

Δ. ΠΑΠΑΪΩΑΝΝΟΥ  
Καθηγητής

Γ. ΣΤΑΥΡΟΠΟΥΛΟΣ  
Καθηγητής

Θ. ΤΣΕΓΕΝΙΔΗΣ  
Καθηγητής

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ  
ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΠΑΤΡΑ 1998



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελίδα
ΓΕΝΙΚΑ	
Κανονισμός Εργαστηρίου	1
Κανόνες ασφαλείας	2
Εργαστηριακά σκεύη και επιμυρισμένα αντικείμενα	3
Καθαρισμός σκευών	6
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	
Θέρμανση και ψύξη	7
Καθαρισμός οργανικών ενώσεων	10
Κρυστάλλωση	10
Προσδιορισμός σημείου τήξης	12
Εξάχνωση	14
Εκχύλιση	14
Απόσταξη	18
Απλή απόσταξη	17
Απόσταξη υπό κενό	19
Απόσταξη με υδρατμούς	23
ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΟΙΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	
Προσδιορισμός άνθρακα και υδρογόνου	28
Προσδιορισμός αζώτου, θείου, αλογόνου	29
Προσδιορισμός θείου, φωσφόρου	30
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
Σύνθεση ακετανιλιδίου	32
Σύνθεση οξίμης της κυκλοεξανόνης	34
Σύνθεση tert-βουτυλοχλωριδίου	36
Αντίδραση Cannizzaro	37
Σύνθεση ε-καπρολακτάμης	39
Νίτρωση ακετανιλιδίου	42
ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΛΕΠΤΗΣ ΣΤΙΒΑΔΑΣ	
Διαχωρισμός αμινοξέων	43



Με την πρόσφατη αναμόρφωση του προγράμματος σπουδών του Τμήματος Χημείας διαχωρίστηκε το μάθημα Πειραματική Οργανική Χημεία και διδάσκεται σε δύο εξάμηνα, το IV και το V. Ο διαχωρισμός αυτός δημιούργησε αυτόματα την ανάγκη χορήγησης αντίστοιχου συγγράμματος ή σημειώσεων στους φοιτητές των εξαμήνων αυτών. Ιδιαίτερα για το IV εξάμηνο η έλλειψη αυτή ήταν προφανής, αφού οι φοιτητές εκπαιδεύονται για πρώτη φορά σε εργαστήριο Οργανικής Χημείας και φυσικά στερούνται σχετικών γνώσεων και εμπειρίας.

Με τις Εισαγωγή στην Πειραματική Οργανική Χημεία επιχειρούμε σε πρώτο στάδιο να καλύψουμε αυτή την έλλειψη και να δώσουμε στο φοιτητή της Χημείας, αλλά και άλλων συγγενών τμημάτων, όπως της Βιολογίας και Φαρμακευτικής, τις οδηγίες και τις βασικές εκείνες τεχνικές που του είναι εντελώς απαραίτητες για την επιτυχή εκτέλεση μιας σειράς θεμελιωδών πειραμάτων. Στο κύριο πειραματικό μέρος δίνεται μόνο η αντίδραση και η διαδικασία εκτέλεσης του πειράματος, ενώ ο μηχανισμός της αντίδρασης και άλλες λεπτομέρειες του πειράματος θα εξηγούνται κατά τη διάρκεια των παραδόσεων του μαθήματος.

#### **Πάτρα, Μάρτιος 1996**

Στο παρόν τεύχος της Πειραματικής Οργανικής Χημείας έχει επέλθει σημαντική βελτίωση σε σχέση με την αρχική έκδοση. Συγκεκριμένα έχουν προστεθεί και άλλες τεχνικές καθαρισμού οργανικών ενώσεων καθώς και κεφάλαιο που αναφέρεται στην ποιοτική ανάλυση οργανικών ενώσεων. Ακόμη σ' όλα τα πειράματα που περιλαμβάνονται στο πειραματικό μέρος έχει προστεθεί ο μηχανισμός της αντίδρασης, ώστε ο φοιτητής να έχει άμεση αντίληψη της πορείας της αντίδρασης, ενώ μπορεί να αναζητήσει παρόμοια παραδείγματα σε συγγράμματα οργανικής χημείας.

#### **Πάτρα, Φεβρουάριος 1998**



## ΓΕΝΙΚΑ

### ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Σκοπός του μαθήματος "Πειραματική Οργανική Χημεία Ι" είναι η εξοικείωση του φοιτητή με τις βασικές πειραματικές μεθόδους που αφορούν στη σύνθεση και την ανάλυση των ενώσεων του άνθρακα.

Η εξάσκηση των φοιτητών στο Εργαστήριο είναι υποχρεωτική. Για την επίτευξη του σκοπού της εργαστηριακής εξάσκησης προϋποτίθεται ότι κάθε φοιτητής που έρχεται στο Εργαστήριο για να ασκηθεί θα πρέπει να γνωρίζει καλά τα όσα αναφέρονται στην άσκηση που θα εκτελέσει. Στην περίπτωση που ο φοιτητής δεν γνωρίζει τη θεωρία και τη μέθοδο σύνθεσης ή ανάλυσης του συγκεκριμένου πειράματος είναι λογικά αδύνατο να του επιτραπεί να εκτελέσει την άσκηση.

Η προσοχή, η καθαριότητα και η κοινή λογική είναι βασικές προϋποθέσεις για την επιτυχή εκτέλεση κάθε πειράματος. Για μεγαλύτερη ασφάλεια κατά την εξάσκηση στο Εργαστήριο απαιτείται να φορούνται από κάθε φοιτητή εργαστηριακή φόρμα και προστατευτικά γυαλιά απαραίτητα. Στην περίπτωση που δεν φορούνται από κάποιον φοιτητή, αυτό γίνεται με δική του ευθύνη.

Η προσέλευση στο Εργαστήριο πρέπει να γίνεται την καθορισμένη ώρα έναρξης των ασκήσεων. Καθ' όλη τη διάρκεια της εργαστηριακής άσκησης οι φοιτητές παραμένουν στις θέσεις τους και δεν περιπλανώνται άσκοπα μέσα και έξω από το εργαστήριο, παρεμποδίζοντας έτσι και αυτούς που επιθυμούν να εργαστούν σωστά.

Με την έναρξη των εργαστηριακών ασκήσεων ο φοιτητής παραλαμβάνει ενυπόγραφα και βάσει κατάστασης τον απαραίτητο για την εξάσκηση του εξοπλισμό, τον οποίο οφείλει να παραδώσει καθαρό και πλήρη, σύμφωνα με την κατάσταση παραλαβής, μετά το τέλος των ασκήσεων.

Λόγω του περιορισμένου χρόνου διάθεσης του Εργαστηρίου σε κάθε Τμήμα, που από το πρόγραμμα είναι υποχρεωμένο οι φοιτητές του να ασκηθούν στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας, γίνεται φανερό ότι περιορίζεται σημαντικά η δυνατότητα επανάληψης των ασκήσεων λόγω κακής απόδοσης ή απουσίας.

Απουσίες περισσότερες από μία δικαιολογούνται μόνον στην περίπτωση σοβαρής ασθένειας και εφόσον τα σχετικά δικαιολογητικά προέρχονται από επίσημες πηγές (κρατικό Νοσοκομείο, Παν/κός γιατρός κ.λ.π.). Απουσία αδικαιολόγητη συνεπάγεται την απώλεια της αντίστοιχης άσκησης. Αν οι ασκήσεις που θα χαθούν αδικαιολόγητα είναι περισσότερες του 25% του συνολικού αριθμού των ασκήσεων τότε ο φοιτητής υποχρεώνεται να τις συμπληρώσει την επόμενη ακαδημαϊκή χρονιά. Σε περίπτωση δικαιολογημένης απουσίας, η άσκηση μπορεί να γίνει εκτός του χρόνου της εργαστηριακής εξάσκησης του Τμήματος και μετά από συνενόηση με τον υπεύθυνο του Εργαστηρίου.

Η πρόοδος του φοιτητή και η τελική του βαθμολογία στο μάθημα είναι συνάρτηση των αποτελεσμάτων που επιτυγχάνει κατά την εκτέλεση των πειραμάτων και της παρουσίας των (30%), της προφορικής του εξέτασης κατά την διάρκεια των ασκήσεων (30%) και του τελικού του γραπτού (40%). Σημειώνεται ότι η παρουσίαση του φυλλαδίου μπορεί να επαναληφθεί μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό επίπεδο.

Οι φοιτητές θα πρέπει να έχουν πάντα κατά νου ότι το Εργαστήριο ενδιαφέρεται και φροντίζει για την όσο το δυνατό καλύτερη εξάσκηση τους και την επίλυση των επιστημονικών τους προβλημάτων. Απαιτεί όμως κι από αυτούς ανάλογο ενδιαφέρον και σεβασμό προς την περιουσία του και το προσωπικό του.

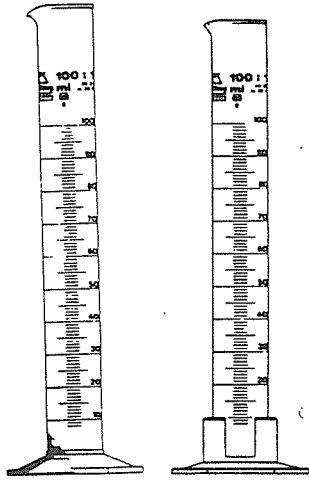
## ΜΕΡΙΚΟΙ ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ

1. Σε περίπτωση ατυχήματος ενημερώστε αμέσως τον επιτηρητή του εργαστηρίου για να λάβετε τις πρώτες βοήθειες.
2. Πλύνετε με άφθονο νερό και σαπούνι ισχυρά οξέα, βάσεις διαβρωτικές, θερμές ή δηλητηριώδεις χημικές ουσίες που έπεσαν πάνω στο δέρμα σας ή τα ρούχα σας.
3. Επικίνδυνες και δύσκολες τεχνικές θα εκτελούνται παρουσία του επιτηρητή.
4. Απαγορεύεται το κάπνισμα και το φαγητό στο εργαστήριο.
5. Μεριμνήστε για την ασφάλεια των συναδέλφων σας που εργάζονται κοντά σας και μην πανικοβάλλεστε σε περίπτωση πυρκαγιάς ή τραυματισμού.
6. Σβήστε μια μικρή πυρκαγιά γρήγορα καλύπτοντάς την με μία πετσέτα ή χρησιμοποιήστε τον πυροσβεστήρα.
7. Ποτέ μη θερμαίνετε ένα κλειστό σύστημα. Μη μεταγγίζετε εύφλεκτα ή τοξικά υγρά (όπως οι οργανικοί διαλύτες αιθέρας, πετρελαϊκός αιθέρας, ακετόνη κ.λ.π.) από ένα δοχείο σε άλλο όταν βρίσκεται κοντά φλόγα ή θερμή πλάκα, ούτε να τα χύνετε στο νιπτήρα (6<sup>ο</sup> λήγουνται σε ειδικά δοχεία). Η τήρηση των παραπάνω είναι απαραίτητη για να αποφύγετε ατύχημα ή πυρκαγιά.
8. Αχρηστεύστε τα ραγισμένα γυαλικά, αφού ενημερώσετε τον επιτηρητή σας, ώστε να αποφύγετε ατυχήματα στα επόμενα πειράματα. Τοποθετήστε τα σπασμένα κομμάτια τους σε ειδικό δοχείο που φέρει την ένδειξη γυαλικά.
9. Στους νιπτήρες μπορείτε να ρίχνετε τις ουσίες που διαλύονται στο νερό <sup>και δεν είναι τοξικές</sup> Αδιάλυτα υπολείμματα (τυλιγμένα σε χαρτί), διηθητικά χαρτιά κ.λ.π. να τοποθετούνται στα καλάθια που διατίθενται για το συμμεριμμένο διοξείδιο.
10. Διατηρείστε πάντα τον πάγκο σας και τα γυάλινα σκεύη που χρησιμοποιείτε καθαρά, καθώς επίσης και τα μπουκάλια των αντιδραστηρίων και τους νιπτήρες. Καθαρίστε αμέσως υγρές ή στερεές χημικές ουσίες που σκορπίσατε.
11. Τα ατομικά όργανα που έχετε παραλάβει από το εργαστήριο πρέπει να φυλάσσονται στα ντουλάπια σας. Συσκευές και όργανα κοινής χρήσης πρέπει να παραδίνονται στον επόμενο συνάδελφό σας καθαρά και σε καλή κατάσταση.
12. Ειδικά αντιδραστήρια και όργανα θα παραλαμβάνετε από τον υπεύθυνο του εργαστηρίου.

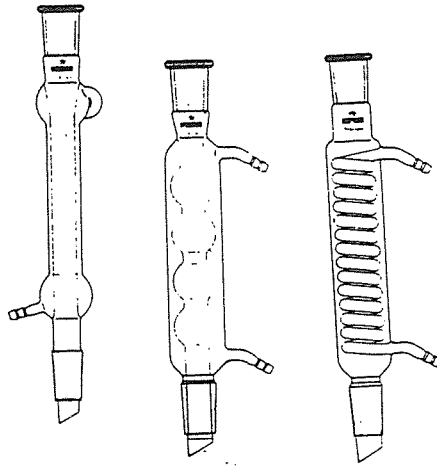


## ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΣΚΕΥΗ

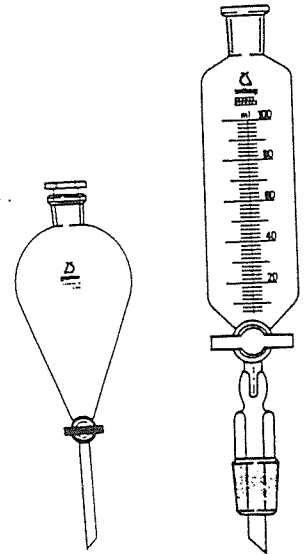
Τα σκεύη που χρησιμοποιούνται στα χημικά εργαστήρια είναι κατασκευασμένα κατά κανόνα από γυαλί. Τα πιο συνήθη από αυτά και η ονομασία τους φαίνονται στα παρακάτω σχήματα:



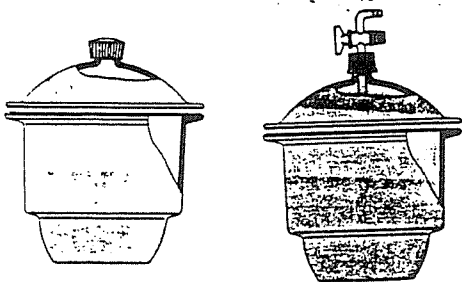
Ογκομετρικοί κύλινδροι



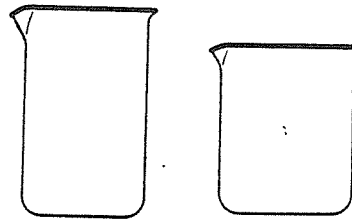
Ψαλιτρές



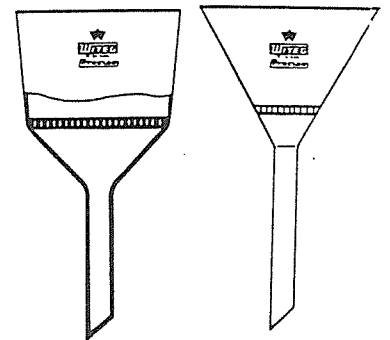
Διαχωριστικές χοάνες



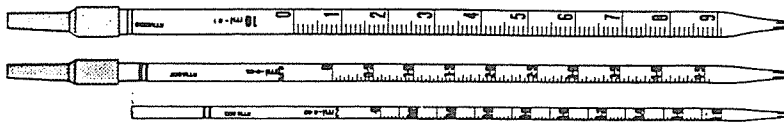
Ξηραντήρες



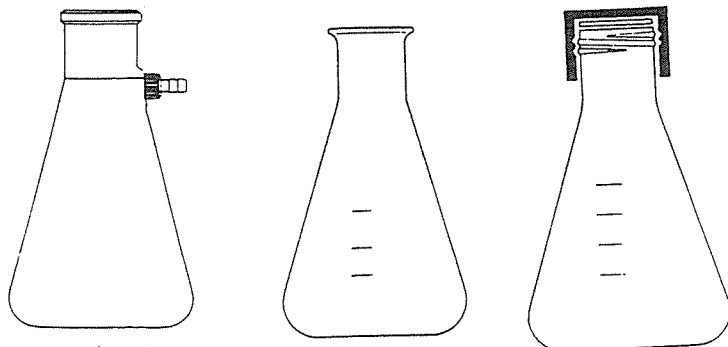
Ποτήρια ζέσεως



Χωριά διηθήσεως

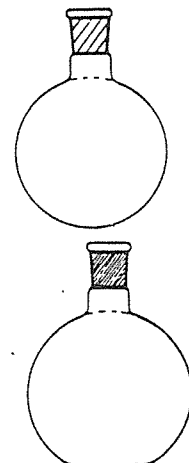


Σιρώνια (Pipettes)

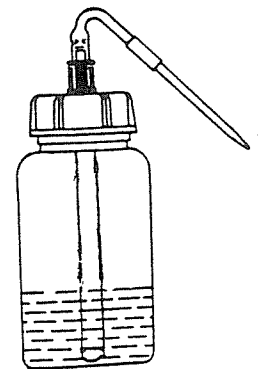


Διάχη διηθήσεως.

Διάχη κωνικές



Διάχη σφαιρικές

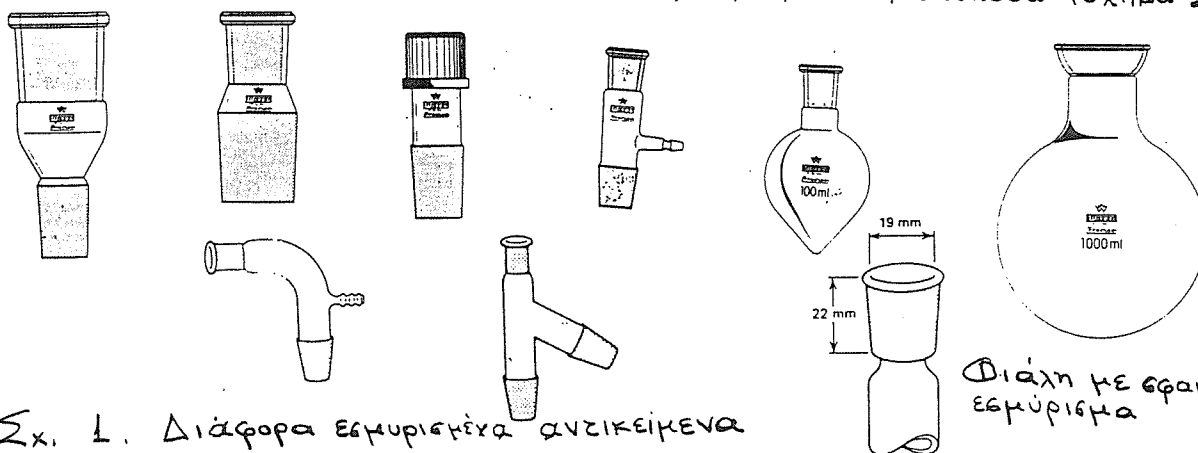


Υδροβοχέας

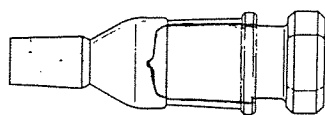
ΕΣΜΥΡΙΣΜΕΝΑ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΑ

Οι γυάλινες συσκευές που χρησιμοποιούνται στα εργαστήρια συχνά αποτελούνται από περισσότερα του ενός μέρη. Τα μέρη αυτά συνδέονται μεταξύ τους με τα εσμυρισμένα άκρα τους, με αποτέλεσμα να μην παρεμβάλονται τμήματα από φελλό ή ελαστικό κι έτσι να αποφεύγονται διαρροές αερίων ή υγρών από τα σημεία των συνδέσεων. Οι συσκευές αυτές πλεονεκτούν εκείνων που χρησιμοποιούνται παλαιότερα γιατί μας εξασφαλίζουν οικονομία χρόνου κατά τη συναρμολόγησή τους και αποφυγή ακαθαρσιών από φελλό κ.λ.π. από το μίγμα των αντιδρώντων. Ακόμη εξασφαλίζουν μεγαλύτερη ασφάλεια κατά την εργασία με δηλητηριώδεις ή καυστικές ουσίες. Σε αντίθεση με αυτά τα πλεονεκτήματα μπορεί να αναφερθεί σαν μειονέκτημα η μεγάλη τιμή αγοράς των συσκευών αυτών, δεδομένου ότι είναι καθημερινής και ευρείας χρήσεως και βέβαια σαν γυάλινες που είναι σπάζουν όχι δύσκολα.

Το καθένα εσμύρισμα έχει ορισμένο σχήμα και καθορισμένες διαστάσεις που δίνονται με αριθμούς ή με γράμματα και αριθμούς και προσαρμόζεται σε κάθε άλλο που έχει τα ίδια χαρακτηριστικά στοιχεία. Τα σχήματα των εσμυρισμάτων είναι κωνικά, σφαιρικά ή επίπεδα (σχήμα 1).



Σχ. 1. Διάφορα εσμυρισμένα αντικείμενα



Σχ. 1α. Εσμυρίσματα σε επαφή με καλή γίανση.

Τα πιο συνηθισμένα είναι τα κωνικά και τα σφαιρικά. Τα τελευταία χρησιμοποιούνται και όταν απαιτείται κάποια περιστροφική κίνηση μεταξύ της συσκευής κατά τη διάρκεια ενός πειράματος χωρίς να χρειάζεται να αποσυνδεθεί η συσκευή. Αντίθετα τα επίπεδα εσμυρίσματα χρη-

σιμοποιούνται όταν απαιτείται διοχέτευση υγρών ή αερίων σε μεγάλες ποσότητες.

Τα κωνικά εσφυρισμένα τμήματα έχουν την ίδια κλίση αλλά διαφέρουν στη διάμετρο και το μήκος του εσφυρίσματος. Οι διαστάσεις αυτές είναι γραμμένες επάνω στο εσφυρισμένο εξάρτημα της συσκευής (στρογγυλοποιημένες στον πλησιέστερο ακέραιο). Έτσι τα στοιχεία NS 29/32 δηλώνουν ότι το εσφυρισμένο τμήμα έχει μέγιστη διάμετρο 29,2 mm και μήκος 32 mm. Κατά ένα άλλο τρόπο κατάταξης το ίδιο εσφυρισμένο τμήμα ονομάζεται B29. Τα στοιχεία A,B,C,D δείχνουν το μήκος του εσφυρίσματος σε σχέση με τη διάμετρο του. Το A δείχνει το μεγαλύτερο μήκος και το D το μικρότερο. Τα πιο συνήθη κωνικά εσφυρίσματα είναι τα εξής: 10/19, 12/21, 14/23, 19/26, 24/29, 29/32 και 34/35.

Λίπανση: Τα εσφυρισμένα μέρη μιας συσκευής πρέπει πριν από τη χρησιμοποίησή τους να καθαρίζονται καλά και να λιπαίνονται με ειδικό λίπος (vacuum grease) για να μην φθείρονται και να μην συγκολλούνται μεταξύ τους. Ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται κατά την εργασία με διαλύματα αλκαλίων, διότι αν παραμείνουν τα τμήματα επί αρκετό χρόνο ενωμένα είναι δύσκολος ή αδύνατος ο διαχωρισμός τους. Η λίπανση του εσφυρίσματος γίνεται ελαφρά στην εξωτερική του μόνο επιφάνεια και τόσο ώστε όταν συνδεθεί με το αντίστοιχο τμήμα να δώσουν μαζί μία διαφανή επιφάνεια (σχήμα 1α). Η χρήση λίπους περισσότερο από όσο χρειάζεται πρέπει να αποφεύγεται γιατί είναι πολύ πιθανό να διαλυθεί σε κάποιο οργανικό διαλύτη ή άλλη ένωση και να δημιουργήσει προβλήματα κατά τα στάδια της επεξεργασίας της.

Η κάθε γυάλινη συσκευή μετά τη χρήση της να διαχωρίζεται στα επί μέρους τμήματα από τα οποία αποτελείται. Ο διαχωρισμός αυτός είναι καλό να γίνεται πριν ακόμη η συσκευή κρυώσει και αυτό για να επιτευχθεί διαχωρισμός όλων των τμημάτων. Εάν κάποια εσφυρισμένα τμήματα της συσκευής δεν διαχωρίζονται, τότε ο καλύτερος τρόπος για να γίνει αυτό είναι να τοποθετηθούν για λίγο σε θερμό νερό και να γίνει πάλι προσπάθεια αποσυγκόλλησης των τμημάτων. Σε δυσκολότερες περιπτώσεις μπορεί να θερμανθεί η περιοχή του εσφυρίσματος με γυμνή φλόγα ή ακόμη και να κτυπηθούν ελαφρά τα συγκολλημένα μέρη με ξύλινο σφυρί.

## ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΓΥΑΛΙΝΩΝ ΣΚΕΥΩΝ

Ο καθαρισμός και το στέγνωμα των γυάλινων σκευών είναι εργασία αναπόφευκτη στο εργαστήριο της Οργανικής Χημείας. Τα γυάλινα σκεύη που χρησιμοποιούνται στις οργανικές συνθέσεις ή αναλύσεις πρέπει πάντα να είναι καθαρά και στεγνά και η εργασία αυτή πρέπει να γίνεται αμέσως μετά τη χρήση τους, οπότε γνωρίζουμε ποιά σώματα περιέχουν.

Το καταλληλότερο διάλυμα καθαρισμού είναι ζεστό νερό και σαπούνι ή οποιοδήποτε αλκαλικό απορρυπαντικό. Ξεπλύνετε καλά τα γυάλινα σκεύη με νερό και στεγνώστε τα. Δεν είναι πάντοτε απαραίτητο να ξεπλένετε τα γυάλινα σκεύη με απεσταγμένο ή αφαλατωμένο νερό εκτός από τα σιφόνια και συσκευές που χρησιμοποιούνται για ποιοτική ή ποσοτική εργασία. Το στέγνωμα μπορεί να γίνεται σε θερμαινόμενο κλίβανο ξήρανσης. Μπορεί επίσης να επιταχύνεται με ξέπλυμα των γυαλικών με ακετόνη και φύσημα θερμού αέρα στις συσκευές.

Δυσδιάλυτα στο ζεστό νερό υπολείμματα οργανικών ενώσεων μπορούν συχνά να απομακρυνθούν με πλύσιμο των σκευών με ακετόνη. Πισσώδη υπολείμματα αδιάλυτα στο ζεστό νερό μπορούν να διαλυθούν με θερμό διάλυμα καυστικού νατρίου 25% ή πυκνό θειικό οξύ που περιέχει μικρή ποσότητα νιτρικού οξέος. Εάν τα διαλυτικά αυτά δεν καθαρίσουν τα γυάλινα όργανα τότε μπορεί να γίνει αυτό με τη χρήση οξειδωτικών μέσων, όπως χρωμικό οξύ ή διάλυμα καυστικού νατρίου 25% κεκορεσμένο με υπερμαγγανικό κάλιο. Η χρήση όμως των οξειδωτικών αυτών για καθαρισμό των γυαλικών απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή από τον φοιτητή.

## ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

### ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΚΑΙ ΨΥΞΗ

#### ΘΕΡΜΑΝΣΗ

Η θέρμανση είναι ο πιο συνηθισμένος τρόπος που χρησιμοποιούμε όταν θέλουμε να επιτύχουμε την αύξηση της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης. Τούτο στηρίζεται στο ότι το προσφερόμενο ποσό θερμότητας αυξάνει την κινητική ενέργεια των μορίων και συνεπώς και τον αριθμό των συγκρούσεων των μορίων στη μονάδα του χρόνου. Αποτέλεσμα αυτού είναι η επιτάχυνση της χημικής αντίδρασης. Είναι γνωστό πως η σταθερά ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης αυξάνεται 2-3 φορές όταν η θερμοκρασία αυξάνεται κατά  $10^{\circ}\text{C}$ . Γίνεται λοιπόν φανερό πως έχει μεγάλη σημασία για μια σωστή και χωρίς κίνδυνο θέρμανση η εκλογή τόσο του κατάλληλου θερμαντικού μέσου, όσο και η συσκευή στην οποία θα τοποθετηθούν ο διαλύτης και οι χημικές ουσίες που πρόκειται να αντιδράσουν. Τέτοιες συσκευές είναι συνήθως γυάλινες π.χ. Pyrex, Duran 50, Yena κ.λ.π., οι οποίες αντέχουν σε μεγάλες μεταβολές της θερμοκρασίας. Τα συνηθέστερα θερμαντικά μέσα που χρησιμοποιούνται στο χημικό εργαστήριο είναι:

Ο λύχνος Bunsen. Αποτελεί τον πιο συνηθισμένο τρόπο θέρμανσης με γυμνή φλόγα. Είναι ευνόητο ότι πρέπει να χρησιμοποιείται με μεγάλη προσοχή καθ'όσον οι οργανικοί διαλύτες και αντιδραστήρια είναι εύφλεκτες ύλες.

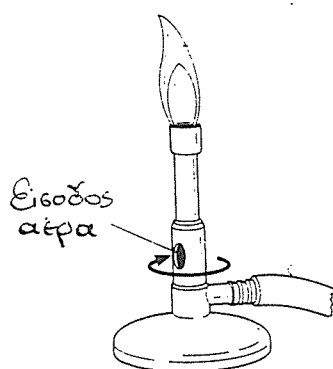
Η ηλεκτρική εστία. Είναι περισσότερο ασφαλής σε σχέση με το λύχνο Bunsen, μειονεκτεί όμως στο ότι ο απαιτούμενος χρόνος για τη θέρμανση είναι μεγαλύτερος.

Ο ηλεκτρικός μανδύας. Προκειμένου για τη θέρμανση του περιεχομένου σφαιρικών φιαλών η ηλεκτρική εστία αντικαθίσταται από τον μανδύα, ο οποίος είναι ασφαλέστερος και πρακτικώτερος. Έχει όμως σαν μειονέκτημα το υψηλό κόστος αγοράς. Στο εμπόριο υπάρχουν διάφορα μεγέθη ανάλογα με το μέγεθος των φιαλών.

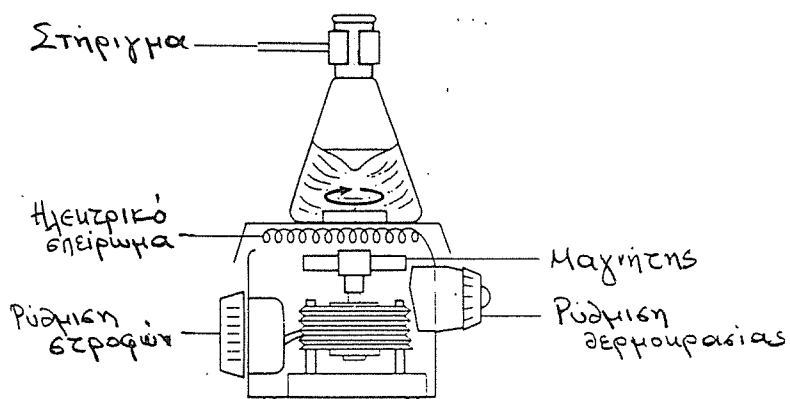
Διάφοροι τύποι λουτρών. Για θερμοκρασίες μέχρι  $100^{\circ}\text{C}$  χρησιμοποιείται το υδρόλουτρο, ενώ για θερμοκρασίες από  $100-230^{\circ}\text{C}$  τό

ελαιόλουτρο. Τα μεταλλικά λουτρά χρησιμοποιούνται για θερμοκρασίες πάνω από  $200^{\circ}\text{C}$  π.χ. το κράμα Wood ( $2\text{Pb}:1\text{Cu}:2\text{Zn}:4\text{Bi}$ ) το οποίο τήκεται στους  $71^{\circ}\text{C}$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί για θερμοκρασίες μέχρι και  $350^{\circ}\text{C}$ , ενώ σε ψηλότερες τα μέταλλα οξειδώνονται.

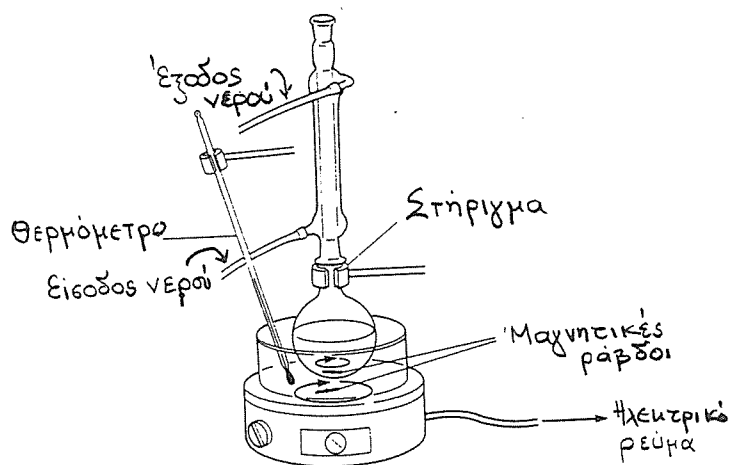
Τέλος, σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μέσο θέρμανσης το αμμόλουτρο καθώς και ειδικοί κλίβανοι για την ξήρανση κρυσταλλικών ουσιών.



Λύχνος Bünsen



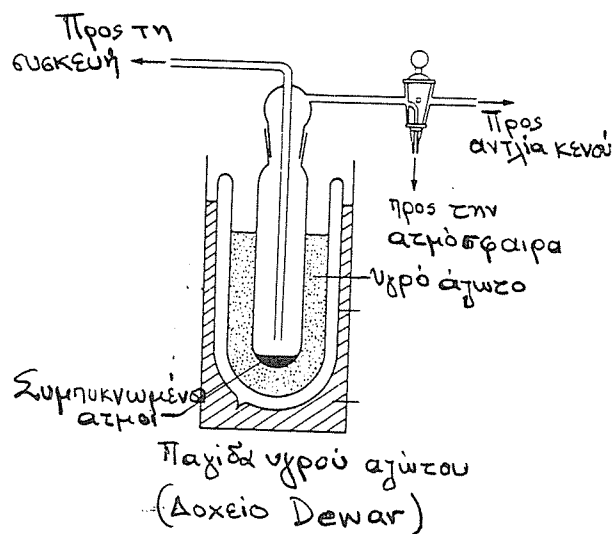
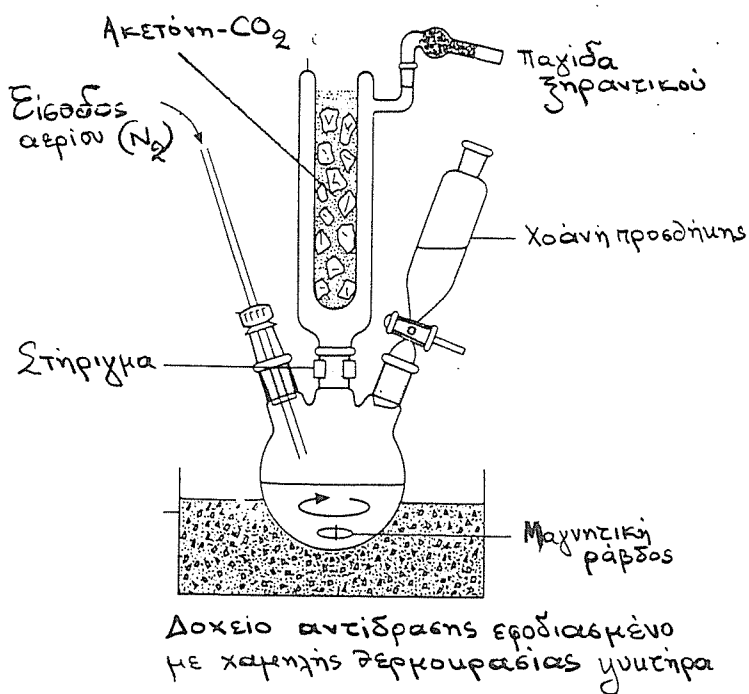
Ρυθμιζόμενη ηλεκτρική εστία με ανάδευση.



Θέρμανση υπό κάδοτο γυατήρα σε υδρόλουτρο ή ελαιόλουτρο και με ανάδευση.

ΨΥΞΗ

Αντίθετα από ότι συμβαίνει με τη θέρμανση και ιδιαίτερα σε βίαιες χημικές αντιδράσεις, μπορεί να ελαττωθεί η σταθερά ταχύτητας αυτών με ψύξη. Έτσι για θερμοκρασίες λίγο μικρότερες του  $0^{\circ}\text{C}$  χρησιμοποιείται μίγμα πάγου και  $\text{NaCl}$  σε πολλαπλές επιστρώσεις. Αν η κατά βάρος αναλογία πάγου και  $\text{NaCl}$  γίνει 3:1 τότε η θερμοκρασία μειώνεται μέχρι τους  $-20^{\circ}\text{C}$ . Αν χρησιμοποιηθεί μίγμα πάγου και κρυσταλλικού  $\text{CaCl}_2$  σε σχέση βάρους 5:4 η θερμοκρασία μειώνεται αρκετά και φθάνει τους  $-40^{\circ}\text{C}$  μέχρι  $-50^{\circ}\text{C}$ . Για ακόμα χαμηλότερες θερμοκρασίες χρησιμοποιείται Ξηρός πάγος (στερεό  $\text{CO}_2$ ) σε αιθανόλη, ακετόνη ή αιθέρα και επιτυγχάνονται θερμοκρασίες  $-72^{\circ}\text{C}$ ,  $-77^{\circ}\text{C}$  και  $-77^{\circ}\text{C}$  αντίστοιχα. Τέλος για ακόμα χαμηλότερες θερμοκρασίες μέχρι  $-195^{\circ}\text{C}$  χρησιμοποιείται το υγρό άζωτο.



ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για τον καθαρισμό μιας οργανικής ένωσης που στηρίζονται κυρίως στις φυσικές της ιδιότητες και κάνουν δυνατή την απομόνωση της ουσίας σε καθαρή κατάσταση.

Οι σπουδαιότερες μέθοδοι διαχωρισμού και καθαρισμού των οργανικών ενώσεων είναι: Η κρυστάλλωση, η εξάχνωση, η εκχύλιση, η απόσταξη και η χρωματογραφία.

## ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

Οι οργανικές ουσίες που παρασκευάζονται σπάνια είναι καθαρές. Συνήθως συνοδεύονται από (μικρά) ποσά άλλων ουσιών που αποτελούν υποπροϊόντα της αντίδρασης που έγινε και συνιστούν τις προσμίξεις για το κύριο προϊόν.

Στην περίπτωση των στερεών οργανικών προϊόντων η απαλλαγή τους από τις προσμίξεις, δηλαδή ο καθαρισμός τους, γίνεται με κρυστάλλωση. Η μέθοδος στηρίζεται στη διαφορετική διαλυτότητα του προϊόντος και των προσμίξεων στο χρησιμοποιούμενο διαλύτη, συνίσταται δε στη διάλυση του προϊόντος στην μικρότερη δυνατή ποσότητα κάποιου κατάλληλου διαλύτη στη θερμοκρασία βρασμού του. Συχνά ο διαλύτης κρυστάλλωσης αποτελείται από μίγμα αναμιγνυομένων διαλυτών. Αν μετά τη διαδικασία διάλυσης ολόκληρης της ποσότητας της ουσίας παραμένουν αδιάλυτα κάποια συστατικά, τότε το θερμό διάλυμα διηθείται από πτυχωτό ηθμό ώστε να απομακρυνθούν οι αδιάλυτες αυτές προσμίξεις (σχήμα 2). Στη συνέχεια το διάλυμα αφήνεται να κρυσώσει μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος ή και χαμηλότερη (παγόλουτρο) οπότε αποβάλλεται, συνήθως σε κρυσταλλική μορφή, το προϊόν. Συχνά όταν δεν σχηματίζονται κρύσταλλοι τρίβονται τα τοιχώματα της φιάλης με μια γυάλινη ράβδο, ώστε να σχηματισθούν οι πρώτες εστίες κρυστάλλωσης.

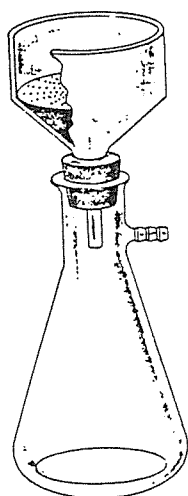
Το ίζημα που σχηματίστηκε παραλαμβάνεται από το διαλύτη με διήθηση σε κενό. Στη συνέχεια ξηραίνεται το προϊόν και γίνεται ο έλεγχος καθαρότητάς του. Ο έλεγχος αυτός γίνεται συνήθως με προσδιορισμό του σημείου τήξεως του προϊόντος ή και με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας. Σε περίπτωση που το σημείο τήξεως διαφέρει περισσότερο από 2°C από εκείνο της βιβλιογραφίας τότε γίνεται ανακρυστάλλωση του



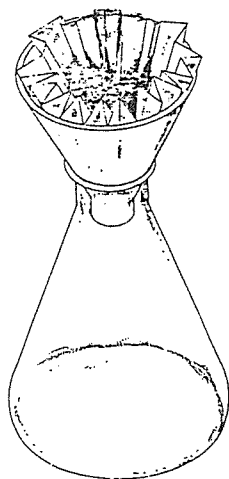
προϊόντος μέχρι που να επιτύχουμε μία τέτοια διαφορά. Αν συμβαίνει η οργανική ένωση να παρασκευάζεται για πρώτη φορά, τότε οι ανακρυσταλλώσεις επαναλαμβάνονται μέχρι που να επιτευχθεί σταθερό σημείο τήξεως της ενώσεως που παρασκευάστηκε.

Στην περίπτωση που υπάρχουν προσμίξεις έγχρωμες ή άλλες ρητινώδεις ουσίες τότε η απομάκρυνσή τους γίνεται με μικρή ποσότητα ενεργού άνθρακα. Ο άνθρακας προστίθεται στο διάλυμα της ουσίας και το μίγμα βράζεται για μερικά λεπτά. Ακολουθεί διήθηση του θερμού διαλύματος από πτυχωτό ηθμό για την απομάκρυνση του ενεργού άνθρακα και ταυτόχρονα των εγχρώμων ουσιών που έχουν προσροφηθεί στον άνθρακα. Η χρήση μεγάλης ποσότητας ενεργού άνθρακα πρέπει να αποφεύγεται γιατί οι απώλειες σε κύριο προϊόν μπορεί να είναι υπολογίσιμες, ιδιαίτερα όταν αυτό προσροφάται σε μεγάλο βαθμό από τον άνθρακα (Σχ 2).

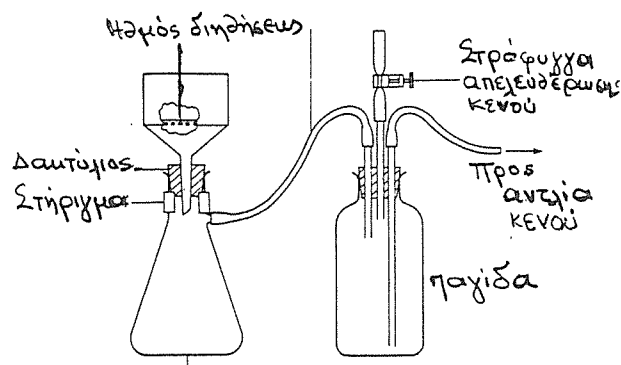
Η εκλογή του κατάλληλου διαλυτικού μέσου δεν ακολουθεί συγκεκριμένο κανόνα. Στηρίζεται κυρίως σε ορισμένες ιδιότητες που πρέπει να παρουσιάζει ο διαλύτης, όπως είναι: α) Η οργανική ένωση που πρόκειται να καθαριστεί με ανακρυστάλλωση πρέπει να παρουσιάζει ασήμαντη διαλυτότητα στον χρησιμοποιούμενο διαλύτη στη θερμοκρασία δωματίου και μεγάλη στο σημείο βρασμού του. β) Οι ξένες προσμίξεις να παραμένουν στο διάλυμα στη θερμοκρασία καταβυθίσεως του προϊόντος. γ) Το προϊόν να αποβάλλεται σε κρυσταλλική μορφή και δ) Ο διαλύτης να μην αντιδρά με το κρυσταλλούμενο προϊόν και να απομακρύνεται εύκολα απ' αυτό. Τέλος, άλλοι παράγοντες όπως το κόστος ενός διαλύτη, το αν είναι εύφλεκτος ή δηλητηριώδης κ.λ.π. πρέπει να επηρεάζουν την επιλογή του.



Σχ. 2. α. Θιάγη και κωνί διηθήσεως Büchner.



β. Διήθηση θερμού διαλύματος από πτυχωτό ηθμό.



γ. Διάταξη διηθήσεως σε κενό.

## ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΗΜΕΙΟΥ ΤΗΞΕΩΣ

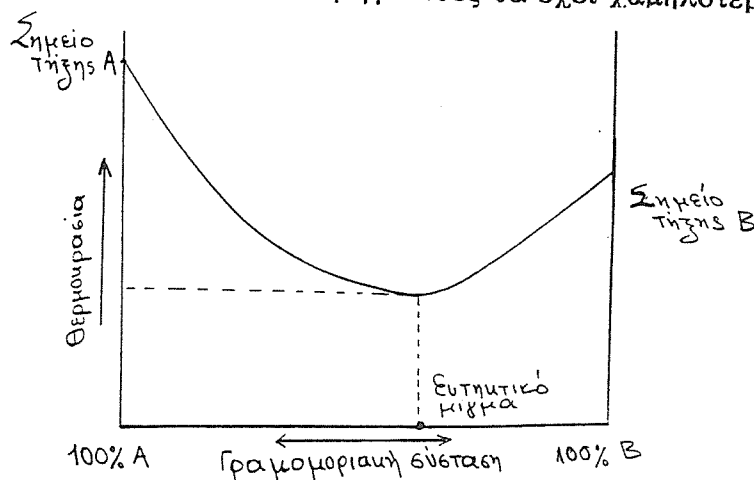
Το σημείο τήξεως μιας στερεάς οργανικής ένωσης είναι μία από τις χαρακτηριστικές σταθερές της και επιτρέπει τόσο τον έλεγχο της καθαρότητας της ουσίας όσο και την ταυτοποίησή της.

Σαν σημείο τήξεως μιας οργανικής ένωσης αναφέρεται η θερμοκρασία εκείνη κατά την οποία συνυπάρχουν η στερεή και υγρή μορφή της ένωσης. Πρακτικά το σημείο τήξεως καλύπτει την περιοχή της θερμοκρασίας κατά την οποία η ένωση αρχίζει να υγροποιείται μέχρι τη θερμοκρασία όπου όλη η ποσότητα της οργανικής ένωσης έχει μετατραπεί σε υγρή μορφή. Πριν γίνει ο προσδιορισμός του σημείου τήξεως θα πρέπει η οργανική ένωση να έχει καθαριστεί για να είναι απαλλαγμένη από ξένα σώματα και να έχει ξηραθεί για να μην περιέχει υγρασία ή διαλύτη.

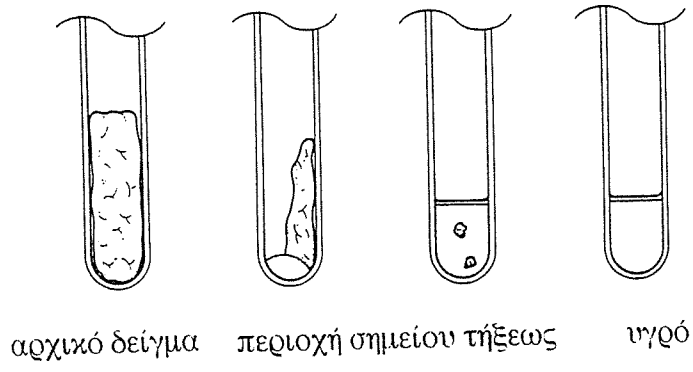
Το σημείο τήξεως προσδιορίζεται σε ειδικές συσκευές (Σχ. 3). Για το σκοπό αυτό μικρή ποσότητα της ουσίας φέρεται σε μικροδιαμετρικό σωληνίσκο (διάμετρος 1mm) κλεισμένο στο ένα του άκρο. Το ανοικτό άκρο του σωληνίσκου βυθίζεται κατ'επανάληψη σε μία ποσότητα κονιοποιημένης ουσίας και αναστρέφεται. Με ελαφρά κτυπήματα μεταφέρεται η ουσία στο κάτω (κλειστό) μέρος του σωληνίσκου ώστε να σχηματίσει μία συμπαγή στήλη ύψους 3-4 mm (Σχ. 3). Στη συνέχεια ο σωληνίσκος με την ουσία τοποθετείται στη συσκευή σημείου τήξεως η οποία συνήθως φέρει λουτρό σιλικόνης ή θερμαντική πλάκα και θερμομότρο το οποίο ή είναι εμβαπτισμένο μέσα στη σιλικόνη ή βρίσκεται σε επαφή με τη θερμαντική πλάκα.

Η ένδειξη του θερμομέτρου μας δείχνει κάθε στιγμή τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το λουτρό ή η θερμαντική πλάκα αλλά και το δείγμα της ουσίας, της οποίας προσδιορίζεται σαν σημείο τήξεως η θερμοκρασία στην οποία η ουσία μετατρέπεται από στερεό σε υγρό. Συγκεκριμένα το δείγμα παρατηρείται διαμέσου μεγεθυντικού φακού και σημειώνονται οι μεταβολές που τυχόν συμβαίνουν στο δείγμα με τη θέρμανσή του καθώς και η ένδειξη του θερμομέτρου από τότε που θα αρχίσει η τήξη μέχρι που να τελειώσει. Για καθαρή και κρυσταλλική ουσία η διαφορά στην ένδειξη του θερμομέτρου δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από  $1-2^{\circ}\text{C}$ , ενώ για τις περισσότερες καθαρές ενώσεις η διαφορά αυτή δεν είναι μεγαλύτερη από  $0,5^{\circ}\text{C}$ .

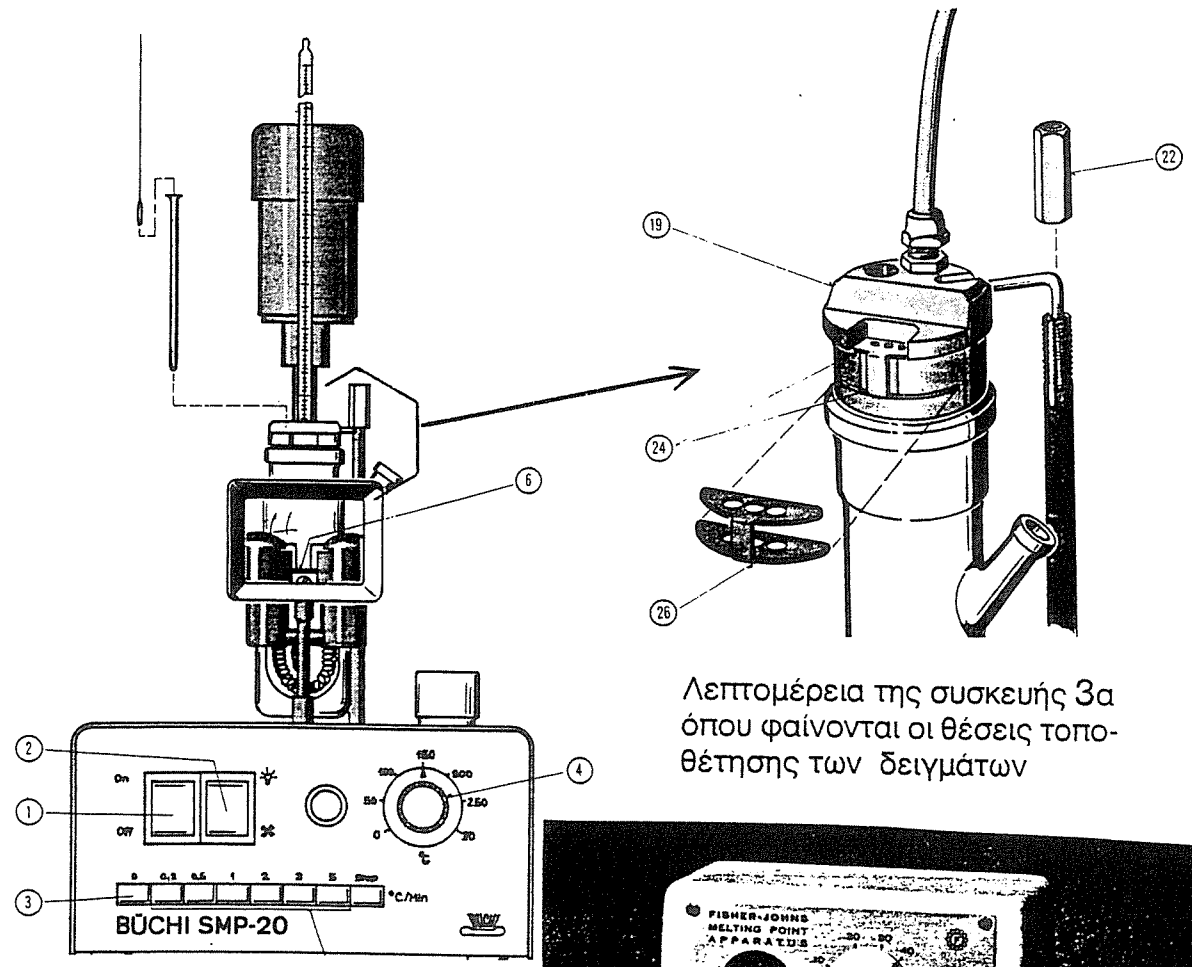
Ας σημειωθεί πως η τοποθέτηση τριών δειγμάτων ταυτόχρονα επιτρέπει την ταυτοποίηση μιας οργανικής ένωσης. Το ένα από τα δείγματα είναι η αυθεντική ένωση, το δεύτερο η παρασκευασθείσα και το τρίτο μίγμα των δύο ουσιών. Σε περίπτωση καθαρών και ιδίων ουσιών και τα τρία δείγματα έχουν το αυτό σημείο τήξεως. Σε περίπτωση που το πρώτο και δεύτερο δείγμα δεν είναι η ίδια οργανική ένωση, τότε, έστω κι αν έχουν το ίδιο σημείο τήξεως, το τρίτο δείγμα που είναι μίγμα τους θα έχει χαμηλότερο σημείο τήξεως (Σχ.4).



Σχ. 4. Καμπύλη τήξης μίγματος ενώσεων

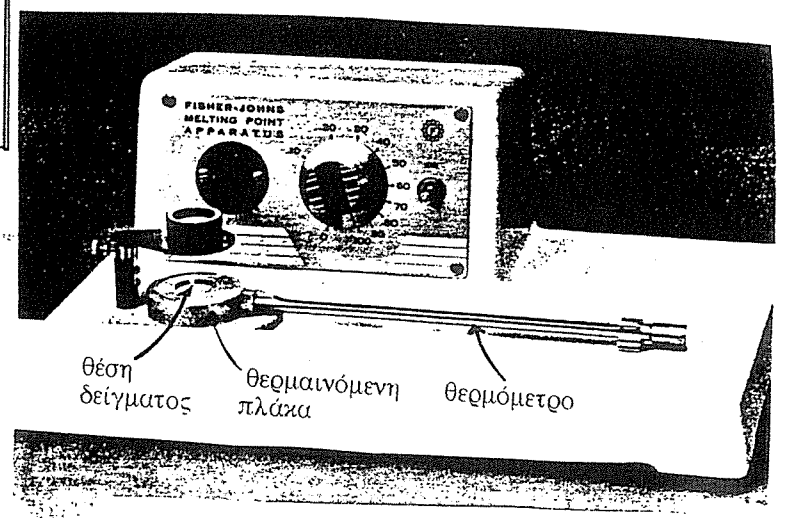


αρχικό δείγμα    περιοχή σημείου τήξεως    υγρό



Λεπτομέρεια της συσκευής 3α όπου φαίνονται οι θέσεις τοποθέτησης των δειγμάτων

Σχ. 3α. Συσκευή σημείου τήξεως με λουτρό σιλικόνης

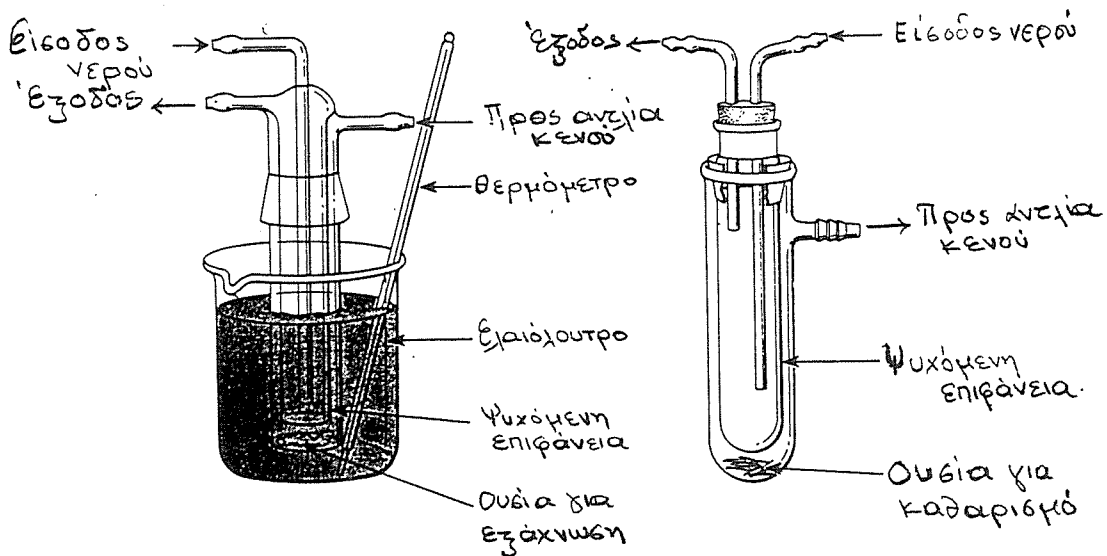


Σχ. 3β. Συσκευή σημείου τήξεως με θερμαινόμενη πλάκα

## 14 ΕΞΑΧΝΩΣΗ

Η απ'ευθείας μετάβαση μιας ένωσης από τη στερεά στην αέριο φάση καλείται εξάχνωση. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζουν σχετικά λίγες στερεές οργανικές ενώσεις οι οποίες εμφανίζουν μεγάλη τάση ατμών όπως π.χ. το βενζοϊκό οξύ, η καμφορά, το ναφθαλένιο κ.λ.π. Η εξάχνωση είναι εξαιρετική μέθοδος καθαρισμού και απομόνωσης στερεών ουσιών από άλλες προσμίξεις με την προϋπόθεση ότι δεν παρουσιάζουν παραπλήσια τάση ατμών γιατί τότε θα εξαχνώνονται ταυτόχρονα.

Η μέθοδος συνίσταται στη θέρμανση της ουσίας μέχρι που να εξαχνωθεί όλη η ποσότητά της, ενώ οι ατμοί της συγκεντρώνονται με ψύξη στα τοιχώματα ενός εσωτερικού σωλήνα όπως φαίνεται και στο σχήμα 5. Η θέρμανση γίνεται σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το σημείο τήξεως της ουσίας και συχνά σε ελαττωμένη πίεση. Πλεονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν η μη χρησιμοποίηση διαλύτη για τον καθαρισμό της, ο ελάχιστος χρόνος και η καθαρότητα του προϊόντος.



Σχ. 5. Συμμευές εξάχνωση.

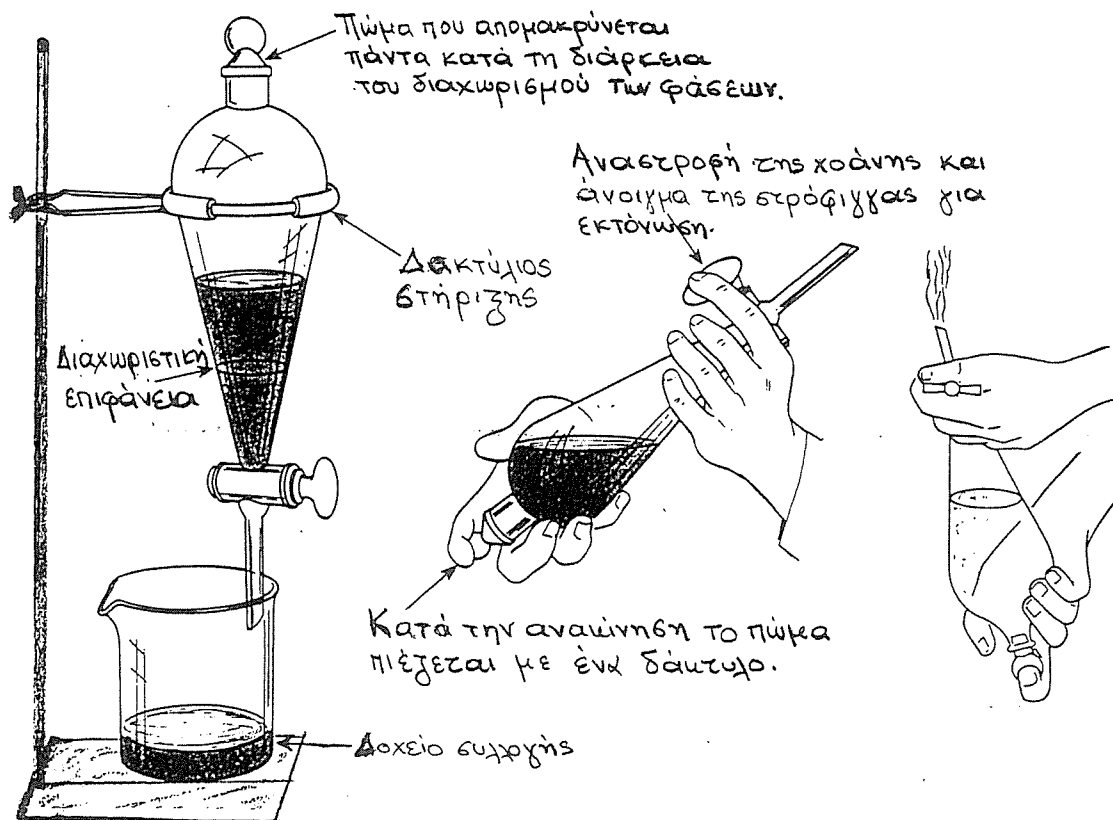
## ΕΚΧΥΛΙΣΗ

Συχνά είναι αναγκαία η παράλαβή μιας οργανικής ένωσης από κάποιο διάλυμά της και πολλές φορές το διάλυμα αυτό είναι υδατικό. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για το σκοπό αυτό είναι η εκχύλιση του υδατικού διαλύματος με αιθέρα ή άλλο κατάλληλο οργανικό διαλύτη, ο οποίος δεν αναμιγνύεται με το νερό.

Οι οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται για εκχύλιση πρέπει να παρουσιάζουν ελάχιστη διαλυτότητα στο νερό ή να μην αναμιγνύονται καθόλου με αυτό και ακόμη να έχουν χαμηλό σημείο ζέσεως ώστε να είναι δυνατό με απλή απόσταξη ή συμπύκνωση του διαλύτη να παραλαμβάνεται η οργανική ένωση. Φυσικά δεν πρέπει ο διαλύτης να αντιδρά με την ουσία που εκχυλίζεται.

Η εκχύλιση στηρίζεται στο νόμο της κατανομής που προϋποθέτει την ύπαρξη δύο μη μιγνυομένων διαλυτών και ουσία Α η οποία παρουσιάζει μεγαλύτερη διαλυτότητα στον έναν από τους διαλύτες. Αν λοιπόν  $C_1$  είναι η συγκέντρωση της ουσίας Α στον ένα διαλύτη και  $C_2$  στον άλλο, τότε ο λόγος  $\frac{C_1}{C_2} = K$  καλείται συντελεστής κατανομής και η τιμή που παίρνει δείχνει την δυνατότητα εκχύλισης της ουσίας στον ένα διαλύτη. Η ποσότητα της ουσίας που είναι διαλυμένη σε κάθε φάση εξαρτάται. 1) Από τη διαλυτότητα της ουσίας Α σε κάθε διαλύτη. 2) Από τους όγκους των διαλυτών και 3) Από τη θερμοκρασία. Όπως είναι ευνόητο για σταθερή θερμοκρασία ο συντελεστής κατανομής μιας ουσίας παραμένει σταθερός.

Η εκχύλιση επιτυγχάνεται στην πιο απλή περίπτωση, με τη διαχωριστική χοάνη (σχήμα 6). Σ' αυτή φέρεται το υδατικό διάλυμα από το οποίο πρόκειται να εκχυλιστεί η οργανική ουσία και προστίθεται ο οργανικός διαλύτης. Η χοάνη πωματίζεται, ανακινείται ζωηρά και το-



Σχ. 6. Εκχύλιση με διαχωριστική χοάνη.

ποθετείται σε μεταλλικό δακτύλιο για να διαχωριστούν οι δύο φάσεις. Η ανακίνηση της χοάνης μπορεί να επαναληφθεί και να τοποθετηθεί πάλι στο δακτύλιο για να διαχωριστούν οι φάσεις. Αφαιρείται το πώμα της χοάνης και οι φάσεις παραλαμβάνονται σε χωριστά ποτήρια ή φιάλες. Με επανειλημμένες εκχυλίσεις με μικρούς όγκους διαλύτη επιτυγχάνεται σχεδόν ποσοτική παραλαβή της ουσίας που εκχυλίζεται.

Συχνά υπάρχει το ερώτημα ποιά είναι η οργανική φάση και ποιά η υδατική; Βέβαια χαμηλότερη φάση θα είναι εκείνη που έχει τη μεγαλύτερη πυκνότητα και πριν διαπιστωθεί ποιά είναι αυτή, καθώς και ότι η εκχύλιση είναι επιτυχής καλό είναι καμμιά φάση να μη χύνεται. Ακόμη δεν πρέπει να διαφεύγει της προσοχής μας ότι υπάρχουν οργανικοί διαλύτες με πυκνότητα μεγαλύτερη από το νερό, όπως  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  κ.λ.π. και συνεπώς όταν χρησιμοποιούνται για εκχύλιση η ουσία θα κατανέμεται από την ανώτερη στη χαμηλότερη φάση. Η διαπίστωση της υδατικής φάσης γίνεται με την προσθήκη λίγων σταγόνων νερού στη φάση που θεωρείται σαν υδατική. Εάν η προσθήκη αυτή δεν δημιουργήσει δεύτερη φάση, σημαίνει ότι πράγματι είναι η υδατική, ενώ αν δημιουργηθεί, σημαίνει ότι πρόκειται για φάση οργανικού διαλύτη.

Ένα άλλο πρόβλημα που δημιουργείται κατά την εκχύλιση είναι ο μη διαχωρισμός των φάσεων επειδή μπορεί να σχηματίζεται γαλάκτωμα (emulsion). Το γαλάκτωμα αυτό συνήθως "σπάει" με προσθήκη μικρής ποσότητας κάποιου άλατος όπως  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  κ.λ.π. Το αλάτι διαλύεται στην υδατική φάση και βοηθάει στο διαχωρισμό των φάσεων. Υπάρχουν οργανικές ενώσεις που παρουσιάζουν σημαντική διαλυτότητα και στο νερό και σε οργανικούς διαλύτες όπως π.χ. η φαινόλη. Έτσι αν υδατικό διάλυμα της φαινόλης εκχυλιστεί με αιθέρα το αποτέλεσμα δεν θα είναι ικανοποιητικό. Αν όμως η υδατική φάση κορεσθεί με  $\text{NaCl}$ , η διαλυτότητα της φαινόλης στο νερό ελαχιστοποιείται και η εκχύλιση γίνεται αποτελεσματική. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό σαν εξαλάττωση.

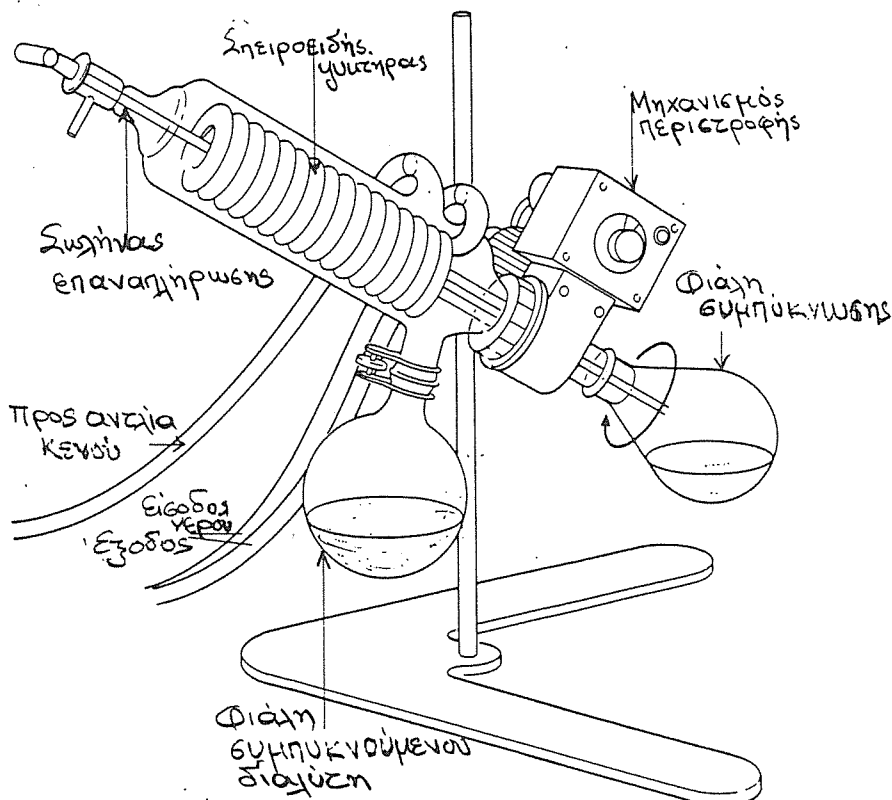
Αναγκαία διαδικασία μετά την εκχύλιση μιας οργανικής ένωσης από υδατικό διάλυμα είναι η ξήρανση της οργανικής φάσης. Σαν ξηραντικά υλικά συνήθως χρησιμοποιούνται:  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaSO}_4$  και  $\text{NaOH}$  ή  $\text{KOH}$ . Μία ποσότητα από το ξηραντικό υλικό προστίθεται στο διάλυμα μέχρι που να το μετατρέψει από θολό που είναι σε διαυγές ή μέχρι που οποιαδήποτε παραπέρα προσθήκης ξηραντικού να δημιουργεί αιώρημα μέσα στον οργανικό διαλύτη με ελαφρά ανακίνηση και να μη κατακάθεται

σαν αδιάλυτη μάζα στον πυθμένα του δοχείου. Η διαύγαση του διαλύματος ή η δημιουργία αιωρήματος σημαίνουν ότι δεν υπάρχει άλλο νερό και συνεπώς δεν χρειάζεται να προστεθεί και άλλη ποσότητα ξηραντικού υλικού.

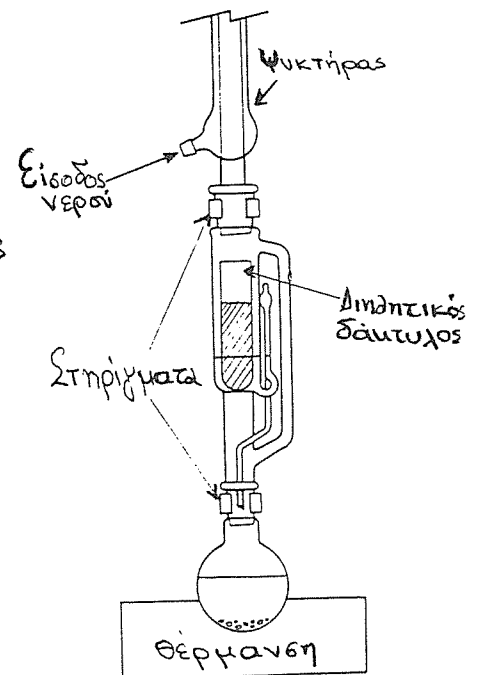
Είναι αυτονόητο πως η επιλογή του ξηραντικού σώματος πρέπει να έχει σαν προϋπόθεση ότι αυτό δεν αντιδρά ούτε με τον οργανικό διαλύτη, ούτε με την ουσία που έχει διαλυθεί σ' αυτόν.

Ο χρόνος που απαιτείται για την ξήρανση ενός διαλύματος διαφέρει και έχει σχέση τόσο με το διάλυμα που πρόκειται να ξηρανθεί όσο και με το είδος και την ποσότητα του χρησιμοποιούμενου ξηραντικού υλικού.

Για την παραπέρα κατεργασία του οργανικού διαλύματος απαιτείται πρώτα διήθηση αυτού από πτυχωτό ηθμό για να απομακρυνθεί το ξηραντικό υλικό και στη συνέχεια συμπύκνωση ή απόσταξη του οργανικού διαλύτη για να παραληφθεί η οργανική ένωση. Εδώ αξίζει να αναφερθεί ότι για την συνεχή -πολλαπλή εκχύλιση μιας ουσίας από φυσικά συνήθως προϊόντα χρησιμοποιούνται ειδικές συσκευές που είναι γνωστές σαν συσκευές Soxhlet (σχήμα 7β).



Σχ. 7α. Συσκευή συμπύκνωσης

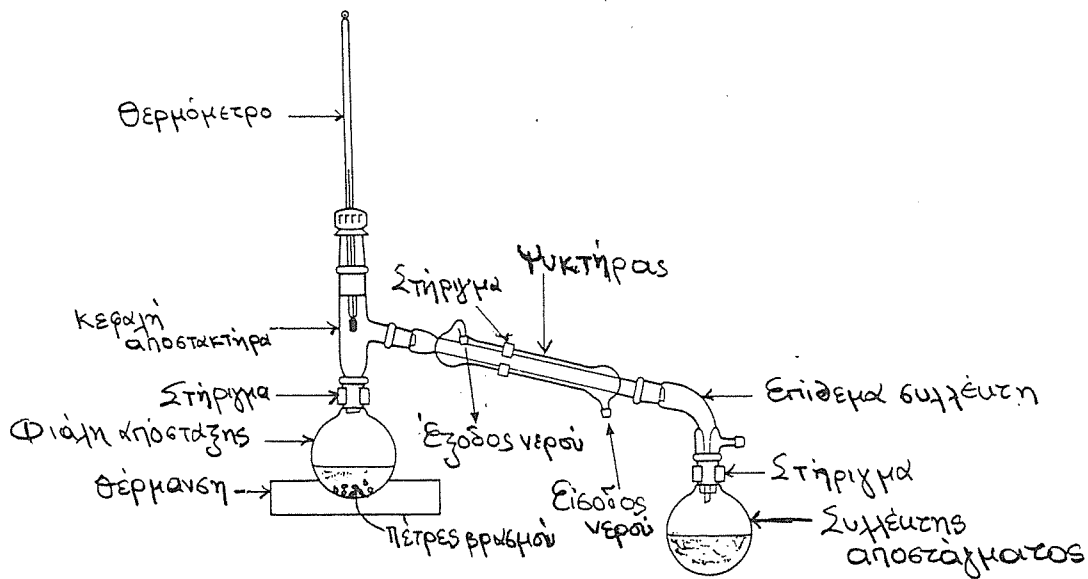


Σχ. 7β. Συσκευή Soxhlet.

ΑΠΟΣΤΑΞΗ

Είναι γνωστό πως ένα σημαντικό ποσοστό των οργανικών ενώσεων είναι σώματα υγρά. Οι ενώσεις αυτές, είτε είναι προϊόντα εργαστηριακής σύνθεσης, είτε είναι φυσικά προϊόντα, χρειάζεται να καθαριστούν από παραπροϊόντα που τις συνοδεύουν ή να διαχωριστούν από άλλες, συχνά ανάλογες ενώσεις. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον καθαρισμό ή το διαχωρισμό των υγρών σωμάτων είναι η απόσταξη και στηρίζεται στη διαφορετική θερμοκρασία βρασμού κάθε υγρού. Η διαδικασία της απόσταξης περιλαμβάνει βασικά δύο στάδια: 1) Την εξαέρωση του υγρού και 2) την συμπύκνωση (υγροποίηση) των ατμών του. Η απόσταξη διακρίνεται στους παρακάτω τύπους:

Α. Απλή απόσταξη. Αυτή χρησιμοποιείται όταν πρόκειται να διαχωριστούν υγρά σώματα με σημεία ζέσεως χαμηλότερα από  $150^{\circ}\text{C}$ , ενώ η μεταξύ των σημείων ζέσεως διαφορά να είναι μεγαλύτερη από  $25^{\circ}\text{C}$ . Ακόμη μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν πρόκειται να καθαριστεί μία υγρή ένωση από μη πτητικές προσμίξεις.



Σχ. 8. Συσκευή απόσταξης.



Πολλές οργανικές ενώσεις που τα μόριά τους συγκρατούνται μεταξύ τους με δυνάμεις έλξεως (δυνάμεις Van der Waals) μπορούν εύκολα να μεταβούν, με θέρμανση, από την υγρή στην αέρια κατάσταση χωρίς οι ενώσεις αυτές να κινδυνεύουν να διασπαστούν. Έτσι όταν μία υγρή ένωση θερμαίνεται σε αποστακτική συσκευή (σχήμα Β) η τάση των ατμών της, δηλαδή η τάση των μορίων της να διαφύγουν από την επιφάνεια του υγρού συνεχίζεται <sup>αυτάει</sup> μέχρι που να γίνει ίση με την εξωτερική πίεση. Τότε το υγρό αρχίζει να βράζει, οπότε οι ατμοί του αφού περάσουν πρώτα από το θερμόμετρο της αποστακτικής συσκευής του οποίου η ένδειξη θα μας δώσει το σημείο βρασμού της συγκεκριμένης ένωσης, στη συνέχεια ψύχονται, ώστε να υγροποιηθούν και συλλέγονται στον κλασματήρα ή υποδοχέα.

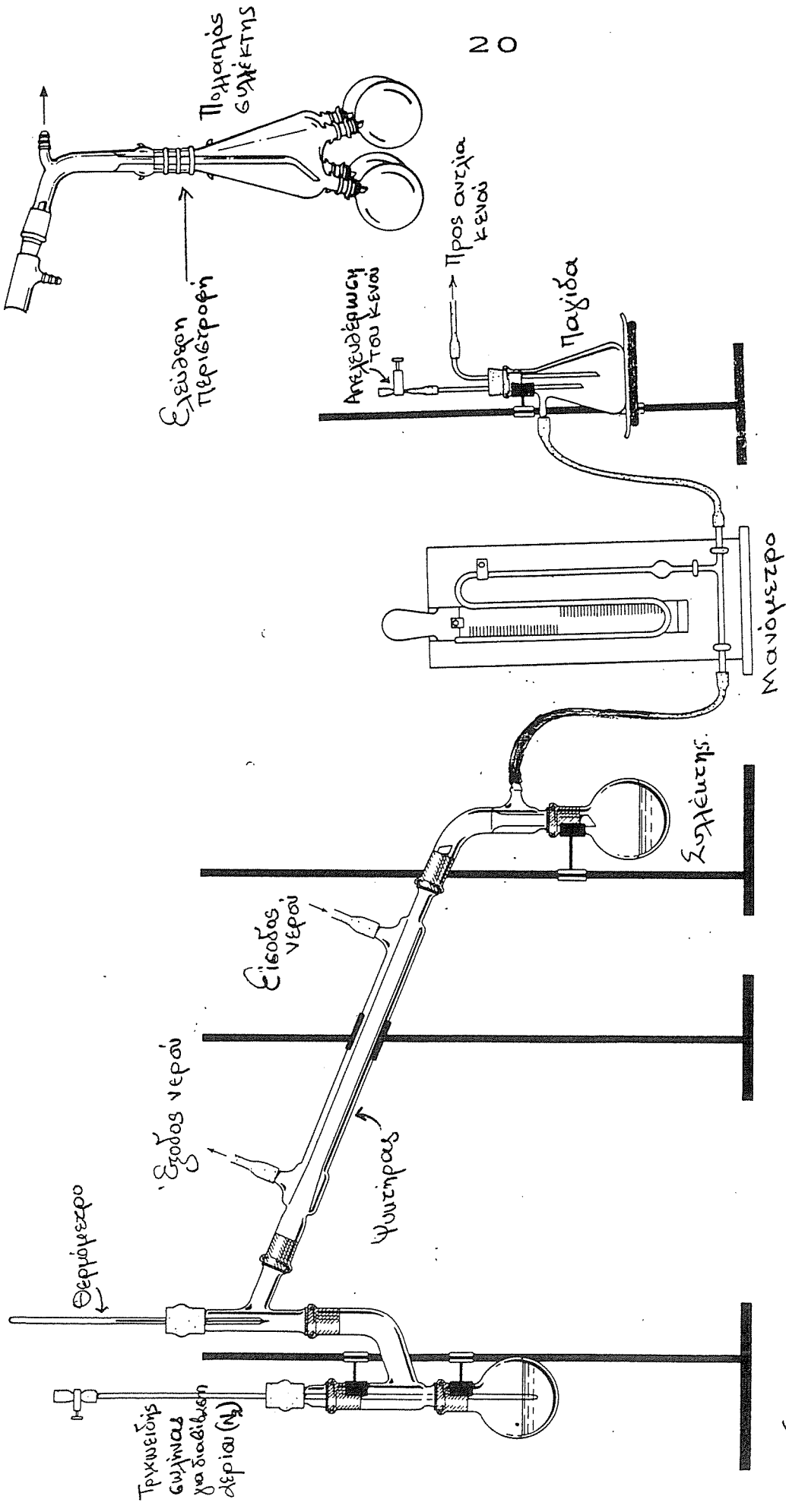
Για να επιτύχουμε ομαλό βρασμό και να μην υπάρχει κίνδυνος αναπήδησης της μάζας του υγρού από υπερθέρμανσή του είναι σκόπιμο μέσα στη φιάλη που έχει το προς απόσταξη υγρό να τοποθετήσουμε και μερικές "πέτρες βρασμού". Συνήθως σαν πέτρες βρασμού χρησιμοποιούνται μικρά τεμάχια πορσελάνης τα οποία δεν έχουν λεία επιφάνεια.

Είναι γνωστό ότι κατά την διάρκεια της απόσταξης υγρό και ατμοί βρίσκονται σε ισορροπία, η δεν ένδειξη του θερμομέτρου δεν μεταβάλλεται και μας δείνει μία από τις χαρακτηριστικές σταθερές, το σημείο ζέσεως, της οργανικής ένωσης. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι το σημείο ζέσεως που βρίσκουμε από πίνακες σταθερών για οργανικές ενώσεις αναφέρεται σε ορισμένη πίεση που συνήθως είναι 760 mmHg. Είναι ευνόητο ότι η θερμοκρασία βρασμού μιας ένωσης εξαρτάται από την εξωτερική πίεση και μεταβάλλεται μετ'αυτής.

#### Β. Απόσταξη υπό ελαττωμένη πίεση (απόσταξη υπό κενό)

Γενικά: Η απόσταξη πολλών οργανικών ουσιών υπό ατμοσφαιρική πίεση δεν είναι ικανοποιητική διότι υφίστανται πλήρη ή μερική αποσύνθεση πριν φθάσουν στη θερμοκρασία βρασμού τους. Έτσι μειώνοντας σημαντικά την εξωτερική πίεση σε 0.1-30 mmHg, το σημείο ζέσεως μειώνεται επίσης σημαντικά και έτσι η απόσταξη μπορεί να γίνει χωρίς κίνδυνο αποσύνθεσης.

Μία τυπική διάταξη για απόσταξη υπό κενό δίνεται στο σχήμα 9 και παρουσιάζει πολλά στοιχεία διαφορετικά από μία τυπική απόσταξη υπό ατμοσφαιρική πίεση. 1) Στη σφαιρική φιάλη απόσταξης προσαρμόζεται μία Claisen "κεφαλή" απόσταξης (distillation head). Στο πρώτο σκέλος



20

Σχ. 9. Συσκευή αποστάξεως ὑπὸ κενῷ.  
 Ο ἀπὸς εὐακτοῦς μπορεί νὰ ἀπαικασταθεῖ ἀπὸ τὸν πομπήσκι ἀνεχίας κενῷ ὥστε νὰ γίνεταί ἡ ἐναρξὴ ἀποσταχμάσεων ἐν διαφόροις θερμοκρασίαις χωρὶς νὰ διαλύπηται ἡ ἀπόσταξις.

της κεφαλής προσαρμόζεται σωλήνας που καταλήγει σε τριχοειδές ενώ το άνω μέρος τους φέρει κομμάτι λάστιχου κενού με σφικτήρα για να ρυθμίζει την είσοδο του αέρα ή αζώτου (για ευαίσθητες στον αέρα ουσίες) στη συσκευή. Στο δεύτερο σκέλος της κεφαλής Claisen προσαρμόζεται θερμόμετρο. 2) Ο ψυκτήρας συνδέεται με τον συλλέκτη (receiver) (σφαιρική φιάλη) με ένα "συζευκτήρα" (connector ή receiver adapter) τριπλής εξόδου. Σ' όλες τις εξόδους βέβαια προσαρμόζονται σφαιρικές φιάλες. Ο συζευκτήρας αυτός επιτρέπει την αλλαγή συλλέκτη, όταν επιθυμούμε, χωρίς τη διακοπή κενού. 3) Ο πλευρικός μικρός σωλήνας του συζευκτήρα, συνδέεται με ένα μανόμετρο και αυτό μέσα από μία παγίδα, προς το κενό που δημιουργείται από μία αντλία νερού ή ελαίου. Η στρόφιγγα του μανομέτρου ανοίγεται προσεκτικά μόνο όταν θέλουμε να μετρήσουμε το κενό. Για την ασφαλή επαναφορά μετά το τέλος της απόσταξης του περιεχομένου της συσκευής στην ατμοσφαιρική πίεση, η παγίδα που συνδέεται με το κενό φέρει μία δίοδη στρόφιγγα (stopcock) και επικοινωνεί με την ατμόσφαιρα.

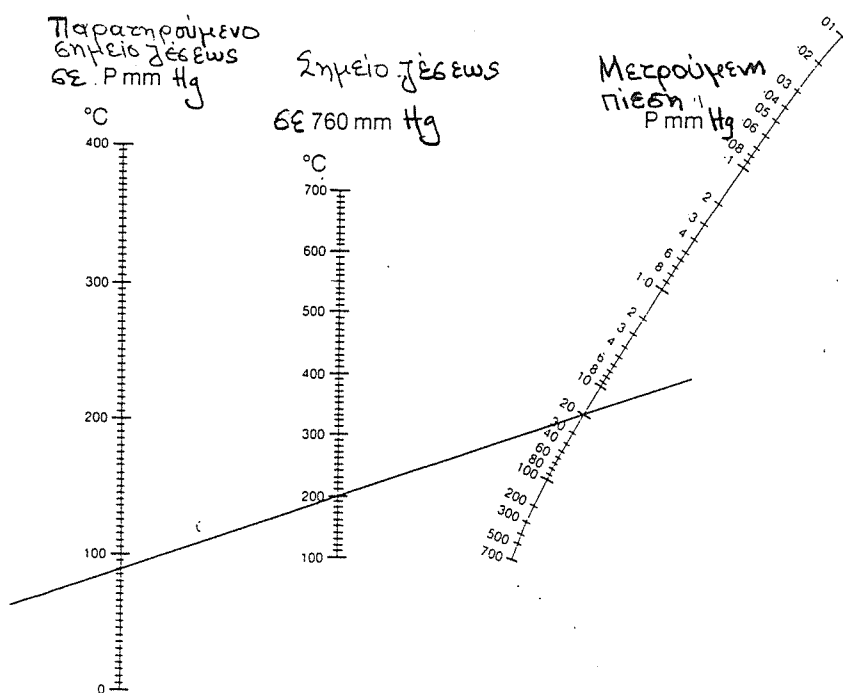
#### Διαδικασία απόσταξης

Για να αποστάξουμε ένα υγρό το θέτουμε κατ' αρχήν στη σφαιρική φιάλη απόσταξης έτσι ώστε να είναι γεμάτη περίπου μέχρι το μέσον της, συνδέουμε τη συσκευή όπως στο σχήμα και διαβιβάζουμε νερό στον ψυκτήρα. Στη συνέχεια, με το σωλήνα εισόδου σχεδόν κλειστό, ανοίγουμε την αντλία και την αφήνουμε να φθάσει στη μέγιστη της απόδοση. Ακολούθως αφήνουμε να εισέλθει στη συσκευή ένα λεπτότατο ρεύμα φουσαλλίδων αέρα ή  $N_2$  διαμέσου του τριχοειδούς, ώστε να ελαχιστοποιήσουμε την αναπήδηση (bumping) του υγρού κατά την διάρκεια της απόσταξης. Οι αναπηδήσεις αυτές προκαλούνται από υπερθέρμανση του υγρού λόγω καθυστέρησης εμφάνισης του ατμού οι δε φουσαλλίδες τείνουν να παρεμποδίσουν αυτή την καθυστέρηση. Η αναπήδηση αυτή μπορεί ακόμη να αποφευχθεί με τη χρήση μαγνητικής ανάδευσης ή ειδικών τεμαχίων ξύλου (boiling sticks), οπότε βέβαια δεν χρειάζεται το τριχοειδές. Η ποσότητα του αέρα που εισάγεται με μορφή μικρών φουσαλλίδων είναι τόσο μικρή ώστε δεν επηρεάζει το σημείο ζέσεως. Όταν σταθεροποιηθεί το κενό που ελέγχεται με το μανόμετρο και είναι ικανοποιητικό (αγ όχι, ελέγχονται οι εσφυρισμένες συνδέσεις και επαναλιπαίνονται καλώς) η φιάλη με το προς απόσταξη υγρό θερμαίνεται, έτσι ώστε η θέρμανση να

είναι περίπου  $20-25^{\circ}\text{C}$  πιο πάνω από το σημείο ζέσεως του υγρού για τη δεδομένη υποπίεση.

Συχνά κατά τη διάρκεια της αποστάξεως ελέγχεται η πίεση και η θερμοκρασία των ατμών. Αν το αρχικό απόσταγμα βράζει σε χαμηλότερη θερμοκρασία από την αναμενόμενη η θέρμανση συνεχίζεται μέχρι το θερμομέτρο να δείξει θερμοκρασία πλησίον της αναμενόμενης και στη συνέχεια αλλάζουμε συλλέκτη με περιστροφή του συζευκτήρα. Για μια καθαρή ένωση το σημείο ζέσεως δεν αυξάνεται περισσότερο από  $1-2^{\circ}\text{C}$  στη διάρκεια της απόσταξης αν και η θερμοκρασία θέρμανσης αυξάνεται σημαντικά στο τέλος της διαδικασίας για να αποστάξουν και τα τελευταία υπολείμματα υγρού. Όταν τελειώσει η απόσταξη απομακρύνουμε τη θέρμανση και "ελευθερώνουμε" το κενό πολύ προσεκτικά από τη δίοδη στρόφιγγα. Στο τέλος ανοίγεται πλήρως ο σωλήνας εισόδου του αέρα.

Εάν η πίεση κατά την διάρκεια της απόσταξης δεν είναι ακριβώς η ίδια με της βιβλιογραφίας για το δεδομένο σημείο ζέσεως, τότε το σημείο ζέσεως για την μετρηθείσα πίεση ευρίσκεται πολύ προσεγγιστικά. Έτσι για πίεση των αντλιών νερού ( $10-25 \text{ mmHg}$ ) κάνουμε την παραδοχή ότι η διαφορά  $1 \text{ mmHg}$  στην πίεση αντιστοιχεί σε διαφορά  $1^{\circ}\text{C}$  στο σημείο ζέσεως. Η εύρεση του σημείου ζέσεως μιας ένωσης σε κάποια πίεση, όταν είναι γνωστό το σημείο ζέσεως σε μια άλλη πίεση ή την ατμοσφαιρική, μπορεί να γίνει προσεγγιστικά με το διάγραμμα στο σχήμα 10.



Σχ. 10. Διάγραμμα μετατροπής του σημείου ζέσεως ( $90^{\circ}\text{C}$ ) σε πίεση  $20 \text{ mmHg}$  σε σημείο ζέσεως της ένωσης ( $200^{\circ}\text{C}$ ) σε  $760 \text{ mmHg}$ .

## ΑΠΟΣΤΑΞΗ ΜΕ ΥΔΡΑΤΜΟΥΣ

Η απόσταξη με υδρατμούς εφαρμόζεται όταν πρόκειται να καθαριστούν υγρές ενώσεις με τάση ατμών τουλάχιστον 5 mm Hg σε θερμοκρασία περίπου 100°C και οι οποίες δεν αναμιγνύονται με το νερό. Επίσης ενώσεις που διασπώνται στο σημείο βρασμού τους αλλά δεν αντιδρούν με τους υδρατμούς μπορούν να καθαριστούν με αυτή τη μέθοδο. Ακόμη η μέθοδος εφαρμόζεται για το διαχωρισμό ενώσεων από πηκτώδη παραπροϊόντα που σχηματίζονται κατά τη σύνθεσή τους ή και για την απομάκρυνση πτητικών παραπροϊόντων από στερεές ενώσεις.

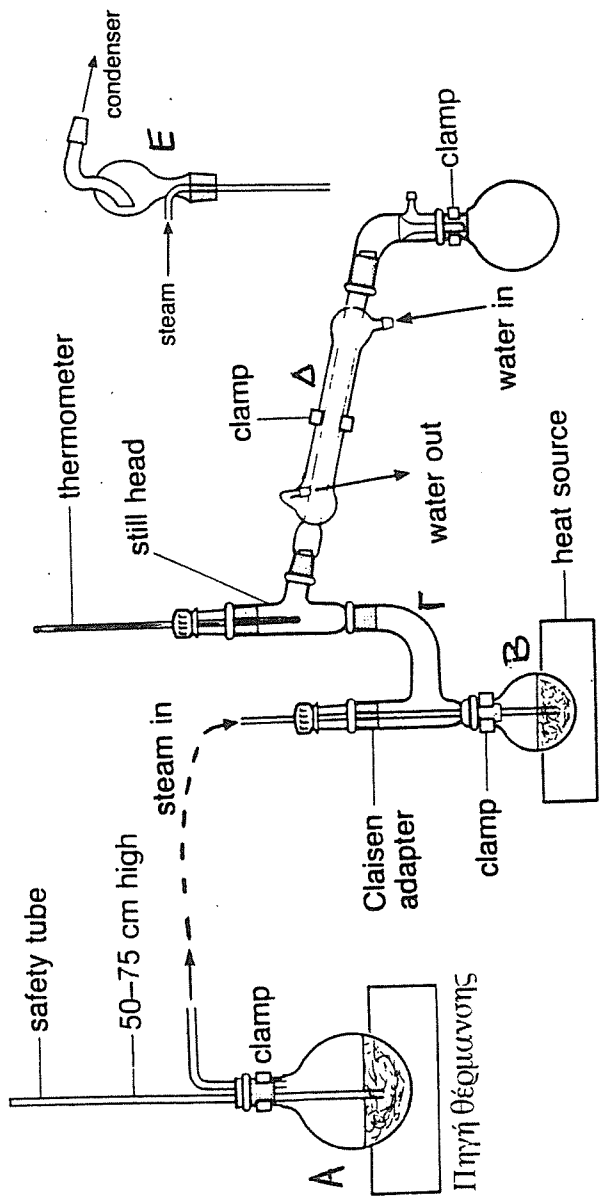
Ως προς το αποτέλεσμά της η απόσταξη με υδρατμούς παρουσιάζει κάποια ομοιότητα με απόσταξη σε κενό, καίτοι δεν ασκείται μείωση της πίεσης κατά τη διάρκεια της απόσταξης. Έτσι όταν δύο μη μιγνυόμενα υγρά, όπως π.χ. το π-διχλωροβενζόλιο και το νερό θερμαίνονται μαζί, καθένα τους θα ασκεί τη δική του τάση ατμών και όταν το άθροισμα των επί μέρους αυτών πιέσεων γίνει ίσο με την εξωτερική πίεση, τότε το μίγμα αρχίζει να βράζει. Ένα μίγμα των δύο πιο πάνω υγρών ενώσεων βράζει στους 99,1°C σε 760 mm Hg. Στη θερμοκρασία αυτή η πίεση ατμών της οργανικής ένωσης είναι 24 mm Hg και του νερού 736 mm Hg. Το απόσταγμα αποτελείται από μίγμα π-διχλωροβενζόλιο-νερό σε αναλογία 24:736 καθόσον, σύμφωνα με το νόμο του Dalton, η μοριακή αναλογία των συστατικών του αποστάγματος είναι ίδια με το λόγο των μερικών πιέσεών τους στο μίγμα των ατμών τους κατά τη διάρκεια της απόσταξης.

$$P_{ολ} = P_1 + P_2 + \dots + P_v, \quad \frac{n_1}{n_2} = \frac{P_1}{P_2}, \quad n_1 = \frac{w_1}{M_1}, \quad n_2 = \frac{w_2}{M_2}$$

όπου  $n_1$  και  $n_2$  είναι ο αριθμός των moles των αντίστοιχων ενώσεων σε ορισμένο όγκο μίγματος ατμών τους,  $w_1$  και  $w_2$  οι μάζες των ενώσεων και  $M_1, M_2$  τα μοριακά τους βάρη.

Οι μάζες των ενώσεων στο απόσταγμα είναι αντίστοιχα 24 X 147 (μοριακό βάρος π-διχλωροβενζολίου) = 3528 g και 736 X 18 (μοριακό βάρος νερού) = 13248 g δηλ. οι δύο ενώσεις αποστάζουν με αναλογία μαζών 1 π-διχλωροβενζόλιο/3,75 νερό. Μια τέτοια αναλογία θεωρείται αρκετά καλή και συνήθως επιτυγχάνεται όταν η οργανική ένωση έχει ένα σχετικά υψηλό μοριακό βάρος και τάση ατμών μεγαλύτερη από 10 mm Hg στους 100°C.

Η διάταξη της συσκευής που χρησιμοποιείται για την απόσταξη με υδρατμούς φαίνεται στο σχήμα 11. Στον αποστακτήρα που περιέχει την ουσία που πρόκειται να καθαριστεί διαβιβάζεται ρεύμα υδρατμών που παράγονται στο δοχείο Α. Ο αποστακτήρας Β με το περιεχόμενό του θερμαίνεται για να μην υγροποιούνται σ' αυτόν οι υδρατμοί αλλά να διέρχονται κινούμενοι προς το σωλήνα Γ και τον ψυκτήρα Δ συμπαρασύροντας τους ατμούς της οργανικής ένωσης. Συνήθως πάνω στον αποστακτήρα προσαρμόζεται επίθεμα Claisen Γ ή το επίθεμα Ε, ώστε να παρεμποδίζεται η μεταφορά στον ψυκτήρα της συσκευής αφρών ή στερεών συστατικών που εκτινάσσονται από τον αποστακτήρα.



Σχ. 11. Συνοικηή απόσταξης με υδρατμούς

## ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΟΙΟΤΙΚΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

## 1. Εισαγωγή

Ένα από τα προβλήματα που συχνά αντιμετωπίζει ο οργανικός χημικός είναι ο χαρακτηρισμός και η ταυτοποίηση αγνώστων οργανικών ενώσεων. Έτσι π.χ. ο ερευνητής που εργάζεται στο πεδίο των φυσικών προϊόντων μετά την απομόνωσή τους σε καθαρή κατάσταση θα πρέπει να αποσαφηνίσει και τις δομές τους. Ομοίως ο συνθετικός χημικός κατά την διάρκεια των ερευνών του για εφαρμογή καινούργιων αντιδραστηρίων ή τεχνικών συχνά συναντά άγνωστα ή απρόσμενα προϊόντα ή παραπροϊόντα από ήδη γνωστές αντιδράσεις. Σ'όλες αυτές τις περιπτώσεις η αποσαφήνιση της δομής απαιτεί την ταυτοποίηση του μοριακού σκελετού και των υπάρχουσών χαρακτηριστικών ομάδων, τον καθορισμό της ακριβούς θέσης τους στη δομή του μορίου και τελικά τον καθορισμό της στερεοχημείας της εξεταζόμενης ένωσης.

Σημαντική βοήθεια προς αυτή την κατεύθυνση προσφέρει η ποιοτική οργανική ανάλυση. Θα πρέπει να παρατηρήσουμε εδώ, και σε αντιδιαστολή με την αντίστοιχη ανόργανη ανάλυση, ότι η μεθοδολογία που μπορεί να ακολουθηθεί δεν είναι τόσο συστηματική, εξαρτάται αρκετά από την κάθε περίπτωση και απαιτεί την "διαίσθηση" εκείνη που αποκτά ο οργανικός χημικός με την πείρα. Παρά ταύτα, μπορεί να προταθεί η πιο κάτω γενική μέθοδος που προσφέρει σημαντικά συμπεράσματα προς την κατεύθυνση της ταυτοποίησης των κάθε φορά εξεταζομένων ενώσεων.

## α) Καθορισμός φυσικών σταθερών και πιστοποίηση της καθαρότητας της ένωσης

Για μια στερεά ένωση το σημείο τήξης είναι πολύ μεγάλης σημασίας. Πράγματι αν το σημείο τήξης μιας ένωσης δεν μεταβάλλεται με ανακρυστάλλωση, η ένωση μπορεί να θεωρηθεί σαν καθαρή. Παραπέρα επιβεβαίωση της καθαρότητας μπορεί να γίνει με ανάλυση διαχρωματογραφίας λεπτής στιβάδας (σελ. 43). Για μια υγρή ένωση καθορίζεται κατ'αρχάς το σημείο βρασμού της. Εάν η μεγαλύτερη ποσότητα του υγρού αποστάζει σε μια στενή περιοχή θερμοκρασιών, π.χ. 1-2 °C, τότε λογικά η ένωση θεωρείται καθαρή.

Άλλες χρήσιμες σταθερές για τα υγρά είναι η πυκνότητα και ο δείκτης διάθλασής τους.

## β) Ποιοτική ανάλυση στοιχείων

Αυτή περιλαμβάνει εξέταση της επίδρασης της θέρμανσης πάνω στην ουσία που μελετάται και θα δείξει την παρουσία ανόργανων στοιχείων, ιδιαίτερα με μορφή αλάτων στην ένωση. Η ποιοτική ανάλυση για άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο, που είναι τα συνήθη στοιχεία των οργανικών ενώσεων είναι το επόμενο βήμα, ενώ στοιχεία όπως άζωτο, αλογόνο και θείο ή και άλλα ανόργανα στοιχεία ανιχνεύονται στη συνέχεια αν κρίνεται αναγκαίο. Είναι προφανές ότι η απουσία ή παρουσία ορισμένων ή και όλων αυτών των στοιχείων θα αποκλείσει αμέσως την θεώρηση ορισμένων κατηγοριών οργανικών ενώσεων.

**γ) Μελέτη της διαλυτότητας της ένωσης**

Μία σύντομη μελέτη της διαλυτότητας μιας ένωσης σε ένα περιορισμένο αριθμό διαλυτών (όπως νερό, αιθέρας, αραιό διάλυμα  $\text{NaOH}$ , διάλυμα  $\text{NaHCO}_3$ , αραιό υδροχλωρικό οξύ, πυκνό θειικό οξύ και φωσφορικό οξύ) μπορεί να δώσει πολύτιμες πληροφορίες για την παρουσία ή απουσία ορισμένων χαρακτηριστικών ομάδων στο μόριο της ένωσης.

**δ) Ερμηνεία φασμάτων**

Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι, όπως η υπεριώδης και ορατή φασματοσκοπία, η υπέρυθρη φασματοσκοπία, η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και η φασματομετρία μάζας, έχουν απλοποιήσει σημαντικά την ταυτοποίηση των οργανικών ενώσεων, ιδιαίτερα στον καθορισμό της ύπαρξης χαρακτηριστικών ομάδων. Σαν πλεονεκτήματα έχουν την ταχύτητα ανάλυσης και την απαίτηση πολύ μικρών ποσοτήτων ουσίας, πράγμα που είναι πολύ σημαντικό για ουσίες που απομονώθηκαν σαν φυσικά προϊόντα.

**ε) Εφαρμογή χαρακτηριστικών αντιδράσεων κατηγοριών ενώσεων**

Η εφαρμογή καθορισμένων αντιδράσεων που αποδεικνύουν την παρουσία ή απουσία χαρακτηριστικών ομάδων στο μόριο θα εντοπίσει ή τουλάχιστον θα αποκλείσει τις περισσότερες κατηγορίες ενώσεων στις οποίες η ένωση θα μπορούσε να ταξινομηθεί.

**στ) Εντοπισμός της ένωσης μέσα σε μία κατηγορία (ή ομόλογη σειρά) ενώσεων**

Αναζήτηση στη βιβλιογραφία ή σε πίνακες φυσικών σταθερών, της κατηγορίας (ή κατηγοριών οργανικών ενώσεων) στην οποία η ένωση έχει αποδοθεί γενικά θα εντοπίσει ένα αριθμό ενώσεων που βράζουν ή τήκονται σε μια περιοχή  $\pm 5$  °C από την μετρηθείσα τιμή της άγνωστης ένωσης. Φυσικά αν και άλλες σταθερές είναι γνωστές, π.χ. δείκτης διάθλασης και πυκνότητα για ένα υγρό, θα βοηθήσουν επιπλέον στον εντοπισμό της ένωσης. Γενικά όμως η παρασκευή ενός ή κατά προτίμηση δύο κρυσταλλικών παραγώγων της ουσίας είναι στην πράξη προτιμητέα.

**ζ) Παρασκευή παραγώγων**

Αν παρασκευαστούν δύο ξεχωριστά κρυσταλλικά παράγωγα της άγνωστης ένωσης και έχουν το ίδιο σημείο τήξης όπως τα αντίστοιχα της ένωσης που περιγράφεται στην βιβλιογραφία τότε η ταυτότητα των δύο ενώσεων μπορεί να γίνει αποδεκτή. Παραπέρα επιβεβαίωση μπορεί να γίνει, αν χρειάζεται, με καθορισμό μικτών σημείων τήξης.



## 2. Καθορισμός φυσικών σταθερών

Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες σταθερές για το χαρακτηρισμό των οργανικών ενώσεων είναι τα σημεία τήξης και βρασμού. Η τεχνική καθορισμού του σημείου τήξης και ο πειραματικός προσδιορισμός του σημείου ζέσης συζητούνται στα επόμενα κεφάλαια. Γενικά ένα οξύ σημείο τήξης (π.χ. τήξη σε μια περιοχή 0.5 °C) είναι μία από τις πιο χαρακτηριστικές ιδιότητες καθαρών οργανικών ενώσεων. Πάντως όμως πριν χαρακτηριστεί μία ένωση σαν καθαρή θα πρέπει να ανακρυσταλλωθεί τουλάχιστον μία φορά και να μην παρουσιάσει καμιά μεταβολή στο σημείο τήξης. Ορισμένες ενώσεις μπορεί να καθορισθούν με εξάχνωση σε ατμοσφαιρική ή μικρότερη αυτής πίεση. Σε περίπτωση ενός υγρού που αποστάζει σε μία ευρεία περιοχή (π.χ. 10-30 °C) είναι αναγκαίο πρώτα να υποβληθεί σε κλασματική απόσταξη ώστε να αποκτηθεί ένα λογικά καθαρό δείγμα της ένωσης.

## 3. Ποιοτική ανάλυση για τα στοιχεία

Τα πιο συχνά συναντώμενα στοιχεία στις οργανικές ενώσεις είναι άνθρακας, υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο, θείο και τα αλογόνα. Λιγότερο συχνά εμφανίζονται και τα στοιχεία φωσφόρος, αρσενικό, αντιμόνιο, υδράργυρος ή άλλα μέταλλα υπό την μορφή αλάτων π.χ. με καρβοξυλικά οξέα. Δεν υπάρχει άμεση μέθοδος για την ανίχνευση οξυγόνου. Συνηθίζεται αρχικά να γίνεται μία δοκιμή καύσης που παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για τις γενικές ιδιότητες της ένωσης, ενώ το υπόλειμμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση τυχόν υπαρχόντων ανόργανων στοιχείων.

### 3.1 Δοκιμή καύσης

Τοποθετήστε 0.1 g της ένωσης σ' ένα χωνευτήρι από πορσελάνη, θερμάνετε αρχικά ήπια και τελικά μέχρι ερυθροπύρωσης και παρατηρήστε: α) αν η ένωση τήκεται, είναι εκρηκτική ή αναφλέξιμη οπότε παρατηρήστε τη φύση της φλόγας, β) αν εκλύονται αέρια ή ατμός και ποιά είναι η οσμή τους (προσοχή) και γ) αν το υπόλειμμα συντήκεται. Εάν παραμένει ένα σημαντικό ποσό υπολείμματος, παρατηρήσατε το χρώμα του. Προσθέστε λίγες σταγόνες νερό και ελέγξατε το διάλυμα ή αιώρημα με ένα δείκτη pH (universal). Κατόπιν προσθέστε λίγο αραιό HCl και παρατηρήστε τυχόν αναβρασμό και διάλυση του υπολείμματος. Κάντε μία δοκιμή φλόγας με ένα σύρμα από λευκόχρυσο στο διάλυμα και καθορίστε το μέταλλο που τυχόν υπάρχει... Σε σπάνιες περιπτώσεις μπορεί να γίνει ποιοτική ανόργανη ανάλυση για την ταυτοποίηση του μετάλλου ή των μετάλλων που τυχόν υπάρχουν. Στην περίπτωση των οργανικών ενώσεων που η ένωση είναι αναφλέξιμη, καίγεται μία ποσότητα με καπνίζουσα φλόγα, απανθρακώνεται και αφήνει ένα μαύρο υπόλειμμα αποτελούμενο κυρίως από άνθρακα. Είναι χαρακτηριστικό ότι οι αρωματικές ενώσεις καίγονται με μία πολύ καπνίζουσα φλόγα.

### 3.2 Διαδικασία ποιοτικής ανάλυσης

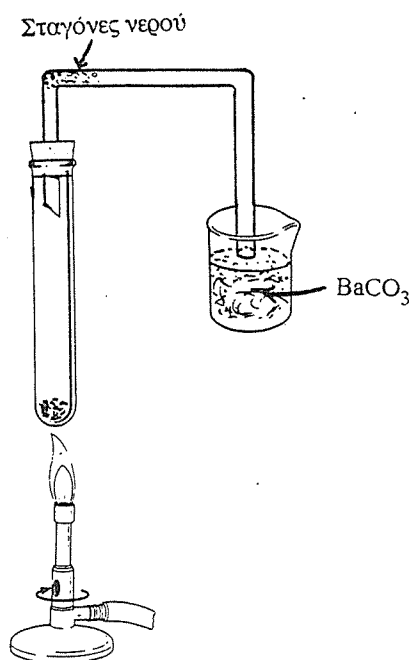
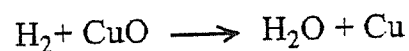
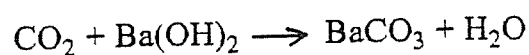
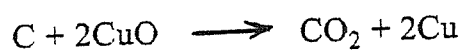
Όταν μία οργανική ένωση έχει καθαρισθεί και είναι ομογενής τότε, προκειμένου να προχωρήσουμε στον προσδιορισμό της δομής της, χρειάζεται να προβούμε σε ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση. Χρειάζεται δηλαδή να προσδιορίσουμε από ποιά στοιχεία συνίσταται το μόριό της και πόσα άτομα από κάθε είδος στοιχείο είναι παρόντα στο μόριο της ενώσεως. Ο προσδιορισμός του είδους των στοιχείων που απαντώνται στο μόριο της εξεταζόμενης ένωσης συνιστά την **ποιοτική στοιχειακή ανάλυση** ενώ ο προσδιορισμός του αριθμού των ατόμων κάθε είδους στοιχείων στο μόριο της ενώσεως αποτελεί την **ποσοτική στοιχειακή ανάλυση**. Τα αποτελέσματα αυτά μαζί με τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους της ένωσης οδηγούν στον καθορισμό του μοριακού της τύπου. Βέβαια για την πλήρη διερεύνηση της συντάξης πρέπει να προχωρήσουμε στον καθορισμό του είδους, του αριθμού και της θέσης των χαρακτηριστικών ομάδων που φέρει το μόριο, στη διάταξή τους στο χώρο κ.λ.π.

#### ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Η απαιτούμενη για τον προσδιορισμό συσκευή είναι απλή και αποτελείται από δοκιμαστικό σωλήνα με πάμα φελλού στο οποίο έχει προσαρμοστεί γυάλινος σωλήνας σε σχήμα Π που καταλήγει σε ποτήρι ζέσεως ή άλλο δοκιμαστικό σωλήνα περιέχοντα διάλυμα  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

Αρχικά ερυθροπυρώνονται σε κάψα πορσελάνης 0.6 g  $\text{CuO}$ , τα οποία στη συνέχεια μεταφέρονται σε δοκιμαστικό σωλήνα. Προσθέτονται 0.1-0.2 g της ουσίας που εξετάζεται, πωματίζεται ο σωλήνας και θερμαίνεται σε φλόγα λύχνου Bunsen. Σταγόνες νερού στο άνω μέρος του σωλήνα Π δηλώνουν την παρουσία υδρογόνου στο δείγμα της ένωσης, ενώ θόλωμα από  $\text{BaCO}_3$  στο ποτήρι ζέσεως δηλώνει την παρουσία άνθρακα στο δείγμα.

Οι αντιδράσεις που γίνονται είναι:

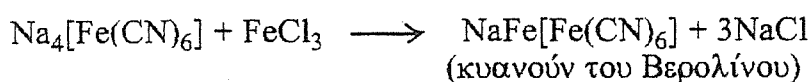
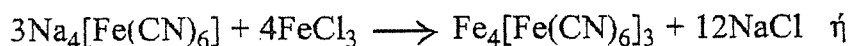
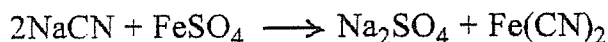


**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΖΩΤΟΥ, ΘΕΙΟΥ και ΑΛΟΓΟΝΟΥ**

Μέσα σε κάψα πορσελάνης κονιοποιείται 1 μέρος Mg ή Na και δύο μέρη ερυθροπυρωμένου  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Ποσότητα 0.1 g της οργανικής ένωσης αναμιγνύεται με ποσότητα του μίγματος μετάλλου- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και το μίγμα τοποθετείται σε μικρό δοκιμαστικό σωλήνα ώστε να έχει ύψος 0.5 cm. Ο δοκιμαστικός σωλήνας κρατείται με ξύλινη λαβίδα και θερμαίνεται σε λύχνο Bunsen για δύο λεπτά. Αμέσως μετά, και πριν κρυώσει, ο σωλήνας φέρεται σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει 10 ml απεσταγμένο νερό και θραύεται. Με γυάλινη ράβδο αναδεύεται καλά το μίγμα και διηθείται με πτυχωτό ηθμό. Το διήθημα φυλάσσεται για την ανίχνευση των επί μέρους στοιχείων.

**α. Προσδιορισμός αζώτου κατά Lassaigne**

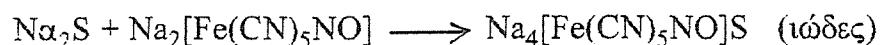
Η μέθοδος αυτή είναι η περισσότερο ασφαλής για την ανίχνευση του αζώτου. Σε δοκιμαστικό σωλήνα φέρονται 0.5 ml από το διήθημα και προστίθενται σ' αυτό 2-3 σταγόνες κεκορεσμένου διαλύματος  $\text{FeSO}_4$ . Θερμαίνεται το διάλυμα για 1-2 λεπτά και προστίθεται 1 σταγόνα διαλύματος  $\text{FeCl}_3$ . Το διάλυμα είναι αλκαλικό (πρέπει να είναι) και δίνει μετά την οξύνιση με 1N υδροχλωρικό οξύ μπλε χρώμα ή ίζημα, σύμφωνα με τις πιο κάτω αντιδράσεις, που δείχνει την παρουσία του αζώτου στην ένωση.

**β. Προσδιορισμός θείου**

**Μέθοδος Α.** Όγκος 0.5 ml του αρχικού διηθήματος οξυνίζεται με  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Στο διάλυμα προστίθενται μερικές σταγόνες διαλύματος  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ . Μαύρο χρώμα ή ίζημα δείχνει την παρουσία θείου στο δείγμα.

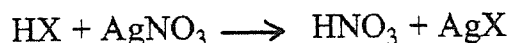
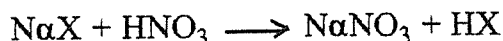


**Μέθοδος Β.** Σε 0.5 ml του διηθήματος προστίθενται σταγόνες πρόσφατου διαλύματος νιτροπρωσικού νατρίου. Η παρουσία ιόντων θείου στο διήθημα θα δώσει ερυθροϊώδη χροιά (περιβάλλον αλκαλικό).



### γ. Προσδιορισμός αλογόνου

Όγκος 3 ml από το αρχικό διήθημα οξυνίζεται με  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ή αρ.  $\text{HNO}_3$ . Στη συνέχεια θερμαίνεται μέχρι βρασμού για 4-5 λεπτά (για να απομακρυνθεί το τυχόν σχηματισμένο  $\text{H}_2\text{S}$ ) και μετά προστίθενται 2-3 σταγόνες διαλύματος  $\text{AgNO}_3$ . Η εμφάνιση ιζήματος δείχνει την παρουσία αλογόνου στο διάλυμα και κατά συνέπεια στην εξεταζόμενη ένωση. Από το χρώμα του ιζήματος μπορεί να προσδιοριστεί το είδος του αλογόνου.



Η παρουσία αλογόνου μπορεί παραπέρα να επιβεβαιωθεί με τη δοκιμή Beilstein. Συνίσταται στην θέρμανση της ουσίας σε επαφή με καθαρό οξείδιο του χαλκού (II) στη φλόγα ενός λύχνου Bunsen οπότε σχηματίζεται το αντίστοιχο αλογονίδιο του χαλκού. Τούτο είναι πτητικό και δίνει μία έντονη πράσινη ή μπλε-πράσινη απόχρωση στην φλόγα.

### Δοκιμή Beilstein

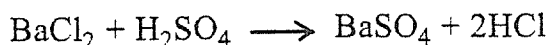
Ένα σχετικά παχύ χάλκινο σύρμα μήκους περίπου 20 cm κατά το ένα άκρο περνά μέσα από ένα φελλό (το άκρο αυτό χρησιμοποιείται σαν χειρολαβή) και κατά το άλλο με τη βοήθεια μιας λεπτής γυάλινης ράβδου μετατρέπεται σε μια σπείρα δύο ή τριών στροφών. Η σπείρα πρώτα θερμαίνεται στο εξωτερικό μέρος μιας φλόγας Bunsen μέχρις ότου δεν δίνει άλλο χρώμα στη φλόγα, κατόπιν αφήνεται λίγο να κρυώσει και στη συνέχεια βυθίζεται σε μία μικρή ποσότητα της υπό δοκιμή ένωσης και θερμαίνεται πάλι στην μη φωτοβολούσα φλόγα του λύχνου. Αν η ένωση περιέχει αλογόνο παρατηρείται μία πράσιν ή μπλε-πράσινη φλόγα, συνήθως αφού η αρχική καπνίζουσα φλόγα εξαφανισθεί. Το σύρμα μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί αφού θερμανθεί τόσο ώστε να μην παρατηρείται πια έγχρωμη φλόγα. Πράσινο χρώμα στη φλόγα μπορούν να δώσουν και ενώσεις που δεν περιέχουν αλογόνα όπως π.χ. ορισμένα παράγωγα της πυριδίνης και κινολίνης, πουρίνες, αμίδια και κυανίδια, προφανώς λόγω σχηματισμού του πτητικού κυανιδίου του χαλκού. Έτσι λοιπόν το test δεν είναι πάντα αξιόπιστο. Χρώμα κατά τη δοκιμή Beilstein δεν δίνουν τα φθορίδια αφού ο φθοριούχος χαλκός δεν είναι πτητικός.

### ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΙΟΥ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

Κονιοποιούνται 0,1 g οργανικής ένωσης με 0,1 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και 0,3 g  $\text{NaNO}_3$ . Το μίγμα φέρεται σε κάψα πορσελάνης και ερυθροπυρώνεται για 3-4 λεπτά. Στη συνέχεια διαλύεται σε λίγα κυβικά εκατοστά νερού και οξυνίζεται προσεκτικά το διάλυμα με π.  $\text{HNO}_3$ .

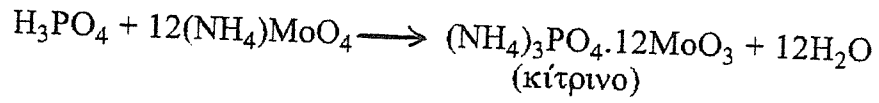
#### α. Προσδιορισμός θείου

Σε διάλυμα  $\text{BaCl}_2$  προσθέτουμε 4-5 σταγόνες από το ανωτέρω διάλυμα. Η εμφάνιση ιζήματος δικαιολογείται με την παρουσία θείου στην οργανική ένωση.



**β. Προσδιορισμός φωσφόρου**

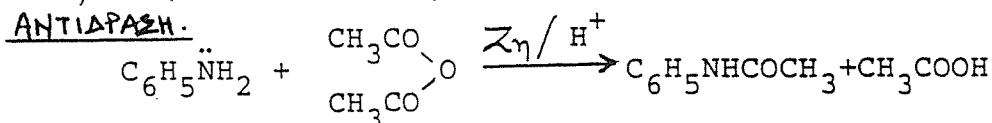
Σε δοκιμαστικό σωλήνα φέρεται 1 ml από το διάλυμα και 3-4 σταγόνες διαλύματος μολυβδαινικού αμμωνίου  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . Θερμαίνεται για λίγα λεπτά σε λύχνο και αφήνεται το διάλυμα να ηρεμήσει. Κίτρινο ίζημα δηλώνει το σχηματισμό φωσφορομολυβδαινικού αμμωνίου λόγω της παρουσίας φωσφόρου στην ένωση.



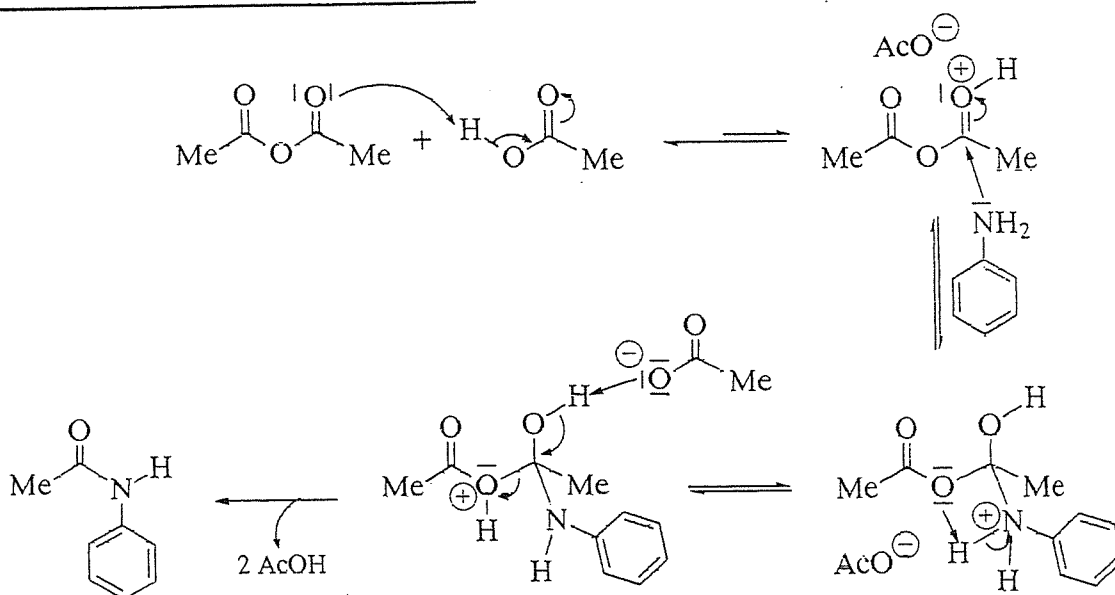
## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΑΚΕΤΑΝΙΛΙΔΙΟΥ

Η σύνθεση αυτή είναι μια χαρακτηριστική αντίδραση μεταξύ πυρροφίλων σωμάτων και του άνθρακα του καρβονυλίου ενώσεων όπως αλδεΐδες, κετόνες, χλωρίδια και ανυδρίτες οξέων, εστέρες κ.ά.



### ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ



### ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ

Ανιλίνη 4,8 ml  $d=1.02 \text{ g/ml}$   
 Οξικός ανυδρίτης 5,2 ml  $d=1.08 \text{ g/ml}$   
 Οξικό οξύ 6 ml  
 Ψευδάργυρος 0.3 g

### ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

Σε κωνική φιάλη των 100 ml πού περιέχει 4,8 ml ανιλίνης προστίθενται ακόμη 5,2 ml οξικού ανυδρίτη και 6 ml οξικού οξέος καθώς και 0.3 g σκόνη η τρίμματα ψευδαργύρου. Στη φιάλη προσαρμόζεται αεροψυκτήρας και θερμαίνεται για 30' σε υδρόλουτρο 60-70°C, ενώ κατά διαστήματα αναταράσσεται το περιεχόμενο της φιάλης με ανακίνηση.

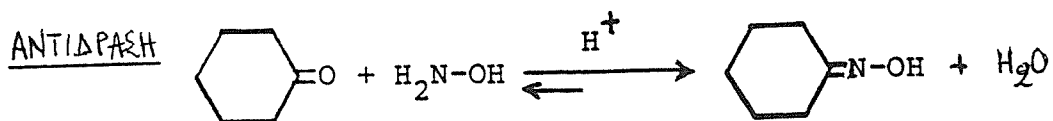
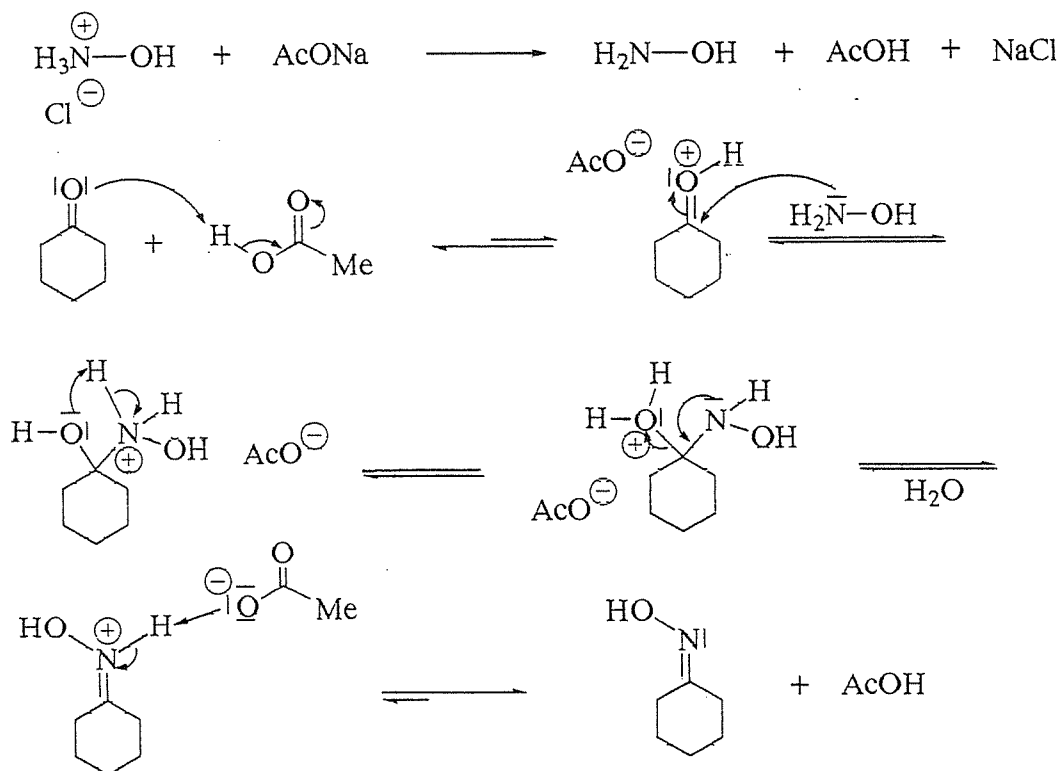
Μετά το τέλος της θερμάνσεως μεταγγίζεται το προϊόν της αντιδράσεως σε κωνική φιάλη 250 ml που περιέχει 150 ml ψυχρού νερού (παγόλουτρο). Το σχηματιζόμενο αρχικά ελαιώδες προϊόν μετατρέπεται εύκολα σε ίζημα όταν αναδευτεί με γυάλινη ράβδο. Το ίζημα παραλαμβάνεται με διήθηση υπό κενό και πλένεται με μικρή ποσότητα ψυχρού νερού.

Το προϊόν κρυσταλλώνεται με νερό και παραλαμβάνεται πάλι με διήθηση υπό κενό. Ξηραίνεται πάνω από χλωριούχο ασβέστιο ή πεντοξείδιο του φωσφόρου.

Μετά την ξήρανση να υπολογισθή η πρακτική απόδοση και να προσδιορισθή το σημείο τήξεως του προϊόντος.  
Σ.τήξεως (Βιβλιογ.)  $114^{\circ}\text{C}$ .

ΟΞΙΜΗ ΤΗΣ ΚΥΚΛΟΞΑΝΟΝΗΣ

Με επίδραση υδροξυλαμίνης επί κυκλοεξανόνης σε ασθενές οξύνο περιβάλλον (pH 4-6) λαμβάνεται η οξίμη της κυκλοεξανόνης.

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ

- Υδροχλωρική υδροξυλαμίνη 2,5 γρ.
- Ένυδρο οξικό νάτριο 4 γρ.
- Κυκλοεξανόνη 2,5 γρ ή 2,5 ml
- Πετρελαϊκός αιθέρας (60-80°)

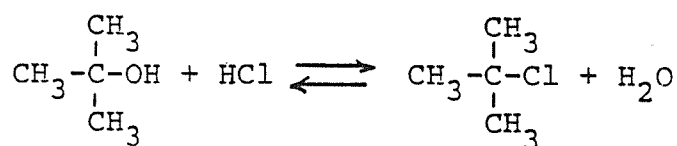
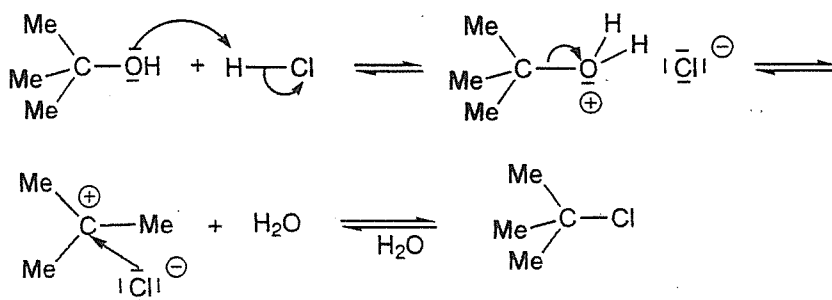


ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

Ζυγίζονται 2,5 γρ. υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης και 4 γρ. ενύδρου οξικού νατρίου και τοποθετούνται σε κωνική φιάλη των 50 ml. Στην ίδια φιάλη προστίθενται και 10 ml νερού το οποίο διαλύει τις προαναφερθείσες ενώσεις. Το διάλυμα θερμαίνεται σε υδρόλουτρο στους  $40^{\circ}\text{C}$  και κατόπιν προστίθενται σ' αυτό 2,5 ml (2,5 γρ.) κυκλοεξανόνης με ταυτόχρονη ανάδευση. Μετά από ολιγόλεπτη ανάδευση αρχίζουν να αποβάλλονται κρύσταλλοι οξίμης. Η κρυστάλλωση συμπληρώνεται με ψύξη σε παγόλουτρο, οι κρύσταλλοι συλλέγονται με διήθηση υπό κενό, πλένονται με κρύο νερό και ξεραίνονται σε ξηραντήρα υπό κενό.

Ακολούθως γίνεται ανακρυστάλλωση από τον ελάχιστο όγκο πετρελαϊκού αιθέρα (σ.ζ.  $60-80^{\circ}\text{C}$ ).

Σ.Τ.  $90^{\circ}\text{C}$

ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ tert-ΒΟΥΤΥΛΟΧΛΩΡΙΔΙΟΥΑΝΤΙΔΡΑΣΗΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ

tert-Βουτανόλη 10 ml  
 Υδροχλωρικό οξύ 35 ml  
 Οξίνο ανθρακικό νάτριο

ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

Σε διαχωριστική χοάνη των 250 ml φέρονται 10 ml από άνυδρο τριτοταγή βουτανόλη και 35 ml από π. HCl. Η χοάνη πωματίζεται και ανακινείται κατά διαστήματα και για 30'. Στη συνέχεια η κάτω φάση χύνεται σε ποτήρι ζέσεως, ενώ η οργανική φάση πλένεται με 20 ml διαλύματος 5% κ.ο. οξίνου ανθρακικού νατρίου και μετά πλένεται με 20 ml νερό. Η υδατική φάση απομακρύνεται και το βουτυλοχλωρίδιο μεταφέρεται σε φιάλη που να πωματίζεται και ξηραίνεται με προσθήκη  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Μετά την ξήρανση διηθείται με πτυχωτό ηθμό σε εσφυρισμένη σφαιρική φιάλη και αποστάζεται. Απόδοση 8 g. Σ.Ζ. 49-51°C.

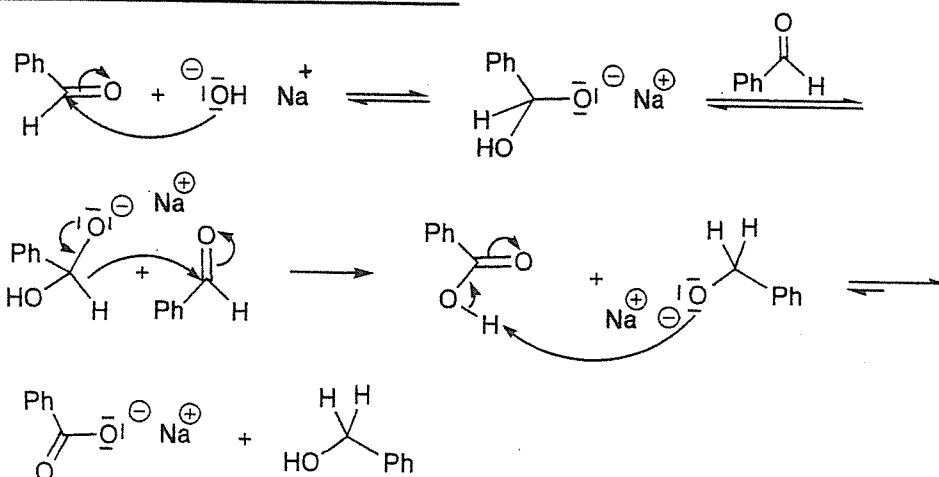
Σύνθεση βενζοϊκού οξέος και βενζυλικής αλκοόλης από βενζαλδεΐδη. (Αντίδραση CANNIZZARO).

Κατά την επίδραση πυκνού διαλύματος καυστικού νατρίου επί βενζαλδεΐδης λαμβάνεται μίγμα αποτελούμενο από βενζυλική αλκοόλη και βενζοϊκό νάτριο.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ



ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ



ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ

Καυστικό νάτριο 10 gr

Βενζαλδεΐδη 15,9 gr

Αιθέρας 60 ml

Υδροχλωρικό οξύ 37%

Όξινο θειώδες νάτριο

Ανθρακικό νάτριο

Άνυδρο θειικό νάτριο

ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

Σε κωνική φιάλη των 250 ml, η οποία περιέχει 15 ml νερού προστίθενται 10 gr καυστικού νατρίου και το διάλυμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου. Στη φιάλη προστίθενται 15,9 gr (15,3ml) βενζαλδεΐδης, πωματίζεται και ανακινείται ζωηρά μέχρι να σχηματισθή πυκνό γαλάκτωμα. Το μίγμα παραμένει για 12 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου και μετά προστίθεται τόση ποσότητα νερού ώστε να διαλυθεί το βενζοϊκό νάτριο. Το περιεχόμενο της φιάλης μεταγγίζεται σε διαχωριστική χοάνη και έκχυλίζεται με 30 ml αιθέρα.

Η εκχύλιση της υδατικής φάσης επαναλαμβάνεται με τον ίδιο όγκο αιθέρα. Ο αιθέρας από τις δύο εκχυλίσεις φυλάσσεται σε φιάλη που πωματίζεται. Η υδατική φάση οξυνίζεται με πυκνό υδροχλωρικό οξύ. Το σχηματιζόμενο βενζοϊκό οξύ παραλαμβάνεται με διήθηση υπό κενό και πλένεται με παγωμένο νερό. Η ανακρυστάλωσή του γίνεται επίσης από νερό.

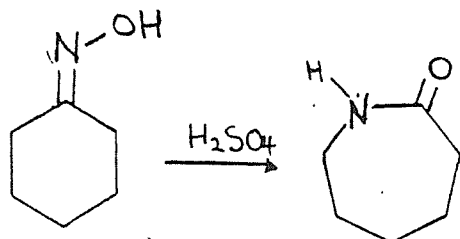
Απόδοση 8,5 gr Σ.τ. 121°C

Το αιθερικό διάλυμα, εάν χρειάζεται, διηθείται από πτυχωτό ηθμό για να απομακρυνθούν ξένες προσμίξεις και συμπυκνώνεται σε συσκευή συμπίκνωσης υπό κενό στο μισό του όγκου του. Ακολούθως μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη και πλένεται με 10ml κεκορεσμένου διαλύματος οξίνου θειώδους νατρίου. Η οργανική φάση διαχωρίζεται και πλένεται πρώτα με 10 ml 10% κ.ο.ανθρακικού νατρίου και μετά με 10 ml νερό. Τέλος μεταφέρεται σε μικρή κωνική φιάλη και ξηραίνεται δια προσθήκης ανύδρου θειικού νατρίου. Μετά την ξήρανση γίνεται διήθηση με πτυχωτό ηθμό σε εσφυρισμένη σφαιρική φιάλη των 100 ml, απομακρύνεται ο αιθέρας σε συσκευή συμπίκνωσης υπό κενό και η απομένουσα βενζυλική αλκοόλη καθαρίζεται με απόσταξη.

Απόδοση 6,5gr Σ.ζ. 204-206°C.

## ΣΥΝΘΕΣΗ Ε-ΚΑΠΡΟΛΑΚΤΑΜΗΣ (Μετάθεση BECKMANN)

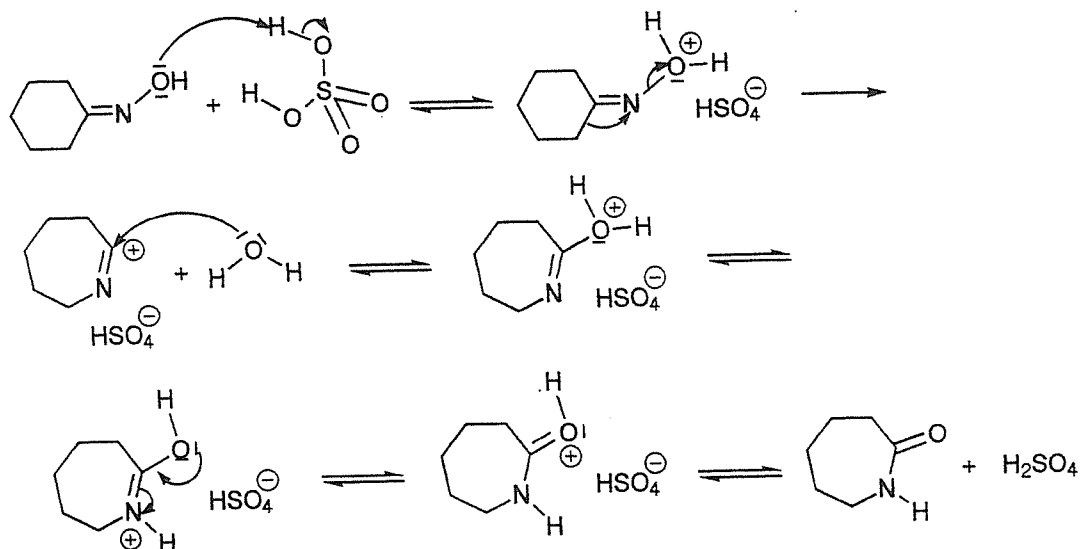
### ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ



κυκλοεξανόνη όξινη

ε-καπρολακτάμη

### ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ



### ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ

Κυκλοεξανόνη όξιμη: 2 γρ.

85%  $H_2SO_4$  : 4 ml , Καυστικό κάλιο

### ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

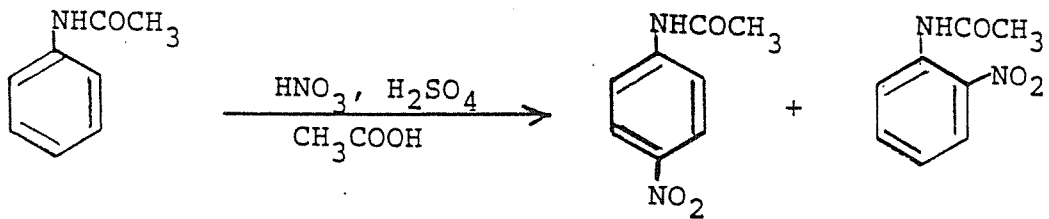
Πυκνό θειικό όξύ 5 ml προστίθεται προσεκτικά σε 1 ml νερό με σύγχρονη ανάδευση και κατόπιν ψύχεται το αραιωμένο όξύ (85%  $H_2SO_4$ ) σε πάγο. Σε μία σφαιρική φιάλη των 100 ml εφοδιασμένη με αεροφυκτήρα φέρονται 4 ml 85%  $H_2SO_4$  και προστίθενται 2g καθαής όξιμης. Η φιάλη με το μίγμα θερμαίνεται προσεκτικά - σε ηλεκτρικό μανδύα μέχρι να αρχίσει αναβρασμός οπότε αμέσως απομακρύνεται η θέρμανση από τη φιάλη. Η αντίδραση είναι ισχυρή και αρχίζει και τελειώνει πολύ γρήγορα. Δόγω ακριβώς της ισχύος της αντιδράσεως δεν πρέπει να γίνεται σε ποσότητες μεγαλύτερες

από 8 g. Το μίγμα της αντιδράσεως ψύχεται πρώτα σε θερμοκρασία δωματίου και μετά σε πάγο-άλατι. Στο μίγμα προστίθενται 5 g κομμάτια πάγου, μία σταγόνα δείκτη και αναδεύεται μηχανικά ενώ προστίθεται αργά υδατικό διάλυμα 25% KOH (περίπου 35 ml) μέχρι που το περιεχόμενο στη φιάλη να γίνει ελαφρώς αλκαλικό. Σε όλη τη διάρκεια της προσθήκης του διαλύματος του καυστικού καλίου η θερμοκρασία δεν πρέπει να περάσει τους 20°C. Μία σημαντική ποσότητα K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> κρυσταλλώνεται από το μίγμα και απομακρύνεται με διήθηση σε κενό και πλύσιμο του ιζήματος στον ηθμό με 10 ml CHCl<sub>3</sub>. Το διήθημα και τα εκπλύματα μεταφέρονται σε διαχωριστική χοάνη, η οργανική φάση (κάτω) διαχωρίζεται και παραλαμβάνεται σε μικρή κωνική φιάλη ενώ η υδατική εκχυλίζεται με 3x10 ml CHCl<sub>3</sub>. Τα εκχυλίσματα του χλωροφορμίου ενώνονται και μεταφέρονται πάλι στη διαχωριστική χοάνη όπου πλένονται με νερό 1x10ml. Η οργανική φάση (CHCl<sub>3</sub>) ξηραίνεται με Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και ακολουθεί διήθηση με πτυχωτό ηθμό και συμπύκνωση σε συσκευή συμπυκνώσεως. Η καπρολακτάμη που έμεινε μέσα στη φιάλη μετά τη συμπύκνωση καθαρίζεται με απόσταξη σε κενό βρύσης. Αποστάζει στους 140°-142°C/15 mm Hg και στερεοποιείται στο συλλέκτη.

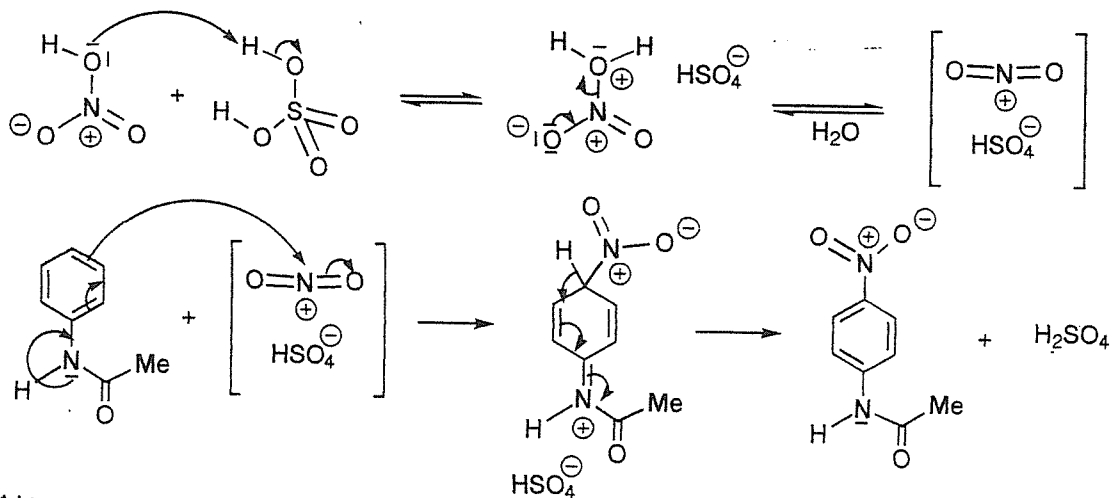
Απόδοση: 10 γρ. από 16 γρ. οξίμης

Σ.Τ.: 68-70° (69-70° μετά από ανακρυστάλλωση από πετρελαϊκό αιθέρα 60-80°).

Αναφέρατε το σημείο τήξεως και την απόδοση του προϊόντος που παρασκευάσατε.

ΝΙΤΡΩΣΗ ΣΤΟ ΑΚΕΤΑΝΙΛΙΔΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

κύριο προϊόν

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ

- Οξικό οξύ 13 ml
- Ακετανιλίδιο 6,75 g
- Μίγμα νιτρώσεως 7,5 ml
- θειικό οξύ
- Αίθανόλη

ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

Σε κωνική φιάλη των 100 ml (εφοδιασμένη με αεροψυκτήρα) που περιέχει 13 ml παγόμορφο οξικό οξύ προστίθενται και 6,75 g ακετανιλίδιο. Στη συνέχεια προστίθενται στη φιάλη και σε δόσεις 13 ml π.  $H_2SO_4$  ενώ η φιάλη αναδεύεται συνέχεια το ακετανιλίδιο διαλύεται, λόγω και της θερμότητας που εκλύεται. Το μίγμα ψύχεται στους  $5-10^\circ C$  (παγόλουτρο) και στη συνέχεια προστίθεται με συνεχή ανάδευση και σε μικρές ποσότητες μίγμα νιτρώσεως ( $4,5 \text{ ml π. } HNO_3 + 3 \text{ ml π. } H_2SO_4$ ).

Η θερμοκρασία του μίγματος της αντιδράσεως πρέπει να παραμένει κατά το στάδιο της προσθήκης κάτω από τους  $20^{\circ}\text{C}$ . Μετά την προσθήκη του μίγματος νιτρώσεως, το μίγμα της αντιδράσεως παραμένει στη θερμοκρασία δωματίου για 10'-15' και στη συνέχεια μεταγγίζεται σε ποτήρι ζέσεως το οποίο περιέχει 50 ml νερού και 30 g πάγου. Το περιεχόμενο του ποτηριού αναδεύεται με γυάλινη ράβδο για λίγα λεπτά, το δε σχηματιζόμενο ίζημα παραλαμβάνεται με διήθηση υπό κενό και πλένεται επί του ηθμού με νερό μέχρις ότου το διήθημα να μην είναι όξινο (έλεγχος με δειυτη pH).

Το η-νιτροακετανιλίδιο ξηραίνεται κατά το δυνατό πάνω στον ηθμό και κρυσταλλώνεται από αιθανόλη 95%.

Να υπολογισθεί η πρακτική απόδοση σε ξηρό προϊόν και να προσδιορισθεί το Σ.Τ.

Σ.Τ.  $214^{\circ}$  (Βιβλιογ.).



## ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΛΕΠΤΗΣ ΣΤΙΒΑΔΑΣ

### ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΑΜΙΝΟΞΕΩΝ

#### 1. Στρώσιμο πλακών

Στο εμπόριο κυκλοφορούν έτοιμες στρωμένες πλάκες πάνω σε γυαλί ή φύλο αλουμινίου. Γι' αυτούς που θέλουν να στρώσουν τις πλάκες μόνοι του θα πρέπει να γνωρίζουν τα παρακάτω:

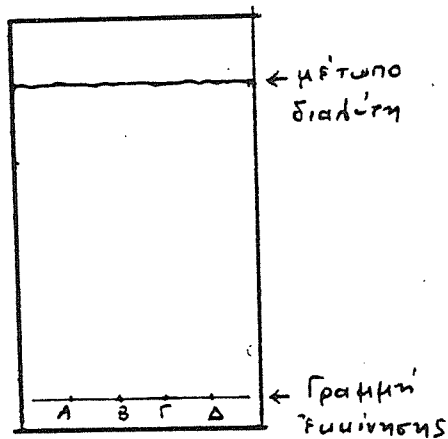
Απαιτούνται πλάκες γυαλιού του ίδιου πάχους διαστάσεων 5cm X 20cm περίπου. Οι πλάκες θα πρέπει να είναι στεγνές και καθαρές πριν χρησιμοποιηθούν. Ακολουθώντας τις οδηγίες των κατασκευαστών έτοιμάζεται ένας πολτός του προσροφητικού υλικού (ανάμιξη 20 μερών βάρους προσροφητικού υλικού με 80 μέρη βάρους νερού περίπου). Ο πολτός μεταφέρεται στις πλάκες και επιστρώνεται με ειδικό μηχάνημα. Οι πλάκες αφήνονται να σκληρύνουν, περίπου 1-2 h (στο προσροφητικό υλικό υπάρχει και μικρή ποσότητα γύψου, 13% περίπου). Κατόπιν μεταφέρονται σε πυριαντήριο και θερμαίνονται στους 110°C για 1-1,5 h (η θερμοκρασία παίζει σπουδαίο ρόλο στη διαχωριστική ικανότητα). Γενικά η θερμοκρασία του φούρνου δεν πρέπει να είναι μικρότερη των 100°C και μεγαλύτερη των 120°C. Μετά την θέρμανση οι πλάκες αφήνονται να ψυχθούν και είναι έτοιμες προς χρήση. Αποθηκεύονται σε ξηραντήρα.

#### 2. Τοποθέτηση δείγματος

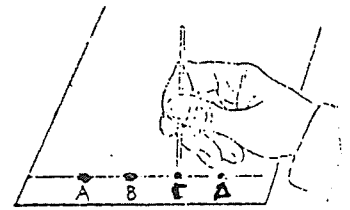
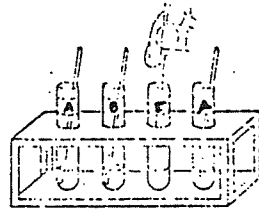
Πριν τοποθετηθούν κηλίδες του προς χρωματογράφηση υλικού στην πλάκα, με μολύβι και χάρακα σχηματίζεται γραμμή παράλληλη προς τη βάση της πλάκας και σε απόσταση ενός εκατοστού περίπου από την βάση της. Κατόπιν σημειώνονται με τελεία οι θέσεις, που θα τοποθετηθούν κηλίδες, οι οποίες θα πρέπει να απέχουν από τα άκρα της πλάκας και μεταξύ τους 1,5-2cm (σχήμα 1α).

Βυθίζεται το άκρο ενός ανοικτού τριχοειδούς σωλήνα στο διάλυμα της προς χρωματογράφηση ουσίας, ώστε να ανυψωθεί υγρό στο τριχοειδές.

Αυτή η άκρη του τριχοειδούς αγγίζεται στην συγκεκριμένη σηματοδοτημένη θέση της πλάκας, έτσι ώστε να σχηματιστεί κηλίδα διαμέτρου 5 mm περίπου (σχήμα 1β).



Σχήμα 1α



Σχήμα 1β. Τοποθέτηση δείγματος

Συνήθως είναι απαραίτητο να τοποθετηθούν περισσότερες από μία κηλίδες της ίδιας ουσίας με σταδιακά αυξανόμενη συγκέντρωση. Αυτό γίνεται με διαδοχική τοποθέτηση κηλίδων στο ίδιο σημείο, με την προϋπόθεση ότι η προηγούμενη έχει ξεραθεί.

### 3. Ανάπτυξη της χρωματογραφίας

Οι πλάκες με τις κηλίδες τοποθετούνται σε ένα δοχείο, που περιέχει το διαλύτη ανάπτυξης (ή στάθμη του διαλύτη θα πρέπει να είναι τέτοια, ώστε να μη διαβρέχονται αμέσως οι κηλίδες). Στο πάνω μέρος του δοχείου τοποθετείται κάλυμμα (αλουμινόχαρτο ή πλαστικό ή γυάλινη πλάκα). Η ατμόσφαιρα μέσα στο ποτήρι πρέπει να είναι κεκορεσμένη από τους ατμούς του διαλύτη ανάπτυξης πριν τοποθετηθεί η πλάκα (σχήμα 2). Όταν ο διαλύτης φθάσει 2 cm κάτω από την κορυφή της πλάκας, η πλάκα απομακρύνεται από το δοχείο ανάπτυξης, σημειώνεται με μολύβι το μέτωπο του διαλύτη και αφήνεται να ξεραθεί.

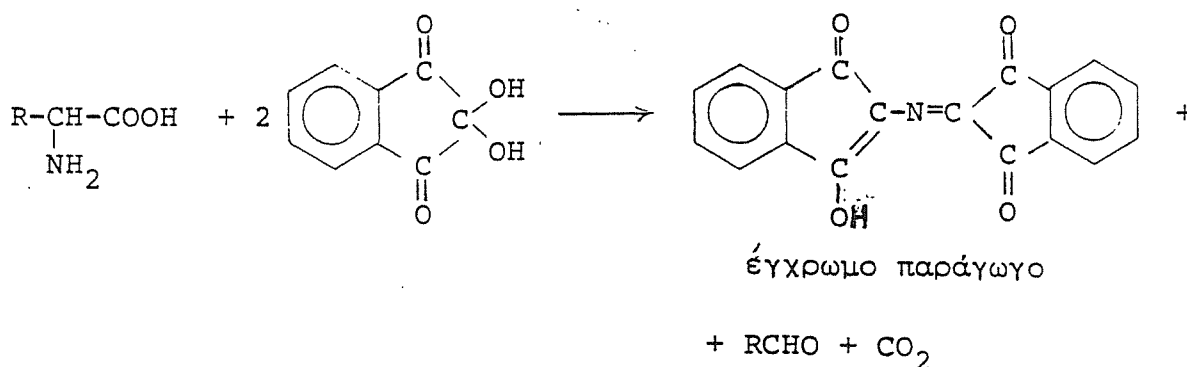
## 4. Ανίχνευση συστατικών (εμφάνιση)

Η εμφάνιση του χρωματογραφήματος μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους:

α). Με υπεριώδη ακτινοβολία, όταν χρησιμοποιούνται ειδικές πλάκες φθορίζουσες στο υπεριώδες φως και η ουσία απορροφά στο UV (η πλάκα φθορίζει στο υπεριώδες φως, ενώ στις θέσεις που υπάρχει ουσία που απορροφά εμφανίζονται σκούρες κηλίδες)..

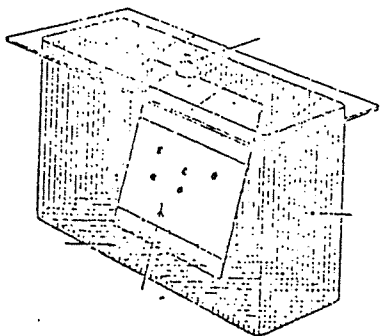
β). Δια ψεκασμού με ειδικά αντιδραστήρια, όταν οι ουσίες που χρωματογραφούνται μπορούν να δώσουν έγχρωμα παράγωγα με τα αντιδραστήρια που ψεκάζονται. Παράδειγμα:

Τα αμινοξέα μπορούν να ανιχνευθούν με νινιδρίνη.



Τα παράγωγα που σχηματίζονται κάθε φορά είναι έγχρωμα (κίτρινα, μπλέ, βιοτελί).

γ). Με ιώδιο. Σε ποτήρι 2 lit τοποθετείται 1 gr περίπου στερεού ιωδίου. Το ποτήρι καλύπτεται με γυάλινη πλάκα ή πλαστικό και αφήνεται για 1/2 h, ώστε να κορεστεί ο χώρος με ατμούς ιωδίου. Κατόπιν τοποθετείται η πλάκα πλαγίως και με κατεύθυνση τέτοια, ώστε η στίβια του προσροφητικού να "βλέπει" προς τον πυθμένα του ποτηριού. Στις θέσεις που υπάρχει οργανική ουσία καθώς και στο μέτωπο του διαλύτη σχηματίζονται κηλίδες καφέ χρώματος. Επειδή το χρώμα εξαφανίζεται σχετικά γρήγορα, η θέση των κηλίδων θα πρέπει να σημειωθεί με μολύβι. Οι τιμές  $R_f$  υπολογίζονται από το κέντρο κάθε κηλίδας.



Σχήμα 2. Θάλαμος χρωματογραφίας

### Εκτέλεση πειράματος

Σε μικρούς δοκιμαστικούς σωλήνες ετοιμάζονται τα δείγματα Α, Β, Γ και Δ με διάλυση 1 mgr αμινοξέος σε 1 ml νερό.

Α = διάλυμα γλυκίνης,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$

Β = διάλυμα φαινυλαλανίνης,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$

Γ = διάλυμα λυσίνης,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$

Δ = μίγμα με δύο αμινοξέα από τα παραπάνω (1mgr + 1mgr σε 1ml  $\text{H}_2\text{O}$ )  
χρησιμοποιούνται πλάκες με *Silica gel* επί φύλλων αλουμινίου.

Στην πλάκα σημειώνονται με μολύβι η γραμμή εκκίνησης και τα σημεία τοποθέτησης των δειγμάτων. Με τριχοειδή σωλήνα γίνεται η τοποθέτηση του δείγματος. Μόλις ξεραθούν οι κηλίδες, η πλάκα τοποθετείται στον θάλαμο ανάπτυξης, όπου υπάρχει σαν υγρό ανάπτυξης μίγμα αιθανόλης-νερού 8:2 (v/v).

Μετά την ανάπτυξη του χρωματογραφήματος, σημειώνεται η θέση του μετώπου του υγρού ανάπτυξης και η πλάκα ξεραίνεται στο πυριαντήριο στους  $100^\circ\text{C}$ . Η εμφάνιση γίνεται πρώτα με UV (σημειώνονται οι κηλίδες) και κατόπιν δια ψεκασμού με αντιδραστήριο νινυδρίνης και τοποθέτησης της πλάκας στο πυριαντήριο στους  $100^\circ\text{C}$  για 5 min (διάλυμα νινυδρίνης 0,3 % κ.ο. σε η-βουτανόλη).

Να προσδιοριστούν τα  $R_f$  των ούσιών.