

# Sublimatie

auteur A.J. Oostenbrink

Avans Hogeschool  
2005



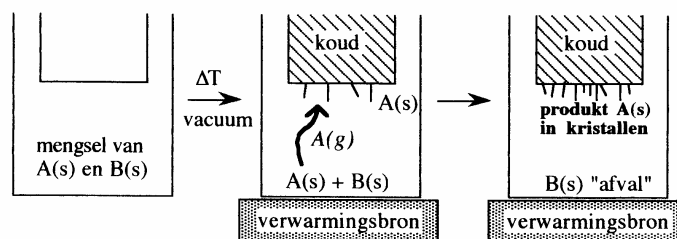
## INHOUDSOPGAVE

<b>6</b>	<b>SUBLIMATIE</b>	
<b>6.1</b>	<b>Inleiding</b>	2
<b>6.2</b>	<b>Theoretische achtergrond</b>	2
<b>6.3</b>	<b>Vriesdrogen</b>	4
<b>6.4</b>	<b>Opgaven</b>	5

## 6 Sublimatie

### 6.1 Inleiding

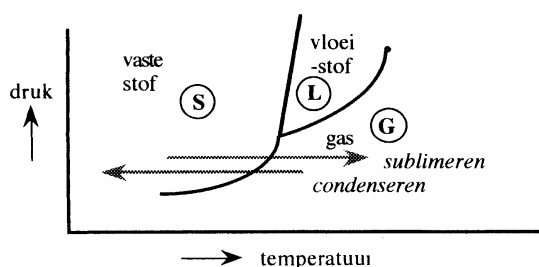
Bij sublimatie is het doel het verkrijgen van een zuivere stof uit een mengsel van vaste stoffen. Het principe van sublimatie wordt in onderstaande figuur weergegeven:



Figuur 6.1 Schematische weergave van het principe van sublimatie.

### 6.2 Theoretische achtergrond

Bij sublimatie wordt een vaste stof omgezet in een gas, zonder dat er tussendoor eerst een vloeistof wordt gevormd. Bij de techniek "sublimatie", laat men het gas dat hierbij ontstaat onmiddellijk weer condenseren op een koude oppervlak. De stof die op het koude oppervlak condenseert is dan meestal zeer zuiver van samenstelling.



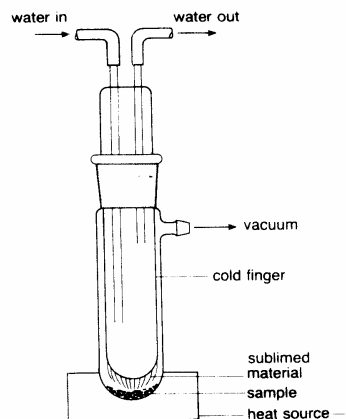
Figuur 6.2 Weergave van sublimatie en condensatieprocessen in een  $p,T$ -diagram.

Er zijn niet veel vaste stoffen die gemakkelijk sublimeren, meestal hebben vaste stoffen een erg lage dampdruk. Echter sommige vaste stoffen hebben een ongewoonlijk hoge dampdruk welke dan vaak een gevolg is van hun speciale moleculaire structuur. Vaak is die structuur dan zodanig dat er erg zwakke moleculaire interacties optreden in de vaste toestand.

Een belangrijke factor die de sterkte van de moleculaire interacties bepaald in de vaste toestand is de *moleculvorm*. Veel verbindingen die gemakkelijk sublimeren hebben een bolvormige of cilindrische structuur, die niet bepaald ideaal is voor sterke moleculaire interacties. Deze verbindingen hebben hierdoor een hoge dampdruk in de vaste toestand en kunnen gezuiverd worden via sublimatie, mits de onzuiverheden zelf een veel lagere dampdruk hebben.

De sublimatiesnelheid kan worden verhoogd door het toepassen van een verlaagde druk en/of een hoge temperatuur (net als bij destillatie: zie hoofdstuk 8). Een sublimatieopstelling vereist dus in ieder geval een warmtebron, om het monster te verwarmen en een afzuigingsmogelijkheid (bijvoorbeeld naar de waterstraalpompe) om een lagere druk dan 1 atmosfeer te kunnen toepassen. Door verwarming van het monster kan de sublimatiesnelheid worden verhoogd. De temperatuur mag echter nooit zodanig hoog zijn dat het smeltpunt van de stof wordt bereikt.

Opstellingen waarmee sublimaties kunnen worden uitgevoerd staan in figuren 6.3 en 6.4 weergegeven. Het eerste apparaat (figuur 6.3), ook wel *sublimator* genoemd, is een speciaal apparaat voor het uitvoeren van sublimatie. Het bestaat uit een brede glazen buis met een afzuigpunt met daarin een kleinere buis voorzien van water in- en uitlaten. Het monster wordt op de bodem geplaatst van de buitenste buis, waarna het wordt verwarmd. Indien nodig kan vacuüm worden toegepast.

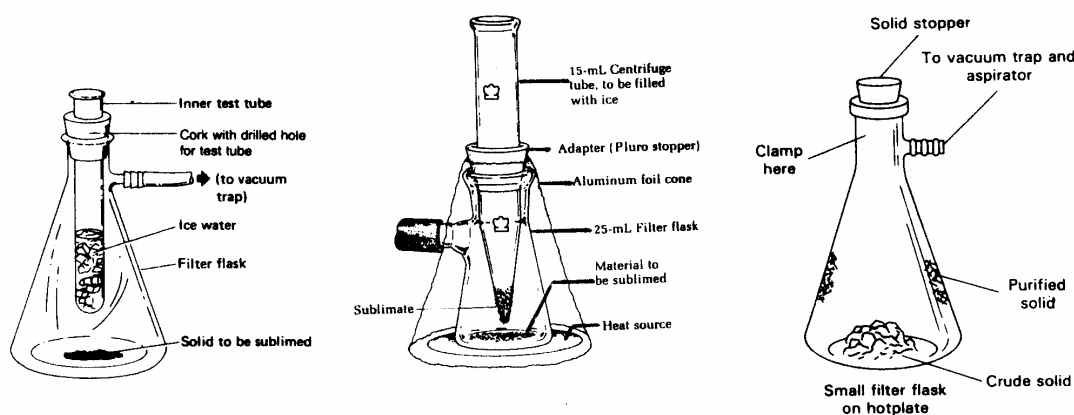


Figuur 6.3. Voorbeeld van een sublimatie-opstelling.

De binnenste buis wordt gekoeld met water, en wordt ook wel de *koude vinger* genoemd. Door verwarmen en/of de verlaagde druk sublimeert het monster, waarna het onmiddellijk weer condenseert op de daarboven hangende koude vinger.

Meestal is de afstand tussen de koude vinger en het monster klein. Het sublimatieproces verloopt meestal *langzaam*. Nadat het proces is voltooid kan de koude vinger voorzichtig worden verwijderd en kan de vaste stof er voorzichtig worden afgeschraapt.

Als het lab geen speciale sublimator ter beschikking heeft kun je er ook gemakkelijk zelf één maken van 'standaard' laboratorium glaswerk. In onderstaande figuren worden hier voorbeelden van gegeven.



Figuur 6.4. Voorbeelden van "alternatieve" sublimatie-opstellingen [2,4,8].

In bovenstaand voorbeeld (a) heeft men een Büchner-erlenmeyer gebruikt als buitenste buis en een reageerbuis gevuld met ijs als koude vinger laten dienen. Een iets uitgebreidere versie is versie (b): Deze bestaat uit een erlenmeyer met op de

bodem de te zuiveren, onbekende stof. Bovenin de erlenmeyer wordt een rubberen afdichting geplaatst, zodanig dat een centrifugeerbuisje met een puntig uiteinde de erlenmeyer redelijk kan afsluiten. In het centrifugeerbuisje kan als koelmiddel ijswater (= water + blokjes ijs) worden gedaan.

De erlenmeyer is voorzien van een dunne losse 'schoorsteen' van aluminiumfolie (zie figuur 6.4b) om ervoor te zorgen dat de warmte langs de kanten van de erlenmeyer omhoog gaat. Hierdoor verzamelt het product zich op de onderkant van de buis (en niet op de zijwanden van de erlenmeyer). Indien nodig kan onder vacuüm worden gesublimeerd door de erlenmeyer via een terugslagfles te verbinden met een waterstraalpompe. Door voorzichtig te verwarmen kan men sublimatie laten plaatsvinden.

Methode c is een erg simpele methode: Verwarm een Büchner-erlenmeyer voorzien van een rubberen afdichtstop (met mogelijkheid tot afzuiging) op een verwarmingsbron. Het te zuiveren stofje dat op de bodem ligt zal zich afzetten op de zijkant van de Büchner-trechter.

Bij het verwarmen tijdens een sublimatie moet er op gelet worden dat het te zuiveren materiaal niet te snel wordt verwarmd. Dit kan leiden tot smelten van de stof, waardoor er zich ook door verdamping in plaats van sublimatie stof kan afzetten op de koude vinger. Ook kan oververhitting leiden tot het uiteenvallen van de te zuiveren component.

Of een stof gemakkelijk of niet kan sublimeren hangt af van de dampdruk bij het tripelpunt. Om gemakkelijk te kunnen sublimeren moet een stof een dampdruk van ten minste 5-25 mm kwikdruk hebben.

Tabel 6.1 Dampdrukken van enkele stoffen die vrij gemakkelijk sublimeren.

verbinding	Smeltpunt (°C)	Dampdruk bij $T_{(smeltpunt)}$ (in mm Hg)
Hexachloorethaan	185	780
Perfluorcyclohexaan	59	950
Kamfer	179	370
Antraceen	218	41
Naftaleen	80	7
Benzeen	5	36
p-dibroombenzeen	87	9
p-dichloorbenzeen	53	8.5
Benzoezuur	122	6
CO <sub>2</sub>	-57	5.2 (atm)
Jood	114	90
Water	0	4.6

In tabel 6.1 staat de dampdruk van enkele stoffen gegeven bij de smeltemperatuur. Omdat de vast-vloeistoflijn stijl verloopt, is de dampdruk bij het smeltpunt vrijwel gelijk aan de dampdruk bij het tripelpunt (ga dat na!). Je kunt dus goed afschatten of een stof gemakkelijk kan sublimeren door te kijken naar de dampdruk bij het smeltpunt!

### 6.3 Vriesdrogen

*Vriesdrogen* is het proces van het sublimeren van een oplosmiddel, meestal water, waarbij het gaat om de vaste stof die overblijft, nadat alle oplosmiddel is gesublimeerd. Deze techniek wordt vaak gebruikt om hitte en zuurstof gevoelige producten van natuurlijke oorsprong te winnen (zoals eiwitten en vitamines en andere biochemische stoffen) vanuit verdunde waterige oplossingen.

De waterige oplossing van een substantie die moet worden gevriesdroogd wordt gewoonlijk eerst ingevroren waarna het onderworpen wordt aan een vacuüm van

ongeveer  $10^{-3}$  mm kwikdruk. Het water sublimeert en condenseert vervolgens als ijs op het oppervlak van een grote koude condensor. Het monster blijft gedurende het gehele proces bevroren, zonder dat externe koeling hoeft te worden toegepast. Dit wordt veroorzaakt door de hoge sublimatiewarmte nodig voor de verdamping: hierdoor wordt de temperatuur van het monster nooit hoger dan  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Vriesdrogen wordt op grote schaal toegepast bij het maken van instant koffie, thee, soep, rijst en allerlei soorten van water ontdaan voedsel voor bijvoorbeeld lichtgewicht kamperen.

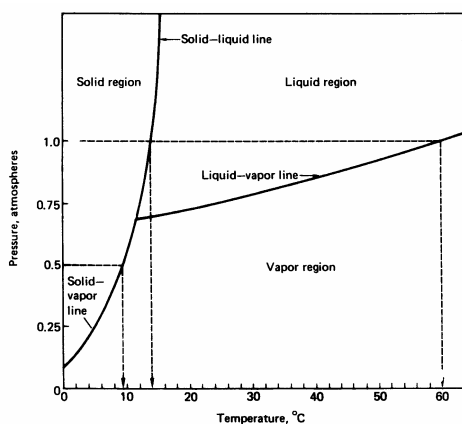
## 6.4 Opgaven

### Basisvragen (zelf controle vragen)

1. Geef het principe van sublimatie kort in eigen woorden weer.
2. Teken de opstelling en geef de minimale benodigdheden voor het uitvoeren van een sublimatieproces.
3. - Wat geldt voor de moleculaire interacties van stoffen die gemakkelijk sublimeren?  
- Waarvan is dat meestal een gevolg?  
- Wat is het gevolg voor de dampdruk van deze stoffen t.o.v. 'normale' vaste stoffen?
4. Wat is de temperatuur van ijswater wanneer het een poosje staat en er nog steeds ijs in zit?
5. Wat bedoelt men met de 'koude vinger' bij sublimatie. Wat is de functie van de koude vinger?
6. Noem twee problemen die kunnen optreden als er te snel wordt verwarmd tijdens het sublimeren.
7. Zoek op, bijvoorbeeld in Binas, hoeveel: 1 mm kwikdruk in atmosfeer is; wat 1 Torr is; hoeveel Pascal (Pa) 1 atmosfeer (atm) is; en hoeveel Pa 1 bar is.
8. Geef duidelijk aan wat het verschil is tussen sublimeren en vriesdrogen.
9. Noem producten die met behulp van de vriesdroogtechniek worden gemaakt.

### Opdrachten

1. Van een stof X is bekend dat het tripelpunt bij  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  ligt. Bij welke temperatuur zal deze stof ongeveer smelten bij 1 atmosfeer?
2. In onderstaande figuur is een diagram gegeven van een hypothetische stof die niet sublimeert bij de normale druk van 1 atm.
3. Iemand laat sperzieboontjes vriesdrogen bij  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  en 50 mm kwikdruk. Noem twee manieren waarop het vriesdrogen kan worden versneld.
4. Mottenballen hing men vroeger veel in kledingskasten die weinig werden gebruikt. Er werd hierbij gebruik gemaakt van een stof die sublimeert. Het gas is veelal irriterend voor motten. Zou je op grond van deze gegevens de werking van motballen kunnen uitleggen?



Figuur 6.5 *P,T*-diagram van een hypothetische stof die niet sublimeert bij de normale druk (1 atmosfeer).

5.
  - a) Wat is het kookpunt van deze stof bij 1 atmosfeer?
  - b) Wat is het smeltpunt van deze stof bij 1 atmosfeer?
  - c) De druk wordt gereduceerd tot 0.5 atmosfeer. Wat is dan de temperatuur waarbij verdamping of sublimatie plaatsvindt?
  - d) Lees de temperatuur en druk bij het tripelpunt af.
  - e) Hoe zou je te werk gaan als je deze stof zou moeten zuiveren met behulp van sublimatie?

6. Geef met een tekening op molecuulschaal in stappen weer wat er gebeurt als een onzuiverheid zich wil nestelen in het kristal.
7. Zoek voor de volgende stoffen het sublimatiepunt op bij een druk van 40 mm kwikdruk. (Dit vacuüm kan je gemakkelijk halen met een waterstraalpompe.) Aanwijzing: zoek dit op in "Het handbook of chemistry and physics"[10]. Dampdruk is in het engels: "vapor pressure". Geef tevens aan of de stof sublimeert of verdampt bij die temperatuur. Vraag: hoe is dit te zien in de tabel van "het Handbook"? De stoffen zijn: water, jood( $\text{I}_2$ ), hexachloorbenzeen ( $\text{C}_6\text{Cl}_6$ ), aluminiumchloride( $\text{AlCl}_3$ ), 1,4 dibroombenzeen ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ ).