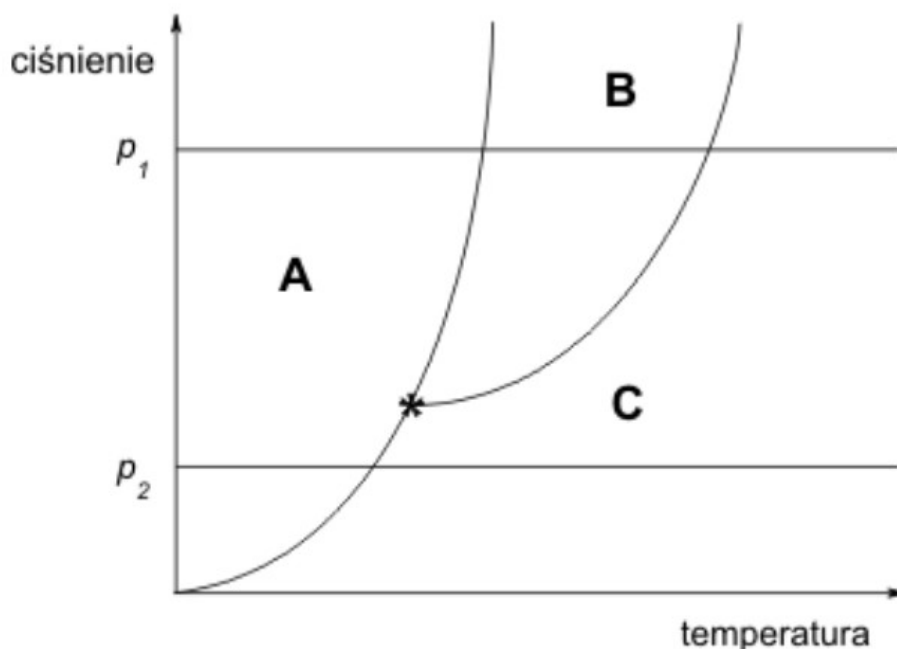


Sublimacja

Sublimacja to zjawisko przechodzenia ciał stałych w stan pary bez pośredniego przejścia przez fazę ciekłą. Sytuację taką ilustruje następujący diagram fazowy, czyli wykres obrazujący wzajemne relacje stanów skupienia danej substancji: ciała stałego A, cieczy B i gazu C w zależności od ciśnienia i temperatury. Krzywe te spotykają się w punkcie potrójnym, oznaczonym gwiazdką (rys. 24).

Z wykresu tego wynika, że jeśli przy stałym ciśnieniu p_1 podnosid się będzie temperaturę, to ciało stałe A najpierw stopi się przechodząc w ciecz B, a następnie przejdzie w stan pary C. Natomiast przy niższym stałym ciśnieniu p_2 wzrost temperatury spowoduje przejście ciała stałego A bezpośrednio w stan pary.



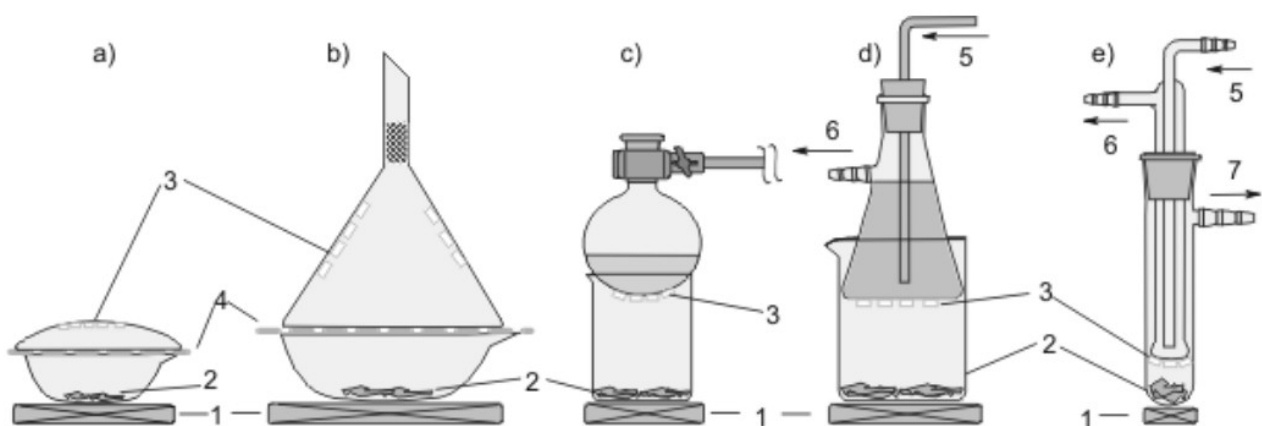
Przykładowy diagram fazowy

Niektóre pierwiastki (np. jod) i substancje (np. zestalony ditlenek węgla, czyli tak zwany suchy lód, naftalen, kwas benzoesowy czy związki organiczne zawierające fluor) sublimują łatwo już pod normalnym ciśnieniem, ponieważ prężność ich par jest duża nawet poniżej temperatury topnienia. W przypadku innych sublimacja zachodzi dopiero pod obniżonym ciśnieniem. Sublimacja jest procesem odwracalnym, możliwe jest więc także zjawisko odwrotne, czyli osadzanie się ciała stałego po oziębieniu gazu: resublimacja. Sublimacja wykorzystywana jest do nanoszenia specjalnych barwników na różne powierzchnie (np. na papier w kolorowych drukarkach, na tkaniny z kolorowymi nadrukami), do suszenia substancji, a także oczyszczania niektórych substancji stałych. To ostatnie zastosowanie ograniczone jest rodzajem zanieczyszczeń, które powinny być znacznie bardziej lub znacznie mniej lotne od oczyszczanej substancji stałej.

Sublimację pod normalnym ciśnieniem najłatwiej jest przeprowadzić w porcelanowej parownicy przykrytej krążkiem z bibuły filtracyjnej, w której wycięte są małe otwory, oraz odwróconym lejkiem

szklanym o tej samej średnicy co parownica (rys. 1b). Nóżkę lejka zatyka się luźnym kłębkim waty celulozowej lub szklanej. Substancję sublimowaną umieszcza się w parownicy, którą ogrzewa się ostrożnie, najczęściej umieszczając ją na statywie nad palnikiem. Należy tak ogrzewać, aby związek nie uległ stopieniu. Do sublimacji mniejszych ilości substancji lejek można zastąpić chłodzonym z zewnątrz szkiełkiem zegarkowym (rys. 1a).

Sublimację można też przeprowadzić stosując ogrzewanie substancji w zlewce przykrytej kolbą kulistą wypełnioną zimną wodą (rys. 1c). Substancja sublimowana osadza się wówczas w postaci kryształów na ochłodzonej ścianie kolby. W innej wersji nad dnem zlewki można umieścić kolbę ssawkową, w której przepływa zimna woda (rys. 1d). Kolba ssawkowa pełni wtedy rolę palca chłodzącego.



Rysunek 1. Różne wersje zestawów do sublimacji: 1 — źródło ciepła, 2 — związek zanieczyszczony, 3 — sublimat, 4 — podziurkowana bibuła, 5 — wpływ wody, 6 — wypływ wody, 7 — podłączenie do pompy próżniowej

Palec chłodzący z przepływającą przez niego zimną wodą jest głównym elementem aparatu do sublimacji pod zmniejszonym ciśnieniem (rys. 1e). Nasadkę próżniową z palcem chłodzącym łączy się przez odpowiedni szlif albo ze specjalnym tubusem, albo z kolbą okrągłodenną, w których umieszcza się substancję sublimowaną. Kolbę lub tubus ogrzewa się w łaźni olejowej o określonej temperaturze. Nasadkę łączy się przez kran z układem próżniowym zawierającym manometr i pompę próżniową. Zarówno podwyższanie temperatury, jak i obniżanie ciśnienia należy przeprowadzić wolno i ostrożnie, obserwując równocześnie osadzanie się kryształów substancji sublimowanej na palcu chłodzącym. Taka aparatura umożliwia nawet zbieranie kolejnych frakcji mieszaniny substancji sublimujących, przy zachowaniu na przykład stałego ciśnienia i różnych temperatur sublimacji. Rozdzielenie takie nie jest jednak nigdy zupełne.

Sublimacja ma tę przewagę nad innymi metodami oczyszczania substancji stałych, że w przeciwieństwie do krystalizacji nie wymaga zastosowania rozpuszczalnika oraz że straty w przypadku sublimacji są zwykle mniejsze niż w trakcie destylacji substancji stałej.