

1. ΕΚΧΥΛΙΣΗ

Η εκχύλιση είναι μία από τις πιο συνηθισμένες τεχνικές διαχωρισμού και βασίζεται στην ισορροπία κατανομής μιας ουσίας μεταξύ δύο φάσεων, που αναμιγνύονται ελάχιστα μεταξύ τους. Η ευρύτητα στη χρησιμοποίηση αυτής της τεχνικής, οφείλεται στην απλότητα της μεθοδολογίας, την ταχύτητα, την ευελιξία και τη δυνατότητα εφαρμογής της σε δείγματα που περιέχουν, είτε ίχνη, είτε μεγάλες ποσότητες μιας ουσίας. Εκχύλιση είναι η κατανομή μιας ουσίας Α από μία φάση (1) στην οποία είναι διαλυμένη σε μία άλλη υγρή φάση (2). Η αρχή της εκχύλισης στηρίζεται στο ότι μία ουσία, η οποία είναι διαλυτή σε δύο διαλύτες που δεν αναμιγνύονται μεταξύ τους, θα κατανεμηθεί μεταξύ των δύο διαλυτών με σταθερή αναλογία, η οποία καθορίζεται από τον συντελεστή κατανομής K_A . Αυτός εκφράζει τον λόγο της συγκέντρωσης εκχυλιζόμενης ουσίας στον ένα διαλύτη με την συγκέντρωση της ουσίας στον άλλο διαλύτη.

$$K_A = \frac{C_2}{C_1} \quad \text{Νόμος του Nerst}$$

C_1 = συγκέντρωση της ουσίας στο διαλύτη 1 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_2 = συγκέντρωση της ουσίας στο διαλύτη 2 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

K_A = συντελεστής κατανομής της ουσίας Α

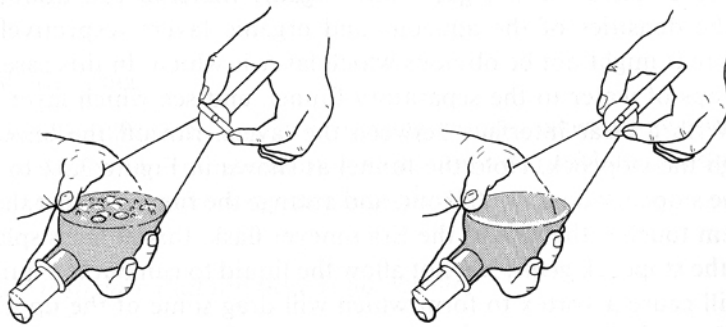
Η εκχύλιση της ένωσης Α από τον διαλύτη 1 είναι τόσο πιο εύκολη, όσο καλύτερα διαλύεται η Α στον διαλύτη 2 και όσο δυσκολότερα διαλύεται αυτή στον διαλύτη 1, δηλ. όσο πιο μεγάλος είναι ο K_A (σε ευνοϊκές περιπτώσεις > 100). Σε συντελεστές κατανομής $K < 100$ δεν είναι δυνατή η απομόνωση της ουσίας Α από τον διαλύτη 1 με μία εκχύλιση, αλλά πρέπει να εκχυλίσουμε με τον διαλύτη 2 περισσότερες φορές.

Η κατανομή μιας ουσίας Α μεταξύ δύο διαλυτών χρησιμοποιείται στην οργανική χημεία για:

- Απομόνωση μιας ένωσης από ένα (συνήθως υδατικό) διάλυμα οργανικών διαλυτών.
- Παρασκευαστικό διαχωρισμό πολλών ουσιών με κατανομή μεταξύ των δύο διαλυτών.
- Καθαρισμό μιας ένωσης: Μία ένωση Α διαλύεται σε έναν διαλύτη 1 και με εκχύλιση με έναν άλλο διαλύτη 2 καθαρίζεται από διάφορες προσμίξεις.

1.1. Υγρή - υγρή Εκχύλιση

Η εκχύλιση γίνεται σε διαχωριστική κοάνη. Προσθέτουμε το διάλυμα της ουσίας και έπειτα ποσότητα του δεύτερου διαλύτη ίση με το 1/3 του όγκου του πρώτου (συνολικά ο όγκος των δύο διαλυμάτων δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 2/3 του όγκου της διαχωριστικής κοάνης). Πωματίζουμε την κοάνη και την απομακρύνουμε από το στήριγμα. Με το ένα χέρι συγκρατούμε σταθερά το πώμα της διαχωριστικής κοάνης, ενώ με το άλλο συγκρατούμε την στρόφιγγα. Αναταράσσουμε ισχυρά την διαχωριστική κοάνη και έπειτα κρατώντας την ανεστραμμένη, ανοίγουμε και ξανακλείνουμε την στρόφιγγα (επειδή είναι πιθανόν να αυξηθεί η πίεση). Αναταράσσουμε το λιγότερο τρεις φορές ακόμα, ακολουθώντας την ίδια διαδικασία και επαναφέρουμε την κοάνη στην κατακόρυφη θέση περιμένοντας 2-3 λεπτά, οπότε και παρατηρείται ο διαχωρισμός των δύο φάσεων. Η επάνω φάση είναι πάντα η ελαφρύτερη.



Ανοίγουμε την στρόφιγγα και απομακρύνουμε την κάτω φάση, αφού προηγουμένως αφαιρέσουμε το πώμα της κοάνης. Τα εκχυλίσματα συλλέγονται και ξηραίνονται. Η καθαρή ουσία απομονώνεται, αφού προηγουμένως αποστάξουμε τον διαλύτη.

Σημαντικός παράγοντας στην τεχνική αυτή είναι οι διαλύτες που θα χρησιμοποιηθούν. Μερικές φορές είναι δυνατή η επιλογή και των δύο διαλυτών, συνήθως όμως το δείγμα είναι υδατικό διάλυμα και αποτελεί την εκχυλιζόμενη φάση. Αποφασιστικός παράγοντας για την πληρότητα και την εκλεκτικότητα της εκχύλισης, είναι η επιλογή του κατάλληλου εκχυλιστικού μέσου, ώστε ο μεν συντελεστής κατανομής της εκχυλιζόμενης ουσίας να είναι μεγάλος, ενώ οι συντελεστές κατανομής των ουσιών που συνυπάρχουν, να είναι μικροί. Με τις συνθήκες αυτές, ο διαχωρισμός πετυχαίνεται με μικρό αριθμό (3-5) διαδοχικών εκχυλίσεων.

- i. Η επιλογή του καταλληλότερου διαλύτη, ως εκχυλιστικού μέσου, γίνεται με βάση τα εξής κριτήρια:
- ii. Το εκχυλιστικό μέσο δεν πρέπει να αντιδρά με την εκχυλιζόμενη ουσία
- iii. Μετά την έντονη ανακίνηση του διαλύτη με το υδατικό διάλυμα, οι δύο στιβάδες πρέπει να διαχωρίζονται γρήγορα. Για τον σκοπό αυτό, η πυκνότητα d του διαλύτη πρέπει να είναι σημαντικά μεγαλύτερη ή σημαντικά μικρότερη από την πυκνότητα του νερού.
- iv. Η ουσία που εκχυλίζεται πρέπει να ανακτάται εύκολα από το εκχυλιστικό μέσο, με βρασμό του ή με επανεκχύλιση με νερό.
- v. Η αμοιβαία διαλυτότητα των δύο υγρών πρέπει να είναι αμελητέα
- vi. Οι δύο φάσεις πρέπει να μην εμφανίζουν τάση σχηματισμού γαλα-κτώματος
- vii. Η διαλυτότητα της εκχυλιζόμενης ουσίας στο εκχυλιστικό μέσο, πρέπει να είναι όσο το δυνατό μεγαλύτερη, ενώ η διαλυτότητα των ανεπιθύμητων ουσιών, που συνυπάρχουν, πρέπει να είναι όσο το δυνατό μικρότερη.

1.2. Εξάτμιση διαλύτη σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator)

Η εξάτμιση του διαλύτη σε περιστροφικό εξατμιστήρα, αποτελεί τη βασικότερη μέθοδο απόσταξης υπό μειωμένη πίεση στο εργαστήριο. Το σημείο ζέσεως των ουσιών εξαρτάται από την εξωτερική πίεση, όπως περιγράφεται μαθηματικά από την εξίσωση Clausius - Clapeyron:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Όπου P = Τάση ατμών της ένωσης

ΔH = Μοριακή ενθαλπία εξαέρωσης

T = Απόλυτη θερμοκρασία

R = Σταθερά των αερίων

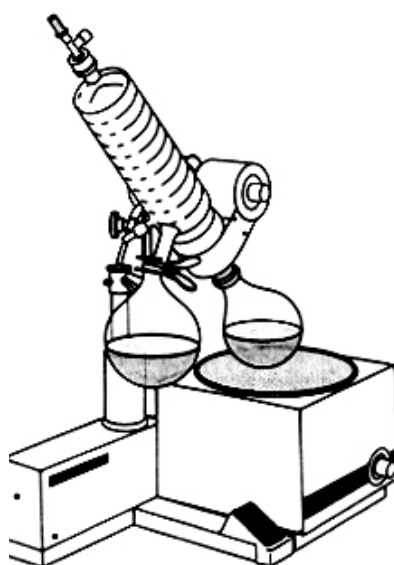
Σύμφωνα λοιπόν με την παραπάνω εξίσωση το Σ.Ζ. των ουσιών ελαττώνεται με μείωση της πίεσης. Για τον λόγο αυτό, η εξάτμιση των διαλυτών συνήθως γίνεται υπό κενό.

Ο περιστροφικός εξατμιστήρας είναι μία συσκευή, η οποία έχει σχεδιασθεί για τη γρήγορη απομάκρυνση μεγάλης ποσότητας πτητικών διαλυτών από διαλύματα σε μειωμένη πίεση. Η περιστροφική εξάτμιση βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στην απομάκρυνση διαλυτών κατά την συμπύκνωση κλασμάτων που προέρχονται από

εκχύλιση ή χρωματογραφία στήλης με σκοπό την απομόνωση και τον καθαρισμό ουσιών. Αυτό που κάνει την περιστροφική εξάτμιση να ξεχωρίζει από τις άλλες μεθόδους απόσταξης υπό μειωμένη πίεση, είναι το γεγονός ότι η αποστακτική φιάλη περιστρέφεται κατά τη διάρκεια της απόσταξης. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου οφείλονται στην περιστροφή της φιάλης, όπου από τη μία πλευρά το διάλυμα θερμαίνεται σε μεγάλη επιφάνεια καθιστώντας την απόσταξη γρήγορη και από την άλλη αποφεύγονται οι εκτινάξεις κατά την συμπύκνωση διαλυμάτων στερεών ουσιών, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα τον περιορισμό του κινδύνου ατυχήματος. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται, ένας βασικός τύπος συσκευής περιστροφικού εξατμιστήρα.

Λόγω του ότι η εξάτμιση στον περιστροφικό εξατμιστήρα γίνεται υπό κενό, ακολουθείται μία συγκεκριμένη διαδικασία ώστε να αποφευχθούν ατυχήματα. Η διαδικασία είναι η εξής:

- i. Ανοίγουμε τη ψύξη
- ii. Συνδέεται η φιάλη και αρχίζει η περιστροφή
- iii. Εφαρμόζεται κενό
- iv. Θέρμανση της φιάλης
- v. Μετά το τέλος της εξάτμισης σταματά η θέρμανση και η φιάλη αφήνεται να ψυχθεί
- vi. Διακόπτεται το κενό
- vii. Διακόπτεται η περιστροφή
- viii. Κλείσιμο της βρύσης όπου είναι συνδεδεμένος ο ψυκτήρας



2. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΟΥΣΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΥΓΡΟΥ-ΥΓΡΟΥ

2.1. Εισαγωγή

Στις οργανικές αντιδράσεις συνήθως δε σχηματίζεται ένα προϊόν, αλλά μίγματα διάφορων προϊόντων. Για την απομόνωση του επιθυμητού προϊόντος, πρέπει αυτό να διαχωριστεί από τα παραπροϊόντα. Μία από τις συνήθεις μεθόδους διαχωρισμού είναι η εκχύλιση. Στο πείραμα που θα λάβει χώρα, θα γίνει ο διαχωρισμός ενός μίγματος που περιέχει ένα οργανικό οξύ, μία οργανική βάση και μία ουδέτερη ένωση.

Σύμφωνα με το νόμο κατανομής του Nernst κάθε ουσία εμφανίζει μία χαρακτηριστική κατανομή μεταξύ των δύο φάσεων και επομένως ουσίες με διαφορετικό συντελεστή κατανομής στους δύο διαλύτες είναι δυνατόν να διαχωριστούν μεταξύ τους. Στην περίπτωση του μίγματος οξέος / βάσης / ουδέτερης ένωσης, η ισορροπία κατανομής μπορεί να επηρεαστεί με μία αντίδραση οξέος - βάσης, έτσι ώστε ο διαχωρισμός να γίνεται εύκολα. Αν η κατανομή γίνει μεταξύ διαλύματος 2N HCl / CH₂Cl₂ και όχι H₂O / CH₂Cl₂, τότε η βάση θα πρωτονιωθεί με το ισχυρό οξύ και θα μετατραπεί σε άλας. Επειδή η διαλυτότητα των αλάτων στο νερό είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ό τι στο CH₂Cl₂ τότε η βάση, στην πρωτονιωμένη της μορφή, θα βρίσκεται εξ ολοκλήρου στην υδατική φάση από την οποία μπορεί εύκολα να διαχωριστεί. Ανάλογα μπορεί να διαχωριστεί ένα οργανικό οξύ από μια ουδέτερη ουσία, αν η κατανομή γίνει με 2N NaOH / CH₂Cl₂.

2.2. Εκτέλεση πειράματος

Δίνεται ένα μίγμα τριών ενώσεων βάρους 3g (1g έκαστη ουσία), το οποίο περιέχει ένα οργανικό οξύ, μία οργανική βάση και μία ουδέτερη ένωση με αναλογία 1:1:1, και το οποίο πρέπει να διαχωριστεί στα συστατικά του, σύμφωνα με το σχεδιάγραμμα της προηγούμενης σελίδας. Μετά το τέλος της εκχύλισης, αφού απομονωθούν οι ουσίες και ξηρανθούν, γίνεται ζύγιση και υπολογίζεται το επί της εκατό ποσοστό που απομονώθηκε.

ΜΙΓΜΑ

+25ml CH₂Cl₂

ΕΚΧΥΛΙΣΗ με 20ml 2N HCl

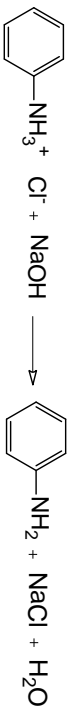


ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ (πρώτω)

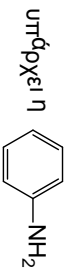
υπόρχει η ΒΑΣΗ

+ 40ml 2N NaOH

ΕΚΧΥΛΙΣΗ 2 φορές με 20ml CH₂Cl₂



ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΦΑΣΗ (κώτω)



Ξήρανση με Na₂SO₄, Διήθηση,
Απομάκρυνση του Διαλύτη,
Ζύγιση, % Απόδοση σε ανιλίνη

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΦΑΣΗ (κώτω)

υπόρχει ΟΞΥ & ΟΥΔΕΤΕΡΟ

ΕΚΧΥΛΙΣΗ 2 φορές με 10ml 2N NaOH



ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ (πρώτω)

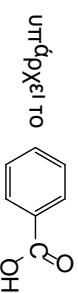


ΠΡΟΣΘΗΚΗ 30ml 2N HCl



ΕΚΧΥΛΙΣΗ 2 φορές με 10ml CH₂Cl₂

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΦΑΣΗ (κώτω)



Ξήρανση με Na₂SO₄, Διήθηση,
Απομάκρυνση του Διαλύτη,
Ζύγιση, % Απόδοση σε Βενζοϊκό οξύ