

2. Átkristályosítás

Az átkristályosítás a szilárd szerves vegyületek legfontosabb tisztítási módszere. Az átkristályosítás a szerves anyag emelt hőmérsékleten történő feloldásából és hűtés hatására bekövetkező kikristályosításából áll. Mivel az oldószerek általában nagyobb mennyiségű szerves anyagot képesek feloldani melegen, mint hidegen, a tisztítandó anyagot meleg oldószerben oldjuk úgy, hogy lehetőleg telített oldatot kapjunk. Lehűtés után az oldószer már csak kevesebb anyagot képes oldatban tartani, ezért a szerves anyag egy része ismét kiválik kristályos formában.

Az átkristályosítást általában olyan esetekben alkalmazzuk, amikor a szennyező anyagok csak kis mennyiségben vannak jelen. Ezért, amikor előállítjuk a fő komponensre nézve telített oldatot, a szennyezések koncentrációja az oldatban általában még lényegesen kisebb, mint a nekik megfelelő telítési koncentráció lenne. Az oldat lehűtésével a fő komponens koncentrációja hamarosan eléri a telítési értéket, és megindul a kristályok kiválása. Ugyanakkor a szennyezések koncentrációja többnyire még hidegen is kisebb, mint a telítési érték, így azok az oldatban maradnak. A kivált szilárd anyag tehát kedvező esetben gyakorlatilag szennyeződésektől mentes lesz.

Az alkalmas oldószer kiválasztásának legfontosabb szempontja az, hogy az oldószer az átkristályosítandó vegyületet melegen jól oldja, a hőmérséklet csökkenésével viszont az oldhatóság minél gyorsabban csökkenjen. Nagyon lényeges az is, hogy az átkristályosítandó anyaggal ne lépjen kémiai reakcióba az oldószer.

Ha a kémiai irodalomban már korábban leírt vegyületet kristályosítottunk át, az oldószer kiválasztása általában nem jelent problémát, mert az adott vegyület előállításának leírása a tisztításra alkalmas oldószert is meg szokta adni. Ismeretlen vegyület esetében azonban a megfelelő oldószert oldékonysági próbával kell kiválasztani.

Az oldékonysági próbát kémcsőben célszerű végezni, kis mennyiségű (0,1-0,2 g) anyag felhasználásával. Alkalmas oldószernak az tekinthető, amelyből 1-2 ml a kis mennyiségű anyagot melegen feloldja, de az oldatot lehűtése után a kívánt anyag nagy része kiválik. A túl alacsony forráspontú oldószerek (például a dietil-éter) általában nem alkalmasak, mert kicsi az oldáshoz igénybe vehető forráspont-tartomány. Ha több alkalmas oldószert is találunk, tanácsos az alacsonyabb forráspontút választani, mert az oldószer illékonysága a későbbiekben elősegíti a kristályok száradását.

Átkristályosítás szerves oldószerekből

ciklohexán	<i>N</i> -fenilmaleimid
etanol	benzanilid, 1,2-difenil-2-hidroxi-etán-1-on (benzoin), 3,5-difenil-4,5-dihidroizoxazol, 2,4,5-trifeniloxazol, 3-karboxikumarin, (1,2-difenil-2-oxoetil)-benzoát, maleanilidsav, 4-jód-nitrobenzol, (<i>E</i>)-1,3-difenilprop-2-én-1-on
etil-acetát	(1 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-1,5-difenilpenta-1,4-dién-3-on
kloroform	(2 <i>R</i> *,3 <i>S</i> *)-2,3-dibrom-3-fenilpropánsav, borostyánkősav-anhidrid
metanol	4-nitroacetanilid, <i>N</i> -(4-nitrobenzil)benzamid, metil-(3-nitrobenzoát)

Előfordul, hogy nem találunk egyetlen olyan oldószert sem, amely alkalmas lenne az átkristályosítás elvégzésére. Ilyenkor oldószerelegyekkel próbálkozhatunk.

Átkristályosítás oldószerkeverékekből

ecetsav-víz	2-acetoxibenzoesav (aszpirin)
etanol-víz	(2R*,3S*)-2,3-epoxi-1,3-difenilpropán-1-on, difenilmetanol, benzofenon-oxim, fahéjsav, 2,3-difenil-kinoxalin, 4-brómanilin, N-benzilbenzamid
metanol-víz	4-brómacetanilid, benzil, N-benzil-3-nitroanilin

A két oldószerből végzett átkristályosítást sok esetben úgy végzik, hogy a kristályokat melegen feloldják a jobb oldószerben, majd addig adják hozzá az oldószerpár rosszabb oldószerét, amíg a zavarosodás meg nem indul. Egyes karbonsavak sok esetben jól oldódnak vízben. A savas közeg csökkenti a karbonsav oldékonyságát, és ez javítja az átkristályosítás hatékonyságát.

(i) A telített oldat készítése

A meleg oldószerre vonatkozó kvantitatív oldékonysági adatok birtokában az alkalmazandó oldószer mennyisége kiszámítható. Ezen adatok hiányában viszont nem tudjuk előre eldönteni, hogy az adott mennyiségű anyaghoz mennyi forró oldószert használjunk. Ilyenkor kis mennyiségű oldószerrel kezdjük az átkristályosítást, majd fokozatosan adagoljuk a hideg oldószert, kis részletekben. Minden egyes részlet hozzáadása után forrásig melegítjük az elegyet és rázogatással segítjük elő az oldódást. A teljes feloldódás után még egy kis mennyiségű oldószert adunk az oldathoz, a szűrés során esetleg bekövetkező anyagkiválás elkerülése céljából.

Előfordulhat, hogy nehéz eldönteni, hogy a fel nem oldódott anyag a kívánt termék része-e, vagy oldhatatlan szennyeződés. Ilyenkor célszerű az addig feloldott anyagot leszűrni, majd folytatni a maradék feloldását újabb oldószerrészletek hozzáadásával. Ezzel az eljárással elkerülhetjük az átkristályosításkor leggyakrabban elkövethető hibák egyikét, a *túlhígítást*.

Melegítésre elektromos melegítőt vagy Bunsen-éget használunk. Bunsen-égő használata esetén fürdő (vízfürdő vagy olajfürdő) alkalmazásával biztosíthatjuk az egyenletes melegítést. Alacsony forráspontú szerves anyagok melegítésekor mindig célszerű vízfürdőt alkalmazni a fokozott tűzveszély miatt.

A legtöbb szilárd szerves vegyület fehér színű, mégis gyakran előfordul, hogy egy szerves anyag feloldásakor színes oldatot kapunk. Az oldat színe ilyenkor legtöbbször a termékben lévő szennyezésektől származik. Előfordulhat, hogy a színes oldatból is fehér kristályok válnak ki, de gyakran megesik az is, hogy ezek a színes szennyezések adszorbeálódnak a kristály felületén. **Ezt elkerülendő, célszerű minden színes oldatot aktív szén hozzáadásával színteleníteni (deríteni).** Az aktív szén, nagy felületű adszorbens lévén, adszorbeálja a színes szennyezéseket, és ezáltal elszínteleníti az oldatot. A hozzáadandó aktív szén mennyisége függ az oldat térfogatától és színétől, és általában a tisztítandó anyag tömegének 1-15 %-a szokott lenni.

Soha ne adjuk a forró oldathoz az aktív szenet, mivel ekkor az oldat könnyen felhabzik és kifut! Ehelyett a kissé lehűtött oldathoz adjuk kis részletekben az aktív szenet, minden részlet hozzáadása után rázogatás közben melegítsük fel az oldatot, és figyeljük a színét. Ha nem tudjuk biztosan eldönteni, hogy elegendő-e a hozzáadott adszorbens, érdemes leszűrni az oldatot, és úgy megvizsgálni a színét. Nem szükséges, hogy az oldat teljesen színtelen legyen, többnyire elegendő, ha az eredetnél sokkal világosabb.

(ii) Az oldat szűrése

Az oldat elkészítését követő lépés a szűrés. Szűréssel távolítjuk el az oldhatatlan mechanikai szennyezéseket, például a színtelenítésre használt aktív szenet. A meleg oldatok szűrését célszerű minél gyorsabban végrehajtani. Lassú szűrés esetén ugyanis előfordulhat, hogy

már a tölcsérben megindul a kristálykiválás. A gyors szűrést segíti elő a redős szűrőpapír alkalmazása is, mivel így nagyobb felületen történik a szűrés. Ugyancsak érdemes a tölcsért előmelegíteni, vagy a szűrőpapírt kis mennyiségű meleg oldószerrel átnedvesíteni, mivel a hideg tölcsérrel való érintkezés hatására könnyen megindulhat a kristálykiválás.

(iii) A hűtés

A leszűrt tiszta oldatot le kell hűteni, hogy meginduljon a kristályok kiválása. A hűtés sebessége befolyásolja a kialakuló kristályok méretét. Ha ugyanis túl gyorsan hűtjük az oldatot, akkor túlságosan apró kristályokat kapunk, amelyeket nehezebb szűrni és a felületükön sok szennyezést adszorbeálhatnak. A túl lassú hűtésekor nyert nagy méretű kristályok ezzel szemben oldószerzárványokat tartalmazhatnak. A kristálynövekedés szempontjából általában az a legkedvezőbb, ha szobahőmérsékleten hagyjuk az oldatot állni mindaddig, amíg a kristályok meg nem jelennek. Ezt követően lehet a jeges vizes hűtést alkalmazni. Ha megfelelő ideig történő hűtés után sem indul meg a kristálykiválás, akkor a következő módszerekkel próbálkozhatunk:

- kapargassuk a főzőpohár vagy az Erlenmeyer-lombik belső oldalát üvegbottal. Ha nem indul meg a kristályosodás, folytassuk a kapargatást úgy, hogy közben kivesszük az oldatot a jeges vizet tartalmazó fürdőből, pár percig melegedni hagyjuk szobahőmérsékleten, majd ismét lehűtjük.

- próbálkozhatunk azzal is, hogy a lombikot hűtőszekrénybe tesszük és hosszabb ideig állni hagyjuk.

- elképzelhető, hogy a kristálykiválás azért nem indul meg, mert túlhígítottuk az oldatot. Ekkor az oldószer egy részének lepárlásával segíthetjük elő a kristályosodást. Ilyenkor meg lehet próbálkozni azzal is, hogy olyan oldószert adunk az elegyhez, amelyben a kristályok rosszul oldódnak. Például meleg alkoholhoz a visszafolyós hűtőn keresztül vizet csepegtetünk.

- ha mindezen próbálkozásunk ellenére sem indul meg a kristálykiválás, alkalmazhatjuk a *beoltást* is. Ekkor a tiszta anyag egy kristályát, vagy ha ez nem hozzáférhető, a nyerstermék egy kristályát adjuk az oldathoz.

A kristályosodás során a másik, gyakran előforduló probléma az *olajkiválás*, azaz a kristályok helyett olajszerű anyag megjelenése. Ilyenkor meg lehet próbálkozni az oldat ismételt felmelegítésével, és keverés közbeni lehűtésével, vagy azzal, hogy az oldószer lepárlása után egy másik oldószerből újabb átkristályosítást végzünk. Oldószerelegy esetén azt is megkísérélhetjük, hogy megnöveljük annak az oldószernek a mennyiségét, amelyben az átkristályosítandó anyag jobban oldódik.

(iv) A kristályok szűrése

A kivált kristályokat szívatással szűrjük, Büchner-tölcséren vagy zsugorított üvegszűrőn. A szűrés végén a szennyezések eltávolítása céljából mossuk a kristályokat az eredeti oldószer kis részleteivel. Ha a kristályok jól oldódnak ebben az oldószerben, csak kevés és hideg oldószert használjunk. A mosás előtt szüntessük meg a vákuumot, adjuk hozzá az oldószert, majd kapcsoljuk vissza a vákuumot. Az utolsó mosás után levegő átszívatásával próbáljuk meg az oldószert minél teljesebben eltávolítani. A nedves kristály szárításánál ugyanis a felületről elpárolgó oldószerben esetleg jelen lévő szennyezések a kristály felületén maradnak.

Ha a szívópalackban kristálykiválás történik (amelynek oka, hogy az oldószer egy része elpárolog és eközben a lombik le is hűl), akkor a kristályokat először ismét át kell kristályosítani, és csak a tisztaság ellenőrzése után szabad hozzáadni a már megtisztított anyaghoz.

(v) Átkristályosítás vízből

Az átkristályosítás speciális esete, amikor víz az oldószer. Ilyenkor az átkristályosítást Erlenmeyer-lombikban is végezhetjük, mert a víz nem tűzveszélyes oldószer, és a gőze sem mérgező.

(vi) A tisztaság ellenőrzése

Az átkristályosítást követően az anyag tisztaságáról az olvadáspontjának mérésével győződhetünk meg. A mért olvadáspontot az irodalmi értékhez hasonlítjuk. Az olvadáspont azonban irodalmi adat nélkül is felvilágosítást adhat egy szilárd anyag tisztaságáról. Amennyiben ugyanis az olvadáspont-intervallum túl nagy (nagyobb 4-5 foknál), akkor az anyag szennyezett, és ezért ismételt átkristályosításra van szükség.

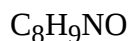
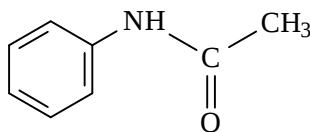
Acetanilid vagy 4-nitroacetanilid átkristályosítása
--

3. Tisztítás átcsapással

Az átkristályosításnál használt oldószerekkel szemben az volt az egyik követelmény, hogy ne lépjenek kémiai reakcióba az átkristályosítandó anyaggal. Bizonyos esetekben azonban olyan vegyületek is alkalmasak lehetnek a tisztításra, amelyek kémiai reakcióba lépnek a tisztítandó anyaggal. Például gyakori eset, hogy a nagyobb molekulájú karbonsavak nem oldódnak vízben, sójuk azonban igen. Ezért ezek a karbonsavak feloldhatók például nátrium-hidroxid oldatban. Ha az elegyben lévő szennyezések nem savas karakterűek, akkor azok nem fognak feloldódni. Az oldatot a szűrés után megsavanyítva a karbonsav ismét kiválik, szerencsés esetben szennyeződésektől mentesen. Bázisos csoportokat tartalmazó vegyületek hasonló módon tisztíthatók savban való oldással. Mivel az ilyen típusú átcsapások során nem garantálható, hogy a tisztítandó molekulával azonos karakterű szennyezések is eltávozzanak, ezért célszerű egy szokásos átkristályosítási lépést is beiktatni ezek eltávolítására.

Benzoésav tisztítása

Acetanilid átkristályosítása vízből



M_r : 135,17
op: 113-115 °C

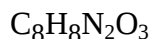
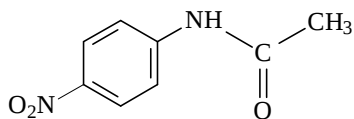
Tegyük 1,00 g nyers **acetanilidet** egy Erlenmeyer-lombikba, és adjunk hozzá 20 ml vizet. Forraljuk fel az oldatot (forrkő!), majd kis részletekben addig adjunk vizet hozzá, míg az olajos cseppek el nem tűnnek. Ezután adjunk hozzá vizet feleslegben (körülbelül az addigi mennyiség harmadát), hogy elkerüljük a kristályok szűrés közben történő kiválását. Adjunk egy kevés csontszénét a már nem forró oldathoz, forraljuk fel ismét, majd szűrjük redős szűrőn. Lehűlés után a kivált kristályokat Büchner-tölcséren szűrjük, majd infralámpa alatt szárítjuk.

Az alábbi kiegészítés már ne kerüljön be a jegyzőkönyvbe:

Amíg 100 ml víz 25 °C-on 0,56 g acetanilidet old, addig 80 °C-on már 3,5 g oldódik fel, ezért az oldat lehűlése során a melegítés hatására feloldódott acetanilid nagy része kiválik. A legnagyobb mennyiség akkor válna ki, ha a forrón telített oldatot hagynánk lehűlni. A tömény oldat hátránya azonban az, hogy szűréskor belekristályosodhat az acetanilid a tölcsérbe. Ezért a forrón telített oldatot hígítani kell. Az oldat koncentrációja akkor megfelelő, ha szűrés után a kristályosodás csak a főzőpohárban indul meg, az oldat lehűlésének hatására. Ekkor lesznek a kristályok a legtisztábbak és a legszebbek.

A szükséges vízmennyiség elvileg az oldékonysági adatokból is kiszámítható, problémát jelent azonban az, hogy a víz egy része a melegítés hatására elpárologhat. Ezért azt a módszert szokás követni, hogy 20 ml vizet adunk az átkristályosítandó anyag minden grammjához, majd felforraljuk az elegyet, és melegítés közben annyi vizet adunk hozzá, hogy az olajos cseppek eltűnjenek. Ezután az addig hozzáadott víz mintegy harmadát még hozzáadjuk és forrón szűrjük. Célszerű a szűrés előtt forró vizet önteni a tölcsérre, hogy az átmelegedjen és így kisebb mértékű legyen az oldat hűlése a szűrés alatt.

4-Nitroacetanilid átkristályosítása



M_r :

180,16

op:

215-217 °C

Tegyünk 1,00 g **4-nitroacetanilidet** egy gömblombikba és adjunk hozzá 5 ml metanolt és néhány darab forrkövet. Szereljünk visszafolyós hűtőt a lombikra és tegyünk vízfürdőt a lombik alá. Indítsuk el a vizet a visszafolyós hűtőben, majd melegítsük a vízfürdőt addig, hogy a metanol visszacsepegése meginduljon. Adjunk a hűtő tetején keresztül újabb metanol-részleteket a lombikban lévő oldószerhez, és minden részlet hozzáadása után forraljuk fel az elegyet. Figyeljük meg, mennyi oldószer hozzáadása után jön létre a melegen telített oldat, majd hígítsuk el az oldatot a megfelelő mértékben. Körülbelül 40 ml metanol szükséges ehhez az átkristályosításhoz. Oltsuk el a lángot, szedjük szét a berendezést, és szűrjük a lombik tartalmát redős szűrőn keresztül egy Erlenmeyer-lombikba. Hagyjuk lehűlni az oldatot szobahőmérsékletre, majd tegyük a lombikot jeges vízbe. Szűrjük a kristályokat Büchner-tölcséren, és szárítsuk meg a kristályokat. Mérjük meg a tömeget és az olvadáspontot.

Az alábbi kiegészítés már ne kerüljön be a jegyzőkönyvbe:

A primer amidok *N*-fenilszármazékait *anilideknek* hívjuk és elnevezésükre az *amid* utótag helyett az *anilid* utótagot használjuk. Szükség esetén az *N*-fenilcsoporton lévő szubsztituensek helyezetszámai vesszőt kapnak. A fenti átkristályosítási gyakorlat egy példája a gyúlékony oldószerekből történő átkristályosításnak, és hasonló módon lehet az ilyen típusú átkristályosításokat a többi szerves vegyület esetében is végrehajtani.