

Szerves kémiai laboratóriumi alapismeretek és szerves kémiai preparátumok

(kivonat)

II. éves gyógyszerészhallgatók részére

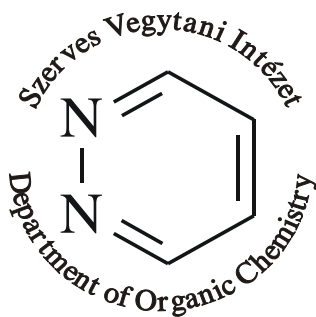
Összeállították:

A Szerves Vegytani Intézet Oktatói
Dr. Mátyus Péter irányításával

Dr. Beke Gyula	Dr. Schwartz Angéla
Dr. Károlyházy László	Dr. Szabó Józsefné
Dr. Kocsis Ákos	Dr. Szabó László
Dr. Krajsovsky Gábor	Dr. Tétényi Péter
Dr. Nagy Tamás	

Lektorálta:

Dr. Szász György



2012

ISBN 963 9129 56 9

Felelős kiadó:
Semmelweis Egyetem
Gyógyszerésztudományi Kar
Szerves Vegytani Intézet
Dr. Mátyus Péter

Tartalomjegyzék

<i>I. Laboratóriumi munka- és tűzvédelmi alapismeretek</i>	4
A laboratóriumi munka általános rendszabályai	4
Balesettel kapcsolatos tudnivalók	4
Hulladék anyagok kezelése	5
Jegyzőkönyvvezetés	5
<i>II. Laboratóriumi eszközök és alapműveletek leírása</i>	5
Üvegeszközök	5
Vákuumban végzett műveletek	5
Szűrés	6
Reakciók kivitelezése	6
Készülékek összeszerelése	6
Keverés	7
Melegítés	7
Hűtés	7
Reakcióelegyek feldolgozása (termék elkülönítése, tisztítása)	8
Folyadék-folyadék extrakció/mosás (kirázás)	8
Desztilláció	8
Desztilláció kivitelezése	9
Kristályosítás, átkristályosítás	10
Szárítás	11
Kromatográfia	11
Reakciótermékek jellemzése és azonosítása	12
Olvadáspont meghatározása	12
<i>III. Függelék</i>	15
Gyakrabban alkalmazott oldószerek tisztítása	15
Oldószerek peroxidmentesítése	21
Fontosabb mértékegységek és átváltásuk:	23
SI-előtétszavak (prefixumok):	23
Néhány fizikai állandó:	23
A görög betűk:	23

I. Laboratóriumi munka- és tűzvédelmi alapismeretek

A laboratóriumi munka általános rendszabályai

1. A gyakorlatra való felkészülés: ehhez szükséges az aktuális elméleti anyag tudása, a kísérleti feladat minden lépésének megértése, továbbá a feladattal kapcsolatos baleset-, tűz- és munkavédelmi ismeretek elsajátítása, valamint a jegyzőkönyv előkészítése.
2. A laboratóriumba belépni és ott munkát végezni csak a gyakorlatvezető engedélyével lehet.
3. Ismerni kell a védőeszközök és tűzvédelmi, valamint az elsősegélynyújtáshoz szükséges eszközök helyét és használatát.
4. A laboratóriumi munkavégzés során védőszemüveg és védőkesztyű viselése kötelező. Az egyes laboratóriumi műveletekhez előírt egyéni védőeszközök viselése is kötelező.
5. Tilos minden olyan tevékenység, mely zavarja a biztonságos munkavégzést!
6. Mindenfajta balesetet, törést, környezeti károsodást és bármilyen rendellenességet azonnal jelenteni kell a gyakorlatvezetőnek. A károk elhárításában és a sérülések ellátásában az oktatók útmutatása alapján kell résztvenni!
7. A laboratóriumi munkavégzés legyen körültekintő és tiszta. A munkaasztalról - megtisztítás után - helyére kell tenni a feleslegessé vált eszközöket.
8. Engedély nélkül kísérlet nem végezhető! Tilos bármilyen vegyszert a laboratóriumból kivinni!
9. A munkavégzéshez szükséges tárgyakon kívül más nem vihető be a laboratóriumba!
10. A laboratóriumban étkezni és dohányozni tilos!
11. A laboratóriumban vászon munkaköpeny, pamut ruházat és védőszemüveg viselése kötelező. A hosszabb hajat össze kell fogni.
12. A műveletek során szennyeződött (pl. vegyszerrel, vízzel, olajjal) laborasztal, fülke, padló tisztítását azonnal meg kell kezdeni!
13. A korábbiakban még nem alkalmazott készüléket, berendezést összeszerelés után, még a munkafolyamat megkezdése előtt ellenőriztetni kell a gyakorlatvezetővel!
14. A gáz-, víz- és vákuumcsapok, valamint az elektromos berendezések működtetése és zárása fokozott figyelmet igényel. A laboratóriumból való távozás előtt ellenőrizni kell a csapok elzárását és az elektromos készülékek áramtalanítását.

Balesettel kapcsolatos tudnivalók

A balesetet azonnal jelentsük a gyakorlatvezetőnek!

Vegyszer kerül a szembe. Azonnal mossuk ki a szemet bő vízzel! Rendelkezésre áll szemmosó flakon fiziológiás sóoldattal. A vizes öblítés után bázikus anyagot 1%-os bórsav-oldattal, savat 5%-os nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal kell semlegesíteni (szemmosó pohár alkalmazásával). Végül fedjük be a szemet kötéssel.

Vegyszer kerül a bőrre. Minél gyorsabban töröljük le száraz ruhával, majd mossuk le bő vízzel. A szennyeződött ruházatot távolítsuk el. Bázikus anyagok 1%-os bórsav oldattal, savas jellegű vegyületek telített nátrium-hidrogén-karbonát oldattal való mosással semlegesítendőek. Ha a bőr nem sérült, szappanos vízzel mossuk le.

A ruházat meggyulladás. A meggyulladt ruházat tűzoltópokrócba csavarással vagy a fali zuhany segítségével oltandó el.

Égési sérülések. Égés esetén, a megégett felületre, ha a bőrfelszín megmaradt, folyassunk néhány percig hideg vizet, majd fedjük le steril gézzel.

Vágott sebek. Kisebb vágott seb esetében a sebet néhány másodpercig kivéreztetjük, majd hideg vízzel mossuk, a látható idegen testeket (pl. üvegszilánk) eltávolítjuk, és a sebet bekötözzük.

Vegyszerek lenyelése. Ilyen esetben azonnal orvosi segítséget kell kérni. Ha az áldozat eszméleténél van, meg kell próbálni megtudni, hogy mit nyelt le; általában a sérülttel nagy mennyiségű vizet kell itatni az orvosi beavatkozásig.

Hulladék anyagok kezelése

A hulladékok tárolására a laboratóriumban különféle gyűjtőedények vannak kihelyezve, például:

- vegyszerrel nem szennyezett papírt, parafa dugót, vattát dobjuk a szemetesbe (nem a lefolyóba!),
- a különféle reakcióelegyek hulladékainak gyűjtésére külön gyűjtő edények állnak rendelkezésre,
- a legfontosabb általános gyűjtőedények: nem halogénezett, illetve halogénezett szerves vegyszerek gyűjtőedényei; egyéb esetben a gyakorlatvezető útmutatása szerint kell eljárni,
- erős szerves savakat és bázisokat, oxidáló- és redukálószerket öntsük a gyűjtésükre szolgáló edényekbe.

Jegyzőkönyvvezetés

Alapelv: a jegyzőkönyv alapján meg kell tudni ismételni a végzett kísérletet!

A laboratóriumi jegyzőkönyvnek a következő adatokat kell tartalmaznia:

a munka végzésének dátumát, a gyakorlat címét, a reakcióegyenletet, a bemért anyagok fizikai adatait, mólmennyiségét, kezelésükre vonatkozó munkavédelmi előírásokat és megjegyzéseket, a kísérlet menetének rövid összefoglalását, a készülék rajzát, baleset-, tűz- és munkavédelmi megjegyzéseket, kritikus lépéseket, megfigyeléseket, tapasztalatokat (pl. színváltozás, melegedés) részletesen, a termék jellemzését: tömeg, hozam (%), megjelenés (halmazállapot, szín, szag), olvadáspont/forráspont, esetleg kromatográfiás viselkedés és törésmutató, spektroszkópiai adatok.

II. Laboratóriumi eszközök és alpműveletek leírása

Üvegeszközök

A csiszolatokat mindig tartsuk tisztán a minél jobb zárás érdekében, illetőleg a beszorulás elkerülése végett. Amennyiben egy üvegeszköz csiszolata megszorult, oldószerek (metanol, aceton, butanol) alkalmazásával, vagy meleg vízzel próbáljuk meg kilazítani az összetapadt darabokat. Törés okozta sérülés elkerülése érdekében csavarjuk rongyba az eszközt. Sikertelenség esetén forduljunk segítségért a gyakorlatvezetőhöz. Sérült, repedt üvegeszközt semmilyen munkához ne használjunk! Üvegeszközök törését azonnal jelezzük a gyakorlatvezetőnek!

A használt üvegeszközöket mossuk el a gyakorlat végén, hogy tiszta és száraz eszközökkel lehessen kezdeni a munkát a következő gyakorlaton. Az üveg felületéről a legtöbb anyag mosószeres súrolással eltávolítható. Mosogatás előtt a csapzsírt száraz, majd acetonnal megnedvesített papírvattával távolítsuk el. Ha a szennyeződést nem sikerül eltávolítani, tanácsért forduljunk a gyakorlatvezetőhöz. Amennyiben közvetlenül a felhasználás előtt mossuk el az üvegeszközt, gyors száradást lehet elérni kis mennyiségű acetonnal történő átöblítéssel. Alapos lecsorgatás után ilyenkor hajszárítóval, vagy kb. 100°C-os szárítószekrényben szárítsuk meg az üvegeszközt.

Vákuumban végzett műveletek

A preparatív munka során egyes műveleteket (pl. vákuumdesztilláció, szűrés) vákuumban végzünk; a csökkentett nyomást a következőképpen állíthatjuk elő:

Vízszugárszivattyú. Az elérhető legalacsonyabb nyomás 10-20 Hgmm. Alkalmazása esetén a készülék elé szereljük biztosítópalackot, hogy esetleges vízvisszaszívás esetén megakadályozzuk víznek a készülékbe való bejutását. A vákuumot a levegőztető csap kinyitásával szüntetjük meg, és csak ezután zárjuk el a vízcsapot.

Rotációs szivattyú. Nagyságrendekkel nagyobb vákuum érhető el, mint vízszugárszivattyúval. Az elérhető nyomás függ a zárófolyadék (olaj) minőségétől. A rendszerbe iktassunk be kifagyasztó csapdát (szárazjég - aceton eleggyel -78°C érhető el) és szárító tornyot (szilárd kálium-hidroxid). Ezek egyrészt védenek a zárófolyadék tenzióját növelő illékony anyagoktól, másrészt megakadályozzák mérgező és maró anyagoknak a motorba és a légtérbe jutását.

A csökkentett nyomást a rendszerbe bekötött higany-manométerrel mérjük meg. Mérés után a manométer csapját még a levegőztetés előtt zárjuk el, különben a higany széttörheti a készüléket!

Szűrés

Gravitációs szűrés (derítési csontszén, szilárd szárítószer, mechanikai szennyezések eltávolítására). A redős szűrőpapír nagy felületet, tehát gyorsabb szűrést biztosít. Kónikusan hajtogatott, sima szűrőpapírt használunk, ha a kiszűrt anyagra szükség lehet, mert erről az anyag könnyen lekaparható. A szűrésre felkészülve állványhoz rögzített szűrőkarikába helyezük a tölcsért és aláteszünk egy tiszta Erlenmeyer-lombikot. A tölcsérbe helyezett szűrőpapírt az oldat szűrése előtt benedvesítjük. Ha forró oldatot szűrünk, a papír széle legyen kissé lejjebb, mint a tölcsér pereme, és használjunk rövid szárú tölcsért. Amennyiben finom csapadék szűrésekor kisebb részecskék átjutnak a szűrletbe, a szűrletet öntsük újra a szűrőre.

Csökkentett nyomással történő szűrés (csapadék elválasztása anyalúgtól) esetén a szűrőfelület szűrőpapír, a szűrő Büchner-tölcsér, szűrőedényként pedig szívópalackot használunk. A szűrésre felkészülve állványhoz rögzítjük a tiszta szívópalackot, amely biztosítópalackhoz csatlakozik. A szűrőpapír korong olyan nagy legyen, hogy a Büchner-tölcsér perforált lapját teljesen elfedje, de ne hajoljon fel a függőleges fal mellett. Az oldat szűrőre öntése előtt az alkalmazott oldószerrel nedvesítsük meg a papírt, amely enyhe szívatásra a szűrő felületéhez tapad. A kiszűrt anyagot lapított végű üvegbottal nyomkodjuk ki, majd enyhén megszívatjuk, majd amikor a csapadék csaknem száraz, a vákuum megszüntetése után hideg oldószerrel alaposan átdörzsöljük, és csak ezután szívatjuk szárazra. Forró oldatot, csontszén-tartalmazó folyadékot, valamint alacsony forráspontú (<100°C) oldószert vagy anyagot vákuumban csak oktatói felügyelettel szűrünk!

Reakciók kivitelezése

Első lépésként szereljük össze a megfelelő méretű készüléket. A működőképesség és baleset megelőzés szempontjából átvizsgált készülékben ezután az előírtak szerint elvégezzük a reakciót. Reakciót, működő készüléket soha ne hagyjunk őrizetlenül! A szükséges adatokat és megfigyeléseket rögzítjük a jegyzőkönyvben. A reakció lefutását például vékonyréteg-kromatográfiás módszerrel követjük. Mikor megbizonyosodtunk a reakció befejeződéséről, kezdjük meg a reakcióelegy feldolgozását.

Készülékek összeszerelése

A készülékek összeszerelésénél alkalmazandó általános szabályok: zárt rendszerben ne dolgozzunk! A készüléket feszülésmentesen szereljük össze! Csak annyi fogót használjunk a készülék rögzítéséhez, amennyi feltétlenül szükséges! Csak ép fogófelületű fogót használjunk. A pofákat összeszorító csavar nézzen jobb felé, a dió fogószárat rögzítő része az állványtól bal felé, felfelé nyitva álljon. A készülék súlypontja mindig az állvány *lapja* felett legyen (tehát mindig a lap fölé, azzal azonos oldalra szereljük). A fűtő-, ill. hűtőfürdőket úgy helyezük a készülék megfelelő része alá, hogy cserélhetőek legyenek. A készülékeket olyan magasságba szereljük, hogy bármelyik részükhöz kényelmesen hozzáférjünk, ill. a hőmérőt le tudjuk olvasni.

A lombikméret megválasztása (maximális reakcióterefogat!): a) anyag a lombik 2/3-át töltse ki atmoszférikus nyomáson végzett munkánál, b) 1/2-ét vákuumban végzett műveletnél.

A műveletek megkezdése előtt ellenőrizzük a készüléket a következő szempontok szerint:

1. nem zárt-e a rendszer, nem tömődött-e el a kalcium-kloriddal vagy kálium-hidroxiddal töltött szárítócső,
2. a keverő akadálytalanul működik-e,
3. a csiszolatok és egyéb csatlakozások jól zárnak-e, nem feszül-e a készülék valahol,
4. a csapok nincsenek-e eltömődve, nem eresztenek-e,
5. ha szükséges, áramlik-e a hűtővíz?

Keverés

Keverés mágneses keverővel. Mágneses keverőmotorból (általában vele egybeépített fűtőlappból) és a lombikba helyezett mágneses keverőbotból áll. A lombikot állványhoz rögzítve központosítva szereljük a keverő fölé, különben az elszabaduló keverőbot kiütheti a lombik falát. Ügyeljünk arra, hogy a keverőbotot a reakciótermék feldolgozásakor távolítsuk el a reakcióelegyből, ill. a termékből, és ne hogy elővigyázatlanul a lefolyóba öntsük.

Keverés KPG (kerngezogene Praezisions-Glasgeraete) keverővel. Nagy ellenállású, viszkozus oldatok keverésére alkalmazzuk. Keverőmotorból és csiszolatos keverőpálcából áll. Használat előtt minden alkalommal kenjük meg a keverőpálcát (néhány csepp paraffinolaj, glicerin), mert hajlamos a megszorulásra.

Melegítés

A szerves oldószerek és folyadékok legtöbbször gyúlékony, illetve levegővel robbanó keveréket képezhet!

Melegítés gázlánggal. Bunsen-égőt általában melegítőfűrdők hevítésére, nem tűzveszélyes, magas forráspontú anyagok forralására és desztillációjára használunk. Az üvegberendezéseket mindig valamilyen fűtőközeg (fűrdő) vagy kerámiaháló (azbesztlap használata tilos!) közbeiktatásával hevítjük. Gázlánggal nem melegítünk szerves oldószert tartalmazó nyitott edényt, főzőpoharat, lombikot és tűzveszélyes oldószert, reakcióelegyet sem! Ma már egyre kevésbé alkalmazzuk.

Fűrdők. Használatuk lehetséges gázlánggal vasháromlábban, vagy mágneses keverő fűtőlapján melegítve. Tilos gyúlékony anyagot tartalmazó lombik melegítőfűrdőjét gázlánggal melegíteni - helyette elektromos fűtés vagy más módszer alkalmazandó! A lombik bemelegítésekor a lombikban lévő anyag és a fűtőközeg szintje közel azonos magasságban legyen (különösen szuszpenziók esetében!). A fűrdő hőmérsékletét mérni kell; általában 10-20°C különbség van a fűrdő és reakcióelegy hőmérséklete között. Vízfűrdő alkalmazása esetén pótolni kell az elpárolgott vizet. Vízre érzékeny reakcióelegyek, oldatok melegítése esetében vízfűrdő alkalmazása kerülendő! (A pára légtérbe való jutásának megszüntetésére a vízfűrdő felületére szórjunk szilárd paraffint.)

Vigyázat! Ha olajfűrdő alkalmazásakor víz kerül a fűrdőbe, azonnal szakítsuk meg a melegítést és cseréljük ki a fűrdőt; a vizet a fűrdőből fürkében lassú melegítéssel távolítjuk el!

Forralás. Visszafolyatással végzett forralás (idegen szóval refluxálás) a rendszer forrásponton való melegítése, ilyenkor a forrás miatt intenzív a keveredés. A lég- vagy vízhűtőben (130-140°C-nál magasabb forráspontú oldószert esetében léghűtőt használunk) kondenzálódó oldószert visszacsöpög a lombikba. A melegítést úgy szabályozzuk, hogy a visszacsöpögés sebessége kb. 1 csepp/sec legyen. A hűtőben a gőz kondenzációjának helyét jelző visszafolyási gyűrű legfeljebb a hűtő egyharmadáig emelkedhet fel. A reakcióelegy túlhevülésének elkerülésére kevertessük a reakcióelegyet, vagy még a forralás megkezdése előtt adjunk az oldathoz forrást elősegítő forrkövet (horzsakövet).

Hűtés

Gőzök kondenzáltatására különböző típusú hűtőket alkalmazunk (Liebig-hűtő, golyóshűtő, spirálhűtő, Dimroth-hűtő). A spirálhűtőt visszafolyó üzemmódban nem, hanem csak leszálló hűtőként, függőleges helyzetben szabad alkalmazni, különben a lefolyó kondenzátum elzárhatja a hűtőspirált és így zárt rendszer keletkezik. Leggyakoribb a léghűtés (hűtővíz nélküli hűtő), és az álló, ill. áramló víz-hűtés. Reakcióelegyek, oldatok hűtését a következő hűtőközegek fűrdőként való alkalmazásával végezzük: a) csapvíz, jeges víz (0°C), b) só-jég keverék (0- [-20]°C), c) szárazjég-szerves oldószert (leggyakrabban acetont) keverék ([-20]- [-78]°C). A szárazjeget száraz kesztyűvel, vagy csipesszel fogjuk csak meg, mert súlyos fagyási sérüléseket okozhat (védőszemüveg)! Az oldószert óvatosan adagoljuk, mert a nagy mennyiségben fejlődő széndioxid az oldószert kifröccsenti (védőszemüveg). A hűtőkeverékkel elérhető hőmérséklet a keverék összetételének a függvénye! A hűtött reakcióelegyeket belsőleg mindig keverjük! A hűtőközeggel töltött edénybe merítjük a lombikot,

vagy vízűtés esetén a vizet folyamatosan ráfolyatjuk a (pl. desztillációs szedő) lombikra, ilyenkor a lombik alá egy tölcserű helyezünk, melynek szárához kapcsolt gumicső a lefolyóba vezet el a vizet.

Reakcióelegyek feldolgozása (termék elkülönítése, tisztítása)

A reakció elvégzése után kapott elegy rendszerint több komponensből áll (termék, oldószer, reagens felesleg, el nem reagált kiindulási anyag, szerves és szervetlen melléktermékek). A feldolgozás műveleteit körültekintően, pontosan végezzük el, hogy a terméket a lehetséges legnagyobb hozammal nyerjük ki. Vegyük figyelembe a kinyerendő anyag illékonyágát, polaritását, sav-bázis sajátágait, stabilitását hővel, a levegő oxigénjével, fénnel szemben. Mindig érvényes szabály, hogy a feldolgozás során visszamaradt bármely anyagot, oldatot *nem szabad mindaddig eldobni*, amíg a terméket a várt hozamban nem izoláltuk és azonosítottuk.

Folyadék-folyadék extrakció/mosás (kirázás)

Extrakció során két, egymással nem elegyedő folyadékfázis egyikében oldott anyagot juttatjuk át a másikba, az esetlegesen jelenlévő többi anyag átvitele nélkül. A két fázist - általában víz és valamilyen szerves oldószer - választótölcserűben rázzuk össze és választjuk szét.

Az extrakcióra felkészülve a rázótölcserű állványhoz rögzített szűrőkarikába helyezük, alá tiszta Erlenmeyer-lombikot teszünk. Ellenőrizzük a csap és a felső csiszolat tökéletes zárását. A rázótölcserű legyen térfogatának háromnegyedénél jobban megtöltve. Ügyeljünk, hogy a tölcserűben ne lépjen fel túlnyomás, ezért különösen az első rázó mozdulatok után, de később is levegőztetni kell a tölcserűt a csapján keresztül, felfelé irányuló kifolyónyílással! Vigyázzunk, hogy a csőr ne irányuljon senki felé! A rázótölcserűt úgy fogjuk, hogy biztosítsuk a csaptestet és a felső csiszolatot kicsúszás ellen. A fázisok keveredését erőteljes rázással érijük el. Alkalmanként egy-két perces rázás elegendő lehet a két fázis közötti egyensúly beállítására. Előfordulhat, hogy összerázás során emulzió képződik, amely igen nehezen válik szét két fázisra. Az emulzió megtörésére próbálkozhatunk a következőképpen: a) a tölcserű hossz tengelye mentén megpörgetjük, b) az emulzió-folyadék határfelületre néhány csepp alkoholt juttatunk pipettával, c) elektrolitként konyhasó-oldatot adunk hozzá, d) az extraháló oldószer hozzáadásával, e) szűréssel. Az extrakció hatásfokát vízben jól oldódó anyagok esetében növelhetjük kisózással, mivel a szerves anyagok vízben való oldhatóságát sók jelenlétében nagymértékben lecsökken. Az összerázás után a tölcserűt a szűrőkarikába helyezük, és dugóját kivéve megvárjuk, míg a fázisok teljesen elválnak. Az alsó fázist ezután a csapon keresztül engedjük le, a felső fázist pedig a felső nyíláson öntjük ki. Amíg nem győződünk meg, hogy melyik fázisban található az anyag, *őrizzük meg mindkét fázist*. Az izolálás hatékonyságát növeli az oldószer kisebb, azonos térfogatú részleteivel végzett többszörös kirázás. Az egyesített szerves fázisokat redős szűrőn átszűrjük, majd szárítószereken szárítjuk.

Desztilláció

A desztilláció különösen veszélyes laboratóriumi művelet! Működő készüléket tilos őrizetlenül hagyni!

A desztilláció - folyékony anyagok esetében - a szerves preparatív munkában alkalmazott egyik legfontosabb elválasztási módszer. Ennek során a folyadékot melegítéssel forrásba hozzuk, majd a gőzöket elvezetve hűtéssel kondenzáljuk. Fajtái:

A) *Egyszerű desztilláció* (légköri nyomáson, 150°C alatt forró folyadékok). Alkalmazás: bepárlás (oldószer lepárlása az anyagról), vagy az anyag desztillációjakor a nem illékony szennyeződések, ill. a legalább 25°C különbséggel forró folyadékok visszamaradnak. Az egyenletes forrás biztosítására forrkövet (horzsakövet) használunk.

B) *Vákuumdesztilláció* (hőre érzékeny és/vagy 150°C felett forró folyadékok), alkalmazás: mint A); elválasztás hatásfoka a nyomás csökkenésével romlik. Túlhevülés, illetve az ezt jelző lökdösés csökkentésére mágneses keverést, vagy kapillárison keresztüli levegőztetést vagy gázbevezetést, vagy speci-

ális forrkövet használunk. Hangsúlyozottan érvényes, hogy csak ép (repedésmentes) edényzet, szedőként pedig gömblombik használható.

C) *Frakcionált desztilláció, rektifikálás* (általában akkor alkalmazzuk, ha az elválasztandó folyadékok forráspontjai közötti különbség kisebb, mint 25°C, ilyenkor rendszerint töltettel ellátott kolonnát használunk). Kolonna típusok: Vigreux-kolonna, töltött kolonna, ennek típusától és méretétől függ az elválasztás hatékonysága.

D) *Vízgőzdesztilláció*. Olyan anyagok tisztítására vagy elválasztására használható, melyek: a) vízzel nem elegyednek, b) 100°C körül 5-10 Hgmm-t elérő gőznyomásúak (illékonyaság), c) vízzel nem reagálnak. A víz és az elválasztandó komponens elegye 100°C alatt forr.

Desztilláció kivitelezése

Desztilláció normális (környezeti) - és csökkentett nyomáson [A), B), C)].

Összeállítjuk a berendezést - vákuumdesztillációkor ne felejtsünk el a készülék és a vákuumforrás közé manométert és levegőztetőcsappal ellátott biztosítópalackot közbeiktatni, valamint a csiszolatokat vákuum-zsírral tömíteni (átlátszóak legyenek) – és előkészítjük az elő- és főpárlat lombikjait. Tölcséren keresztül megtöltjük a desztillálólombikot. Vákuumdesztilláció esetén indítsuk meg a keverést, kapcsoljuk be a szívást, mérjük meg, hogy a kívánt nyomás elérhető-e, indítsuk el a hűtővizet és csak ekkor kezdjük el melegíteni a lombikot. A manométer csapja csak a nyomás leolvasásakor legyen nyitva, máskülönben a desztillációs gőzök és vízgőz szennyezi a higanyt! Hőközlő fürdőként víz- ill. olajfürdőt használunk, tűzveszély esetén elektromos melegítést.

A hőmérő higanyzákja legyen éppen a párlat elvezetésének pontja alatt úgy, hogy a desztillátum a higanyzákot biztosan nedvesítse. A desztilláció megkezdésekor a hőmérő higanyzála addig emelkedik, amíg az anyag forráshőmérsékletét el nem érjük. A közben szedett folyadék az előpárlat. A hőmérőn mutatott érték állandósulása után szedőlombikot cserélünk, vákuumdesztilláció esetében a melegítés megszüntetésével és levegőztetéssel, és a főpárlatot szedjük, néhány fokos hőmérsékleti intervallumban. A desztilláció sebessége legyen kb. 1 csepp/sec. Ezután, ha a hőmérséklet tovább emelkedik, ismét lombikot cserélünk, mert már az utópárlat desztillál át. A lombik alján hagyjunk kevés folyadékot (desztillációs maradék), *kerüljük a szárazra párlást!*

Tűzveszélyes és mérgező anyagok atmoszferikus nyomáson végzett desztillációjakor az elszívó csonkra húzzunk gumicsövet, melyet vezessünk a fülke elszívó nyílásába vagy elnyelető edénybe.

Atmoszferikus nyomáson végzett, nedvességre érzékeny folyadék desztillációjakor az elszívó csonkhoz kapcsoljunk szárítócsövet (CaCl₂ vagy KOH, esetleg NaOH). A frakcionált desztilláció kezdetekor intenzív fűtést alkalmazva elárasztjuk a kolonnát. Teljes visszafolyás (ún. reflux) alkalmazásával beállítjuk a fejhőmérsékletet, majd ezt követően kezdjük meg a tényleges desztillációt, melynek sebessége legyen kb. 5-6 csepp/perc. Szükség lehet a kolonna izolálására (pl.: alufóliával), a hőveszteség elkerülésére.

Egy adott frakció esetében feljegyzendő: 1) desztillációs hőmérsékletének kezdete és vége, 2) ezekhez tartozó nyomás, 3) olajfürdő hőmérséklete, 4) a frakció tömege (térfogata), 5) megjelenési formája.

Vízgőzdesztilláció. [D)] A gőz előállítása történhet külső gőzkazánban, vagy magában a desztillációs berendezésben. A rendszer ne legyen zárt. A kazán 1-1,5 méteres biztosító csővel rendelkezik (amely megakadályozza a túlzott gőznyomás kialakulását), valamint csapdával a kondenzvíz leengedésére. Egyszerű desztillációs berendezést alkalmazva pótoljuk az eltávozó vizet (például csepegtetőtőlcsérből).

A vízgőzdesztilláció menete külső gőzforrás esetén: 1. összeállítjuk a berendezést, a desztillálendő oldat a desztillálólombikot legfeljebb félig töltheti meg. 2. Közel forrásig melegítjük a lombik tartalmát és elindítjuk a gőzjáratot. 3. Ha a hűtőben kiválást észlelünk, leállítjuk a hűtővizet, míg a szilárd anyag megolvad és lefolyik a szedőlombikba. 4. Ha a lombikban növekszik a folyadék mennyisége, a lombik fokozott melegítésével csökkentjük a gőz lecsapódását. 5. Amikor már csak tiszta víz kondenzálódik a hűtőben, befejezzük a desztillációt. Először a gőz bevezetést szüntetjük meg a kazán és a desztillálólombik szétkapcsolásával, ezután leállítjuk a melegítést! Ha a berendezés kissé

kihűlt, még melegen lazítsuk meg a csiszolatokat, de csak teljesen lehűlt állapotban szereljük szét a készüléket!

Bepárlás. A művelettel az oldatban (vagy szuszpenzióban) lévő terméket (mint desztillációs maradékot) különítjük el az oldószer desztillálásával (lepárlásával). Leggyakrabban rotációs vákuumbepárlóval végezzük (amikor lényegében a folyamat filmbepárlás). Kíméletes és gyors bepárlást tesz lehetővé. Először elindítjuk a vízhűtést, az oldatot tartalmazó lombikot csatlakoztatjuk a készülékhez, elindítjuk a forgatást, majd bekapcsoljuk a vákuumforrást (vízsugárszivattyú vagy motor) és elzárjuk a levegőztető csapot. (Erőteljes habzás esetén csökkentünk vagy szüntessük meg a vákuumot, és a gyakorlatvezető tanácsát kérjük.) Ha a vákuum elérte a végértéket, csak utána merítsük a lombikot a fürdőbe. Az oldószer desztillálása elősegíthető a fürdő hőmérsékletének emelésével, valamint a nyomás csökkentésével. A bepárlást addig folytatjuk, amíg oldószer kondenzál a szedőben (alacsony forráspontú oldószer esetében nem mindig látható), illetve a bepárlási maradék tömege nem csökken (tömegállandóság). A desztilláció végén a lombikot kiemeljük a fürdőből, a motor leállítása után kézzel megfogjuk a lombikot, majd ezt követően levegőztetjük a rendszert, és a lombikot levesszük. A melegítés elektromosan fűtött, szabályozható hőfokú vízfürdővel történik. A szedőlombikot szükség esetén időnként ürítsük ki.

Kristályosítás, átkristályosítás

Szilárd anyagok szennyeződéstől történő megtisztítására alkalmazott módszer, mely az alábbi műveleti lépésekből áll.

A tisztítandó anyagból megfelelő oldószerrel vagy oldószer-eleggyel forrón telített oldatot készítünk (1). Ha az oldat színes szennyeződést tartalmaz, általában derítjük (2). A derítő anyagot redős szűrőn szűréssel eltávolítjuk. A tisztára szűrt oldatból lehűtésekor (tútelítés) (3) a szilárd anyag kristályos formában válik ki. A terméket szívatással szűrjük (4), kevés hideg oldószerrel (lehet azonos az oldáshoz használt oldószerrel) mossuk (5), majd szárítjuk (6). A végtermék tisztaságát ellenőrizzük, és kívánt esetben a kristályosítást többször megismételjük (átkristályosítás).

1. Az *oldószer kiválasztásának szempontjai*: a) az alkalmazott oldószerben a tisztítandó anyag ne alakuljon át, b) az átkristályosítandó anyag az oldószerben melegen jól, hidegen kevésbé oldódik, c) a szennyező komponensek hidegen is jobban oldódnak benne.

Oldatkészítés: hűtővel ellátott gömblombikban, horzsakő hozzáadása után (vagy keverés közben) kevés oldószerrel forraljuk az anyagot, addig adagolva tovább az oldószert a hűtő tetején, míg teljes (illetve további) oldódást nem tapasztalunk. A visszamaradó oldhatatlan részt (szennyező anyagok, szervesetlen sók, mechanikai szennyeződések) szűréssel vagy dekantálással különítjük el. Feljegyezzük a felhasznált oldószermennyiséget.

2. *Derítés aktív szénnel.* A reakció folyamán keletkezett, a nyerstermék elszíneződéséért felelős anyagokat csontszénnel (mely hidrofób és poláros felületű) történő forralással kötjük meg (a tisztítandó anyagból is adszorbeálhat!). Csontszenes derítéskor a forralást megszüntetve (kihabzás veszélye!), a hűtőt levéve adjuk a csontszent az oldathoz (mennyisége a tisztítandó anyag tömegének 1-5 %-a). Ezután az oldatot újra forrásig melegítjük, és 1-2 percig forraljuk. Szűrés (lásd külön részben). Törekedjünk a gyors munkára. Az oldatokat tartsuk melegen, használjunk előmelegített, rövid szárú tölcsezt (kristálykiválás megelőzésére). Szűrés után kevés forró oldószerrel átöblíthetjük a szűrőt.

3. *Kristályosodás.* A rendelkezésre álló időtől függően hagyjuk az oldatot magától szobahőmérsékletre hűlni. Ha nem tapasztalunk kristályosodást (ha például az anyag hajlamos tútelített oldat képzésére), alkalmazzuk a következő módszereket: a) a lombik falának üvegbottal történő kapargatása, b) beoltás a tisztítandó anyag apró kristályával, c) az edény hűtése, kombinálva az előzőkkel. Ha az anyag olaj formájában válik le, próbálkozzunk az oldat lassú, rázkódásmentes lehűtésével, beoltással, hígabb oldatból való kristályosítással.

4. *A kristályok szűrése* szívatással történik. Alaposan szívassuk le a szűrőn lévő anyagot az anyalúg nyomainak eltávolítására.

5. *Öblítsük* kis mennyiségű hideg oldószerrel, majd üvegbottal dörzsöljük át és szívassuk szárazra.

6. *Kristályos anyag szárítását* lásd alább.

7. *Az anyag tisztaságának ellenőrzése:* olvadáspont, vékonyréteg-kromatográfia.

Szárítás

A szilárd anyagokat víztől és szerves oldószerektől való mentesítésük céljából szárítjuk. Legtöbbször elegendő a szűrőpapíron vagy levegőn való egyszerű szárítás, analitikai tisztaságú minták szárítását azonban vákuumban végezzük. Hőre nem érzékeny anyagokat állítható hőmérsékletű szárítószekrényben melegítéssel is száríthatunk. Elfolyósodás, olvadás elkerülésére a szárítást alacsonyabb hőfokon kezdjük meg, és fokozatosan emeljük a hőmérsékletet (legfeljebb az olvadáspontnál 20-30°C-nál alacsonyabb hőmérsékletig), a teljes száradás (tömegállandóság) eléréséig. A szárítandó anyagot a szárítás előtt s annak folyamán gondosan el kell porítani.

Vákuumexszikkátor és nedvességet megkötő anyag (foszfor-pentoxid, kálium-hidroxid, stb.) alkalmazása a száradást (tömegállandóság) gyorsítja.

Folyékony termék előállításakor desztilláció előtt, vagy oldószerben oldott termék esetében a folyadékot meg kell szárítani szárítószerezrel. Ezek általában kiizzított szervesetlen sók, melyek vízzel érintkezve azt kristályszerkezetükben megkötik és papíron történő szűréssel eltávolíthatók.

Gyakoribb szárítószerek: nátrium-szulfát, magnézium-szulfát, kálium-karbonát, kalcium-klorid.

Alkalmazásuk: 1) öntsük a szárítandó anyagot vagy oldatot egy Erlenmeyer-lombikba. 2) Rázogatás közben időnként adjunk hozzá kis mennyiségű szárítószert, míg a folyadék ki nem tisztul, az opálosság meg nem szűnik (a száradási folyamat időt igényel!). 3) Adjunk még hozzá egy kevés szárítószert, rázzuk össze, és hagyjuk állni (a szárítási idő a szárítószertől is függ). 4) Redős szűrőpapíron szűrjük ki a szárítószert, adott esetben mossuk kevés oldószerrel. 5) Oldat esetében az oldószert desztilláljuk le. Kerüljük a szárítószert túlzott mértékű alkalmazását, mivel felületén megkötheti a terméket!

Kromatográfia

A módszerrel egy elegy komponenseit egy állófázis (általában szilárd adszorbens) és egy mozgófázis (eluens, oldószer) segítségével választjuk el. Az anyagokat a mozgófázisba juttatva mindkét fázissal kölcsönhatásba lépnek, és eltérő tulajdonságaik (pl.: adszorpció, oldékonyság) révén eltérő sebességgel vándorolnak, lemaradnak az oldószerfronthoz képest. Ezt a jelenséget retenciónak, a folyamatot elúciónak nevezzük. Az elválasztás eredményét megjelenítve kapjuk a kromatogramot. A retenciót a retenciófaktorral (R_f -érték) jellemezzük, mely vékonyréteg-kromatográfia esetében az anyagfolt-start és oldószerfront-start távolságok hányadosa.

Vékonyréteg-kromatográfia (VRK). A vékonyréteg lapon (7-10 cm hosszú alumínium vagy üveg lemez, mely általában analitikai vizsgálatokhoz 0,05-2 mm vastagságban álló fázisként szilikagél, vagy alumínium-oxid adszorbenssel van bevonva) ceruzával kijelöljük a minták helyét: egymástól, a réteglap aljától és szélétől kb. 1 cm-re. A vizsgálandó anyagból, anyagkeverékből, valamint az összehasonlító anyagokból könnyen illó oldószerrel kis kémcsőben vagy óraüvegen néhány százalékos oldatot készítünk. A réteg felületének megsértése nélkül kapillárisal felcseppentünk az oldatokból, minél kisebb átmérőjű foltot képezve. Mozgófézisként olyan oldószert, vagy oldószerelegyet választunk, melynek használatakor a vizsgált anyag R_f -értéke 0,3 és 0,8 között van. Felcseppentés után hajszárítóval megszáritjuk a réteget, és a lapot csipesszel beletesszük az előkészített (eluens gőzével telített) futtatókádba (bármilyen alkalmas, zárható fedelű edény, amely kb. 5 mm magasságban fel van töltve az eluenssel, a telítettséget behelyezett szűrőpapír biztosítja). Mielőtt az oldószerfront elérné a lap felső szélét, kivesszük a lapot, az oldószerfront helyzetét ceruzával azonnal bejelöljük, és megszáritjuk. A foltok detektálása történhet UV-lámpával, előhívó reagensekkel, vagy jódgőzzel. A jegyzőkönyvben fel kell tüntetni: 1) az állófázis típusát, 2) a mozgófázis összetételét, 3) az anyagok és standardok R_f -értékét, valamint a réteg vázlatrajzát.

Klasszikus oszlopkromatográfia. Preparatív méretekben végzett elválasztáshoz használjuk. Az eluens és az adszorbens kiválasztását VRK rendszerben végezzük. Az elválasztandó anyagoknak a rétegen jól körülhatárolt foltot kell adniuk, és R_f -értékük legyen 0,1 és 0,6 között. Az adszorbens az elválasztandó anyagmennyiség 25-100-szorosa. Az oszlopot függőleges helyzetben állványba fogjuk, a végébe

vattát, vagy kis papírvattát teszünk (korszerűbb oszlopoknál erre nincs szükség, mivel azok beépített betétet tartalmaznak). Az eluenssel (összetett eluens esetében az eluens apolárisabb komponensével) az adszorbensből szuszpenziót készítünk, azt nyitott csapállásnál az oszlopba töltjük és ülepedni hagyjuk. Az elválasztandó mintát minimális térfogatú eluensben feloldjuk, és miután az oszlopban az eluens szintjét az adszorbens szintjéig leengedtük, a minta oldatát pipettával óvatosan rárétegezzük és leengedjük. A műveletet kis eluens mennyiségekkel többször megismételjük, majd óvatosan feltöltjük az oszlopot eluenssel, és az oszlop csapjának kinyitásával megkezdjük az elúciót (az eluens folyamatosan pótoljuk, például csepegtetőtölcsérből). Az elúció sebességét a cseppszámmal állítjuk be (1 csepp/sec, vagy lassabb). Az oszlopról eluálódó oldatot kémcsövekbe (néhány ml-es frakciókba) gyűjtjük és tartalmukat folyamatosan vékonyréteg-kromatográfiásan vizsgáljuk. Azokat a frakciókat, amelyeket VRK alapján megfelelő tisztaságúnak és azonos összetételűnek ítélnék, egyesítjük és bepároljuk.

Reakciótermékek jellemzése és azonosítása

Az anyagok jellemzésére különböző fizikai állandók szolgálnak, melyek felvilágosítást adnak az anyagok tisztasági fokára is. Azonosításukat - szerkezetük pontos meghatározását - különböző spektroszkópiai módszerekkel végezzük.

Az anyagi minőséget jellemző és a tisztasági fokra is felvilágosítást adó adatok az alábbiak;

Olvadáspont (szilárd vegyületek). Tiszta anyagok általában 0,5-1,0°C-on belül olvadnak meg, míg szennyezés jelenlétében az olvadási tartomány szélesebb, a hőmérséklet alacsonyabb.

Forráspont (folyadékok). Folyadékok desztillációval történő tisztításakor a főpárlat forrás-hőmérsékleti tartományát adjuk meg. Vákuumdesztilláció esetén megadandó a rendszerben mért nyomás értéke is.

Vékonyréteg-kromatográfiai retenciófaktor (R_f). Kiegészítő adatként megadandó az adszorbens és az eluálószer is.

Kvantitatív elemanalízis (C, H, N, halogén, kén).

Egyéb adatok: pl. törésmutató (folyadékoknál), fajlagos forgatóképesség (optikailag aktív anyagoknál).

A gyakorlaton előállított termékek tárolása címkézett és szükség esetén megfelelően lezárt (parafilm, parafadugó, alufólia) edényben (kémcső, Petri-csésze, Erlenmeyer-lombik) történik. A címkén szerepelnie kell a következőknek: a készítő neve, a termék neve, szilárd anyagoknál olvadáspont, folyadékoknál forráspont (tartomány!), és a készítés dátuma.

A termékek beadása csak kész jegyzőkönyvvel együtt lehetséges.

A szilárd anyag (átkristályosítás után) az előírt módon *megszárítva* és gondosan *elporítva* adható be. Amennyiben mechanikai szennyeződést tartalmazna (szűrőpapírfoszlányok, horzsakő, stb.), oldjuk fel, az oldatot szűrőpapíron szűrjük meg, majd pároljuk be és szárítsuk meg az anyagot.

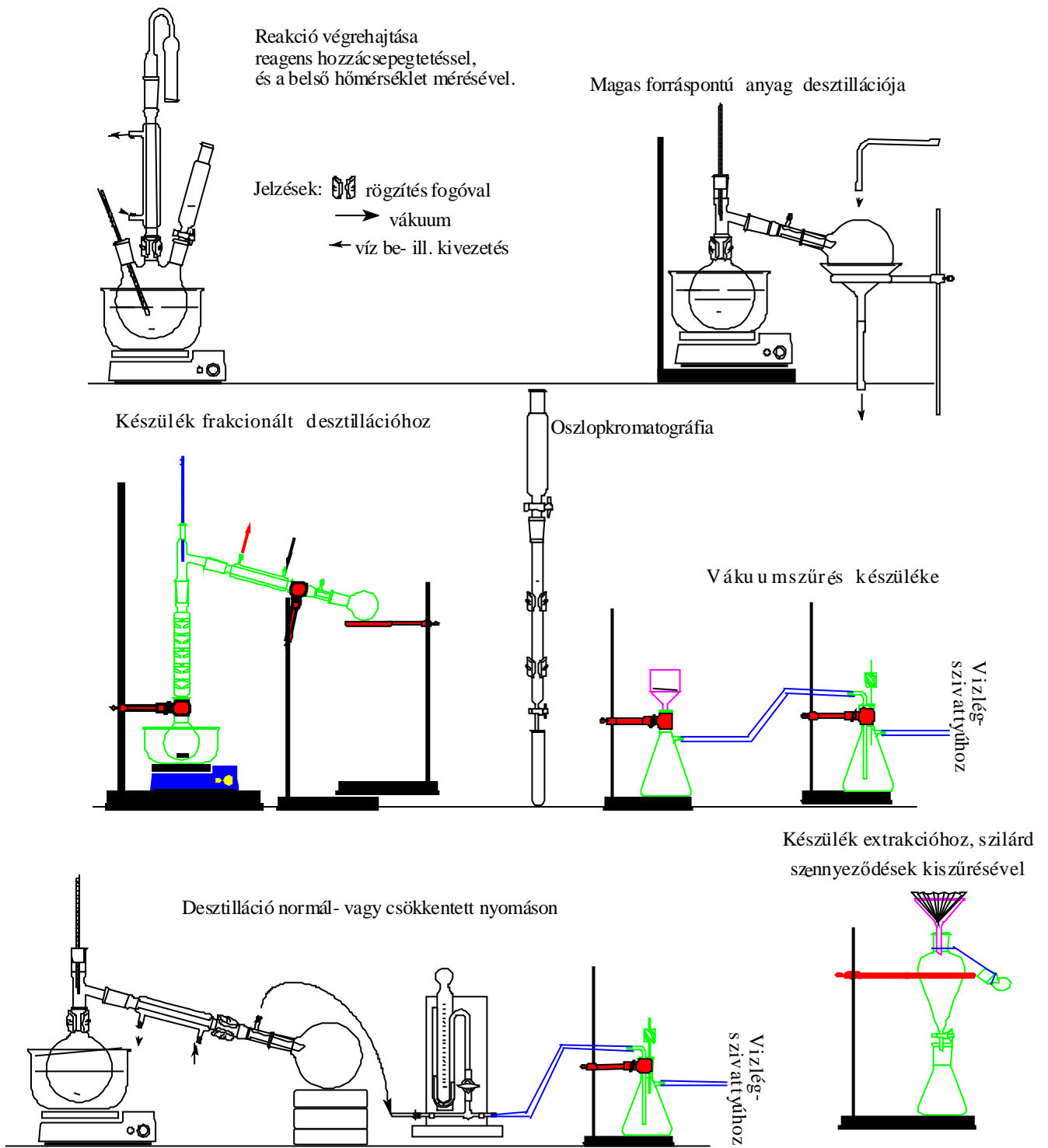
A desztillációval tisztított folyadék száraz kémcsőben adható be.

Olvadáspont meghatározása

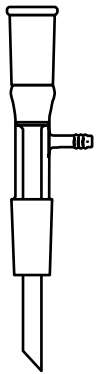
A tiszta vegyületek olvadáspontja (hőmérséklet-tartomány) adott nyomáson gyakorlatilag állandó és jól reprodukálható (ugyanabból az oldószerből átkristályosítva), ezért alkalmazható a vegyületek azonosítására és tisztaságának jellemzésére.

A Thiele-féle cső használata (mikro Bunsen-égőt alkalmazva melegítjük, melynek hatására benne az olaj kering).

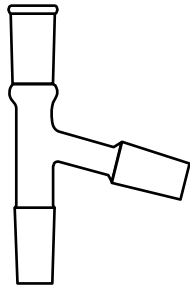
1. A kapilláris üvegcső megtöltése. A vizsgálandó mintát mozsárban eldörzsöljük. A kapilláris nyitott végét az anyagba szűrjük, majd zárt végével lefelé, óraüvegre állított hosszabb üvegcsőben leejtegetjük. A kapilláriscső alján 1-2 mm magas tömör mintaréteg szükséges.
2. A megtöltött csövet behelyezzük a készülékbe. Ismeretlen anyag esetében gyors melegítéssel hozzávetőlegesen meghatározzuk az olvadáspontot. Ha ismerjük a körülbelüli olvadáspontot, a várható érték alatt 15-20°C-kal kezdjük el 3-5°C/perc sebességgel melegíteni a mintát. Az olvadás kezdetének az első folyadékcspek megjelenéséhez tartozó hőmérsékletet, végének pedig azt a hőmérsékletet jegyezzük fel, amikor a teljes minta megolvad (átlátszó folyadék). Ezzel a két hőmérsékleti értékkel jellemezzük az olvadást.



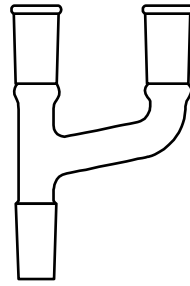
1. ábra. Laboratóriumi alpműveletek és üvegeszközök illusztrálása



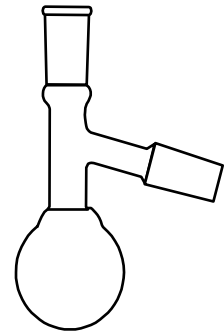
vákuumcsonk



desztillálófeltét



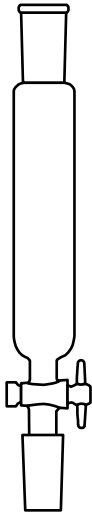
Y-feltét



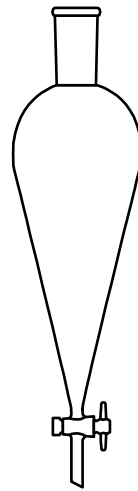
frakcionáló lombik



Liebig-hűtő



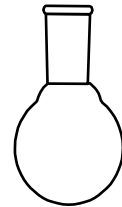
csepegtetőtölcsér



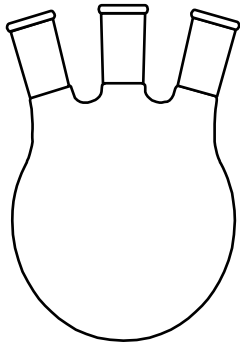
választótölcsér



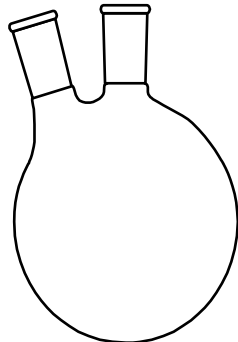
gázvezető



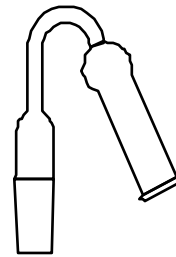
csiszolatos gömblombik



háromnyakú lombik



kétnyakú lombik



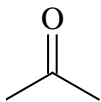
szárítócső

2. ábra A laboratóriumban használt csiszolatos üvegeszközök

III. Függelék

Gyakrabban alkalmazott oldószerek tisztítása

Aceton



fp. 56-57°C; M: 58,10; d: 0,791

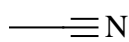
Az acetont vízmentes kalcium-szulfáttal vagy kálium-karbonáttal szárítjuk (kalcium-klorid a szárításra nem használható, mivel hatására kémiai reakció történhet!), a szárítószert szűréssel elkülönítjük, majd kolonna beiktatásával légköri nyomáson desztilláljuk. Az acetont száríthatjuk foszfor-pentoxiddal is, bár a foszfor-pentoxid aldol reakciót indíthat.

Szerves szennyeződések eltávolítása:

Az acetonhoz részletekben annyi kálium-permanganátot adunk, amíg a forró oldatban a permanganát színe tartósan megmarad. Ezután a fentiek szerint szárítjuk, majd desztilláljuk.

Irodalom: [1] 407; [2] 638.

Acetonitril

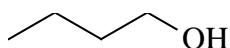


fp. 81-82°C; M: 41,05; d: 0,786

A technikai acetonitrilt foszfor-pentoxiddal egy órán át forraljuk, majd lehűlni hagyjuk. Ha a két fázis élesen elkülönül, úgy a fázisokat elválasztjuk: csak a felső fázisra van szükség. Egyébként a felülúszót dekantáljuk, és utána légköri nyomáson desztilláljuk. A főpárlatot 77-81°C között szedjük. A desztillátumhoz szilárd vízmentes kálium-karbonátot adunk, és legalább egy éjszakán át rajta hagyjuk. Szűrés után a szűrlethez friss kálium-karbonátot adunk, és az acetonitrilt arról desztilláljuk. A desztillátumot molekulaszitán sötét üvegben tároljuk.

Irodalom: [2] 638.

n-Butanol

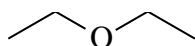


fp. 116-118°C; M: 74,12; d: 0,811

A butanolt magnézium-szulfáton, kalcium-oxidon vagy kálium-karbonáton szárítjuk. Szűrés vagy dekantálás után, óvatosan fém nátriumot adagolunk hozzá, majd egy-kétórás forralás után légköri nyomáson desztilláljuk.

Irodalom: [3] 123.

Dietil-éter



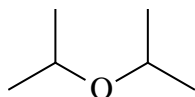
fp: 34-35°C; M: 74,12; d: 0,706

Vigyázat, robbanásveszély! Az éter gőzei a levegővel robbanó elegyet képeznek. Peroxid vegyületeket is tartalmazhat, melyek szintén robbanásveszélyesek! A tisztítási műveletek első lépésében ezek távolítandók el a fokozott robbanásveszély miatt!

A technikai dietil-étert kálium-hidroxidon egy órán át forraljuk, majd lehűtjük és leszűrjük. A szűrletbe fém nátrium darabokat vágunk, és legalább egy éjszakán át rajta hagyjuk. Utána dekantáljuk, és friss fém nátrium-darabokat adunk hozzá, majd arról desztilláljuk. A desztillátumhoz friss fém nátrium-darabokat adunk és a peroxidok képződésének elkerülése végett sötét üvegben tároljuk.

Irodalom: [2] 645.

Diizopropil-éter



fp: 68-69°C; M: 102,18; d: 0,725

Vigyázat, robbanásveszély! Peroxid vegyületeket tartalmazhat! A tisztítási műveletek első lépésében ezek távolítandók el a fokozott robbanásveszély miatt! A vegyület ezen kívül rendkívül hajlamos sztatikus feltöltésre is! Tisztítása a dietil-éterhez hasonlóan történik.

Irodalom: [2] 645.

Diklórmetán

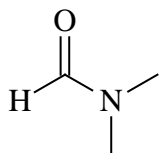
CH_2Cl_2

fp: 39-40°C; M: 84,93; d: 1,325

A technikai diklórmetánt 20 ml tömény kénsavval óvatosan extraháljuk (300 ml-hez 20 ml kénsavat adunk), majd nátrium-karbonát oldattal (a fenti mennyiség esetén 2x50 ml 5%-os), végül vízzel (2x50 ml) mossuk. Ezután kalcium-kloriddal keverés közben (2 óra) szárítjuk. Végül kalcium-hidridről légköri nyomáson desztilláljuk és 4Å molekulaszitán argongáz alatt tároljuk.

Irodalom: [3] 176.

Dimetil-formamid



fp: 153°C; M: 73,10; d: 0,944

Nagyobb vízmennyiség eltávolítására először légköri nyomáson toluollal (DMF/toluol 10:1) azeotróp desztillációt végzünk. Az azeotróp elegyet 80-85°C között gyűjtjük. A desztillálási maradékot (ez tartalmazza a víznyomokat tartalmazó dimetil-formamidot) porított bárium-oxiddal keverjük, majd dekantáljuk vagy szűrjük és az így kapott szűrletet 10-20 Hgmm nyomáson, nitrogénatmoszférában desztilláljuk.

A dimetil-formamid kalcium-hidriddel is vízmentesíthető: szobahőmérsékleten végzett keverés után, friss kalcium-hidridről fenti módon desztilláljuk.

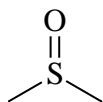
A szárítást végezhetjük kalcium-szulfát vagy magnézium-szulfát (melyet előzetesen 300-400 °C-on 12 órán át szárítunk) hozzáadásával. A szuszpenziót 2-3 napon át keverjük, majd szűrés után csökkentett nyomáson desztilláljuk.

Amennyiben a desztillátum dimetil-amint tartalmaz (jellegzetes szaga utal erre), foszfor-pentoxidot adagolunk hozzá rázogatás közben, majd csökkentett nyomáson ledesztilláljuk.

A desztillátumot 4Å típusú molekulaszitán, nitrogén- vagy argonatmoszférában, sötét üvegben tároljuk.

Irodalom: [1] 409., [3] 192.

Dimetil-szulfoxid



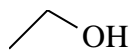
fp: 189°C; op: 18,4°C; M: 78,13; d: 1,101

A technikai dimetil-szulfoxidot kalcium-oxiddal (100 ml-hez kb. 5 g) olajfürdön 190°C-on forraljuk 4 órán át. Miután kb. 100°C-ra lehült, redős szűrőpapíron egy kétnyakú lombikba szűrjük. A lombikot kalcium-kloridos csővel látjuk el, majd a halványsárga folyadék teljes kihülése után részletekben kalcium-hidridet (kb. 5 g) adagolunk hozzá. A folyadék erősen pezseg és szürkésfekete színű lesz; egy éjszakán át keverjük. Másnap kevés kalcium-hidridet adunk hozzá, és ha már nem pezseg intenzíven, 1-2 Hgmm nyomáson desztilláljuk.

A desztilláció során amíg a hőmérséklet folyamatosan emelkedik előpárlatot szedünk, majd a főpárlatot állandó hőmérsékleten gyűjtjük. A desztillátumot 4Å molekulaszitán tároljuk.

Irodalom: [3] 196., [4] 88., 209., 219., 532., [5] 513.

Etanol

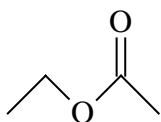


fp: 78-79°C, M: 46,07; d: 0,801

A 95 %-os etanolt (vagy kereskedelmi abs. etanolt) frissen izzított kalcium-oxidon (250 g/l) 6 órán át forraljuk, egy éjszakán át állni hagyjuk, majd desztilláljuk. Az így kapott etanolból a víznyomokat a következőképpen távolíthatjuk el: a desztillátumhoz (50 ml) magnéziumot (kb. 5 g) és jódot (0,5 g; vagy néhány csepp széntetrakloridot) adunk és 1-2 órán át forraljuk. Ezután további etanolt (kb 1000 ml) adunk hozzá, további 1 órán át forraljuk, majd desztilláljuk. Amennyiben a desztilláló alkohol nem vízmentes, kalcium-hidridről is desztillálható. Molekulaszítán tároljuk.

Irodalom: [3] 209.

Etil-acetát



fp: 76-78°C; M: 88,11; d: 0,902

Szennyezheti víz, etilalkohol és ecetsav.

Az etil-acetátot 5%-os vizes nátrium-karbonát oldattal, majd telített vizes kalcium-klorid- vagy nátrium-klorid oldattal rázzuk ki, utána vízmentes kálium-karbonáttal, kalcium-szulfáttal vagy magnézium-szulfáttal szárítjuk. További hatásos szárítószer a foszfor-pentoxid, a kalcium-hidrid vagy molekulaszita.

A technikai etil-acetátot szennyező etilalkohol etilacetáttá alakítható, ha ecetsavanhidriddel forraljuk. A szárítószer szűrése után a szűrletet desztilláljuk, nagy tisztaságú etil-acetát előállításához kálium-karbonátról ismét desztilláljuk.

Irodalom: [6] 350.

Kloroform



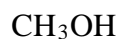
fp: 61-62°C, M: 119,38; d: 1,492

A technikai kloroformot vízzel extraháljuk (300 ml kloroformhoz 100 ml, majd 4x50 ml vizet használunk), majd a kloroformot vízmentes kalcium-kloriddal mintegy 2 órán át keverjük. Ezután foszfor-pentoxidról desztilláljuk, 4Å molekulaszítán sötét üvegben tároljuk.

Mind a desztilláció, mind az eltartás során fém nátrium használata tilos!

Irodalom: [3] 143.

Metanol



fp: 64-65°C, M: 32,04; d: 0,791

A víz nagy részét frakcionált desztillációval távolítjuk el. Ezután a metanolt kalcium-hidrid, kalcium-szulfát, 4 Å molekulaszita alkalmazásával, vagy fém nátriummal vízmentesítjük, majd desztilláljuk.

A desztillált metanolból a víznyomokat az etanolnál ismertetett módon magnéziummal távolíthatjuk el.

Irodalom: [3] 260.

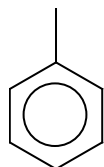
Petroléter

Könnyű frakció, fp.: 35-60°C; M: nem adható meg, mert a petroléter keverék; d: 0,6

A petrolétert óvatosan először tömény kénsavval, azután 10%-os kénsavval, majd tömény kálium-permanganát oldattal kirázzuk, annyiszor, amíg annak színe tartósan megmarad. Azután vízzel, nátrium-karbonát oldattal majd ismét vízzel mossuk, ezt követően kalcium-kloriddal vagy nátrium-szulfáttal szárítjuk. Fém nátriumról desztilláljuk.

Irodalom: [2] 653., [3] 298.

Toluol



fp.: 110,6°C, M: 92,14; d: 0,865

Toluol vízzel minimális forráspontú (forráspontja 84,1 °C) azeotróp elegyet alkot, mely 81,4 % toluolt tartalmaz. Desztillálás után, kalcium-kloriddal, kalcium-hidriddel, kalcium-szulfáttal, továbbá fém nátriummal vagy foszfor-pentoxiddal lehet vízmentesíteni, leggyakrabban a desztillálást fém nátriumról vagy foszfor-pentoxidról végezzük.

A technikai toluolt szennyezhetik kéntartalmú vegyületek. Ezek eltávolítása tömény kénsavas kirázással történik, ügyelve arra, hogy a hőmérséklet ne emelkedjék 30°C fölé, így elkerülhetjük a toluol szulfonálódását. A toluolt kétszer tömény kénsavval (100 ml/1 liter toluol), majd vízzel, 5 %-os nátrium-hidrogénkarbonát oldattal vagy nátrium-hidroxid oldattal, aztán megint vízzel rázzuk ki. Ezután először kalcium-szulfáttal, majd foszfor-pentoxiddal szárítjuk. Végül foszfor-pentoxidról desztilláljuk. Friss fém nátriumot vágunk rá, amíg hidrogén már nem fejlődik. Sötét üvegen tároljuk.

Irodalom: [2] 658., [3] 342.

Irodalomjegyzék

- [1] B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell: *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Fifth Edition, Longman Scientific & Technical, **1991**
- [2] *Organikum*, 16., bearbeitete Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**
- [3] W.L.F. Armarego, D.D. Perrin: *Purification of Laboratory Chemicals*, Fourth Edition, Butterworth-Heinemann, **2002**
- [4] *Org. Synth. Coll. Vol. VI*, John Wiley & Sons, New York, **1988**
- [5] *Merck Index*, Eleventh Edition, Merck & Co., Inc., **1989**
- [6] *Industrial Chemicals*, Fourth Edition, Wiley-Interscience, New York, **1975**

Az itt felsorolt irodalom részben forrásul is szolgált a jegyzet anyagához.

Oldószerek peroxidmentesítése

Bizonyos oldószerekben, legfőképpen éterekben, oxovegyületekben és az alkoholok egy részében állás és tárolás közben peroxid típusú vegyületek képződhetnek. Miután ezek különösen robbanásveszélyesek, ezért ezen oldószerekkel kapcsolatos műveletek előtt a peroxid tartalomról meg kell győződni. Amennyiben peroxid jelenléte kimutatható, az oldószereket peroxidmentesíteni kell. Az alábbiakban erre mutatunk be példákat.

Peroxid-kimutatás

MERCK 1.10081.0001 érzékenység: 1-100 mg/l H₂O₂-re vonatkoztatva
MERCK 1.10011.0001 érzékenység: 0,5-25 mg/l H₂O₂-re vonatkoztatva
(100 analitikai tesztcsík/csomag)

Dietil-éter peroxidmentesítése

A/ 1L dietil-étert többször kirázunk 6,0 g vas-szulfát és 6 ml tömény kénsav 110 ml vízzel készült oldatának 5-10 ml-es részleteivel. Ehhez 10%-os nátrium-szulfit vagy ón(II)-klorid oldat is használható. Ezután a vízzel mosott étert kalcium-klorid felett 24 órán keresztül szárítjuk, szűrjük, majd tovább szárítjuk fém nátrium hozzáadásával mindaddig, amíg az oldat ki nem tisztul.

B/ Dietil-éterből peroxidokat és aldehideket 8 g ezüst-nitrát 60 ml vizes elegyének, majd 100 ml 4%-os nátrium-hidroxid oldat 1L éterhez történő hozzáadásával és 6 percen át történő rázással lehet eltávolítani.

C/ Dietil-éterből peroxidokat és oxidálható szennyeződések kálium-permanganát erősen lúgos, telített oldatával való rázással (amely művelet előtt az étert 24 órán keresztül állni hagyjuk rajta) távolíthatunk el. A kirázást követően az étert vízzel, tömény kénsavval, majd újra vízzel mossuk, kalcium-kloriddal szárítjuk, fém nátriumról desztilláljuk.

(W.L.F. Armarego, D.D. Perrin: *Purification of Laboratory Chemicals*, Fourth Edition, Butterworth-Heinemann, 2002 215.)

D/ A technikai dietil-étert kálium-hidroxidon egy órán keresztül forraljuk, majd lehűtjük és leszűrjük. A szűrletbe fém nátrium darabokat vágunk, és legalább egy éjszakán át rajta hagyjuk. Utána dekantáljuk, és friss fém nátrium-darabokat adunk hozzá, majd arról desztilláljuk. A desztillátumhoz friss fém nátrium-darabokat adunk.

(*Organikum*, 16., bearbeitete Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1986 645.)

Tárolás: a dietil-éter sötét, hűvös helyen tartandó, használat előtt fém nátriumról desztillálandó.

Diizopropil-éter peroxidmentesítése

A/ Peroxidok eltávolítását el lehet végezni vizes nátrium-szulfit oldattal történő kirázással vagy savas vas(III)-szulfát oldattal (0,6 g vas-szulfát és 6 ml tömény kénsav 110 ml vízben készült oldatával, 1 liter éterre 5-10 g-ot használva ebből). Ezután az étert vízzel mossuk, kalcium-kloriddal szárítjuk, majd desztilláljuk.

(W.L.F. Armarego, D.D. Perrin: *Purification of Laboratory Chemicals*, Fourth Edition, Butterworth-Heinemann, 2002 250.)

B/ A technikai diizopropil-étert kálium-hidroxidon egy órán keresztül forraljuk, majd lehűtjük és le-szűrjük. A szűrletbe fém nátrium darabokat vágunk, és legalább egy éjszakán át rajta hagyjuk. Utána dekantáljuk, és friss fém nátrium-darabokat adunk hozzá, majd arról desztilláljuk. A desztillátumhoz friss fém nátrium-darabokat adunk.

(*Organikum*, 16., bearbeitete Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1986 645.)

Tárolás: a diizopropil-étert peroxidok képződésének elkerülése végett sötét üvegben tároljuk.

Izopropil-alkohol peroxidmentesítése

Peroxidokat szilárd ón(II)-kloriddal vagy nátrium-tetrahidrido-boráttal való forralással lehet eltávolítani. Utána az izopropil-alkoholt frakcionált desztillációval kell tisztítani. (Ez a módszer izopropil-alkohol vízmentesítésére nem használható.)

(W.L.F. Armarego, D.D. Perrin: *Purification of Laboratory Chemicals*, Fourth Edition, Butterworth-Heinemann, 2002 249.)

Tárolás: az izopropil-alkoholt sötét üvegben tároljuk.

Peroxidtartalmú oldószerek peroxidmentesítése

Az alábbi módszer alkoholok, éterek és oxovegyületek peroxidmentesítésére használható, nem alkalmas viszont polimerizációra képes monomerek (akrilonitril, divinilbenzol, nitrovinilfurán, indén, metakrilsav, metil-akrilát, metil-vinil-keton, propargil-bromid, klórpropionsavnitril, sztirol, vinil-acetát) peroxid tartalmának eltávolítására (az ilyen típusú vegyületeket – amennyiben peroxidot tartalmaznak – a továbbiakban nem szabad felhasználni).

Eljárás: egy 250 ml-es gömblombikba bemérünk 100 ml peroxid-tartalmú oldószert, és hozzáadunk keverés közben 2,00 g ón(II)-klorid \times 3H₂O-t. Ha sok peroxid (>10 mg/liter peroxid) van jelen, akkor szobahőmérsékleten keverjük kb. 10-15 percig, és azután lassan forrásig melegítjük (vigyázat: habzik!). Ha kevés peroxid (<3 mg/liter peroxid) van jelen, akkor rögtön megkezdjük a melegítést. A szuszpenziót legalább 30 percig forraljuk, majd 5 perc visszahűlést követően frakcionált desztillációhoz szereljük át. Elkezdjük a desztillációt (ha szükséges, akkor frakcionált vákuumdesztillációt kell alkalmazni); mivel a reagens kristályvizet tartalmaz, minden esetben számítani kell előpárlatra. A főpárlatot öntsük egy tiszta, száraz barna üvegbe, és éter-típusú vegyületek esetén azonnal fém nátrium forgácsokat adjunk hozzá (alkoholokhoz vagy oxovegyületekhez fém nátrium nem adható), majd zárjuk le az üveget, és lássuk el a peroxid vizsgálatra utaló felirattal is. Potenciálisan peroxid tartalmú vegyületet minden esetben robbanásbiztos szekrényben kell tárolni. A desztilláció után visszamaradt ón(II)-kloridot nem szabad a szemetesbe dobni, külön edényben gyűjtjük (amikor ez az edény megtelt, veszélyes hulladékként elszállíttatjuk).

Figyelem: a fenti módszer nem használható oldószerek vízmentesítésére, ahhoz külön eljárást kell alkalmazni (a fém nátrium nem kombinálható az ón(II)-kloriddal).

Fontosabb mértékegységek és átváltásuk:

Mennyiség neve	SI mértékegység	SI-n kívüli mértékegység	
hosszúság	1 méter (m)	ångström (Å)	1 Å = 10 ⁻¹⁰ m
tömeg	1 kilogramm (kg)	atomi tömegegység	1 au = 1,660531 · 10 ⁻²⁷ kg
idő	1 másodperc (s)		
áramerősség	1 amper (A)		
hőmérséklet	1 kelvin (K)	Celsius fok (°C)	1 Δ °C = 1 Δ K (t = T - 273,15 K)
anyagmennyiség	1 mól (mol)		
térfogat	1 m ³	liter	1 liter = 10 ⁻³ m ³
nyomás	1 pascal (Pa)	bar	1 bar = 10 ⁵ Pa
		atmoszféra (atm)	1 atm = 101325 Pa
		kp/m ²	1 kp/m ² = 9,80665 Pa
		torr	1 torr = 1 mm Hg = 133,322 Pa
		psi	1 psi = 68948 Pa
erő	1 newton (N)	kilopond (kp)	1 kp = 9,80665 N
		dyn	1 dyn = 10 ⁻⁵ N
energia	1 joule (J)	kalória (cal)	1 cal = 4,1868 J
		elektronvolt (eV)	1 eV = 1,60219 · 10 ⁻¹⁹ J
		erg	1 erg = 10 ⁻⁷ J
		wattóra	1 W · h = 3600 J
teljesítmény	1 watt (W)	kcal/h	1 kcal/h = 1,163 W
		erg/s	1 erg/s = 10 ⁻⁷ W
frekvencia	1 hertz (Hz)		
elektromos töltés	1 coulomb (C)		
elektromos feszültség	1 volt (V)		
kapacitás	1 farad (F)		
ellenállás	1 ohm (Ω)		
elektromos vezetés	1 siemens (S)		
mágneses fluxus	1 weber (Wb)	maxwell (M)	1 M = 10 ⁻⁸ Wb
induktivitás	1 henry (H)		
mágneses indukció	1 tesla (T)	gauss (G)	1 G = 10 ⁻⁴ T

SI-előtétszavak (prefixumok):

előtétszó	jele	szorzó
exa	E	10 ¹⁸
peta	P	10 ¹⁵
tera	T	10 ¹²
giga	G	10 ⁹
mega	M	10 ⁶
kilo	k	10 ³
hekto	h	10 ²
deka	da	10 ¹
deci	d	10 ⁻¹
centi	c	10 ⁻²
milli	m	10 ⁻³
mikro	μ	10 ⁻⁶
nano	n	10 ⁻⁹
piko	p	10 ⁻¹²
femto	f	10 ⁻¹⁵
atto	a	10 ⁻¹⁸

Néhány fizikai állandó:

neve	jele	értéke	dimenziója
Avogadro-állandó	N _a	6,022137 · 10 ²³	mol ⁻¹
Boltzmann-állandó	k _B	1,380662 · 10 ⁻²³	JK ⁻¹
Gázállandó	R	8,31451	Jmol ⁻¹ K ⁻¹
Planck-állandó	h	6,626075 · 10 ⁻³⁴	Js
A vákuum permeabilitása	μ ₀	1,256637 · 10 ⁻⁷	Hm ⁻¹
A vákuum dielektromos állandója	ε ₀	8,854188 · 10 ⁻¹²	Fm ⁻¹

A görög betűk:

A	α	alfa	N	ν	nű
B	β	béta	Ξ	ξ	kszí
Γ	γ	gamma	O	ο	omikron
Δ	δ	delta	Π	π	pí
E	ε	epszilon	P	ρ	ró
Z	ζ	zéta	Σ	σ	szigma
H	η	éta	T	τ	tau
Θ	θ	théta	Υ	υ	üpszilon
I	ι	ióta	Φ	φ	fí
K	κ	kappa	X	χ	khí
Λ	λ	lambda	Ψ	ψ	pszí
M	μ	mű	Ω	ω	ómega