Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , CaSO ₄
Αλκοόλες	MgSO ₄ , CaSO ₄ , K ₂ CO ₃ , CaO
Αλδεΐδες	Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , CaSO ₄
Κετόνες	Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , CaSO ₄ , K ₂ CO ₃
Οργανικά οξέα	Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄
Οργανικές βάσεις	NaOH, KOH, CaO, BaO

Καθαρισμός Διαιθυλαιθέρα

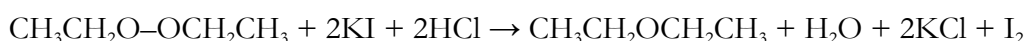
Σαν πρώτη ύλη για την παρασκευή του διαιθυλαιθέρα χρησιμοποιείται συνήθως η αιθυλική αλκοόλη όπως στην αντίδραση :



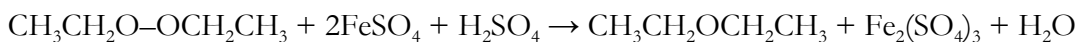
Έτσι έχει σαν προσμίξεις κυρίως την αιθανόλη και το νερό. Με την επίδραση φωτός και αέρα ο αιθέρας οξειδώνεται προς οργανικά υπεροξειδία.



Η ανίχνευση των υπεροξειδίων γίνεται εύκολα και στηρίζεται στην οξείδωση του KI σε I₂ παρουσία αραιού διαλύματος HCl. Το ιώδιο που ελευθερώνεται χρωματίζει το μίγμα, και ειδικά την υδατική φάση, σε καστανό ή κίτρινο χρώμα.



Για καλύτερη ανίχνευση προσθέτουμε διάλυμα αμύλου 1% w/v οπότε το μίγμα λόγω της παρουσίας του I₂ 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 FeSO₄ ή FeCl₂.



Τον αιθέρα που θέλουμε να καθαριστεί τον βάζουμε σε διαχωριστική χοάνη, προσθέτουμε την απαιτούμενη ποσότητα όξινου διαλύματος δισθενούς σιδήρου και το σύστημα ανακινείται. Στη συνέχεια το αφήνουμε να ηρεμήσει για να διαχωριστούν οι στιβάδες. Απομακρύνουμε την υδατική φάση και στη συνέχεια πλένουμε τον αιθέρα με νερό μέχρι να δώσει ουδέτερη αντίδραση (δοκιμή με χαρτί ηλιοτροπίου).

Ο αιθέρας που καθαρίστηκε από τα υπεροξείδια ξηραίνεται για να απομακρυνθεί η μικρή ποσότητα νερού που πήρε κατά την ανακίνηση του με την υδατική φάση. Σαν ξηραντικό χρησιμοποιούμε CaCl₂ ή CaSO₄ σε αναλογία περίπου 200 gr ανά lit αιθέρα.

Μετά την ξήρανση που διαρκεί περίπου 24 ώρες μεταφέρουμε τον αιθέρα με την βοήθεια πτυχωτού ηθμού σε ξηρή φιάλη. Για καλύτερη ξήρανση χρησιμοποιούμε Na μετά το CaCl₂.

Πειραματικό μέρος

1. Παρασκευή όξινου διαλύματος

Παρασκευάζεται με ανάμειξη 120 FeSO₄, 12 ml πυκνό H₂SO₄ και 220 ml νερό.

2. Ανίχνευση υπεροξειδίων

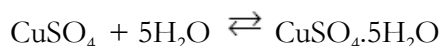
Σε δοκιμαστικό σωλήνα βάζουμε 2 ml αιθέρα, 1 ml διαλύματος KI 3% w/v, 1 ml διαλύματος HCl 0,1 N και 0,5 gr αμύλου 1% w/v, το όλο σύστημα ανακινείται, εμφάνιση μπλε χροιάς σημαίνει ότι υπάρχουν υπεροξείδια στο δείγμα που εξετάζουμε.

3. Απομάκρυνση των υπεροξειδίων και της υγρασίας.

- Βάζουμε σε διαχωριστική χοάνη 50 ml αιθέρα, 30 ml νερό και 7 ml όξινου διαλύματος FeSO₄ το όλο σύστημα ανακινείται και στη συνέχεια, αφού διαχωριστούν οι δύο φάσεις απομακρύνουμε την υδατική.
- Πλένουμε την αιθερική φάση με νερό μέχρι να δώσει το νερό επιπλύσεως ουδέτερη αντίδραση (δοκιμή με χαρτί ηλιοτροπίου).
- Ανίχνευση υπεροξειδίων για να διαπιστώσουμε την επιτυχία ή όχι του καθαρισμού, εάν υπάρχουν υπεροξείδια επαναλαμβάνουμε τον καθαρισμό.
- Αν το δείγμα έχει καθαριστεί το μεταφέρουμε σε φιάλη και προσθέτουμε 7 gr Na₂SO₄ σικόπο να το ξηράνουμε.
- 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 CuSO₄. Το όλο σύστημα ανακινείται και αν υπάρχει υγρασία ο πυθμένας θα χρωματιστεί θαλασσοπράσινος.



Ασκήσεις – Ερωτήσεις

- Θέλουμε να ξηράνουμε CH₃COOH, CH₃CH₂OH και CH₃CH=O ;
Έχουμε στη διάθεση μας τα ξηραντικά : CaCl₂, Na, Na₂SO₄, K₂CO₃, P₂O₅, 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 αιώρα, 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.

