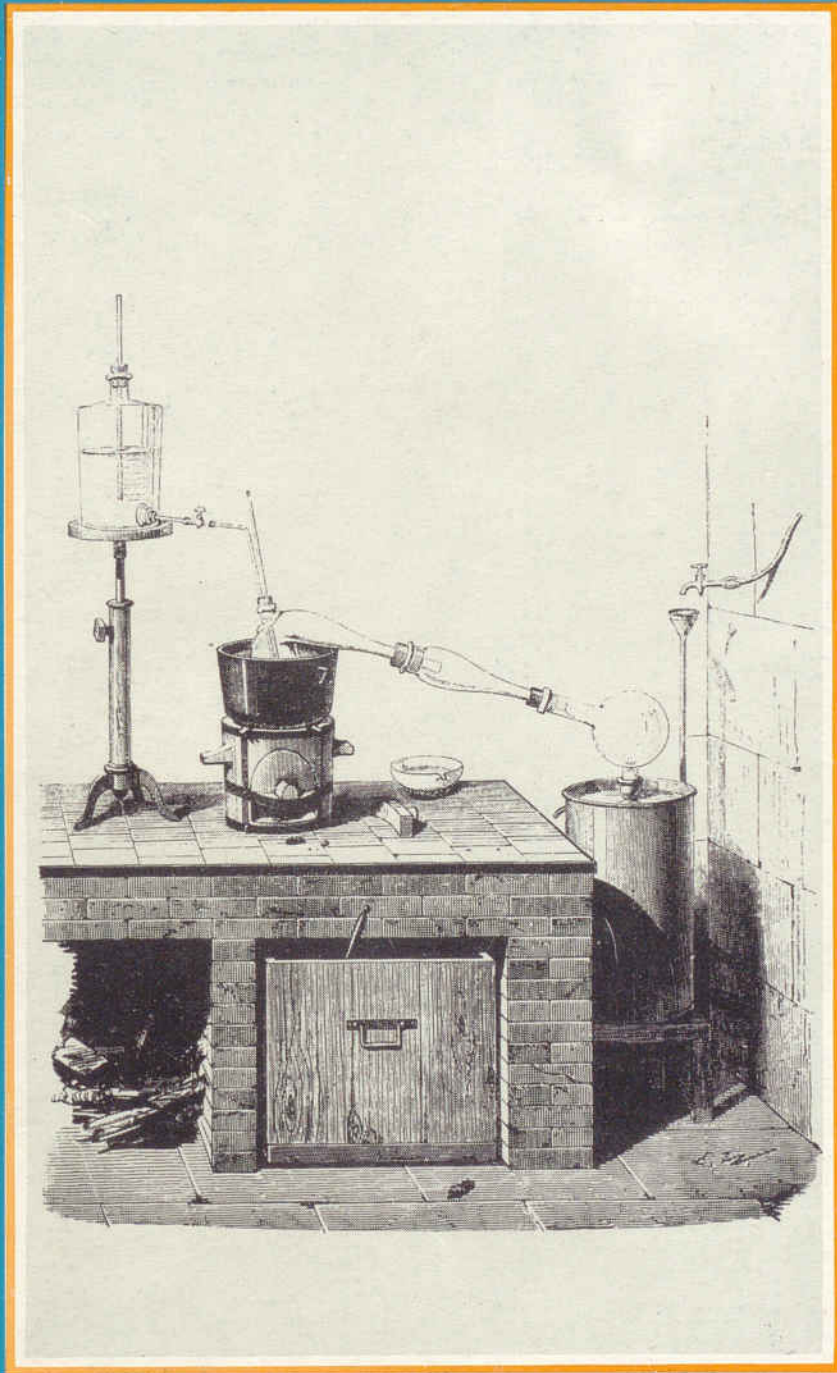


Mètodes de Purificació i
Separació de Barreges
Experiències per EGBiBUP

Ramon Canela
Adolf Cortel
Adrià Roca
Helena Seba



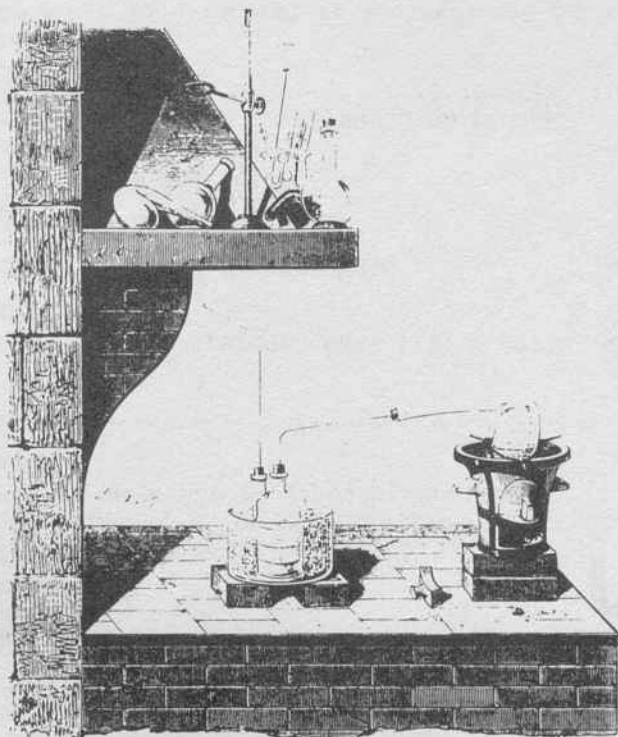
Mètodes de Purificació i Separació de Barreges. Experiències per EGB i BUP

publicacions
edicions
universitat
de barcelona



1983

Mètodes de Purificació i Separació de Barreges. Experiències per EGBiBUP



Ramon Canela
Adolf Cortel
Adrià Roca
Helena Seba

publicaciones
ediciones
universidad
de barcelona



Avda. Chile s/n

© Edicions de la Universitat de Barcelona

Publicacions de l'I.C.E.

Director: Miquel Siguan

Composició: Margarita Fàbregas

Disseny: cesca simón

Imprimeix: Oliva de Vilanova

I.S.B.N.: 84-7528-054-4

Dipòsit Legal B.: 1680-1983

Í N D E X

<u>PROLEG</u>	7
<u>INTRODUCCIÓ</u>	11
1. <u>DECANTACIÓ I CENTRIFUGACIÓ</u>	13
<u>EXPERIÈNCIES</u>	
-Influències del tamany de les partícules en la velocitat de sedimentació.	
-Augment de la velocitat de sedimentació per centrifugació.	
2. <u>FILTRACIÓ</u>	17
2.1. <u>FILTRACIÓ AMB PAPER. PREPARACIÓ DE FILTRES</u>	
Filtració sense succió	
Filtració amb succió.	
2.2. <u>FILTRACIÓ A TRAVÉS DE COTO</u>	
2.3. <u>SISTEMES CASOLANS DE FILTRACIÓ</u>	
<u>EXPERIÈNCIES</u>	
-Separació del sulfat de coure (II) i sulfat del bari	
3. <u>EXTRACCIÓ</u>	23
<u>EXPERIÈNCIES</u>	
-Extracció de pigments d una planta verda	
-doble extracció de la fenolftaleïna	
-extracció del iode	
4. <u>CRISTAL·LITZACIÓ</u>	29
<u>EXPERIÈNCIES</u>	
-cristal·lització per evaporació del dissolvent.	
-cristal·lització per refredament de la dissolució.	
-cristal·lització provocada per l'addició d'un germen cristal·lí.	
-influència de l'agitació sobre el tamany dels cristalls.	
-influència de la velocitat de refredament en el tamany dels cristalls.	
5. <u>CROMATOGRAFIA SOBRE PAPER</u>	37
<u>EXPERIÈNCIES</u>	
-separació de tintes de bolígraf i de retolador	

6. <u>CROMATOGRAFIA EN CAPA FINA</u>	45
EXPERIENCIES	
-separació d'una barreja de colorants.	
-separació dels components de les tintes de bolígraf	
-separació dels pigments de plantes verdes	
7. <u>CROMATOGRAFIA EN COLUMNA</u>	51
EXPERIENCIES	
-separació d'una mescla de colorants.	
8. <u>PURIFICACIÓ PER ADSORCIÓ. DECOLORACIÓ AMB CARBÓ</u>	55
EXPERIENCIES	
-decoloració d'un vi negre	
-decoloració d'una dissolució blava	
-decoloració d'una dissolució vermella	
9. <u>DESTIL·LACIÓ</u>	
EXPERIENCIES	
-destil·lació d'una dissolució acolorida	
-destil·lació de la fusta.	
-destil·lació de les begudes alcohòliques	
-destil·lació emprant una columna de fraccionament.	
-destil·lació per arrossegament de vapor	
10. <u>SUBLIMACIÓ</u>	65
EXPERIENCIES	
-sublimació de l'àcid benzoic	
-sublimació del iode	
11. <u>CROMATOGRAFIA DE GASOS</u>	69
EXEMPLES	
12. <u>EXPERIENCIES D'UTILITZACIÓ COMBINADA DE TÈCNiques DE SEPA-</u> <u>RACIÓ</u>	79
12.1 Aïllament i purificació de la cafeïna del te	
12.2 Aïllament i purificació de la cafeïna d'algunes begudes	
12.3 Preparació de l'alum de crom	
12.4 Preparació de l'acetanilida.	
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	85

PRÒLEG

Les tècniques de purificació de substàncies ocupen un lloc privilegiat dins de les tècniques auxiliars de la investigació química, per aquesta raó hem considerat oportú recollir experiències il·lustratives de cada una d'elles, exceptuant la cromatografia de gasos per raons òbvies, que puguin realitzar-se amb materials d'ús comú (com poden ser les crystal·litzacions o alguns tipus de cromatografia) o bé amb material del que generalment disposen tots els centres educatius (destil·lacions) a fi de que els alumnes d'E.G.B. o de batxillerat puguin familiaritzar-se amb ells i per tant arribin a coneixer i comprendre millor les eines bàsiques de la Química, objectiu primordial dins de qualsevol curs elemental d'aquesta Ciència.

Podem comprendre la importància de les tècniques d'aïllament i purificació de substàncies dins de la investigació química si pensem que una aproximació a la definició de Química pot ésser la de "Ciència que s'ocupa de les substàncies pures".

Donada la definició anterior podríem formular-nos un parell de preguntes que aparentment semblen de resposta fàcil:

Què és una substància pura?

Com sabem que una substància és pura?

Abans d'iniciar un estudi de tècniques de purificació és evident que convé saber què s'entén per substància pura i quins criteris cal seguir per determinar el grau de puresa d'un producte. Defi-

nir adequadament i amb precisió els denominats "criteris de puresa" és una tasca que supera els límits imposats a aquesta publicació, tant pel seu títol com per l'extensió prevista, de totes maneres creiem que convé distingir clarament entre la noció de "puresa" referent a productes domèstics i a productes de laboratori, així per exemple un alcohol del 99% de puresa és probablement "massa bo" per a ús domèstic, però excessivament impur per gran part de processos d'investigació química.

En aquest treball es descriuen breument els fonaments de les diverses tècniques de purificació i a continuació es suggereix la realització de diverses experiències senzilles que ajudin a consolidar les nocions teòriques esbossades; en alguns cassos s'inclouen experiències més complexes i que requereixen una certa habilitat en la manipulació de material de laboratori que són aconsellables sols per alumnes de 3er de BUP o de COU.

La descripció elemental de la "cromatografia de gasos" la incloem, encara que sigui impossible de realitzar experiències escolars entorn d'ella, per ser la tècnica actual més eficaç i utilitzada a nivell industrial i científic per determinar la puresa de moltes substàncies. Creiem que a partir d'experiències senzilles amb altres tècniques cromatogràfiques pot arribar-se fàcilment a la comprensió dels principis que regeixen la cromatografia de gasos.

A partir del fet que les tècniques de separació de substàncies es basen en gran part en principis o lleis físiques, el seu estudi ha de servir per fer comprendre als alumnes que les diferents Ciències s'ajuden mútuament en el seu progrés. També cal ressaltar que la Ciència pura és la base del progrés de la Tècnica o Ciència Aplicada, però aquesta és l'eina indispensable perquè la primera pugui avançar; aquesta realitat es manifesta clarament en el tema objecte d'aquesta publicació.

Creiem que és a nivell educatiu elemental quan cal explicitar més la interdependència entre les diverses ciències i entre aquestes i la Tècnica, per aquesta raó pot resultar molt adequat incloure les tècniques de separació i purificació de substàncies

dins dels temes corresponents de Física. Aquesta inclusió és molt senzilla en el cas de les tècniques basades en canvis d'estat i el tema "Calor".

En la realització d'aquest treball, hem d'agrair la col.laboració d'en Josep M. Bayona i en Francesc Ventura, ambdós de l'Institut de Química Bio-orgànica (C.S.I.C.) en l'elaboració i discussió de l'apartat relatiu a cromatografia de gasos.

També volem agrair a tots els nostres alumnes l'interès i esforç que han abocat en la realització de les experiències i en les discussions i valoracions posteriors. Agraïm especialment a en Josep Arcas el seu intens treball en un estudi sobre separació de tintes per cromatografia sobre paper.

Els autors.

INTRODUCCIO

Si bé en aquest treball ens hem proposat donar una visió general de les tècniques que actualment s'empren per la purificació de substàncies, a causa, per una banda, que el treball està dirigit als professors d'EGB i de BUP i per una altra, de les limitacions en la seva extensió, hom pot trobar a faltar algunes d'aquestes tècniques.

Cal dir que el criteri que hem seguit en la tria, ens ha portat a descriure aquelles tècniques que són a la vegada molt emprades tant als laboratoris com a la indústria, i fàcils de realitzar en el laboratori d'una escola. Especialment s'ha procurat incloure tècniques modernes de separació, com són els diferents tipus de cromatografies, que s'empren habitualment en el treball químic, i les quals encara són poc conegudes i utilitzades des del punt de vista didàctic.

Ja que el fonament de totes les tècniques de separació és d'aprofitament de la diferència en alguna propietat de les substàncies que formen una barreja, hem cregut convenient fer la classificació de les diferents tècniques aquí descrites a partir de la propietat que s'utilitza per aconseguir la separació. Cal, però, tenir en compte que en algunes tècniques, especialment les cromatogràfiques, intervé més d'una propietat.

A continuació indiquem l'ordre seguit. En cada cas s'explica --

breument el tipus de propietat o propietats que s'empren per a la separació.

En primer lloc es descriu la decantació i centrifugació, on s'aprofiten les diferències de densitat. Després: la filtració, extracció i cromatografia sobre paper, reflexen diferents sistemes d'aprofitar les diferències de solubilitat.

En la cromatografia en columna i capa fina al mateix temps que s'aprofiten diferències en la solubilitat, té gran importància la diferent adsorció dels components de la barreja per materials finament polvoritzats.

A continuació es descriu com a exemple de tècnica que aprofita fonamentalment diferències d'adsorció, la decoloració amb carbó; seguida de les tècniques que empren diferències de volatilitat: destil·lació i sublimació.

La darrera tècnica, cromatografia de gasos, aprofita per un cantó diferències de volatilitat, i per l'altre cantó, diferències de solubilitat o d'adsorció.

A causa que en la major part de processos de purificació i aillament de substàncies pures no s'empra una única tècnica, s'han inclòs, al final del treball, exemples d'utilització combinada de diferents mètodes de separació.

1. DECANTACIÓ I CENTRIFUGACIÓ

Imaginem que en una barreja hi ha un component insoluble en un dissolvent. En dissoldre la barreja el component quedarà en el fons del recipient si la seva densitat és superior a la de la dissolució. La velocitat amb la qual sedimentarà la substància serà tant més elevada com més gran sigui la diferència de densitats, més gran el tamany de les partícules insolubles i més petita la viscositat de la dissolució. En abocar lentament el líquid sobrenedant, aconseguirem la separació de la substància sedimentada, dels components solubles de la barreja. Per eliminar completament aquestes substàncies, cal repetir unes quantes vegades el procés, afegint noves porcions de dissolvent al residu, agitant, deixant sedimentar i abocant el líquid sobrenedant. Aquesta operació que s'acaba de descriure, la més elemental de les tècniques de separació, s'anomena decantació.

Quan la densitat del component insoluble és només lleugerament superior a la de la dissolució i les partícules són de petit tamany en un dissolvent de viscositat elevada, la sedimentació és molt lenta i el procés de decantació tal com s'ha indicat, pot no ésser factible. Si la suspensió es col·loca dins d'un tub d'assaig i fem girar el tub a gran velocitat, amb el seu eix inclinat i perpendicular a la direcció del moviment, podem augmentar la velocitat de sedimentació, ja que en girar el tub, les partícules tendeixen a seguir en línia recta d'acord amb el

principi d'inèrcia. Això fa que s'acostin cada vegada més al fons del tub fins que sedimenten. Aquesta operació és la centrifugació.

Els aparells que s'empren per fer girar el tub que conté la suspensió, s'anomenen centrífugues. Consten bàsicament d'un motor que fa girar un eix a gran velocitat on hi ha un o més parells de suports que poden oscil·lar en plans verticals en els quals es col·loquen els tubs amb les suspensions que es volen centrifugar. Quan varia la velocitat de rotació, varia la inclinació dels tubs respecte l'eix vertical. Per evitar que es descentri l'eix de la centrífuga, els suports són oposats i en nombre parell, de manera que el pes de cada tub amb suspensió es compensa amb un altre tub, el qual s'omple de sorra o aigua, col·locat en el suport oposat.

Les centrífugues que es troben generalment en els instituts i escoles són de maneta, amb la qual s'acciona l'eix de l'aparell a través d'engranatges que permeten aconseguir velocitats molt elevades. Sobre l'eix hi ha dos suports en els quals es col·loquen el tub de la suspensió i el tub que l'equilibra. En els laboratoris i indústries hi ha centrífugues molt més sofisticades, especialment quan s'empren en treball bioquímic, de manera que en molts casos, aquests aparells són l'eina fonamental de treball.

EXPERIÈNCIES

.-Influència del tamany de les partícules en la velocitat de sedimentació d'una suspensió

Agafeu diferents tipus de sorres, grava, terra, etc i barregeu-los bé. En una proveta grossa poseu-hi aquesta barreja, omplint-la tot seguit amb aigua. Remeneu bé la suspensió i deixeu que sedimenti en repós. Observeu els estrats que es formen a causa de la dependència de la velocitat de sedimentació respecte el tamany de les partícules.

Ompliu dos tubs d'assaig amb uns 2 cm³ de dissolució de nitrat

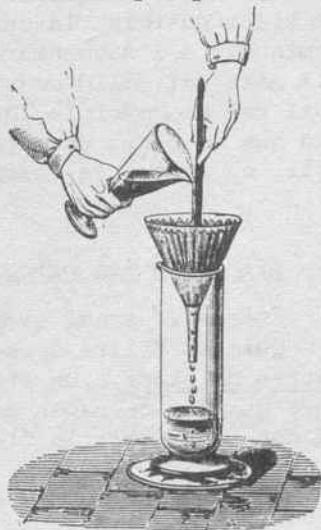
de plata (AgNO_3) 0,1M. Aboqueu a cada tub uns 2 cm^3 de dissolució de sal (NaCl) 0,1M. Deixeu un dels tubs en repòs mentre escalfeu l'altre fins que la suspensió bulli suaument uns ins tants. Deixeu reposar el segon tub i compareu la velocitat de sedimentació d'aquest tub amb el primer. Perquè en el segon la velocitat de sedimentació del clorur de plata (AgCl) que s'ha format és més gran?

-Augment de la velocitat de sedimentació per centrifugació.
Ompliu dos tubs d'assaig amb unsquants cm^3 d'aigua. Afegiu a cada tub una culleradeta de carbó actiu, remenant bé amb una vareta de vidre. Deixeu reposar un dels tubs i centrifugueu l'altre. Al cap d'un parell de minuts compareu la se dimentació que hi ha hagut a cada suspensió.

2. FILTRACIÓ

La filtració és, després de la decantació, la més elemental de les tècniques de separació. Molt sovint és un pas previ d'altres procediments de purificació, com succeeix en la potabilització d'aigües, i altres vegades és el pas final d'un procés de separació, com ja veurem en l'apartat relatiu a la cristallització.

Quan un sòlid està en suspensió en un líquid o un gas, el pas de la suspensió a través d'un material porós, anomenat filtre, fa que quedin retingudes les partícules de tamany superior al dels porus mentre que les de tamany inferior, així com el líquid o el gas, passen a través del filtre. Els materials que poden ésser útils com a filtre són molt variats, el més comú és el paper de filtre. En el comerç es troben molts tipus de paper de filtre, de diferent gruix i tamany dels porus. Com més gruixut sigui el paper o més petit el tamany dels seus porus més lent serà el pas de la suspensió. Cal preveure que si la quantitat de sòlid de la suspensió es elevada i



el tamany de les partícules petit, s'aniran obstruint els porus del paper fent que el flux de la suspensió que es filtra sigui cada vegada més petit. Si convé que una filtració sigui ràpida és quasi bé imprescindible l'aplicació de succió o pressió, com ja s'explicarà més endavant.

En la indústria s'empren de vegades filtres de sorra, consistents en estrats de sorra de diferent gra de manera que la suspensió que es vol filtrar es fa passar a través d'aquestes capes. Aquest procediment és útil quan el que interessa és tenir un líquid --lliure de materials sòlids en suspensió, sense recuperar el sòlid. En el laboratori s'utilitzen molt, tant per recuperar el sòlid com per eliminar-lo d'una suspensió els filtres de vidre sinteritzat, els quals són embuts amb una placa de vidre porós on queden retingudes les partícules sòlides. Amb aquests embuts cal aplicar succió a fi de tenir un flux acceptable.

Els principals problemes que apareixen en la filtració deriven de la lentitud en el flux a causa de:

- partícules molt petites, les quals embussen el filtre
- viscositat de la suspensió elevada.

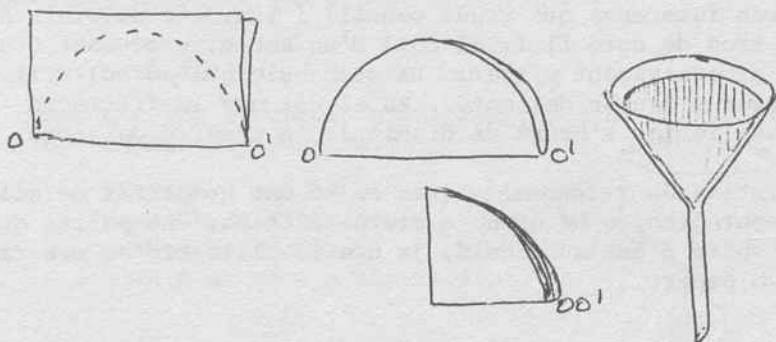
Per a minimitzar aquests problemes és convenient filtrar sempre que sigui possible, la suspensió calenta, ja que la viscositat disminueix a l'augmentar la temperatura. Si la suspensió conté molt material sòlid convé deixar-la reposar de manera que sedimenti tot el possible, després, sense agitar, es filtra el líquid que es pugui decantar i quan el volum de la suspensió sigui petit, es filtra la resta, remenant bé.

2.1. FILTRACIÓ AMB PAPER. PREPARACIÓ DE FILTRES

Filtració sense succió

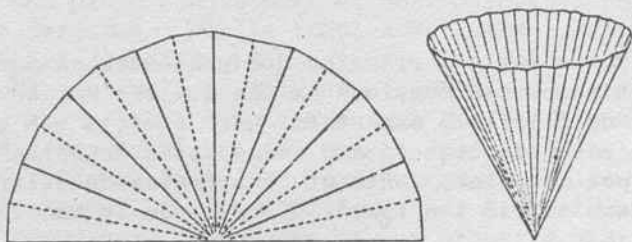
Quan es filtra sense succió, s'empren filtres llisos o bé filtres de plecs. Un filtre llis es prepara amb un tros més o menys quadrat de paper de filtre el qual es doblega dues vegades tal com s'indica a la figura, tallant-lo per la línia de punts,

de manera que queda un con de paper amb dues "butxaques":



Graduant el tamany de les butxaques es fa adaptar el con a un embut de manera que la punta baixi fins a la part recta de l'embut i les seves parets toquin totalment el vidre. Quan no es fa així, es forma una bossa en afegir la suspensió, de manera que la filtració és molt lenta.

Un filtre de plecs es prepara a partir d'un filtre llis doblegant en forma d'acordió el doble semicercle:



El filtre de plecs s'adapta a l'embut de la mateixa manera que un filtre llis, respectant però, els plecs formats i sense vo-

2.2. FILTRACIÓ A TRAVÉS DE COTÓ

Un mètode de filtració que és molt útil de vegades, sobretot quan interessa que sigui senzill i ràpid, consisteix a posar un tros de cotó fluix al coll d'un embut, procurant que no quedi excessivament pitjat. La suspensió que es vol filtrar es fa passar a través del cotó. En el cas que la filtració resulti massa lenta, s'haurà de disminuir la pressió del cotó.

Aquest sistema és recomanable quan es té una quantitat de sòlid relativament gran, o bé quan es pretén eliminar una petita quantitat de sòlid d'una suspensió, ja que la filtració és més ràpida que amb paper.

2.3. SISTEMES CASOLANS DE FILTRACIÓ

De vegades pot ésser útil com a filtre, un colador de reixeta metàl·lica dels que hi ha en les cuines. En altres casos es pot emprar un colador de roba dels que s'utilitzaven abans per preparar cafè. Un sistema casolà de filtració que es pot utilitzar, però amb l'inconvenient d'ésser molt lent, consisteix a adaptar un cercle de paper de filtre en el fons d'un pot de iogurt de plàstic, al qual s'hauran fet forats amb una agulla calenta.

EXPERIÈNCIES

Al llarg de totes les experiències que presentem en aquest treball trobareu nombroses ocasions en les quals s'aplica algun dels mètodes de filtració esmentats. Per aquesta raó caldria practicar la seva utilització amb suspensions de sorra fina (de platja, per exemple), filtrant-la a través de filtres llisos i de plecs, amb succió i a través de cotó, de la manera que s'ha indicat.

ler aplanar-los, d'aquesta manera s'aconsegueix una filtració més ràpida que amb un filtre llis, a causa de l'augment de la superfície de paper que actua com a filtre.

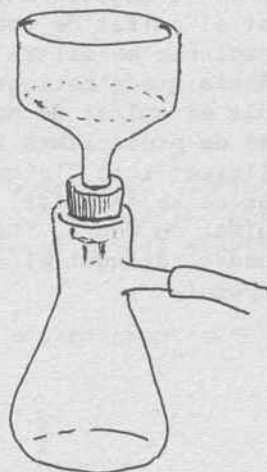
Filtració amb succió

Si convé que una filtració sigui ràpida, s'ha d'utilitzar -- succió. Caldrà disposar de:

- Trompa d'aigua
- matràs de Kitasato
- embut de Büchner
- junta de goma o tap foradat.

En primer lloc cal tallar un disc de paper de filtre que s'adapti perfectament sobre els forats de l'embut de Büchner de forma que no deixi cap mena d'arruga ni sobresurti pels costats.

(Es convenient emprar el mateix Büchner com a plantilla i marcar amb un llapis el seu perímetre sobre un tros de paper de filtre, acabant-lo de retallar fins que s'adapti tal com s'ha indicat). L'embut de Büchner, equipat amb una junta de goma, es col·loca sobre el Kitasato subjectant amb una pinça d'un suport el coll d'aquest, per evitar possibles caigudes. Per la tubuladura lateral del Kitasato s'aplica el buit generat per una trompa d'aigua, mitjançant un tub de goma gruixut. Es convenient mullar el filtre de paper de manera que la succió aplicada farà que quedi ben oprimat contra la placa de filtració. Quan es faci passar la suspensió la succió farà que la filtració sigui ràpida deixant el residu sòlid pràcticament sec en el filtre, per la qual cosa és molt fàcil de recuperar. Convé que un cop s'hagi acabat la filtració, abans de fer cap altra operació, es desconnecti la goma per on s'aplica el buit al Kitasato, evitant així que hi hagi succió de l'aigua de la trompa cap al Kitasato.



.-Separació de sulfat de coure (II) (CuSO_4) i sulfat de bari (Ba SO_4).

Es prepara una barreja amb uns 0,5 g de sulfat de coure (II) i uns 0,5 g de sulfat de bari. La separació de la barreja s'aconsegueix posant-la en un vas de precipitats amb uns 50 cm^3 d'aigua, remenant uns minuts fins que s'hagi dissolt tot el sulfat de coure. La suspensió amb el sulfat de bari insoluble es filtra sense succió de manera que aquesta substància queda retinguda al filtre. El filtrat, que conté dissolt el sulfat de coure, s'evapora escalfant suaument en un vas de precipitats la dissolució, fins que pràcticament s'hagi eliminat tota l'aigua. Després es deixarà que s'acabi d'evaporar sense escalfar, així, s'obtindrà un residu cristal·lí de sulfat de coure. Si es deixa assecar el paper de filtre on ha quedat retingut el sulfat de bari, es podrà recollir amb una espàtula.

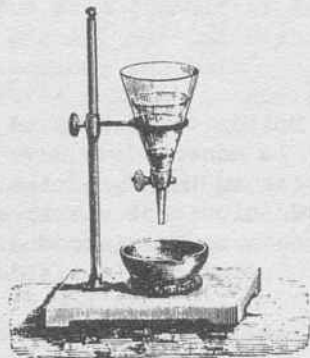
3. EXTRACCIO

L'extracció és un dels procediments més emprats en química per tal de separar els diferents components d'una mescla, per la qual cosa s'aprofita la diferent solubilitat de les substàncies en un o més dissolvents.

Segons les propietats de les substàncies a separar emprarem un dels següents mètodes:

a) Si tenim dos sòlids, A i B, i només un (per exemple A) és soluble en un dissolvent, podrem agitar la barreja en el sí d'aquest dissolvent; A s'hi dissoldrà mentre que B restarà en fase sòlida. Tot seguit, i per mitjà d'una filtració, podrem separar B de l'extracte d'A.

b) Si la solubilitat de dues substàncies, A i B, en dos dissolvents immiscibles, 1 i 2, és diferent de tal manera que A és soluble en un i B en l'altre, podrem separar-les agitant en un recipient la mescla d'A i B i els dos dissolvents. D'aquesta manera aconseguirem, després de deixar reposar la barreja, que se separin dues capes



de líquid (fases) cada una de les quals contindrà un dels soluts.

El recipient on s'efectua aquesta operació s'anomena embut de decantació. Aquest és un recipient en forma de pera i amb una clau a la part inferior que permet separar la dissolució més densa de la menys densa. Si el volum és petit es poden emprar tubs d'assaig i comptagotes tal com es descriu en les experiències que es proposen.



c) Moltes vegades es té ja una dissolució que conté una barreja; la manera de separar en aquest cas un dels components és buscar un dissolvent immiscible en la dissolució i en el qual només sigui soluble la substància a separar. En un embut de decantació hom introdueix la dissolució i el nou dissolvent i a continuació s'agita de forma vigorosa, es deixa reposar i se separen les dues fases. Repetint diverses vegades aquest procés aconseguirem l'extracció de la substància desitjada.

EXPERIÈNCIES

.- Extracció dels pigments d'una planta verda

L'acetat d'etil dissol els pigments que contenen les plantes

verdes i no la part fibrosa d'aquestes, la qual cosa permet l'extracció d'aquests pigments.

Es col.loquen en un morter fulles d'espínacs, o d'alguna altra planta verda, triturades; s'hi afegeix de 5 a 10 ml. d'acetat d'etil i es remena amb la mà de morter fins a obtenir una dissolució verd fosca. El líquid verd resultant es decanta dins d'un tub d'assaig per emprar-lo en les experiències de cromatografia.

Si la dissolució és prou concentrada s'observa una intensa fluorescència vermella per reflexió de la llum solar (amb llum UV l'efecte és molt més notable).

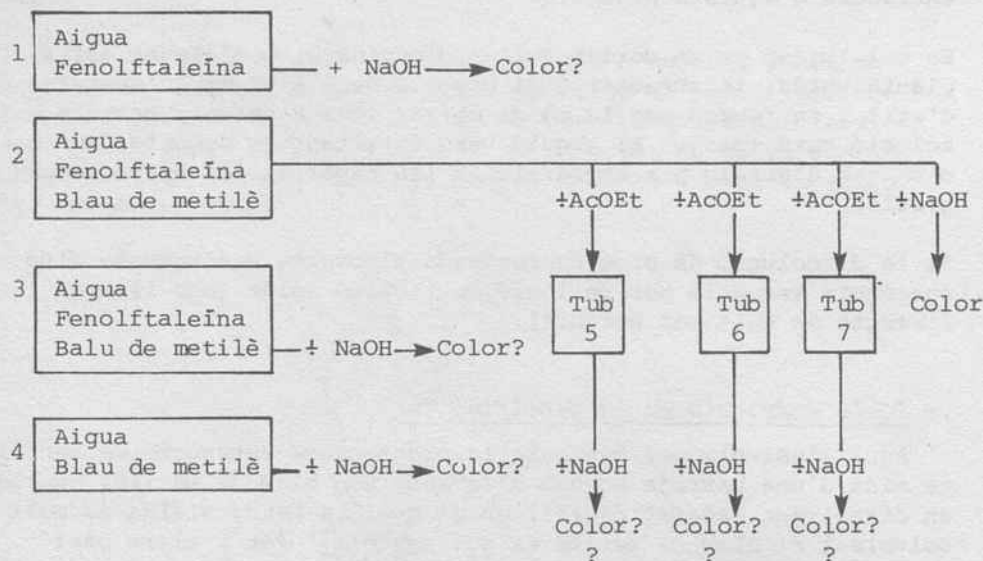
.- Doble extracció de la fenolftaleïna

Aquí s'estudia per una part la progressiva extracció de fenolftaleïna d'una barreja aquosa d'aquesta amb blau de metilè, emprant un dissolvent (acetat d'etil) en el qual la fenolftaleïna és molt soluble i el blau de metilè és poc soluble. Per l'altra part s'estudia l'extracció d'un compost de tipus àcid (fenolftaleïna), dissolt en un dissolvent orgànic (acetat d'etil) per una dissolució aquosa bàsica. Aquest tipus d'extraccions són molt emprades tant en el laboratori com en la indústria per tal de purificar productes capaços de donar reaccions àcid-base.

Agafa 7 tubs d'assaig i numera'ls. Posa en els quatre primers 5 ml. d'aigua, en els tres primers dues gotes de dissolució alcohòlica de fenolftaleïna (al 1%), i en el segon, tercer i quart tub 2 gotes de dissolució de blau de metilè.

Addiciona al segon tub 3 ml. d'acetat d'etil, agita i deixa que se separin les dues fases, amb un goter separa la fase superior i posa-la en el cinquè tub. Repeteix la mateixa operació dues vegades més guardant la fase superior en els tubs sisè i setè. Ara adiciona 2 ml. de dissolució 0,1 M d'hidròxid sòdic a cada un dels tubs, agita i deixa separar les fases. Fes un esquema com l'indicat a la Figura i observa:

Tub



NaOH = hidròxid sòdic

AcOEt= acetat d'etil

Figura

- a) La diferent coloració entre el segon i el tercer tub a causa de què la fenolftaleïna (coloració vermella amb la sosa- tub 1) i no el blau de metilè (lleugera decoloració amb la sosa- tub 4) ha estat extreta per l'acetat d'etil.
- b) l'aparició de color vermell en les fases aquoses dels tubs 5 i 6 degut a l'extracció de la fenolftaleïna per la sosa. La no coloració del tub 7 es deu a què la fenolftaleïna ja ha

estat separada en les dues primeres extraccions (Nota)

.- Extracció del iode

En la primera part d'aquesta experiència s'aprofita la següent reacció química:



per tal d'obtenir ràpidament i fàcilment una dissolució aquosa de iode a partir de la qual es realitza la pràctica d'extracció proposada. En aquesta es pretén que l'alumne s'adoni que el iode és extret progressivament pel diclorometà (CH_2Cl_2) perquè aquest és millor dissolvent del iode que no l'aigua.

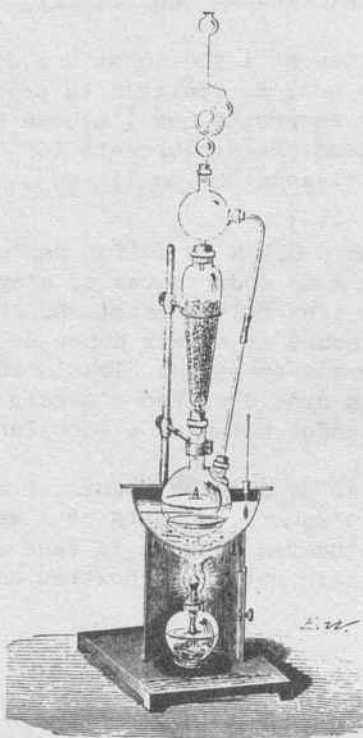
Sobre 3 ml. de dissolució 0,1 M de sulfat de coure s'adicionen 3 ml de dissolució 0,2 M de iodur potàsic, s'agita 1 minut, es deixa reposar 2 minuts i es filtra (si és necessari es torna a filtrar la dissolució sobre el mateix paper de filtre). Si es disposa de iode, pot preparar-se una dissolució d'aquest element posant-ne uns cristalls dins d'un tub d'assaig amb aigua (millor dissolució diluïda de iodur potàsic) i escalfant suaument.

Els 5-6 ml de dissolució de iode obtinguts es mesclen amb 6 ml de diclorometà en un tub d'assaig, s'agita bé i es deixen separar les fases; amb un comptagotes s'agafa la fase aquosa (superior), es posa en un tub d'assaig net i es reextreu amb 3 ml de diclorometà.

-.-.-.-.-.-

Nota: Les coloracions aquí indicades poden variar si es varia la concentració dels productes acolorits.

Comparant els tres tubs hom pot veure el progressiu canvi de color de la fase aquosa i la diferent intensitat de color en les dissolucions de diclorometà, canvis deguts tots ells a la progressiva extracció del iode.

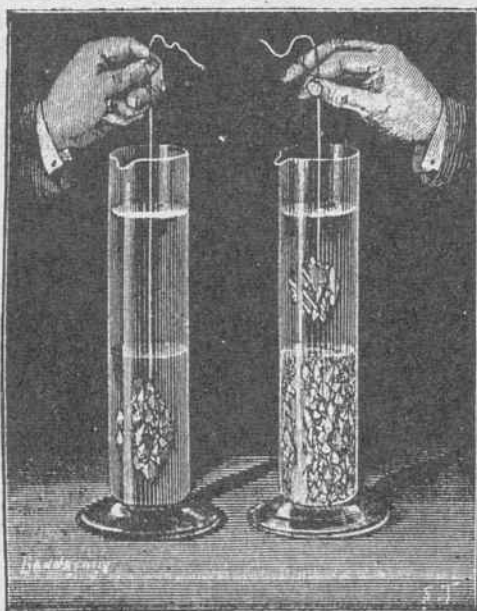


4. CRISTAL·LITZACIO

La cristal·lització és una de les tècniques clàssiques de purificació i aïllament de substàncies. Es pot utilitzar quan es té una barreja en la qual els components presenten diferent solubilitat en un dissolvent o en una barreja de dissolvents.

El mètode més general de cristal·lització consisteix a dissoldre la barreja en un dissolvent calent. Si el compost que es vol purificar és soluble, alhora que hi ha impureses insolubles, aquestes se separen per filtració de la suspensió resultant. A continuació cal aconseguir que la dissolució esdevingui saturada o sobresa turada en el compost a fi que cristal·litzi, així, es tenen diverses opcions:

-refredar la dissolució: la major part de les substàncies són menys solubles a baixa temperatura, de manera que si es refreda una dissolució relativament concentrada esdevé sobresaturada, dipositant-se



crystals de la substància, mentre que les impureses més solubles queden en la dissolució.

-deixar evaporar el dissolvent: La saturació es pot aconseguir deixant evaporar el dissolvent. A mesura que es concentra la dissolució, es dipositen crystals de la substància dissolta, però d'una manera més lenta que amb el mètode anterior.

-combinació dels dos sistemes anteriors: S'escalfa o es bull suaument la dissolució de manera que es vagi concentrant -- fins arribar a la saturació i, a continuació, es deixa refredar.

Si els mètodes anteriors fallen o bé la substància que es vol purificar no es pot sotmetre a temperatures elevades, es dissol la barreja en un dissolvent en el qual sigui soluble, encara que no és convenient que ho sigui excessivament, i a continuació s'afegeix un altre dissolvent en el qual el compost que es vol purificar sigui insoluble. D'aquesta manera es pot aconseguir la cristallització del compost.

Per a substàncies especialment reàctives a cristallitzar amb els mètodes anteriors, s'utilitzen modificacions d'aquestes tècniques i altres sistemes que no s'esmentaran aquí. La major part es basen en una lentitud extrema en la formació dels crystals.

Amb qualsevol dels mètodes citats s'aconsegueix obtenir una substància cristal·lina que se separa (per filtració) d'una dissolució que conté les impureses solubles de la barreja i part de la substància dissolta. Aquesta dissolució s'anomena aigües mares i en cas necessari es pot concentrar fent cristallitzar una quantitat addicional del component que es vol purificar.

Moltes vegades, tot i que es té una dissolució sobresaturada d'un compost, aquest no cristallitza. El fenomen pot ésser causat per una concentració d'impureses massa elevada o bé per

una estabilitat especial de la dissolució en la qual és difícil la formació dels primers gèrmens cristal·lins. En aquests casos, especialment en el segon, si s'afegeix a la dissolució un cristall de la substància que es vol purificar, es provoca la cristal·lització a causa del germen que s'hi ha introduït. En alguns casos, la cristal·lització es pot iniciar rasant les parets interiors del recipient que conté la dissolució amb una vareta de vidre.

El tamany dels cristalls que s'obtenen depèn del nombre de gèrmens cristal·lins en les etapes inicials de la cristal·lització, així, com més reduït sigui aquest nombre, menys cristalls hi haurà, però el seu tamany serà més gran. Si el procés de cristal·lització es lent, els cristalls aniran creixent al voltant dels primers gèrmens en lloc de formar-se'n de nous. D'aquesta manera, els cristalls més perfectes s'obtindran en els processos de cristal·lització lents, sense perturbacions i amb lleugera sobresaturació de la dissolució.

EXPERIÈNCIES

Cristal·lització per evaporació del dissolvent

Cristal·lització de la sal de cuina.- L'objectiu de l'experiència és l'observació de l'evaporació del dissolvent que provoca la saturació d'una dissolució i la cristal·lització de la substància dissolta.

S'agafa sal i es dissol en aigua bullint suaument, fins que es vegi que amb un major escalfament no s'aconsegueix dissoldre més quantitat de la substància. Es filtra la dissolució calenta, si es pot, amb paper de filtre, i si no amb un colador de roba dels que hi ha a les cuines. La dissolució es col·locarà en un got, el qual es deixarà destapat en un lloc on no hi vagi a parar massa pols. Cal observar com al refredar-se la dissolució no hi ha una apreciable cristal·lització de la sal dissolta, mentre que al llarg dels dies, quan es va evaporant l'aigua, s'aprecia la formació de cristalls cúbics de sal.

Cristal·lització per refredament de la dissolució

Cristal·lització de l'alum de potassi.- En aquesta experiència es proposa l'observació de la cristal·lització d'una substància relativament pura, provocada per la saturació d'una dissolució en disminuir la temperatura. El preu assequible de l'alum de potassi (6C -100 pts/Kg, a doll) permet la realització casolana de l'experiència, podent-se aconseguir la formació de cristalls de gran tamany.

Per efectuar la cristal·lització casolana del compost cal buscar dos pots de melmelada de 1/2 l. cada un i 1/4 de Kg d'alum de potassi ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$). En un dels pots es mesura 1/4 de litre d'aigua i s'hi afegeixen 50 g. d'alum. Es col·loca el pot dins d'un cassó que contingui aigua calenta, remenant amb una vareta o amb una cullera vella fins que s'hagi dissolt tot l'alum. A continuació, cal filtrar la dissolució, encara calenta, a través d'un colador de roba, posant el filtrat dins de l'altre pot.

Quan la dissolució es deixa refredar en repòs, s'observa l'aparició, generalment en menys d'un dia, de cristalls de la substància en el fons del pot. Amb una forquilla o d'una altra manera, es "pesquen" els millors cristalls que s'hagin format, traient-los de la dissolució, i deixant-los assecar sobre un paper de filtre.

Amb una pega que no es desfaci en contacte amb l'aigua, s'enganxa l'extrem d'un fil ben prim a un cristall, (en lloc d'enganxar el cristall, es pot fer un nus escorredor i lligar-lo). El cristall enganxat o lligat es penja d'un llapis travesser sobre el pot, deixant-lo submergit dins la dissolució d'alum. Si el cristall es submergeix de nou quan l'alum de la dissolució encara està en fase de cristal·lització, cristal·litzarà sobre ell fent-lo créixer. A causa d'això és convenient "pescar" els cristalls tan aviat com es pugui.

Quan s'observi que el cristall d'alum que s'ha submergit no creix més, es treurà de la dissolució i s'afegiran a aquesta uns 10 g

més d'alum, escalfant i remenant al bany maria fins que s'hagi dissolt totalment, així com l'alum que ja havia cristal·litzat en el fons del pot. Es deixarà refredar la dissolució (durant l'hora aproximadament) i s'hi submergirà de nou el cristall -- continuant així el seu creixement. Aquest procés es podrà repetir tantes vegades com es cregui convenient.

Si hi ha sort i les operacions es fan correctament, es pot obtenir un octaedre de gran tamany. S'ha d'advertir que si el cristall s'ha lligat en lloc d'enganxar-lo, moltes vegades apareixen dos cristalls, un per cada banda del nus. També és convenient que cada vegada que es treu el cristall per posar més alum a la dissolució, es netegi el fil dels petits cristalls que s'hi dipositen.

Cristal·lització provocada per l'addició d'un germen cristal·lí

Cristal·lització del tiosulfat de sodi ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).- L'experiència es basa en una solidificació, més que en una cristal·lització, provocada en afegir un cristall de la substància a una dissolució sobresaturada de tiosulfat sòdic. Cal observar especialment l'estabilitat de la dissolució sobresaturada i l'escalfament que té lloc quan cristal·litza el compost.

S'omple un tub d'assaig fins una alçada d'uns 4 cm. aproximadament, amb tiosulfat sòdic pentahidratat, afegint a continuació 4 o 5 gotes d'aigua. El tub s'escalfa suaument en una flama fins que s'hagin dissolt totalment els cristalls, procurant que no en quedi cap sense dissoldre per les parets del tub. La dissolució ha d'ésser completament transparent i s'ha de procurar no afegir un excés d'aigua ni continuar escalfant la dissolució una vegada s'hagi dissolt completament la substància.

La dissolució es deixa refredar en repòs durant una mitja hora (si no es disposa de gaire temps es pot submergir el tub en un bany d'aigua freda). Observeu com en afegir un cristallet de tiosulfat sòdic a la dissolució es provoca en pocs moments la

crystal.lització de tot el compost, veient-se com creixen els cristalls al mateix temps que s'escalfa el tub.

Crystal.lització del tiosulfat sòdic i de l'acetat sòdic ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).- En aquesta experiència, clàssica dins la química recreativa, s'observa com la crystal.lització es provoca en afegir un cristall de la substància dissolta, mentre que si s'afegeix un cristall d'una altra substància, no té lloc la crystal.lització.

Es prepara una dissolució de tiosulfat sòdic en un tub d'assaig tal i com s'ha indicat en l'apartat anterior. En un altre tub es dissol d'una manera similar acetat sòdic hidratat (cal afegir una mica més d'aigua que en el cas del tiosulfat per aconseguir la dissolució completa del compost).

Lentament, s'abocarà la dissolució calenta de l'acetat sobre la de tiosulfat, deixant que el líquid rellisqui per les parets del tub. S'aconsegueix la formació de dues capes ben diferenciades, de les quals, la inferior contindrà el tiosulfat sòdic i la superior l'acetat sòdic.

Si es deixa refredar el tub i al cap d'una mitja hora s'hi tira un petit cristall de tiosulfat, aquest travessa la capa d'acetat sense que passi res, però, quan arriba a la capa inferior, provoca la crystal.lització del tiosulfat dissolt. Si a continuació es tira dins del tub un cristall d'acetat sòdic, provoca la crystal.lització de la capa superior en forma d'agulles fines.

Influència de l'agitació sobre el tamany dels cristalls

Crystal.lització i purificació de l'àcid acetilsalicílic d'una aspirina.- En aquesta experiència s'utilitza plenament la crystal.lització com a tècnica de purificació, ja que una aspirina és una barreja en la qual aproximadament el 50% és àcid acetil salicílic. La crystal.lització permet separar aquest compost de la resta de components del medicament.

Es bull una aspirina amb uns 15 cm³ d'aigua aproximadament, fins que s'hagi dissolt totalment. La dissolució serà d'un color blanquinós opalf. Si es deixa refredar en repòs s'obtidran agulles llargues i fines de l'àcid acetilsalicílic, les quals es poden recollir per filtració al buit (vegi's pag.18), una vegada sigui ben freda la dissolució.

Si es repeteix l'experiència provocant la cristal.lització de l'àcid, en rascar amb una vareta de vidre les parets interiors del vas on hi ha la dissolució, al mateix temps que es refreda externament amb un bany d'aigua freda, es veurà com els cristalls que s'obtenen són més petits que en el primer cas i és més lenta la seva filtració al buit.

Influència de la velocitat de refredament en el tamany dels cristalls.

Cristal.lització del iodur de plom.- En aquesta experiència s'estudia la purificació d'un precipitat i s'observa com el tamany dels cristalls que s'obtenen és més gran quan més lent és el refredament.

Es barregen uns 2 cm³ de dissolució 0,1M de nitrat de plom (Pb(NO₃)₂) amb 4 cm³ de dissolució 0,1M de iodur potàsic (KI) (Volums i concentracions aproximades), en un tub d'assaig. La suspensió amb el precipitat de iodur de plom format es bull uns instants a fi que augmenti el tamany dels petits cristalls formats i sedimentin més depressa.



Es deixa reposar un parell de minuts i un cop hagi sedimentat el precipitat, es decanta el líquid sobrenedant. A continuació s'afegeixen uns 5 cm³ d'aigua al precipitat del fons del tub, bullint suaument la suspensió durant un minut aproximadament. En deixar refredar la suspensió s'observa com al cap d'uns 15-20 minuts apareixen cristalls del iodur de plom que s'ha dissolt en forma d'escates brillants.

Si es repeteix l'experiència, però aquesta vegada refredant el tub sota un raig d'aigua, el tamany dels cristalls que es formen es molt més petit que en el primer cas.

5. CROMATOGRAFIA SOBRE PAPER

La cromatografia sobre paper és una de les tècniques cromatogràfiques més antigues. Va ésser molt emprada abans del descobriment i difusió de la cromatografia en capa fina, però actualment ha quedat totalment desplaçada per aquesta darrera tècnica, excepte per la separació d'alguns tipus molt específics de barreges per les quals encara s'empra.

En qualsevol separació per cromatografia sobre paper cal en primer lloc dissoldre la barreja que s'ha de separar. A continuació, amb l'ajuda d'un tub capil·lar de vidre o amb algun altre procediment, es diposita una petita gota o bé una banda estreta de la dissolució de la barreja, en un paper tallat en forma de rectangle i a un cm aproximadament de la seva vora. La principal restricció que imposa la utilització d'aquesta tècnica és la petita quantitat de barreja que es pot separar. D'aquesta manera, s'utilitza quasibé exclusivament amb fins analítics, és a dir, quan el que interessa és saber la composició d'una barreja o bé saber el nombre de components que la formen, sense voler recollir els components separats.

A continuació, l'extrem del paper més proper on hi ha la taca o la banda que ha deixat la dissolució de la barreja, es submergeix en l'eluent, dissolvent o barreja de dissolvents que pugen per capil·laritat pel paper. L'eluent està contingut --

dins d'un recipient ben tapat, i saturat amb els seus vapors. Quan el líquid puja per capil·laritat, arrossega els diferents components de la barreja a diferent velocitat d'acord amb la solubilitat d'aquests en l'eluent i amb la diferent retenció a què són sotmesos per l'aigua adsorbida en la cel·lulosa del paper. Realment, la tècnica consisteix en una distribució d'uns soluts que són els components de la barreja, en dues fases: l'eluent (el qual s'anomena també fase mòbil) i l'aigua adsorbida en la cel·lulosa (fase estacionària). Si la solubilitat és prou diferent s'aconsegueix la separació dels components de la barreja, els quals apareixen com taques o bandes espaiades al llarg del paper. Quan les substàncies que constitueixen la barreja són acolorides, com en el cas que descriurem a continuació (separació d'una tinta), les taques o bandes es poden observar a simple vista, mentre que en el cas contrari, cal observar el paper amb llum ultravioleta o bé emprar un revelador, substància que es pulveritza amb un "spray" sobre el paper, donant reaccions en les quals es formen productes colorejats amb els components de la barreja.

Les diferents substàncies es caracteritzen per la velocitat amb que són arrossegades per l'eluent, i pels colors característics que donen amb els diferents reveladors. L'expressió quantitativa de la velocitat d'un component en una separació cromatogràfica, és el factor R_f , el qual es calcula mesurant la distància que s'ha mogut el component respecte el punt d'aplicació de la barreja i dividint per la distància que en el mateix temps ha avançat el front de l'el

De les consideracions anteriors pot deduir-se que el factor R_f depèn de l'eluent que s'empra i del tipus de paper sobre el qual es fa la cromatografia, encara que hi ha altres factors com la temperatura, que també influeixen en el R_f . Si en les mateixes condicions coincideixen els factors R_f de dues substàncies, hi ha la possibilitat que es tracti del mateix compost. La possibilitat es pot confirmar quan els R_f coincideixen en totes les condicions possibles.

Quan en una separació cromatogràfica els components queden ben separats, direm que la resolució de la separació ha estat bona,

mentre que la resolució és dolenta quan hi ha superposició de les taques o bandes dels components. La resolució no tan sols depèn dels valors dels Rf de les substàncies que formen la barreja, sinó que també és important la quantitat de barreja que s'hagi dipositat sobre el paper. Si la quantitat és massa gran, les bandes apareixen molt més amples que si la quantitat és petita. D'aquesta manera cal preveure que una separació dolenta pot ésser deguda a una quantitat excessiva de barreja dipositada sobre el paper.

EXPERIÈNCIES

Separació de tintes de bolígraf i retolador per cromatografia sobre paper

En aquesta experiència es descriu la utilització de la cromatografia sobre paper per la separació dels colorants de les tintes de bolígraf i retolador. La metodologia s'ha simplificat respecte altres descripcions que es troben en la bibliografia, especialment en els següents aspectes:

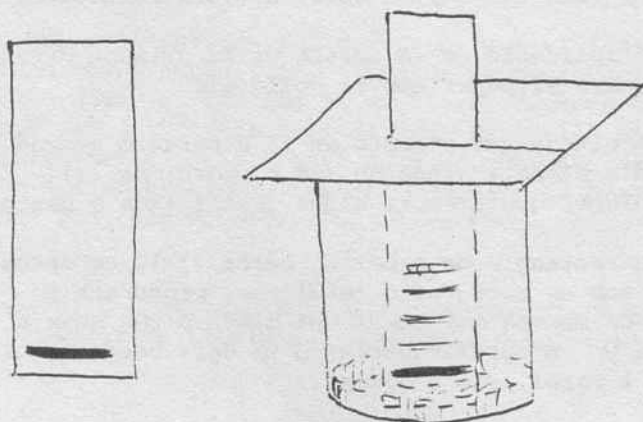
- El paper que s'empra és paper de barba en lloc de paper especial per cromatografia. Dels diferents papers que s'han provat fins ara, el paper de barba "Vilaseca" 1^a. ha estat el que ha donat millors resultats.
- L'aplicació de la mostra es fa guixant directament sobre el paper amb el bolígraf.
- L'eluent que s'empra en la separació és una barreja d'acetona i aigua en les proporcions 2:1. És convenient, que s'empri aigua destil·lada o desionitzada.

Es talla un rectangle de paper de barba (3X12 cm aproximadament) i es guixa amb un bolígraf o retolador, procurant no prémer excessivament, de manera que quedi una banda d'uns quants mil·límetres d'amplada a un cm aproximadament d'un dels costats curts del rectangle, i paral·lela a aquest.

El recipient on es posarà l'eluent pot ésser un pot de mermelada d'uns 250 cm³ de capacitat o bé un got, el qual es folrarà amb paper de filtre per l'interior, de manera que aquest no sobresurti de la vora superior del got i al mateix temps permeti veure el seu interior per algun lloc, a fi de poder seguir l'evolució de la cromatografia. L'eluent és una barreja d'acetona i aigua en les proporcions 2:1, les quals es poden mesurar amb una proveta o d'alguna altra forma, ja que en aquest cas, petites variacions en la composició de l'eluent afecten poc a la separació aconseguida. És convenient que l'aigua sigui destil·lada o bé desionitzada, com la que s'emprà per les planxes de vapor, ja que aquest factor és d'importància en la qualitat de la separació.

El pot s'omple de líquid, de manera que l'alçada d'aquest respecte el fons sigui d'un centímetre aproximadament, agitant bé de manera que el paper de filtre quedi ben impregnat amb l'eluent i el recipient ben saturat amb els seus vapors. Per a tancar el pot s'emprarà un tros de cartolina al qual s'haurà fet un tall d'amplada tal que hi passin verticals, les tires de paper de barba on es farà la cromatografia.

Una de les tires es passarà pel tall de la cartolina de manera que el costat guixat quedi pel cantó de dins del pot. La tira





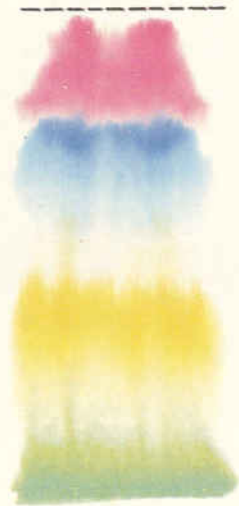
Inoxcrom Fine Line 1100 (negre)

<u>Component</u>	<u>Rf</u>
groc	0,18
vermell	0,42
blau	0,85
violeta	1



Bic punta normal (verd)

<u>Component</u>	<u>Rf</u>
blau	0
groc	0,27



Bic punta normal (vermell)

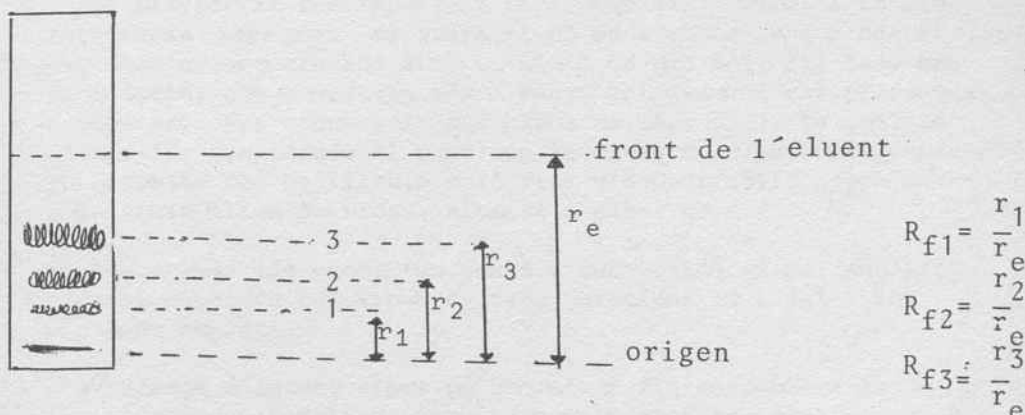
<u>Component</u>	<u>Rf</u>
taronja	0,22
rosa	0,71

Bic punta normal (negre)

<u>Component</u>	<u>Rf</u>
verd	0
groc	0,33
blau	0,75
rosa	0,92

s'anirà baixant lentament fins a submergir un parell de mil·límetres la seva vora dins l'eluent. S'ha d'evitar que la part guixada quedi submergida i que el paper toqui les parets o el paper de filtre del pot.

Quan l'eluent pugi per capil·laritat, anirà separant els diferents components de la barreja. En les condicions esmentades, l'alçada a la qual arriba el líquid al cap d'una hora és de 6 cm aproximadament. Després d'aquest temps es pot donar per acabada la separació, ja que el dissolvent puja molt lentament a partir d'aquesta alçada. El paper es treurà del recipient deixant-lo assecat. Les bandes dels diferents components s'observen directament o millor, per transparència. Mesurar els R_f dels components de la tinta que s'hagi estudiat.



6. CROMATOGRAFIA EN CAPA FINA

La diferència més important entre aquesta tècnica i la cromatografia sobre paper és que aquí no és l'aigua la que actua com fase cromatogràfica sinó un sòlid de gra molt fi, fase estacionària, que adsorbeix més o menys intensament els productes a separar. Per aconseguir una placa de capa fina, la qual té la mateixa funció que el paper en la cromatografia sobre paper, es deposita una pel·lícula molt fina d'aquest sòlid sobre una superfície llisa de vidre, alumini o plàstic.

En aquest cas els productes també s'identificaran pel seu R_f , el qual dependrà del tipus de fase estacionària i del tipus d'eluent emprats.

L'avantatge d'aquest tipus de cromatografia respecte a la de paper és que generalment permet obtenir cromatogrames en menor temps i amb major eficàcia, podent-se emprar, utilitzant plaques suficientment grosses, per tal d'obtenir petites quantitats de substàncies pures.

Per tal de realitzar aquest tipus de cromatografia és necessari disposar, a més de les plaques on es dipositi la mescla que es vol separar, d'un recipient amb tapa d'uns 10 o més cm. d'alçada (pot servir un pot de mermelada) i d'uns quants capillars de vidre o bé d'un tremp.

- a) Les plaques: les plaques per cromatografia en capa fina es poden comprar en el comerç especialitzat en material de química o preparar-les de la següent manera: es mescla un sòlid polvoritzat (el més emprat és el silicagel) amb cloroform suficient per formar una suspensió espessa. Aquesta operació s'ha d'efectuar dins d'un pot de boca ampla que pugui tancar-se hermèticament. La suspensió s'agita bé i s'hi submergeix un instant un portaobjectes (ben net i sec) de microscopi el qual es subjecta per un extrem amb pinces.

Tan bon punt es treuen de dins les plaques s'han de posar horitzontalment i deixar-les assecar a l'aire. Quan el cloroform s'ha evaporat totalment és convenient activar-les (disminuir el % d'aigua que contenen) dipositant-les sobre una placa calefactora o bé dins d'una estufa i deixant-les-hi uns minuts. Es treuen i es deixen refredar (millor dins d'un dessecador) abans d'utilitzar-les. (PRECAUCIÓ: la silicagel i en general els sòlids polvoritzats que s'empren en cromatografia en capa fina són substàncies perilloses si se n'inhalen la pols. El cloroform és un dissolvent tòxic.)

Nosaltres, recomanem però, que a ser possible es comprin plaques ja preparades, ja que, si bé són més cares, donen resultats molt millors i fàcilment reproduïbles. Dels tres tipus de plaques que es poden trobar: sobre alumini, sobre vidre i sobre plàstic, les primeres són les més adequades per un laboratori escolar, ja que es poden tallar amb tisores i fer-les de la mida desitjada. Les de vidre són difícils de tallar i les de plàstic, encara que es tallen fàcilment, generalment són defectuoses. A part dels avantatges citats, l'adquisició de plaques preparades evita la manipulació dels sòlids polvoritzats, la qual sempre és perillosa.

- b) Els capil·lars.- S'agafa un tub de vidre i s'escalfa a la flama per la meitat fins que estigui ben tou, llavors es treu de la flama i s'estira depressatibant pels dos extrems. Es deixa refredar i es tallen capil·lars de 8-12 cm de llargada, aprofitant-se els més primers.

Perquè els capil.lars vagin bé és necessari que els seus extrems siguin plans i que no estinguin molls.

- c) La cubeta d'elució.- Es folren amb paper de filtre les parets de la cubeta, de manera que hi quedi com un "semcilindre" de paper de filtre. S'hi aboca el dissolvent (eluent) fins que el líquid tingui una alçada d'uns 0,5 cm. Es tapa el recipient i s'agita bé de manera que quedi ben saturat dels vapors de l'eluent. (Compte! Generalment té lloc una sobrepressió que pot fer saltar la tapa).



EXPERIÈNCIES

En totes les pràctiques s'ha d'emprar plaques de sílica.

-Separació d'una barreja de colorants.

En aquesta experiència es proposa separar una barreja de tres productes acolorits (roig de metil, fluoresceïna i blau de metilè, dissolts en aigua/alcohol) emprant dos eluents diferents. Amb tots dos se separa la barreja, però, l'ordre d'elució és diferent, amb la qual cosa l'alumne es pot adonar de la relació que existeix entre l'eluent emprat i els resultats obtinguts.

a-1 Emprant una barreja cloroform/metanol 4:1

Amb un cap.pilar o amb un tremp es diposita una gota de la barreja de colorants a 1 cm aproximadament de la vora inferior de la placa (fig.). Es deixa assecar la placa i es col.loca verticalment dins de la cubeta que conté l'eluent indicat, aquest puja per capil.laritat per la placa arrosse-

gant els diferents components de la barreja d'acord amb la solubilitat de cadascun d'ells i amb la força amb que són retinguts per la fase estacionària.

Quan el dissolvent arriba a uns dos milímetres de la part superior de la placa, es treu aquesta i es deixa assecar observant la separació obtinguda.

a-2 Emprant una barreja acetona/aigua 4:1

Es repeteix el procés realitzat en a-1 fent servir ara com eluent acetona/aigua 4:1.

En aquest cas s'ha d'anar molt en compte que el dissolvent no arribi al cap d'amunt de la placa, ja que la fluoresceïna puja pràcticament amb el front de l'eluent. Una vegada la placa està seca hom podrà observar el canvi d' R_f (veure cromatografia sobre paper) en el roig de metil, la fluoresceïna i el blau de metilè, així com la inversió en l'ordre d'elució dels dos primers.

-Separació dels components de les tintes del bolígraf

Es guixa un tros de paper de filtre amb un bolígraf. Es retalla la part guixada i es col·loca dins d'un tub d'assaig que conté acetona i s'aixafa amb una vareta de vidre. Amb un capil·lar es pren una petita quantitat de la dissolució resultant i es diposita sobre una placa, la qual s'elueix amb cloroform/metanol 4:1.

Amb aquest tipus d'eluent els millors resultants s'obtenen emprant tintes negres.

-Separació dels pigments de plantes verdes.

Amb un capil·lar es pren una petita quantitat de l'extracte obtingut en la pàgina 22 i es diposita sobre una placa, es deixa assecar i s'elueix amb ciclohexà/èter 2:3.

Els pigments grocs són els que queden més retinguts per la placa.

Encara que en totes les pràctiques aquí proposades s'utilitza productes acolorits, cal indicar a l'alumne que també es poden emprar productes sense color, essent necessari aleshores algun procés de revelat. El més senzill d'aquests processos consisteix a deixar la placa una estona dins d'un pot que tanqui -- hermèticament i que contingui uns quants cristalls de iode, els vapors d'aquest són absorvits selectivament pels productes, quedant així destacats sobre la placa.

Cal també indicar a l'alumne que si en alguna separació cromatogràfica només obté una sola taca, això no implica necessàriament que la substància que està estudiant sigui una substància pura.

7. CROMATOGRAFIA EN COLUMNA

La diferència essencial entre aquesta tècnica i l'anterior és que el tamany de les partícules de sòlid que constitueixen la fase estacionària és més gran, i en lloc d'estar dipositat sobre una superfície està dins d'un tub. L'eluent travessa la fase estacionària per gravetat i no per capil·laritat (com en els dos casos anteriors).

Una altra diferència important és que mentre que la cromatografia de capa fina té utilitat com a eina analítica, la cromatografia en columna permet obtenir quantitats apreciables dels components d'una barreja.

EXPERIÈNCIA

Es prefereix que l'alumne s'adoni, per una part, que per un mateix suport i un mateix eluent l'ordre d'elució és el mateix en la cromatografia de capa fina que en la de columna, i per l'altra part, que mentre la capa fina només permetia "veure" els productes separats, la de columna ja permet de "tenir-los" separats.

.-Separació d'una mescla de colorants:

Es subjecta verticalment una bureta o una columna de cromatografia a un suport. Per la part superior s'introdueix

un tros petit de cotofluix, el qual es fa encaixar en la part inferior amb l'ajuda d'una vareta. A part es preparen 30 cm³ d'eluent (cloroform/metanol 4/1), del que se n'aboquen uns 4 cm³ dins la bureta. En un vas de precipitats es prepara una suspensió amb uns 5 g de silicagel (especial per a cromatografia en columna) i la quantitat suficient d'eluent per a impregnar tota la sílica, quedant encara líquid sobrenedant.

S'agita bé amb una vareta i s'aboca amb l'ajuda d'un embut dins la bureta. Es deixa sortir l'eluent en excés obrint la clau de la bureta, fins que quedi gairebé seca la part superior de la columna de sòlid sedimentat.

Amb un comptagotes es dispositen unes gotes de la dissolució dels colorants a separar (la mateixa barreja que s'ha utilitzat en l'experiència de cromatografia de capa fina) damunt de la sílica de la columna. Obrint la clau de la bureta es deixen sortir unes gotes d'eluent, se n'afegeix un cm³ que també es deixa sortir per la part inferior per tal d'assegurar que tot el colorant s'ha absorbit per la silicagel. A partir d'aquí es va abocant eluent per la part superior mentre es deixa fluir per la inferior. En cap moment s'ha de deixar assecar la columna. Els colorants es recullen en recipients diferents a mesura que van sortint de la columna.

Per fer baixar la fluorescència convé eluir amb mescla cloroform/metanol 2/1.

Finalment cal indicar que perquè totes les pràctiques de cromatografia en capa fina i columna aquí descrites funcionin bé, és necessari que tot el material que s'empri estigui perfectament sec. També cal indicar que en qualsevol cromatografia de les quals hem fet esment (paper, capa fina i columna), quan es té una mescla de composició desconeguda que es vol separar, el principal problema és trobar un eluent adequat per aconseguir una bona separació. En principi es poden provar els eluents següents, considerant l'ordre aquí indicat:

- hexà
- cloroform
- acetona
- metanol
- aigua

Així, en primera aproximació, es prova primer l'hexà. Si la barreja no es mou del lloc on s'ha depositat, es prova el cloroform. Si així tampoc no es mou, es prova l'acetona, etc. Si s'observa, per exemple, que amb acetona es separa molt poc de l'origen i amb metanol tota la barreja s'elueix excessivament, s'han de provar barreges de cloroform/metanol o bé acetona/metanol.

Es important també, per tal d'obtenir bones separacions, no emprar excessiva quantitat de producte en el moment de fer la separació (una taca d'un diàmetre no superior a 3 mm. per la capa fina, i una relació de pes superior a 1:10 pes mescla: pes fase estacionària seca, per la cromatografia en columna).

8. PURIFICACIÓ PER ADSORCIÓ. DECOLORACIÓ AMB CARBÓ

Encara que la decoloració amb carbó no es pugui arribar a considerar una tècnica per a obtenir substàncies pures a partir de mescles, sinó com un sistema per eliminar petites quantitats d'impureses de productes bastant purs, hem pensat incloure-la aquí a causa de la gran utilització que es fa d'aquest mètode tant per purificar com per decolorar tot tipus de substàncies.

Si el producte a tractar és una dissolució, hom fa passar aquesta per una columna de carbó actiu (vegis pàgina 46) o bé dispersa en el sí d'aquest líquid un 1 o 2 % de carbó, s'escalfa el líquid 15 min. a reflux i tot seguit es filtra aquest. La utilització d'un o altre sistema depèn de la quantitat i tipus de líquid a purificar.

Quan es vol decolorar un sòlid, cal dissoldre'l i efectuar després un dels tractaments anteriors (generalment el segon). L'e vaporació del dissolvent o la cristallització a partir de la dissolució calenta, permeten l'aïllament del sòlid purificat.

EXPERIÈNCIES

Cal dir aquí que en les experiències que es proposen no es pretén tant emprar la tècnica tal com generalment s'utilitza, sinó donar unes pràctiques ràpides i fàcils de fer que a la vegada siguin il·lustratives de l'efecte del carbó actiu.

.-Decoloració d'un vi negre

Posa en un tub d'assaig uns 3 cm³ de vi negre i uns 200 mg de carbó actiu. Agita de forma intermitent durant 20 minuts, filtra la suspensió fent servir un paper de filtre moll i recull el filtrat en un altre tub d'assaig (si passa carbó torna a filtrar). Observa la decoloració, si aquesta no ha estat total es pot repetir el procès amb més carbó i escalfant amb un bany d'aigua a 50-60° C.

.-Decoloració d'una dissolució blava

Posa en un tub d'assaig 3 cm. d'aigua i una gota de solució de blau de metilè (colorant emprat en microscòpia), agita fins que la dissolució sigui homogènia i addiciona 100 mg de carbó actiu. Repetint el procès descrit en l'apartat anterior s'obté aigua incolora.

.-Decoloració d'una dissolució vermella

Posa en un tub d'assaig 3 cm d'aigua, 1 gota de solució al 0,1% de roig metil (indicador de pH) i una gota d'àcid clorhídric 6M, agita fins que la dissolució sigui homogènia i addiciona 100 mg de carbó actiu. Repeteix el procès ja descrit i obtindràs també aigua incolora.

Vegis també la preparació de l'acetanilida (pàgina 72).

9. DESTIL·LACIO

Aquesta tècnica aprofita les diferències en els punts d'ebullició de les diferents substàncies pures que constitueixen una mescla. La barreja es porta a ebullició, de manera que el component més volàtil és el que passa en major proporció a l'estadi de vapor, aquest es condensa per refredament recollint-se un líquid enriquit en el component més volàtil.

Per redestil·lacions successives d'aquest destil·lat o emprant una columna de rectificació es pot arribar a tenir una substància pura.

Quan s'intenta obtenir substàncies pures per aquest mètode s'ha de tenir en compte l'existència de mescles azeotròpiques, aquestes són barreges de líquids que a una pressió determinada destil·len a una temperatura constant, mantenint-se en el destil·lat la composició inicial dels líquids, per la qual cosa no es poden obtenir per destil·lació substàncies pures a partir d'aquest tipus de mescles.

EXPERIÈNCIES

.- Destil·lació d'una dissolució acolorida

Amb un muntatge senzill s'estudien els canvis d'estat que tenen lloc durant una destil·lació així com la utilització --

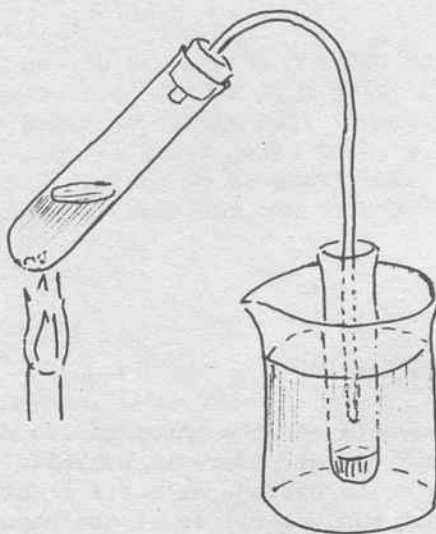
d'aquesta com a sistema de purificació.

Omple un tub d'assaig fins a una quarta part amb aigua, posa-hi una gota de solució aquosa de blau de metilè i agita. Introdueix dins la dissolució un poc de porcel·

lana porosa (per a mantenir una ebullició regular) i amb un tap foradat, un tub de vidre colzat, un altre tub d'assaig i un recipient amb aigua freda munta el sistema indicat a la figura .

Tot seguit escalfa suaument, i de dalt a baix, el tub d'assaig que conté la dissolució. Hom pot observar

l'ebullició del líquid així com la seva condensació en el tub d'assaig submergit en el bany d'aigua, on, si no hi han hagut projeccions, es recupera aigua incolora.

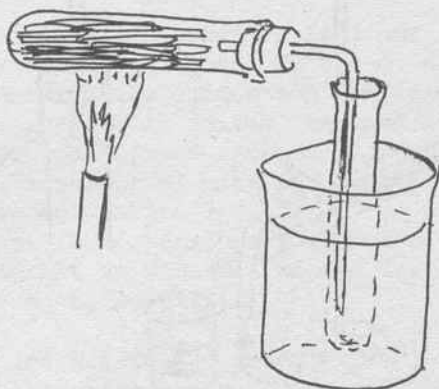


.-Destil·lació de la fusta.

Emprant un sistema tant senzill com l'anterior hom pot destil·lar els volàtils de la fusta, així es posa de manifest l'existència de productes líquids en la fusta.

Omple un tub d'assaig "Pyrex" amb trossos de fusta (com més nova millor) i munta un aparell com l'indicat a la figura . Escalfa amb foc intens i de dalt a baix el tub d'assaig, recollint el líquid groc que destil·la en l'altre tub d'assaig que està submergit en un bany d'aigua. Si la quantitat de destil·lat és suficient, es pot ara, emprant el sistema descrit en l'apartat anterior, redestil·lar aquest líquid fins recollir la meitat del

volum inicial, amb la qual cosa es pot observar les diferents propietats del líquid que ara ha destil·lat i del que queda per destil·lar.

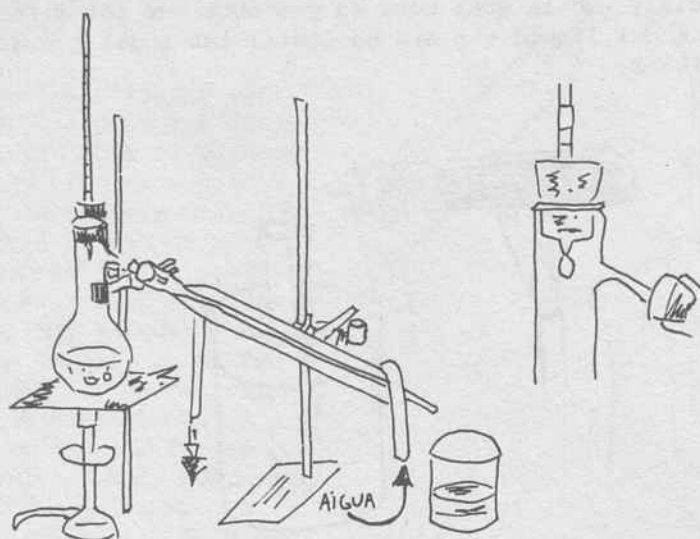


.-Destil·lació de begudes alcohòliques

En aquesta experiència es proposa ja la utilització d'un aparell de destil·lació amb la qual cosa hom pot ja estudiar la variació de la temperatura de destil·lació amb el temps i la seva relació amb el tipus de producte obtingut.

Munta un aparell de destil·lació com el de la figura tenint en compte que:

- el dipòsit de mercuri del termòmetre ha d'estar a la mateixa alçada que la tubuladura lateral del matràs.
- l'aigua ha de circular pel refrigerant de manera ascendent per la qual cosa es connecta l'extrem inferior d'aquest a l'aixeta i el superior al desguàs.



Omple el matràs fins a la meitat amb una beguda alcohòlica (vi, conyac, bitter, anís...) tot seguit posa-hi un trosset de porcel.- lana porosa i escalfa el matràs de destil.lació anotant cada minut la temperatura i el volum de líquid destil.lat que es recull en una proveta. Quan s'ha recollit un 10% del volum inicial, es separa aquest líquid i es continua la destil.lació fins recollir entre un 70 i un 75% de líquid inicial.

Fes i comenta les gràfiques: temps-temperatura, temps-volum de destil.lat i temperatura-volum de destil.lat, així com calcula i compara les densitats del líquid inicial, del líquid residual i del líquid destil.lat en primer lloc.

.-Destil.lació emprant una columna de fraccionament.

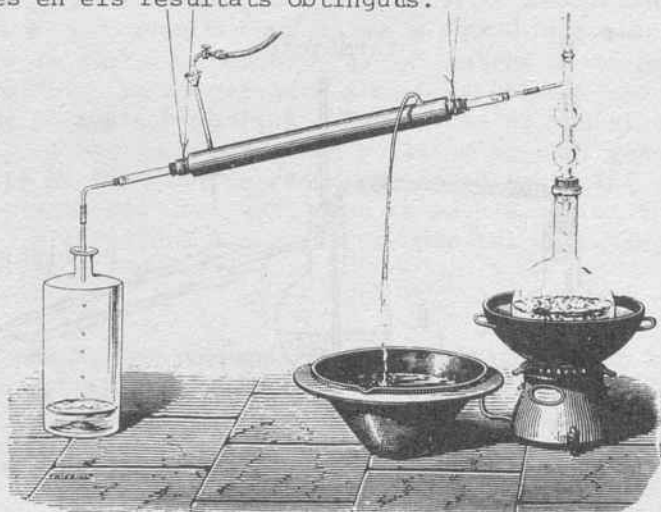
La utilització de columnes de fraccionament és de gran importància tant en els laboratoris com en la indústria per tal d'ob

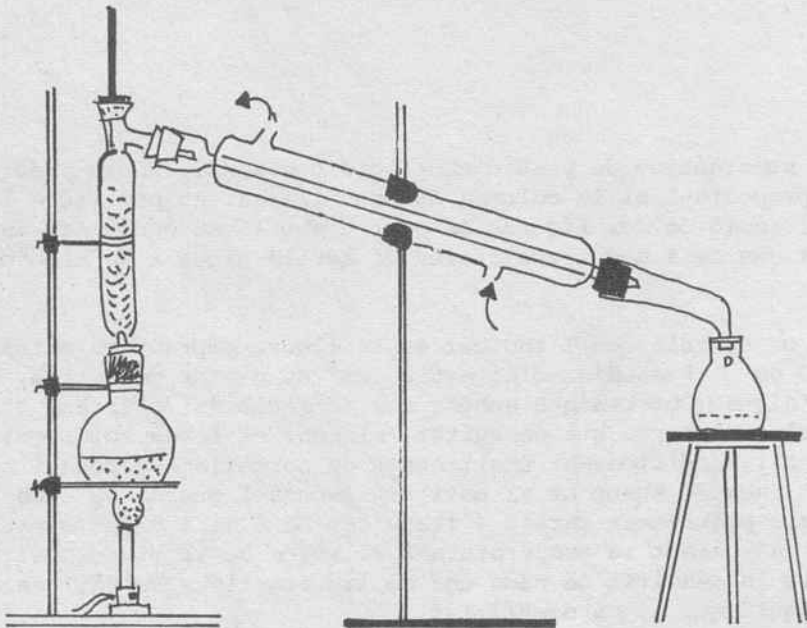
tenir substàncies de punt d'ebullició constant. En la pràctica aquí proposta i si la columna és prou llarga, es pot veure la destil·lació de dos líquids de punt d'ebullició constant, en aquest cas dels azeòtrops clorur de metilè-aigua i de alcohol-aigua.

Munta un aparell com l'indicat en la figura emprant un matràs de 250 cm³. Posa dins d'aquest 20 cm³ de clorur de metilè, 25 cm³ d'aigua (Observa que ambdós son immiscibles) i 95 cm³ d'alcohol. (Observa que en agitar, el medi es torna totalment homogeni), addiciona-hi uns trossos de porcellana porosa i tot seguit escalfa suaument el matràs. Separa i guarda en tubs d'assaig prèviament tarats 4 fraccions de 5 ml i 8 de 10 ml. Anota cada minut la temperatura i el volum de líquid destil·lat. Calcula la densitat de cada una de les fraccions recollides i del líquid que no ha destil·lat.

Fes i comenta les gràfiques: temperatura-temps, temperatura-volum de destil·lat, temps-volum de destil·lat, número de mostra-densitat.

Encara que aquí no està descrita és interesant fer la mateixa pràctica sense emprar cap columna de rectificació observant les diferències en els resultats obtinguts.

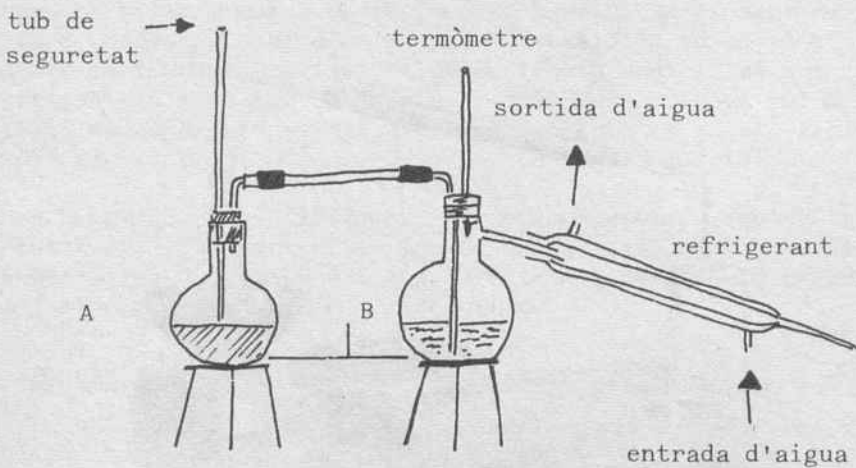




.-Destil.lació per arrossegament de vapor.

La pràctica que aquí es proposa és, a més de distreta i divertida, il.lustrativa de com s'obtenen molts productes de punt d'ebullició elevat que a la vegada són sensibles a la temperatura i no solubles en aigua.

Muntatge de l'aparell



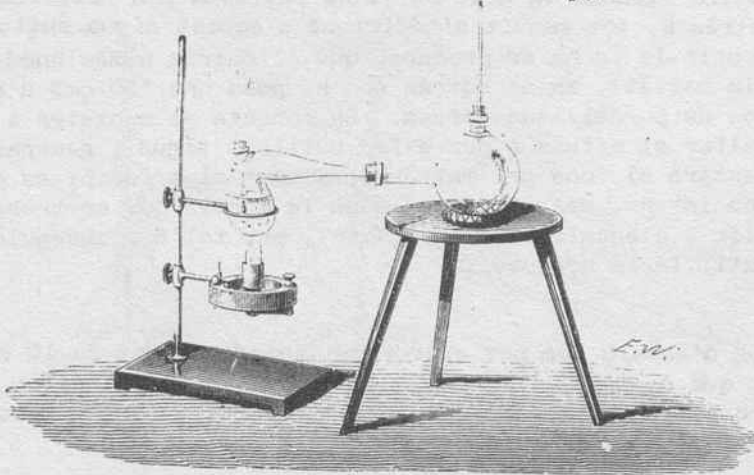
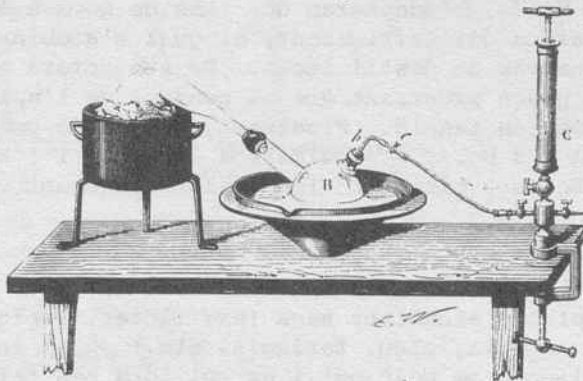
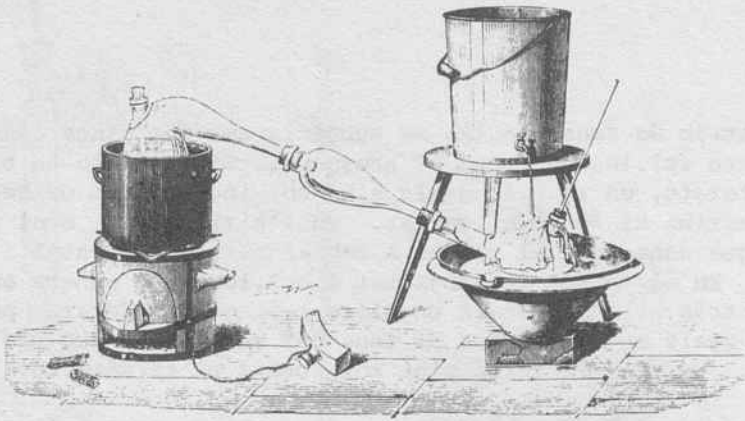
El matràs de fons pla (A) se subjecta amb una pinça damunt la reixeta col·locada sobre el trespeus. S'hi adapta un tap amb dos forats, en un dels quals s'hi col·loca un tub de seguretat que arribi al fons del matràs. En l'altre forat, s'hi posa un tub que connectarà el matràs A amb el matràs de destil·lació (B). En el matràs B (subjectat i col·locat de manera anàlega al matràs A) s'hi posarà un altre tap amb dos forats, per un dels quals entrarà. fins al fons del matràs, el tub provinent de A. En l'altre forat s'hi col·locarà un termòmetre.

Per una altra banda, s'adaptaran dos tubs de goma a l'entrada i sortida d'aigua del refrigerant, el qual s'acoblarà a la sortida del matràs de destil·lació. Es subjectarà el refrigerant amb una pinça procurant que el conjunt de l'aparell no tingui cap mena de tensió. Finalment, el tub de goma que sigui al nivell més baix, s'empalmarà a l'aixeta i l'altre anirà a la pica. Es farà circular aigua pel refrigerant.

Procediment

S'agafa una planta aromàtica seca (ex: llorer, espígol, eucalip tus, menta, canyella, clau, farigola, etc.) o bé la pela d'una fruita (la llimona va molt bé) i es col·loca ben triturada dins del matràs B, tot seguit s'addiciona a aquest aigua suficient per cobrir-la (s'ha de procurar que el matràs només quedi ple fins la meitat). En el matràs A s'hi posa uns 150 cm³ d'aigua i un tros de porcel·lana porosa. Es connecta el muntatge i es comença a escalfar el matràs A per a fer bullir l'aigua i generar el vapor que passarà al fons del matràs B; aquest al principi es pot escalfar amb foc intens, més endavant, quan la mescla que es troba en B comenci a bullir, s'escalfarà lleugerament, per tal d'aconseguir una velocitat de destil·lació adequada.

En tubs d'assaig hom pot anar recollint fraccions de 10 cm³ del líquid que destil·la. Acabada la destil·lació, aquelles fraccions que tinguin essència (olora i observa, en molts casos, la formació d'un oli) es poden guardar en una ampolla.



ANTICS APARELLS DE DESTIL·LACIO

10. SUBLIMACIÓ

La sublimació, pas directe de sòlid a gas, es pot també aprofitar per purificar o separar substàncies pures a partir de barreges. Cal dir, però, que la seva utilitat en el laboratori i encara més en la indústria és molt limitada.

Existeixen un seguit de productes: àcid benzòic, iode, naftalina, neu carbònica (diòxid de carboni sòlid), cafeïna... que poden sublimar-se a pressió ambient o a pressió reduïda. En la majoria dels casos és necessari una lleugera aportació de calor per tal que es produeixi el pas de sòlid a vapor, si aquest vapor troba una superfície prou freda condensa donant lloc al producte sòlid.

En algunes de les sublimacions que ara es descriuran s'ha de tenir en compte que si hi ha una gran aportació de calor, la sublimació ve acompanyada de la fusió.

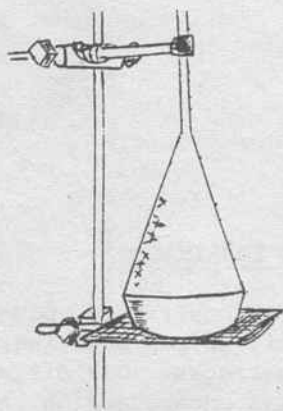
EXPERIÈNCIES

.-Sublimació d'àcid benzòic.

L'àcid benzòic es pot sublimar sol o fent amb ell barreges amb sal, amb sal i arena, etc.; es pot així estudiar la sublimació

com a fenòmen físic o com a mètode de separació i purificació de substàncies pures.

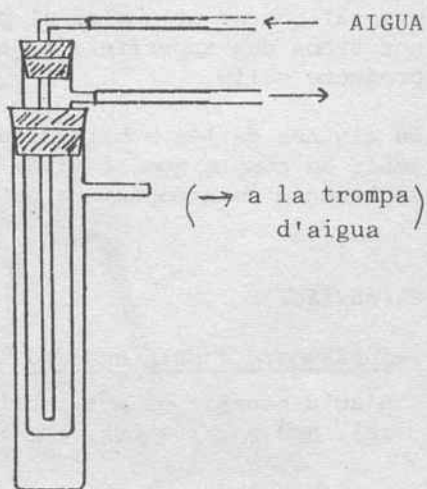
En una càpsula de porcel·lana es posa una petita quantitat de la substància a sublimar (0,5-1g). Es tapa la càpsula amb un embut invertit i s'escalfa suaument. Observa la formació d'agulles d'àcid benzòic en les parets de l'embut. Si s'ha posat una mescla de sal i àcid en la càpsula, quedarà la sal sense sublimar dins d'aquest recipient.



-Sublimació del iode

La sublimació del iode és, sens dubte, una pràctica espectacular, caldrà però tenir en compte, en el moment de realitzar-la, la toxicitat d'aquest producte, recomanant als alumnes que no el toquin amb els dits ni respirin el seus vapors (si es té una vitrina s'hi farà a dins).

Amb dos tubs d'assaig amb tubuladura lateral i de diferent diàmetre, dos taps de goma foradats i un tub de vidre colzat hom pot montar el sublimador indicat en la figura.



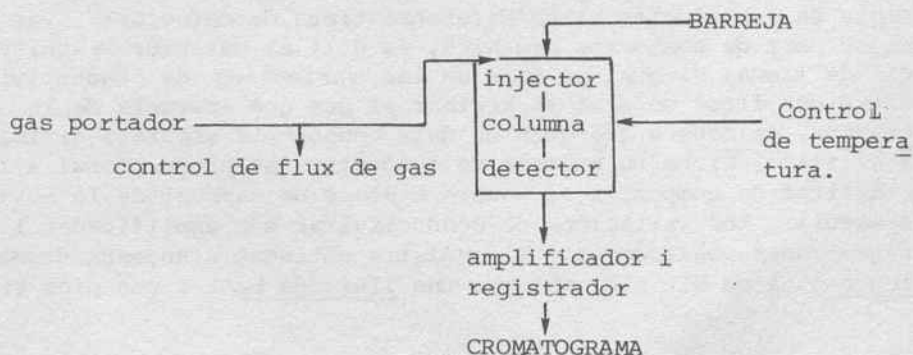
Dins del tub gros (convé que sigui de Pyrex) s'hi posen uns quants cristalls de iode i es comença a fer passar aigua per dins del tub petit (el sentit en què circula l'aigua es per evitar pèrdues pel tap). Es munta el sistema i s'escalfa suaument la part inferior d'aquest, es pot veure la ràpida formació de vapors violetes que condensen en trobar una superfície freda, donant lloc a cristalls de iode.

Finalment cal indicar que els dos aparells de sublimació des crits en les dues pràctiques anteriors es poden fer servir indistintament per sublimar a pressió atmosfèrica qualsevol tipus de substància. En el cas d'haver de fer una sublimació a pressió reduïda es pot emprar el sistema descrit a la sego na pràctica.

11. CROMATOGRAFIA DE GASOS

La cromatografia de gasos és el mètode més eficaç per l'estudi de mescles extraordinàriament complexes. D'aquesta manera, la tècnica és imprescindible en l'estudi de contaminants, petrolis, essències vegetals, etc., La principal restricció que imposa la seva utilització és que els components de les barreges que es vulguin estudiar han d'ésser relativament volàtils a temperatures inferiors a 250-300°.

L'aparell que s'utilitza per aquest tipus de separació, s'anomena cromatògraf de gasos, i el registre gràfic de la separació aconseguida, cromatograma. L'esquema d'un cromatògraf de gasos és el següent:



El fonament de la cromatografia de gasos és similar al de les altres tècniques cromatogràfiques, així, una quantitat molt petita (de l'ordre d'un microlitre) de la dissolució de la barreja que es vol estudiar, s'injecta amb l'ajuda d'una xeringa, en l'injector el qual està a una temperatura prou alta perquè es vaporitzi tota la dissolució. Al mateix temps arriba un gas a l'injector, el qual s'anomena gas portador (generalment nitrògen o heli) que arrossega els diferents components de la barreja a través de la columna, que es un tub ple d'una substància granulada (fase estacionària) triada de manera que retengui amb diferent intensitat els components de la barreja que es vol separar.

Les columnes de cromatografia de gasos són molt més llargues i estretes que les de cromatografia en columna. La seva amplada sol ésser d'uns 5 mm i la seva llargada superior als 2 metres, de forma que el tub es cargola ocupant així el menor espai possible. Actualment s'utilitzen cada vegada més, a causa de la seva extraordinària eficàcia, columnes molt llargues i estretes (la llargada sol ésser superior als 30 metres), anomenades columnes capil.lars.

El gas portador arrossega els components de la barreja a diferent velocitat al llarg de la columna, d'acord amb la diferent retenció a què són sotmesos per la fase estacionària i la seva volatilitat. A la sortida de la columna, hi ha el detector, el qual té la missió d'enviar un senyal elèctric cada vegada que surt un component de la columna. D'acord amb els diferents tipus de substàncies hi ha diferents tipus de detectors. Per la major part de compostos orgànics, és útil el detector de ionització de flama, el qual es basa en les variacions de conductivitat d'una flama on s'hi fa arribar el gas que emergeix de la columna, de manera que quan un dels components separats arriba a la flama, hi ha un augment de conductivitat proporcional a la quantitat de compost i al nombre d'àtoms de carboni de la seva molècula. Les variacions de conductivitat són amplificades i registrades gràficament. El registre obtingut s'anomena cromatograma, i en ell s'hi observa una línia de base i uns pics cro

matogràfics corresponents a cada component de la barreja. L'àrea del pic cromatogràfic és proporcional a la quantitat i al nombre d'àtoms de carboni del componen al qual correspon.

Per a evitar la condensació de les substàncies que es volen separar, cal que a més de l'injector, la columna i el detector estiguin a temperatura elevada. La temperatura de la columna s'ha de regular d'acord amb la volatilitat dels components de la barreja que es vulgui estudiar, de manera que la columna està col·locada dins d'un forn que permet graduar la seva temperatura, així com la de l'injector i el detector.

La temperatura de la columna i el tipus de fase estacionària són els factors més importants d'una separació. La major part de vegades, sobretot quan la barreja és complexa, es programa la temperatura de la columna de manera que augmenti gradualment. Quan s'opera d'aquesta manera, la cromatografia es denomina amb gradient de temperatura.

Així com en cromatografia en capa fina o paper la diferent retenció dels components de la barreja ve donada pels diferents valors de R_f , en cromatografia de gasos es dona el temps de retenció, el qual és el temps de triga un component a sortir de la columna, a partir de l'instant en el qual s'ha injectat la dissolució de la barreja.

EXEMPLES D'UTILITZACIÓ DE LA CROMATOGRÀFIA DE GASOS

Es evident que la complexitat d'aquesta tècnica fa que la seva utilització quedi restringida a experiències de nivell universitari, però, a causa que actualment la cromatografia de gasos juga un paper fonamental entre les tècniques de separació, s'ha cregut imprescindible la seva inclusió en aquest treball.

En la bibliografia es troben descripcions de "cromatògrafs de gasos" casolans, però la seva realització s'ajusta més a un projecte de llarga durada que a la utilització de la tècnica per a separar barreges d'una certa complexitat. Alguns exemples d'aquestes construccions són:

- D. Brennan; C. Kemball J. Chem. Educ. 33, 490 (1956)
G.D. Brabson J. Chem. Educ. 49, 71 (1972)

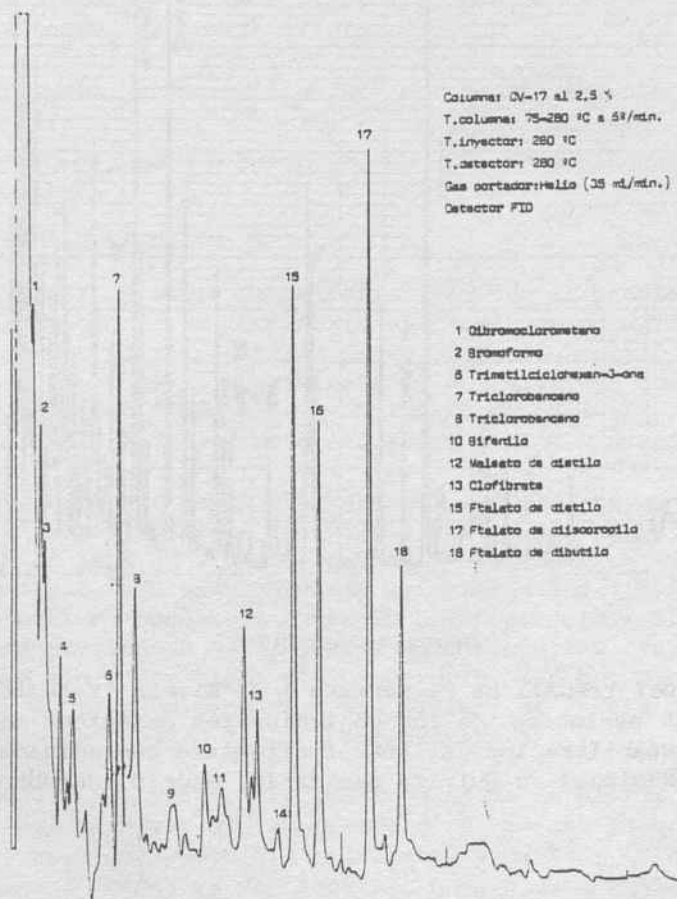
A fi d'avaluar l'extrema eficàcia de la cromatografia de gasos, discutirem a continuació, alguns exemples de la seva utilització, referents principalment a problemes de contaminació del nostre país.

a) Contaminació del riu Llobregat. (Vegi's nota 1)

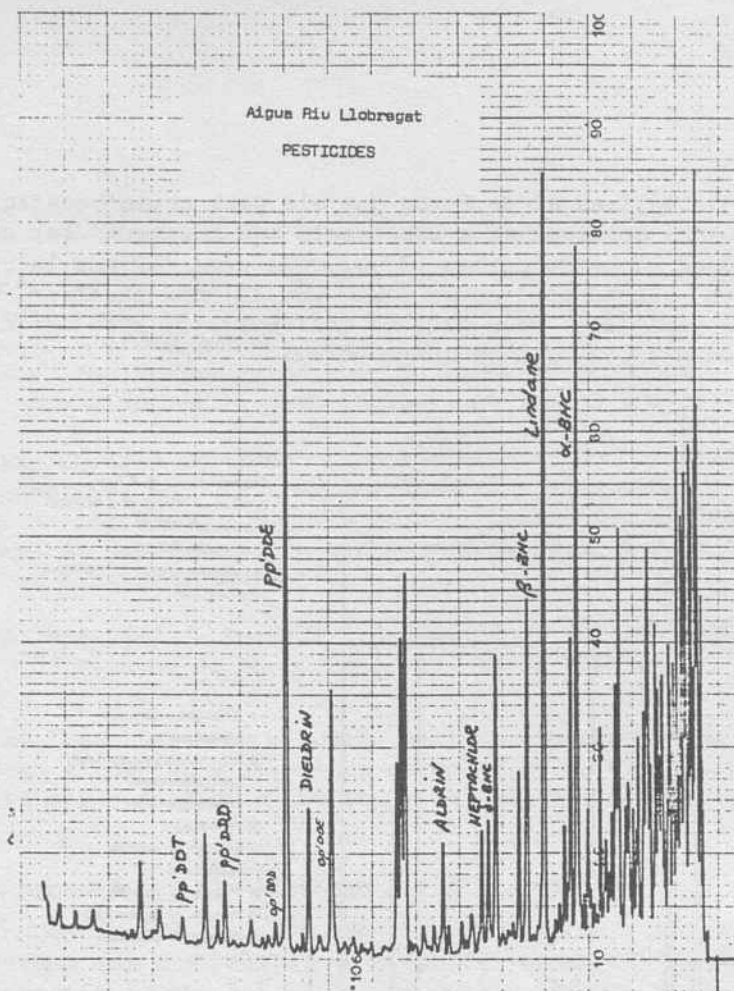
Els cromatogrames 1 i 2 corresponen a diferents tipus de contaminants del Llobregat. En el primer cromatograma apareix un gran pic (abans del nº 1), el qual correspon al dissolvent en el qual s'ha injectat la barreja. El dissolvent sempre es tria de manera que sigui més volàtil que els compostos que es volen estudiar, d'aquesta forma, surt sempre en primer lloc. Els pics cromatogràfics que apareixen després corresponen als diferents contaminants. Les condicions en què s'ha efectuat la cromatografia són les següents: La temperatura s'ha augmentat en un gradient de 75º a 280º, de forma que en cada minut, l'augment de la temperatura de la columna ha estat de 6ºC.

El cromatograma nº 2 correspon a una anàlisi dels pesticides del Llobregat. Cal remarcar que en aquest cas, el paper del

registrator ha avançat de forma que els pics cromatogràfics de l'esquerra corresponen a components més retinguts (al contrari que en el cromatograma nº 1). Cal remarcar que la columna emprada en aquesta anàlisi va ésser una columna capil·lar, de forma que la resolució dels pics és molt superior a la del cromatograma 1 on s'emprava una columna normal.



Cromatograma nº 1



Cromatograma nº 2

Nota 1.- Del treball de F. Ventura i J. Rivera "Estudio sistemático de la evolución de los contaminantes orgánicos en el proceso de potabilización de aguas fuertemente contaminadas". IV Congreso Nacional de Química Sanitaria. Madrid, Octubre de 1981.

Estudi de l'origen de la contaminació d'una platja (Vegi's nota 2)

Els cromatogrames 3-6 serviren per esbrinar les causes de la contaminació a causa d'hidrocarburs, que va aparèixer en una platja del Poble Nou, (1981), al cap de pocs dies d'ésser ne tejada. El problema era determinar l'origen de la taca contaminant, d'entre les possibilitats:

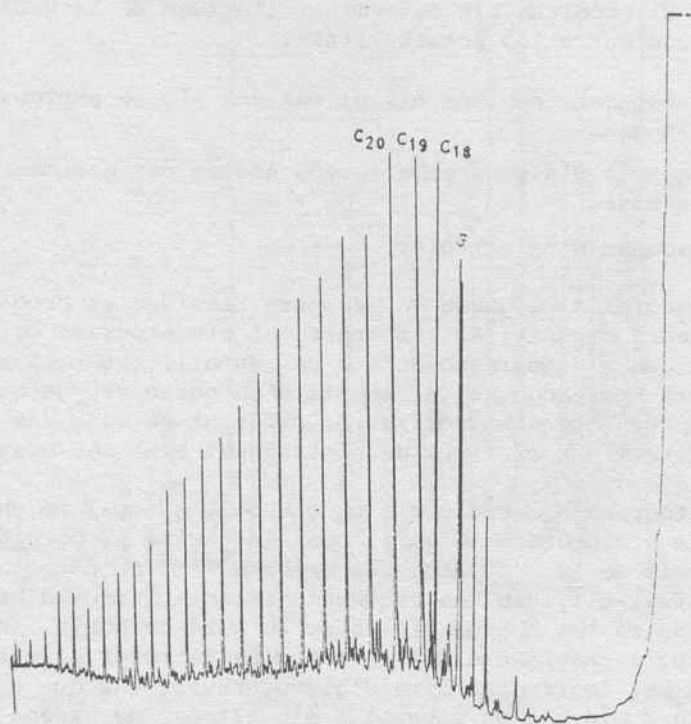
- abocament de fuel-oil al mar per alguna empresa de la zona.
- gasoil d'alguna embarcació, abocat per accident o naufragi
- rentat d'un petrolier

La cromatografia de gasos va permetre resoldre el problema de la manera següent: Es compararia el cromatograma del contaminant amb els corresponents a un gas-oil, fuel-oil i hidrocarburs corresponents al rentat d'un petrolier, ja que el tipus i proporció d'hidrocarburs, diferent en cada cas, permetria determinar el tipus de contaminant i el seu origen.

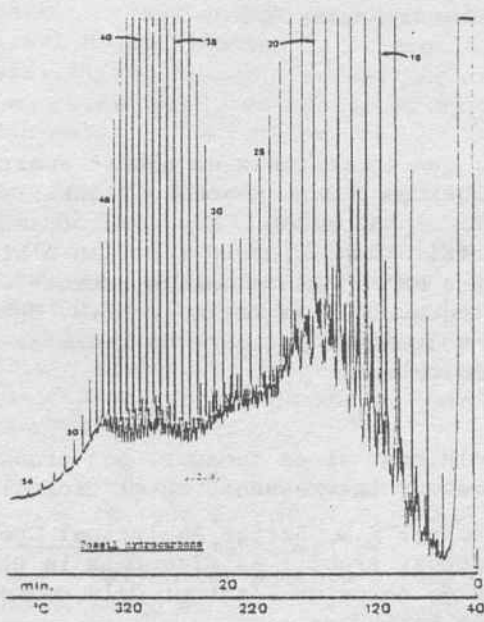
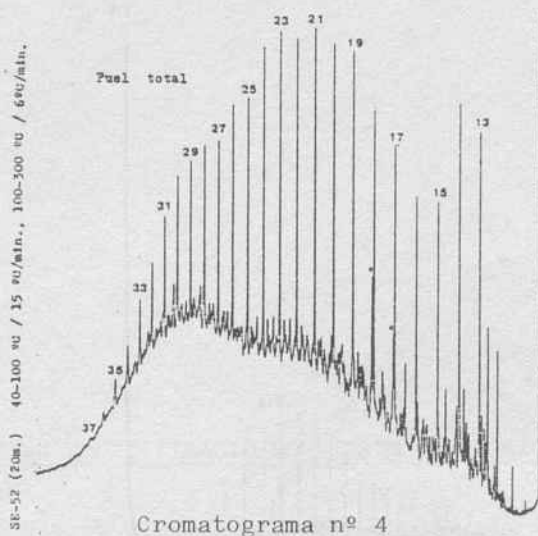
El cromatograma 3 correspon a un gas-oil, el qual té una seqüència d'hidrocarburs en la qual la màxima proporció correspon als de 18 a 20 àtoms de carboni. El cromatograma 4 és d'un fuel-oil, amb una seqüència característica d'hidrocarburs de màxima abundància entre 20 a 24 carbonis. Els hidrocarburs provinents del rentat d'un petrolier es caracteritzen per tenir dos tipus d'hidrocarburs, uns que corresponen més o menys a un gas-oil i els altres, de cadena carbonada molt llarga (C-37 a C-40) (Cromatograma 5).

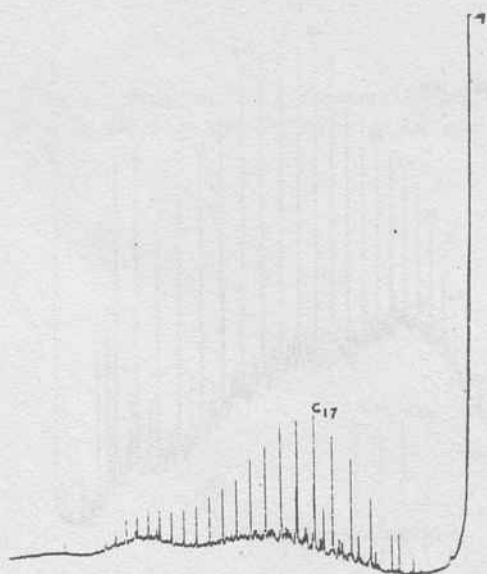
El cromatograma 6 correspon al contaminant de la platja, en el qual es pot observar que es tracta d'un gas-oil ja que la màxima proporció correspon als hidrocarburs de 17 i 18 carbonis. D'aquesta forma, es va demostrar que la taca contaminant

provenia d'una embarcació. Més endavant es va confirmar el naufragi d'una petita embarcació a la zona propera a la platja.



Cromatograma nº 3





Cromatograma n° 6

Nota 2.- El treball que es resumeix en aquest apartat ha estat realitzat per J. Albaigés i J.M. Bayona a l'Institut de Química Bio-orgànica (C.S.I.C.) Barcelona. El cromatograma 4 pertany a la Tesina de C. Marfil "Identificació i origen d'hidrocarburs aromàtics policíclics en sediments marins recents". U. Aut. Barcelona, i el cromatograma 5 a la Tesina de J.M. Bayona "Preparació i avaluació de columnes capil·lars de vidre en geoquímica organica" U. Aut. Barcelona.

c) El lector, especialment si és fumador, pot trobar un altre exemple extremadament interessant, en el treball:

M.L. Lee; N. Novotny; K.D. Bartle, Analytical Chemistry, 48, 405, (1976) En aquest treball es discuteix la utilització de la cromatografia de gasos en l'estudi dels components del fum del tabac i de la marihuana.

12. EXPERIÈNCIES D'UTILITZACIÓ COMBINADA DE TÈCNiques DE SEPA RACIÓ

12.1. *AILLAMENT I PURIFICACIÓ DE LA CAFEINA DEL TE*

Aquesta pràctica només es pot proposar quan els alumnes hagin fet l'estudi previ d'experiències de filtració, destil·lació, extracció i cristal·lització, com a recapitulació en el procés d'a prenentatge d'aquestes tècniques bàsiques, aplicades a l'aïllament d'una substància natural: la cafeïna.

En un vas de precipitats es bullen suaument durant uns 10 minuts, 25 g. de te amb 200 cm³ d'aigua. El líquid sobrenedant es filtra a través d'un filtre de plecs (o bé un colador de reixeta metàl·lica). A continuació s'afegeixen 100 cm³ d'aigua al te i es continua bullint durant 10 minuts, filtrant-se de nou aquest líquid a través del mateix filtre. Cal que totes aquestes filtracions s'efectuïn en calent, ja que la cafeïna és poc soluble en aigua freda. Els extractes aquosos de cafeïna es posaran dins d'un erlenmeyer de 250 cm³.

Una vegada estigui fred el líquid (es pot refredar en un bany d'aigua), s'hi afegiran uns 25 cm³ de diclorometà (CH₂Cl₂), agitant bé la barreja dins l'erlenmeyer, però procurant que no es formi una emulsió. Cal agitar almenys durant 10 minuts ja que aquesta etapa d'extracció és la més important de tot el procés. La barreja es deixarà reposar a fi que se separin les dues fases.

La fase aquosa superior es decantarà lentament dins d'un altre recipient, tenint la precaució que no passi gens de la fase orgànica. Quan el volum de fase aquosa sigui petit, es passarà la barreja a un embut de decantació on es deixaran separar de nou les fases, i es traurà la fase inferior, la qual contindrà la cafeïna dissolta en el diclorometà. Aquesta dissolució es col·locarà dins d'un tub d'assaig ample, (d'uns 3 cm de diàmetre i 20 cm de llargada) o bé un erlenmeyer de 100 cm³. S'ha de procurar que no passi gens de fase aquosa a barrejar-se amb l'orgànica i al mateix temps que el tub o l'erlenmeyer on es col·loqui la fase orgànica estigui ben sec.

S'adaptarà a l'erlenmeyer un tap travessat per un tub colzat de vidre, el qual es connectarà per l'altre costat, amb l'ajuda d'un segon tap, a un refrigerant. Prèviament cal afegir un tros de plat porós al líquid del recipient. El diclorometà es destil·larà escalfant la dissolució en un bany d'aigua calenta (en 1/4 d'hora aproximadament, ja haurà destil·lat el dissolvent). Una vegada es tingui el residu sec de cafeïna impura, es desconnectarà el refrigerant i es continuarà escalfant el tub durant uns minuts a fi d'eliminar les darreres traces de diclorometà.

Quan quedi el residu sec de cafeïna impura, es treurà la pedra de destil·lació, i a continuació, rasant amb una espàtula, es recuperarà la cafeïna, la qual es pesarà per calcular el rendiment. La purificació de la cafeïna s'efectuarà posant-la dins d'un tub d'assaig amb uns 5 cm³ d'etanol de 96% i escalfant la barreja dins d'un bany d'aigua calenta fins que s'hagi dissolt completament. Al deixar refredar la dissolució, la cafeïna cristallitza en forma d'agulles fines. Quan s'observi que no es formen més cristalls (generalment n'hi ha prou amb un dia), les aigües mares de la cristallització es decantaran dins d'un altre tub d'assaig, on es concentraran escalfant al bany maria, a fi de cristallitzar una quantitat addicional de cafeïna. El tub on hi ha els cristalls es posarà invertit de manera que es vagi assecant la cafeïna. La substància ja seca es recollirà amb l'ajuda d'una espàtula, així com els cristalls que s'hagin format a partir de la dissolució d'aigües mares. Pesar la cafeï

na purificada i calcular-ne el rendiment. (1)

12.2. AILLAMENT I PURIFICACIÓ DE LA CAFEÏNA D'ALGUNES BEGUES.

Aquesta experiència és molt similar a l'anterior, però degut a que la quantitat final de cafeïna que s'aïlla és molt més petita que en el cas del te cal que els alumnes treballin amb una certa finura. És interessant que al mateix temps que uns grups d'alumnes separen la cafeïna del te, altres la separin de begudes tipus coca-cola; tab; pepsi-cola, etc., per avaluar el contingut relatiu d'aquesta substància.

El contingut d'una d'aquestes begudes (coca-cola, pepsi-cola, etc.), aproximadament 200 cm^3 , es bull durant uns minuts en un erlenmeyer de 250 cm^3 , a fi d'eliminar el diòxid de carboni que conté. Es refreda en un bany d'aigua freda i s'afegeixen, igual que en l'experiència anterior, uns 25 cm^3 de diclorometà. A partir d'aquest punt, les operacions que cal efectuar són idèntiques a les que ja s'han esmentat per la separació de la cafeïna de te. Cal tenir present que en aquest cas, el residu de cafeïna impura que s'obté després de la destil·lació del dissolvent, pot contenir àcid benzoic o benzoats. L'àcid benzòic es pot eliminar del residu per sublimació, escalfant el tub durant uns minuts en un bany d'aigua bullent.

El residu de cafeïna impura que s'obté després de la destil·lació és molt més petit que en el cas del te, d'aquesta manera la cristallització s'ha d'efectuar només amb 0.5 cm^3 d'etanol. L'aïllament de la cafeïna purificada es farà igual que l'experiència anterior. (2)

(1) La quantitat de cafeïna cristal·lina que sol aïllar-se de 25 g de te oscil·la al voltant de 150 mg.

(2) La quantitat de cafeïna que s'obté en aquesta experiència, generalment no supera els 15 mil·ligrams.

12.3. PREPARACIÓ DE L'ALUM DE CROM

En aquesta experiència s'empra un compost tòxic (dicromat potàssic) i un àcid (sulfúric) que pot provocar serioses cremades; caldria així, que només fos realitzada per alumnes amb una certa habilitat en la manipulació de reactius. Per una altra banda l'experiència no té cap altra dificultat i la major part de vegades s'aconsegueix l'obtenció de bons cristalls d'alum de crom. Aquesta substància es prepara a partir de la reacció:



de manera que el compost final cristal·litza i es recupera per filtració.

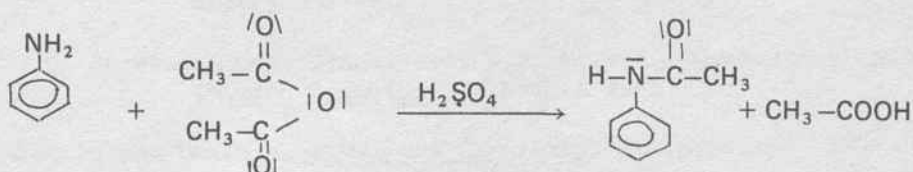
En una càpsula de porcellana o en un vas de 250 cm³ s'hi dissolen 10 g de dicromat potàssic (K₂Cr₂O₇), en 100 cm³ d'aigua, es calfant en cas necessari per a aconseguir la dissolució completa del compost, però cal tenir en compte que després cal refredar la dissolució fins que torni a estar a temperatura ambient, mantenint-la en un bany d'aigua freda. A la dissolució refrigerada s'hi afegiran amb molta precaució 10 cm³ d'àcid sulfúric concentrat, gota a gota i agitant amb una vareta. (L'àcid es mesurarà amb una proveta. Mai no es farà amb una pipeta). A continuació quan la dissolució estigui un altre cop a temperatura ambient, s'afegiran molt lentament (aproximadament durant 1/4 d'hora) 10 cm³ d'etanol (C₂H₅OH) de 96%, procurant que en cap moment la temperatura pugui ser sobre de 40°C. Una vegada s'ha addicionat tot l'alcohol, es deixa reposar la dissolució durant uns quants dies. Els cristalls, octaedres deformats de color violeta, es recullen per filtració.

12.4. PREPARACIÓ DE L'ACETANILIDA

Les substàncies que s'empren en aquesta experiència són tòxiques (anilina i acetanilida) o bé càustiques (anhídrid acètic, àcid sulfúric), així, igual que l'experiència anterior, caldria que aquesta només fos realitzada per alumnes amb

experiència en el laboratori. No hi ha cap altre inconvenient si abans s'han fet experiències de filtració i cristal·lització.

L'acetanilida es prepara per reacció de l'anilina amb anhídrid acètic en presència d'àcid sulfúric com a catalitzador. La purificació s'efectua aprofitant que l'acetanilida és insoluble en aigua. Com que l'anilina de la qual es parteix generalment està impurificada per substàncies acolorides, l'acetanilida que es forma s'ha de decolorar amb carbó actiu i recristal·litzar.



Es col·loquen 5 cm³ d'anilina i 5 cm³ d'anhídrid acètic mesurats amb una proveta ben seca, (aquestes substàncies no s'han de pipetejar sota cap concepte) en un erlenmeyer de 100 cm³ sec. Després s'hi afegeixen 4 gotes d'àcid sulfúric concentrat, així com un petit tros de plat porós. S'escalfa suaument l'erlenmeyer durant 3-5 minuts, sobre una reixeta s'amiant, i després, s'aboca el contingut sobre un 100 cm³ d'aigua freda, en un vas, agitant bé amb una vareta de vidre. La pasta d'acetanilida impura que s'haurà format es recull per filtració al buit.

La purificació de l'acetanilida s'efectua de la manera següent: La pasta d'acetanilida es bull amb una barreja de 100 cm³ d'aigua, 10 cm³ d'alcohol i 1 g (una cullerada) de carbó actiu, durant uns 5 minuts en un vas. La dissolució es filtra ben calenta a través d'un filtre de plecs, i es recull el filtrat en un altre vas on es deixarà refredar fins que cristal·litzi el compost. Generalment, al cap de poques hores ja s'han format els cristalls en forma de plaques incolores, però si no es vol esperar es pot provocar la cristal·lització igual que en el cas de l'aspirina (vegis pag.31). Els cristalls formats es recolliran per filtra*ci*ó al buit.

BIBLIOGRAFIA

a) Llibres

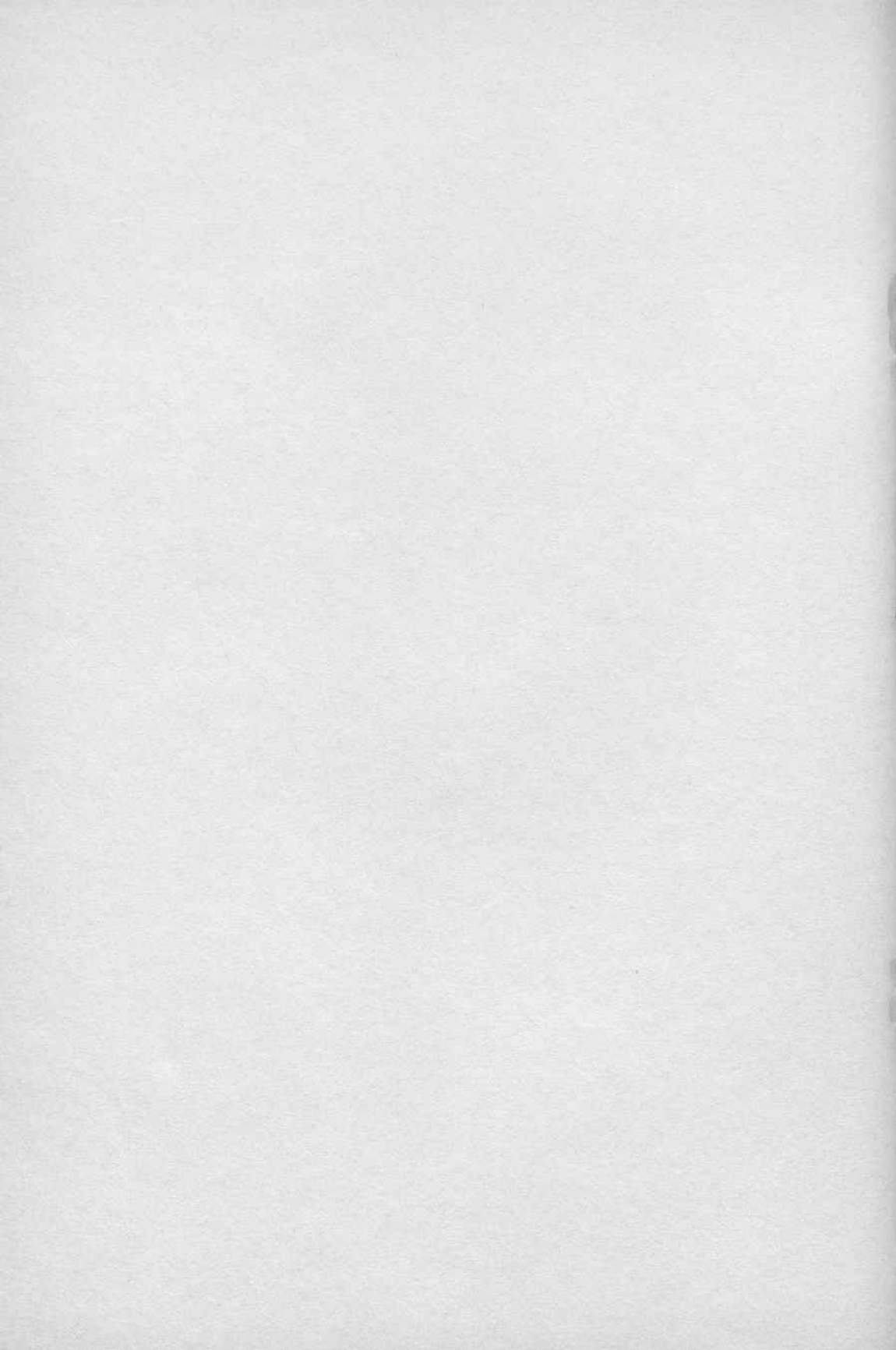
- D. Abbot. Introducción a la cromatografía. Alhambra 1977
- Bates and Schaefer. Research Tecnique in organic Chemistry
Prentice Hall Foundations of Modern organic Chemistry Series.
- R.Q. Brewster, C.A. VanderWert, W.E. McEwen. Curso práctico de Química Orgánica. Alhambra 1965.
- Buttle and Daniels. Practical Chemistry. Butterworths. 1967
- Chemical Education Material Study. Quimica: una ciencia experimental. Reverté. 1966
- Química: Una ciencia experimental.
Manual de laboratorio. Reverté 1966.
- F. Cherrier. Experimentos de Química recreativa. Mas Ivars Ed. 1976.
- C.S. Chung. Practical Organic Chemistry. Heinemann educational books 1973.
- M.P. Cava, M.J. Mitcchell. Selected experimets in organic chemistry W,A. Benjamin 1969.
- M.V. Dabrio, F. Farré, M. Gassiot, J.A. Garcia Dominguez, R. Martinez. Cromatografía de gases I y II. Alhambra 1979
- J. Estalella. Ciencia Recreativa. Ed. Gustavo Gili 1973.
- J.G. Feinberg, I. Smith. Cromatografía en papel, capa fina y electroforesis Alhambra 1979.

- L.A. Ford. Chemical Magic. T.S. Denison CO inc.
- J. Hann. Guía pràctica Il.lustrada per els amants de la ciència. Ed. Blume. 1981
- IPS Group. Curso de introducción a las ciencias físicas. Reverté 1971.
- K. LeRoi Nelson, A.U. Blackam. Correlated Organic Laboratory experiences. Bridham Young University Press 1975.
- Nuevo manual de la Unesco para la enseñanza de las ciencias. Edhasa 1978
- D.L. Pavía, G.M. Lampman, G.S. Kriz, Química Orgánica experimental. Eunibar, 1978.
- W.F. Pickering. Química analítica moderna Reverté 1976.
- G. Van Praagh. Obtención de cristales (Proyecto Nuffield), Reverté 1971.
- PSNS. Project Staff. Introducción a las ciencias físicas. Reverté 1971.
- G. Tissandier. Las recreaciones científicas. Libreria editorial de D. Carlos. Baillybailliere.
- E. Vitoria. Prácticas Químicas. Ed. Tip. Cat. Casals 1953.
- R. Worley. Chromatography. ASE Lab. Books, London 1973.

b) articles

- D.B. Brown, L.B. Friedman. "The aspirin project." J. Chem Educ. 50, 214, 1973
- J.A. Laswick, P.H. Laswick. "Caffeine and benzoic acid from soft drinks" J. Chem. Educ. 49, 708, 1972.

- R.H. Mitchell, W.A. Scott, P.R. West. "The extraction of caffeine from tea." J. Chem. Educ., 51 59 (1974)
- A. Wollrab. "Chromatography on chalk." J. Chem. Educ. 52, 809, 1975.
- C.D. Mickey. "Chemical Principles Revisited: Separation Technology: I Chromatography" J. Chem. Educ., 58, 997, 1981





publicacions
edicions
universitat
de barcelona



disseny gràfic: cesca simón