

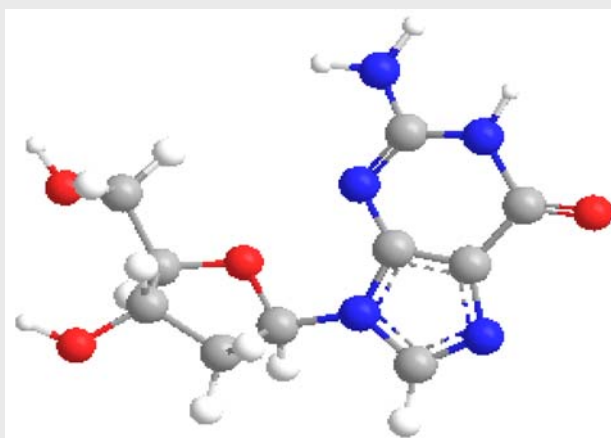
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑΣ - ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Εργαστηριακός Οδηγός

Εργαστηριακές Τεχνικές

Εργαστηριακές Ασκήσεις



Δημήτρης Κομιώτης
Καθηγητής
Οργανικής Χημείας

Στυλιανή Μαντά
Μεταδιδακτορική ερευνήτρια

Σεπτέμβριος 2014

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Οι **Εργαστηριακές Σημειώσεις και Ασκήσεις Οργανικής Χημείας**, προορίζονται για την υποστήριξη την εργαστηριακή εκπαίδευση των φοιτητών στα πλαίσια του μαθήματος της "Οργανικής Χημείας", που διδάσκεται στο Α' εξάμηνο Σπουδών στο Τμήμα Βιοχημείας – Βιοτεχνολογίας.

Η επιλογή των θεμάτων που αναπτύσσονται περιλαμβάνει την παρουσίαση των εργαστηριακών οργάνων, σκευών και των βασικών εργαστηριακών τεχνικών, που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο καθώς και την ανάπτυξη ενός συνοπτικού θεωρητικού μέρους για την κατανόηση των φαινομένων στα οποία στηρίζονται οι τεχνικές αυτές ώστε να είναι δυνατός ο έλεγχος των εφαρμογών τους.

Η επιλογή των ασκήσεων (που έγινε, εκτός των άλλων, και με κριτήριο την πολύ μικρή εργαστηριακή εμπειρία των φοιτητών, την υλικοτεχνική υποδομή του εργαστηρίου και τη χρονική διάρκεια της εργαστηριακής άσκησης) αποσκοπεί στο να δοθεί στους φοιτητές η ευκαιρία να εξοικειωθούν με την εργαστηριακή εργασία και πρακτική καθώς και να αποκτήσουν εμπειρία

- στο σωστό και ασφαλή χειρισμό των εργαστηριακών οργάνων και σκευών
- στη χρήση και την εφαρμογή βασικών εργαστηριακών τεχνικών, όπως η ξήρανση, η ανακρυστάλλωση, μέτρηση του σ.τ., η εκχύλιση αλλά και
- στην αντιμετώπιση πιο σύνθετων εργαστηριακών θεμάτων (στις τελευταίες ασκήσεις), όπως η οργανική σύνθεση και ο έλεγχος των προϊόντων της.

Είναι ευνόητο ότι κάθε υπόδειξη για αβλεψίες, ατέλειες, αδυναμίες, παραλείψεις και αστοχίες είναι ευπρόσδεκτη και επιζητούμενη για την βελτίωση της έκδοσης αυτής.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<u>ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΣΤΟ ΧΗΜΙΚΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ</u>	4
<u>ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΧΗΜΕΙΑΣ</u>	5
<u>ΠΡΟΤΥΠΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ</u>	6
<u>ΠΑΡΑΔΟΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ – ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ</u>	8
<u>ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΣΤΟΥΣ ΔΕΣΜΟΥΣ - ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑ</u>	10
<u>ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ – ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΣΚΕΥΗ –ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ</u>	20
<u>ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑΣ ΜΙΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ</u>	50
<u>ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ</u>	64
<u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>	131

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1 ^η .	<u>ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ</u>	15
2 ^η .	<u>ΕΚΧΥΛΙΣΗ: ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΙΩΔΙΟΥ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ I₂/KI</u>	74
3 ^η .	<u>ΑΠΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗ: ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ ΦΩΤΙΣΤΙΚΟ ΟΙΝΟΠΝΕΥΜΑ</u>	93
4 ^η .	<u>ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗ: ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ-ΔΙΧΛΩΡΟΜΕΘΑΝΙΟΥ</u>	96
5 ^η .	<u>ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ: ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ</u>	101
6 ^η .	<u>ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΛΕΠΤΗΣ ΣΤΙΒΑΔΑΣ (TLC): ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ</u>	119
7 ^η .	<u>ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΣΤΗΛΗΣ: ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ</u>	122
8 ^η .	<u>ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΚΕΤΥΛΟ-ΣΑΛΙΚΥΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΚΑΙ ΣΑΛΙΚΥΛΙΚΟΥ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑ</u>	126

ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΣΤΟ ΧΗΜΙΚΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ

Κατά την άσκηση σε ένα χημικό εργαστήριο αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια παραμονής σ' αυτό επιβάλλεται η τήρηση των παρακάτω στοιχειωδών κανόνων ασφάλειας:

1. Δεν εργάζεται κανείς μόνος του στο εργαστήριο χωρίς την παρουσία του υπευθύνου. Η παρουσία του υπεύθυνου είναι απαραίτητη.
2. Χρησιμοποιείται πάντοτε εργαστηριακή ποδιά.
3. Αποφεύγεται η οποιαδήποτε επαφή χημικών αντιδραστηρίων με το δέρμα (χέρια, πρόσωπο κλπ.)
4. Απαγορεύεται ο αυτοσχεδιασμός με άγνωστα αντιδραστήρια ξένα προς το αντικείμενο της εκάστοτε πειραματικής άσκησης.
5. Τα αναφλέξιμα υγρά (αλκοόλες, αιθέρας, βενζόλιο κλπ.) θερμαίνονται σε ειδικά υδρόλουτρα ή ελαιόλουτρα και ποτέ σε γυμνή φλόγα.
6. Απαγορεύεται αυστηρά το κάπνισμα μέσα στον εργαστηριακό χώρο.
7. Τα οξέα αραιώνονται με προσθήκη οξέος σε νερό και ποτέ αντίστροφα.
8. Οι φιάλες των αντιδραστηρίων δεν απομακρύνονται από τη θέση τους. Δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται ποσότητες αντιδραστηρίων μεγαλύτερες από αυτές που αναφέρει η οδηγία της άσκησης.
9. Δεν δοκιμάζονται γευστικά τα αντιδραστήρια.
10. Δεν εισπνέονται άμεσα από τα δοχεία αντιδραστηρίων ατμοί ή αέρια αντιδραστήρια. Όταν αυτό χρειασθεί μετακινείστε το χέρι σας από το στόμιο προς τη μύτη, μεταφέροντας έτσι μικρή ποσότητα ατμών ή αερίου.
11. Τυχόν προβλήματα ή ατυχήματα γνωστοποιούνται έγκαιρα στον υπεύθυνο.
12. Μετά το τέλος της εργασίας και πριν την απομάκρυνση από το εργαστήριο πλένονται καλά τα χέρια και το πρόσωπο.

ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΧΗΜΕΙΑΣ

1. Έγκαιρη προσέλευση στο εργαστήριο.
2. Χρησιμοποίηση κατά τη διάρκεια της παραμονής στο εργαστήριο εργαστηριακής ποδιάς.
3. Προετοιμασία της εργαστηριακής άσκησης πριν την εκτέλεσή της (προετοιμασία στο σπίτι).
4. Παρουσίαση (γραπτώς) της άσκησης που πραγματοποιήθηκε πριν την εκτέλεση νέας άσκησης.
5. Αποφεύγονται οι άσκοπες μετακινήσεις και η δημιουργία θορύβου.
6. Στο χώρο του εργαστηρίου απαγορεύεται αυστηρά η λήψη τροφής και το κάπνισμα.
7. Μιλάτε χαμηλόφωνα και απευθύνεστε στους υπεύθυνους του εργαστηρίου για οποιοδήποτε πρόβλημα στην πορεία της άσκησης.
8. Μετά το τέλος της εργασίας καθαρίζονται οι εργαστηριακοί πάγκοι. Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν καθαρίζονται και τοποθετούνται στις θέσεις τους.

ΠΡΟΤΥΠΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Χρησιμοποιείτε τετράδιο ή φύλλα εργασίας, ανάλογα με τις υποδείξεις του επιβλέποντα.

Αναγράφονται σε κάθε αναφορά η ημερομηνία, ο τίτλος του πειράματος, η χημική εξίσωση, ο μηχανισμός της αντίδρασης και τα απαιτούμενα αντιδραστήρια (τα τρία τελευταία για συνθετικές ασκήσεις).

Σημειώνονται, κατά προτίμηση σε πίνακα, όλες οι απαιτούμενες πληροφορίες για το προϊόν ή τα προϊόντα, δηλαδή βάρος, χρώμα, απόδοση, σημείο τήξης ή ζέσης.

Για την περίπτωση συνθετικής άσκησης δίνεται ένα σύντομο σχήμα, βάσει του οποίου έγινε η σύνθεση, διαχωρίστηκε και καθαρίστηκε το προϊόν.

Γράφονται οι παρατηρήσεις που αφορούν κυρίως παραλλαγές από τις περιγραφόμενες πειραματικές συνθήκες και ενδεχομένως σχεδιάζονται οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν.

Τα πρότυπα παρουσίασης των πειραματικών αποτελεσμάτων μπορεί να έχουν την ακόλουθη μορφή:

A. Πρότυπο παρουσίασης συνθετικής άσκησης

Ημερομηνία:

Όνοματεπώνυμο:

A.M.:

Τίτλος άσκησης:

A1. Αντίδραση (με δομές και ονόματα):

A2. Μηχανισμός αντίδρασης:

B1. Πειραματική διαδικασία:

B2. Στοιχειομετρία:

Αντιδραστήριο	Ποσότητα	moles	Ισοδύναμα

- Γ1: Βάρος προϊόντος:**
- Γ2. Σ.τ. ή σ.ζ. προϊόντος:**
- Γ3. Υπολογισμός απόδοσης:**
- Δ. Απαντήσεις στις ερωτήσεις:**
- E1. Σχόλια-Συμπεράσματα:**
- E2. Βιβλιογραφία**

B. Πρότυπο παρουσίασης μη συνθετικής άσκησης

Ημερομηνία:

Όνοματεπώνυμο:

A.M.:

Τίτλος άσκησης:

A1. Πειραματική διαδικασία:

B1: Βάρος προϊόντος (-ντων):

B2. Σ.τ. ή/και σ.ζ. προϊόντος (-ντων):

B3. Υπολογισμός απόδοσης:

Γ. Απαντήσεις στις ερωτήσεις:

Δ1. Σχόλια-Συμπεράσματα:

Δ2. Βιβλιογραφία

ΠΑΡΑΔΟΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ – ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ

Τα δείγματα πρέπει να παραδίνονται σε γυάλινα φιαλίδια, μεγέθους ανάλογου της ποσότητάς τους. Τα φιαλίδια πρέπει να είναι επιμελώς καθαρισμένα και να φέρουν ετικέτα στην οποία να αναγράφεται το ονοματεπώνυμο του φοιτητή, ο αριθμός της θέσης του, το όνομα του προϊόντος, το απόβαρο του φιαλιδίου, το σημείο τήξης ή ζέσης, η απόδοση και ότι άλλο ζητηθεί από τον υπεύθυνο του εργαστηρίου. Ο υπολογισμός της απόδοσης μιας αντίδρασης γίνεται αν ληφθούν υπόψη η θεωρητική και η πραγματική ποσότητα του προϊόντος.

Θεωρητική ποσότητα προϊόντος: είναι ο αριθμός των γραμμαρίων του προϊόντος που θα μπορούσαν να παραχθούν αν είχαμε 100% μετατροπή των αντιδρώντων ουσιών σε προϊόντα.

Πραγματική ποσότητα προϊόντος: είναι ο αριθμός των γραμμαρίων του προϊόντος που έχουν παρασκευαστεί.

Επί τοις εκατό (%) απόδοση: είναι ο λόγος της πραγματικής προς την θεωρητική ποσότητα πολλαπλασιασμένος επί 100.

Χαμηλή απόδοση: σημαίνει ότι οι συνθήκες του πειράματος δεν είναι ευνοϊκές και χρήζουν βελτίωσης. Ενδεχομένως να λειτουργούν ανταγωνιστικές αντιδράσεις ή το προϊόν να χάθηκε κατά τη διαδικασία απομόνωσης και καθαρισμού του (εκχύλισης, απόσταξης, ανακρυστάλλωσης, κ.λπ.).

Προκειμένου να υπολογιστεί την απόδοση μιας αντίδρασης, ακολουθούνται τα εξής βήματα:

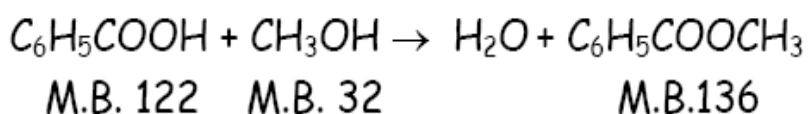
- 1.** Υπολογίζεται ο αριθμός των moles όλων των αντιδρώντων ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν και έτσι καθορίζεται το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε στη μικρότερη στοιχειομετρική αναλογία (όχι περίσσεια).
- 2.** Υπολογίζεται ο αριθμός των moles και η θεωρητική ποσότητα του αναμενόμενου προϊόντος για περίπτωση που γίνεται 100% μετατροπή του προϊόντος, του αντιδρώντος που χρησιμοποιήθηκε στη μικρότερη ποσότητα.

3. Υπολογίζεται η απόδοση με τη σχέση:

$$\% \text{ απόδοση} = \frac{\text{πραγματική ποσότητα}}{\text{θεωρητική ποσότητα}} \times 100$$

Παράδειγμα:

Έστω ότι για την εστεροποίηση του βενζοϊκού μεθυλεστέρα εστεροποιήθηκαν 12,2g βενζοϊκού οξέος και 35 ml μεθανόλης ($d=0,791 \text{ g/ml}$) και πάρθηκαν 10,2 g προϊόντος.



Βενζοϊκό οξύ: $\frac{12,2}{122} = 0,1 \text{ mol}$

Μεθανόλη: $\frac{35 \cdot 0,791}{32} = 0,87 \text{ mol}$

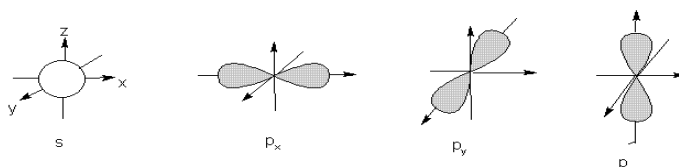
Πραγματική ποσότητα: 10,2 g (τα γραμμάρια του εστέρα που παρασκευάστηκαν)

Θεωρητική απόδοση: $136 \times 0,1 = 13,6 \text{ g}$ (g εστέρα για 100% μετατροπή)

$$\text{Απόδοση} = \frac{10,2}{13,6} \cdot 100 = 75 \%$$

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΣΤΟΥΣ ΔΕΣΜΟΥΣ-ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑ

➤ **Ατομικά τροχιακά:**



Στα **s** τροχιακά η σφαιρική συμμετρία σημαίνει ότι η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε μια ορισμένη απόσταση από τον πυρήνα είναι ανεξάρτητη από τη διεύθυνση. Το 1s έχει το μικρότερο μέγεθος και τη μικρότερη ενέργεια.

Τα **p** τροχιακά παριστάνονται με δύο εφραπτόμενες 'σφαίρες' και ανάλογα με τον προσανατολισμό στο χώρο, διακρίνονται σε **p_x**, **p_y**, **p_z**.

Τα (+) και (-), είναι η φάση του κύματος που περιγράφει το ηλεκτρόνιο.

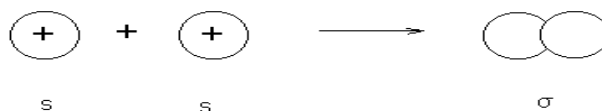
➤ **Θεωρία δεσμού-σθένους (Valence bond theory)**

Οι βασικές αρχές της θεωρίας δεσμού σθένους είναι:

1. Ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ ατόμων σχηματίζονται με αλληλοεπικάλυψη ατομικών τροχιακών των στιβάδων σθένους τους.
2. Κάθε ένα από τα επικαλυπτόμενα τροχιακά περιέχει μονήρες e, οπότε e με αντιπαράλληλα spin δημιουργούν ζεύγος e, που ανήκει και στα δυο άτομα.
3. Κάθε ένα από τα συνδεδεμένα άτομα διατηρεί τα ατομικά τροχιακά του, αλλά το ζεύγος e έλκεται από τους δύο πυρήνες και έτσι αναπτύσσεται δεσμός ανάμεσα τους.
4. Όσο μεγαλύτερη είναι η επικάλυψη των τροχιακών με τα μονήρη e, τόσο ισχυρότερος είναι ο δεσμός.

➤ **Δεσμοί σ (σίγμα) και π (πι)**

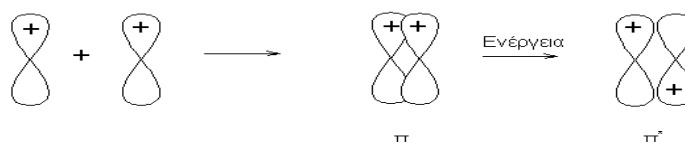
Στον ομοιοπολικό δεσμό σ (σίγμα), έχουμε αλληλεπίδραση δύο ατομικών τροχιακών με μερική επικάλυψη κατά τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες των ατόμων (γραμμική επικάλυψη).



Δεσμοί τύπου σ σχηματίζονται όχι μόνο από τα $s-s$ τροχιακά, αλλά και από τη γραμμική επικάλυψη $s-p$ ή $p-p$ ατομικών τροχιακών.



Δύο p τροχιακά με παράλληλους άξονες, μπορούν να συνδυασθούν και με άλλο τρόπο, δηλαδή με πλευρική επικάλυψη.



Τα νέο μοριακό τροχιακό ονομάζεται π και ο δεσμός που σχηματίζεται από 2e ονομάζεται π -δεσμός.

Δεσμοί τύπου π σχηματίζονται σε συνδυασμό με σ και έτσι προκύπτουν οι πολλαπλοί δεσμοί (διπλός & τριπλός).

➤ Υβριδικά τροχιακά

Υβριδισμός: είναι ο γραμμικός συνδυασμός (πρόσθεση ή αφαίρεση) ατομικών τροχιακών προς δημιουργία νέων ισότιμων ατομικών τροχιακών (υβριδικά τροχιακά).

Τα υβριδικά τροχιακά είναι αριθμητικά ίσα με τα συνδυαζόμενα ατομικά τροχιακά, διαφέρουν όμως από αυτά ως προς την ενέργεια, τη μορφή και τον προσανατολισμό.

Επίσης τα ηλεκτρόνια που υπήρχαν στα αρχικά ατομικά τροχιακά κατανέμονται στα ισάριθμα υβριδικά τροχιακά που αντικατέστησαν, σύμφωνα με τις αρχές ηλεκτρονιακής δόμησης.

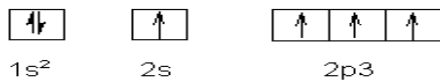
4sp³

Για να ερμηνεύσουμε τους δεσμούς στο μόριο του CH_4 με τη θεωρία δεσμού σθένους και να εξηγήσουμε τη στερεοχημική του διάταξη σκεφτόμαστε ως εξής:

Η ηλεκτρονιακή δομή του C στη θεμελιώδη του κατάσταση είναι:



Θεωρούμε ότι ένα από τα 2e που βρίσκονται στα 2s τροχιακά της παραπάνω ηλεκτρονιακής δομής του C, προωθείται στα 2p τροχιακά οπότε προκύπτει η δομή:



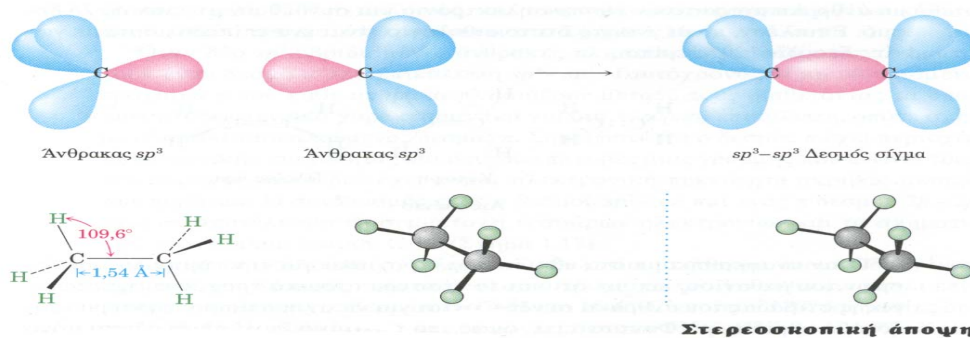
Τα τροχιακά 2s και 2p_x, 2p_y, 2p_z, συνδυάζονται μεταξύ τους και προκύπτουν 4 ισότιμα νέα τροχιακά που συμβολίζονται με sp³ και έχουν μικρότερη ενέργεια.

Στις κορεσμένες ενώσεις ο C χρησιμοποιεί τα 4sp³ τροχιακά για τον σχηματισμό 4 σ- δεσμών. Τα 4sp³ τροχιακά, έχουν τέτοιο προσανατολισμό στο χώρο ώστε να σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 109° 28' (ελάχιστη ενέργεια).

Το άτομο του C κατέχει το κέντρο ενός υποθετικού τετραέδρου και οι 4 υποκαταστάτες του βρίσκονται στις κορυφές του.



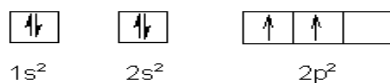
Όταν 2 άτομα του C ενώνονται μεταξύ τους έχουμε:



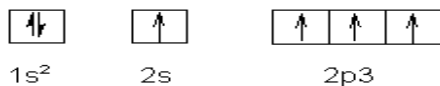
3sp²

Για να ερμηνεύσουμε το διπλό δεσμό >C=C< π.χ στο μόριο του CH₂=CH₂ με τη θεωρία δεσμού σθένους και να εξηγήσουμε τη στερεοχημική του διάταξη σκεφτόμαστε ως εξής:

Η ηλεκτρονιακή δομή του C στη θεμελιώδη του κατάσταση είναι:

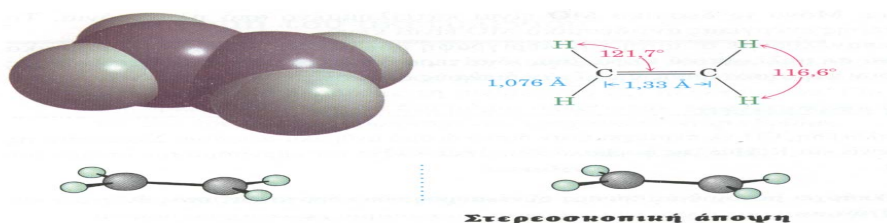
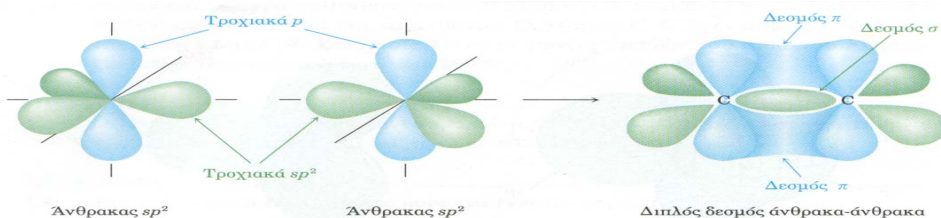


Θεωρούμε ότι ένα από τα 2e που βρίσκονται στα 2s τροχιακά της παραπάνω ηλεκτρονιακής δομής του C, προωθείται στα 2p τροχιακά οπότε προκύπτει η δομή:



Τα τροχιακά 2s και 2p_x, 2p_y συνδυάζονται μεταξύ τους και σχηματίζουν 3 όμοια τροχιακά sp², που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο (120°), ενώ παραμένει ένα τροχιακό p_z που είναι κάθετο στο επίπεδο των υβριδικών τροχιακών.

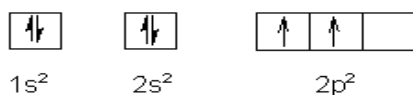
Τα δύο άτομα C συνδέονται μεταξύ τους με ένα σ-δεσμό τύπου sp²-sp² και ένα π-δεσμό που προκύπτει με την πλευρική επικάλυψη των τροχιακών p_z-p_z.



2sp

Για να ερμηνεύσουμε τον τριπλό δεσμό -C≡C< π.χ στο μόριο του CH₃C≡CH με τη θεωρία δεσμού σθένους και να εξηγήσουμε τη στερεοχημική του διάταξη σκεφτόμαστε ως εξής:

Η ηλεκτρονιακή δομή του C στη θεμελιώδη του κατάσταση είναι:



Θεωρούμε ότι ένα από τα 2e που βρίσκονται στα 2s τροχιακά της παραπάνω ηλεκτρονιακής δομής του C, προωθείται στα 2p τροχιακά οπότε προκύπτει η δομή:

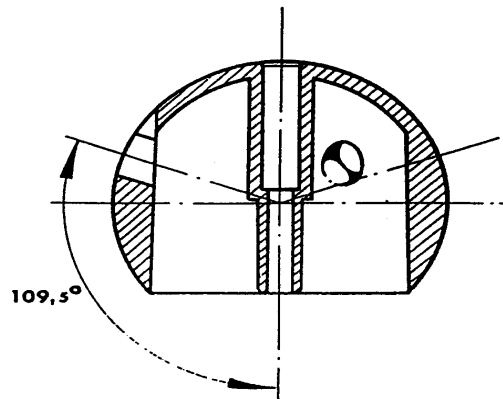
1^η ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ :
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ
ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ

Το εργαστήριο της Οργανικής Χημείας του τμήματος Βιοχημείας – Βιοτεχνολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας διαθέτει μοριακά μοντέλα σε κλίμακα (~ 1cm:1Å) με τη βοήθεια των οποίων μπορεί να γίνει κατανοητή τόσο η παρουσίαση των μορίων στο χώρο όσο και η στερεοχημεία τους.

Μοντέλα σε κλίμακα ~ 1cm:1Å					
Μοντέλο	Άτομο	Χρώμα	Μοντέλο	Άτομο	Χρώμα
	Άνθρακας sp ³	Μαύρο		Άζωτο Διπλού δεσμού	Μπλέ
	Άνθρακας sp ² και sp	Γκρι		Θείο	Κίτρινο
	Οξυγόνο	Κόκκινο		Φώσφορος	Ανοιχτό Καφέ
	Οξυγόνο Διπλού δεσμού	Ανοιχτό κόκκινο		Υδρογόνο	Άσπρο
	Βρόμιο	Καφέ	Συμπληρωματικό καπάκι ατόμων αντιστοίχου Χρώματος. 		
	Χλώριο	Πράσινο			
	Άζωτο sp ³	Μπλέ			

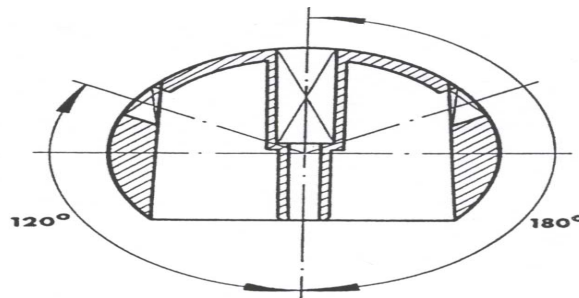
Άτομα sp³

Όλα τα άτομα με υβριδισμό sp³ (άνθρακας, οξυγόνο, άζωτο φώσφορος και θείο), έχουν την ίδια γωνία σύνδεσης.



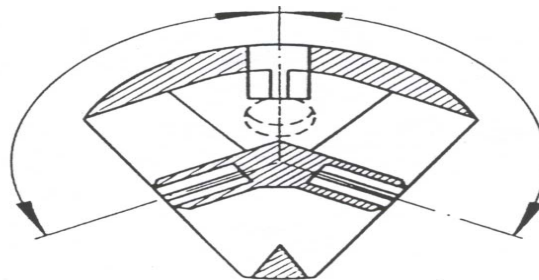
Άτομα sp^2 και sp

Το ίδιο άτομο χρησιμοποιείται για υβριδισμό sp^2 και sp με γωνίες σύνδεσης 120° και 180° . Οι σπές σύνδεσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε για διπλούς είτε για τριπλούς δεσμούς.



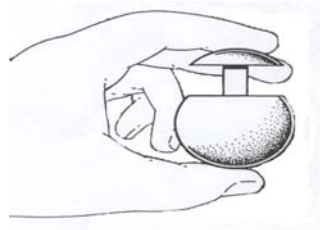
Συμπληρωματικό άτομο

Απαραίτητο για την δημιουργία κυκλικών ατόμων και χρησιμοποιείται για την τελική σύνδεση στη δημιουργία του κύκλου.

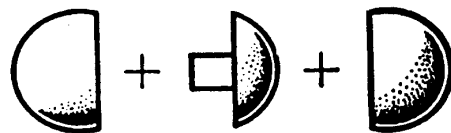


Δημιουργία ενός μορίου με τη βοήθεια μοριακών μοντέλων

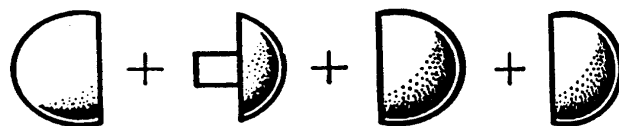
Για τη δημιουργία ενός μορίου παίρνουμε το μοντέλο ενός ατόμου (άνθρακα) και το συνδέουμε με το καπάκι του.



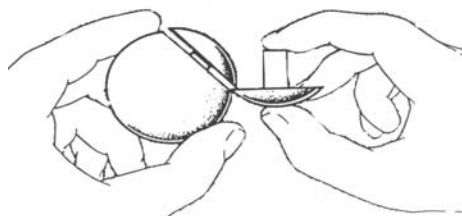
Στη συνέχεια τοποθετούμε το επόμενο άτομο, ανάλογα με τον υβριδισμό στην κατάλληλη οπή σύνδεσης.



Με τον ίδιο τρόπο συνδέουμε και τα υπόλοιπα άτομα.



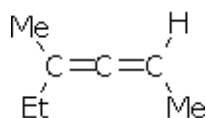
Τέλος, για να αποσυνδέσουμε το πρώτο άτομο από το καπάκι του ο καλύτερος τρόπος είναι ο κάτωθι:



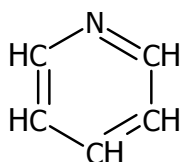
ΑΣΚΗΣΗ

Δημιουργείστε τα μοριακά μοντέλα των κάτωθι ενώσεων:

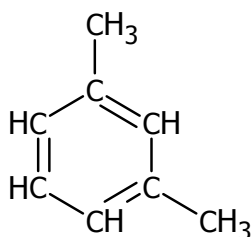
1. 2,3 Διβρωμοβουτάνιο
2. 2,3 Διβρωμοπεντάνιο
3. 1,1 Διχλωροκυκλοπροπάνιο
4. 1,2 Διχλωροκυκλοβουτάνιο
5. 1-Χλωροπροπένιο
6. 2-βρωμο-1-χλωρο αιθυλένιο
- 7.



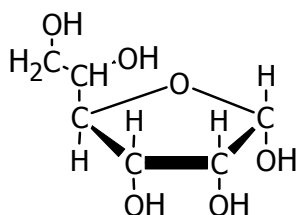
8.



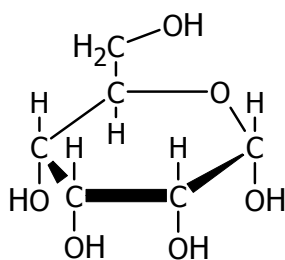
9.



10.



11.



- α) Ποιες ενώσεις διαθέτουν ασύμμετρους άνθρακες
- β) Ποιες διαθέτουν μέσο-μορφή
- γ) Προσδιορίστε τις απεικονίσεις R,S για τις ενώσεις 1,3 και 5
- δ) Ποιες ενώσεις είναι χειρόμορφες.
- ε) Ποιες ενώσεις διαθέτουν γεωμετρική ισομέρεια Z, E.

ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ –

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΣΚΕΥΗ –

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.

1. ΓΝΩΡΙΜΙΑ ΜΕ ΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ	22
1.1. Χημικά Αντιδραστήρια	
1.2. Τα γυάλινα σκεύη και η χρήση τους	
1.3. Μικρά εργαστηριακά όργανα	
1.4. Βασικά εργαστηριακά όργανα	
1.5. Καθαρισμός γυάλινων σκευών	
2. ΔΙΑΛΥΤΕΣ	34
2.1. Γενικά	
2.2. Διαλυτότητα	
2.3. Εκλογή του διαλύτη	
2.4. Το ύδωρ ως διαλύτης	
3. ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	3
3.1. Ανάδευση	
3.2. Θέρμανση	
3.3. Θέρμανση με κάθετο ψυκτήρα επαναροής (reflux).	
3.4. Ψύξη	
3.5. Δημιουργία κενού	
3.6. Διήθηση.	
3.7. Φυγοκέντρωση	
3.8. Έκπλυση	
3.9. Ξήρανση	

ΓΝΩΡΙΜΙΑ ΜΕ ΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ

1.1 Χημικά Αντιδραστήρια

Χημικά αντιδραστήρια είναι οι διάφορες χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Οι ουσίες αυτές είναι είτε ανόργανες είτε οργανικές και τα χαρακτηριστικά τους διακρίνονται στην επιγραφή, που υπάρχει σε κάθε φιάλη ή δοχείο του χημικού αντιδραστηρίου. **Στην επιγραφή** αυτή αναφέρονται συνήθως στοιχεία που αφορούν το όνομα του χημικού αντιδραστηρίου, το χημικό του τύπο, το μοριακό του βάρος και το βαθμό καθαρότητας του.

Επίσης όταν πρόκειται για υγρές ουσίες στην επιγραφή αναφέρονται πρόσθετες πληροφορίες, όπως το ειδικό βάρος και το σημείο ζέσεως του αντιδραστηρίου.

Όταν το περιεχόμενο αντιδραστήριο βρίσκεται σε μορφή διαλύματος αναφέρεται ακόμη η περιεκτικότητά του καθώς και το ειδικό του βάρος.

**Η επιγραφή της φιάλης διαβάζεται
προσεκτικά πριν τη χρήση των αντιδραστηρίων.**

Για τις στερεές ουσίες ο προσδιορισμός της μάζας τους γίνεται με τη ζύγιση. Ζυγίζονται με ακρίβεια στο εργαστηριακό ζυγό και κατόπιν μεταφέρονται στο τελικό σκεύος. Η μεταφορά τους δεν γίνεται απ' ευθείας στο τελικό σκεύος αλλά μέσω καθαρού γυαλιού ή κάψας ή καθαρού χαρτιού κατάλληλα διαμορφωμένου για τη μεταφορά και την απόχυση της ουσίας στο τελικό σκεύος.

Για τις υγρές ουσίες και τα διαλύματα ο προσδιορισμός της μάζας τους γίνεται συνήθως μέσω της μέτρησης του όγκου τους. Για το λόγο αυτό τα όργανα μέτρησης όγκου υγρών έχουν ιδιαίτερη θέση σε κάθε χημικό εργαστήριο. Ανάλογα με τον όγκο και την ακρίβεια που θέλουμε να μετρήσουμε χρησιμοποιούμε τα κατάλληλα γυάλινα σκεύη. Τα συνηθισμένα όργανα μέτρησης όγκου υγρών είναι οι ογκομετρικές φιάλες, τα σιφώνια, οι προχοϊδες και οι ογκομετρικοί κύλινδροι.

Στις επόμενες σελίδες παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποιες επιγραφές αντιδραστηρίων καθώς και μερικά από τα σημαντικότερα εργαστηριακά υάλινα σκεύη.

1.2. Τα γυάλινα σκεύη και η χρήση τους

Στο χημικό εργαστήριο όλα τα πειράματα γίνονται με τη βοήθεια γυάλινων οργάνων, τη χρήση των οποίων πρέπει να γνωρίζει κάθε φοιτητής για τη σωστότερη και ευκολότερη εκτέλεση των ασκήσεων.

Τα γυάλινα όργανα χρησιμοποιούνται για την παρασκευή και μεταφορά διαλυμάτων, για τη μέτρηση του όγκου των υγρών και την πραγματοποίηση αντιδράσεων. Σε πολλά γυάλινα σκεύη αναγράφεται επάνω στο γυαλί η ολική χωρητικότητά τους αλλά και η βαθμονομημένη χωρητικότητά τους.

1. Ποτήρι Ζέσεως (σχήμα 5)

Το ποτήρι ζέσεως χρησιμοποιείται για τη μεταφορά διαλυμάτων. Προσοχή χρειάζεται όταν πιάνουμε το ποτήρι μετά τη θέρμανση. Το κρατάμε μόνο από το πάνω μέρος και όχι από τη μέση ή το μεταφέρουμε με τη βοήθεια της πυράγρας.

2. Κωνική Φιάλη ή Erlenmeyer (σχήμα 6)

Η κωνική φιάλη χρησιμοποιείται για τους ίδιους σκοπούς όπως και το ποτήρι ζέσεως, αλλά επίσης και για την εκτέλεση αντιδράσεων (π.χ. εξουδετέρωση). Τόσο το ποτήρι ζέσεως όσο και η κωνική φιάλη, δεν χρησιμοποιούνται για την ακριβή μέτρηση όγκου υγρών και διαλυμάτων.

3. Δοκιμαστικός Σωλήνας (σχήμα 4)

Στον δοκιμαστικό σωλήνα γίνονται διάφορες αντιδράσεις. Μπορεί να θερμανθεί, αλλά με το στόμιό του στραμμένο όχι προς κατευθύνσεις που βρίσκονται συνάδελφοι ή το πρόσωπό μας, διότι η εκτίναξη του περιεχομένου του μπορεί να προκαλέσει εγκαύματα. Όταν είναι θερμός μεταφέρεται με ειδική λαβίδα.

4. Φιάλη κενού (σχήμα 7)

Η φιάλη κενού μοιάζει με την κωνική φιάλη αλλά στο πάνω μέρος της και πλάγια υπάρχει απαγωγός σωλήνας. Χρησιμοποιείται για τις διηθήσεις υπό κενό και σ' αυτήν προσαρμόζονται διάφορα είδη από χωνιά, όπως π.χ. το χωνί Buchner.

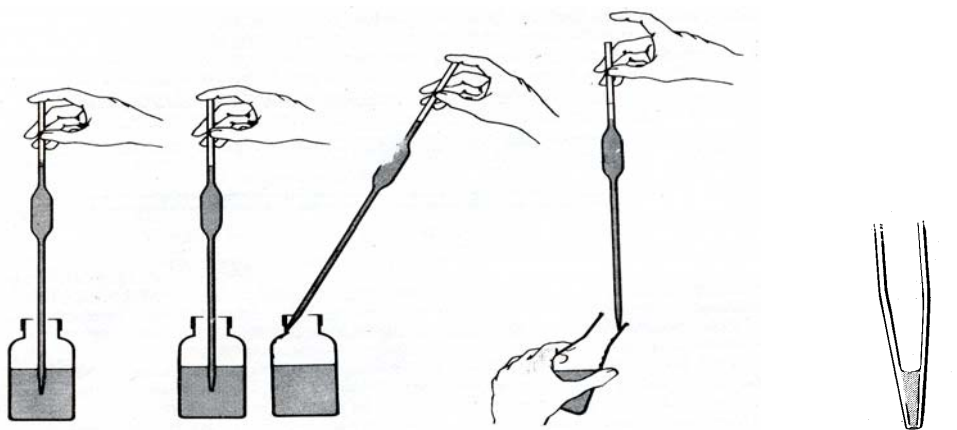
5. Σιφώνιο (πιπέτα) πληρώσεως (σχήμα 2)

Το σιφώνιο πληρώσεως είναι λεπτός επιμήκης σωλήνας με διεύρυνση στη μέση. Χρησιμοποιείται για την ακριβή μέτρηση ορισμένων όγκων υγρού, όπως αυτός αναγράφεται πάνω στο σιφώνιο (1, 2, 5, 10ml) και όχι κλασματικών όγκων.

6. Σιφώνιο μετρήσεως (αριθμημένο σιφώνιο) (σχήμα 1)

Το αριθμημένο σιφώνιο είναι λεπτός επιμήκης σωλήνας ο οποίος είναι βαθμολογημένος (στην επιφάνεια του γυάλινου σωλήνα υπάρχουν σημειωμένες υποδιαιρέσεις του ολικού όγκου). Χρησιμοποιείται τόσο για την ακριβή μέτρηση του ολικού αναγραφόμενου όγκου, όσο και κλασματικών όγκων (0.5, 1.8ml, κλπ.).

Τα σιφώνια γενικά είναι όργανα μετρήσεως όγκων μεγάλης ακρίβειας και είναι απαραίτητα όταν θέλουμε να μετρήσουμε μικρές ποσότητες υγρών (0.1, 2, 3.7, 10, 20ml κλπ). Το υγρό εισέρχεται στο σιφώνιο με αναρρόφηση και συγκρατείται στο σιφώνιο με κάλυψη του άνω άκρου του με το δάκτυλό μας.

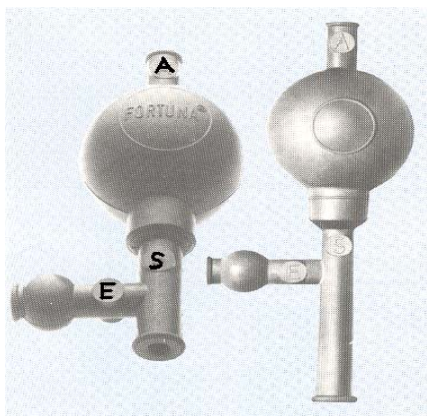


Συγκράτηση και μεταφορά υγρού με σιφώνιο. Το υγρό που μένει στην άκρη πρέπει να παραμείνει στο σιφώνιο.

Στις περιπτώσεις υγρών τα οποία εκλύουν διαβρωτικούς ή δηλητηριώδεις ατμούς η είσοδος του υγρού στο σιφώνιο επιτυγχάνεται με τη δημιουργία υποπίεσης με τη χρήση ελαστικής **φούσκας** (πουάρ).

7. Φούσκα

Τοποθετείται στο άνω άκρο του σιφώνιου και χρησιμοποιείται για την αναρρόφηση και τη μεταφορά υγρών.



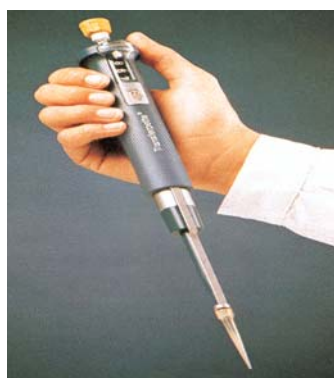
Πιέζοντας με τα δάκτυλά μας τη βαλβίδα στο σημείο **A**, αδειάζει η φούσκα και δημιουργείται κενό.

Πιέζοντας τη βαλβίδα στο σημείο **S** επιτυγχάνεται αναρρόφηση υγρού λόγω διαφοράς πίεσης (ατμοσφαιρική - κενό).

Πιέζοντας τη βαλβίδα στο σημείο **E** επιτυγχάνεται η εκροή του υγρού από το σιφώνιο.

8. Αυτόματο σιφώνιο (πιπέτα)

Είναι σιφώνιο μεγάλης ακρίβειας στο οποίο ο επιθυμητός για τη μέτρηση όγκος ρυθμίζεται εκ των προτέρων με την βοήθεια διακόπτη. Στο κάτω άκρο του οργάνου τοποθετείται πλαστικό ακροφύσιο, το μέγεθος του οποίου εξαρτάται από την κλιμακωτή χωρητικότητα του οργάνου (1-10μl, 1-100μl, 1-1000μl, 1-10ml).

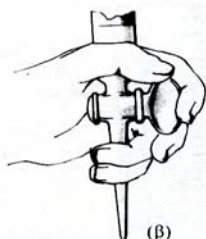


Στο κάτω άκρο του οργάνου τοποθετείται πλαστικό ακροφύσιο, το μέγεθος του οποίου εξαρτάται από την κλιμακωτή χωρητικότητα του οργάνου (1-10μl, 1-100μl, 1-1000μl, 1-10ml).

9. Προχοΐδα (σχήμα 14)

Η προχοΐδα είναι βαθμολογημένος γυάλινος σωλήνας, που στο άκρο του φέρει στρόφιγγα (εσφυρισμένη γυάλινη ή από πολυμερές υλικό). Η εσφυρισμένη στρόφιγγα πρέπει να λιπαίνεται πριν από κάθε χρήση.

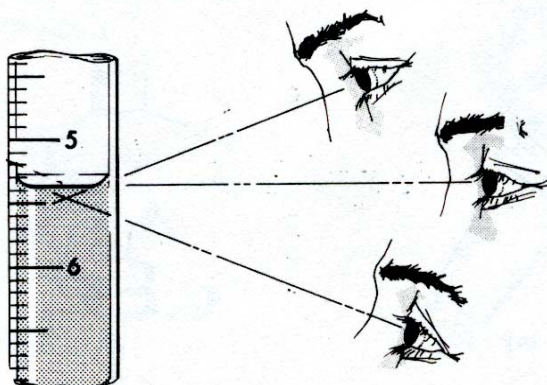
Για να χρησιμοποιήσουμε τη προχοΐδα πρέπει να την τοποθετήσουμε κάθετα σε μεταλλικό στήριγμα (σχήμα 15). Η πλήρωσή της από το πάνω άκρο της γίνεται με τη βοήθεια μικρού χωνιού. Το υγρό πρέπει να φτάσει 1-2ml πάνω από την ένδειξη μηδέν. Στη συνέχεια ανοίγουμε σιγά-σιγά τη στρόφιγγα για να εκρεύσει το υγρό και να φύγει ο αέρας που υπάρχει στο κάτω μέρος. Μετά από κάθε χρήση καθαρίζουμε καλά την προχοΐδα με απεσταγμένο νερό και την τοποθετούμε ανάποδα στο στήριγμα.



Σωστός χειρισμός προχοΐδας

10. Ογκομετρικός κύλινδρος (σχήμα 3)

Ο ογκομετρικός κύλινδρος χρησιμοποιείται για μετρήσεις όγκων μεγαλύτερων από αυτούς που μπορούμε να μετρήσουμε με τα σιφώνια. Η ακρίβεια των μετρήσεων με ογκομετρικό κύλινδρο δεν είναι μεγάλη.



Παρατήρηση του μηνίσκου υγρού.

Η μεσαία θέση είναι η ορθή θέση παρατήρησης

11. Ογκομετρική φιάλη (σχήμα 10)

Η ογκομετρική φιάλη χρησιμοποιείται για την παρασκευή διαλυμάτων, καθώς με αυτή μετράται με ακρίβεια ο τελικός όγκος των διαλυμάτων. Στα εργαστήρια χρησιμοποιούνται συνηθέστερα ογκομετρικές φιάλες των 50, 100, 200, 250, 500 και 1000ml. Κάθε ογκομετρική φιάλη κλίνει με εσφυρισμένο πώμα.

Στο λεπτό σωλήνα, στο πάνω άκρο της φιάλης είναι σημειωμένη μια χαραγή. Όταν η ογκομετρική φιάλη πληρωθεί μέχρι τη χαραγή ο περιεχόμενος όγκος του υδατικού διαλύματος είναι ο αναγραφόμενος στα τοιχώματα της φιάλης όγκος.

12. Σφαιρική φιάλη (σχήμα 12)

Είναι γυάλινες φιάλες διαφορετικών μεγεθών στις οποίες πραγματοποιούνται κατά κανόνα οι οργανικές αντιδράσεις. Μπορεί η βάση τους να είναι επίπεδη ή σφαιρική.

13. Διαχωριστική Φιάλη ή διαχωριστική Χοάνη (σχήμα 11)

Η διαχωριστική φιάλη είναι είδος χωνιού με στρόφιγγα και στόμιο που δέχεται εσφυρισμένο πώμα. Χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση των εκχυλίσεων. Η στρόφιγγα, αν είναι γυάλινη, πρέπει να λιπαίνεται πριν από κάθε χρήση και να καθαρίζεται καλά.

14. Χωνί Διήθησης (σχήμα 8)

Το χωνί διήθησης χρησιμοποιείται στη διήθηση (σελ. 30), καθώς και σαν βοηθητικό για την μεταφορά υγρών σε όργανα με μικρό στόμιο.

15. Χωνί Buchner (σχήμα 9)

Το χωνί Buchner είναι ειδικό χωνί από πορσελάνη στο οποίο τοποθετούμε διηθητικό χαρτί και χρησιμοποιείται για την διήθηση υπό κενό.

16. Κρυσταλλωτήριο (σχήμα 26)

Είναι γυάλινο δοχείο που χρησιμοποιείται για την ανακρυστάλλωση, ξήρανση και προσωρινή αποθήκευση στερεών ουσιών.

1.3. Μικρά εργαστηριακά όργανα

1. Ψύκτρα (σχήμα 25)

Χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό υάλινων σκευών.

2. Σπάτουλες (σχήμα 24)

Χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά στερεών ουσιών.

3. Υδροβολέας (σχήμα 24)

Είναι μια πλαστική φιάλη την οποία γεμίζουμε με απεσταγμένο νερό και χρησιμοποιείται για την προσθήκη νερού σε κάποια εργαστηριακή δραστηριότητα (π.χ. διάλυση, αραίωση, ..). Πιέζοντας τα τοιχώματα του υδροβολέα επιτυγχάνεται η γρήγορη και εύκολη παροχή απεσταγμένου ύδατος μέσω του πλαστικού σωλήνα του υδροβολέα. Στον υδροβολέα χρησιμοποιούμε μόνο εργαστηριακό νερό και ποτέ νερό βρύσης.

4. Λαβίδα δοκιμαστικού σωλήνα (σχήμα 27)

Χρησιμοποιείται για την συγκράτηση δοκιμαστικών σωλήνων

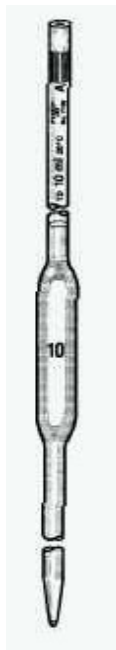
5. Πυράγρα (σχήμα 28)

Χρησιμοποιείται για την συγκράτηση κωνικών φιαλών και ποτηριών.



1.

Σιφώνιο Αριθμημένο
Σωλήνας



2.

Σιφώνιο Πληρώσεως

(Pipette)



3.

Ογκομετρικός Κύλινδρος

(Graduated Cylinder)



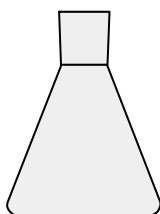
4.

Δοκ.

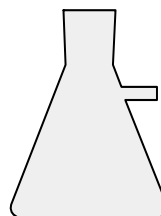
(Test Tube)



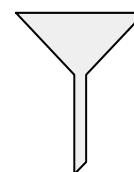
5. Ποτήρι Ζέσεως
(Beaker)



6. Κωνική Φιάλη
(Erlenmeyer)



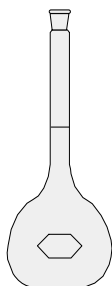
7. Φιάλη Κενού
(Vacuum flask)



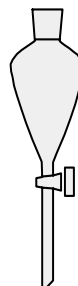
8. Χωνί διηθήσεως
(funnel)



9. Χωνί Buchner



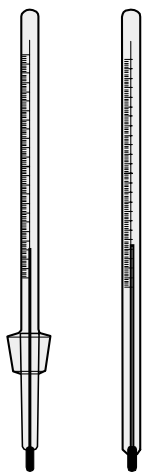
10. Ογκομετρική Φιάλη
(Volumetric Flask)



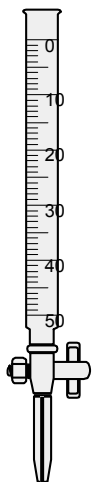
11. Διαχωριστική φιάλη
(Separatory funnel)



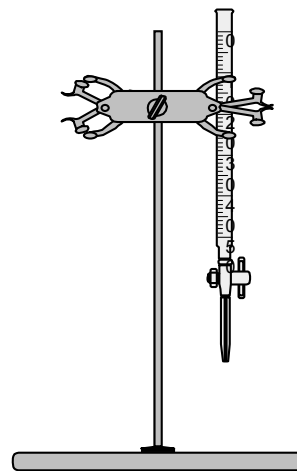
12. Σφαιρική φιάλη
(Ballon)



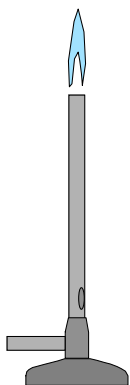
13. Θερμόμετρα



14. Προχοΐδα



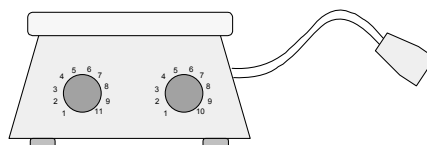
15. Μεταλλικό στήριγμα με προχοΐδα



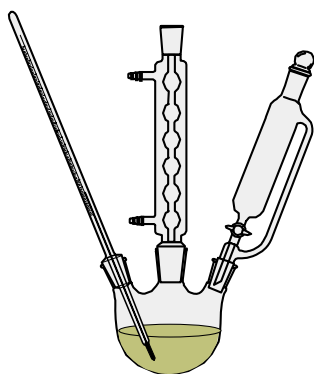
16. Λυχνία Buncen



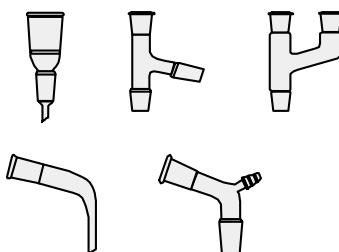
17. Ψυκτήρας



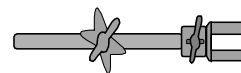
18. Συσκευή ανάδευσης και θέρμανσης



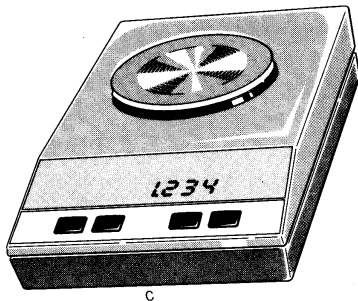
19. Αντιδραστήρας



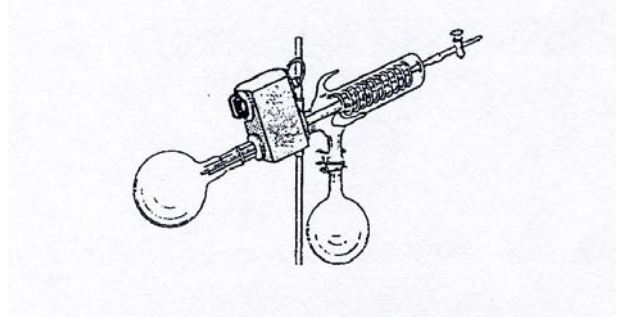
20. Προσαρμοστές



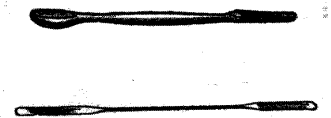
21. Σφιγκτήρας



22. Ζυγός



23. Περιστρεφόμενος εξατμιστήρας



24. Σπάτουλες



25. Ψύκτρα



24. Υδροβολέας
σωλήνα



26. Κρυσταλλωτήριο



27. Λαβίδα δοκιμαστικού



28. Πυράγρα.

1.4. Βασικά εργαστηριακά όργανα

1. Λυχνία Bunsen (σχήμα 16)

Χρησιμοποιείται για την ταχεία θέρμανση διαλυμάτων.

2. Υδατόλουτρο

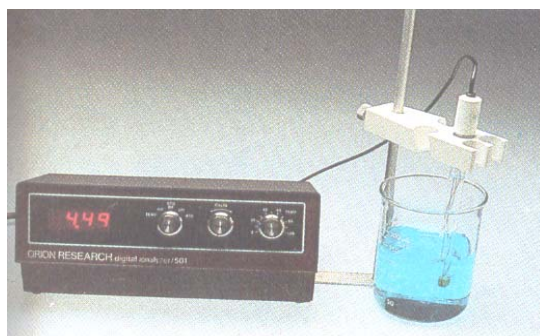
Είναι σκεύος στο τοίχωμα του οποίου υπάρχει ηλεκτρική αντίσταση και στο εσωτερικό νερό που θερμαίνεται σε επιθυμητή θερμοκρασία. Τα υδατόλουτρα έχουν θερμόμετρο και θερμοστάτη. Μέσα στα υδατόλουτρα βυθίζονται διάφορα δοχεία τα οποία περιέχουν υγρά που πρέπει να θερμανθούν. Μπορούμε να δημιουργήσουμε ένα είδος υδατόλουτρου χρησιμοποιώντας μια θερμαντική πλάκα και ένα γυάλινο δοχείο το οποίο φέρει νερό.

3. Κλίβανος

Ο κλίβανος αναπτύσσει στο εσωτερικό του θερμοκρασία κατάλληλη για ξήρανση, αποστείρωση κλπ. Η θερμοκρασία του κλιβάνου ρυθμίζεται με ανάλογο διακόπτη.

4. Πεχάμετρο

Το πεχάμετρο μετρά τη συγκέντρωση των ιόντων H^+ σε διαλύματα και δίδει αποτελέσματα σε μονάδες pH από 0 έως 14. Για τη μέτρηση χρησιμοποιούμε ειδικό ηλεκτρόδιο (συνήθως ηλεκτρόδιο υάλου) το οποίο βυθίζουμε στο διάλυμα μέτρησης.



Το ηλεκτρόδιο ξεπλένεται με απεσταγμένο ύδωρ πριν και μετά τη χρήση. Για την ορθή λειτουργία του πεχαμέτρου το ηλεκτρόδιο πρέπει μετά το τέλος του πειράματος να τοποθετείται σε υδατικό διάλυμα 1M KCl.

5. Περιστροφικός εξατμιστήρας (Rotary evaporator, Rotavapor) (σχήμα 23)

Είναι συσκευή την οποία χρησιμοποιούμε για να τη γρήγορη απομάκρυνση διαλυτών. Η απομάκρυνση επιτυγχάνεται με κατάλληλη ρύθμιση του κενού και της θερμοκρασίας.

6. Αγωγιμόμετρο

Το αγωγιμόμετρο ανιχνεύει ηλεκτρολύτες μέσα σε ένα διάλυμα. Το όργανο αυτό μετρά και την καθαρότητα του ύδατος, όσον αφορά την περιεκτικότητα του σε ιόντα. Η αγωγιμότητα των διαλυμάτων μετράται σε μονάδες Siemens, αντίστροφες της αντιστάσεως.

7. Ζυγός (σχήμα 22)

Είναι συσκευή την οποία χρησιμοποιούμε για την ακριβή μέτρηση της μάζας των ουσιών. Υπάρχουν ζυγοί με διαφορετική ακρίβεια μέτρησης και η χρησιμοποίησή τους εξαρτάται από την ακρίβεια μέτρησης που θέλουμε να κάνουμε.

8. Φασματοφωτόμετρο

Είναι όργανο με το οποίο μετράμε την απορρόφηση (Absorbance) ή τη διαπερατότητα διαλύματος μιας ουσίας που εκτίθεται σε ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος (190-789 nm). Η τιμή της απορρόφησης αυτή είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα.

9. Λουτρό υπερήχων (Sonicator)

Το λουτρό υπερήχων χρησιμοποιείται στο εργαστήριο για την διαλυτοποίηση ουσιών, ομογενοποίηση διαλυμάτων, καθαρισμό σκευών (π.χ. σιφωνίων ...), εξαέρωση διαλυτών καθώς και για τη θραύση της κυτταρικής μεμβράνης των κυττάρων (κυτταρόλυση). Είναι σκεύος, όμοιο με το υδατόλουτρο, στα τοιχώματα του οποίου υπάρχει ειδική ηλεκτρική συσκευή παραγωγής υπερήχων. Πληρώνεται με νερό (ή άλλο διαλύτη) και συνήθως έχει και δυνατότητα θέρμανσης σε επιθυμητή θερμοκρασία. Η συσκευή 'βομβαρδίζει' με υπερήχους τον διαλύτη με αποτέλεσμα να διεισδύει ευκολότερα στο εσωτερικό των μορίων.

1.5. Καθαρισμός γυάλινων σκευών

Για τον καθαρισμό των γυάλινων σκευών χρησιμοποιούμε κάποιο χημικό διάλυμα ανάλογα με το είδος της βρωμιάς που θέλουμε να απομακρύνουμε. Για παράδειγμα αν πρόκειται για όξινα υπολείμματα μιας αντιδράσεως θα χρησιμοποιήσουμε διάλυμα καυστικού νατρίου ή σόδας, ενώ αν πρόκειται για αλκαλικά υπολείμματα χρησιμοποιούμε κάποιο διάλυμα οξέος π.χ. υδροχλωρικό ήθειικό οξύ. Επίσης αν πρόκειται για οργανικά μόρια θα χρησιμοποιήσουμε τους κατάλληλους διαλύτες. Όταν τα απλά οξέα δεν δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα χρησιμοποιούμε χρωμοθειικό οξύ, δηλ. κορεσμένο διάλυμα διχρωμικού καλίου σεθειικό οξύ, ώστε να οξειδωθεί και να αποσυντεθεί η οργανική ύλη. Πολλές φορές χρειάζεται τρίψιμο με βούρτσα (ψήκτρα) ή με λεπτή άμμο. Μετά από κάθε κατεργασία πρέπει να ξεπλύνουμε με άφθονο νερό, να πλύνουμε τα σκεύη με απορρυπαντικό και τέλος να ξεπλύνουμε πάλι με απιονισμένο νερό.

Τα γυάλινα σκεύη μετά το ξέπλυμα με απεσταγμένο νερό αφήνονται να στραγγίσουν και τοποθετούνται στο πυριαντήριο για στέγνωμα. Για γρήγορη ξήρανση χρησιμοποιούμε την ακετόνη η οποία αναμιγνύεται εύκολα με τα τελευταία ίχνη νερού που μένουν πάνω στο σκεύος και τα συμπαρασύρει. Τα ίχνη της ακετόνης εξατμίζονται γρήγορα χάρη στο χαμηλό σημείο ζέσεως της.

Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται, για το γρήγορο και αποτελεσματικό καθαρισμό των σκευών, ειδικές συσκευές που δημιουργούν υπερήχους (sonicator bath). Τα σκεύη που χρειάζονται καθαρίσματα (γυάλινα, πλαστικά ή μεταλλικά) τοποθετούνται σε ένα λουτρό με απορρυπαντικό, και η δράση των υπερήχων απομακρύνει τις βρωμιές από την επιφάνεια των σκευών.

Σημειώνεται ότι δεν πρέπει τα ογκομετρικά όργανα να ξηραίνονται στο πυριαντήριο. Το στέγνωμα επιτυγχάνεται με διαβίβαση θερμού αέρα με κατάλληλες ηλεκτρικές συσκευές. Ακόμη είναι σημαντικό ότι οι συσκευές θα πρέπει να καθαρίζονται μετά από κάθε χρήση, ώστε να απομακρύνονται εύκολα οι ρητινώδεις προσμίξεις, που συχνά σχηματίζονται σε μια αντίδραση πριν γίνουν τελείως αδιάλυτες.

2. ΔΙΑΛΥΤΕΣ

2. 1. Γενικά

Οι **διαλύτες** είναι οι ουσίες οι οποίες χρησιμοποιούνται περισσότερο και σε μεγάλες ποσότητες στα χημικά εργαστήρια, τόσο σαν διαλυτικά μέσα όσο και για την κατεργασία διαφόρων ουσιών αλλά και την εκτέλεση διάφορων βασικών χημικών διεργασιών.

Είναι γνωστό ότι οι περισσότερες χημικές μετατροπές συνήθως διεξάγονται και μελετούνται σε υγρά διαλύματα, όπου οι αντιδράσεις είναι πιο εύκολο να πραγματοποιηθούν, οι συνθήκες ελέγχονται καλλίτερα και τα προϊόντα τους είναι σχετικά εύκολο να απομονωθούν. Πολλές φορές οι διαλύτες συμμετέχουν στις αντιδράσεις είτε επιδρώντας (ανάλογα με τη φύση του διαλύτη) σημαντικά στην ταχύτητα των αντιδράσεων, είτε συμμετέχοντας στην αντίδραση σαν αντιδραστήριο.

Επίσης μεγάλες ποσότητες διαλυτών χρησιμοποιούνται σαν εκχυλιστικά μέσα τόσο στο εργαστήριο όσο και σε βιομηχανική κλίμακα. Είναι ιδιαίτερα σημαντική η προσπάθεια που γίνεται για την ανάπτυξη νέων τεχνικών και διεργασιών εκχύλισης που θα στοχεύουν στη μείωση του συνολικά χρησιμοποιούμενου όγκου των διαλυτών και για λόγους μείωσης του κόστους αλλά και για μείωση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης.

Οι διαλύτες επίσης χρησιμοποιούνται και για τον καθαρισμό στερεών οργανικών ουσιών, δεδομένου ότι οι περισσότερες ουσίες καθαρίζονται με ανακρυστάλλωση. Ακόμη η διαλυτότητα μιας άγνωστης ένωσης σε διάφορους διαλύτες χρησιμεύει στην ταυτοποίησή της.

Συμπεράσματα για την διαλυτότητα και εν γένει για τη συμπεριφορά (τις ιδιότητες) των διαλυτών σε σχέση με τις διάφορες ουσίες και υποστρώματα προκύπτουν από τη γνώση της φύσης των ουσιών, όπως τη φύση του χημικού δεσμού (ιονικός, ομοιοπολικός), την πολικότητα των ομοιοπολικών ενώσεων καθώς και τη φύση των ενδομοριακών δυνάμεων μπορούν να αναπτυχθούν μεταξύ των μορίων του διαλύτη και των μορίων των διαφόρων ουσιών.

2. 2. Διαλυτότητα

Κατά ένα γενικό τρόπο μπορούμε να αναφέρουμε ότι **τα όμοια διαλύουν τα όμοια**, δηλαδή ενώσεις διαλύονται από διαλύτες με παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες.

Ένα ιονικό στερεό ή ένα μη ιονικό πολικό στερεό ή πολική ουσία υγρή ή στερεά διαλύεται σε έναν πολικό διαλύτη, όχι όμως σε ένα μη πολικό. Στις περιπτώσεις αυτές κυρίαρχο ρόλο ασκεί η διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη, η οποία όσο αυξάνει τόσο και αυξάνει η διαλυτική ικανότητα του.

Αντίστοιχα ενώσεις άπολες ή με πολύ μικρή πολικότητα διαλύονται σε άπολους διαλύτες και οι δυνάμεις που καθορίζουν το φαινόμενο είναι οι διαμοριακές επιδράσεις μεταξύ των μορίων και κυρίως οι δυνάμεις διασποράς. Οι διαλύτες χαρακτηρίζονται από την πολικότητά τους που εξαρτάται από τη δομή του μορίου, τη γεωμετρία και τις ομάδες τις οποίες φέρει.

Πολικότητα σε ένα μόριο εισάγουν πολικές ομάδες όπως το καρβοξύλιο, το υδροξύλιο, τα αλογόνα, οι αμινοομάδες κ.α. Ο παράγοντας που καθορίζει τις ιδιότητες των διαλυτών είναι η **διηλεκτρική σταθερά** τους ϵ , η οποία είναι πολύ μικρή για τις άπολες ενώσεις ενώ παίρνει μεγάλες τιμές όσο αυξάνεται η πολικότητα, με το νερό (που θεωρείται ο πιο πολικός διαλύτης) να έχει πολύ μεγάλη τιμή. Στον παρακάτω πίνακα αποδίδονται οι πλέον χρησιμοποιούμενοι διαλύτες κατά σειρά πολικότητας καθώς και άλλες σημαντικές τους ιδιότητες, όπως το σ.ζ., η αναμιξιμότητα με το νερό και η αναφλεξιμότητά τους.

Θα ήταν χρήσιμο να κατατάξουμε μερικούς κοινούς διαλύτες με σειρά αυξανόμενης πολικότητας θεωρώντας το νερό σαν το πρότυπο πολικού διαλύτη:

Εξάνιο < βενζόλιο < δισουλφαιθέρας < αιθανόλη < νερό.

Οι γειτονικοί διαλύτες είναι μεταξύ τους πολύ διαλυτοί και συνεπώς αναμίξιμοι. Όσο απομακρυσμένοι είναι τόσο πιο πολύ αναμιγνύονται και παραμένουν σε διαφορετικές στιβάδες. Για παράδειγμα το εξάνιο και το βενζόλιο που είναι, σύμφωνα με την πολικότητά τους, γειτονικοί στην κατάταξη διαλύτες διαλύονται σε μεγάλο βαθμό μεταξύ τους. Αντίθετα το νερό με το εξάνιο, που όπως βλέπουμε από τον πίνακα, έχουν μεγάλη διαφορά πολικότητας δεν αναμιγνύονται σχηματίζοντας διαφορετικές φάσεις.

ΔΙΑΛΥΤΗΣ	σ.ζ. (°C)	Πυκνότητα (g/cm ³)	Διηλεκτρική Σταθερά (20°C)	Ευφλεκτ ό-τητα	Πολι- κότητα
κ-εξανιο	68,7	0,66	1,9	ΠΕ	↓
Πετρελαϊκός αιθέρας	30 -60			ΠΕ	
Τετραχλωράνθρακας	76,8	1,59	2,2	A	
Βενζόλιο	80,1		2,3	ΠΕ	
Τολουόλιο	110,6	0,86	2,4	ΠΕ	
Διαιθυλικός αιθέρας	34,4		4,3	ΠΕ	
Χλωροφόρμιο	61,2		4,8	A	
Οξικός αιθυλεστέρας	77,2	0,90	6,0	E	
Διχλωρομεθάνιο	40,0	1,33	9,1	A	
Ισοπροπανόλη	82,2	0,78	18,3	ΠΕ	
Ακετόνη	56,1	0,79	20,7	ΠΕ	
Αιθανόλη	78,2	0,79	24,3	E	
Μεθανόλη	64,6		32,6	E	
Ακετονιτρίλιο	81,6	0,78	37,5	E	
Ύδωρ	100	1,00	78,5		

2. 3. Εκλογή του διαλύτη

Η εκλογή ενός διαλύτη για μια δεδομένη χρήση εξαρτάται καταρχήν από τη ίδια τη χρήση (π.χ. επιλογή διαλύτη σαν εκχυλιστικό μέσο, επιλογή διαλύτη για την ανακρυστάλλωση, κ.α.) και από τη φύση των ουσιών που θα διαλύσει. Ακόμη ένας διαλύτης πέρα από τη διαλυτική δράση που πρέπει να έχει, θα πρέπει να είναι αδρανής και να μην αντιδρά με τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια ή με τα προϊόντα. Άλλοι σημαντικοί παράγοντες στην επιλογή ενός διαλυτικού μέσου είναι, η πτητικότητα του (όσο μικρότερο σ.ζ. έχει τόσο πιο εύκολα θα απομακρύνεται και θα παραλαμβάνεται η διαλυμένη ουσία), το κόστος του αλλά και η επικινδυνότητα που παρουσιάζει η χρήση του (όσον αφορά την ευφλεκτότητα αλλά και την τοξικότητά του).

Από τους πιο κοινούς διαλύτες είναι **η ακετόνη** η οποία έχει πολλαπλές χρήσεις. Η ακετόνη χρησιμοποιείται επίσης στο εργαστήριο για τον καθαρισμό και το πλύσιμο των γυάλινων συσκευών καθώς, πέρα από την απομάκρυνση των οργανικών ουσιών, απομακρύνει και τα σταγονίδια του νερού που απομένουν στις φιάλες, απομακρύνοντας έτσι και τα άλατα που είναι διαλυμένα στο νερό.

Οι οργανικοί διαλύτες διατίθενται στο εμπόριο σε διάφορους βαθμούς καθαρότητας. Η καθαρότητα εκφράζεται σε επί τοις εκατό περιεκτικότητα σε καθαρό διαλύτη. Οι διαλύτες γενικά χαρακτηρίζονται ως:

- 1. For synthesis: για συνθετικούς σκοπούς**
- 2. Pro analysis ή Analytical grade: αναλυτικώς καθαροί, συνοδεύονται από πιστοποιητικό καθαρότητας**
- 3. Chemical pure ή Extra pure: χημικώς καθαροί χωρίς πιστοποιητικό καθαρότητας**
- 4. For spectroscopy: υψηλής καθαρότητας για φασματοσκοπία**
- 5. For chromatography: υψηλής καθαρότητας για χρωματογραφία**
- 6. Pharmacopoeia: υψηλής καθαρότητας για φαρμακευτικούς σκοπούς**

Οι διαλύτες δεν αρκεί να είναι καθαροί αλλά να διατηρούνται και καθαροί. Υπάρχει ο κίνδυνος να προσροφήσουν υγρασία ή ατμούς άλλων διαλυτών ή να οξειδωθούν αν δεν ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα. Ο διαλύτης ο οποίος είναι απηλλαγμένος από υγρασία και άλλες πιθανές προσμίξεις ονομάζεται "απόλυτος διαλύτης".

2. 4. Το ύδωρ ως διαλύτης

Το ύδωρ είναι ο κατ' εξοχήν διαλύτης των ανόργανων ενώσεων και την ιδιότητά του αυτή την οφείλει στην μεγάλη τιμή της διπολικής του ροπής (1,81 D) αλλά και στην υψηλή τιμή της διηλεκτρικής του σταθεράς.

Οι ουσίες που είναι διαλυμένες στο πόσιμο νερό είναι κυρίως τα όξινα ανθρακικά άλατα και λιγότερο τα χλωριούχα ή θειϊκά άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου, διοξείδιο του άνθρακα, οξυγόνο κ.α.

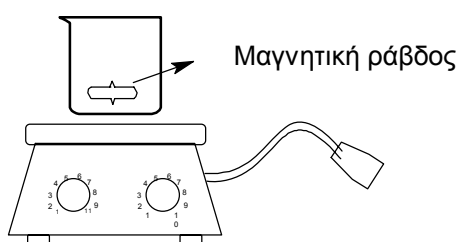
Το ύδωρ που χρησιμοποιείται στην Πειραματική Οργανική Χημεία πρέπει να είναι απεσταγμένο ή τουλάχιστο απιονισμένο δηλ. να είναι απαλλαγμένο από οποιαδήποτε πρόσμιξη. Ο καθαρισμός του πόσιμου ύδατος γίνεται με τη βοήθεια ιονανταλλακτικών ρητινών (**απιονισμένο ύδωρ**) και την απόσταξη (**απεσταγμένο ύδωρ**).

3. ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

3. 1. Ανάδευση

Η ανάδευση είναι απαραίτητη στις περισσότερες χημικές αντιδράσεις. Στις αντιδράσεις που γίνονται σε δύο ετερογενείς φάσεις απαιτείται πολύ καλή ανάμιξη ώστε να μπορούν να πλησιάσουν τα μόρια που θέλουμε να αντιδράσουν. Η ανάδευση όμως χρειάζεται και στις ομογενείς αντιδράσεις, γιατί έτσι αποφεύγουμε τη δημιουργία περιοχών με διαφορετική συγκέντρωση ή θερμοκρασία. Η ανάδευση διευκολύνει επίσης τη θέρμανση ή την ψύξη των μιγμάτων αντιδράσεως. Η ανάδευση επιτυγχάνεται είτε με μηχανικό είτε με μαγνητικό τρόπο.

Για συστήματα με μικρό ιξώδες ο σύγχρονος τρόπος ανάδευσης είναι η μαγνητική ανάδευση . Η ανάδευση γίνεται από μια μαγνητική ράβδο (1-5 cm) που περιβάλλεται από πολυαιθυλένιο ή Teflon. Η ράβδος αυτή περιστρέφεται μέσα στη φιάλη αντιδράσεως με τη βοήθεια ενός περιστρεφόμενου μαγνήτη, που βρίσκεται κάτω από τη φιάλη. Η ταχύτητα περιστροφής ρυθμίζεται κατάλληλα με ειδικό διακόπτη.



Μαγνητικός Αναδευτήρας

Η μαγνητική ανάδευση έχει πολλά πλεονεκτήματα γιατί γίνεται με την ίδια ευκολία σε ανοικτά ή κλειστά δοχεία και κυρίως γιατί γίνεται σε μικρά δοχεία αντιδράσεως όπου η ανάδευση με τα κλασσικά συστήματα είναι προβληματική.

3. 2. Θέρμανση

Πολλές φορές είναι απαραίτητο μια χημική αντίδραση να γίνει σε θερμοκρασία υψηλότερη της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος και επομένως τα αντιδρώντα πρέπει να θερμανθούν. Η θέρμανση στο χημικό εργαστήριο μπορεί να γίνει με φλόγα, υδρόλουτρο, ηλεκτρικό θερμαντικό μανδύα ή ηλεκτρική πλάκα. Για την επιλογή της πηγής πρέπει να λαμβάνονται υπόψη εκτός από την επιθυμητή

Θερμοκρασία και την ταχύτητα της θέρμανσης, οι κανόνες ασφαλείας σε κάθε περίπτωση.

Η πιο συνηθισμένη θερμαντική πηγή είναι ο **λύχνος (Bunsen)** (Σχήμα 1α). Ανάλογα με την ποσότητα του οξυγόνου που παίρνει μέρος στην καύση του φωταερίου έχουμε τη θερμαντική (άχρωμη) ή τη λιγότερο θερμαντική (φωτιστική) φλόγα. Όταν η θέρμανση γίνεται με φλόγα λύχνου τα δοχεία θερμαίνονται πάνω σε πλέγμα αμιάντου που στηρίζεται σε μεταλλικό τρίποδα. Ο τρόπος αυτός θέρμανσης μπορεί να οδηγήσει τοπικά σε υπερθέρμανση και γενικά είναι δύσκολο να διατηρηθούν οι θερμοκρασίες σταθερές. Εκτός αυτού, οι κανόνες ασφαλείας απαγορεύουν την απευθείας θέρμανση εύφλεκτων υγρών σε ανοικτή φλόγα.

Τα μειονεκτήματα αυτά μπορούν να αποφευχθούν με τη χρήση **θερμαντικών λουτρών** (υδατόλουτρα, αερόλουτρα, αμμόλουτρα, ελαιόλουτρα κ.α.) Ως μέσο μεταφοράς θερμότητας στην περίπτωση αυτή μπορούν να χρησιμοποιηθούν: το νερό, οργανικά υγρά, τήγματα αλάτων, μέταλλα κλπ. Απλή περίπτωση αερόλουτρου έχουμε όταν μεταξύ φλόγας και συσκευής παρεμβάλλεται πλέγμα αμιάντου.

Για θέρμανση μέχρι 100°C βρίσκουν γενική εφαρμογή τα υδρόλουτρα. Στο υδρόλουτρο θερμαίνουμε νερό σε ένα δοχείο και αυτό θερμαίνει υγρά χαμηλού σ.ζ. (π.χ. αιθανόλη, αιθέρα). Πολλές φορές θερμαίνουμε το δοχείο μέχρι να βράσει το νερό που περιέχει, ώστε να έχουμε σταθερή θερμοκρασία 100°C. Σε περιπτώσεις που η θέρμανση γίνεται σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία και διαρκεί πολλές ώρες,

χρησιμοποιούμε άλλα θερμαντικά λουτρά (αμμόλουτρο, ελαιόλουτρο), τα οποία παρουσιάζουν μεγάλη θερμοχωρητικότητα και διατηρούν τη θερμοκρασία σταθερή. Η θέρμανση με ελαιόλουτρο γίνεται στον απαγωγό.

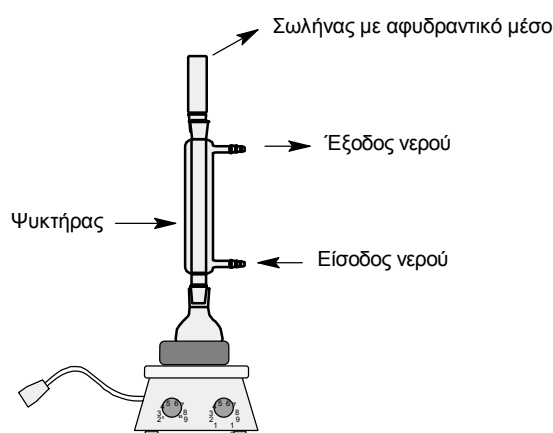
Στα θερμαντικά λουτρά η θερμοκρασία ελέγχεται ηλεκτρονικά ή με θερμόμετρα επαφής, τα οποία ρυθμίζονται στην επιθυμητή θερμοκρασία και ανάλογα ελέγχουν το ηλεκτρικό κύκλωμα θέρμανσης, ώστε η θερμοκρασία να διατηρείται σταθερή, στην καθορισμένη θερμοκρασία με μεγάλη ακρίβεια ($\pm 1^\circ\text{C}$).

Η χρησιμοποίηση των **λυχνιών υπερύθρου** για θέρμανση αυξάνει καθημερινά. Σημαντική είναι η βοήθειά τους στην τήξη ουσιών με χαμηλό σημείο τήξεως και κυρίως στην απόσταξη ουσιών που στερεοποιούνται μέσα στον ψυκτήρα.

3. 3. Θέρμανση με κάθετο ψυκτήρα επαναροής (reflux).

Όταν σε μια αντίδραση η θερμοκρασία είναι απαραίτητο να διατηρείται σταθερή και για μεγάλο χρονικό διάστημα, η θέρμανση μπορεί να γίνει με κάθετο ψυκτήρα επαναροής. Στο κάτωθι σχήμα δίνεται μια συσκευή reflux, η οποία

αποτελείται από τον ψυκτήρα και τον υποδοχέα τοποθετημένο σε θερμαινόμενη ηλεκτρικό πλάκα η οποία στην περίπτωση αυτή έχει τον ρόλο του ατμόλουτρου.



Ο ψυκτήρας προσαρμόζεται σε εσφυρισμένη γυάλινη σφαιρική φιάλη. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης οι ατμοί του διαλύτη ψύχονται στα τοιχώματα του κάθετου ψυκτήρα και επαναποστάζουν στη φιάλη. Έτσι επιτυγχάνεται η διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας (θερμοκρασία ζέσης του διαλύτη) και σταθερής συγκέντρωσης του διαλύματος.

Ορισμένες φορές είναι απαραίτητο στο επάνω μέρος του ψυκτήρα να τοποθετείται ειδικός γυάλινος σωλήνας με αφυδραντικό μέσο (CaCl_2), για τον αποκλεισμό της ατμοσφαιρικής υγρασίας, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε υδρολυτικές διασπάσεις των αντιδρώντων ή των προϊόντων της αντίδρασης. Για τον ομαλό βρασμό του διαλύματος είναι απαραίτητη η προσθήκη πέτρας βρασμού ή μικρού κομματιού πορσελάνης.

3. 4. Ψύξη

Η ψύξη εφαρμόζεται στο Εργαστήριο σε μια μεγάλη ποικιλία εργασιών ή αντιδράσεων, όπως ψύξη του αιθέρα κατά την απόσταξη για την απομάκρυνσή του, ψύξη κατά τη διαζώτωση ή τη διαβίβαση αερίων και ψύξη για την κρυστάλλωση στερεών που είναι πολύ ευδιάλυτα στη συνηθισμένη θερμοκρασία. Η επιλογή του ψυκτικού μέσου εξαρτάται από τη θερμοκρασία ψύξης που απαιτείται και την ποσότητα θερμότητας που παράγεται κατά την αντίδραση και πρέπει να απομακρυνθεί. **Το νερό**, λόγω της μεγάλης θερμοχωρητικότητας και του μικρού κόστους του, είναι ένα καλό ψυκτικό μέσο ευρείας χρήσης.

Για να είναι δραστική η ψύξη θα πρέπει η ψυκτική επιφάνεια να είναι όσο το δυνατό μεγαλύτερη. Για αυτό όταν χρησιμοποιούμε ως ψυκτικό τον πάγο, φροντίζουμε να είναι καλά τριμμένος σε μικρά κομμάτια ή προσθέτουμε μικρή

ποσότητα νερού σε αυτόν. Η ψυκτική ικανότητα του πάγου αυξάνει επίσης με τη διάλυση ορισμένων αλάτων. Έτσι ένα μίγμα που αποτελείται από ένα μέρος χλωριούχου νατρίου με τρία μέρη τρίμματα πάγου, καλά ανακατεμένα, μπορεί να κατεβάσει τη θερμοκρασία μέχρι τους -20°C . Με ανάμειξη στερεού διοξειδίου του άνθρακα (ξηρός πάγος) με οργανικούς διαλύτες, όπως μεθανόλη, ακετόνη κλπ. επιτυγχάνονται θερμοκρασίες μέχρι -78°C . Συνήθως χρησιμοποιείται περίσσεια στερεού διοξειδίου του άνθρακα έτσι ώστε να επιμηκύνεται η διάρκεια δράσης του ψυκτικού μέσου (λουτρού), δεδομένου ότι τα λουτρά αυτά δεν έχουν μεγάλη θερμοχωρητικότητα.

Με τους **κρυοστάτες**, συσκευές ανάλογες με τους θερμοστάτες, μπορούμε να επιτύχουμε εύκολα και με μεγάλη ακρίβεια χαμηλές θερμοκρασίες σε διάφορες περιοχές (από $+5^{\circ}\text{C}$ μέχρι -70°C).

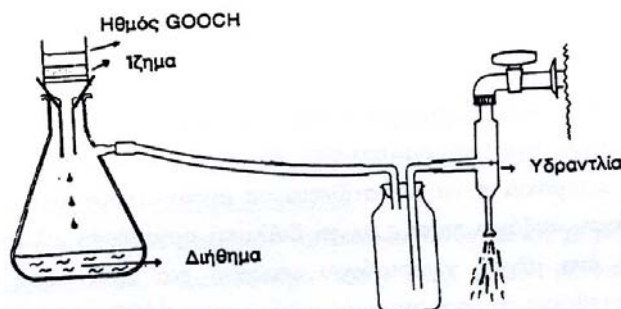
Για ακόμη μικρότερες θερμοκρασίες (μέχρι -196°C) χρησιμοποιείται το υγρό άζωτο, μέσα σε κατάλληλα δοχεία (Dewar). Οργανικοί διαλύτες μπορούν να ψυχθούν με υγρό άζωτο μέχρι του σημείου πήξης τους δίνοντας έτσι λουτρά μεγάλης ψυκτικής ικανότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Τέλος η διατήρηση ουσιών σε χαμηλές θερμοκρασίες και για μεγάλο χρονικό διάστημα γίνεται σε καταψύκτες. Η διατήρηση των ουσιών σε αυτούς πρέπει να γίνεται σε πωματισμένα δοχεία για την αποφυγή αλλοιώσεων λόγω υδρόλυσης.

3. 5. Δημιουργία κενού

Μερικές διεργασίες στο Εργαστήριο, όπως η απόσταξη, η εξάχνωση, η ξήρανση, η διήθηση κλπ. συντελούνται συχνά σε συνθήκες ελαττωμένης πίεσης. Στο εργαστήριο οι συνθήκες κενού μπορούν να δημιουργηθούν με τη βοήθεια υδραντλίας (στην περιοχή $760-1$ Torr) και περιστροφικής αντλίας είτε αντλίας λαδιού (στην περιοχή $>10^{-3}$ Torr) είτε διαφραγματικής.

Το μέγιστο κενό που μπορεί να παραχθεί από υδραντλία προσδιορίζεται από την τάση ατμών του νερού και είναι, ανάλογα με τη θερμοκρασία του νερού, της τάξης $8-15$ Torr. Χαρακτηριστικό μειονέκτημα της υδραντλίας είναι η σχετικά υψηλή κατανάλωση νερού.



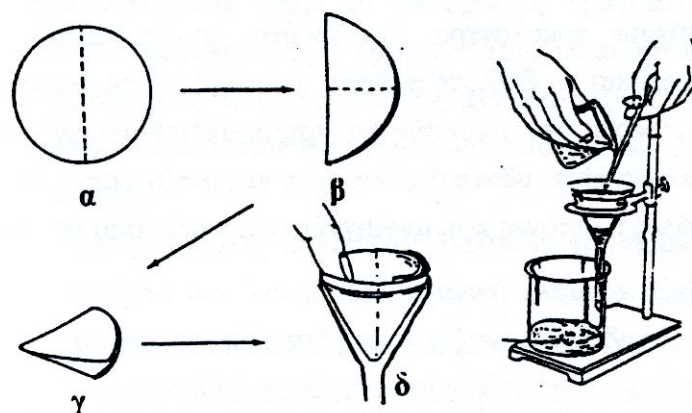
Διήθηση με δημιουργία κενού με υδραντλία

Με απλή περιστροφική αντλία επιτυγχάνεται κενό της τάξης 0.1-0.05 Torr, εφόσον το λάδι της αντλίας είναι ακόμη καθαρό. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της όμως πτητικές ουσίες μπορούν να εισέλθουν στο χώρο της αντλίας, να διαλυθούν στο λάδι και να ελαττώσουν την πίεση των ατμών του, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται βαθμιαία η απόδοση της αντλίας. Το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπισθεί εν μέρει με την τοποθέτηση, μεταξύ συσκευής και αντλίας, παγίδας, όπου με ψύξη (υγρό άζωτο) κατακρατούνται στο μεγαλύτερο ποσοστό τους, οι ατμοί των πτητικών ουσιών, ή με τη χρήση διαφραγματικών αντλιών που έχουν ανθεκτικά στους διαλύτες μέρη (π.χ. από teflon).

3. 6. Διήθηση

Με τη διήθηση διαχωρίζουμε ένα στερεό από ένα υγρό χρησιμοποιώντας ένα ηθμό. Ο ηθμός συνήθως είναι διηθητικό χαρτί (δηλαδή χαρτί που δεν έχει υποβληθεί στην τελική επεξεργασία κολλαρίσματος) σε κατάλληλο σχήμα. Μιλούμε λοιπόν για κωνικούς, πτυχωτούς και κυκλικούς ηθμούς. Η διήθηση διακρίνεται σε απλή διήθηση και διήθηση υπό κενό.

Απλή διήθηση. Χρησιμοποιούμε ένα γυάλινο χωνί και ένα χάρτινο ηθμό κατάλληλα διπλωμένο. Ο ηθμός είναι πορώδες διηθητικό χαρτί και κατασκευάζεται αφού κόψουμε το διηθητικό χαρτί κυκλικά με διάμετρο τουλάχιστον διπλάσια της διαμέτρου του χωνιού. Το διπλώνουμε δύο φορές κάθετα και του δίνουμε το σχήμα του κώνου. Τα άκρα του ηθμού θα πρέπει να ξεπεράσουν κατά 0.5-1cm την κορυφή του χωνιού.

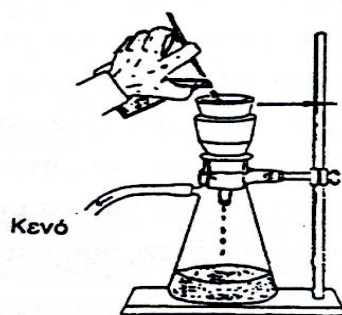


Τρόπος χρήσης κανονικού ηθμού και απλή Διήθηση

Πρώτα βρέχουμε τον ηθμό με το διαλυτικό μέσο και μετά ρίχνουμε το προς διήθηση υγρό χαμηλά στο χωνί. Για να κερδίσουμε χρόνο γεμίζουμε συνέχεια τον ηθμό ώστε να χρησιμοποιείται η μέγιστη δυνατή επιφάνεια. Η διήθηση γίνεται καλύτερα αν ρίξουμε πρώτα το υπερκείμενο υγρό και μετά το ίζημα. Αποφεύγεται έτσι η έμφραξη των πόρων του ηθμού.

Στην περίπτωση που η διήθηση χρησιμεύει για την απομάκρυνση ενός ανεπιθύμητου στερεού και διηθούνται μεγάλες ποσότητες υγρού προτείνεται η χρήση των πτυχωτών ηθμών για να αυξάνει η επιφάνεια και συνεπώς και η ταχύτητα διήθησης.

Διήθηση με κενό (ή με ελαττωμένη πίεση). Η μέθοδος αυτή είναι πολύ γρήγορη και η όλη συσκευή πολύ απλή. Αποτελείται από ένα χωνί Buchner, ένα διάτρητο σώμα καουτσούκ για να περνά ο λαιμός του χωνιού και μια γυάλινη κωνική φιάλη (φιάλη διηθήσεως κενού) με χονδρά τοιχώματα και πλάγια έξοδο που τη συνδέει με το κενό, το οποίο συνήθως δημιουργείται από μια υδραντλία. Μεταξύ της φιάλης διηθήσεως κενού και της αντλίας κενού παρεμβάλλεται μια φιάλη ασφαλείας (παγίδα), που εμποδίζει την αναρρόφηση νερού από την αντλία στο διήθημα.



Διήθηση υπό κενό.

Στον επίπεδο διάτρητο πυθμένα του χωνιού Buchner τοποθετείται κυκλικός χάρτινος ηθμός που τον καλύπτει ακριβώς. Μερικές φορές χρησιμοποιείται διπλός ηθμός. Όταν οι κρύσταλλοι είναι κανονικού μεγέθους χρησιμοποιείται κανονικό πορώδες διηθητικό χαρτί, εάν είναι όμως μικρότεροι χρησιμοποιείται ειδικό χαρτί.

Η φιάλη διήθησης συνδέεται με την υδραντλία αφού πρώτα έχει αποκατασταθεί κανονική ροή του νερού στη βρύση. Πριν αρχίσει η διήθηση ρίχνουμε λίγο καθαρό διαλύτη σε όλη την επιφάνεια του ηθμού, ώστε να κολλήσει καλά στον πυθμένα και να αποφευχθεί πιθανή διαφυγή του στερεού στο διήθημα. Ακολουθεί η διήθηση. Συχνά, μερικοί από τους κρυστάλλους παραμένουν στο αρχικό ποτήρι, οπότε χρησιμοποιώντας μέρος του διηθήματος σαν υγρό εκπλύσεως, όσες φορές χρειαστεί τους μεταφέρουμε στον ηθμό. Αφήνουμε το κενό να λειτουργεί και μετά τη διήθηση, ώστε να απομακρυνθεί όσο το δυνατό μεγαλύτερη ποσότητα του διαλύτη από τον ηθμό και τους κρυστάλλους. Η ταχύτητα διήθησης δεν είναι απαραίτητα ανάλογη της ροής της βρύσης, γιατί μερικές φορές το έντονο κενό προκαλεί φράξιμο των πόρων με λεπτούς κρυστάλλους με αποτέλεσμα πολύ αργή διήθηση.

3. 7. Φυγοκέντρωση

Η φυγοκέντρωση είναι μέθοδος διαχωρισμού μικρής ποσότητας στερεού από υγρό. Μπορούμε ακόμα να διαχωρίσουμε δύο υγρά τα οποία δεν αναμιγνύονται μεταξύ τους, απομακρύνοντας τελικά την πάνω στιβάδα με ένα σιφώνιο μετά από φυγοκέντρωση. Η φυγοκέντρωση είναι μια χρήσιμη και εύκολη μέθοδος για τον διαχωρισμό και την ανάλυση κυττάρων, οργανιδίων και βιολογικών μακρομορίων.

Για την πραγματοποίηση της φυγοκέντρωσης, τοποθετούμε το διάλυμα ή το προς φυγοκέντρωση υλικό σε σωλήνα φυγοκέντρου και σε ένα δεύτερο σωλήνα φυγοκέντρου τοποθετούμε ίση (σε βάρος) ποσότητα νερού, ώστε να υπάρχει

ισορροπία στη φυγοκέντρωση. Οι δύο σωλήνες τοποθετούνται αντιδιαμετρικά στη φυγόκεντρο, δηλ σε σε θέσεις συμμετρικές. Οι απλές φυγοκεντρικές μηχανές αναπτύσσουν ταχύτητα μέχρι 10.000 στροφές/min.

Μετά τη φυγοκέντρωση απομακρύνουμε την υγρή φάση με ένα σιφώνιο, προσθέτουμε μικρή ποσότητα καθαρού διαλύτη, για την πλύση των κρυστάλλων και ξαναφυγοκεντρούμε. Στη συνέχεια αποσύρουμε με σιφώνιο το υπερκείμενο υγρό και με τη βοήθεια μιας λεπτής λωρίδας διηθητικού χαρτιού παίρνουμε και τα τελευταία ίχνη υγρού από τους κρυστάλλους. Τελικά ξηραίνουμε την ουσία σε ξηραντήρα κενού ή την ανακρυσταλλώνουμε.

3. 8. Έκπλυση

Μετά από τη διήθηση και εφόσον το προϊόν της αντίδρασης είναι το στερεό, ακολουθεί η έκπλυσή του για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων προσμείξεων. Ο διαλύτης έκπλυσης επιλέγεται με βάση τα παρακάτω κριτήρια:

- **η διαλυτότητα του προϊόντος σε αυτόν πρέπει να είναι μικρή ενώ των προσμείξεων μεγάλη.** Οι ενδεχόμενες απώλειες λόγω διάλυσης του προϊόντος μπορούν να ελαττωθούν χρησιμοποιώντας υγρό πλύσης το οποίο έχει προηγουμένως ψυχθεί.
- **να μην αντιδρά με την ουσία.** Πολλές φορές ακολουθεί μια δεύτερη πλύση με οργανικό διαλύτη χαμηλού σ.ζ., π.χ. αλκοόλη, αιθέρας, ακετόνη κλπ. που έχει ως σκοπό την απομάκρυνση του μητρικού διαλύτη ή του διαλύτη πλύσης. Η διαδικασία αυτή είναι σκόπιμη επειδή διαλύτες με χαμηλό σ.ζ. μπορούν κατά την ξήρανση να διαφύγουν ευκολότερα. Ο διαλύτης αυτός πρέπει να αναμειγνύεται καλά με το μητρικό διάλυμα και το διαλύτη πλύσης. Έτσι οργανικοί διαλύτες όπως βενζόλιο, τετραχλωράνθρακας ή αιθέρας δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πλύση στερεών που το μητρικό τους διάλυμα είναι υδατικό αλλά ούτε και αντίστροφα. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιούνται αλκοόλες ή κετόνες που αναμειγνύονται καλά τόσο με τους οργανικούς διαλύτες όσο και με το ύδωρ.

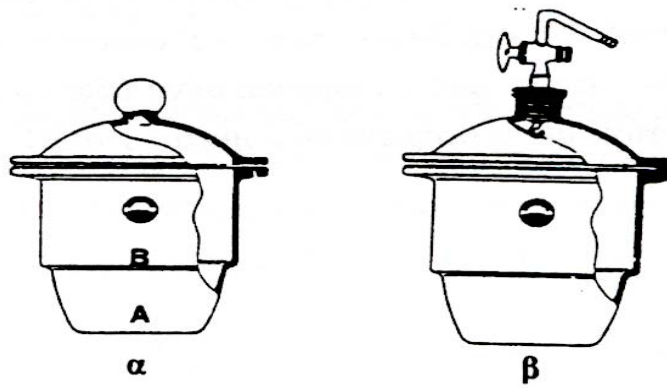
3. 9. Ξήρανση

Η ξήρανση, είναι σχεδόν πάντα αναγκαία σε κάποιο στάδιο των χημικών διεργασιών (ξήρανση των αντιδρώντων, των χρησιμοποιούμενων διαλυτικών, των προϊόντων). Με τον όρο ξήρανση εννοούμε την απομάκρυνση μικροποσοτήτων

ύδατος από υγρές οργανικές ουσίες και από διαλύματα σε οργανικούς διαλύτες με τη χρήση ξηραντικών μέσων. Τα ξηραντικά είναι συνήθως ανόργανα άλατα που συγκρατούν το νερό σαν κρυσταλλικό ύδωρ. Η ξήρανση γίνεται με προσθήκη μικρής ποσότητας ξηραντικού στο διάλυμα ή στην ουσία που θέλουμε να ξηράνουμε, ανακίνηση της φιάλης και παραμονή για 2-12 ώρες. Μετά την ξήρανση το ξηραντικό απομακρύνεται με διήθηση.

Ανάλογα με τη φύση των προς ξήρανση ουσιών χρησιμοποιείται το κατάλληλο ξηραντικό. Ένα καλό ξηραντικό πρέπει να μην αντιδρά με την ουσία που θα ξηράνει, να ξηραίνει γρήγορα και σχεδόν ποσοτικά, να μην διαλύεται πολύ στο νερό, να μην έχει καταλυτική επίδραση (δηλαδή να μην προκαλεί πολυμερισμό, συμπύκνωση ή αυτοξειδωση) και τέλος να μην είναι ακριβό. Τα ξηραντικά χαρακτηρίζονται από την χωρητικότητα τους σε νερό, από την ταχύτητα κατακρατήσεως του νερού, αλλά και από την ένταση ξήρανσης. Τα σπουδαιότερα ξηραντικά που χρησιμοποιούνται είναι το άνυδρο CaCl_2 , και το άνυδρο Na_2SO_4 . Το CaCl_2 χαρακτηρίζεται από μέτρια χωρητικότητα νερού, ένταση ξήρανσης και ταχύτητα κατακράτησης. Δεν χρησιμοποιείται για ξήρανση οξέων (ή οξινων υγρών), αλκοολών, φαινολών, αμινών, αμινοξέων, αμιδίων, κετονών και εστέρων. Το Na_2SO_4 : έχει μεγάλη χωρητικότητα νερού αλλά μικρή ένταση ξήρανσης. Χρησιμοποιείται για την προκαταρτική ξήρανση όλων των σωμάτων. Άλλα συνήθη ξηραντικά είναι το CaSO_4 ·, το οποίο έχει μικρή χωρητικότητα νερού αλλά μεγάλη ένταση ξήρανσης γι' αυτό καλό είναι να χρησιμοποιείται ως δεύτερο ξηραντικό και το MgSO_4 , το οποίο έχει μεγάλη χωρητικότητα νερού, μεγάλη ένταση ξήρανσης και μεγάλη ταχύτητα κατακράτησης. Είναι ουδέτερο και χρησιμοποιείται με τις περισσότερες οργανικές ενώσεις.

Όταν θέλουμε να απομακρύνουμε τα τελευταία ίχνη ύδατος ή θέλουμε να αποθηκεύσουμε τις ουσίες μας σε χώρο ξηρό, τότε τις τοποθετούμε σε **Ξηραντήρες** (dessicator). Οι ξηραντήρες είναι απλές γυάλινες συσκευές, σαν πλατιά καλυμμένα δοχεία, που περιέχουν στο κάτω μέρος τους υγροσκοπικές ουσίες, όπως άνυδρο CaCl_2 ή άνυδρο Na_2SO_4 ή SiO_2 (silica gel) ή και P_2O_5 και φέρουν πορσελάνινη βάση στην οποία τοποθετούνται τα προς ξήρανση δείγματα.



Είδη ξηραντήρων

α) απλός και β) κενού

ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ
ΤΗΣ ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑΣ ΜΙΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ

1. ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	53
1. 1. Σημείο τήξεως (σ.τ.)	
1. 2. Σημείο ζέσεως (σ.ζ.)	
1. 3. Πυκνότητα - Δείκτης Διάθλασης	
1. 4. Στροφική ικανότητα.	
2. ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ή ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	59
2. 1. Γενικά.	
2. 2. Ανίχνευση C και H.	
2. 3. Ανίχνευση αζώτου και αλογόνων και θείου.	
2. 4. Προσδιορισμός άνθρακα και υδρογόνου	
2. 5. Προσδιορισμός αζώτου (Μέθοδος <i>Kjendahl</i>)	
3. ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	64

Η καθαρότητα των ουσιών που χρησιμοποιούνται στις χημικές αντιδράσεις καθώς και των προϊόντων που λαμβάνονται από μια αντίδραση είναι σημαντική για την ακριβή μελέτη της πορείας της αντίδρασης αυτής. Ιδιαίτερα στις συνθέσεις - παρασκευές διάφορων ουσιών συνήθως μαζί με τα κύρια προϊόντα παράγονται και παραπροϊόντα. Ο έλεγχος της καθαρότητας και η ταυτοποίηση των χημικών ουσιών είναι από τα πλέον απαραίτητα στοιχεία που θα μας δώσουν τις κατάλληλες πληροφορίες για την πορεία μιας αντίδρασης και για την επιτυχή έκβασή της ή όχι και την βελτίωσή της εκτέλεσης της.

Ακόμη ο έλεγχος της καθαρότητας και η επικείμενη ταυτοποίηση των χημικών ουσιών είναι απαραίτητα στάδια για την παρακολούθηση των αποτελεσμάτων άλλων χημικών διεργασιών εκτός της σύνθεσης, όπως διαδικασιών ή διεργασιών απομόνωσης, παραλαβής αλλά και ανάκτησης διάφορων ουσιών, όπως για παράδειγμα στην εκχύλιση.

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι ελέγχου καθαρότητας και ταυτοποίησης χημικών ουσιών, οι οποίες μπορούν να διακριθούν σε κατηγορίες όπως

- α) οι φασματοσκοπικές μέθοδοι,
- β) οι χρωματογραφικές
- γ) οι μακροσκοπικές φυσικές και
- δ) οι χημικές μέθοδοι.

Για την πλήρη ταυτοποίηση μιας ουσίας ή την πιστοποίηση της καθαρότητάς της δεν επαρκεί μία ή δύο μέθοδοι αλλά απαιτείται η παράλληλη εφαρμογή περισσότερων και διαφορετικών μεθόδων, ώστε τα αποτελέσματά τους να αλληλοσυμπληρώνονται και το τελικό αποτέλεσμα να επιβεβαιώνεται όσο γίνεται πιο πειστικά.

1. ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Όπως γνωρίζουμε, κάθε σώμα οποιασδήποτε φυσικής κατάστασης, χαρακτηρίζεται στην καθαρή του κατάσταση από ορισμένες φυσικές σταθερές, οι οποίες είναι τελείως καθορισμένες για ένα και το αυτό σώμα, κάτω από τις ίδιες συνθήκες πίεσεως και θερμοκρασίας.

Για την ταυτοποίηση και την πιστοποίηση της καθαρότητας μιας ουσίας χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερη έκταση οι εξής φυσικές σταθερές:

- α) **Σημείο τήξεως** (προκειμένου συνήθως για στερεά)
- β) **Σημείο ζέσεως** (προκειμένου συνήθως για υγρά)
- γ) **Δείκτης διαθλάσεως** (προκειμένου συνήθως για υγρά)
- δ) **Πυκνότητα** (προκειμένου συνήθως για υγρά)
- ε) **Στροφική ικανότητα** (προκειμένου για στερεές και υγρές ουσίες που απαντούν σε οπτικά στερεοϊσομερείς μορφές).

*Οι διάφορες φυσικές σταθερές των χημικών ενώσεων αναφέρονται στην βιβλιογραφία. Συνήθως τις φυσικές σταθερές των χημικών ενώσεων, αλλά και άλλες χρήσιμες πληροφορίες, όπως για παράδειγμα η διαλυτότητα των ουσιών σε διάφορα διαλυτικά μέσα, μπορούμε να τις αναζητήσουμε στο **Handbook of Physics and Chemistry**, το οποίο βρίσκεται στις βιβλιοθήκες όλων των χημικών εργαστηρίων*

1. 1. Σημείο τήξεως (σ.τ.)

Το σ.τ. είναι συνήθως η πρώτη φυσική ιδιότητα που εξετάζεται για μία στερεά ουσία καθότι είναι μια χαρακτηριστική σταθερά των στερεών ενώσεων που μας επιτρέπει να ταυτοποιήσουμε μια καθαρή ουσία, αλλά και μας δίνει ένα μέτρο της καθαρότητάς της.

Ως σ.ζ. μιας ουσίας χαρακτηρίζεται η θερμοκρασία στην οποία, ένα στερεό σε κρυσταλλική κατάσταση, που βρίσκεται υπό ατμοσφαιρική πίεση, περνά από την στερεή στην υγρή φάση.

Για μια συγκεκριμένη καθαρή χημική ένωση η θερμοκρασία αυτή είναι πάντα η ίδια, ενώ όταν υπάρχει μια οποιαδήποτε πρόσμιξη, τότε το σ.τ. παρουσιάζεται χαμηλότερο από αυτή την σταθερή και χαρακτηριστική για την χημική ένωση θερμοκρασία. *Στην πραγματικότητα το σ.τ. μιας καθαρής ουσίας δεν δίνεται με μία τιμή θερμοκρασίας αλλά δίνεται σαν μία περιοχή θερμοκρασιών, αποδίδοντας τη θερμοκρασία που αρχίζει ο σχηματισμός της υγρής φάσης και τη θερμοκρασία που έχει ολοκληρωθεί η τήξη και η όλη ουσία βρίσκεται στην υγρή φάση.*

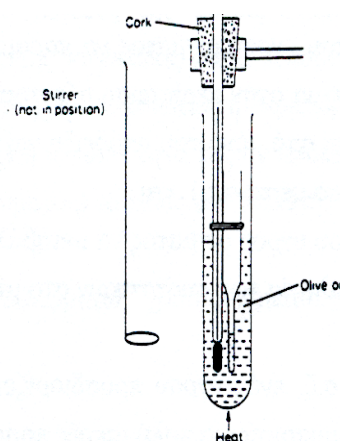
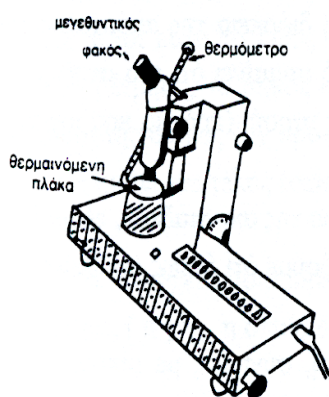
Θεωρούμε ότι μια ουσία είναι αρκετά καθαρή όταν το εύρος θερμοκρασιών, δηλαδή η αρχή και το τέλος της τήξης απέχουν μέχρι ≤ 2 °C. Μία ουσία δεν θεωρείται καθαρή 'αφ' ενός όταν παρουσιάζει σ.τ. χαμηλότερο από το αναμενόμενο και αφ' ετέρου όταν η διαφορά μεταξύ των θερμοκρασιών αρχής και τέλους της τήξεως είναι μεγαλύτερη από 3-10°C ή πολλές φορές και 20°C ανάλογα με το ποσοστό της προσμίξεως. Η διαφορά σε βαθμούς μεταξύ αρχικής και τελικής θερμοκρασίας τήξεως θεωρείται ως ένα κριτήριο καθαρότητας.

Για την ταυτοποίηση μιας χημικής ένωσης η τιμή του σ.τ. είναι ενδεικτική και όχι αποδεικτική, γιατί υπάρχουν πολλές χημικές ενώσεις που τήκονται στην ίδια θερμοκρασία. Για παράδειγμα το βενζοϊκό οξύ και ο ηλεκτρικός ανυδρίτης έχουν σημεία τήξεως 121°C και 120°C αντίστοιχα. Είναι λοιπόν εύκολο να προκύψει λάθος συμπέρασμα στην ταυτοποίηση μιας χημικής ένωσης, όταν γίνεται αναφορά μόνο στο σημείο τήξεως. Για να αποφευχθεί αυτό εφαρμόζουμε την **τεχνική του "μικτού σημείου τήξεως"** χρησιμοποιώντας για τη διερεύνηση της ταυτότητας μιας ουσίας την παρατήρηση ότι μίγμα δύο ενώσεων τήκεται πάντοτε σε θερμοκρασία χαμηλότερη από τα σημεία τήξεως των συστατικών

του. Αυτό συμβαίνει γιατί στην περίπτωση αυτή το ένα από τα δύο σώματα αποτελεί πρόσμιξη για το άλλο.

Έτσι στην προαναφερόμενη περίπτωση του βενζοϊκού οξέος και του ηλεκτρικού ανυδρίτη το σημείο τήξεως μίγματος των δύο αυτών ουσιών θα παρουσιάζει σ.τ. σαφώς μικρότερο των 120°C. Εφαρμόζοντας, λοιπόν, την τεχνική του μικτού σημείου τήξεως στην περίπτωση αυτή αναμιγνύουμε καθαρό δείγμα της άγνωστης ένωσης, η οποία πιστεύουμε ότι είναι το βενζοϊκό οξύ, με καθαρό πρότυπο δείγμα βενζοϊκού οξέος και μετρούμε το σ.τ. της άγνωστης ουσίας και το σ.τ. του μίγματος. Αν το σ.τ. είναι το ίδιο τότε οι δύο ενώσεις ταυτίζονται και πράγματι η άγνωστη ένωση είναι το βενζοϊκό οξύ. Αν το σ.τ. του μίγματος είναι χαμηλότερο από 120°C τότε πρόκειται για διαφορετικές ενώσεις και δοκιμάζουμε την τεχνική του μικτού σημείου τήξεως αναμιγνύοντας την άγνωστη ένωση με καθαρό πρότυπο δείγμα ηλεκτρικού ανυδρίτη.

Ο προσδιορισμός του σ.τ. στο εργαστήριο γίνεται με ειδικές ηλεκτρικές συσκευές όπως αυτή που παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα. Η ηλεκτρική συσκευή (αριστερά στο Σχήμα) διαθέτει συνήθως τρεις υποδοχές για την τοποθέτηση του δείγματος, λάμπα απλού ή πολωμένου φωτός, για το φωτισμό του δείγματος, μεγεθυντικό φακό για την παρακολούθηση των αλλαγών της φυσικής κατάστασης του δείγματος και ένα θερμόμετρο. Η προς εξέταση ουσία λειοτριβημένη τοποθετείται είτε μεταξύ δύο ειδικών στρογγυλών γυαλιών είτε μέσα σε τριχοειδείς σωλήνες και θερμαίνεται με ρυθμιζόμενη ηλεκτρική αντίσταση.



Συσκευές προσδιορισμού σημείου τήξης

Κατά την εκτέλεση του προσδιορισμού του σ.τ. η ταχύτητα ανόδου της θερμοκρασίας πρέπει να αργή και σταθερή (περίπου 1-2°C ανά λεπτό) και κάθε προσδιορισμός του σ.τ. πρέπει να γίνεται δύο φορές. Συνήθως εκτελείται ένας πρώτος πρόχειρος προσδιορισμός του σ.τ. ανεβάζοντας γρήγορα τη θερμοκρασία και

ακολουθεί ένας δεύτερος ακριβής, όπου η θερμοκρασία αυξάνεται γρήγορα μέχρι μια θερμοκρασία περίπου 20°C χαμηλότερης από το σ.τ. που προσδιορίστηκε πρόχειρα. Από το σημείο αυτό η θερμοκρασία ανεβαίνει αργά και σταθερά μέχρι του σημείου τήξεως.

Υπάρχει ακόμη ένας απλός τρόπος για τον προσδιορισμό του σ.τ. στο εργαστήριο και αυτόν τον τρόπο θα ακολουθήσουμε όταν χρειαστεί να προσδιορίσουμε το σημείο τήξεως κατά την εκτέλεση των εργαστηριακών πειραματικών ασκήσεων. Σύμφωνα με την απλή αυτή μέθοδο η άγνωστη ουσία τοποθετείται σε τριχοειδή σωλήνα, ο οποίος προσδένεται με λάστιχο σε ένα θερμόμετρο και βυθίζονται σε θερμόλουτρο. Το θερμόλουτρο είναι συνήθως καθαρή (ιατρική) παραφίνη (σ.ζ. 220°C) που περιέχεται σε μικρό ποτήρι βρασμού ή σε δοκιμαστικό σωλήνα, ενώ για την ομοιόμορφη θέρμανση του χρησιμοποιείται μηχανικός ή μαγνητικός αναδευτήρας.

1. 2. Σημείο ζέσεως (σ.ζ.)

Ως σημείο ζέσεως (σ.ζ.) μιας υγρής χημικής ένωσης χαρακτηρίζεται η θερμοκρασία στην οποία, υπό την ατμοσφαιρική πίεση, η χημική ένωση περνά από την υγρή στην αέρια φάση. Στη θερμοκρασία αυτή έχουμε εξίσωση της τάσης των ατμών της ένωσης με την ατμοσφαιρική πίεση.

Ένα καθαρό υγρό, το οποίο αποστάζει χωρίς να αποσυντίθεται, έχει ένα συγκεκριμένο και ακριβές σ.ζ., το οποίο παραμένει σταθερό, έως ότου όλο το υγρό περάσει στην αέρια φάση. Προκειμένου για ένα ακάθαρτο υγρό το σ.ζ. εξαρτάται πολύ από τη φύση των προσμίξεων. Εάν οι προσμίξεις είναι μη πτητικές ενώσεις τότε το υγρό έχει το κανονικό σ.ζ., το ίδιο όπως και το καθαρό υγρό, και οι στερεές προσμίξεις παραμένουν ως υπόλειμμα στο τέλος της απόσταξης αφού αποσταχθεί όλο το υγρό. Εάν όμως οι προσμίξεις είναι πτητικές ενώσεις τότε διακρίνουμε δύο περιπτώσεις:

- α) το σ.ζ. του υγρού μίγματος να παραμένει σταθερό κατά τη διάρκεια της απόσταξης όπως για παράδειγμα στην περίπτωση αζεοτροπικού μίγματος, οπότε αυτό σημαίνει ότι ένα σταθερό σ.ζ. δεν αποτελεί από μόνο του απόδειξη για την καθαρότητα ενός υγρού, (πράγμα που ισχύει για τα στερεά με το σ.τ.).
- β) το σ.ζ. του υγρού μίγματος να μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της αποστάξεως, εξαρτώμενο από την αναλογία των συστατικών στο μίγμα (πράγμα που είδαμε ότι όντως συμβαίνει στην απόσταξη).

Το σ.ζ. ενός υγρού προσδιορίζεται με απλή απόσταξη συνήθως με μικρομεθόδους, όπου χρησιμοποιούνται πολύ μικρές ποσότητες της άγνωστης ουσίας.

Αντίθετα προς το σ.τ., το σημείο ζέσεως, παρ' όλο που μένει σταθερό και συγκεκριμένο κατά το βρασμό εξαρτάται πολύ από τη βαρομετρική πίεση και συγκεκριμένα όταν η εξωτερική πίεση ελαττώνεται τότε ελαττώνεται και το σ.ζ.

1. 3. Πυκνότητα - Δείκτης Διάθλασης

Η **πυκνότητα** ($d=m/v$, $g\ cm^{-3}$) ενός υγρού, είναι χαρακτηριστική φυσική ιδιότητα για ταυτοποίηση του υγρού αυτού. Προσδιορίζεται με τη βοήθεια ειδικών οργάνων των πυκνομέτρων (densimeter).

Ο **δείκτης διάθλασης** (δ.δ.), είναι μία ακόμη φυσική ιδιότητα χαρακτηριστική για κάθε καθαρή ουσία (σε υγρή φάση). Λόγω της διαφορετικής ταχύτητας του φωτός στα διάφορα μέσα, μια δέσμη φωτός διαθλάται, όταν υποχρεώνεται να περάσει από τον αέρα στο δείγμα.

Ο δείκτης διάθλασης προσδιορίζεται με ειδικά όργανα, **τα διαθλασίμετρα** (refractometer). Συνήθως χρησιμοποιείται το διαθλασίμετρο τύπου Abbe, στο οποίο πολύ γρήγορα και εύκολα μπορεί να προσδιορισθεί ο δείκτης διαθλάσεως ενός υγρού.

Για παράδειγμα ο δείκτης διαθλάσεως του νερού (το οποίο συχνά χρησιμοποιείται για τη βαθμονόμηση των διαθλασιμέτρων) σημειώνεται σαν $n_D(20^\circ C) = 1,333$ όπου $20^\circ C$ είναι η θερμοκρασία μετρήσεως και D η γραμμή νατρίου δηλ. το μονοχρωματικό φως που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση.

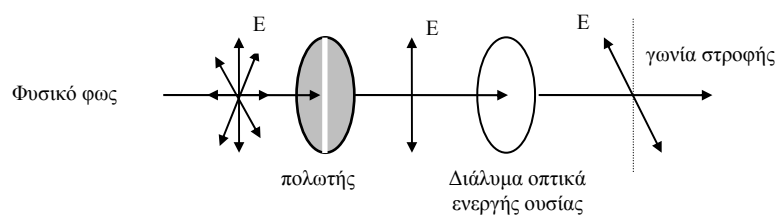
1. 4. Στροφική Ικανότητα.

Ιδιαίτερα στην οργανική χημεία είναι γνωστό ότι ενώσεις που απαντούν σε οπτικώς στερεοϊσομερείς μορφές παρουσιάζουν τη λεγόμενη οπτική ενεργότητα ή "στροφική ικανότητα", δηλ. όταν μέσα από διάλυμα των ουσιών αυτών περάσει φως επίπεδα πολωμένο (φως που δονείται μόνο σε ένα επίπεδο), το επίπεδο πολώσεως στρέφεται κατά ορισμένη γωνία.

Χαρακτηριστική ένωση που παρουσιάζει αυτήν την ιδιότητα είναι η γλυκόζη. Εάν το επίπεδο του πολωμένου φωτός στρέφεται σύμφωνα με τους δείκτες του ρολογιού

τότε η ένωση χαρακτηρίζεται σαν δεξιόστροφη (+) ενώ αντίθετα χαρακτηρίζεται σαν αριστερόστροφη (-).

Η στροφική ικανότητα μιας ουσίας μπορεί να μετρηθεί με ειδικές συσκευές που λέγονται **πολωσίμετρα** (polarimeter) και η αρχή της λειτουργίας τους βασίζεται στο παρακάτω Σχήμα.



Κατά τη μέτρηση πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη διάφοροι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται το μέγεθος της γωνίας στροφής. Οι παράγοντες αυτοί είναι το είδος της ουσίας, το μήκος της κυψελίδας όπου τοποθετείται η ουσία για τη μέτρηση, το μήκος κύματος του φωτός που χρησιμοποιείται, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση της ουσίας (αν πρόκειται για διάλυμά της) ή η πυκνότητά της αν πρόκειται για καθαρή υγρή ουσία και τέλος (στην περίπτωση του διαλύματος) το είδος του διαλύτη.

Για να υπάρχει ομοιόμορφη έκφραση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιείται η **ειδική γωνία στροφής**, $[\alpha]_D$, η οποία δίνεται από τη σχέση

$$[\alpha]_D = \alpha / (l d)$$

όπου α = η μετρούμενη γωνία στροφής σε μοίρες

l = το μήκος κυψελίδας σε dm

d = η πυκνότητα του υγρού στη θερμοκρασία t (συνήθως 25°C) αν πρόκειται για υγρά ή η συγκέντρωση του δείγματος σε g/ml αν πρόκειται για διάλυμα.

D = το μήκος κύματος (λ) του φωτός που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση ($\lambda=589\text{nm}$, που αντιστοιχεί στη ράβδωση D του νατρίου).

2. ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ή ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

2.1. Γενικά

Οι χημικές μέθοδοι που εφαρμόζονται για την ταυτοποίηση των οργανικών ουσιών αφορούν κύρια την ποιοτική ανίχνευση, δηλαδή την ποιοτική οργανική ανάλυση.

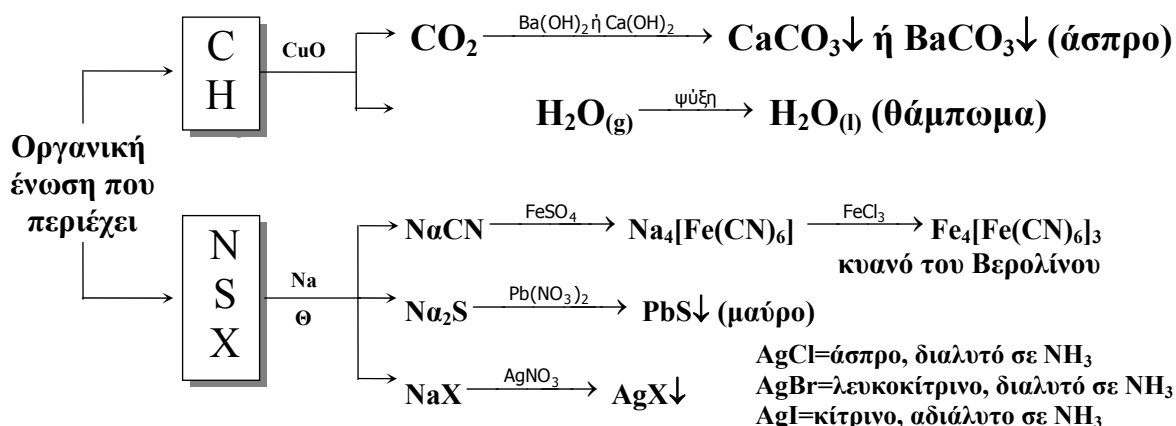
Αρχικά αναφέρονται στην **στοιχειακή ανάλυση** των ενώσεων, η οποία προσδιορίζει τα στοιχεία που αποτελούν την ένωση και την αναλογία με την οποία αυτά εμφανίζονται στο μόριο της ουσίας και δευτερευόντως στην ανίχνευση διάφορων χαρακτηριστικών ομάδων που υπάρχουν στο μόριο της ένωσης, όπως για παράδειγμα την ανίχνευση αλογόνων, την ανίχνευση διπλού ή διπλών δεσμών, την ανίχνευση καρβονυλικών ομάδων κ.α. .

Αξίζει να σημειωθεί ότι η ποιοτική οργανική ανάλυση γίνεται αποκλειστικά **σε καθαρές ουσίες** και όχι σε μίγματα και ότι εφαρμόζονται και μερικές φυσικές μέθοδοι, όπως για παράδειγμα δοκιμασίες διαλυτότητας σε διάφορα διαλυτικά μέσα.

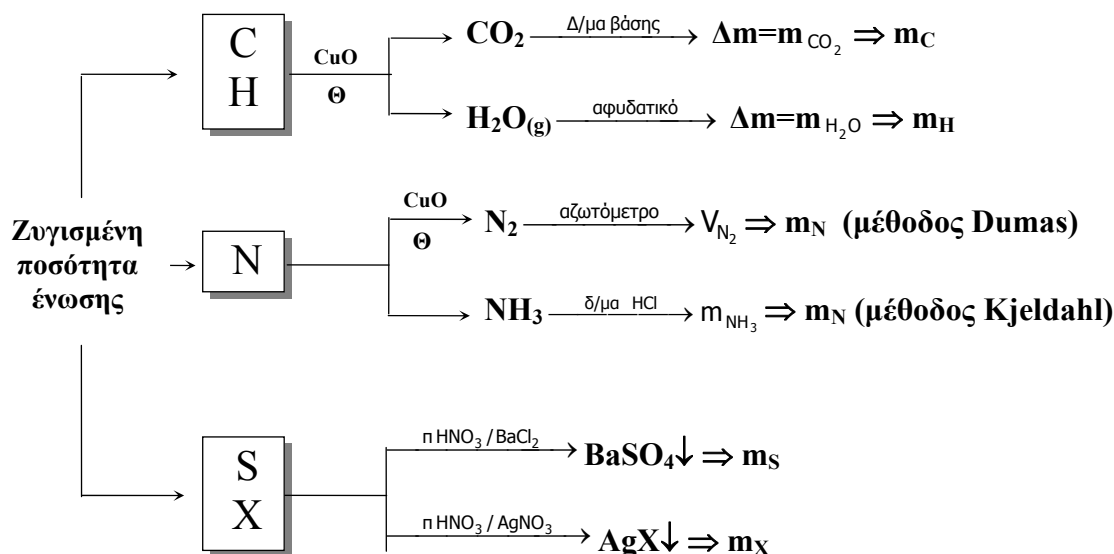
Συνήθως παράλληλα με την ποιοτική ανάλυση των στοιχείων που συγκροτούν μια οργανική ένωση πραγματοποιείται και η ποσοτικοποίησή τους (ποσοτική ανάλυση).

Σε γενικό πλαίσιο παρουσιάζεται σχηματικά η ποιοτική και η ποσοτική ανάλυση στα διαγράμματα που ακολουθούν .

Ποιοτική ανάλυση



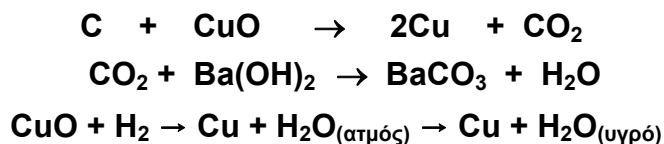
Ποσοτική ανάλυση



Παρακάτω θα αναφερθούν μερικές ποιοτικές δοκιμές για την στοιχειακή ανάλυση καθώς και επιλεγμένες διεργασίες που αφορούν την ποσοτική ανάλυση του άνθρακα, του νερού και του αζώτου (σύμφωνα με τη μέθοδο *Kjendahl*) των οργανικών ενώσεων.

2. 2. Ανίχνευση C και H

Η ανίχνευση του άνθρακα γίνεται με καύση των οργανικών ενώσεων με οξειδίο του χαλκού CuO ώστε να σχηματισθεί σαν τελικό προϊόν καύσης το CO₂, το οποίο ανιχνεύεται με διάλυμα υδροξειδίου του βαρίου Ba(OH)₂, από τη θόλωση που προκαλείται λόγω σχηματισμού του αδιάλυτου BaCO₃. Η ανίχνευση του υδρογόνου γίνεται ταυτόχρονα με τον άνθρακα, όπου το υδρογόνο καίγεται και αυτό με τελική παραγωγή ύδατος, το οποίο ανιχνεύεται από την ύπαρξη σταγονιδίων στα τοιχώματα του σωλήνα.



2. 3. Ανίχνευση αζώτου και αλογόνων και θείου

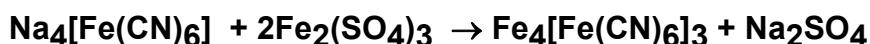
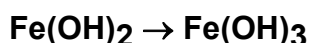
Για να ανιχνευθούν τα στοιχεία άζωτο, θείο και αλογόνα, πρέπει η οργανική ένωση να μετατραπεί σε ανόργανα άλατα. Η μετατροπή σε ανόργανα άλατα γίνεται είτε με σύντηξη με μεταλλικό νάτριο, είτε με μαγνήσιο και ανθρακικό κάλιο.

Παρακάτω παρουσιάζεται η **μέθοδος Lassaigne** σύμφωνα με την οποία γίνεται σύντηξη με μεταλλικό Na ή K και εφαρμόζεται ως εξής: Μέρος της ουσίας αναμιγνύεται με περίσσεια μεταλλικού νατρίου και συντήκεται, οπότε γίνεται η μετατροπή των C, H, N, S, X σε NaCN, Na₂S, NaX, NaOH. Με χρήση περίσσειας νατρίου τα σχηματιζόμενα SCN⁻ μετατρέπονται και αυτά σε NaCN και Na₂S.



Το τήγμα που προκύπτει διαλύεται στο νερό, διηθείται και ακολουθούν οι ανάλογες δοκιμασίες για τα ζητούμενα στοιχεία.

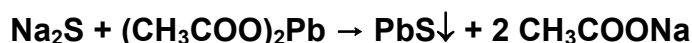
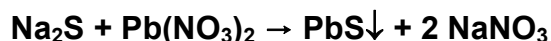
Ανίχνευση αζώτου: 3 ml του διηθήματος μετά τη σύντηξη φέρονται σε δοκιμαστικό σωλήνα και το διάλυμα ελέγχεται αν είναι αλκαλικό (αν δεν είναι, προστίθενται σταγόνες διαλύματος NaOH). Στο αλκαλικό διάλυμα, προστίθενται κρύσταλλοι FeSO₄ και το μίγμα θερμαίνεται μέχρι να εμφανισθούν στα τοιχώματα του σωλήνα καστανοπράσινοι κρύσταλλοι. Κατόπιν ψύχεται και οξινίζεται προσεκτικά με αραιό θειϊκό οξύ. Εφόσον στην άγνωστη ένωσή μας υπάρχει άζωτο, και ανάλογα με την ποσότητα του αζώτου που υπάρχει, το διάλυμα χρωματίζεται γαλαζοπράσινο και τελικά σχηματίζεται γαλάζιο-μπλέ θόλωμα λόγω του σχηματισμού του ιζήματος Fe₄[Fe(CN)₆]₃, που λέγεται κυανούν του Βερολίνου. Αν δεν σχηματισθεί το κυανούν του Βερολίνου αμέσως ο δοκιμαστικός σωλήνας αφήνεται να παραμείνει και ξετάζεται μετά από 1-2 ημέρες.



Ανίχνευση αλογόνων: 3 ml διηθήματος οξινίζονται με νιτρικό οξύ. Προστίθενται μερικές σταγόνες διαλύματος νιτρικού αργύρου. Αν σχηματισθεί λευκό ή κιτρινωπό ίζημα (AgX) σημαίνει ότι υπάρχουν αλογόνα. Αποχύνεται

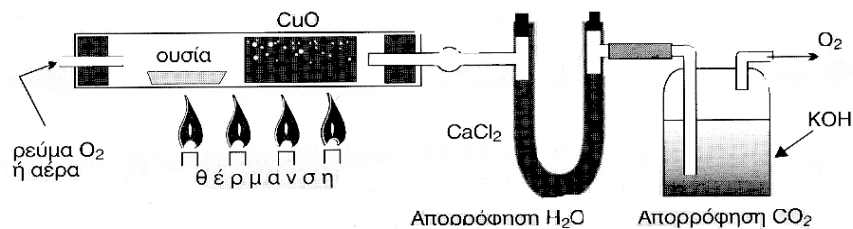
το μητρικό υγρό και προστίθεται αραιό υδατικό διάλυμα αμμωνίας. Αν το ίζημα AgX είναι λευκό και εύκολα διαλυτό στην αμμωνία τότε πρόκειται για το AgCl και επιβεβαιώνεται η ανίχνευση του χλωρίου. Αν είναι κίτρινο και αδιάλυτο τότε πρόκειται για το AgI και επιβεβαιώνεται η ύπαρξη του ιωδίου.

Ανίχνευση θείου: : Σε 3 ml διηθήματος προστίθεται νιτρικός ή οξικός μολύβδος, οπότε αν σχηματισθεί μαύρο ίζημα θειούχου μολύβδου σημαίνει ότι υπάρχει θείο.



2. 4. Προσδιορισμός άνθρακα και υδρογόνου

Ορισμένη ποσότητα της ένωσης αφού ξηραθεί και ζυγιστεί αναμιγνύεται με περίσσεια CuO. Το μίγμα θερμαίνεται μέσα σε ειδική συσκευή σε ρεύμα οξυγόνου ή αέρα, οπότε ο άνθρακας καίγεται σε CO₂ και το H₂ σε H₂O.



Τα προϊόντα της καύσης διαβιβάζονται μέσα από δύο δοχεία που έχουν προζυγιστεί. Το πρώτο σχήματος U περιέχει μια υγροσκοπική ουσία (π.χ CaCl₂, H₂SO₄, P₂O₅) που συγκρατεί το νερό, ενώ το δεύτερο πυκνό διάλυμα βάσης (π.χ KOH ή NaOH) που δεσμεύει το CO₂ [CO₂ + 2 KOH → K₂CO₃ + H₂O].

Μετά τη διαβίβαση των καυσαερίων τα δοχεία ξαναζυγίζονται και η διαφορά στη μάζα τους, οφείλεται στη μάζα των σχηματισθέντων CO₂ και H₂O αντίστοιχα. Από αυτά βρίσκουμε τη μάζα του C και H που περιέχεται στην αρχική ποσότητα της οργανικής ένωσης.

2. 5. Προσδιορισμός αζώτου (Μέθοδος *Kjendahl*)

Ορισμένη ποσότητα της ένωσης αφού ξηραθεί και ζυγιστεί, οξειδώνεται από πυκνό H₂SO₄ παρουσία K₂SO₄ με καταλύτη Hg, οπότε το άζωτο μετατρέπεται σε NH₃, η οποία λόγω της περίσσειας του H₂SO₄ μετατρέπεται σε (NH₄)₂SO₄.

Στο διάλυμα που προκύπτει προσθέτουμε περίσσεια NaOH ή KOH και με θέρμανση αποστάζεται η NH₃ που ελευθερώθηκε.



Η εκλυόμενη αέρια NH₃ διαβιβάζεται σε διάλυμα H₂SO₄ ή HCl γνωστής συγκέντρωσης και εξουδετερώνει ένα μέρος του οξέος



Η περίσσεια του οξέος προσδιορίζεται με εξουδετέρωση του από διάλυμα KOH ή NaOH γνωστής συγκέντρωσης. Η περίσσεια του οξέος αφαιρείται από την ολική ποσότητα του οξέος και έτσι υπολογίζεται το ποσό του οξέος που εξουδετερώθηκε από τη NH₃.

Από την ποσότητα της NH₃ υπολογίζεται η ποσότητα του αζώτου που υπάρχει στην αρχική ποσότητα της οργανικής ένωσης και στη συνέχεια προσδιορίζεται η εκατοστιαία περιεκτικότητα της ένωσης σε άζωτο.

3. ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Οι σημαντικότερες αναλυτικές μέθοδοι διαχωρισμού μεταξύ δύο φάσεων είναι οι χρωματογραφικές μέθοδοι και η εκχύλιση.

Η χρωματογραφική ανάλυση περιλαμβάνει σειρά μεθόδων διαχωρισμού μιγμάτων ανόργανων, οργανικών και οργανομεταλλικών ουσιών, που βασίζονται στις διαφορές της φυσικοχημικής συγγένειας των ουσιών ως προς δύο φάσεις, τη στατική φάση, που αποτελείται από ένα ακίνητο στρώμα μεγάλης επιφάνειας και την κινητή, ένα ρευστό, που κινείται δια μέσου και κατά μήκος της στατικής φάσης.

Το δείγμα εισάγεται στο σημείο ή κοντά στο σημείο όπου συμβαίνει η πρώτη επαφή των δύο φάσεων. Τα συστατικά του δείγματος στη συνέχεια μεταφέρονται κατά μήκος της διαδρομής της κινητής φάσης, το καθένα με διαφορετική ταχύτητα που εξαρτάται από τις σχετικές συγγένειες των ουσιών ως προς τις δύο φάσεις και επιτυγχάνεται διαχωρισμός των ουσιών.

Η παραπάνω τεχνική αναφέρεται ως χρωματογραφία έκλουσης, και χρησιμοποιείται περισσότερο στους αναλυτικούς διαχωρισμούς. Οι τεχνικές εκτόπισης και αντικατάστασης χρησιμοποιούνται συνήθως στους βιομηχανικούς διαχωρισμούς.

Περισσότερα στοιχεία για τη χρωματογραφία θα αναφερθούν στη σελίδα 103, όπου παρουσιάζεται και σαν μέσο διαχωρισμού – καθαρισμού των οργανικών ενώσεων.

ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

1. ΕΚΧΥΛΙΣΗ	68
1. 2. Γενικά	
1. 2. Εκτέλεση της εκχύλισης	
1. 3. Επιλογή του διαλύτη εκχύλισης	
1. 4. Πολλαπλή εκχύλιση	
2. ΑΠΟΣΤΑΞΗ	77
2. 1. Γενικά	
2. 2. Τάση ατμών των υγρών - σημείο ζέσεως	
2. 3. Απόσταξη ιδανικών μιγμάτων δύο υγρών - Σύσταση υγρού και ατμού	
2. 3. 1. Μίγματα που υπακούουν στο νόμο Raoult.	
2. 3. 2. Μίγματα με σημαντικές θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult.	
2. 3. 3. Μίγματα με σημαντικές αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult.	
2. 3. 4. Διάσπαση αζεοτροπικών μιγμάτων.	
2. 4. Τεχνική της απόσταξης	
2. 4. 1. Απλή απόσταξη	
2. 4. 2. Κλασματική απόσταξη	
2. 4. 3. Απόσταξη σε ελαττωμένη πίεση (απόσταξη σε κενό)	
2. 4. 4. Απόσταξη με υδρατμούς	
2. 4. 5. Εξάτμιση με περιστρεφόμενους εξατμιστήρες	
3. ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ	95
4. ΕΞΑΧΝΩΣΗ	97
5. ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ	100
5. 1. Γενικά	
5. 2. Χρωματογραφία κατανομής, προσρόφησης και ανταλλαγής ιόντων	
5. 3. Χρωματογραφία στήλης	
5. 4. Χρωματογραφία επί χάρτου.	
5. 5. Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC).	

1. ΕΚΧΥΛΙΣΗ

1. 2. Γενικά

Η **εκχύλιση** είναι μια από τις πιο χρήσιμες διαχωριστικές τεχνικές. Χρησιμοποιείται για την ανάκτηση και απομόνωση ουσιών από διάφορα υποστρώματα (υγρά, γαλακτώματα, διαλύματα, στερεά μίγματα), για τον καθαρισμό ουσιών και την απομάκρυνση ανεπιθύμητων προσμίξεων (καθαρισμός, έκπλυση), καθώς και για το διαχωρισμό ουσιών.

Η εκχύλιση χρησιμοποιείται επίσης ευρέως τόσο στο εργαστήριο όσο και στη βιομηχανία για την απομόνωση ενζύμων, φυσικών προϊόντων, όπως λιπών, υδατανθράκων, αλκαλοειδών όσο και για τον καθαρισμό τελικών προϊόντων από ανεπιθύμητες ουσίες.

Σαν παραδείγματα εκχυλίσεων μπορούμε να αναφέρουμε τον διαχωρισμό των αλκαλοειδών ουσιών (νικοτίνη, μορφίνη, κινίνη κ.α.) από φυτικούς ιστούς και την περαιτέρω απομόνωσή τους, την ανάκτηση αρωματικών ουσιών (π.χ. αιθέρια έλαια) από φυτικούς ιστούς για την παρασκευή αρωμάτων, την παρασκευή decafeinne καφέ με απομάκρυνση της καφεΐνης, την παραλαβή της σακχαρόζης (της κοινής ζάχαρης) από τα ζαχαρότευτλα, την απομόνωση διάφορων ουσιών νοθείας στα τρόφιμα (τεχνικές χρωστικές αντί φυτικών χρωστικών) και πολλές άλλες εφαρμογές.

Στη φαρμακοβιομηχανία η εκχύλιση στερεών χρησιμοποιείται ευρύτατα για την παρασκευή φαρμακευτικών παρασκευασμάτων. Τα εκχυλίσματα λαμβάνονται από φυτικές ή ζωικές δρόγες, μετά από εκχύλιση με διάφορους διαλύτες (π.χ. βάμματα). Χρησιμοποιείται επίσης στη φαρμακευτική ανάλυση για τον προσδιορισμό των δραστικών συστατικών τόσο των ακατέργαστων δρογών, όσο και των στερεών σκευασμάτων (δισκίων, αλοιφών, υποθέτων, κλπ.).

Στον έλεγχο ρύπανσης του περιβάλλοντος με εκχύλιση παραλαμβάνονται και απομονώνονται τα μόρια των διάφορων ρύπων από τα περιβαλλοντικά δείγματα (νερό, αέρας, χώμα, ίζημα, λάσπη, φυτικοί και ζωικοί ιστοί). Για παράδειγμα για τον έλεγχο και τον εντοπισμό της πηγής ρύπανσης σε μια περίπτωση θαλάσσιας ρύπανσης η παραλαβή και απομόνωση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων από το θαλασσινό νερό γίνεται με εκχύλιση, και μετά ακολουθεί ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός τους για τον εντοπισμό από πού προέρχεται η πετρελαιοκηλίδα και την εκτίμηση του επιπέδου της ρύπανσης.

Ανάλογα με τη φύση του υποστρώματος (υγρό ή στερεό) απαιτούνται διαφορετικές τεχνικές εκχύλισης και τότε οι εκχυλίσεις χαρακτηρίζονται σαν εκχυλίσεις υγρού/υγρού (Υ/Υ) ή εκχυλίσεις υγρού/στερεού (Υ/Σ). Στην πιο συνηθισμένη, και εκπαιδευτικά απλούστερη, περίπτωση της εκχύλισης Υ/Υ η εκχύλιση βασίζεται στη διαφορετική διαλυτότητα και κατά συνέπεια στη διαφορετική κατανομή μίας ουσίας σε ένα σύστημα δύο υγρών (διαλυτών) ή δύο διαλυμάτων, που λέγονται φάσεις. Συνήθως μία από τις φάσεις είναι οργανικός διαλύτης και λέγεται οργανική φάση και η άλλη είναι το νερό και λέγεται υδατική ή πολική φάση. Προϋπόθεση της εκχύλισης είναι η μη αναμιξιμότητα των δύο φάσεων, οι οποίες πρέπει να διαχωρίζονται έτσι ώστε με το μηχανικό διαχωρισμό των φάσεων να προκύπτει και ο επιθυμητός διαχωρισμός των ουσιών που έχουν κατανεμηθεί διαφορετικά στην κάθε φάση.

Έτσι σε γενικές γραμμές μπορεί να αναφερθεί ότι η εκχύλιση είναι η διαδικασία μεταφοράς μιας ουσίας από μια φάση σε μια άλλη φάση. Η μεταφορά αυτή είναι δυνατή, επειδή η ουσία κατανέμεται στις δύο φάσεις με διαφορετικό τρόπο, με βάση μια ορισμένη αναλογία, η οποία καθορίζεται από τη σχετική διαλυτότητα της ουσίας στις δύο φάσεις. Η κατανομή μιας συγκεκριμένης ουσίας ανάμεσα σε δύο μη αναμίξιμες υγρές φάσεις εκφράζεται με τη **σταθερά κατανομής K.** Η σταθερά αυτή, για μία δεδομένη θερμοκρασία, είναι πρακτικά ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση της ουσίας και δίνεται από τη σχέση:

$$K = C_A / C_B$$

όπου C_A και C_B οι συγκεντρώσεις της ουσίας στη φάση A και στη φάση B αντίστοιχα. Η σταθερά κατανομής **K** είναι μια **σταθερά ισορροπίας** με χαρακτηριστική τιμή σε μία ορισμένη θερμοκρασία για κάθε ουσία και για συγκεκριμένο ζεύγος διαλυτών.

Μια σημαντική συνέπεια της προηγούμενης σχέσης είναι ότι στην εκχύλιση είναι προτιμότερο μία ορισμένη ποσότητα εκχυλιστικού μέσου (διαλύτη) να μοιραστεί σε μέρη και να γίνουν περισσότερες εκχυλίσεις αντί να χρησιμοποιηθεί όλη η ποσότητα του διαλύτη σε μία μοναδική εκχύλιση.

Κατά γενικό τρόπο, αν w_0 είναι τα g της ουσίας που πρόκειται να εκχυλιστεί από όγκο V_A ml ενός διαλύτη A με όγκο V_B ml ενός διαλύτη B, τότε μετά από n

εκχυλίσεις συνολικά στη στιβάδα του διαλύτη A θα μείνει η ποσότητα ουσίας w_A που δίνεται από τη σχέση:

$$w_{A,n} = w_0 [V_A / (V_A + K V_B)]^n$$

Στην πράξη εάν μετά από πέντε εκχυλίσεις δεν έχει εκχυλιστεί η ουσία είναι προτιμότερο να αλλάξουμε διαλύτη.

Πολλές φορές η εκχύλιση από ένα υδατικό διάλυμα υποβοηθείται με την προσθήκη ανόργανων αλάτων (π.χ. χλωριούχο νάτριο) , έτσι ώστε να κορένεται το υδατικό διάλυμα και να ελαττώνεται κατά πολύ η διαλυτότητα των οργανικών ουσιών στην υδατική στιβάδα. Το φαινόμενο αυτό λέγεται **εξαλάτωση** και χρησιμοποιείται αρκετά συχνά στις εκχυλίσεις.

1. 2. Εκτέλεση της εκχύλισης

Το βασικό εργαστηριακό σκεύος της απλής εκχύλισης είναι η διαχωριστική χοάνη (ή διαχωριστικό χωνί), η οποία στερεώνεται με ένα μεταλλικό δακτύλιο σε κατακόρυφη θέση με τη στρόφιγγα κλειστή. Ακολούθως η υδατική στιβάδα που πρόκειται να υποστεί την εκχύλιση ψύχεται και με τη βοήθεια ενός χωνιού φέρεται στο διαχωριστικό χωνί. Κατόπιν προστίθεται διαλύτης εκχύλισης. Στον σωλήνα εκροής τοποθετείται μια καθαρή κωνική φιάλη ή ποτήρι ζέσης.

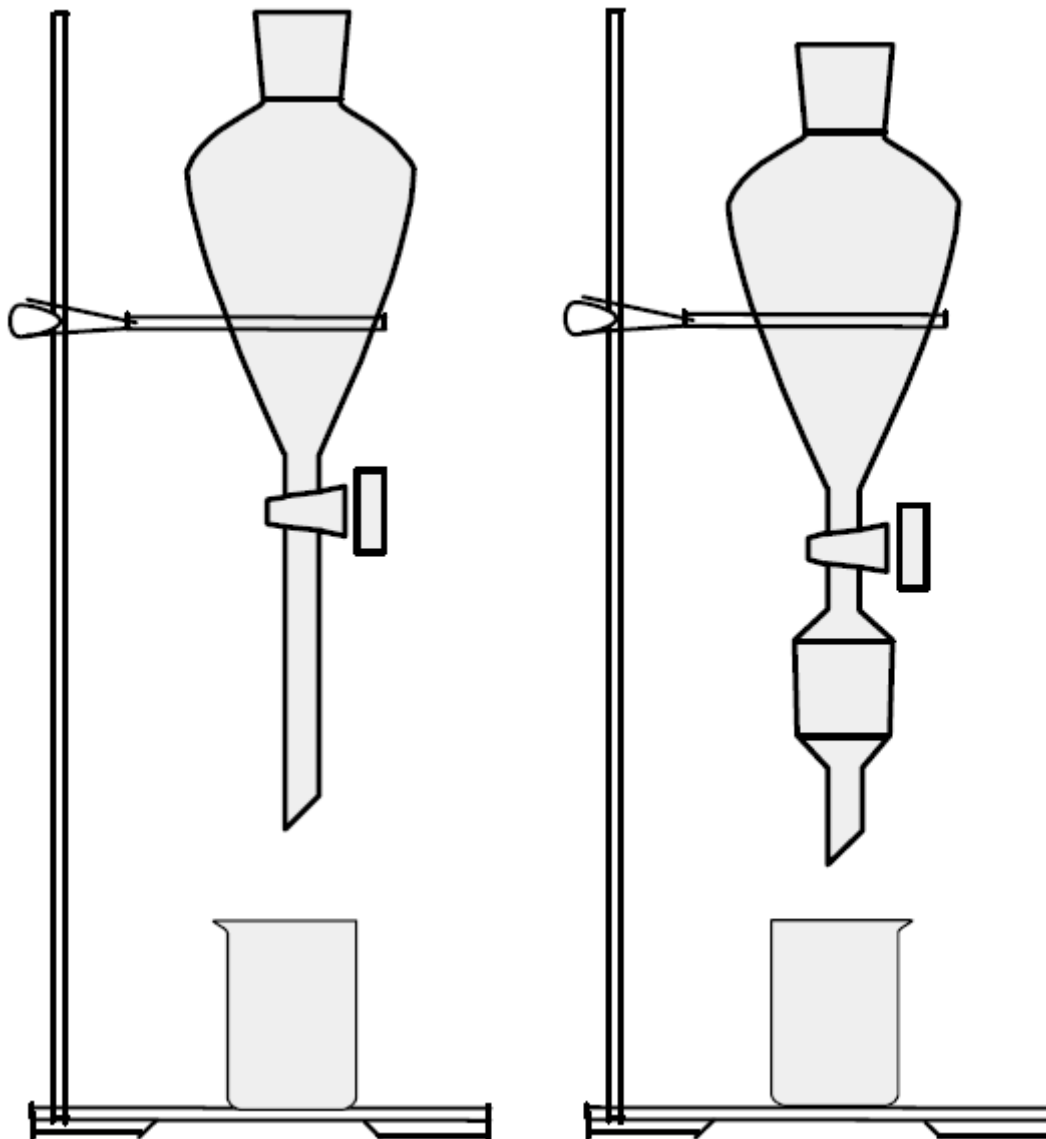
Για να είναι αποτελεσματική η εκχύλιση θα πρέπει οι δύο καταστάσεις να έλθουν σε στενή επαφή. Πριν από τον πωματισμό του χωνιού και την έντονη ανακίνησή του, είναι σκόπιμο να γίνεται ένας ομαλός στροβιλισμός του περιεχομένου με το χωνί σε κάθετη θέση πάνω στο δακτύλιο. Αυτό φέρει τις δύο στιβάδες σε επαφή και ο πειραματιζόμενος μπορεί ενδεχόμενα να εκτιμήσει για την τάση σχηματισμού γαλακτωμάτων ή αφρισμού του περιεχομένου. Στη συνέχεια το χωνί πωματίζεται για την κύρια εκχύλιση. Είναι σκόπιμο να τηρηθεί ένα πρωτόκολλο ενεργειών για να είναι η εκχύλιση άψογη και αποτελεσματική.

- Το χωνί κρατείται με τα δύο χέρια.
- Το ένα χέρι συγκρατεί την στρόφιγγα, η οποία πιέζεται με τον αντίχειρα έτσι ώστε να είναι στεγανή.
- Το άλλο χέρι συγκρατεί το πώμα σε σταθερή θέση, έτσι ώστε να είναι στεγανό κατά την αναστροφή του.
- Το χωνί αναστρέφεται με το ανοικτό άκρο προς τα πάνω και ανοίγει η στρόφιγγα για εξαερισμό και εξיסορρόπηση της πίεσης στο εσωτερικό του χωνιού.
- Το περιεχόμενο του χωνιού αναταράσσεται ισχυρά για να αναμιχθούν όσο γίνεται καλύτερα οι δύο καταστάσεις. Η προηγούμενη και η τωρινή διαδικασία επαναλαμβάνονται μερικές φορές και το χωνί τοποθετείται στην κατακόρυφη θέση για να ηρεμήσει και να διαχωριστούν οι στιβάδες.
- Αφαιρείται το πώμα και ανοίγεται η στρόφιγγα με προσοχή και με ομαλή ροή, έτσι ώστε να μη δημιουργηθούν περιδινήσεις, μεταφέρεται στο ποτήρι η κάτω στιβάδα. Για τους ειδικά βαρύτερους διαλύτες η στιβάδα αυτή αποτελεί το επιθυμητό εκχύλισμα, ενώ για τους ειδικά ελαφρότερους το εκχύλισμα βρίσκεται στο διαχωριστικό χωνί. Εν πάσει περιπτώσει όμως δεν απορρίπτεται καμιά στιβάδα μέχρις ότου ο πειραματιζόμενος βεβαιωθεί, ότι δεν προτίθεται να πετάξει τη στιβάδα που τον ενδιαφέρει.
- Πριν από τη χρήση πρέπει να ελεγχθεί η στεγανότητα της στρόφιγγας και του πώματος. Αν είναι γυάλινα θα πρέπει να είναι προσεκτικά λιπασμένα με ένα κατάλληλο λιπαντικό (σιλικόνη, βαζελίνη) και να μην παρουσιάζουν αντίσταση και δυσκολία στην περιστροφή τους*.

Η διαχωριστική χοάνη στερεώνεται με ένα μεταλλικό δακτύλιο σε κατακόρυφη θέση με τη στρόφιγγα κλειστή. Ακολούθως η υδατική στιβάδα που πρόκειται να υποστεί την εκχύλιση ψύχεται** και με τη βοήθεια ενός χωνιού φέρεται στο διαχωριστικό χωνί. Κατόπιν προστίθεται διαλύτης εκχύλισης***. Στον σωλήνα εκροής τοποθετείται μια καθαρή κωνική φιάλη ή ποτήρι ζέσης.

Για να είναι αποτελεσματική η εκχύλιση θα πρέπει οι δύο καταστάσεις να έλθουν σε στενή επαφή. Πριν από τον πωματισμό του χωνιού και την έντονη

ανακίνησή του, είναι σκόπιμο να γίνεται ένας ομαλός στροβιλισμός του περιεχομένου με το χωνί σε κάθετη θέση πάνω στο δακτύλιο****.



Σχήμα. Διαχωριστική χοάνη απλή και εσφυρισμένη

* Μετά το τέλος της εργασίας το διαχωριστικό χωνί πλένεται σχολαστικά και η στρόφιγγα και το πάωμα αφαιρούνται και φυλάσσονται χωριστά. Υπάρχει μεγάλος κίνδυνος κατά την παραμονή να κολλήσουν από τα υπολείμματα αλάτων.

** Επειδή ο διαλύτης εκχύλισης είναι σχεδόν πάντοτε ένας πτητικός διαλύτης, δεν επιχειρείται ποτέ εκχύλιση θερμών διαλυμάτων σε διαχωριστικό χωνί, γιατί θα αναπτυχθούν υπερπιέσεις στον κλειστό χώρο κατά τη διαδικασία ανατάραξης που ακολουθεί.

*** Ο συνολικός όγκος του υγρού με το διαλύτη εκχύλισης δεν πρέπει να ξεπερνά τα $\frac{3}{4}$ της χωρητικότητάς του.

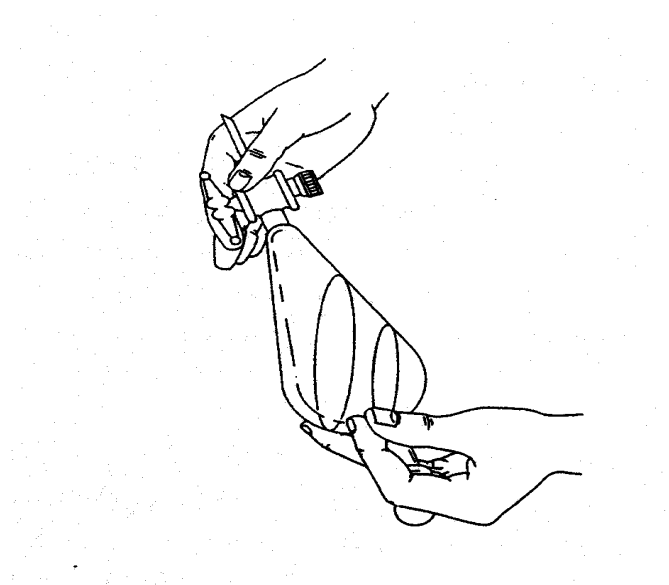
**** Αυτή η προκαταρκτική ανάμιξη συνίσταται ιδιαίτερα όταν πρόκειται να γίνει κατά την ανάμιξη μια διαδικασία εξουδετέρωσης (π.χ. κατεργασία με διάλυμα NaHCO_3 , ή Na_2CO_3 οπότε εκλύεται CO_2).

Για λόγους ασφαλείας αλλά και καλλίτερης ανάμειξης των φάσεων ο συνολικός όγκος των υγρών στη χοάνη δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 3/4 της χωρητικότητάς της.

Η ανατάραξη γίνεται προσεκτικά με ταυτόχρονη συγκράτηση του πώματος της χοάνης, καθότι η πίεση που αναπτύσσεται στο εσωτερικό της χοάνης, λόγω της πτητικότητας των διαλυτών, μπορεί να εκτινάξει το πώμα, με αποτέλεσμα την απώλεια ουσίας και πιθανό ατύχημα. Ο κίνδυνος είναι μεγαλύτερος όταν χρησιμοποιούνται πολύ πτητικοί διαλύτες (π.χ. αιθέρας) ή όταν κάποιο από τα διαλύματα είναι θερμό.

Για τους λόγους αυτούς όχι μόνο αποφεύγεται η συνεχής ανατάραξη, αλλά και επιβάλλεται κατά διαστήματα να ανοίγεται η στρόφιγγα, ώστε να διαφεύγουν οι ατμοί των διαλυτών (**απαερισμός**).

Όταν εκτελούμε τον απαερισμό της διαχωριστικής χοάνης, το άκρο της χοάνης στο οποίο βρίσκεται η στρόφιγγα είναι γυρισμένο προς τα επάνω και φυσικά στραμμένο σε χώρο όπου δεν υπάρχουν άτομα ή εστία θέρμανσης (π.χ. φλόγα) (βλέπε Σχήμα).



Σωστός χειρισμός διαχωριστικής Φιάλης

Κατά το άνοιγμα της στρόφιγγας λαμβάνεται πρόνοια να μη στοχεύει το ανοικτό άκρο του χωνιού κανέναν. Η στρόφιγγα κρατείται σταθερά με τα δύο χέρια έτσι ώστε ο πειραματιζόμενος να έχει πλήρη έλεγχο τη χρονική στιγμή που θα χρειαστεί να την κλείσει, όταν θα έχει εκρεύσει ή κάτω στιβάδα

Μόλις ολοκληρωθεί η ανατάραξη, η διαχωριστική χοάνη τοποθετείται σε μεταλλικό δακτύλιο να ισορροπήσει το σύστημα των δύο φάσεων. Όταν οι δύο φάσεις ξεχωρίσουν πρώτα απομακρύνεται από τη διαχωριστικό χωνί η βαρύτερη (η κάτω) φάση ανοίγοντας τη στρόφιγγα. Η μεταφορά της ολοκληρώνεται με το κλείσιμο της στρόφιγγας, όταν η διεπιφάνεια των δύο φάσεων φτάσει στο ύψος της στρόφιγγας. Ακολουθεί μετά η μεταφορά και της άλλης φάσης και έτσι ολοκληρώνεται η εκχύλιση. Χρειάζεται φυσικά να γνωρίζουμε από πριν τη θέση (πάνω/κάτω) των δύο φάσεων από τη σχετική πυκνότητα των δύο διαλυτών και ανάλογα να συλλέξουμε τη φάση στην οποία βρίσκεται η εκχυλιζόμενη ουσία.

Μετά την εκτέλεση του αναγκαίου αριθμού εκχυλίσεων συγκεντρώνονται όλα τα εκχυλίσματα της φάσης που περιέχει την εκχυλιζόμενη ουσία, ξηραίνονται και ακολούθως απομακρύνεται ο διαλύτης με απόσταξη απλή ή σε ελαττωμένη πίεση, ώστε να παραληφθεί η εκχυλισθείσα ουσία.

1. 3. Επιλογή του διαλύτη εκχύλισης

Ένας καλός διαλύτης για να χρησιμοποιηθεί σαν εκχυλιστικό μέσο θα πρέπει αφενός να έχει μικρή διαλυτότητα στην άλλη φάση (υπόστρωμα) για να μην αναμιγνύεται με αυτή, και αφετέρου να έχει ικανοποιητική διαλυτική ικανότητα ως προς τις ουσίες που θέλουμε να εκχυλίσουμε. Επιθυμητό είναι να παρουσιάζει εκλεκτική διαλυτική ικανότητα, ώστε να εκχυλίζονται μόνο οι επιθυμητές ουσίες και όχι και άλλες ουσίες που συνυπάρχουν στο υπόστρωμα. Ακόμη θα πρέπει να έχει χαμηλό σημείο ζέσεως ώστε να απομακρύνεται γρήγορα και να ανακτάται εύκολα η εκχυλιζόμενη ουσία. Στην περίπτωση που η εκχύλιση γίνεται για να απομακρύνουμε τις προσμίξεις (έκπλυση) ο διαλύτης πρέπει να διαλύει τις προσμίξεις αλλά όχι την ουσία, όμως και σε αυτή την περίπτωση πρέπει να μην αναμιγνύεται με την άλλη φάση.

Κοινοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται στην εκχύλιση είναι ο διαιθυλαιθέρας (που συχνά αναφέρεται και απλά σαν αιθέρας), ο πετρελαϊκός αιθέρας, το εξάνιο, το βενζόλιο, το χλωροφόρμιο, το διχλωρομεθάνιο και ο τετραχλωράνθρακας (για περισσότερες πληροφορίες για τις ιδιότητες των διαλυτών ανατρέξτε στο κεφάλαιο των διαλυτών).

Συμπερασματικά παρακάτω αναφέρονται τα κριτήρια επιλογής ενός διαλύτη σαν εκχυλιστικό μέσο :

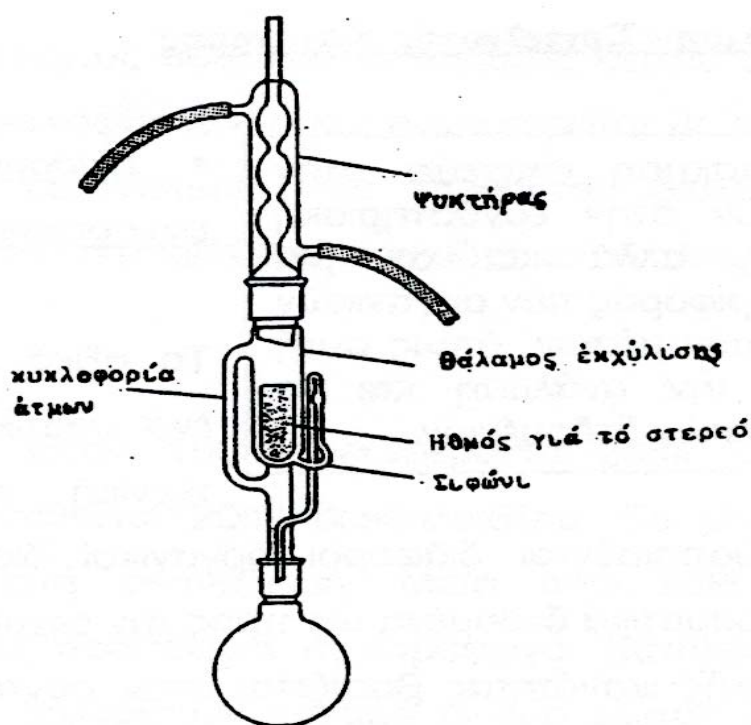
- Καθαρότητα του διαλύτη
- Χημική αδράνεια
- Πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό < 5%
- Πυκνότητα διαφορετική από το νερό
- Μεγάλη ικανότητα διάλυσης της εκχυλιζόμενης ουσίας
- Σχετικά χαμηλό σ.ζ. (δηλαδή να είναι πτητικός)
- Αποφυγή σχηματισμού γαλακτωμάτων με την υδατική στοιβάδα
- Μη τοξικός, μη εύφλεκτος
- Χαμηλό κόστος.
- Στον παρακάτω πίνακα δίνονται μερικοί από τους πιο κοινούς διαλύτες εκχύλισης με μερικές από τις χαρακτηριστικές τους ιδιότητες.

Πίνακας . Κοινοί διαλύτες εκχύλισης

Είδος διαλύτη	Σ.Ζ. (°C)	Πυκνότητα (g/ml)	Τοξικότητα	Χρήσεις
Εξάνιο	68,7	0,65	+	Διαλύτης για μη πολικές ενώσεις. Ακατάλληλος για πολικές.
Αιθέρας	34,6	0,71	+++	Πολύ καλός διαλύτης για γενικές χρήσεις. Διαλύει μέχρι 1,5% νερό. Ιδιαίτερα κατάλληλος για εκχυλίσεις ενώσεων που περιέχουν οξυγόνο.
Χλωροφόρμιο	61,7	1,48	+++	Τοξικός διαλύτης με πολύ μεγάλη διαλυτική ικανότητα. Ξηραίνεται εύκολα, αποφεύγεται όμως η χρήση του. Έχει την τάση να σχηματίζει γαλακτώματα.
Διχλωρομεθάνιο	39,7	1,31	++	Καλός διαλύτης για γενική χρήση. Ξηραίνεται εύκολα αλλά σχηματίζει γαλακτώματα. Αντικαθιστά στις εκχυλίσεις το χλωροφόρμιο.
Οξικός αιθυλεστέρας	77,1	0,89	+	Καλός διαλύτης για πολικές ενώσεις. Μειονέκτημα ότι συγκρατεί αρκετό νερό.
κ. Βουτανόλη	118	0,81	+	Τελευταία επιλογή για εκχύλιση ιδιαίτερα πολικών ενώσεων. Διαλύει πάνω από 20% νερό

1. 4. Πολλαπλή εκχύλιση

Για την εκτέλεση πολλαπλών συνεχών εκχυλίσεων χωρίς τη χρησιμοποίηση μεγάλης ποσότητας διαλύτη υπάρχουν κατάλληλες συσκευές. Μια τέτοια είναι η **συσκευή εκχύλισης Soxhlet** η οποία είναι κατάλληλη για εκχύλιση στερεών.



Η συσκευή αυτή είναι κατασκευασμένη με τέτοιο τρόπο ώστε μετά από κάθε εκχύλιση, ο διαλύτης με το εκχύλισμα να μεταφέρονται σε μια θερμαινόμενη φιάλη, από όπου ο διαλύτης αποστάζει και επανέρχεται στο μέρος που βρίσκεται η στερεά ουσία για νέα εκχύλιση.

Η συσκευή αυτή χρησιμοποιείται για την εκχύλιση στερεών υποστρωμάτων, όπως για παράδειγμα την εκχύλιση δείγματος χώματος για την παραλαβή διάφορων οργανικών μορίων ή την εκχύλιση για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας διάφορων ιστών φυτικών ή ζωικών σε λίπος κ.α.

2^η ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ :
ΕΚΧΥΛΙΣΗ: ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΙΩΔΙΟΥ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΟ
ΔΙΑΛΥΜΑ I₂/KI

Σκοπός : Η πειραματική αυτή άσκηση έχει ως σκοπό την εξοικείωση των ασκούμενων φοιτητών με την τεχνική της εκχύλισης υγρού/υγρού. Η εφαρμογή αφορά την ποσοτική εκχύλιση του ιωδίου με οργανικό διαλύτη από ένα υδατικό διάλυμα I₂/KI . Θα δοκιμαστούν δύο τεχνικές εκχύλισης (μιας εκχύλισης και πολλαπλών εκχυλίσεων) και θα συγκριθούν μεταξύ τους.

Όργανα : Ογκομετρικοί κύλινδροι (2 X 50ml), Κωνικές φιάλες (2X 100ml), Ποτήρια ζέσεως 100ml, Σιφώνια 5ml, Δοκιμαστικοί σωλήνες, Διαχωριστική χοάνη 250ml, Μεταλλικό στήριγμα με δακτύλιο.

Αντιδραστήρια: Διχλωρομεθάνιο (CH₂Cl₂), απεσταγμένο νερό, υδατικό διάλυμα I₂/KI (5gr KI και 2gr I₂ σε 1500ml H₂O).

Εκτέλεση

- Ελέγξτε τη λειτουργία της στρόφιγγας της διαχωριστικής χοάνης δοκιμάζοντας την με λίγο απεσταγμένο νερό.
- Τοποθετείστε την διαχωριστική χοάνη με κλειστή τη στρόφιγγα σε μεταλλικό δακτύλιο.

• **Τεχνική μιας εκχύλισης.**

- Προσθέστε στη διαχωριστική χοάνη 50ml διαλύματος I₂/KI (το διάλυμα μεταφέρεται με ογκομετρικό κύλινδρο).
- Προσθέστε στη διαχωριστική χοάνη **50ml CH₂Cl₂**. (ο οργανικός διαλύτης μεταφέρεται με ογκομετρικό κύλινδρο).
- Πωματίστε τη διαχωριστική χοάνη και απομακρύνετε την από το δακτύλιο.
- Συγκρατείτε σταθερά, με το ένα χέρι το πώμα πάνω στη διαχωριστική, ενώ με το άλλο συγκρατείτε την στρόφιγγα.

- Αναταράξτε ήπια τη διαχωριστική χοάνη και κατόπιν κρατώντας την ανεστραμμένη (προσοχή: συγκρατείτε πάντοτε το πώμα) ανοίγετε και ξανακλείνετε την στρόφιγγα για να ελευθερώσετε την μικρή πίεση που έχει σχηματισθεί (απαέρωση).
- Αναταράξτε για δεύτερη φορά τη διαχωριστική χοάνη ακολουθώντας την ίδια διαδικασία.
- Επαναφέρετε την διαχωριστική χοάνη στην κατακόρυφη θέση της στο μεταλλικό δακτύλιο.
- Περιμένετε για 2-3 λεπτά (θα παρατηρήσετε τον διαχωρισμό των δύο φάσεων). Η επάνω φάση είναι η υδατική φάση ($d_{H_2O} = 1$) ενώ η κάτω φάση είναι η οργανική φάση ($d_{CH_2Cl_2} = 1.32$).
- Όταν είστε έτοιμοι για την απομάκρυνση της κάτω (οργανικής) φάσης βγάλτε το πώμα από την διαχωριστική χοάνη πριν ανοίξετε την στρόφιγγα.Τ
- Τοποθετείστε μια κωνική φιάλη κάτω από τη στρόφιγγα.
- Ανοίγετε την στρόφιγγα και μεταφέρετε την κάτω φάση (οργανική φάση) στη κωνική φιάλη . Σημειώστε στη κωνική φιάλη την ένδειξη **1^ο εκχύλισμα**.
- Τοποθετείστε ένα ποτήρι ζέσεως κάτω από τη στρόφιγγα.
- Μεταφέρετε την υδατική φάση (επάνω φάση) στο ποτήρι ζέσεως.

• **Τεχνική πολλαπλών εκχυλίσεων.**

- Προσθέστε εκ νέου στη διαχωριστική χοάνη 50ml διαλύματος I_2/KI .
- Προσθέστε **25ml CH_2Cl_2** και εκχυλίστε όπως και προηγουμένως.
- Απομακρύνετε την κάτω φάση (οργανική φάση) μέσα σε καθαρή κωνική φιάλη.

- Προσθέστε άλλα **25ml CH₂Cl₂** στη διαχωριστική χοάνη (που περιέχει την υδατική φάση) και εκχυλίστε ξανά.
- Μεταφέρετε την κάτω φάση (οργανική) μέσα στην ίδια κωνική φιάλη που χρησιμοποιήσατε προηγουμένως. Σημειώστε στη κωνική φιάλη την ένδειξη **'2^ο εκχύλισμα'**.
- Μεταφέρετε την επάνω φάση (υδατική φάση) σε ποτήρι ζέσεως.

• **Αξιολόγηση ποσοτική των δύο τρόπων εκχύλισης.**

- Μεταφέρετε σε δύο δοκιμαστικούς σωλήνες 3ml από το **1^ο** και **2^ο εκχύλισμα** αντιστοίχως.
- Συγκρίνετε την ένταση του χρώματος στους δύο δοκιμαστικούς σωλήνες τοποθετώντας ένα λευκό χαρτί στο κάτω μέρος και κοιτάζοντας από την κορυφή προς τον πυθμένα των δοκιμαστικών σωλήνων.
- Ποιο έχει το σκοτεινότερο χρώμα;
- Τι συμπέρασμα βγαίνει από αυτό το πείραμα;

Σημείωση: Εάν θέλουμε απομονώσουμε το **I₂** σε καθαρή μορφή αποστάζουμε το διχλωρομεθάνιο σε μια κατάλληλη συσκευή απλής απόσταξης (σελ. 83). Αυτό που παραμένει μέσα στην φιάλη αποστάξεως είναι καθαρό ιώδιο.

2. ΑΠΟΣΤΑΞΗ

2.1. Γενικά

Με τον όρο **απόσταξη** εννοείται η θέρμανση ενός υγρού μέχρι να εξατμισθεί, η συμπύκνωση των ατμών του με ψύξη και η συλλογή τους σε ένα άλλο δοχείο.

Η απόσταξη χρησιμοποιείται ως μέθοδος καθαρισμού υγρών και γενικά πτητικών ουσιών, αλλά και για την πιστοποίηση της καθαρότητας των υγρών ουσιών. Με την απόσταξη διαχωρίζονται δύο ή περισσότερες ουσίες που έχουν διαφορετικά σημεία ζέσεως (σ.ζ.).

Η απόσταξη βασίζεται στην κατανομή των συστατικών ενός υγρού μίγματος μεταξύ του υγρού και των ατμών του, που είναι σε ισορροπία με αυτό. Οι δύο φάσεις δημιουργούνται με την μερική εξάτμιση των πτητικών συστατικών του υγρού μίγματος και έχουν διαφορετική σύσταση η κάθε μία καθώς τα πιο πτητικά συστατικά βρίσκονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στον ατμό και τα λιγότερο πτητικά στο υγρό. Έτσι η συμπύκνωση του ατμού οδηγεί στη λήψη του αποστάγματος, το οποίο είναι εμπλουτισμένο με το πιο πτητικό συστατικό του μίγματος.

Η αποτελεσματικότητα του διαχωρισμού εξαρτάται από τις φυσικές ιδιότητες των συστατικών του μίγματος, τη χρησιμοποιούμενη συσκευή απόσταξης και τη μέθοδο απόσταξης.

2.2. Αρχές απόσταξης

Η θερμική κίνηση των μορίων ενός υγρού, έχει σαν αποτέλεσμα την τάση διαφυγής τους και τη μετάβασή τους στην αέριο κατάσταση, ακόμη και σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από τη θερμοκρασία βρασμού του υγρού. Στην κατάσταση ισορροπίας, η πίεση που ασκείται στην επιφάνεια του υγρού από τα μόρια που βρίσκονται στην αέριο κατάσταση, λέγεται τάση ατμών και είναι μια χαρακτηριστική φυσική σταθερά του υγρού, στη δεδομένη θερμοκρασία. Η τάση ατμών των υγρών αυξάνεται πάντα αυξανόμενης της θερμοκρασίας (εξίσωση Clausius-Clapeyron) και όταν γίνει ίση με την εξωτερική πίεση το υγρό βράζει.

Συνακόλουθα το υγρό μπορεί να βράσει και σε χαμηλότερη θερμοκρασία, αν η εξωτερική πίεση εξισωθεί με την τάση ατμών του υγρού στη θερμοκρασία αυτή (απόσταξη με ελαττωμένη πίεση). Η θερμοκρασία βρασμού ενός υγρού λέγεται σημείο ζέσης και είναι μια χαρακτηριστική φυσική σταθερά του υγρού, η οποία εξαρτάται από την εξωτερική πίεση και την καθαρότητά του. Όταν η υγρή ένωση είναι απαλλαγμένη από προσμείξεις, τότε το σημείο ζέσης παραμένει σταθερό σε όλη τη διάρκεια βρασμού. Συμβατικά αν δε διευκρινίζεται το σημείο ζέσης αναφέρεται στην κανονική ατμοσφαιρική πίεση (760 mm Hg).

Η απόσταξη πολλές φορές σε συνδυασμό και με άλλες τεχνικές όπως π.χ. της εκχύλισης, αποτελεί κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις την πλέον συνήθη εργαστηριακή τεχνική διαχωρισμού ενός μίγματος υγρών, πτητικών οργανικών ενώσεων. Η παρουσία υγρών πτητικών προσμείξεων στα υγρά και τα διαλύματα πτητικών υγρών είναι από τα πλέον συνήθη προβλήματα που αντιμετωπίζονται στην πειραματική οργανική χημεία. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα του διαχωρισμού μέσω της απόσταξης, σχετίζονται με τις μεταβολές στις τάσεις ατμών των συστατικών του μίγματος που προκαλούνται από την ανάμειξή τους. Οι μεταβολές αυτές οφείλονται στην ανάπτυξη διαμοριακών έλξεων και μεταξύ ανόμοιων μορίων. Όταν οι διαμοριακές αυτές έλξεις είναι περίπου ίσες με το μέσο όρο των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ ομοίων μορίων, τότε το διάλυμα θεωρείται ιδανικό. Στην αντίθετη περίπτωση, όταν παρατηρούνται αποκλίσεις (θετικές ή αρνητικές) το διάλυμα είναι μη ιδανικό.

2. 2. Τάση ατμών των υγρών - σημείο ζέσεως

Τα μόρια της επιφάνειας των υγρών εξαιτίας της κινητικής τους ενέργειας διαφεύγουν συνέχεια από την υγρή στην αέρια κατάσταση αλλά και μόρια από την αέρια φάση συνεχώς συμπυκνώνονται και επανέρχονται στην υγρή. Έτσι σε ένα κλειστό δοχείο σύντομα η ταχύτητα εξαέρωσης των μορίων του υγρού εξισώνεται με την ταχύτητα υγροποίησης των μορίων του ατμού. Λέμε τότε ότι, στη θερμοκρασία του πειράματος, ο ατμός είναι κορεσμένος και η πίεση που ασκεί λέγεται **τάση ατμών** (τ.α.) του υγρού στη δεδομένη θερμοκρασία. Η τάση ατμών ενός υγρού αυξάνει με τη θερμοκρασία, γιατί έτσι παρέχεται η απαιτούμενη ενέργεια για την υπερνίκηση των δυνάμεων έλξης (Van der Waals) μεταξύ των μορίων του υγρού και την αύξηση της κινητικής τους ενέργειας.

Σαν **σημείο ζέσεως** (σ.ζ.) ενός υγρού σε μία καθορισμένη πίεση ορίζεται η θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών του υγρού εξισώνεται με την εξωτερική πίεση. Στο σ.ζ. του υγρού η εξάτμιση των μορίων του δεν γίνεται μόνο από την επιφάνεια αυτού αλλά αθρόα από όλη τη μάζα του υπό μορφή φυσαλίδων.

Όταν η εξωτερική πίεση είναι ίση με 760 mm Hg ή 760 torr ή 1 atm, τότε πρόκειται για το **κανονικό "σημείο ζέσεως"** του υγρού.

2. 3. Απόσταξη ιδανικών μιγμάτων δύο υγρών - Σύσταση υγρού και ατμού

Σε σύστημα που αποτελείται από δύο υγρά που διαλύονται το ένα στο άλλο ή αναμιγνύονται σε κάθε αναλογία καμιά διάκριση δεν γίνεται ποιος είναι ο διαλύτης και ποιος είναι το διαλυμένο συστατικό. Αυτά συμβολίζονται συνήθως σαν A και B (όπου το B είναι το πιο πτητικό) και έτσι θα παριστάνονται από εδώ και πέρα.

Σαν **ιδανικό σύστημα δύο υγρών** ορίζεται και περιγράφεται εκείνο που και τα δύο συστατικά του υπακούουν στο νόμο του Raoult για όλες τις περιοχές συγκέντρωσης και θερμοκρασίας. Ο νόμος του Raoult εκφράζεται με τη σχέση

$$P_A = P^{\circ}_A X_A \quad (1) \text{ όπου:}$$

P°_A η τάση ατμών του καθαρού συστατικού A

P_A η μερική τάση ατμών του

X_A το γραμμομοριακό του κλάσμα στο διάλυμα.

Σημειώνεται πως το γραμμομοριακό κλάσμα X_V του οποιουδήποτε συστατικού καθορίζεται ως ο λόγος των γραμμομοριών του (n_V) προς τον ολικό αριθμό των γραμμομοριών ($n_{ολ}$) στο διάλυμα). Σε ένα ιδανικό διάλυμα, η τάση του κάθε συστατικού να διαφύγει από την υγρή στην αέρια φάση (συνάρτηση δυνάμεων έλξεως μεταξύ των μορίων του) είναι αμετάβλητη σε σύγκριση με το αντίστοιχο καθαρό υγρό, αλλά το ποσοστό των διαθέσιμων μορίων του κάθε συστατικού μειώνεται ($X < 1$), επομένως μειώνονται αντίστοιχα και οι τάσεις ατμών.

Για την αέρια φάση (ατμό) του συστήματος ισχύει ο νόμος του Dalton με την παραδοχή ότι ο ατμός συμπεριφέρεται ως ιδανικό αέριο. Η ολική τάση των ατμών ισούται με το άθροισμα των μερικών πιέσεων **$P_{ολ} = P_A + P_B$ (2).**

Εάν X'_A και X'_B είναι τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών A και B στην αέρια φάση, ισχύουν οι σχέσεις:

$$X'_A = P_A / P_{ολ} \quad (3) \quad \text{και}$$

$$X'_B = P_B / P_{ολ} \quad (4)$$

Με την παραδοχή ότι το διάλυμα και ο ατμός συμπεριφέρονται ιδανικά από τις εξισώσεις (1)-(4) προκύπτει ότι :

$$X'_A = P_A / P_{ολ} = P_A / (P_A + P_B) = X_A P_A^0 / (X_A P_A^0 + X_B P_B^0) \quad (5)$$

και

$$X'_A / X_A = 1 / (X_A + X_B P_B^0 / P_A^0) \quad (6)$$

Από τις εξισώσεις (5) και (6) προκύπτουν τα παρακάτω:

- εάν $P_A^0 = P_B^0$ και δεδομένου ότι $X_A + X_B = 1$ θα είναι $X'_A = X_A$ και αντίστοιχα $X'_B = X_B$. Δηλαδή όταν τα υγρά A και B έχουν την ίδια τάση ατμών, τότε η σύσταση υγρού και ατμού ως προς τα A και B θα είναι η ίδια.
- εάν $P_A^0 < P_B^0$, τότε ο παρονομαστής του κλάσματος γίνεται μεγαλύτερος της μονάδας και $X'_A < X_A$ και αντίστοιχα $X'_B > X_B$ και
- εάν $P_A^0 > P_B^0$, τότε $X'_A > X_A$ και αντίστοιχα $X'_B < X_B$

Συμπερασματικά λοιπόν από τα παραπάνω προκύπτει ότι ο ατμός περιέχει, σε σχέση με το υγρό, σε μεγαλύτερο ποσοστό εκείνο το συστατικό του οποίου η προσθήκη του στο σύστημα αυξάνει την ολική τάση ατμών δηλαδή με άλλα λόγια το συστατικό με τη μεγαλύτερη τ.α. ή το μικρότερο σ.ζ.

Το φαινόμενο της απόσταξης περιγράφεται με διαγράμματα είτε της τ.α. σε σχέση με τη σύσταση του μίγματος (για σταθερή θερμοκρασία -ισόθερμα) είτε με διαγράμματα του σ.ζ. των ουσιών σε σχέση με τη σύσταση του μίγματος (P σταθερή

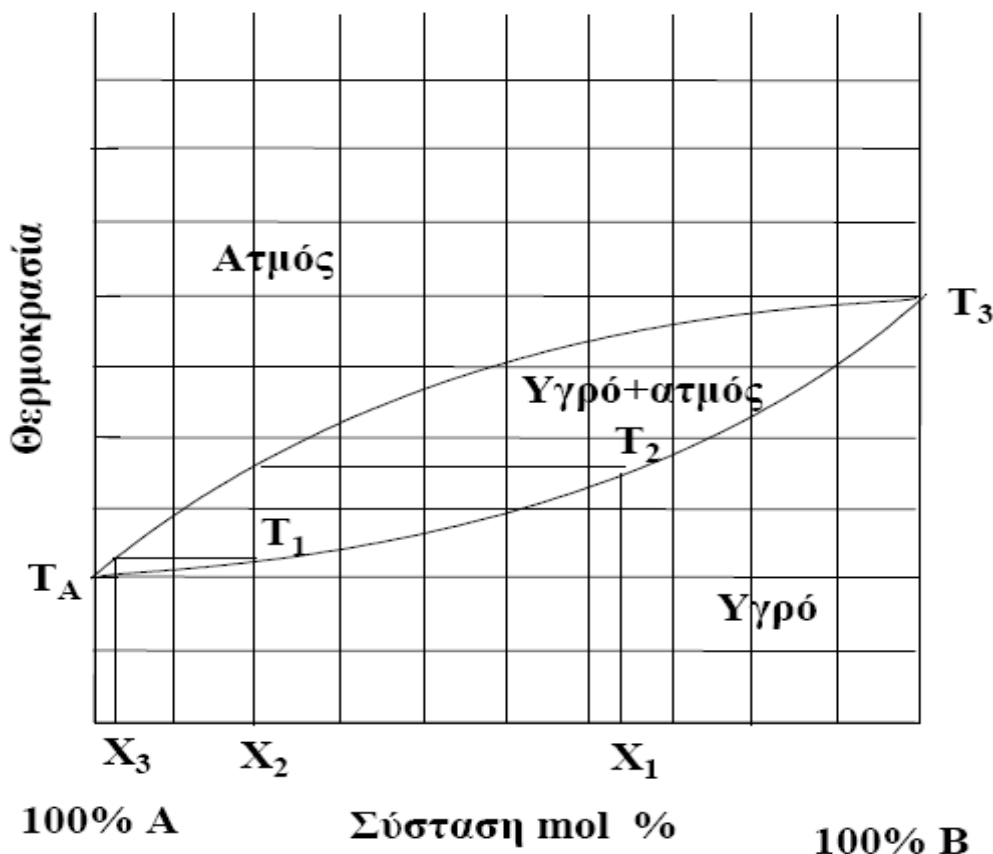
- ισοβαρή). Γενικά στα διαγράμματα p - T - σύστασης κατά την απόσταξη υγρών μιγμάτων διακρίνουμε τις παρακάτω περιπτώσεις:

1. Μίγματα που υπακούουν στο νόμο Raoult.
2. Μίγματα με σημαντικές θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult.
3. Μίγματα με σημαντικές αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult.

Στις επόμενες σελίδες γίνεται αναφορά για τις περιπτώσεις αυτές.

2. 3. 1. Μίγματα που υπακούουν στο νόμο Raoult.

Ιδιαίτερα χρήσιμα στην κατανόηση της απλής απόσταξης είναι τα διαγράμματα τα οποία δίνουν τη σύσταση ατμών και υγρού συναρτήσει του σημείου ζέσης, όπως αυτό του ιδανικού μίγματος δύο συστατικών A και B του παρακάτω σχήματος. Το σημείο ζέσης των οποιασδήποτε σύστασης μιγμάτων και η σύσταση των ατμών που βρίσκονται σε ισορροπία με αυτά, προκύπτει φέροντας μια κάθετη γραμμή στον άξονα των σημείων ζέσης από την καμπύλη διαχωρισμού της υγρής φάσης. Έτσι στο παράδειγμα του διαγράμματος το υγρό σύστασης X1 που ζέει σε θερμοκρασία T1 βρίσκεται σε ισορροπία με ατμό σύστασης X2 της ίδιας θερμοκρασίας, είναι δηλαδή ο ατμός πλουσιότερος στο πτητικό συστατικό. Σε ότι αφορά τις θερμοκρασίες υγρού ατμών στο παραπάνω παράδειγμα, για το μίγμα σύστασης X1 ενώ η θερμοκρασία του ζέοντος υγρού είναι T1, με το θερμόμετρο εμβαπτισμένο στο υγρό βρίσκεται και βρίσκεται σε ισορροπία με ατμό της ίδιας θερμοκρασίας, η θερμοκρασία του ατμού στην κορυφή της αποστακτικής συσκευής θα είναι μικρότερη (T2) αφού έρχεται σε επαφή με συμπυκνούμενο ατμό πλουσιότερο στο πτητικότερο συστατικό. Θα πρέπει στο σημείο αυτό να τονιστεί, πως τόσο το σημείο ζέσης όσο και η σύσταση του ατμού που υπολογίζεται με αυτόν τον τρόπο αναφέρεται στα αρχικά στάδια της απόσταξης.

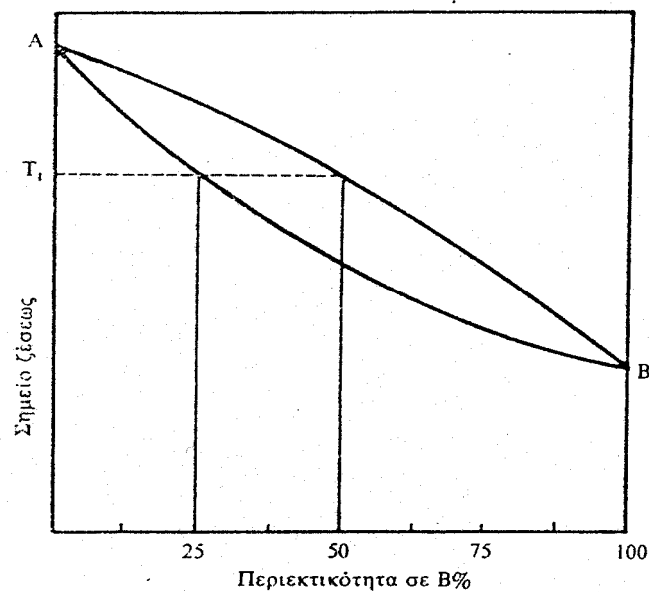


Διάγραμμα Σ.Ζ. - σύστασης για ιδανικό διάλυμα ($P=\text{σταθ}$)

.Έτσι αν έχουμε ένα μίγμα με σύσταση **25%** σε **B** και **75%** σε **A** το σημείο ζέσεως του υγρού μίγματος, όπως προκύπτει από την κάτω καμπύλη, θα είναι το T_1 . Ο ατμός που βρίσκεται σε ισορροπία με το υγρό, θα περιέχει το B συστατικό σε αναλογία 50% και επομένως κατά τη συμπύκνωσή του, το απόσταγμα θα είναι 50% σε B και 50% σε A. Αν τώρα συνεχίσουμε με στόχο να πάρουμε πιο καθαρό απόσταγμα σε B, θα πρέπει να αποστάξουμε το πρώτο απόσταγμα σύστασης 50-50, το οποίο όπως προκύπτει από το σχήμα θα βράζει σε θερμοκρασία T_2 .

Στην θερμοκρασία αυτή ο ατμός θα έχει σύσταση περίπου 75% σε B και έτσι το συμπύκνωμά του θα είναι εμπλουτισμένο στο πιο πτητικό συστατικό, που είναι το B.

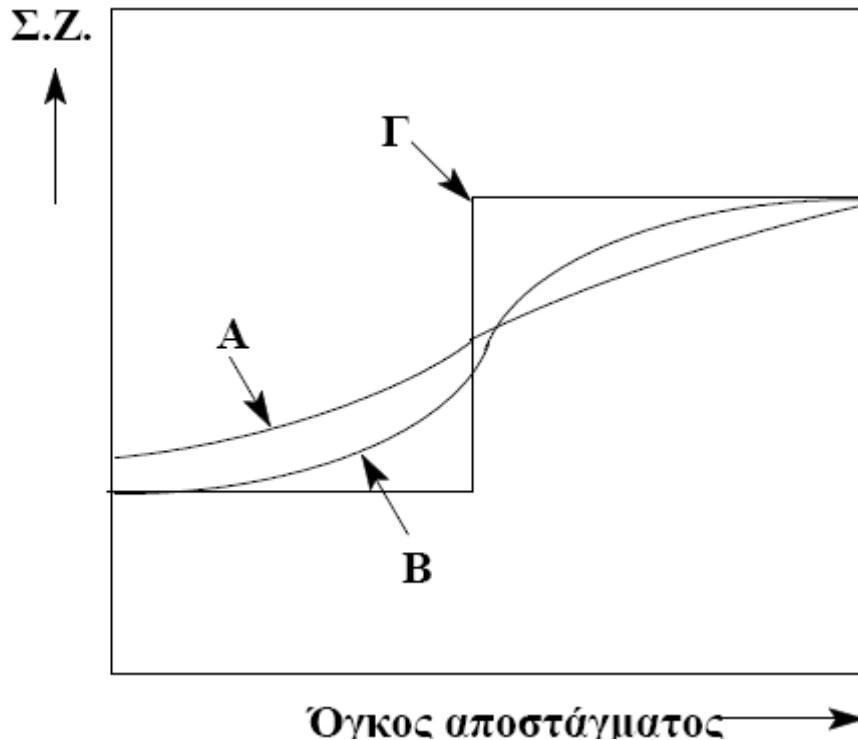
Με τον ίδιο τρόπο αν συνεχίσουμε τις αποστάξεις του κάθε συμπυκνώματος θα παίρνουμε όλο και καθαρότερο απόσταγμα και τελικά θα καταφέρουμε να πάρουμε καθαρό το πτητικότερο συστατικό B. Έτσι λοιπόν με διαδοχικές αποστάξεις μπορούμε να πετύχουμε πλήρη διαχωρισμό των δύο συστατικών.



Διάγραμμα Σ.Ζ. - σύστασης για ιδανικό διάλυμα (P=σταθ)

Παρατηρούμε ότι αυξάνοντας τον αριθμό των απλών αποστάξεων, επιτυγχάνονται καλλίτερα αποτελέσματα διαχωρισμού. Η διεργασία αυτή λέγεται **κλασματική απόσταξη** και βρίσκει εφαρμογές τόσο στη βιομηχανία όσο και στο εργαστήριο.

Καθώς ο ατμός είναι πλουσιότερος στο πτητικότερο συστατικό η σύσταση του ζέοντος υγρού συνεχώς μεταβάλλεται. Παρατηρείται έτσι μια συνεχής αύξηση του σημείου ζέσης που ανταποκρίνεται στον εμπλουτισμό του αποστάγματος στο λιγότερο πτητικό συστατικό. Η μεταβολή αυτή παριστάνεται γραφικά με την πορεία Α του διαγράμματος στο παρακάτω σχήμα. Στο διάγραμμα δίνεται επίσης η επιθυμητή αλλά συνήθως απραγματοποίητη πορεία Γ και η πορεία της απόσταξης μέσω κλασματικών στηλών Β, που θα αναπτυχθεί αμέσως μετά.

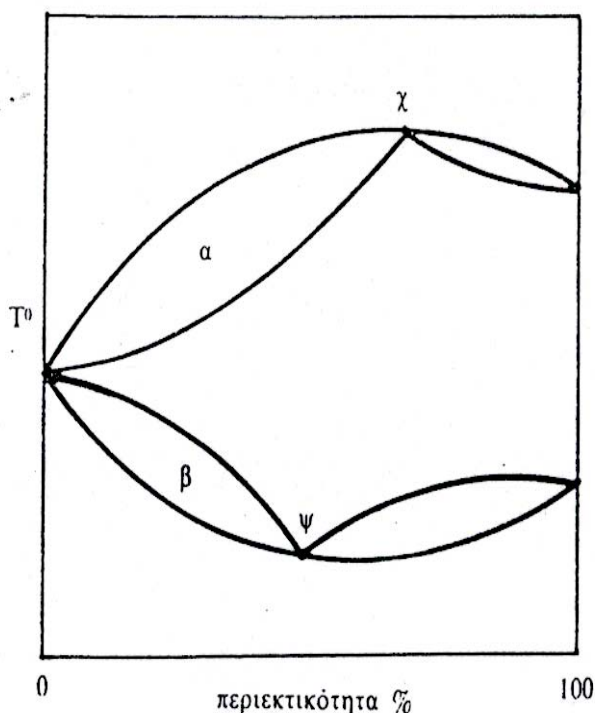


Σχήμα. Καμπύλη μεταβολής των σημείων ζέσης συναρτήσει του όγκου του αποστάγματος, A πραγματική πορεία, B απόσταξη μέσω κλασματικής στήλης Γ, ιδανική πορεία.

Για να γίνει διαχωρισμός δύο υγρών με απλή απόσταξη, θα πρέπει τα υγρά αυτά να παρουσιάζουν διαφορά στα σημεία ζέσης τουλάχιστον 50 °C. Όταν οι πτητικότητες των δύο συστατικών δεν διαφέρουν πολύ, δεν αρκεί μια απλή απόσταξη για το διαχωρισμό τους απαιτείται η επανάληψη της διαδικασίας εμπλουτισμού. Έτσι στο προηγούμενο παράδειγμα, αν ο ατμός σύστασης X2 υγροποιηθεί και αποσταχθεί, θα δώσει ατμό σύστασης X3 κ.ο.κ.

2. 3. 2. Μίγματα με σημαντικές θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult.

Το σ.ζ. περνά από ελάχιστο. Η τ.α. περνάει από μέγιστο. Όταν ένα μίγμα ορισμένης σύστασης έχει σ.ζ. χαμηλότερο από το οποιοδήποτε συστατικό του, το διάγραμμα σ.ζ. - σύστασης έχει τη μορφή που δίνεται στο κάτωθι σχήμα. Οι καμπύλες υγρού και ατμού συναντώνται στο ελάχιστο σ.ζ. και εκεί υγρό και ατμός έχουν την ίδια σύσταση. Επομένως το υγρό μίγμα αυτής της σύστασης (που παριστάνεται με το M) θα βράζει σε σταθερή θερμοκρασία και θα αποστάζει πλήρως χωρίς αλλαγή της σύστασής του.



Συστήματα αζεοτροπικών μιγμάτων με μέγιστο (α) και ελάχιστο (β) σ.ζ.

Υγρά αυτού του είδους που δεν είναι καθαρές ουσίες, αλλά παρ' όλα αυτά αποστάζουν αναλλοίωτα σε μία καθορισμένη θερμοκρασία ονομάζονται μίγματα σταθερού σ.ζ. ή **αζεοτροπικά**. Οι συστάσεις αυτών των μιγμάτων μεταβάλλονται με την εξωτερική πίεση, πράγμα που αποδεικνύει ότι δεν είναι καθορισμένες ενώσεις. Πλήρης διαχωρισμός τέτοιου μίγματος στα συστατικά του Α και Β είναι αδύνατος με την απόσταξη.

2. 3. 3. Μίγματα με σημαντικές αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult.

Η καμπύλη σ.ζ. περνάει από μέγιστο. Αυτά φαίνονται στο ανωτέρω σχήμα. Οι καμπύλες ατμού-υγρού συναντώνται πάλι στο σημείο Μ, όπου οι φάσεις έχουν την ίδια σύσταση. Το υγρό σύστασης Μ είναι τώρα ένα **αζεοτροπικό μέγιστου σ.ζ.** Αποστάζει σε μια καθορισμένη θερμοκρασία χωρίς να αλλάζει η σύστασή του, που μεταβάλλεται όμως με την εξωτερική πίεση δείχνοντας ότι το υγρό σύστασης Μ δεν είναι μία καθορισμένη ένωση.

2. 3. 4. Διάσπαση αζεοτροπικών μιγμάτων

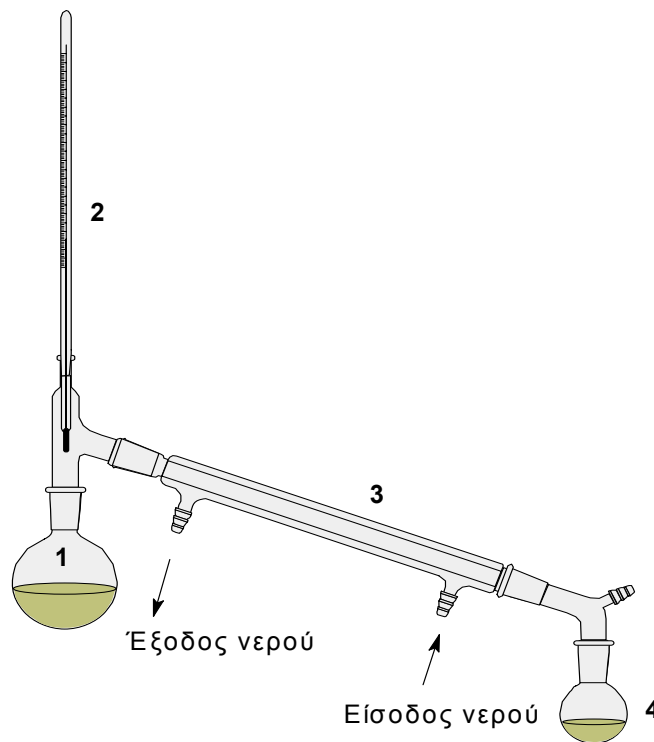
Όπως αναφέρθηκε, ο διαχωρισμός αζεοτροπικού μίγματος στα συστατικά του με απόσταξη είναι αδύνατος. Μερικές από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τη διάσπαση δυαδικών αζεοτροπικών και που εξαρτώνται από τη φύση των συστατικών τους είναι:

- 1. Χημικές μέθοδοι:** χρησιμοποιούνται όταν ένα αντιδραστήριο, αντιδρά με ένα μόνο από τα συστατικά.
- 2. Απόσταξη με τρίτο υγρό** που αλλοιώνει τις τάσεις ατμών των συστατικών και συνήθως σχηματίζει νέο, αζεοτροπικό μίγμα με το ένα ή και τα δύο συστατικά σε νέα αναλογία. Για παράδειγμα με τον τρόπο αυτό είναι δυνατό να πάρουμε την απόλυτη αιθανόλη, δηλαδή αιθανόλη 100%. Π.χ. Η αιθανόλη, και το ύδωρ αποτελούν αζεοτροπικό σύστημα το οποίο ζέει στους 78°C με σταθερή σύσταση 95% σε αιθανόλη. Με προσθήκη βενζολίου στην 95% αιθανόλη αποστάζεται το νερό με το βενζόλιο και παραμένει καθαρή αλκοόλη.
- 2. Εκλεκτική προσρόφηση** του ενός συστατικού από ενεργό άνθρακα ή silica gel.
- 3. Εκλεκτική εκχύλιση:** ενδέχεται τα συστατικά να παρουσιάζουν μεγάλη διαφορά συντελεστή κατανομής ως προς ένα τρίτο, που να παραλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό του συστατικού από το οποίο θέλουμε να απαλλαγούμε ή του συστατικού που θέλουμε να κρατήσουμε, οπότε όμως αυτό ανακτάται με κλασματική απόσταξη.

2. 4. ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ

2. 4. 1. Απλή απόσταξη

Για την απλή απόσταξη χρησιμοποιούνται συσκευές όπως αυτή του κάτωθι σχήματος.



Συσκευή απλής απόσταξης

Βασικά στοιχεία της συσκευής είναι ο **κλασματήρας (1)**, δηλαδή η σφαιρική φιάλη που γίνεται ο βρασμός, ένα **θερμόμετρο (2)**, ο **ψυκτήρας (3)** που είναι ένας γυάλινος σωλήνας με διπλά τοιχώματα, στον οποίο γίνεται η συμπύκνωση των ατμών και ο **υποδοχέας (4)**, στον οποίο συλλέγεται το απόσταγμα. Η σφαιρική φιάλη με το μίγμα που θα αποσταχθεί θερμαίνεται είτε με φλόγα Bunsen (η οποία καλύπτεται με πλέγμα από αμιάντο) είτε με θερμόλουτρο.

Παρακάτω σημειώνονται μερικές οδηγίες αλλά και παρατηρήσεις που πρέπει να γνωρίζουμε για την απλή απόσταξη.

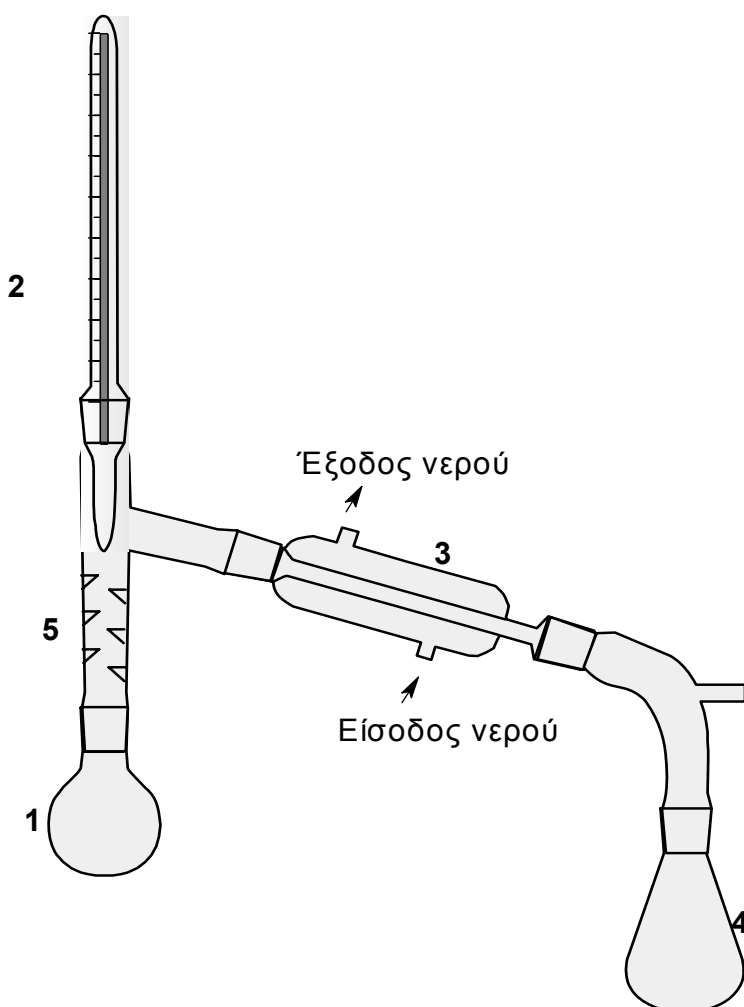
1. Το υγρό όταν ξεκινά η απόσταξη θα πρέπει να καλύπτει το 1/3 μέχρι τα 2/3 του κλασματήρα και ποτέ μεγαλύτερο όγκο. Ο κλασματήρας πρέπει να θερμαίνεται ομοιόμορφα και γι' αυτό όταν χρησιμοποιείται φλόγα για τη θέρμανση παρεμβάλλεται ανάμεσα στον κλασματήρα και τη φλόγα πλέγμα αμιάντου.
2. Το θερμόμετρο τοποθετείται σε τέτοια θέση, ώστε το επάνω μέρος της λεκάνης του υδραργύρου να βρίσκεται στο ίδιο ύψος με τον πλευρικό σωλήνα του κλασματήρα. Με τον τρόπο αυτό η θερμοκρασία των ατμών που προχωρούν στον ψυκτήρα, δηλ. το σ.ζ. της αποσταζόμενης ουσίας, μετράται με ακρίβεια.
3. Κατά την απόσταξη πρέπει να αποφεύγεται η εκτίναξη του υγρού λόγω υπερθέρμανσης. Ο βρασμός ενός υγρού δεν αρχίζει ομαλά, παρά μόνον όταν υπάρχει αέρας (ή άλλο αέριο) στον κλασματήρα, που με τη θέρμανση θα σχηματίσει την πρώτη μικρή φυσαλίδα που με τη σειρά της θα χρησιμεύσει σαν πυρήνας παραγωγής μεγαλύτερης φυσαλίδας ατμού. Συνήθως χρησιμοποιούνται "πέτρες βρασμού" από μικρά κομμάτια πορσελάνης ή από πορώδη υλικά (π.χ. ελαφρόπετρα), υλικά με μεγάλη διαθέσιμη και ανώμαλη επιφάνεια, η οποία περιέχει εγκλωβισμένο αέρα.
4. Το νερό στον ψυκτήρα κυκλοφορεί από το κάτω μέρος προς το πάνω για καλή κυκλοφορία (φεύγει έτσι εύκολα ο αέρας) από τη μια μεριά και για να αποφεύγεται η απότομη επαφή του θερμού αποστάγματος με το ψυχρό νερό από την άλλη. Ακόμη επισημαίνεται πως η απλή απόσταξη δεν πραγματοποιείται ποτέ σε κλειστό σύστημα (η συσκευή θα τιναχθεί στον αέρα) και γι' αυτό ο σύνδεσμος του ψυκτήρα με τον υποδοχέα πρέπει να έχει άνοιγμα στον ατμοσφαιρικό αέρα ($P=1\text{atm}$).
5. Όταν αποστάζουμε ένα υγρό, απορρίπτουμε όλα τα κλάσματα που συλλέγονται πριν το θερμόμετρο δείξει το σ.ζ. που αναμένουμε. Σε περίπτωση που το απόσταγμα πρέπει να προστατευθεί από την υγρασία του αέρα, ο υποδοχέας εφοδιάζεται με παγίδα υγρασίας (σωλήνας με υγροσκοπικές ουσίες).
6. Η απλή απόσταξη σταματά όταν απομείνουν στον κλασματήρα λίγα ml υγρού. Για λόγους ασφαλείας δεν γίνεται απόσταξη μέχρι ξηρού.
7. Πρέπει να είμαστε προσεκτικοί με τις εύφλεκτες ουσίες και τα τοξικά αποστάγματα. Μεγάλη προσοχή θέλουν τα παρακάτω υγρά: αιθέρας, αιθυλική αλκοόλη, μεθυλική αλκοόλη, διθειάνθρακας, πετρελαϊκός αιθέρας, βενζόλιο και ακετόνη.
8. Η απλή απόσταξη ενδείκνυται όταν το προς απόσταξη υγρό είναι καθαρό ή όταν οι προσμείξεις δεν είναι πτητικές ή έχουν μεγάλη διαφορά στα σ.ζ..

Σε κάθε άλλη περίπτωση η απλή απόσταξη δεν αποδίδει και πρέπει να χρησιμοποιηθεί αποστακτική στήλη (κλασματική απόσταξη).

4. 2. 2. Κλασματική απόσταξη

Με τη κλασματική απόσταξη μπορούν να γίνουν περίφημοι διαχωρισμοί υγρών των οποίων τα σ.ζ. δεν διαφέρουν σημαντικά. Η ποιότητα του διαχωρισμού εξαρτάται από την αποδοτικότητα της αποστακτικής στήλης και τη διαφορά στα σημεία ζέσης των συστατικών του μίγματος.

Η εργασία αυτή απλοποιείται με τη χρησιμοποίηση της **κλασματικής στήλης (5)**, που προστίθεται μεταξύ του κλασματήρα και του ψυκτήρα. Με μια μόνο απόσταξη παίρνουμε διάφορα κλάσματα που αντιστοιχούν στην εργασία πολλών απλών αποστάξεων.



Απλή συσκευή κλασματικής απόσταξης

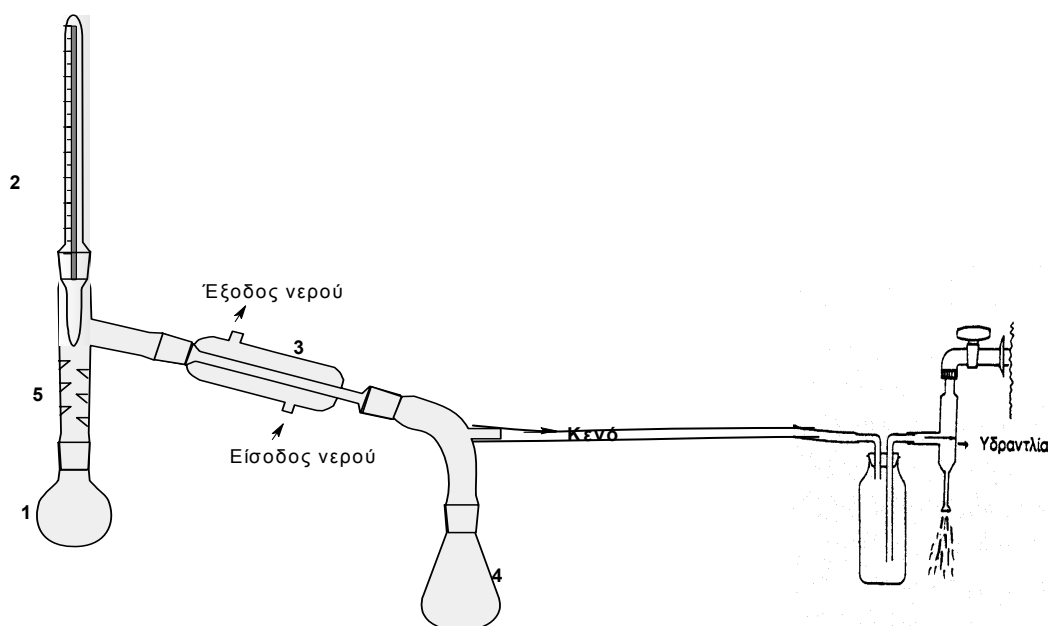
Οι κλασματικές στήλες είναι διαφόρων τύπων. Στην απλούστερή τους μορφή αποτελούνται από ένα γυάλινο σωλήνα γεμάτο με γυάλινα σφαιρίδια ή ένα σωλήνα με κατάλληλες προεξοχές οι οποίες αποτελούν τους ψυκτικούς χώρους όπου συμπυκνώνεται ο ατμός του μίγματος που βράζει. Οι υγροποιημένοι ατμοί κατεβαίνουν προς το δοχείο απόσταξης, περνούν από τις γυάλινες προεξοχές και εκεί συναντούν θερμούς ατμούς από το μίγμα που συνεχίζει να βράζει. Το πιο πτητικό συστατικό με ανταλλαγή θερμότητας, προωθείται προς την έξοδο της στήλης ενώ το λιγότερο πτητικό επιστρέφει στο δοχείο της απόσταξης. Έτσι ο διαχωρισμός είναι πολύ αποδοτικός.

Για να καθορίσουμε την αποτελεσματικότητα μιας κλασματικής στήλης χρησιμοποιούμε σαν μονάδα σύγκρισης τον όρο "θεωρητική πλάκα". Μια "θεωρητική πλάκα" αντιστοιχεί στη διαχωριστική ικανότητα μιας απλής συσκευής απόσταξης. Έτσι λέμε ότι μια στήλη κλασματικής απόσταξης είναι 10 θεωρητικών πλακών, όταν αυτή εξασφαλίζει τον ίδιο διαχωρισμό που επιτυγχάνεται μετά από δέκα απλές αποστάξεις, όταν κάθε φορά συλλέγουμε μόνο το επιθυμητό κλάσμα μιας απόσταξης.

2. 4. 3. Απόσταξη σε ελαττωμένη πίεση (απόσταξη σε κενό)

Πολλές οργανικές ενώσεις δεν μπορούν να αποσταχθούν με τη συνηθισμένη συσκευή αποστάξεως είτε γιατί βράζουν σε υψηλή θερμοκρασία ($>150^{\circ}\text{C}$ σε $P=1$ atm), είτε γιατί παθαίνουν μερική ή ολική αποσύνθεση στη θερμοκρασία αυτή, είτε γιατί το θερμό υγρό προσβάλλεται από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Στις περιπτώσεις αυτές επιτυγχάνονται ικανοποιητικά αποτελέσματα εφόσον η απόσταξη γίνει με ελαττωμένη πίεση. Σε μια τέτοια απόσταξη το σ.ζ. των υγρών μειώνεται σημαντικά και μαζί του μειώνεται η πιθανότητα να οξειδωθεί η ουσία στην αραιωμένη ατμόσφαιρα της συσκευής.

Στην απόσταξη με ελαττωμένη πίεση το υγρό της αποστάξεως δεν πρέπει να ξεπερνά το 1/3 του όγκου του κλασματήρα. Η θέρμανση γίνεται πάντα σε θερμαντικό λουτρό (π.χ. υδατόλουτρο). Η επιφάνεια του θερμαντικού λουτρού βρίσκεται πολύ υψηλότερα από την επιφάνεια του υγρού που βρίσκεται μέσα στον κλασματήρα, για να αποφευχθεί ο απότομος βρασμός.



Συσκευή απόσταξης με ελαττωμένη πίεση

Το θερμαντικό λουτρό θερμαίνεται μόνο μετά τη ρύθμιση του επιθυμητού κενού, σε θερμοκρασία $\sim 20^{\circ}\text{C}$ μεγαλύτερη από το αναμενόμενο σ.ζ. και τότε η απόσταξη προχωρεί κανονικά. Στο τέλος της απόσταξης απομακρύνουμε πρώτα τη θερμαντική πηγή και μετά καταστρέφουμε το κενό.

Όταν πραγματοποιείται απόσταξη σε κενό τότε η λειτουργία της στήλης δυσκολεύεται γιατί δεν κατορθώνεται καλή επαφή των φάσεων και συνιστούνται πολύ αργές αποστάξεις.

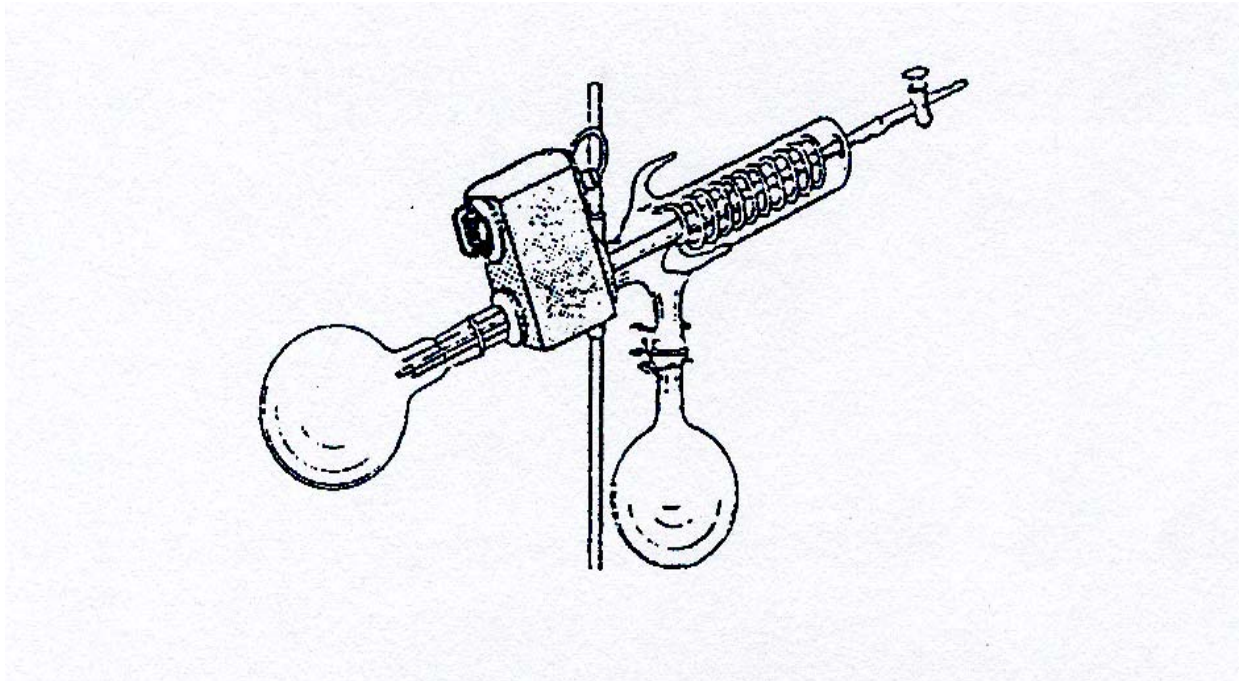
2. 4. 4. Απόσταξη με υδρατμούς

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την απομόνωση και τον καθαρισμό υγρών ουσιών, που δεν αναμιγνύονται καθόλου με το νερό ή αναμιγνύονται ελάχιστα. Με αυτή την απόσταξη διαχωρίζονται επίσης τα μη πτητικά συστατικά (π.χ. άλατα) καθώς και ανεπιθύμητες (π.χ. ρητινώδεις) ουσίες που μένουν στον κλασματήρα.

2. 4. 5 Εξάτμιση με περιστρεφόμενους εξατμιστήρες

Πρακτικά οι περιστροφικοί εξατμιστήρες (rotary evaporators) είναι παραλλαγή της συσκευής απόσταξης υπό κενό. Λειτουργούν με κινητήρα ο οποίος περιστρέφει

τον κλασματήρα, ο οποίος θερμαίνεται με υδατόλουτρο. Τόσο ο αριθμός των στροφών του κινητήρα αλλά και η θερμοκρασία εξάτμισης είναι ελεγχόμενα.



Συσκευή περιστρεφόμενου εξατμιστήρα

Με τους περιστροφικούς εξατμιστήρες κενού επιτυγχάνεται συμπύκνωση διαλυμάτων με απομάκρυνση του διαλύτη από διάλυμα στερεής ουσίας (επιθυμητό προϊόν) ή και υγρής αρκεί το σ.ζ. της να διαφέρει από αυτό του διαλύτη και να μη σχηματίζει αζεοτροπικό μίγμα με αυτόν. Εδώ η περιστροφή εξασφαλίζει ομαλή απομάκρυνση του διαλύτη χωρίς κινδύνους εκτίναξης αυτού. Με αυτό τον τρόπο απομακρύνονται γρήγορα μεγάλες ποσότητες διαλύτη, ο οποίος συλλέγεται και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί.

3^η ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ
ΑΠΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗ: ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ ΦΩΤΙΣΤΙΚΟ
ΟΙΝΟΠΝΕΥΜΑ

Σκοπός : Η πειραματική αυτή άσκηση έχει ως σκοπό την εξοικείωση των ασκούμενων φοιτητών με την τεχνική της απλής απόσταξης. Η εφαρμογή αφορά την απομόνωση της αιθανόλης από φωτιστικό οινόπνευμα. Θα δοκιμαστούν δύο τεχνικές απόσταξης (μία με χρήση απλής συσκευής απόσταξης και μία με χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα) .

Όργανα : Συσκευή απλής απόσταξης (αποτελούμενη από σφαιρική φιάλη 100ml, ψυκτήρα, υποδοχέα και θερμόμετρο, λάστιχα για την κυκλοφορία του νερού ψύξης, παροχή νερού), θερμαντική πλάκα, Ελαιόλουτρο (ημισυμπληρωμένο δοχείο 500ml). Υδραντλία κενού, Συσκευή απλής απόσταξης.

Αντιδραστήρια: Φωτιστικό οινόπνευμα.

Εκτέλεση

- **Χρησιμοποιώντας συσκευή απλής απόσταξης**
 - Οργανώστε μια συσκευή απλής απόσταξης (σύμφωνα με το σχήμα στη σελ. 83) λειτουργώντας ως εξής:
 - Πάρτε ένα μεταλλικό στήριγμα με βάση και τοποθετείστε ένα σύστημα που να καταλήγει σε σφιγκτήρα. Στη βάση του μεταλλικού στηρίγματος και κάτω από τον σφιγκτήρα τοποθετείστε την θερμαντική πλάκα. Πάνω στην θερμαντική πλάκα τοποθετείστε το ελαιόλουτρο.
 - Στερεώστε με τον σφιγκτήρα τη σφαιρική φιάλη και κατεβάστε το σύστημα φιάλη-σφιγκτήρα μέσα στο θερμαντικό λάδι.
 - Τοποθετείστε μέσα στη σφαιρική φιάλη μια μαγνητική ράβδο και 50ml φωτιστικού οινόπνευματος.
 - Συνδέστε τα λάστιχα της κυκλοφορίας του νερού στον ψυκτήρα.

- Στη συνέχεια συνδέστε τα υπόλοιπα μέλη της συσκευής απόσταξης (χρησιμοποιώντας τα ανάλογα μεταλλικά στηρίγματα και σφικτήρες) .
- Συνδέστε τα λάστιχα της ψυχρής κυκλοφορίας με την παροχή νερού (βρύση) προσέχοντας ώστε η είσοδος του νερού στον ψυκτήρα να γίνεται στο χαμηλότερο σημείο του και η έξοδος νερού από τον ψυκτήρα στο σημείο που είναι πλησιέστερα στη σφαιρική φιάλη (κλασματήρα ή φιάλη απόσταξης). Οδηγήστε την έξοδο του νερού στην αποχέτευση.
- Τοποθετείστε ένα επιπλέον θερμόμετρο μέσα στο θερμαντικό λάδι και θέστε σε λειτουργία την θερμαντική πλάκα (ανάδευση και θέρμανση). Προσοχή στη θέρμανση (πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 86-95° C).
- **Παρατηρείστε την ένδειξη του θερμομέτρου της συσκευής απόσταξης κατά την απόσταξη και συλλέξτε το απόσταγμα.**
- **Ποια είναι η ουσία που αποστάζεται και ποια αυτή που παραμένει στη σφαιρική φιάλη (κλασματήρα); Ποια ουσία είναι το απόσταγμα;**
- **Ποιο είναι το σημείο ζέσεως της ουσίας που αποστάζεται;**
- **Χρησιμοποιώντας συσκευή περιστροφικού εξατμιστήρα**
 - Βάλτε σε λειτουργία την υδραντλία κενού που συνδέεται με τον περιστροφικό εξατμιστήρα, την παροχή νερού του ψυκτήρα και το υδατόλουτρο του εξατμιστήρα(ρυθμίστε το $\approx 40^{\circ}\text{C}$).
 - Τοποθετήστε σε σφαιρική φιάλη (100ml) 50ml φωτιστικού οίνοπνεύματος.
 - Τοποθετήστε τη σφαιρική φιάλη στον περιστροφικό εξατμιστήρα και κρατήστε την μέχρι να δημιουργηθεί κενό στο εσωτερικό του (μειώνεται ο θόρυβος της υδραντλίας).
 - Θέστε σε λειτουργία τον εξατμιστήρα και κατεβάστε τον έτσι ώστε η σφαιρική φιάλη να εμβαπτίζεται στο υδατόλουτρο.
 - Παρατηρείστε την σφαιρική φιάλη και τον ψυκτήρα του εξατμιστήρα.
 - Όταν η σφαιρική φιάλη έχει σχεδόν αδειάσει και δεν παρατηρείτε συμπύκνωση στον ψυκτήρα, αφήστε τον εξατμιστήρα να λειτουργήσει για ακόμα 5 λεπτά και μετά σταματήστε τον κλείνοντας τις στροφές του κινητήρα.

- Ανασηκώστε τον εξατμιστήρα και σταματήστε το κενό (διακόπτοντας τη παροχή της βρύσης) κρατώντας τη φιάλη.

Ερώτηση: Συγκρίνετε τις δύο μεθόδους απόσταξης. Ποιες οι διαφορές και ποια τα κοινά σημεία τους;

4^η ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ :
ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗ: ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ-
ΔΙΧΛΩΡΟΜΕΘΑΝΙΟΥ

Σκοπός : Η πειραματική αυτή άσκηση έχει ως σκοπό την εξοικείωση των ασκούμενων φοιτητών με την τεχνική της κλασματικής απόσταξης. Η εφαρμογή αφορά τον διαχωρισμό του διχλωρομεθανίου και της αιθανόλης από ένα διάλυμα φωτιστικού οίνοπνεύματος και διχλωρομεθανίου.

Όργανα : Συσκευή κλασματικής απόσταξης (αποτελούμενη από σφαιρική φιάλη 100ml, κλασματική στήλη ψυκτήρα, υποδοχέα και θερμόμετρο, λάστιχα για την κυκλοφορία του νερού ψύξης, παροχή νερού), θερμαντική πλάκα, Ελαιόλουτρο (ημισυμπληρωμένο δοχείο 500ml).

Αντιδραστήρια: Διάλυμα φωτιστικού οίνοπνεύματος και διχλωρομεθανίου.

Εκτέλεση

- **Χρησιμοποιώντας συσκευή κλασματικής απόσταξης**
 - Οργανώστε μια συσκευή κλασματικής απόσταξης (σύμφωνα με το σχήμα στη σελ. 85) λειτουργώντας ως εξής:
 - Πάρτε ένα μεταλλικό στήριγμα με βάση και τοποθετήστε ένα σύστημα που να καταλήγει σε σφιγκτήρα. Στη βάση του μεταλλικού στηρίγματος και κάτω από τον σφιγκτήρα τοποθετήστε την θερμαντική πλάκα. Πάνω στην θερμαντική πλάκα τοποθετήστε το ελαιόλουτρο.
 - Στερεώστε με τον σφιγκτήρα τη σφαιρική φιάλη και κατεβάστε το σύστημα φιάλη-σφιγκτήρα μέσα στο θερμαντικό λάδι.

- Τοποθετείστε μέσα στη σφαιρική φιάλη μια μαγνητική ράβδο και 50ml φωτιστικού οίνοπνεύματος-διχλωρομεθανίου.
- Συνδέστε τα λάστιχα της κυκλοφορίας του νερού στον ψυκτήρα.
- Στη συνέχεια συνδέστε τα υπόλοιπα μέλη της συσκευής απόσταξης (χρησιμοποιώντας τα ανάλογα μεταλλικά στηρίγματα και σφικτήρες).
- Συνδέστε τα λάστιχα της ψυχρής κυκλοφορίας με την παροχή νερού (βρύση) προσέχοντας ώστε η είσοδος του νερού στον ψυκτήρα να γίνεται στο χαμηλότερο σημείο του και η έξοδος νερού από τον ψυκτήρα στο σημείο που είναι πλησιέστερα στη σφαιρική φιάλη (κλασματήρα ή φιάλη απόσταξης). Οδηγήστε την έξοδο του νερού στην αποχέτευση.
- Τοποθετείστε ένα επιπλέον θερμόμετρο μέσα στο θερμαντικό λάδι και θέστε σε λειτουργία την θερμαντική πλάκα (ανάδευση και θέρμανση)

Παρατηρείστε την ένδειξη του θερμομέτρου της συσκευής απόσταξης κατά την απόσταξη και συλλέξτε τα αποστάγματα.

Ποια τα σημεία ζέσεως των ουσιών που αποστάζονται;

3. ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

Η **ανακρυστάλλωση** χρησιμοποιείται συνήθως για τον καθαρισμό στερεών ουσιών και στοχεύει στην παραλαβή μιας οργανικής ουσίας απαλλαγμένης από προσμείξεις.

Η τεχνική της ανακρυστάλλωσης στηρίζεται στο ότι στο προς καθαρισμό μίγμα ουσιών περιέχονται συστατικά τα οποία έχουν διαφορετικό θερμικό συντελεστή διαλυτότητας το καθένα. Έτσι στην ανακρυστάλλωση επιδιώκεται η διάλυση της ουσίας σε ένα αδρανή διαλύτη στον οποίο εμφανίζει μεγάλη διαλυτότητα σε υψηλή θερμοκρασία, ενώ διαλύεται ελάχιστα στη θερμοκρασία δωματίου. Όταν το θερμό διάλυμα που βρίσκεται κοντά στο σημείο κορεσμού ψυχθεί, τότε γίνεται υπέρκορο και το στερεό αρχίζει να κρυσταλλώνεται και να καταβυθίζεται. Με τον τρόπο αυτό παίρνουμε όλη σχεδόν την ποσότητα της ουσίας σε κρυσταλλική μορφή. Η κρυστάλλωση οδηγεί σε καθαρισμό, γιατί οι κρύσταλλοι κατά προτίμηση δέχονται μόρια από την ίδια ένωση κατά το σχηματισμό τους.

Η ουσία που πρέπει να καθαριστεί διαλύεται σε μία κωνική φιάλη ή ποτήρι ζέσεως ή δοκιμαστικό σωλήνα με θέρμανση σε πολύ μικρή ποσότητα ενός αδρανή διαλύτη, μέχρι το σχηματισμό κεκορεσμένου διαλύματος. Το θερμό διάλυμα ακολούθως διηθείται για να απαλλαχθεί από τις αδιάλυτες προσμίξεις αν είναι ανάγκη. Το διήθημα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Αφού εξατμισθεί ένα μικρό μέρος του διαλύτη και η θερμοκρασία του διαλύματος πλησιάσει τη θερμοκρασία δωματίου, αρχίζει η σταδιακή εμφάνιση κρυστάλλων. Όταν ο όγκος του διαλύματος περιοριστεί στο 1/2 περίπου του αρχικού, διηθούμε το διάλυμα και παραλαμβάνουμε τους κρυστάλλους. Συνήθως ελέγχεται η καθαρότητα των κρυστάλλων με μέτρηση του σ.τ. και εάν η δοκιμασία δείξει ότι η ουσία δεν είναι καθαρή, επαναλαμβάνουμε την ανακρυστάλλωση.

Η επιτυχία της ανακρυστάλλωσης εξαρτάται από τη σωστή εκλογή του διαλύτη. Βασική προϋπόθεση είναι ο διαλύτης να μην είναι επικίνδυνος, να μην αντιδρά με την ουσία και να μην έχει υψηλό σ.ζ., οπότε δεν θα απομακρύνεται εύκολα. Προκειμένου να διαλέξουμε τον κατάλληλο διαλύτη κάνουμε μια σειρά από προκαταρκτικές δοκιμασίες. Σ' ένα δοκιμαστικό σωλήνα βάζουμε μικρή ποσότητα της ουσίας και μερικές σταγόνες του υπό δοκιμή διαλύτη. Εάν η ουσία διαλύεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι προφανές ότι ο υπό δοκιμή διαλύτης είναι κατάλληλος. Εάν η ουσία δεν διαλύεται στον υπό δοκιμή διαλύτη ούτε σε

θερμοκρασία περιβάλλοντος ούτε μετά από θέρμανση ο διαλύτης είναι πάλι ακατάλληλος για ανακρυστάλλωση. Ο κατάλληλος διαλύτης θα είναι αυτός που διαλύει την ουσία λίγο ή καθόλου στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και πλήρως αφού θερμάνουμε το διάλυμα.

Συνήθως ένας καλός διαλύτης για την ανακρυστάλλωση δεν μοιάζει χημικά πολύ με την ουσία, αλλά δεν είναι πολύ διαφορετικός. Σημειώνεται ότι η ακετόνη σπάνια είναι ένας καλός διαλύτης για κρυστάλλωση, γιατί, αν και διαλύει πολλές οργανικές ουσίες, η αύξηση της διαλυτότητας με τη θερμοκρασία είναι χαμηλή. Όταν οι οργανικές ενώσεις διαλύονται πολύ εύκολα σε μερικούς από τους διαθέσιμους διαλύτες και πολύ δύσκολα στους υπόλοιπους, τότε χρησιμοποιούνται μίγματα διαλυτών. Συνήθως χρησιμοποιούνται αλκοόλη-νερό, οξικό οξύ-νερό, αιθέρας-αλκοόλη, αιθέρας-πετρελαϊκός αιθέρας.

Το μέγεθος των κρυστάλλων που αποβάλλονται εξαρτάται κυρίως από την ουσία και τον τρόπο κρυστάλλωσης. Αν επιθυμούνται μικροί κρύσταλλοι, το θερμό υπέρκορο διάλυμα αναδεύεται έντονα και ψύχεται γρήγορα με νερό ή σε παγόλουτρο. Αν όμως επιθυμούνται μεγάλοι κρύσταλλοι το διήθημα τυλίγεται με πετσέτα ή ύφασμα και αφήνεται να ψυχθεί αργά. Συνήθως γίνεται μια ήπια ανάδευση στο ακόμη θερμό διάλυμα. Συνήθως ο καθαρισμός είναι καλύτερος όταν σχηματίζονται κρύσταλλοι μετρίου μεγέθους. Κρύσταλλοι σε μορφή λεπτής σκόνης λόγω μεγάλης επιφάνειας διηθούνται και ξηραίνονται δύσκολα ενώ πολύ μεγάλοι περικλείουν συνήθως μητρικό υγρό και είναι αδύνατο να εκπλυθούν. Για την ολοκλήρωση του καθαρισμού μετά την κρυστάλλωση ακολουθεί διήθηση, έκπλυση και ξήρανση της ουσίας.

Σημειώνεται ότι η ανακρυστάλλωση μπορεί να είναι από πολύ εύκολη μέχρι αδύνατο να επιτευχθεί, ανάλογα με τις ενώσεις που επιθυμούμε την ανακρυστάλλωσή τους.

Μέσα στη μάζα των κρυστάλλων που σχηματίζονται σε μια ανακρυστάλλωση, περιλαμβάνεται συχνά και μια ποσότητα διαλύτη ο οποίος περιέχει τις ευδιάλυτες προσμίξεις. Έτσι τα προϊόντα δεν είναι τελείως καθαρά. Η αδυναμία αυτή μπορεί να ξεπεραστεί με την τεχνική "της τήξεως κατά ζώνες".

4. ΕΞΑΧΝΩΣΗ

Ο καλύτερος τρόπος καθαρισμού ενός στερεού είναι η εξάχνωση. Η **εξάχνωση** είναι ένα φαινόμενο που συνδέεται άμεσα με την απόσταξη. Κατά την εξάχνωση μιας στερεάς ουσίας, οι κρύσταλλοι με θέρμανση περνούν απ' ευθείας στην αέρια φάση δηλ. έχουμε απόσταξη στερεού. Ακολουθώντας με ψύξη των ατμών της η ουσία επανέρχεται στη στερεά φάση.

Η τεχνική αυτή περιορίζεται σε ενώσεις που έχουν σχετικά μεγάλη τάση ατμών και μεταβαίνουν κατ' ευθείαν από τη στερεά φάση στην αέρια φάση (π.χ. ναφθαλίνιο, καμφορά, βενζοϊκό οξύ, ανθρακένιο κ.α.). Πολύ συχνά η εξάχνωση γίνεται σε συνδυασμό με κενό και με τον τρόπο αυτό υποβοηθείται η εξάχνωση ουσιών που εξαχνώνονται πολύ δύσκολα ή και καθόλου σε συνθήκες κανονικής πίεσης.

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι:

- **η κατάργηση των διαλυτών**
- **ο περιορισμός των μεταγγίσεων και συνεπώς των απωλειών.**
- **η ταχύτητα καθότι απαιτεί λιγότερο χρόνο από μια ανακρυστάλλωση**
- **η υψηλή καθαρότητα που επιτυγχάνεται.**

Μειονέκτημα αποτελεί ότι δεν μπορεί με την εξάχνωση να διαχωριστούν ενώσεις που έχουν παραπλήσια τάση ατμών. Η εξάχνωση δίνει άριστα αποτελέσματα όταν πρόκειται να διαχωριστούν ενώσεις πτητικές από άλλες που δεν είναι πτητικές.

5^η ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ :

ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ: ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Σκοπός: Η πειραματική αυτή άσκηση έχει ως σκοπό την εξοικείωση των ασκούμενων φοιτητών με την τεχνική της ανακρυστάλλωσης και της μέτρησης του σημείου τήξεως. Η εφαρμογή αφορά την ανακρυστάλλωση του βενζοϊκού οξέως, τον έλεγχο της καθαρότητας του λαμβανόμενου κρυσταλλικού προϊόντος καθώς και την ποσοτική απόδοση της όλης διεργασίας.

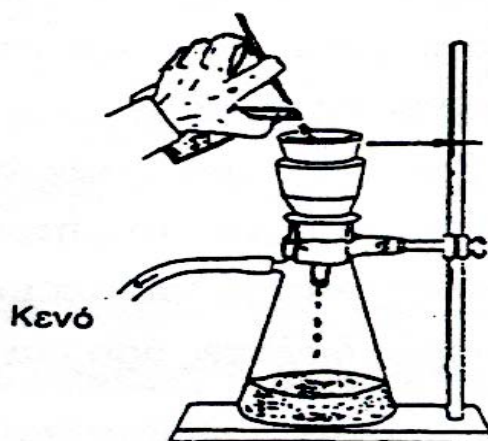
Όργανα : Συσκευή διηθήσεως υπό κενό, χωνί διήθησης Buchner, Χωνί διήθησης απλό, Διηθητικό χαρτί, Θερμαντική πλάκα, Λαβίδα, Κωνικές φιάλες (3X 50ml), Ογκομετρικός κύλινδρος 50ml. Κλίβανος, Κρυσταλλωτήριο, Ζυγός, Σύστημα για μέτρηση σ.τ.,

Αντιδραστήρια: Στερεό μίγμα Βενζοϊκού οξέος, Χλωριούχου νατρίου (NaCl) και Ενεργού Άνθρακα (Charcoal).

Εκτέλεση

- Σε κωνική φιάλη (1) ζυγίστε με ακρίβεια περίπου 1gr μίγματος βενζοϊκού οξέως, χλωριούχου νατρίου και κάρβουνου.
- Προσθέστε στην κωνική φιάλη 20ml απεσταγμένου ύδατος.
- Σε μια άλλη κωνική φιάλη (2) προσθέστε 10-15ml απεσταγμένου ύδατος και σε μια τρίτη κωνική φιάλη (3) τοποθετείστε στο στόμιό της ένα διηθητικό χωνί με διηθητικό χαρτί (το οποίο έχουμε ήδη διαβρέξει).
- Τοποθετείστε και τις τρεις κωνικές φιάλες στην ίδια θερμαντική πλάκα και θερμάνετε μέχρι το υγρό περιεχόμενο να έρθει σε βρασμό.
- Με τη βοήθεια λαβίδας πάρτε τη φιάλη (1) και διηθήστε το περιεχόμενό της στη φιάλη (3).
- Ξεπλύνετε τη φιάλη (1) με 3-4ml απεσταγμένου ύδατος από τη φιάλη (2) και διηθήστε το στη φιάλη (3). Ξεπλύνετε το φίλτρο με 1-2ml απεσταγμένου ύδατος.
- Απομακρύνετε το διηθητικό φίλτρο από τη φιάλη (3), κατεβάστε την από την θερμαντική πλάκα και αφήστε την να κρυώσει.

- Όταν η θερμοκρασία του διαλύματος φτάσει τη θερμοκρασία δωματίου διηθείστε το διάλυμα σε χωνί Buchner υπό κενό.
- Ξεπλύνετε τη φιάλη (3) με 2-3ml παγωμένο απεσταγμένο ύδωρ και ρίξτε το προσεκτικά πάνω στους κρυστάλλους, που έχουν σχηματιστεί στο διηθητικό χαρτί στο χωνί Buchner.



- Αφήστε τους κρυστάλλους για πέντε λεπτά να στεγνώσουν (η υδραντλία κενού παραμένει σε λειτουργία). Μεταφέρετε προσεκτικά τους κρυστάλλους σε κρυσταλλωτήριο και τοποθετήστε τους στο φούρνο (100°C) για 10 λεπτά.
- Ζυγίστε τη μάζα της ουσίας που παραλάβατε. Μετρήστε το σημείο τήξεως της ουσίας που απομονώσατε.

Ερωτήσεις

1. Ποιο είναι το αποτέλεσμα της πρώτης διήθησης (με το διηθητικό χωνί); Σχολιάστε το αποτέλεσμα της διήθησης.
2. Ποιο είναι το σημείο τήξεως του βενζοϊκού οξέος που αναφέρεται στη βιβλιογραφία;
3. Ποιο είναι το σημείο τήξεως της ουσίας που απομονώσατε;
4. Ποια η γνώμη σας για την καθαρότητα της ουσίας αυτής;
5. Αποφανθείτε για την ποσοτική απόδοση της όλης διεργασίας.
6. Ποια η διαφορά μεταξύ ανακρυστάλλωσης και απόσταξης.
7. Ποιες είναι οι απαιτήσεις ενός καλού διαλύτη για ανακρυστάλλωση
8. Γιατί στο τέλος χρησιμοποιούμε παγωμένο απεσταγμένο ύδωρ.

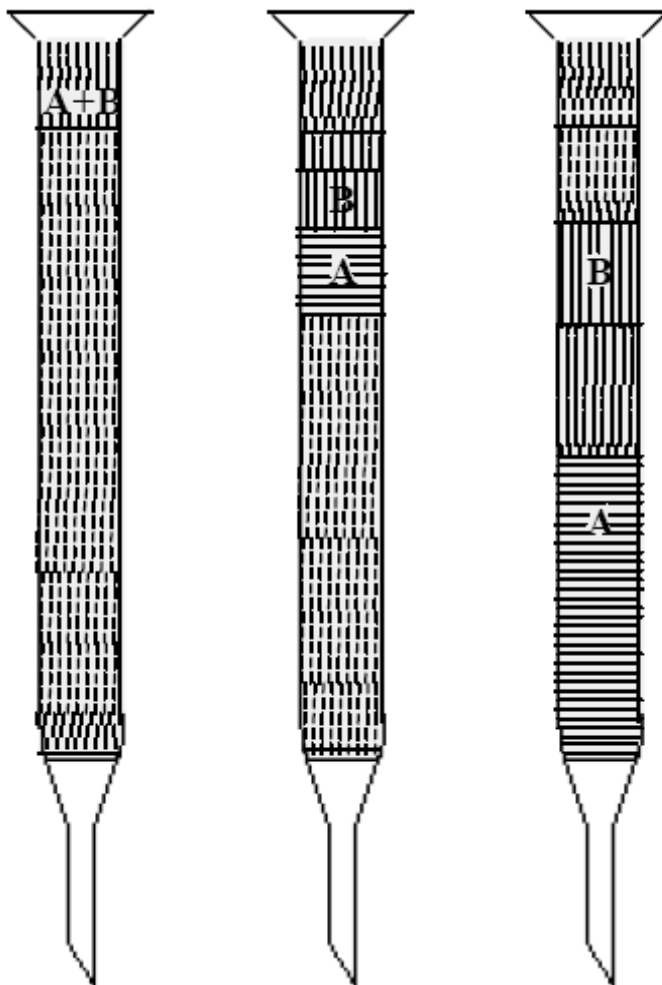
5. ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

5. 1. Γενικά

Η **χρωματογραφία** είναι μια διαχωριστική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό, τον καθαρισμό και την ταυτοποίηση πολλών χημικών ουσιών κυρίως οργανικού και βιολογικού ενδιαφέροντος. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και για παρασκευαστικούς σκοπούς αλλά και με συνοδεία κατάλληλων ανιχνευτών και για ποσοτικούς προσδιορισμούς των διαχωρισθέντων ουσιών. Επίσης χρησιμοποιείται για την απομόνωση και τον καθαρισμό ουσιών με πολύ μεγάλο Μοριακό Βάρος, όπως μακρομορίων και οργανιδίων του κυττάρου.

Έλκει το όνομά της από τις λέξεις χρώμα και γράφω, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι η εμβέλεια της περιορίζεται σε χρωματιστές και μόνο ενώσεις. Εφευρέτης της χρωματογραφίας ήταν ο εξαιρετικά παρατηρητικός Ρώσος χημικός Μιχαήλ Σεμιόνοβιτς Τσβετ (Tswett, 1872-1919), ο οποίος κατάφερε το 1906 να ξεχωρίσει το μίγμα του εκχυλίσματος πράσινων φύλλων σε καροτένια και χλωροφύλλες, περνώντας το μέσα από μια στήλη (γυάλινο σωλήνα) γεμισμένη με κονιοποιημένη κιμωλία. Επειδή η χρωματογράφιση ενός τέτοιου μίγματος οδήγησε σε εμφάνιση κίτρινων και πράσινων ζωνών κατά μήκος της λευκής στήλης, ο Τσβετ βάφτισε την καινούργια τεχνική **χρωματογραφία**.

Η ανακάλυψη της αρχής της χρωματογραφίας δεν ήταν τυχαίο γεγονός αλλά αποτέλεσμα οξείας παρατηρητικότητας και ευφυούς επαγωγικής σκέψης. Από την παρατήρηση ότι τα καροτένια και οι χλωροφύλλες παρόλο που είναι διαλυτά σε μη πολικούς οργανικούς διαλύτες π.χ. πετρελαϊκό αιθέρα, διχλωρομεθάνιο κ.λπ., δεν εκχυλίζονται από τα φυτικά μέρη χωρίς τη βοήθεια πολικών διαλυτών π.χ. αλκοολών, ο Τσβετ κατέληξε στο συμπέρασμα ότι τα φυτικά μέρη “συγκρατούσαν” τις χρωστικές που ήταν προσροφημένες επάνω τους. Η υποκατάσταση των φυτικών μερών με άλλα προσροφητικά όπως κιμωλία, ανθρακικό ασβέστιο ή και ζάχαρη, οδήγησε στην ανακάλυψη της χρωματογραφίας.



Σχήμα. Σχηματικός διαχωρισμός μίγματος δύο ουσιών A και B. Η ουσία B συγκρατείται ισχυρότερα στη στατική κατάσταση, με αποτέλεσμα η ζώνη της να παραμένει πίσω από αυτήν της ουσίας A, που προηγείται λόγω ασθενέστερης συγκράτησης.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι οι βασικές πρακτικές που ακολουθούνται ακόμη και σήμερα και θα εξεταστούν παρακάτω, όπως η έκλουση της χρωματογραφικής στήλης με διαλύτες με την επίδραση της βαρύτητας ή με την εφαρμογή μέτριας πίεσης, πρωτοεμφανίστηκαν από τον εμπνευσμένο αυτόν πρωτοπόρο της χρωματογραφίας.

Η χρωματογραφία έκτοτε και μετά από ένα μεγάλο χρόνο εκκόλαψης, αναπτύχθηκε αλματωδώς. Είναι δε χαρακτηριστικό ότι δύο βραβεία Nobel για τη χημεία, του 1948 (A. Tiselius) και του 1952 (A. J. P. Martin και R. L. M. Synge) απενεμήθησαν για έρευνα πάνω στη χρωματογραφία.

Χαρακτηριστικό γνώρισμα όλων των χρωματογραφικών τεχνικών είναι η διανομή των διαφόρων συστατικών ενός μίγματος μεταξύ μιας κινητής και μιας στατικής

κατάστασης. Η κινητή κατάσταση είναι ένα υγρό ή ένα αέριο και η στατική κατάσταση ένα στερεό ή ένα υγρό.

Ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος οφείλεται στο διαφορετικό χρόνο παραμονής του κάθε συστατικού στις δύο καταστάσεις, κάτι που με τη σειρά του εξαρτάται από τη "συγγένεια" των χημικών ουσιών με τις δύο καταστάσεις. Αν ένα συστατικό παραμένει περισσότερο χρόνο στην κινητή κατάσταση, θα προχωρά γρήγορα. Αν μένει πιο πολύ στη στατική κατάσταση, θα κινείται αργά. Αυτό φαίνεται διαγραμματικά στο σχήμα 11.1.

Η συγκράτηση μιας ουσίας στη στατική κατάσταση εξαρτάται από φαινόμενα όπως η επιφανειακή προσρόφηση, η διαλυτότητα, η συμπλοκοποίηση, ο σχηματισμός άλατος, ο σχηματισμός δεσμού υδρογόνου ή ακόμη και το μοριακό μέγεθος.

Σ' όλες τις χρωματογραφικές τεχνικές διακρίνονται δύο φάσεις, η **στατική φάση** (στερεά ή υγρή) πάνω στην οποία συγκρατούνται τα προς διαχωρισμό συστατικά και η **κινούμενη φάση** (υγρή ή αέρια) με την οποία επιτυγχάνεται η μετατόπιση των συστατικών πάνω στη στατική φάση. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται γιατί οι ουσίες με διαφορετική σύνθεση κατανέμονται σε διαφορετικό βαθμό μεταξύ στατικής και κινούμενης φάσης.

Ανάλογα με το μηχανισμό δράσης διακρίνονται τα παρακάτω είδη Χρωματογραφίας:

- **Χρωματογραφία προσροφήσεως** (Adsorption chromatography)
- **Χρωματογραφία κατανομής** (Partition chromatography)
- **Χρωματογραφία ανταλλαγής ιόντων** (ion-exchange chromatography)
- **Χρωματογραφία διαπερατότητας ή μοριακής διήθησης** (gel permeation exclusion chromatography).

Οι διάφορες μορφές χρωματογραφίας περιλαμβάνουν τουλάχιστον ένα από αυτά τα φαινόμενα. Στην πραγματικότητα όμως κατά τη διάρκεια μιας χρωματογραφικής ανάλυσης δραστηριοποιούνται ένα, δύο ή και περισσότερα φαινόμενα.

Τα παραπάνω είδη χρωματογραφίας επιτυγχάνονται εργαστηριακά με διαφορετικές τεχνικές ανάλογα με τη μορφή της στατικής φάσης και διακρίνονται στα εξής είδη χρωματογραφίας.

- **Χρωματογραφία χάρτου** (paper chromatography)
- **Χρωματογραφία στήλης** (column chromatography)
- **Χρωματογραφία λεπτής στιβάδος** (thin layer chromatography) η **TLC**

Πλεονεκτήματα των χρωματογραφικών μεθόδων είναι η ελάχιστη ποσότητα δείγματος που απαιτείται (μg - mg), ο σχετικά μικρός χρόνος ανάλυσης, η μεγάλη ικανότητα διαχωρισμού και συγχρόνως η δυνατότητα ταυτοποίησης και προσδιορισμού των ουσιών.

5. 2. Χρωματογραφία κατανομής, προσρόφησης, ανταλλαγής ιόντων και μοριακού αποκλεισμού

Η κατανομή των ουσιών μεταξύ της στατικής και κινητικής φάσης ακολουθεί είτε μηχανισμό κατανομής, είτε προσροφήσεως, είτε ανταλλαγής ιόντων, είτε μοριακού αποκλεισμού ανάλογα με τον τύπο της στατικής φάσης που χρησιμοποιείται.

Στο μηχανισμό κατανομής η στατική φάση είναι υγρή (στηρίζεται πάνω σε ένα στερεό υπόστρωμα), όπως και η κινητή φάση. Οι ουσίες κατανέμονται στις δύο φάσεις ανάλογα με τη διαλυτότητά της στα δύο υγρά.



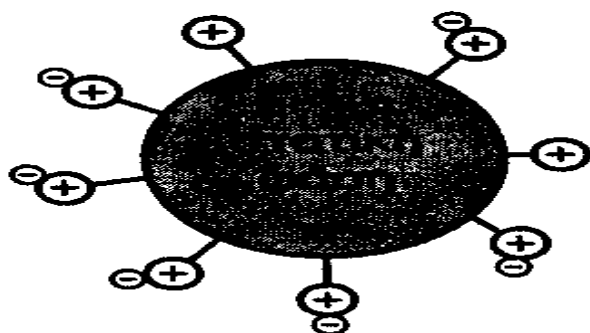
Οι ουσίες που είναι περισσότερο διαλυτές στον διαλύτη της κινητής φάσης μετακινούνται γρηγορότερα από εκείνες που είναι περισσότερο διαλυτές στη στατική φάση. Η χρωματογραφία κατανομής είναι πιο αποτελεσματική για τον διαχωρισμό ουσιών που διαφέρουν στη διαλυτότητα τους, π.χ. ουσίες μιας ομόλογης σειράς.

Στη **χρωματογραφία προσρόφησης** η στατική φάση είναι ένα στερεό προσροφητικό, η δε κινητή φάση υγρό. Κατά την προσρόφηση σχηματίζονται διαμοριακές δυνάμεις ανάμεσα στη στατική φάση και τις προς διαχωρισμό ουσίες με αποτέλεσμα οι ουσίες να προσροφώνται σε διαφορετικό βαθμό από το προσροφητικό, ανάλογα με τη φύση τους (δηλαδή τις ομάδες που περιέχουν). Η χρωματογραφία προσρόφησης προτιμάται από τις άλλες τεχνικές και γιατί μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεγαλύτερες ποσότητες δείγματος. Σαν προσροφητικά υλικά χρησιμοποιούνται κυρίως η πηκτή του διοξειδίου του πυριτίου **SiO₂** (silica gel), η γή διατόμων (Kieselguhr), η αλουμίνα **Al₂O₃**, το **MgCO₃** και **MgO**.



Στη **χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής** χρησιμοποιούνται ιονανταλλακτικές ρητίνες ή πηκτές (γέλες) ως στερεή στατική φάση. Τα ιονικά συστατικά του μίγματος συγκρατούνται ηλεκτροστατικά σε διαφορετικό βαθμό από τις αντίθετα φορτισμένες ιονικές ομάδες της στατικής φάσης.

Στη **Χρωματογραφία μοριακού αποκλεισμού** (molecular exclusion chromatography), όπου τα μόρια του δείγματος διαχωρίζονται με βάση το μέγεθος τους, με τα μεγάλα μόρια να εξέρχονται πρώτα. Αντίθετα, τα μικρά μόρια 'περιπλανώνται' στους πόρους του πληρωτικού υλικού και συγκρατούνται περισσότερο.



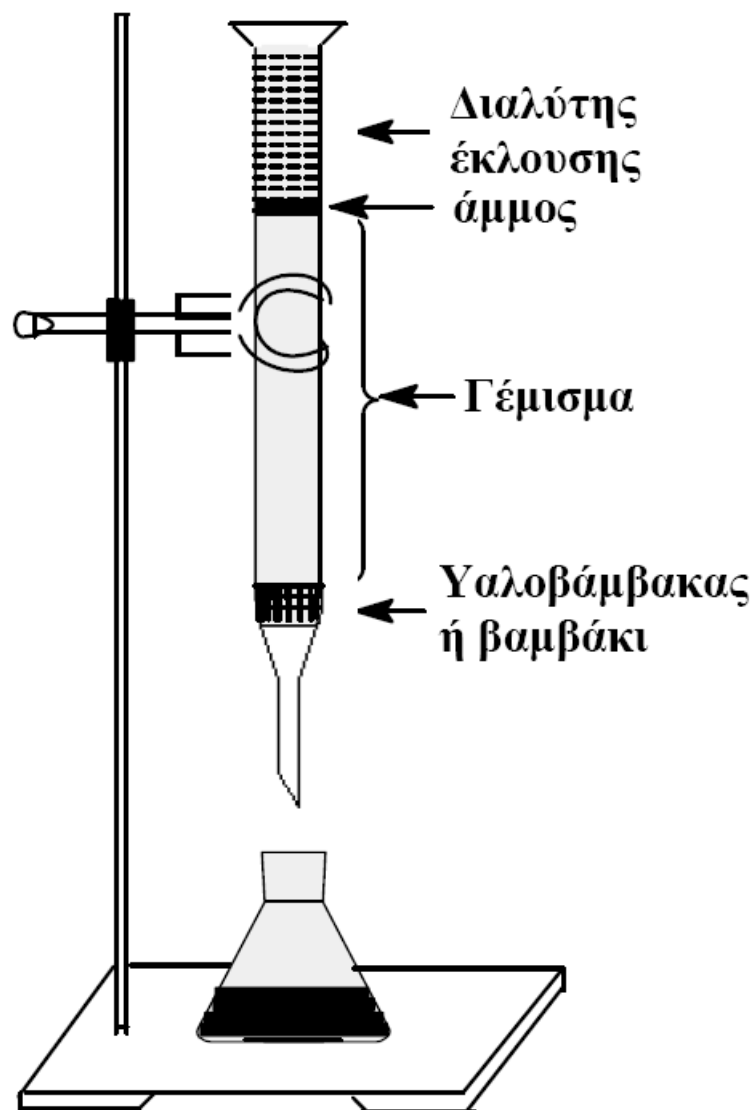
Οι χρωματογραφίες κατανομής, προσρόφησης, ιοντοανταλλαγής και μοριακού αποκλεισμού, εφαρμόζονται στη χρωματογραφία στήλης, λεπτής στιβάδος και επί χάρτου.

5. 3. Χρωματογραφία στήλης

Στη χρωματογραφία στήλης η ακίνητη κατάσταση περιέχεται σε ένα σωλήνα, συνήθως γυάλινο, όπως αυτόν του σχήματος 11.2. Στην άκρη του γυάλινου σωλήνα είναι βολικό να υπάρχει στρόφιγγα από Teflon για να αποφεύγεται κατά την έκλουση της στήλης, διαλυτοποίηση του γράσου ή της βαζελίνης που χρησιμοποιούνται στις εσμυρισμένες στρόφιγγες.

Αν στη βάση της στήλης δεν υπάρχει πορώδες γυαλί, που έχει σαν σκοπό να συγκρατεί το προσροφητικό, πακτώνεται με τη βοήθεια γυάλινης ράβδου μια ποσότητα υαλοβάμβακα ή ακόμη και κοινό βαμβάκι. Η στήλη γεμίζεται κατά το 1/3 περίπου με το μίγμα των διαλυτών που θα χρησιμοποιηθούν ή με το λιγότερο πολικό διαλύτη αν θα χρησιμοποιήσουμε έκλουση με διαλύτη αυξανόμενης πολικότητας. Έπειτα προστίθεται το προσροφητικό αυτούσιο ή με τη μορφή αιωρήματος, με αργό ρυθμό ώστε να κατακαθίζει ομοιόμορφα στο εσωτερικό της στήλης. Στο επάνω μέρος της στήλης του προσροφητικού τοποθετείται άμμος. Οι δονήσεις που προκαλούνται από τα μικρά συνεχή κτυπήματα στο πλευρό της στήλης, βοηθάνε στο ομοιόμορφο γέμισμα, δηλαδή στην αποφυγή δημιουργίας "καναλιών" και κενών χώρων που επηρεάζουν αρνητικά το διαχωρισμό. Η εισαγωγή του προς διαχωρισμό

μίγματος γίνεται στην κορυφή του σωλήνα προσεκτικά με τη βοήθεια πιπέτας, ώστε το μίγμα να απλώνεται ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια του προσροφητικού. Στη συνέχεια διαβιβάζεται επιπλέον διαλύτης διαμέσου της στήλης, ενώ από το κάτω άκρο της συλλέγονται αριθμημένα κλάσματα. Κατά τη διαδικασία αυτή, η οποία ονομάζεται έκλουση, επέρχεται διαχωρισμός του μίγματος σε ζώνες, διαφορετικών συστατικών, οι οποίες στην ιδανική περίπτωση, είναι απομακρυσμένες ή μια από την άλλη, ή τουλάχιστον δεν αλληλοεπικαλύπτονται. Φυσικά κάποιες, ή όλες οι ζώνες μπορεί να είναι άχρωμες, όπως επίσης είναι δυνατόν να αποτελούνται από περισσότερες από μία ουσίες, που κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες χρωματογράφησης δε διαφοροποιούνται.



Σχήμα. Χρωματογραφική στήλη

Πριν από τη σύντομη πειραματική διαδικασία της έκλουσης της στήλης, που περιγράφηκε προηγούμενα, είναι απαραίτητο να γίνουν κάποιες σκέψεις και να ληφθούν κάποιες αποφάσεις σχετικά με τις σημαντικότερες παραμέτρους της στήλης. Συγκεκριμένα, πρέπει να επιλεγεί το είδος και η ενεργότητα του προσροφητικού, καθώς και το είδος και η πολικότητα του εκλουστικού μέσου. Επίσης πρέπει να ληφθούν υπόψη και ορισμένες άλλες παράμετροι, όπως η ποσότητα του προσροφητικού, οι διαστάσεις της στήλης, η μέθοδος ελέγχου των κλασμάτων κ.λπ.

Ο κυριότερος παράγοντας από τον οποίο εξαρτάται, όπως είναι ευνόητο, η επιτυχία ενός χρωματογραφικού διαχωρισμού, είναι η σχετική πολικότητα των μορίων στο προς διαχωρισμό μίγμα. Η πολικότητα αυτή σχετίζεται με την ισχύ των διαμοριακών επιδράσεων που αναπτύσσονται ανάμεσα στο υπό εξέταση μόριο και σε άλλα που απαντούν στο περιβάλλον του.

Γενικά η πολικότητα ενός μορίου μπορεί να οφείλεται στην παρουσία ηλεκτραρνητικών στοιχείων, όπως O, S, P, Cl, Br ακόμη και N ή I, ή στην παρουσία όξινων υδρογόνων (RCOOH, ArOH, ROH), ή τέλος και στην παρουσία ομάδων ή ατόμων που πολώνονται εύκολα. Η πολικότητα μιας ένωσης είναι επίσης συνδεδεμένη με τη γεωμετρία του μορίου. Ο τετραχλωράνθρακας, λ.χ. ενώ έχει δεσμούς C-Cl, εμφανίζεται χωρίς διπολική ροπή λόγω του τετραεδρικού σχήματος του μορίου του που αναιρεί τις επιμέρους ροπές, εμφανίζει όμως μικρή πολικότητα επειδή τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στα ογκώδη άτομα χλωρίου είναι δυνατό να πολωθούν. Στον πίνακα 1, είναι ταξινομημένες κάποιες τάξεις οργανικών ενώσεων με βάση την (αυξανόμενη) πολικότητά τους. Αυτή είναι γενικά, και η σειρά έκλουσης τους από τη στήλη. Έχοντας υπόψη τις πολικότητες των ενώσεων του μίγματος, είτε επειδή είναι γνωστή εκ των προτέρων η δομή τους, είτε επειδή έχουν προηγηθεί κάποιες δοκιμαστικές αναλύσεις με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας, (TLC), μπορεί να αποφασιστεί το είδος του προσροφητικού.

Πίνακας 1. Σειρά πολικότητας (αυξανόμενης) ορισμένων τάξεων οργανικών ενώσεων

Τάξη	Δομή
Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες	RH
Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες	$R_2C=CR_2, RC\equiv CR$
Αρωματικοί υδρογονθράκες	ArH
Συζυγή διένια	$C=C-C=C$
Αλκυλαλογονίδια	RX
Αιθέρες	ROR
Κετόνες	$RCOR$
Εστέρες	$RCOOR$
Αμίνες	RNH_2
Αλκοόλες	ROH
Φαινόλες	$ArOH$
Οξέα	$RCOOH$

Όσο μεγαλύτερη διαφορά πολικότητας έχουν δύο ουσίες, τόσο ευκολότερα διαχωρίζονται. Όσο αυξάνει η πολικότητα των ενώσεων που πρέπει να διαχωριστούν, τόσο δημιουργείται η ανάγκη να χρησιμοποιηθεί ένα λιγότερο ενεργό προσροφητικό ή ένας περισσότερο πολικός διαλύτης. Στον πίνακα 2 είναι ταξινομημένα τα πιο συνηθισμένα προσροφητικά, ενώ η σειρά των διαλυτών έκλουσης που χρησιμοποιούνται συχνότερα (με εκλουστική σειρά) δίνεται στον πίνακα 3.

Γενικά όταν απαιτείται ένας πολύ πολικός διαλύτης για την έκλουση από ένα ενεργό προσροφητικό, είναι καλύτερα να χρησιμοποιηθεί ένα λιγότερο ενεργό προσροφητικό σε συνδυασμό με ένα μη πολικό διαλύτη. Το τελευταίο επιτάσσεται, όταν το ενεργό προσροφητικό μπορεί να καταλύσει αντιδράσεις των χρωματογραφούμενων ουσιών.

Η βασική Alumina π.χ. είναι γνωστό ότι μπορεί να καταλύσει την υδρόλυση κάποιων εστέρων ή τη συμπύκνωση αλδευδών και κετονών. Για τον ίδιο λόγο είναι επιθυμητό

να γίνεται η έκλουση το συντομότερο δυνατό, ώστε να αποφεύγεται η παρατεταμένη επαφή των ενώσεων με το προσροφητικό.

Πίνακας 2. Προσροφητικά κατά ελαττούμενη σειρά δραστηριότητας

Alumina (Al_2O_3), Ενεργός άνθρακας
Florisil (SiO_2)*
Silica Gel (SiO_2 *)
Ανόργανα ανθρακικά
Σακχαρόζη, Άμυλο

*Η ενεργότητα μπορεί να ελεγχθεί με την προσθήκη ορισμένης ποσότητας νερού. Έτσι, π.χ. η Alumina με 1% περιεχόμενο νερό είναι περισσότερο δραστήρια από το ίδιο προσροφητικό με 2% περιεχόμενο νερό.

Πίνακας 3. Εκλουστική σειρά διαλυτών χρωματογραφίας στήλης (κατά σειρά αυξανόμενης ικανότητας)*

Διαλύτης	Διηλεκτρική σταθερά	Διαλύτης	Διηλεκτρική σταθερά
Κ-Εξάνιο	1,9	Οξικός αιθυλεστέρας	6,0
Πετρελαϊκός αιθέρας	2,0	Πυριδίνη	12,3
Κυκλοεξάνιο	2,0	Ισοπροπανόλη	18,3
Τετραχλωράνθρακας	2,2	Ακετόνη	20,7
Βενζόλιο	2,3	Αιθανόλη	24,3
Τολουόλιο	2,4	Μεθανόλη	32,6
Τριχλωρομεθάνιο	3,4	Ακετονιτρίλιο	37,0
Διαιθυλαιθέρας	4,3	Νερό	78,5
Χλωροφόρμιο	4,8		

*Ως προς την Alumina. Η παραπάνω σειρά, σε συνδυασμό με μη πολικά προσροφητικά, μπορεί να αντιστραφεί. Σε Silica Gel π.χ. το χλωροφόρμιο είναι πιο αποτελεσματικό από τον διαιθυλαιθέρα.

Ο συνιστώμενος λόγος προσροφητικού-ουσίας είναι περίπου 25:1, για εύκολους σχετικά διαχωρισμούς, και μπορεί να μεγαλώσει σε 100:1 για κάποιους δύσκολους. Η έκλουση της στήλης αρχίζει ουσιαστικά από τη στιγμή που το μίγμα των ενώσεων, διαλυμένο στην ελάχιστη δυνατή ποσότητα του λιγότερου πολικού διαλύτη ή του μίγματος διαλυτών, προστίθεται στην αρχή της στήλης. Από το κάτω μέρος της στήλης συλλέγονται κλάσματα ορισμένου όγκου, που αριθμούνται. Όσο δυσκολότερος είναι ο ανά χείρας διαχωρισμός, τόσο μικρότερος πρέπει να είναι ο

όγκος του κάθε κλάσματος. Για δύσκολους διαχωρισμούς που μπορεί να απαιτήσουν εκατοντάδες κλασμάτων, χρησιμοποιούνται ειδικές συσκευές, οι συλλέκτες κλασμάτων.

Για τον έλεγχο της καθαρότητας των κλασμάτων αλλά και την ταυτοποίησή τους ορισμένες φορές χρησιμοποιούνται διάφορες αναλυτικές τεχνικές, όπως χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC), ή αέρια χρωματογραφία (VPC), ή ακόμη και η φασματοσκοπία NMR. Οι δύο τελευταίες μπορεί να δώσουν ταυτόχρονα, στην περίπτωση που το αναλυόμενο κλάσμα είναι μίγμα, και την ποσοτική σύστασή του.

Η καλύτερη μέθοδος έκλουσης, που είναι όμως και η κοπιαστική, είναι αυτή της βαθμιαίας έκλουσης. Σε αυτήν, η στήλη εκλούεται με ένα διαλυτικό σύστημα αυξανόμενης πολικότητας. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται στην αρχή ένας μη πολικός διαλύτης, όπως ο πετρελαϊκός αιθέρας, που εκλούει τις μη πολικές ενώσεις και στη συνέχεια μίγματα πετρελαϊκού αιθέρα-οξικού αιθυλεστέρα, αυξανόμενης περιεκτικότητας στον τελευταίο, που εκλούουν τα πιο πολικά συστατικά. Αν υπάρχουν στο προς διαχωρισμό μίγμα και συστατικά που συγκρατούνται ιδιαίτερα σχυρά (π.χ. οξέα) μπορούν να χρησιμοποιηθούν μετά τον οξικό αιθυλεστέρα και ακόμη πιο πολικά μίγματα διαλυτών, όπως μίγματα του τελευταίου με μεθανόλη. Η συνένωση των κλασμάτων εκείνων που περιέχουν τα ίδια συστατικά με βάση τα αποτελέσματα της αναλυτικής τεχνικής που εφαρμόζεται και η εξάτμιση τους κάτω από ελαττωμένη πίεση, ολοκληρώνουν την πειραματική διαδικασία της χρωματογραφίας στήλης.

5. 4. Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC)

Χαρακτηριστικό γνώρισμα της χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας, από όπου έλκει άλλωστε και το όνομά της, είναι η χρήση μικρών πλακών (π.χ. αντικειμενοφόρων πλακών μικροσκοπίου) επικαλυμμένων με λεπτή (~25 nm) στιβάδα προσροφητικού υλικού.

Τα χρησιμοποιούμενα προσροφητικά ή επικαλύψεις (coating) είναι λεπτότατα διαμερισμένα και έχουν αντιπροσωπευτική διάμετρο κόκκων ~40Å. Για να προσφύεται το προσροφητικό στην γυάλινη, μεταλλική ή πλαστική πλάκα, αναμιγνύεται με γύψο. Τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα προσροφητικά είναι silica gel ή alumina, ωστόσο διατίθενται στο εμπόριο και άλλα, π.χ. επικαλύψεις αντίστροφης φάσης.

Η χρωματογραφία λεπτής στιβάδας με την ιδιαίτερα υψηλή διαχωριστική της ικανότητα, χρησιμοποιείται κυρίως για ποιοτική ανάλυση μη πτητικών ενώσεων εξαιτίας της συντομίας και της απλότητάς της. Χρησιμοποιείται όμως ακόμη και για ποσοτική ανάλυση καθώς και για διαχωρισμό και απομόνωση των συστατικών ενός μίγματος. Στην τελευταία περίπτωση, μιλάμε για παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative TLC), ή χρωματογραφία χοντλής στιβάδας (Thick Layer Chromatography). Αυτονόητο είναι ότι οι πλάκες της παρασκευαστικής TLC είναι μεγαλύτερες (συνήθως 20x20 cm) και το πάχος τους τετραπλάσιο μέχρι δωδεκαπλάσιο των αναλυτικών (1-2,5 mm). Εξαιτίας των προαναφερθέντων δυνατοτήτων της, η TLC χρησιμοποιείται ειδικότερα για την παρακολούθηση της διαδικασίας καθαρισμού ενός δείγματος, τον έλεγχο της πορείας μιας αντίδρασης και τον προσδιορισμό του αριθμού των προϊόντων της.

Οι πλάκες της αναλυτικής TLC μπορούν είτε να παρασκευαστούν στο εργαστήριο, είτε να αγοραστούν έτοιμες. Στην πρώτη περίπτωση εμβαπτίζονται αντικειμενοφόρες πλάκες μικροσκοπίου σε ένα αιώρημα προσροφητικού, το οποίο μπορεί να περιέχει και ένα φθορίζοντα δείκτη, ξηραίνονται πρώτα στον αέρα και ακολούθως "ενεργοποιούνται" παραμένοντας για 10-20 min στους 110 °C. Ο διαλύτης είναι συνήθως οργανικός, μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί και νερό, αν ο επιπλέον χρόνος που απαιτείται για την εξάτμιση του δεν αποτελεί πρόβλημα. Κατά την προετοιμασία παρασκευαστικών πλακών το προσροφητικό, με τη μορφή υδατικού αιωρήματος

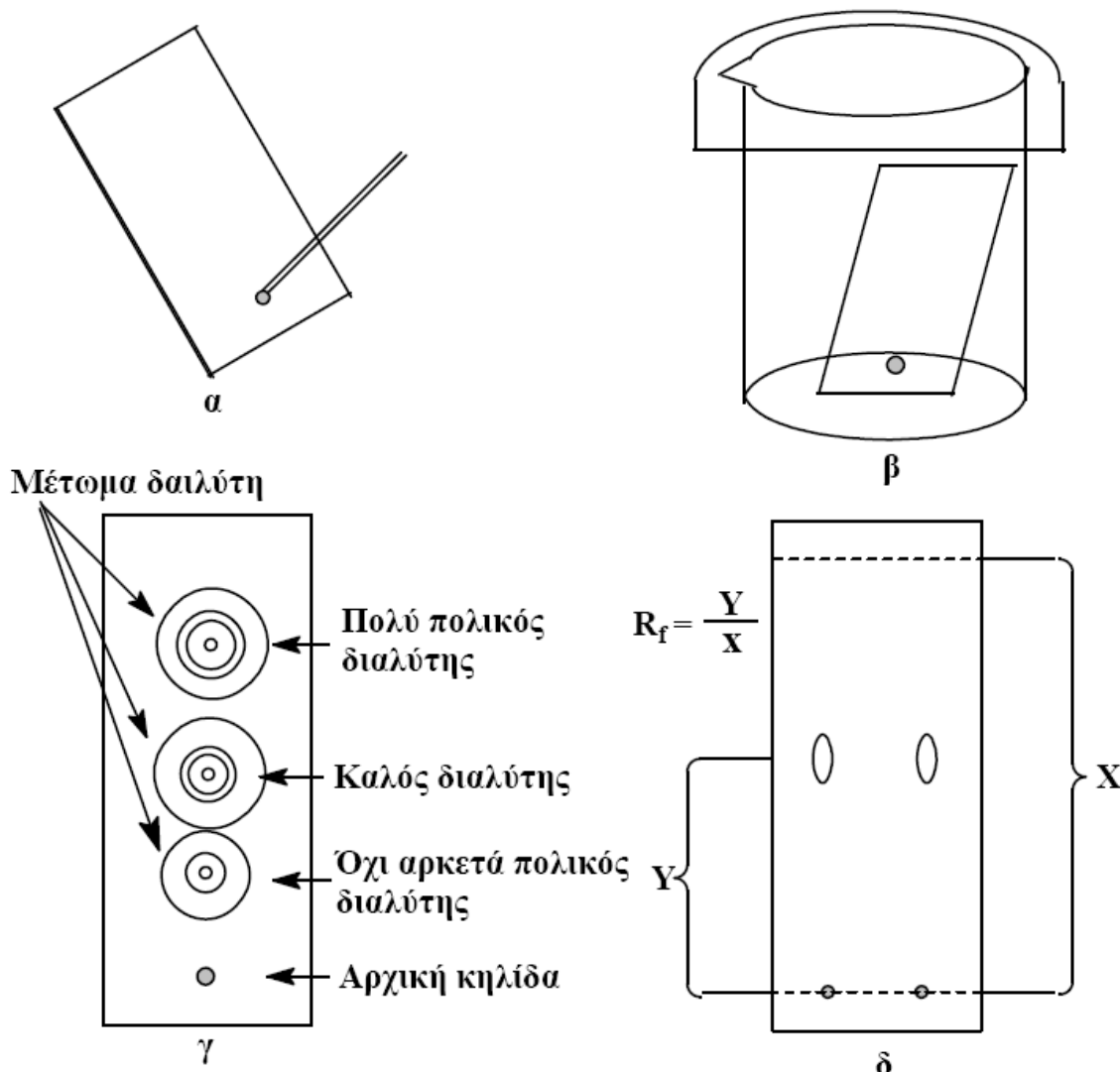
αποτίθεται στη γυάλινη πλάκα με τη βοήθεια ειδικής συσκευής. Ακολουθεί και σε αυτήν την περίπτωση εξάτμιση του νερού και ενεργοποίηση του προσροφητικού.

Μετά την ενεργοποίηση των πλακών, αποτίθεται το διαλυμένο μίγμα, με τη μορφή πολύ μικρών κηλίδων διαμέτρου ~ 1 mm σε απόσταση ~ 1 cm από τη βάση της πλάκας, (σχήμα α). Ο χρησιμοποιούμενος γι αυτό το σκοπό τριχοειδής σωλήνας, κατασκευάζεται κατά τα γνωστά, από ένα σωληνάκι σημείου τήξης και εμβαπτίζεται σε διάλυμα του μίγματος περιεκτικότητας 5-10%, σε κάποιον σχετικά πτητικό διαλύτη, όπως μεθυλενοχλωρίδιο, ακετόνη ή οξικό αιθυλεστέρα. Στη συνέχεια, ακουμπά ελαφρά η άκρη του τριχοειδούς σωλήνα στην επιφάνεια του προσροφητικού στο επιθυμητό σημείο εφαρμογής, σχεδόν στιγμιαία, ώστε η σχηματιζόμενη κηλίδα να μην ξεπεράσει την επιθυμητή διάμετρο. Αν η συγκέντρωση του διαλύματος είναι μικρή, προκειμένου να αποθεθεί μεγαλύτερη ποσότητα, εξατμίζεται ο διαλύτης και επαναλαμβάνεται η διαδικασία στο ίδιο σημείο, όσες φορές απαιτηθεί. Η τοποθέτηση υπερβολικής ποσότητας δείγματος και ο σχηματισμός κηλίδων μεγάλης διαμέτρου είναι δύο συνηθισμένα σφάλματα που πρέπει να αποφεύγονται καθώς μειώνουν τη διαχωριστική ικανότητα.

Η ανάπτυξη του χρωματογραφήματος γίνεται με την τοποθέτηση της πλάκας σε ένα θάλαμο, ο οποίος περιέχει το διαλύτη και του οποίου η ατμόσφαιρα είναι κορεσμένη με ατμούς του τελευταίου. Ένα κομμάτι διηθητικού χαρτιού, που περιβάλλει το εσωτερικό τοίχωμα του θαλάμου και είναι εμβαπτισμένο στο διαλύτη, διαποτίζεται από αυτόν και με τη συνεπαγόμενη εξάτμιση συντελεί στον κορεσμό του χώρου του θαλάμου, σχήμα (β).

Το ύψος του διαλύτη στο θάλαμο ανάπτυξης πρέπει να είναι τέτοιο ώστε οι κηλίδες να μη βυθίζονται σε αυτόν όταν η πλάκα τοποθετείται προς ανάπτυξη. Στην αντίθετη περίπτωση κινδυνεύουν να διαλυθούν οι κηλίδες από το διαλύτη. Μετά παρέλευση 4-5 min το μέτωπο του διαλύτη, εξαιτίας της λειτουργίας τριχοειδών φαινομένων, φτάνει σε απόσταση 0,5-1 cm από την κορυφή της πλάκας.

Στο σημείο αυτό η πλάκα βγαίνει από το θάλαμο ανάπτυξης, σημειώνεται το μέτωπο του διαλύτη προτού εξατμιστεί και ακολουθεί η εμφάνιση του χρωματογραφήματος, όταν ένα μέρος ή όλα τα ουσιαστικά του μίγματος είναι άχρωμες ενώσεις.



Σχήμα. Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας. (α) Κηλίδωση πλάκας. (β) Ανάπτυξη χρωματογραφήματος (γ) Δοκιμή εύρεσης του κατάλληλου διαλύτη. (δ) Προσδιορισμός του Rf

Η εμφάνιση του χρωματογραφήματος μπορεί να γίνει με τρεις τρόπους. Ο πρώτος συνίσταται στην παραμονή της πλάκας, για λίγα λεπτά, σε ένα θάλαμο που περιέχει ιώδιο. Οι οργανικές ενώσεις, πλην των κορεσμένων υδρογονανθράκων και των αλογονιδίων, σχηματίζουν καφετί κηλίδες καθώς απορροφούν το ιώδιο και έτσι γίνεται αντιληπτή η παρουσία τους. Η απορρόφηση είναι αντιστρεπτή και γι αυτό η μέθοδος δεν καταστρέφει το δείγμα.

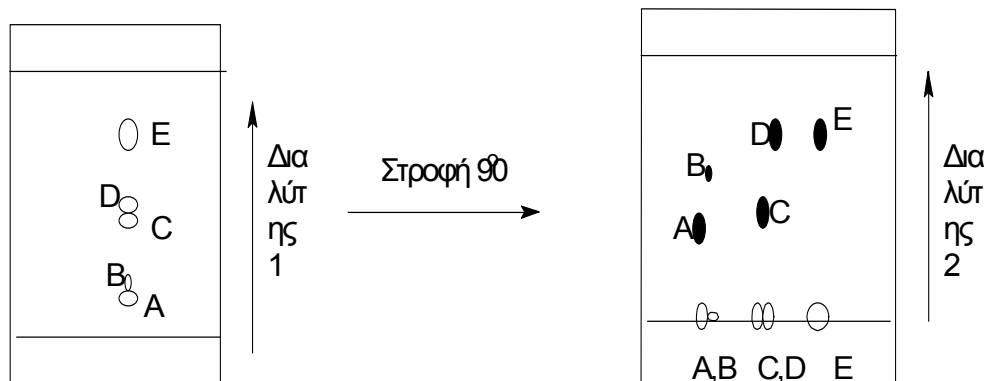
Ο δεύτερος τρόπος συνίσταται στην προσθήκη στο αιώρημα του προσροφητικού και

κατά την παρασκευή του, μιας φθορίζουσας ένωσης. Όταν η πλάκα εκτεθεί σε υπεριώδη ακτινοβολία, όλη η επιφάνεια της φωταυγάζει εκτός τις περιοχές που αντιστοιχούν στις κηλίδες των ουσιών. Οι τελευταίες εμφανίζονται σκοτεινές καθώς απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία και αποσβένουν έτσι, τοπικά, τον φθορισμό. Ο τρίτος τρόπος, ο οποίος σε αντίθεση με τους δύο πρώτους καταστρέφει τις ενώσεις του μίγματος, συνίσταται στον ψεκασμό της πλάκας με πυκνό θειικό οξύ και θέρμανση της στους 110-150 °C. Σχεδόν όλες οι οργανικές ουσίες εκτός των κορεσμένων υδρογονανθράκων, απανθρακώνονται και γίνονται έτσι ορατές. Εκτός από το θειικό οξύ μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα άλλα αντιδραστήρια, τα οποία δίνουν έγχρωμες κηλίδες με ορισμένες κατηγορίες οργανικών ενώσεων (π.χ. νινυδρίνη για τα αμινοξέα).

Όπως και στη χρωματογραφία στήλης, η ταχύτητα με την οποία μετακινούνται οι ουσίες στην TLC είναι ανάλογη της πολικότητας του διαλύτη και αντιστρόφως ανάλογη της δραστηριότητας των χρησιμοποιούμενων προσροφητικών. Προκειμένου να βρούμε το σωστό διαλύτη (ή μίγμα διαλυτών) εκτελούμε το εξής απλό πείραμα, σχήμα (γ). Κηλιδώνουμε επανειλημμένα ένα πλακίδιο με το προς διαχωρισμό μίγμα. Έπειτα ακουμπάμε στο κέντρο της κηλίδας ένα τριχοειδή σωλήνα γεμάτο με το διαλύτη που θέλουμε να δοκιμάσουμε. Ο διαλύτης μετακινείται από το κέντρο της κηλίδας προς τα άκρα και σχηματίζει διαβρέχοντας το προσροφητικό και παρασύροντας τις ουσίες, ένα κύκλο. Όταν η διάμετρος του κύκλου είναι περίπου 1 cm, σημειώνεται με μολύβι η περιφέρειά του και εξετάζεται μετά την εξάτμιση του διαλύτη, το χρωματογράφημα. Θεωρείται καλός διαλύτης εκείνος με τη χρήση του οποίου οι ουσίες του μίγματος μετακινούνται περίπου κατά το 1/3 μέχρι το 1/2 της απόστασης που διήνυσε το μέτωπο του διαλύτη. Προκειμένου να συγκρίνουμε τα χρωματογραφήματα TLC δύο άγνωστων ουσιών με σκοπό την ταυτοποίησή τους, ορίζουμε το λόγο R_f συντελεστής επιβράδυνσης σαν το λόγο της απόστασης Y που διήνυσε η ουσία προς την απόσταση X που διήνυσε ο διαλύτης. Παρόλο που για κάθε ένωση η R_f είναι σταθερή με τη φυσική σημασία του όρου, πρέπει να γίνει αντιληπτό ότι η τιμή της εξαρτάται από το είδος και το πάχος του προσροφητικού, από τη θερμοκρασία, από το είδος του διαλύτη, ακόμη και από το βαθμό κορεσμού της ατμόσφαιρας του θαλάμου ανάπτυξης. Καθώς όμως ο έλεγχος όλων των παραγόντων είναι ιδιαίτερα δύσκολος, οι συγκρίσεις των R_f θα πρέπει να γίνονται

στην ίδια πλάκα μετά την τοποθέτηση και ανάπτυξη του ενός δείγματος δίπλα στο άλλο.

Άλλη τεχνική η οποία χρησιμοποιείται κυρίως όταν οι τιμές RF των προσδιοριζόμενων ενώσεων είναι περίπου ίδιες είναι η τεχνική της δισδιάστατης χρωματογραφίας. Σύμφωνα με αυτήν χρησιμοποιείται τετράγωνο φύλλο χάρτου, αφού δε γίνει η ανάπτυξη του χρωματογραφήματος με ένα διαλύτη, ο χάρτης στρέφεται κατά ορθή γωνία και γίνεται δεύτερη ανάπτυξη με άλλο διαλύτη.



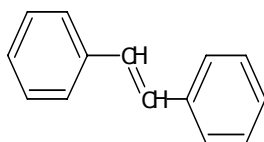
Διαχωρισμός των συστατικών μίγματος με δισδιάστατη χρωματογραφία χάρτου.

6^η ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ :
ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΛΕΠΤΗΣ ΣΤΙΒΑΔΟΣ (TLC): ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ
ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.

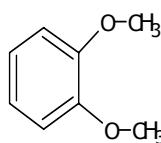
Σκοπός : Η πειραματική αυτή άσκηση έχει ως σκοπό την εξοικείωση των ασκούμενων φοιτητών με την τεχνική της χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας (TLC). Η εφαρμογή αφορά το διαχωρισμό τριών αρωματικών ενώσεων σε υπόστρωμα γέλης οξειδίου του πυριτίου (silica). Θα δοκιμαστούν δύο τεχνικές ανάγνωσης (μία σε θάλαμο υπεριώδους και μία σε θάλαμο ιωδίου).

Όργανα : Θάλαμος ανάπτυξης για χρωματογραφικές πλάκες (ποτήρι ζέσεως με κάλυμμα κρυσταλλωτήριο), Τριχοειδείς σωλήνες για φόρτιση, Χρωματογραφικές πλάκες (Silica gel) σε φύλλο αλουμινίου, Λάμπα ανάγνωσης στο υπεριώδες ή Θάλαμος εμφάνισης I₂ (υάλινο δοχείο ερμητικά κλειστό που περιέχει I₂).

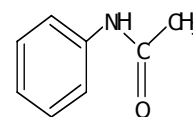
Αντιδραστήρια: Οξικό Αιθυλεστέρα (EtAc), Εξάνιο(Hx).
Άγνωστο διάλυμα αρωματικών ενώσεων (1%) σε EtAc. Διάλυμα ανάπτυξης I : (EtAc / Hx , 60/40) ,
Διάλυμα ανάπτυξης II : (EtAc / Hx , 10/90).
Πρότυπα διαλύματα αρωματικών ενώσεων (1%) σε Οξικό Αιθυλεστέρα (ethyl acetate),
Αρωματικές ενώσεις:



trans-Στιλβένιο (Σ)



1,2 διμεθοξύβενζενιο (Δ)



Ακετανιλίδη (Α)

Εκτέλεση

- Φτιάξτε 20ml από τα διαλύματα ανάπτυξης, τοποθετήστε τα σε 2 διαφορετικά ποτήρια ζέσεως 1 και 2 και καλύψτε τα με 2 κρυσταλλωτήρια.
- Με τη βοήθεια ψαλιδιού, κόψτε 2 χρωματογραφικές πλάκες (5x10cm περίπου). Ψαλιδίστε τις 2 άκρες τις στενής πλευράς τις κάθε πλάκας.
- Με τη βοήθεια ενός μολυβιού χαράξτε ελαφρά σε μια απόσταση 1.5cm περίπου από το άκρο της πλάκας μια γραμμή. Πάνω στη γραμμή και σε κανονικές αποστάσεις σημειώνουμε τις θέσεις των προτύπων διαλυμάτων και του αγνώστου δείγματος(M).
- Για την εφαρμογή των διαλυμάτων συνήθως χρησιμοποιούμε τριχοειδείς σωλήνες η μικροσιφώνια η μικροσύριγγες. Η εφαρμογή γίνεται με μεγάλη προσοχή (προσπαθώντας να έχουμε όσο το δυνατόν γίνεται μικρότερες κηλίδες ~0,2cm) και σε τρεις δόσεις, αφήνοντας να ξεραθεί καλά, μεταξύ των δόσεων, το σημείο εφαρμογής (βλέπε κάτωθι σχήμα).



- Σε πρόχειρο φύλλο χαρτιού αναπαράγουμε σε φυσικό μέγεθος τη πλάκα, τη γραμμή και τις θέσεις εφαρμογής, όπου σημειώνουμε τα ονόματα των ουσιών – δειγμάτων.
- Στη συνέχεια, με μεγάλη προσοχή τοποθετούμε τις χρωματογραφικές πλάκες μια σε κάθε θάλαμο ανάπτυξης. Προσέ-χουμε ώστε η θέση των κηλίδων να είναι παράλληλη προς την επιφάνεια του υγρού, και οπωσδήποτε πάνω από αυτήν.

- Αφήνουμε το εκλουστικό διάλυμα να προχωρήσει κατά τα τέσσερα πέμπτα περίπου ως προς το ύψος της πλάκας και σημειώνουμε με μολύβι το μέτωπο του διαλύτη τη στιγμή που απομακρύνουμε την πλάκα από το δοχείο.
- Το χρωματογράφημα τελειώσει, η πλάκα αφήνεται 3 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου (για εξάχνωση των διαλυτών) και μεταφέρεται για ανάγνωση.
- Η ανάγνωση γίνεται είτε με τη βοήθεια λάμπας υπεριώδους, όπου (παίρνοντας όλες τις προφυλάξεις) σημειώνονται με μολύβι οι θέσεις των κηλίδων, όπως φαίνονται στην υπεριώδη έκθεση της πλάκας, είτε μετά από εμφάνιση με Ιώδιο, όπου η πλάκα τοποθετείτε σε υάλινο δοχείο κεκορεσμένο με ατμούς ιωδίου.

Ερωτήσεις

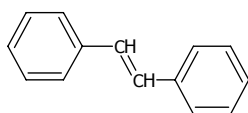
- Ποια είναι τα R_f των προτύπων διαλυμάτων για κάθε διάλυμα ανάπτυξης;
- Από τι εξαρτάται το R_f ;
- Ποιες ουσίες περιέχει το άγνωστο διάλυμα;

7^η ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ :
ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΣΤΗΛΗΣ: ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ
ΕΝΩΣΕΩΝ

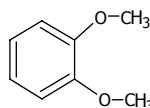
Σκοπός: Η πειραματική αυτή άσκηση έχει ως σκοπό την εξοικείωση των ασκούμενων φοιτητών με την τεχνική της χρωματογραφίας στήλης (LC). Η εφαρμογή αφορά το διαχωρισμό τριών αρωματικών ενώσεων σε στήλη με υπόστρωμα γέλης οξειδίου του πυριτίου (silica), την απομόνωσή τους και την ταυτοποίησή τους.

Όργανα: Γυάλινες στήλες χρωματογραφίας, Δοκιμαστικοί σωλήνες (20), Πιπέτες Pasteur, ποτήρι ζέσεως.
Θάλαμος ανάπτυξης για χρωματογραφικές πλάκες, Τριχοειδείς σωλήνες για φόρτιση, Χρωματογραφικές πλάκες (Silica gel), Λάμπα ανάγνωσης στο υπεριώδες ή Θάλαμος εμφάνισης I₂ (υάλινο δοχείο ερμητικά κλειστό που περιέχει I₂).
Περιστροφικός εξατμιστήρας, Συσκευή μέτρησης σ.τ. .

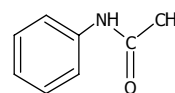
Αντιδραστήρια: Silica gel για χρωματογραφία στήλης, Οξικός Αιθυλεστέρας (EtAc), Εξάνιο (Hx), Θεικό μαγνήσιο ή νάτριο.
Άγνωστο διάλυμα αρωματικών ενώσεων (1%) σε EtAc.
Διάλυμα ανάπτυξης I : (EtAc / Hx , 60/40) ,
Διάλυμα ανάπτυξης II : (EtAc / Hx , 10/90).
Πρότυπα διαλύματα αρωματικών ενώσεων (1%) σε Οξικό Αιθυλεστέρα (ethyl acetate),
Αρωματικές ενώσεις: trans-Στιλβένιο, 1,2 διμεθοξύβενζένιο και ακετανιλίδα.



trans-Στιλβένιο (Σ)



1,2 διμεθοξύβενζένιο (Δ)



Ακετανιλίδα (Α)

Εκτέλεση

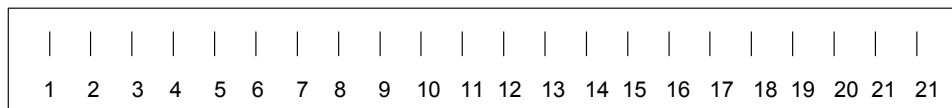
• **Προετοιμασία της χρωματογραφικής στήλης**

- Με τη βοήθεια υάλινης ράβδου βάλτε λίγο βαμβάκι στο κάτω άκρο της γυάλινης στήλης (μπορεί να είναι και προχοΐδα) και τοποθετείστε την σε μεταλλικό στήριγμα με τη στρόφιγγα κλειστή.
- Κάτω από την στρόφιγγα τοποθετείστε ένα ποτήρι ζέσεως ή μία κωνική φιάλη.
- Παρασκευάστε ένα αιώρημα Silica gel - κινητής φάσης, ρίξτε το προσεκτικά στη χρωματογραφική στήλη και αφήστε το να καθιζάνει. Ανοίξτε και κρατείστε ανοιχτή τη στρόφιγγα μέχρι ότου η στήλη να καλύπτεται από 1cm περίπου από κινητή φάση (προσοχή το προσροφητικό υλικό πρέπει να είναι πάντοτε υγρό).
- Συνεχίστε την ανωτέρω διαδικασία έως ότου το μήκος του αιωρήματος να είναι 15-18cm. Αν αιώρημα έχει κολλήσει στα τοιχώματα της στήλης περιβρέξτε εσωτερικά τη στήλη με λίγη κινητή φάση.
- Με τη βοήθεια σπάτουλας καλύψτε την πάνω επιφάνεια του αιωρήματος ρίχνοντας περίπου 1cm θειικού μαγνησίου ή θειικού νατρίου και ανοίξτε τη στρόφιγγα μέχρι ο μηνίσκος της κινητής φάσης να αγγίξει το θειικό μαγνήσιο.
- Η στήλη είναι έτοιμη προς χρήση. Πρέπει να προσέχουμε ώστε να είναι πάντοτε υγρή.

• **Διαχωρισμός, Συλλογή και Ανίχνευση**

- Χρησιμοποιώντας μια πιπέτα Pasteur τοποθετήστε προσεκτικά, αγγίζοντας ελαφρά το πάνω μέρος της στήλης ώστε να μην έχουμε ανατάραξη της, 2ml από το μίγμα των οργανικών ουσιών.
- Ανοίξτε τη στρόφιγγα μέχρι ο μηνίσκος του μίγματος να αγγίξει το θειικό μαγνήσιο.
- Με τη βοήθεια πιπέτας και χωρίς να διαταράξετε τη στήλη προσθέστε προσεκτικά 15-20ml κινητής φάσης.
- Ετοιμάστε 20-30 αριθμημένους δοκιμαστικούς σωλήνες για συλλογή κλασμάτων σημειώνοντας τους με μια γραμμή για μέτρηση όγκου 1ml και τοποθετείστε τους έτσι ώστε ο σωλήνας No1 να βρίσκεται κάτω από τη διαχωριστική στήλη.
- Ρυθμίζοντας τη στρόφιγγα για χαμηλή, σχεδόν στάγδην ροή, συλλέξτε 1ml στον πρώτο δοκιμαστικό σωλήνα. Αφού συλλεχθεί το πρώτο κλάσμα αλλάξτε σωλήνα και συνεχίστε τη συλλογή.

- Όταν το εκλουστικό διάλυμα (κινητή φάση) φτάσει στη κορυφή της στήλης προσθέστε προσεκτικά άλλα 10-20ml κινητής φάσης.
- Για να ελέγξουμε την ύπαρξη αρωματικής ένωσης στα κλάσματα που πήραμε, κόβουμε ένα ή δύο κομμάτια 2X10cm χρωματογραφικής πλάκας και αριθμούμε όπως και τους δοκιμαστικούς σωλήνες.



- Με τη βοήθεια τριχοειδή σωλήνα παίρνουμε διάλυμα από κάθε δοκιμαστικό σωλήνα και το εφαρμόζουμε (3 φορές) στο αντίστοιχο αριθμό της χρωματογραφικής πλάκας. Η εφαρμογή γίνεται με μεγάλη προσοχή (προσπαθώντας να έχουμε όσο το δυνατόν γίνεται μικρότερες κηλίδες ~0,2cm) και σε τρεις δόσεις, αφήνοντας να ξεραθεί καλά μεταξύ των δόσεων το σημείο εφαρμογής.
 - Μεταφέρουμε την πλάκα στο θάλαμο υπερίωδους, όπου (παίρνοντας όλες τις προφυλάξεις) σημειώνονται με μολύβι οι θέσεις των κηλίδων, άρα και των δοκιμαστικών σωληνίων που περιέχουν κάποια από τις ενώσεις.
 - Στη συνέχεια για κάθε δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει κάποια από τις ενώσεις κάνουμε ποιοτική ανάλυση με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (βλέπε 6^η εργαστηριακή άσκηση) ώστε να αναγνωρίσουμε ποια ένωση περιέχει κάθε δοκιμαστικός σωλήνας.
- **Απομόνωση, ταυτοποίηση οργανικών ουσιών**
 - Τέλος συγκεντρώνουμε σε ξεχωριστές σφαιρικές φιάλες το περιεχόμενο όλων των δοκιμαστικών σωληνίων που περιέχουν την ίδια ένωση και απομακρύνουμε τον διαλύτη χρησιμοποιώντας περιστροφικό εξατμιστήρα (Rotavapor).
 - Ελέγχουμε την καθαρότητα του απομονωθέντος προϊόντος και επιβεβαιώνουμε την ανίχνευση με μέτρηση του σ. τ. .

Ερωτήσεις

1. Ποια τα συμπεράσματά σας για το διαχωρισμό και για την ποιότητα διαχωρισμού που επιτεύχθηκε;
2. Τι θα πρέπει να κάνουμε έτσι ώστε και οι 3 ενώσεις να εκλουστούν πιο γρήγορα.
3. Τι θα πρέπει να κάνουμε έτσι ώστε και οι 3 ενώσεις να εκλουστούν πιο αργά.
4. Ποια τα συμπεράσματά σας για την καθαρότητα των διαχωρισθέντων προϊόντων;
5. Ποια τα συμπεράσματά σας για την καθαρότητα των απομονωθέντων ουσιών;
6. Είστε βέβαιοι για την ταυτοποίησή τους; Δικαιολογείστε αν ναι. Προτείνεται δοκιμασίες αν όχι.
7. Ποια ένωση είναι πιο πολική από αυτές που έχουμε στο μίγμα μας; Παρουσιάστε και σχολιάστε γενικά τις φυσικοχημικές ιδιότητες αυτών των ενώσεων;
8. Μπορείτε να αιτιολογείστε τη σειρά έκλουσης τους με βάση τις ιδιότητες τους, τη στατική φάση (silica) και την κινητή φάση.
9. Το εξάνιο ή ο οξικός αιθυλεστέρας είναι πιο πολικός.
10. Για ποιο λόγο χρησιμοποιήθηκε το βαμβάκι στο κάτω μέρος της στήλης;
11. Για ποιο λόγο χρησιμοποιήθηκε το Θειικό Μαγνήσιο στην κορυφή της στήλης;

8^η ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΚΕΤΥΛΟ-ΣΑΛΙΚΥΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΚΑΙ ΣΑΛΙΚΥΛΙΚΟΥ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑ

Σκοπός: Η πειραματική αυτή άσκηση έχει ως σκοπό την εξοικείωση των ασκούμενων φοιτητών με την Πειραματική Συνθετική Οργανική Χημεία δείχνοντας την πορεία σύνθεσης δύο οργανικών ενώσεων, του ακετυλο-σαλικυλικού οξέος και του σαλικυλικού μεθυλεστερά.

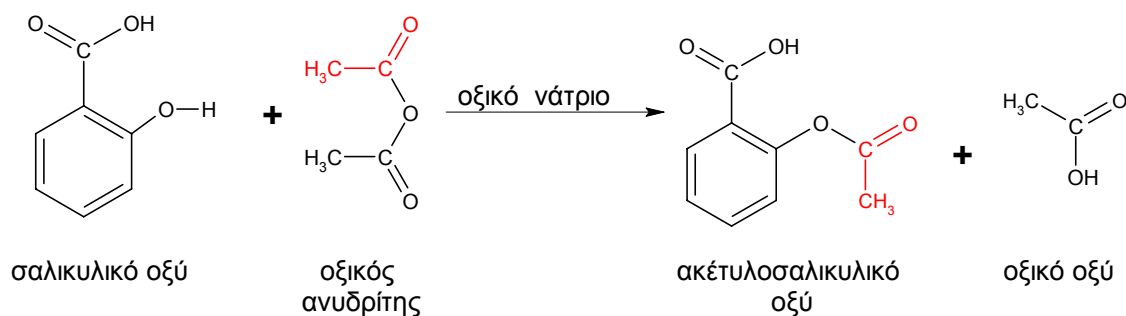
Όργανα : Ζυγός ακριβείας, Υδατόλουτρο, Παγόλουτρο, Σύστημα διηθήσεως κενού (Buchner), Κωνικές φιάλες (100 ml), Ποτήρια ζέσης (50, 250 ml), Ογκομετρικοί κύλινδροι (25, 50 ml), Δοκιμαστικοί σωλήνες.

Αντιδραστήρια: Σαλικυλικό οξύ, Οξικός ανυδρίτης, Οξικό νάτριο, Μεθανόλη, π. Θεικό οξύ, διττανθρακικό νάτριο (NaHCO₃).

• Παρουσίαση του θέματος της εργαστηριακής άσκησης

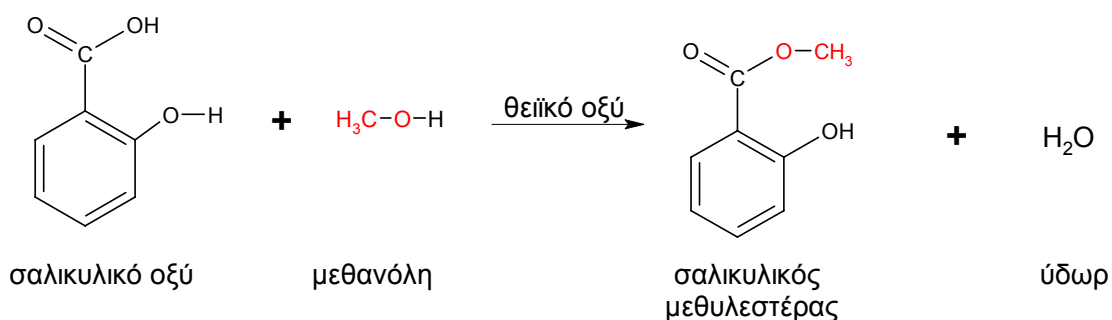
Το σαλικυλικό οξύ παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1838 και από τα τέλη του προηγούμενου αιώνα είχε διαπιστωθεί ότι δοσολογίες των 0.5 g προσέφερε ανακούφιση σε κεφαλαλγίες. Εκτός από τον παυσίπονο χαρακτήρα του το σαλικυλικό οξύ είναι γνωστό για την αντιπυρετική και την αντιφλεγμονώδη δράση του. Είναι η δραστική ουσία του γνωστού φαρμακευτικού σκευάσματος "Aspirine".

Επειδή όμως το σαλικυλικό οξύ προκαλεί σε μερικές κατηγορίες ανθρώπων και παρενέργειες η οργανική χημεία βοηθά στην μερική τροποποίηση της δομής του κατά τέτοιο τρόπο ώστε αφενός να διατηρεί τις ευεργετικές ιδιότητές του, αφετέρου να ελαχιστοποιεί τις παρενέργειές του. Αυτή η χημική μετατροπή είναι ακριβώς η παρούσα πειραματική άσκηση. Η χημική αυτή μετατροπή καλείται ακετυλίωση και φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

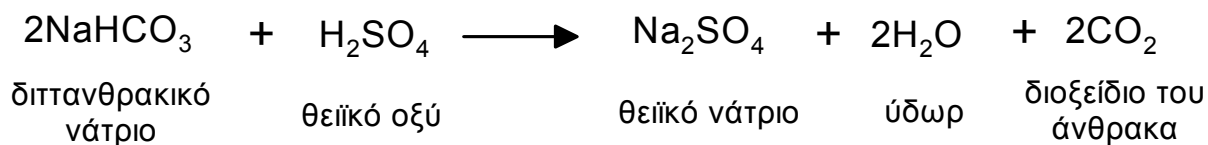


Με την ακετυλίωση συμβαίνει αντικατάσταση του υδρογόνου της υδροξυλομάδας, που βρίσκεται συνδεδεμένη με το δακτύλιο του σαλικυλικού οξέος, από μια ακετυλομάδα.

Το Wintergreen είναι ένας μικρός αναρριχητικός αειθαλής θάμνος που είναι ευρέως γνωστός στην ανατολική Βόρεια Αμερική. Από τα φύλλα αυτού του φυτού μπορεί να διαχωρισθεί ένα αρωματικό έλαιο και αποδείχτηκε το 1843 ότι το κυρίαρχο συστατικό αυτού του ελαίου του Wintergreen είναι μια ένωση χημικώς κατατασσόμενη στους εστέρες η οποία ονομάζεται σαλικυλικός μεθυλεστέρας. Το σαλικυλικό οξύ εύκολα μετατρέπεται σε έλαιο του Wintergreen, όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα:



Όπως φαίνεται και από τη χημική εξίσωση η εστεροποίηση γίνεται με όξινη κατάλυση (παρουσία θειϊκού οξέος). Μια σχετικά σημαντική ποσότητα θειϊκού οξέος χρησιμοποιείται για τη δέσμευση της αλκοόλης (μεθανόλη, σ.ζ. 65°C) ώστε να αποφευχθεί η εξάτμισή της από το δοκιμαστικό σωλήνα κατά τη θέρμανση του σε θερμόλουτρο. Η προσθήκη στο τέλος του διττανθρακικού νατρίου έχει σαν στόχο την εξουδετέρωση της περίσσιας του όξινου καταλύτη της εστεροποίησης (θειϊκού οξέος). Κατά την προσθήκη αυτή παρατηρείται έντονη δημιουργία φυσαλίδων, που οφείλονται στο σχηματισμό του αερίου διοξειδίου του άνθρακα.



Εκτέλεση

- **Σύνθεση ακετυλοσαλικυλικού οξέος.**

- Ζυγίζονται 0,5g σαλικυλικού οξέος και τοποθετούνται σε δοκιμαστικό σωλήνα.
- Μετρούνται με ογκομετρικό κύλινδρο 0,5 ml οξικού ανυδρίτη και προστίθενται στο δοκιμαστικό σωλήνα.
- Προστίθενται 0,1g οξικού νατρίου (CH_3COONa) στο δοκιμαστικό σωλήνα και αναμιγνύονται καλώς χρησιμοποιώντας μία υάλινη ράβδο.
- Ο δοκιμαστικός σωλήνας τοποθετείται σε υδατόλουτρο για 10min. Το διάλυμα αναδεύεται περιοδικά με την υάλινη ράβδο κατά τη διάρκεια της θέρμανσης έως ότου η στερεά ουσία διαλυτοποιηθεί εντελώς.
- Μετά τη θέρμανση το περιεχόμενο του δοκιμαστικού σωλήνα αποχύνεται σε 10ml ύδατος σε κωνική φιάλη Erlenmeyer 100ml. Το όλο μίγμα αναδεύεται συνεχώς έως ότου και τα τελευταία ίχνη οξικού ανυδρίτη διαλυτοποιηθούν πλήρως.
- Αναφέρετε τις παρατηρήσεις σας. Ένα στερεό μπορεί ήδη να έχει αρχίσει να κρυσταλλώνεται στην παρούσα φάση.
- Ακολουθεί ψύξη της φιάλης σε παγόλουτρο. Εάν η στερεά ουσία δεν έχει ήδη σχηματισθεί πρέπει να αναδεύσετε δυνατά καθώς το υγρό στη φιάλη αρχίζει να γίνεται γαλακτώδες. Εάν ληφθεί ένα τέτοιο γαλακτώδες υγρό, η ανάδευση και η ψύξη συνεχίζονται έως ότου κρυσταλλωθεί ένα στερεό εναπόθεμα.
- Το κρυσταλλικό ίζημα διηθείται σε χωνί Buchner και ακολουθεί έκπλυση εις διπλούν με 15ml ψυχρού ύδατος. Πριν από την έκπλυση παύει η λειτουργία του κενού στη φιάλη διηθήσεως.
- Το λαμβανόμενο προϊόν στον ηθμό ξηραίνεται με τη βοήθεια του κενού. Αφού σταματήσει η μεταφορά μικροποσοτήτων ύδατος από τον ηθμό στη φιάλη διήθησης το προϊόν μαζί με τον ηθμό τοποθετείται σε λευκό χαρτί και αφήνεται για ξήρανση στον αέρα ή τοποθετείται σε φούρνο για περίπου 10min στους 75°C.

- Όταν το προϊόν ξηρανθεί ζυγίζεται και αναφέρεται η απόδοση. Αναμένεται η απόδοση να κυμαίνεται 50 - 70%.

- **Σύνθεση του ελαίου του Wintergreen**

- Τοποθετείστε προσεκτικά περίπου 0.25g σαλικυλικού οξέος σε έναν δοκιμαστικό σωλήνα.
- Κατόπιν προσθέστε στο δοκιμαστικό σωλήνα 2ml μεθανόλης και ταυτόχρονα αναδεύετε μέχρι να διαλυτοποιηθεί πλήρως το στερεό.
- Μεταφέρετε προσεκτικά περίπου 1 ml πυκνόθειικό οξύ σε ένα ποτήρι ζέσης των 50ml. Υπολογίστε περίπου να βρίσκεται στο κάτω μέρος του ποτηριού 0.4 - 0.5cm περίπου υγρό. Χρησιμοποιώντας μια φαρμακευτική πιπέττα προσθέστε το οξύ στάγδην στο δοκιμαστικό σωλήνα με ταυτόχρονη ανάδευση.
- Σημειώστε τις παρατηρήσεις σας.
- Θερμάνετε το δοκιμαστικό σωλήνα σε υδατόλουτρο. Αναδεύετε μέχρι τα συστατικά του δοκιμαστικού σωλήνα να υγροποιηθούν πλήρως και συνεχίζετε για ακόμα 10min.
- Ενώ αναμένετε, ζυγίστε 4.0g NaHCO_3 σε ποτήρι ζέσης 250ml, προσθέστε 50ml ύδατος και αναδεύστε μέχρι να διαλυτοποιηθεί το στερεό.
- Σε 10min μετά τη θέρμανση αποχύστε γρήγορα το περιεχόμενο του δοκιμαστικού σωλήνα στο διάλυμα του NaHCO_3 .
- Όταν αρχίζει να αναβράζει, αναδεύστε έντονα και προσεκτικά μύριστε το περιεχόμενο του ποτηριού.

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

• **Σύνθεση ακετυλοσαλικυλικού οξέος.**

- Μακροσκοπικά χαρακτηριστικά του σαλικυλικού οξέος, του οξικού οξέος και του οξικού ανυδρίτη πριν από τη θέρμανση.
- Παρατηρήσεις μετά την απόχυση του περιεχομένου του θερμανθέντος σωλήνα στο ύδωρ.
- Αποτελέσματα κατά τη ψύξη του υδατικού διαλύματος του ακετυλοσαλικυλικού οξέος στο παγόλουτρο.

Απόδοση σύνθεσης του ακετυλοσαλικυλικού οξέος

(α) Βάρος του ξηρού κρυσταλλικού προϊόντος

(β) Επί τοις εκατό της μέγιστης πιθανής απόδοσης των 2.6 g

(γ) Εμφάνιση και γεύση (προαιρετικά) της ασπιρίνης

.....

(δ) Σημείο τήξης°C.

• **Σύνθεση του ελαίου του Wintergreen**

- Μακροσκοπικά χαρακτηριστικά του μίγματος του σαλικυλικού οξέος, της μεθανόλης και του θειικού οξέος πριν τη θέρμανση.
- Παρατηρήσεις μετά την απόχυση του περιεχομένου του δοκιμαστικού σωλήνα στο διάλυμα του NaHCO₃

(α) Σχηματισμός φυσαλίδων

(β) Οσμή.....

(γ) Ελαιώδεις σταγόνες.....

(δ) Γεύση (προαιρετικά).....

Συμπεράσματα και σχόλια για την πειραματική άσκηση.

• **Να παρουσιάσετε τους μηχανισμούς των δύο αντιδράσεων**

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ν. Αλεξάνδρου, Γενική Οργανική Χημεία, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1996.
- Α. Βάρβογλη, Αρχές Οργανικής Χημείας, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1996.
- Ν. Αλεξάνδρου, Α. Βάρβογλη, Φ. Χατζημιχαλάκη, Εργαστηριακός Οδηγός, Τεχνικές-Οργανικές συνθέσεις, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 1986.
- Π. Ασλανίδης, Α. Γιούρη-Τσοχατζή, Χ. Μπόλος, Συνθετική Ανόργανη Χημεία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 1992.
- J. Clark and R. Switzer, Πειραματική Βιοχημεία (ελληνική μετάφραση), Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 1992.
- Γ. Μανουσάκης, Γενικές εργαστηριακές ασκήσεις Ανόργανης Χημείας., 1978, Αφοι Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη.
- R. Morrison and R. Boyd, Οργανική Χημεία (ελληνική μετάφραση), Γραφείο Εκτυπώσεων Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 1988,.
- Δ. Νικολαΐδης, Αρχές Οργανικής Χημείας, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1996.
- Ι. Παπαδογιάννης, Διαχωριστικές Τεχνικές στην Ενόργανη Χημική Ανάλυση, Εκδόσεις Α. Σιμώνη - Σ. Χατζηπάντου, Θεσσαλονίκη, 1992.
- Ι. Παπαδογιάννης και Ι. Στράτης, Εισαγωγή στην Αναλυτική Χημεία, 1992, Θεσσαλονίκη.
- Γ. Παπαδόπουλος και Κ. Σεφεριάδης, Χημεία για βιοϊατρικές επιστήμες - Γενική, Ανόργανη και Φυσικοχημεία, 1994, Ιωάννινα.
- Κ. Σεφεριάδης, Χημεία για βιοϊατρικές επιστήμες - Οργανική Χημεία και Βιομόρια, 1994, Ιωάννινα.
- Π. Σίσκος και Δ. Νικολέλης, Αναλυτικές Μέθοδοι Διαχωρισμού, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1991.

- P. Arnaud, *Cours de Chimie Physique*, 1990, Dunod, Paris.
- P. Arnaud, *Cours de Chimie Organique*, 1994, Dunod, Paris.
- D. Bauer and R. Rosset, *Les travaux pratiques de chimie*, 1987, Masson, Paris.
- F. Bettelheim and J. March, *Introduction to Organic and Biochemistry*, 1990, Saunders College Publishing, San Francisco.
- T. Chasteen and B. Richardson, *Experience the Extraordinary Chemistry of Ordinary Things*, John Willey & Sons. Inc., 1992.
- J. Hill, *Chemistry for changing times*, Macmillan Publishing Co., New York, 1992.
- W. Masterton and C. Hurley, *Chemistry, Principles and Reactions*, 2001, Harcourt College Publishers, Philadelphia, USA.
- W. Moore, *Physical Chemistry*, 1990, Longman Co., Essex, England.
- G. Russo, *Chimica Organica*, Casa Editrice Ambrosiana, Milano, 1980.
- T. G. Solomons, *Organic Chemistry*, J. Wiley & Sons Inc., New York, 1988.
- C. Snyder, *The extraordinary Chemistry of Ordinary Things*, 1995, J. Wiley & Sons Inc., New York.
- P. Svoronos, E. Sarlo and R. Kulawiec, *Organic Chemistry Laboratory Manual*, 1998, WCB/McGraw-Hill, Boston.