

Karina Kowalczevska

Skrypt
do ćwiczeń dla Studentów
II Roku Wydziału Farmaceutycznego
UM we Wrocławiu

**WSTĘP DO ĆWICZEŃ
LABORATORYJNYCH
Z CHEMII ORGANICZNEJ**

Wrocław 2014

Słowo do Studentów

W wielu podręcznikach studenci mogą zapoznać się z zagadnieniami dotyczącymi chemii organicznej. Mogą dowiedzieć się jak przebiegają reakcje pomiędzy substratami, dlaczego jedne z nich zachodzą gwałtownie, inne bardzo powoli a jeszcze inne nie są możliwe do przeprowadzenia. Studiowanie teorii dostarcza informacji o tym jak można przyspieszyć przebieg danej syntezy albo przeciwnie doprowadzić do jej wolniejszego i bezpieczniejszego przebiegu. Podstawowe wiadomości z chemii organicznej umożliwiają nie tylko poznanie już przeprowadzonych reakcji ale planowanie nowych i przewidywanie jakie mogą powstać produkty, co więcej jakie będą ich własności i reaktywność chemiczna.

Przy dobrej znajomości nauk pokrewnych można też przypuszczać jakie będą ich własności biologiczne. Tu dotykamy zagadnienia wagi nauk chemicznych jako podstawy do zrozumienia metod syntezy leków, ich działania i metabolizmu w żywym organizmie. Postępy w chemii ułatwiają postępy w biochemii, w toksykologii, w genetyce i innych dziedzinach wiedzy. Odwrotnie, postępy w naukach medycznych, biologicznych itp. wskazują chemikom kierunki przyszłych badań, czego od nich oczekują farmaceuci, lekarze i pacjenci. W wielu przypadkach otrzymanie cennej substancji jeszcze nie oznacza pełnego sukcesu. Trzeba ją jeszcze wydzielić, oczyścić i sprawdzić jak ją należy przechowywać aby zapewnić jej trwałość. Aby zdobyć wiedzę o nowych substancjach lub badać zachowanie znanych nie ma sensu otrzymywać wielkich ilościach na skalę przemysłową i tu nieodzowne są metody laboratoryjne. Umożliwiają one otrzymanie przy niewielkich kosztach małych ilości preparatów wystarczających do zbadania ich własności i przydatności do określonych celów. Metody laboratoryjne pozwalają też farmaceutom stwierdzić czystość i tożsamość leków w sposób opisany w Farmakopei.

Aby w sposób bezpieczny i pewny korzystać z dobrodziejstw jakich dostarcza laboratorium chemii organicznej należy przestrzegać pewnych reguł i nabrać wprawy. Ćwiczenia laboratoryjne pozwolą studentom Wydziału Farmaceutycznego i studentom Oddziału Analityki Medycznej poznać nowe metody pracy, pozwolą poznać praktycznie własności związków chemicznych, ich syntezę, sposoby oczyszczania i identyfikacji. Wszystkie te umiejętności studenci będą zdobywać pod opieką doświadczonych pracowników. Pozyskanie nowej wiedzy wcale nie musi być trudne jeśli będzie połączone z pełnym zaufaniem od nauczyciela, z przekonaniem, że on chce swą wiedzę przekazać młodszej koleżance lub koledze wchodzącym w jego ulubiony i od lat wykonywany zawód. Zadania stawiane przed studentami są zaplanowane ze wzrastającym stopniem trudności. Wiadomości zdobyte podczas wykładów i w ramach samodzielnego przygotowania się do zadań laboratoryjnych będą gwarancją skutecznego uzyskania umiejętności praktycznych. Czasem może to wydawać się trudne, czasem niecierpliwość będzie podpowiadać złe rozwiązania. Podobnie jak w matematyce najpierw trzeba było poznać tabliczkę mnożenia a dopiero później można było myśleć o obliczaniu powierzchni trójkąta, tak w naukach chemicznych obowiązuje pewne stopniowanie trudności. W naszym przypadku dla bezpieczeństwa opanowanie wiedzy i opanowanie łatwiejszych etapów musi być

sprawdzone systematycznie. Dalej konieczne jest przestrzeganie określonych zasad dla bezpieczeństwa własnego, dla bezpieczeństwa innych studentów a także dla bezpieczeństwa środowiska naturalnego. Oprócz przepisów, które regulują zachowanie się dziś studenta a w przyszłości pracownika ważną sprawą jest poczucie zdrowego rozsądku i więzi koleżeńskich. Jeśli zgodnie przepisami eksperymentator zabezpieczy się maską przed działaniem par szkodliwych substancji to winien też pomyśleć o osobie pracującej na sąsiednim stanowisku. W wielu przepisach dotyczących syntezy związków chemicznych czy też prowadzenia analizy znajdują Państwo informacje o tym jak przeprowadzić dany proces oraz jak wydzielić potrzebną substancję i zwykle na tym koniec. Teraz pomyślmy co może się stać jeśli na sąsiednich stanowiskach pewna osoba wyleje do zlewu zbędny stężony kwas a sąsiad pracujący obok wleje tam zwykłą czystą wodę (lub gorzej – stężony ług). Tu zdrowy rozsądek nakazuje przestrzeganie zasady wylewania odpadów do wyznaczonych i ściśle określonych pojemników. Zawartość takich pojemników w sposób bezpieczny i z zachowaniem zasad ochrony środowiska jest unieszkodliwiana. Pamiętajmy, że troska o środowisko, w którym żyjemy jest równie ważna jak troska o nasze bezpieczeństwo.

Przygotowanie stanowiska pracy

Rozpoczęcie zajęć laboratoryjnych przez studentów zaczyna się od przejęcia szafki ze sprzętem niezbędnym do wykonania ćwiczeń. Sprzęt jest wypożyczany na czas trwania zajęć, a po ich zakończeniu winien być zwrócony jako, że stanowi własność Uczelni. Należy sprawdzić czy zawartość szafki zgadza się ze spisem inwentarza uwidocznionym na rewersie, a ewentualne rozbieżności trzeba zgłosić właściwemu pracownikowi. Na tym etapie studenci mogą praktycznie poznać sprzęt laboratoryjny i fachowe nazwy poszczególnych elementów, natomiast w przypadku wątpliwości mogą zwrócić się z zapytaniem do pracowników aby otrzymać pełne wyjaśnienie. Tak więc rozpoczynający ćwiczenia już na wstępie, jeśli tego nie wiedział, dowie się jaka jest różnica pomiędzy kolbą destylacyjną a kolbą ssawkową. Studenci nigdy nie powinni się obawiać ani wstydzić zadawania wszelkich pytań związanych z wykonywanymi zadaniami. Wszyscy wiemy, że młodzi ludzie po to przyszli na studia, żeby zdobyć wiedzę, a nauczyciele chcą ją przekazać.

Po przejęciu sprzętu należy naczynia szklane umyć i wysuszyć w suszarce ewentualnie pozostawić w szafce do wyschnięcia. W następnym dniu zajęć w laboratorium będzie to owocowało wyraźną oszczędnością czasu. Dobrze jest przyjąć tą zasadę, że po zakończeniu pracy przy użyciu danego sprzętu dokonamy jego mycia i suszenia. Przeciętnie czas tych operacji zajmuje mało doświadczonym studentom około godziny. Jeśli straty te rozważymy w skali np. pięciu dni ćwiczeniowych to możemy doliczyć się czasu trwania jednej pracowni, no i nad tym to już warto się zastanowić. Kolejnym pozornie błahym problemem jest używanie do mycia rozpuszczalników organicznych. Są one bardzo skuteczne ale (pomijając cenę) mogą być kłopotliwe. Resztki użytego rozpuszczalnika oczywiście w suszarce odparowują ale problem, czasem bardzo przykry, pojawia w momencie gdy pary związku organicznego zetkną się z gorącymi metalowymi elementami suszarki. Te rozgrzane fragmenty suszarki działają jak katalizatory i powodują reakcję utleniania i inne. Tak z etanolu może powstać aldehyd octowy o bardzo przykrym zapachu a w większych ilościach wprost niebezpieczny, podobnie z heksanu, jeśli jego pary zetkną się z gorącymi elementami suszarki może w wyniku najpierw odwodnorodowania a następnie utleniania wytworzyć się mieszanina aldehydów o równie przykrych jak poprzednio własnościach. Po rozważeniu tych zjawisk staje się jasne, że w suszarkach należy umieszczać tylko szkło myte wodą lub, jeśli było myte rozpuszczalnikami organicznymi, przepłukane wodą. Jeśli naczynia szklane mają być użyte do wykonania oznaczeń analitycznych, to na ostatnim etapie winny one być przepłukane wodą destylowaną ale dopiero na ostatnim etapie. Stosowanie wody destylowanej w całym procesie mycia jest zbędnym marnotrawstwem. Częstym przykrym dla mało jeszcze doświadczonych studentów jest istnienie pary nasyconej. Zastanówmy się nad tym zjawiskiem dobrze znanym z fizyki ale nie rozpatrywanym (w znanych mi opracowaniach) w aspekcie prowadzenia operacji i syntez laboratoryjnych. Zdarza się, student dokładnie i naprawdę rzetelnie wysuszy naczynie przeznaczone do przechowywania równie dokładnie i rzetelnie odwodnionej substancji, natomiast po pewnym czasie okazuje się, że substancja ta zawiera widoczne małe kropelki wody. Przyczyną takich kłopotów jest to, że rozgrzane

w suszarce naczynie w swej przestrzeni może zawierać więcej wody w postaci niewidocznej pary niż to jest możliwe po ochłodzeniu i właśnie po ochłodzeniu lub po wleciu zimnej cieczy do ciepłego, świeżo suszonego naczynia skropli się nadmiar wilgoci. Jest to zjawisko podobne do mieszania się zimnych mas powietrza z gorącymi wilgotnymi co powoduje opady deszczu. Następnym problemem dobrej organizacji pracy będzie, jeśli to możliwe, wykonanie krótkotrwałych czynności wymagających zaangażowania studenta podczas czynności trwających dłużej i nie wymagających uwagi eksperymentatora. Jeśli przewidujemy, że suszenie szkła niezbędnego do zestawienia potrzebnej aparatury będzie trwało około godziny, to w tym czasie można pobrać odczynniki do wykonania zadania. Warto też mieć w zapasie czyste wysuszone wcześniej naczynia szklane.

Opis teoretyczny planowanego zadania dobrze jest przygotować wcześniej, przygotować rysunek aparatury i przemyśleć sobie plan wykonywanych na sali ćwiczeń czynności.

Zasady bezpieczeństwa

Zawsze należy dołożyć wszelkich starań aby wykonywanie wszelkich czynności było możliwie jak najbardziej bezpieczne. Rozsądek nakazywał to od dzieciństwa poprzez okres szkolny, teraz w czasie studiów i w przyszłości w pracy zawodowej. Ważne jest, żeby nauka wybranego zawodu była przyjemna i bezpieczna. Nie wolno dopuścić do sytuacji gdy zdarzenia traumatyczne z okresu studiów będą rzutowały w pracy zawodowej na lęk przed wykonywaniem pewnych czynności. Dla zapewnienia bezpiecznej pracy w laboratorium opracowano szereg instrukcji, regulaminów, zakazów i nakazów. Nie jest to jednak arsenał skierowany przeciw studentowi, o nie. Ma on zapewnić bezpieczeństwo i ochronę zdrowia. Czasem może wydawać się uciążliwy ale to tylko złudzenie. Nasuwa mi się porównanie do konieczności zatrzymania się w ruchu ulicznym przed czerwonym światłem: wydaje się, że tracimy czas ale to nas chroni przed wejściem lub wjechaniem pod rozpędzony samochód. Podobne znaczenie mają przepisy bezpieczeństwa w laboratoriach. Trzeba zdawać sobie sprawę, że każda praca czy nauka związana jest z pewną dozą niebezpieczeństwa. Od nas zależy czy tego niebezpieczeństwa zdołamy uniknąć. Inne zagrożenia występują w laboratoriach np. mikrobiologicznych gdzie złowrogi jest kontakt z niektórymi mikroorganizmami a inny w laboratoriach chemicznych, gdzie narażeni jesteśmy na kontakt z substancjami toksycznymi, żrącymi, palnymi i wybuchowymi. Czasem jedna substancja wykazuje kilka tych cech łącznie np. kwas pikrynowy jest równocześnie toksyczny i wybuchowy (zwłaszcza w stanie suchym i w zetknięciu z metalami ciężkimi skłonny jest do eksplozji). Na tym przykładzie widzimy, że mając pewien zasób wiedzy i przestrzegając pewnych reguł możemy z tym związkiem pracować zupełnie bezpiecznie. Wystarczy w tym przypadku przechowywać go w stanie wilgotnym i zachować na stanowisku pracy daleko posuniętą czystość – zwłaszcza wyeliminować resztki związków żelaza, miedzi itp. Zapewne znają Państwo chemików, którzy w laboratorium czują się swobodnie, bezpiecznie i uwielbiają swój zawód. Nauka w naszej pracowni będzie bezpieczna i przyjemna jeśli będą Państwo skrupulatnie przestrzegali obowiązujące przepisy.

Z instrukcjami, regulaminami i zarządzeniami należy zapoznać się przed przystąpieniem do rozpoczęcia ćwiczeń. Przepisy te w miarę postępu nauki i techniki ulegają modyfikacjom dla zapewnienia jak największego bezpieczeństwa. Tak np. wyeliminowano gaśnice, które zawierały tetrachlorek węgla gdyż ten w czasie gaszenia płomieni utleniał się z wytworzeniem bardzo toksycznego fosgenu, od niedawna zostały wprowadzone bardzo skuteczne gaśnice proszkowe, w których znajduje się niskotopliwa substancja – w temperaturze płomienia topi się ona i opływa palące się elementy odcinając do nich dostęp powietrza. Dla ułatwienia na wszystkich urządzeniach znajduje się opis jak i do jakich celów należy je używać. Niezależnie od obowiązujących przepisów szczególnie ważne jest:

- zachowanie ostrożności
- zachowanie spokoju
- zakładanie okularów, rękawic i fartucha (ten powinien być bawełniany)

- zabezpieczenie włosów, tak aby uchronić je przed kontaktem z płomieniem palnika
- zaniechanie spożywania wszelkich napojów i pokarmów na terenie pracowni
- zapewnienie czystości na stole laboratoryjnym
- pilnowanie funkcjonującej aparatury
- pilnowanie aby zachowana była bezpieczna odległość pomiędzy zestawami aparatur
- zachowanie ostrożności podczas wyjmowania gorącego szkła z suszarki
- ostrożne i delikatne umieszczanie elementów szklanych w korkach gumowych, zbyt wielki nacisk często kończy się złamaniem elementu i skaleczeniem ręki odłamkami szkła a skaleczenia takie są szczególnie bolesne i trudno się goją
- przenoszenie substancji żrących, palnych i toksycznych w naczyniach zamkniętych
- montowanie aparatury z substancjami toksycznymi wyłącznie pod wyciągiem

W przypadku wszelkich wątpliwości zawsze należy zwracać się do pracownika dyżurującego na sali ćwiczeń.

Oczyszczanie substancji metodą krystalizacji

Substancje stałe najczęściej oczyszcza się przez krystalizację. Jest to metoda łatwa i prosta, dająca zwykle zadawalające wyniki. Czasem jednak korzystniej jest stosować inne metody. Tak np. o-nitrofenol, choć jest związkiem stałym, dogodniej jest wydzielić go z mieszaniny poreakcyjnej przez destylację z parą wodną, podobnie ma się sprawa gdy chcemy uzyskać czysty 2-etoksynaftalen. Są to jednak wyjątki, więc zajmijmy się krystalizacją. Opisana jest ona w wielu łatwo dostępnych opracowaniach i nie ma potrzeby powtarzać tu informacji tam zawartych. Przedstawię kilka uwag, które będą pomocne studentom w wykonaniu stawianych przed nimi zadań. Przypomnijmy, że oczyszczanie ciał stałych tą metodą polega na rozpuszczeniu substancji w podwyższonej temperaturze, następnie ochłodzeniu uzyskanego roztworu i wydzieleniu powstałych podczas chłodzenia kryształów. Aby te proste z pozoru czynności doprowadziły do najkorzystniejszego efektu trzeba zwrócić uwagę na kilka ważnych spraw. Trzeba zastanowić się nad doбором właściwego rozpuszczalnika. Przede wszystkim nie może on reagować z oczyszczaną substancją. Z tego powodu nie można krystalizować p-toluenosulfonianu cholesterolu z metanolu. Właściwie dobrany rozpuszczalnik powinien dobrze rozpuszczać naszą substancję na gorąco (prawie zawsze jest to temperatura jego wrzenia) natomiast zanieczyszczenia powinny albo dobrze rozpuszczać się zarówno na zimno jak i na gorąco, albo źle rozpuszczać się w podwyższonej temperaturze. W pierwszym przypadku zanieczyszczenia nie wykryją i po odsączeniu kryształów oczyszczanej substancji pozostaną w roztworze (w tzw. ługu pokryształicznym). W drugim przypadku zostaną one oddzielone jeszcze przed rozpoczęciem chłodzenia. Substancje użyte do nieudanych prób można łatwo odzyskać przez odparowanie. Warto mikroskopijną ilość substancji pozostawić jako tzw. szczepkę, która może okazać się pomocna w przypadku trudności z zapoczątkowaniem krystalizacji. Osobnym problemem jest pozbycie się substancji barwnych a do tego dojdziemy przy omawianiu całego procesu krystalizacji.

Gdy podjęliśmy decyzję o wyborze właściwego rozpuszczalnika musimy się zastanowić nad użyciem odpowiedniej jego ilości. Albo sprawdzimy to w tabelach rozpuszczalności w Kalendarzu Chemicznym, albo będziemy wykonywać kolejne próby. Jeśli rozpuszczalność związku nie jest nam znana, dodajemy niewielką ilość wybranej cieczy i próbujemy rozpuścić substancję na gorąco, jeśli to nie jest skuteczne dodajemy kolejno następne porcje ale uwaga gdy użyliśmy minimalną ilość rozpuszczalnika (wyliczoną lub wypróbowaną) musimy dodać go jeszcze ok. 10% nadmiaru żeby zapobiec niepożądanemu zestalaniu się substancji przy minimalnym ochłodzeniu. Jeśli wiemy ile i jakiego rozpuszczalnika należy użyć możemy przystąpić do kolejnych czynności.

Ważną sprawą będzie zaplanowanie dalszego postępowania. Pamiętajmy, że na pewnym etapie musimy oddzielić nierozpuszczalne zanieczyszczenia. Do tego celu teraz, przed rozpoczęciem ogrzewania, należy przygotować następujący zestaw aparatury: na statywie ustawiamy kolbkę stożkową pojemności większej od ilości użytego rozpuszczalnika następnie nad nią przymocowujemy do statywu kółko metalowe (albo dokonamy tego przy

pomocy łącznika albo skorzystamy z kółka fabrycznie zespolonego z łącznikiem), następnie w kółku układamy szklany lejek z bibułą do sączenia. Teraz umieszczamy naszą substancję w odpowiednim naczyniu, zawsze większym niż przewidywana ilość roztworu (pamiętajmy, ogrzane do wrzenia cieczy wytwarzają zawsze nieco piany). Następnym krokiem będzie dodanie kilku kawałeczków porowatej substancji. Rola jej polega na tym, że zapobiega ona przegrzewaniu się cieczy. Z porów tej substancji na gorąco wydobywają się mikroskopijne pęcherzyki powietrza stanowiąc ośrodki wrzenia, również ostre krawędzie sprzyjają zapoczątkowaniu łagodnego wrzenia. Gdybyśmy tego zaniedbali ogrzewając ciecz moglibyśmy ją doprowadzić do temperatury wyższej od jej temperatury wrzenia. Jest to niebezpieczny stan przegrzania. Ciecz posiadałaby wyższą energię od tej jaka jest w temperaturze wrzenia. Ten nadmiar energii może spowodować gwałtowne wrzenie, wyrzucenie cieczy z naczynia i nawet poparzenie eksperymentatora. Teraz staje się bardziej zrozumiałą wymóg aby *każda* aparatura przed uruchomieniem była sprawdzona przez pracownika opiekującego się studentem. Kolejną czynnością będzie dodanie węgla aktywnego. Jego rola polega na tym, że pochłania on substancje barwne, smoliste i żywcowate. Lecz uwaga bo on dzięki bardzo rozwiniętej porowatej powierzchni ma zdolność absorbowania wszelkich substancji (nawet tej oczyszczanej). Dla nas korzystne jest to, że absorbuje on w pierwszej kolejności związki wielkocząsteczkowe a w następnej kolejności te o mniejszej masie cząsteczkowej. Jeśli dodamy tylko niewielką ilość węgla aktywnego np. 2 – 3% masy oczyszczanej substancji to zwiążemy barwne domieszki a nie narazimy się na zbędne straty. Bardzo ważne jest aby węglem dodać do jeszcze zimnej mieszaniny. Dodanie go na gorąco kończy się spienieniem cieczy, gwałtownym jej wrzeniem i wyrzuceniem z naczynia. Dzieje się tak dlatego, że powietrze zaabsorbowane podczas przechowywania w porach węgla, w wyższej temperaturze ulega gwałtownej desorpcji i powoduje niebezpieczne zjawiska. Dopiero teraz mieszaninę naszej substancji, materiału porowatego, rozpuszczalnika i węgla aktywnego możemy zacząć ogrzewać. Ogrzewanie będziemy prowadzić inaczej jeśli jako rozpuszczalnika użyjemy wody, a inaczej jeśli użyjemy cieczy organicznej. Różnice postępowania w tych przypadkach są istotne i będą omówione osobno.

W czasie ogrzewania zwłaszcza podczas krystalizacji większych ilości substancji dobrze jest całość zamieszać. Unikniemy wtedy lokalnego przegrzewania cieczy, unikniemy też stopienia oczyszczanej substancji. Stopienie jej może powodować rozkład lub przegrzanie całości ponieważ zalegająca na dnie naczynia ciekła substancja oczyszczana oddziela rozpuszczalnik od dna i dodatkowo dezaktywuje powierzchnię materiału porowatego. Po rozpuszczeniu substancji roztwór należy ogrzewać jeszcze parę minut aby węgiel aktywny zaabsorbował związki barwne. Gdy uznamy, że ogrzewanie trwało wystarczająco długo, przystępujemy do następnego etapu. Gorący roztwór musimy przesączyć przez wcześniej przygotowany lejek z sączkiem. Do sączka należy wlewać tak aby jego poziom był niższy od brzegów bibuły o około 1 cm. Jeśli sączenie trwa zbyt długo to roztwór podstawowy można ponownie ogrzewać. Gdy obawiamy się, że substancja zacznie krystalizować na sączku, to możemy albo przed sączeniem rozgrzać lejek w suszarce, albo lejek umieścić w płaszczu

ogrzewającym. Jeśli zdarzy się, że przesącz jest zabarwiony choć związek oczyszczany ma być bezbarwny, ogrzewanie z nową porcją węgla aktywnego należy powtórzyć. Gorący przesącz pozostawiamy do powolnego chłodzenia i w tym czasie możemy w dzienniku laboratoryjnym opisać wykonane czynności oraz obserwacje własne, możemy też umyć wcześniej używane naczynia. Pozostawienie przesączu do powolnej krystalizacji spowoduje powstanie możliwie dużych kryształów o małej powierzchni. Z prostych wyliczeń matematycznych wynika, że kryształ o objętości 1 mm^3 posiada powierzchnię boczną 6 mm^2 a podzielony na pół posiada powierzchnię 8 mm^2 , podzielony na osiem części będzie posiadał łączną powierzchnię 12 mm^2 itd. Czym drobniejsze kryształy, tym większa ich powierzchnia. Otrzymanie dużych kryształów o małej powierzchni umożliwia osiągnięcie większej czystości preparatu, ponieważ każde ciało na swej powierzchni absorbuje substancje, które są z nim w kontakcie (w naszym przypadku rozpuszczalnik i zanieczyszczenia w nim znajdujące się). Czasem można napotkać na pewne trudności. Zdarza się, że mimo oziębienia nie pojawią się kryształy. Mówimy wówczas o roztworze przesyconym i w takim przypadku należy dodać kryształek zachowanego na wstępie związku (tzw. szczepienie) lub pocierać bagietką ścianki naczynia poniżej poziomu cieczy, czasem skuteczne jest pozostawienie roztworu na dłuższy czas. Może się też okazać się, że zamiast substancji stałej pojawi się olej. Wtedy całość trzeba ponownie rozgrzać a w czasie chłodzenia dodać kryształek naszej substancji, można też w czasie chłodzenia pocierać ścianki, tak jak w poprzednim przypadku. Gdy szczęśliwie otrzymaliśmy kryształki na dnie kolbki, należy je oddzielić od roztworu. Przygotowujemy zestaw składający się z kolby ssawkowej, lejka perforowanego i umieszczonym w nim krążku bibuły. Kolbę ssawkową za pomocą węża gumowego łączymy z pompką próżniową i ostrożnie przelewamy roztwór wraz z osadem na sączek. Odsączone kryształy suszymy. Możemy tego dokonać w suszarce ale musimy bardzo uważać, żeby jej temperatura była niższa od temperatury topnienia umieszczonego tam związku. Wysuszone kryształy ważymy a jeśli nie jesteśmy pewni procesu suszenia możemy ponownie je suszyć i sprawdzić czy masa nie uległa zmianie (suszenie do stałej wagi).

Mając suche i zważone kryształy należy sprawdzić skuteczność całego procesu. Dokonamy tego oznaczając temperaturę topnienia. Oznaczenie prowadzimy w przeznaczonym do tego aparacie. Badaną substancję nabijamy do kapilarki, która ma zatopiony jeden koniec. Następnie kapilarkę tym zatopionym końcem w dół wrzucamy od góry do suchej, pionowo ustawionej chłodnicy. Kapilarka kilkakrotnie odbije się od podłoża a znajdująca się w niej substancja przemieści się do zatopionego końca jakby do dna. Teraz trzymając zatopiony koniec w dół należy kapilarkę umieścić w aparacie, umieszczenie jej odwrotnie może uszkodzić aparat gdyż stopiona substancja wypłynie do jego wnętrza. W pobliżu przewidywanej temperatury topnienia ogrzewanie należy prowadzić powoli. Uzyskanie ostrej temperatury topnienia zgodnej z podaną w literaturze świadczy o wysokiej czystości próbki. Topienie się substancji poniżej przewidywanej temperatury i w zakresie kilku lub kilkunastu stopni świadczy o obecności zanieczyszczeń.

Pozostaje nam jeszcze obliczyć wydajność dokonanego procesu. Wydajność W wyliczamy z następującego wzoru:

$$W = m_p : m_s \cdot 100\%$$

Gdzie:

m_s oznacza masę substancji użytej do krystalizacji

m_p oznacza masę czystego produktu po krystalizacji

przykładowo, jeśli użyliśmy do krystalizacji 8,0 g kwasu benzoowego

a otrzymaliśmy 6,8 g czystego produktu

to

wydajność krystalizacji wynosi $6,8 : 8,0 \cdot 100\% = 85,0\%$

Powinniśmy zastanowić się, co stało się z pozostałymi 15-toma procentami naszego związku. Część wyjściowej substancji to zanieczyszczenia, które albo pozostały w ługach pokrystalicznych, albo pozostały na sączku. Natomiast część właściwego preparatu pozostała w roztworze, z którego mimo chłodzenia nie zdołała wykryzalizować. Pewne ilości pozostały też na sączku, na węglu aktywnym i na ściankach użytych naczyń. Teraz zrozumiałym się staje, dlaczego wcześniej zalecane było użycie tylko niewielkiego nadmiaru rozpuszczalnika i małej ilości węgla aktywnego.

Jeśli straty są znaczne i nie wynikają z obecności dużych ilości zanieczyszczeń, brakująca ilość związku pozostała w ługach pokrystalicznych. Możemy ją stamtąd wydobyć w następujący sposób: oddestylowujemy około połowy rozpuszczalnika a tak zagęszczony roztwór pozostawiamy do ponownej krystalizacji. Dalej postępujemy jak poprzednio tzn. odsączamy kryształ, suszymy je, ważymy i na koniec oznaczamy temperaturę topnienia. Tym razem będzie ona nieco niższa niż poprzednio bo stężenie zanieczyszczeń w roztworze było większe. Jest to tzw. drugi rzut kryształów.

Jeszcze pozostało omówić różnice w postępowaniu gdy rozpuszczalnikiem będzie woda, a gdy rozpuszczalnikiem będzie ciecz organiczna.

A. Krystalizacja z wody

W tym przypadku substancję przy użyciu odpowiedniej ilości wody rozpuszczamy w kolbie stożkowej umieszczonej na trójnogu i płytce metalowej. Całość możemy bezpiecznie ogrzewać palnikiem gazowym. Jeśli podczas sączenia użyjemy płaszcza grzejnego, też możemy spokojnie ogrzewać go palnikiem. Suszenia substancji krystalizowanej z wody można dokonać w dowolnym miejscu bez potrzeby szukania wolnego wyciągu.

B. Krystalizacja z rozpuszczalnika organicznego

Ten proces prowadzi się odmiennie i wymaga się zwrócenia uwagi aby w pobliżu nie znajdowały się zbędne źródła ognia. Oczyszczany związek umieszczamy w kolbie okrągłodennej, dodajemy określoną ilość rozpuszczalnika, pumeks lub inną substancję porowatą i niewielką ilość węgla aktywnego. Kolbę zamykamy pionowo ustawioną chłodnicą od góry otwartą. Całość winna być ustawiona nad elektrycznym koszem grzejnym i przymocowana do statywu za pomocą łapy do chłodnic i łącznika. Należy zwrócić uwagę na prawidłowe podłączenie wody do chłodnicy, musi ona od dołu wpływać a z góry być odprowadzana do zlewu. Po zakończeniu ogrzewania grzałkę należy wyłączyć, i zgasić palnik przy ewentualnie używanym do sączenia płaszczu grzejnym. Należy też zwrócić uwagę, czy w pobliżu nie ma czynnego innego palnika lub grzałki. Teraz możemy odłączyć chłodnicę od kolby i postępować podobnie jak w punkcie A z tym, że kryształy należy suszyć pod wyciągiem.

Oczyszczanie cieczy metodą destylacji

Podczas syntezy tylko w wyjątkowych przypadkach otrzymujemy ciecze w takim stanie, aby nie wymagały one oczyszczania. Wśród wyjątków można znaleźć otrzymywanie estrów w reakcji kwasu z diazometanem. Dlatego opracowano szereg metod oczyszczania produktów ciekłych lub mieszanin cieczy. Najprostszą wydaje się być destylacja. Podobnie jak krystalizacja jest ona obszernie opisana w wielu powszechnie dostępnych opracowaniach, a tutaj zostaną przedstawione uwagi ułatwiające studentom wykonanie prostych zadań laboratoryjnych.

W tej metodzie wykorzystuje się różnice temperatur wrzenia ciekłych składników mieszaniny a także brak lotności niektórych rozpuszczalnych zanieczyszczeń. Jest to równoznaczne z wykorzystaniem różnicy prężności par poszczególnych cieczy wchodzących w skład rozdzielanej mieszaniny. Jak wiadomo z nauki fizyki ciecz znajdująca się w danym naczyniu wrze wtedy gdy prężność jej par zrówna się z ciśnieniem panującym w tym naczyniu. Gdy będziemy rozważali destylację zwykłą będzie to ciśnienie atmosferyczne, a gdy będziemy mieli do czynienia z destylacją pod zmniejszonym ciśnieniem to ciecz będzie wrzała wtedy gdy jej pary osiągną takie właśnie ciśnienie. Jeśli natomiast w naczyniu zwiększymy ciśnienie, to ciecz zacznie wrzeć gdy ciśnienie jej pary osiągnie odpowiednio dużą wartość (pod zwiększonym ciśnieniem rozdziela się np. składniki skroplonego powietrza).

We wszystkich typach destylacji zasadniczą sprawą jest ogrzanie cieczy do temperatury wrzenia, przeprowadzenie par przez chłodnicę i zebranie skroplonej substancji w odbieralniku. Można tu dopatrzeć się pewnej formalnej analogii postępowania jak podczas krystalizacji: tam ciało stałe przeprowadzaliśmy do roztworu, a następnie ponownie uzyskiwaliśmy substancje stałą; podczas oczyszczania poprzez destylację ciecz zamieniamy w parę i następnie na powrót otrzymujemy ciecz. W obu przypadkach wykorzystujemy różnice własności fizycznych mieszaniny rozdzielanych składników. W pierwszym przypadku były to różnice rozpuszczalności, w drugim różnice lotności (lub jak kto woli prężności par).

W obu kluczowymi operacjami są ogrzewanie i chłodzenie. Warto przypomnieć, że zwłaszcza ogrzewanie wymaga szczególnej ostrożności. Praktycznie we wszystkich typach destylacji kolbę zawierającą ciecz organiczną ogrzewa się pośrednio poprzez odpowiednio dobraną łaźnię. Do celów laboratoryjnych stosuje się łaźnie wodne, olejowe, metalowe, czasem powietrzne. Popularne są elektryczne kosze grzejne. W przemyśle bywają też w użyciu rury o kształcie spiral, przez które przepuszczana jest przegrzana para wodna; spirale takie znajdują się wewnątrz kotła destylacyjnego i są zanurzone w cieczy destylowanej. Zasadniczą rolą łaźni jest ochrona naczynia szklanego przed punktowym nagrzewaniem płomieniem i związanym z tym powstawaniem lokalnych naprężeń często powodujących pęknięcie szkła. Stosowanie łaźni zapobiega też zwęglaniu się zalegających na dnie naczynia nietlotnych zanieczyszczeń. Dodatkowo unikamy nagrzewania fragmentów szkła powyżej poziomu cieczy.

Wszelkie typy łaźni mogą być ogrzewane albo płomieniem palnika, albo elektrycznie co jest o wiele bezpieczniejsze. W łaźni wodnej źródłem ciepła jest grzałka elektryczna wbudowana w korpus urządzenia tak, że żadne jej gorące elementy nie mogą zetknąć się z ewentualnie rozlaną substancją palną. Może ona być wykorzystana do destylacji cieczy o temperaturze wrzenia poniżej 80°C. łaźnia olejowa jako medium grzejne posiada olej o wysokiej temperaturze wrzenia, najbezpieczniejsze są łaźnie wypełnione niepalnym olejem silikonowym. Z kolei łaźnie metalowe wypełnione są stopionym metalem i ten oddaje ciepło na powierzchnie ścianek kolby destylacyjnej. Metaliczne wypełnienie zawsze stanowi stop nisko topiących się metali. Opracowano różne składy stopów różniące się temperaturą topnienia a zwykle zawierają one w różnych proporcjach bizmut, antymon i kadm. Mogą one być używane w granicach temperatur od ok. 70°C do 250°C. W niższych temperaturach stop krzepnie i jest nieprzydatny do użytku, a w wyższych ulega utlenieniu. Gdy posługujemy się łaźniami metalową lub olejową trzeba bacznie uważać aby do gorącego oleju lub metalu nie dostała się woda. Mogłoby się to zdarzyć podczas np. nieostrożnego manipulowania wężykami doprowadzającymi lub odprowadzającymi wodę do chłodnicy. Zachowanie dużej ostrożności w tej sprawie jest bardzo ważne, ponieważ woda w zetknięciu się z gorącym olejem lub stopionym metalem (np. 200°C) zacznie gwałtownie wrzeć powodując rozprysnięcie się zawartości łaźni. Poparzenie w tym przypadku jest bardzo bolesne, rany długo się goją i pozostawiają blizny. łaźnie omawianego typu stanowią wprawdzie zabezpieczenie przed powstaniem pożaru o nieobliczalnych skutkach lecz stanowią pewne zagrożenie dla nieostrożnego eksperymentatora. W łaźniach powietrznych naczynie szklane nie styka się z żadną cieczą a jest ogrzewane gorącym powietrzem. Są one rzadko stosowane gdyż powietrze (pełniące tu rolę medium grzejnego) posiada bardzo małe ciepło właściwe i uzyskanie niezbędnej temperatury w kolbie wymaga długiego czasu a sama destylacja jest powolna.

W laboratorium zależnie od potrzeb wykorzystuje się różne metody destylacji. W każdym przypadku niezbędne będą zarówno inna aparatura jak i nieco inny sposób postępowania. Najczęściej wykorzystywane są: destylacja zwykła, destylacja pod

zmniejszonym ciśnieniem (zwana potocznie destylacją próżniową), destylacja frakcyjna (zwana rektyfikacją) i destylacja z parą wodną. Przy dużym doświadczeniu zawodowym można się też posługiwać się metodą destylacji molekularnej czy destylacji ekstrakcyjnej. W przemyśle farmaceutycznym lub chemicznym często prowadzi się właściwą rektyfikację, która w tym przypadku wygląda następująco: na odpowiedniej wysokości wprowadza się do kolumny rektyfikacyjnej (często przekraczającej 10m) mieszaninę cieczy a po ustaleniu się równowagi na różnych jej poziomach odbiera się poszczególne frakcje natomiast z kotła destylacyjnego czerpie się frakcje najcięższą. Jakże proste po tej wzmiance będą się wydawały zadania przeznaczone dla studentów. Teraz będą krótko omówione uwagi dotyczące poszczególnych typów laboratoryjnych metod destylacji.

A. Destylacja zwykła. Stanowi ona najprostszy przykład oczyszczania cieczy, nie nadaje się do rozdzielenia mieszanin a jedynie do oddzielenia substancji nielotnych lub trudno lotnych. Aparatura służąca do tego celu składa się z szeregu elementów. Montowanie zestawu należy zacząć od przymocowania do statywu przy pomocy łącznika kółka metalowego, na którym umieszcza się kosz grzejny o wielkości odpowiedniej do rozmiarów wybranej kolby. Jeśli ustawienie kosza wydaje się mało stabilne, można pod kosz podłożyć płytkę metalową. Niektórzy zalecają, jako łatwiejsze, ustawianie kosza na trójnogu ale wówczas nie ma możliwości regulowania odstępów między koszem nadmiernie rozgrzanym a kolbą. Następnie w koszu umieszczamy kolbę destylacyjną i również przytwierdzamy ją do statywu za pomocą łapy zwykłej i łącznika. Zamiast kolby destylacyjnej można użyć kolby zwykłej łącznie z nasadką do destylacji. Pojemność kolby powinna być co najmniej o połowę większa niż objętość destylowanej cieczy (pienie się). Dalej w kolbie umieszczamy ciecz i kilka kawałeczków substancji porowatej, górną szyjkę kolby lub nasadki zaopatrujemy w termometr. Ważne jest aby końcówka termometru znajdowała się ok. 0,5 cm poniżej bocznego wylotu kolby lub nasadki, ma to istotny wpływ na dokładność pomiaru. W dalszej kolejności do bocznej rurki dołączamy chłodnicę. Wcześniej chłodnicę za pomocą łapy do chłodnic (tzw. czteropalczastej) i łącznika przymocowujemy do drugiego statywu tak, aby jej wlot znajdował się na poziomie bocznego wylotu kolby destylacyjnej a gdy to jest gotowe możemy połączyć oba elementy. Kolejną czynnością będzie połączenie wylotu chłodnicy za pomocą przedłużacza z odbieralnikiem przytwierdzonym łapą zwykłą i łącznikiem do trzeciego statywu. Dolny wlot do płaszcza chłodnicy łączymy węzłem z kranem a górny z ujściem do zlewu. Pod odbieralnikiem można umieścić płytkę z kółkiem, a odbieralnikiem może być kolba okrągłodenna lub stożkowa o pojemności odpowiedniej do spodziewanej ilości destylatu. Teraz należy zapewnić łagodny przepływ wody przez chłodnicę a przed włączeniem kosza do prądu koniecznie przedstawić aparaturę do sprawdzenia. Po zakończeniu destylacji postępuje się w odwrotnej kolejności. Wszystkie czynności należy opisać i wyliczyć wydajność w sposób podobny jak to było opisane przy krystalizacji.

B. Destylacja frakcyjna. Jest ona stosowana do rozdzielenia mieszaniny o nieograniczonej wzajemnej rozpuszczalności z zastrzeżeniem, że nie są to mieszaniny azeotropowe (o czym później). Nad każdą cieczą znajduje się para o prężności tym większej im wyższa jest

temperatura. W przypadku mieszaniny sprawa ma się podobnie. Jeśli rozpatrywalibyśmy mieszaninę cieczy idealnych, to prężność par nad nią byłaby dokładnie sumą ich prężności parcjalnych tzn. proporcjonalnych do zawartości poszczególnych składników w mieszaninie. Wówczas skład pary i cieczy byłyby identyczne a rozdział mieszaniny cieczy idealnych tą metodą okazałby się niemożliwy. Na szczęście takich cieczy nie ma. Nad powierzchnią wrzącej mieszaniny cieczy rzeczywistych skład pary jest różny od składu wrzącej cieczy. Jest ona zawsze bogatsza w składnik o niższej temperaturze wrzenia niż wrząca ciecz. Właśnie to umożliwia wykorzystanie destylacji do rozdziału mieszanin cieczy.

Wyobraźmy sobie, że mieszaninę cieczy poddajemy destylacji prostej. Ponieważ skład pary będzie bogatszy w składnik łatwiej lotny, destylat będzie go zawierał więcej niż substancja wyjściowa. To prawda ale różnica będzie wynosiła kilka lub kilkanaście procent, tym więcej im większa jest różnica temperatur wrzenia składników mieszaniny. Jeśli destylat ponownie poddamy destylacji, to uzyskamy w kolejnym, nowym destylacie jeszcze większe stężenie składnika łatwiej lotnego tj. o niższej temperaturze wrzenia. Proces ten możemy powtarzać wielokrotnie lecz postępowanie takie (choć skuteczne) będzie niezwykle pracochłonne i obarczone wysokimi stratami. Prowadząc typową destylację frakcyjną, pomiędzy kolbą a nasadką umieszczamy kolumnę destylacyjną. W czasie ogrzewania z mieszaniny destylowanej wydobywają się pary bogatsze w składnik łatwiej lotny. Zanim dotrą one do chłodnicy ulegną skropleniu na ściankach kolumny. Skroplone pary są właściwie destylatem (bez względu na to gdzie ich kondensacja nastąpiła, czy w chłodnicy, czy na ściankach kolumny). Ten „destylat” a właściwie destylat będzie, jak to powyżej zostało wykazane, bogatszy w składnik łatwiej lotny niż mieszanina wyjściowa. Z dołu kolumny będą unosiły się kolejne porcje gorących par i spowodują ogrzanie naszego „destylatu” spływającego po ściankach do temperatury wrzenia. Z niego odparuje składnik najbardziej lotny, a więc będzie to faktycznie druga destylacja tyle, że nastąpi w kolumnie a nie w drugiej kolbie. W wyższych częściach kolumny destylacyjnej proces będzie się powtarzał czyli kolumna zastąpi wielokrotną destylację i taka właśnie jest jej rola. W odbieralniku będziemy zbierali najpierw niżej wrzące porcje destylatu a następnie wyżej wrzące porcje (frakcje). Jeśli destylacji poddamy mieszaninę kilku cieczy to zmieniając odbieralniki będziemy mogli uzyskać względnie czyste frakcje poszczególnych składników. Zależnie od typu i długości kolumny rozdział może być mniej lub bardziej precyzyjny. Do prac bardziej precyzyjnych zamiast nasadki stosuje się głowice destylacyjne zaopatrzone w dodatkową pomocniczą małą chłodnicę, która ułatwia częściowe skraplanie par aby je w pewnym stopniu zawracać do kolumny nim trafią do chłodnicy. Niektóre mieszaniny cieczy, z których każda ma inną temperaturę wrzenia, łączne wykazują stałą temperaturę a skład destylatu jest identyczny jak wyjściowej mieszaniny. Są to mieszaniny azeotropowe. Rozdział ich jest trudny i wymaga albo dodatku substancji trzeciej, albo zmiany ciśnienia. W obu przypadkach efekt jest tylko częściowy i zwykle wymaga wielokrotnego powtórzenia.

Praktyczne wykonanie destylacji frakcyjnej jest w dużym stopniu podobne do prowadzenia destylacji zwykłej. Zasadnicza różnica polega na tym, że pomiędzy kolbą

destylacyjną a nasadką należy wmontować kolumnę destylacyjną. Czasem nasadka jest zespawana z kolumną i wtedy montowanie aparatury jest prostsze. Należy bacznie obserwować zmiany temperatury wrzenia i odpowiednio zmieniać odbieralniki. Czasem stosowane są kolektory frakcji z kilkoma odbieralnikami a zmiany ich bożna dokonać przez obrót kolektora. Poszczególne frakcje powinny mieć wąski, kilku stopniowy zakres temperatur wrzenia. Jeśli do odbieralnika spływa niewielka ilość cieczy a temperatura wyraźnie się zmienia, to po jej ustaleniu należy zmienić odbieralnik a zawartą w nim ciecz określamy jako międzyfrakcję i jest ona mieszaniną dwóch substancji. Jeśli sprawność urządzenia jest niewielka a temperatury wrzenia rozdzielanych cieczy bliskie siebie, może się zdarzyć, że objętość międzyfrakcji będzie znaczna. Wtedy albo godzimy się ze stratami, albo międzyfrakcję poddajemy oddzielnej destylacji. Wskazane też jest użycie kolumny bardziej sprawnej.

C. Destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem. Wiemy, że ciecz wrze w tej temperaturze, przy której prężność jej par zrównoważy ciśnienie panujące nad jej powierzchnią. Jeśli obniżymy ciśnienie nad cieczą to spowodujemy równocześnie obniżenie temperatury wrzenia. Jest to ważne, ponieważ temperatury wrzenia niektórych cieczy są wysokie. W takich przypadkach podczas destylacji równocześnie może nastąpić termiczny rozkład substancji i cała praca nie ma sensu bo otrzymamy destylat zanieczyszczony produktami rozkładu. Zdarza się też, że substancja podczas ogrzewania ulega rozkładowi jeszcze przed osiągnięciem temperatury wrzenia. W takich przypadkach pomocna może być metoda destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Może, bo czasem nawet obniżenie ciśnienia podczas próby destylacji nie uchroni związku przed rozkładem. W takim przypadku należy posłużyć się innymi metodami, może to być chromatografia czy elektroforeza albo zastosujemy chemiczne metody – tworzenie pochodnych a następnie ich rozdział i regeneracja potrzebnego związku.

Obniżenie temperatury wrzenia będzie tym skuteczniejsze im bardziej obniżymy ciśnienie w aparaturze. Może to nastroczać trochę trudności ale korzyści są wyraźne. Pewną odmianą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem jest tzw. destylacja molekularna. Warto ją poznać bo zasada działania jest bardzo prosta, choć aparatura bardzo skomplikowana i może być obsługiwana przez doświadczonych pracowników. Proces właściwie nie jest destylacją a wykorzystuje jedynie zjawisko parowania. W odpowiedniej aparaturze na gorącym elemencie rozprowadzona jest cienka warstwa oczyszczanej cieczy a bardzo blisko znajduje się element chłodzący. Ważne jest, aby odległość pomiędzy obu elementami była mniejsza niż droga swobodna cząsteczek odrywających się od powierzchni gorącej cieczy. Gdy cząsteczki te trafią na zimny element, tracą energię i nie mogą się ponownie oderwać. Mówimy, że substancja przedestylowała choć nie było zjawiska wrzenia (w rozumieniu parowania w całej masie). Czym cząsteczka większa, tym jej droga swobodna jest mniejsza. Aby pokonała odległość między elementami trzeba nadać jej większą energię czyli podwyższyć temperaturę i zmienić element chłodzący „odbieralnik”. Na tym polega taka metoda rozdziału, można się też ograniczyć do oddzielenia cieczy od nietlotnych

zanieczyszczeń. Największa trudność polega na uzyskaniu bardzo wysokiej próżni osiąganey przy zastosowaniu kosztownej aparatury.

Praktyczne wykonanie destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem wymaga użycia niektórych nowych elementów aparatury. Pomiedzy kolbą destylacyjną a chłodnicą należy umieścić nasadkę do destylacji próżniowej. Różni się ona tym od nasadki zwykłej, że posiada dodatkową szyjkę umożliwiającą obok termometru umieszczenie kapilary sięgającej do dna kolby. Czasem nasadka taka jest fabrycznie połączona z kolbą a całość nosi nazwę kolby do destylacji próżniowej. W przypadku braku odpowiedniego sprzętu można użyć zestawu podobnego jak do destylacji zwykłej ale zamiast zwykłej kolby trzeba zamontować kolbę z dwiema szyjkami. W jednej umieścimy kapilarę a w drugiej zwykłą nasadkę destylacyjną. Określenie „kapilara” nie jest zbyt dokładne ale bardzo popularne. Faktycznie jest to szeroka rurka tylko zakończona cieniutką kapilarą. Część górną umieszczamy w szyjce nasadki a zakończenie kapilarne jak najbliżej dna. Kapilarka podczas destylacji spełnia rolę podobną do materiału porowatego. Po włączeniu próżni dzięki różnicy ciśnień przedziera się przez nią powietrze i zapewnia równomierne wrzenie. Dzięki temu, że zakończenie kapilarne jest bardzo cienkie ilość powietrza jest minimalna i nie wpływa na jakość próżni. Dalsze różnice z destylacją zwykłą polegają na tym, że odbieralnikiem bezwzględnie musi być kolbka okrągłodenna a przedłużacz musi zostać połączony ze źródłem próżni. Dla potrzeb dydaktycznych wystarczająca jest pompka wodna. W pracowniach specjalistycznych używa się też pomp olejowych i dyfuzyjnych pomp rtęciowych.

D. Destylacja z parą wodną. Wcześniej rozważaliśmy możliwości oczyszczenia cieczy, które w temperaturze bliskiej wrzenia pod normalnym ciśnieniem są nietrwałe. Stwierdziliśmy, że czasem nawet destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem nie zawsze uchroni substancje przed rozkładem. Uzyskanie wysokiej próżni czasem bywa kłopotliwe (gdy oleista substancja absorbuje znaczne ilości rozpuszczalnika). W tych i podobnych przypadkach można posłużyć się destylacją parą wodną a nawet z przegrzaną parą wodną. Z fizyki znane nam jest określenie temperatury wrzenia ale jeszcze raz zastanówmy się zdarzeniem gdy ciśnienie par cieczy równoważy ciśnienie zewnętrzne. Dobrze wiemy co się dzieje z wodą po osiągnięciu 100°C . W tej temperaturze wysoko wrząca ciecz wytworzy tylko niewielkie ciśnienie własnych par. Jeśli ciecz ta rozpuściłaby się w wodzie to podczas destylacji, tak jak to było omówione przy destylacji frakcyjnej, najpierw destylowałaby woda a wysoko wrząca ciecz przy dalszym ogrzewaniu uległa rozkładowi. Tu doszliśmy do podstawowych warunków jakie muszą być spełnione aby daną substancję można było oczyścić tą metodą. Przede wszystkim substancja nie może się rozpuszczać w wodzie, dalej musi wykazywać choćby niewielką prężność własnej pary w temperaturze wrzenia wody, oczywiście substancja nie może reagować z wodą ani ulegać samorzutnemu rozkładowi w 100°C . W tej temperaturze, a dokładniej prawie w tej, suma prężności pary wodnej i choćby niewielkiej prężności par oczyszczanej substancji łącznie pokonają ciśnienie zewnętrzne czyli nastąpi destylacja. Na podstawie prostych reguł będących domeną fizyki i chemii fizycznej można wykazać, że masa substancji uzyskanej podczas destylacji z parą wodną w stosunku do destylującej

równocześnie wody teoretycznie jest wprost proporcjonalna do iloczynu jej prężności i masy cząsteczkowej. Praktycznie proporcje te nie są dokładnie zachowane przed wszystkim z powodu trudności w zapewnieniu idealnego mieszania się pary wodnej z naszą substancją. Czasem destylacja z parą wodną służy do rozdzielenia substancji. Tak na przykład jest ona najskuteczniejszą metodą oddzielenia o-nitrofenolu od izomeru para powstających łącznie w czasie syntezy. Oba związki mają tę samą masę cząsteczkową lecz izomer orto tworzy wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe izomer para międzycząsteczkowe i to jest przyczyną różnicy w lotności obu związków.

W celu praktycznego wykonania zadania należy przygotować następujący zestaw aparatury. Na statywie ustawiamy palnik, wyżej przymocowujemy kółko a na nim ustawiamy kociołek do destylacji z parą wodną wypełniony do ok. $\frac{3}{4}$ objętości wodą i przymocowujemy go do statywu łapą zwykłą złącznikiem. Na drugim statywie umocowujemy kolbę z nasadką do destylacji z parą wodną. W jednym jej ramieniu winna znajdować się rurka szklana sięgająca do dna kolby. W kolbie należy umieścić substancję oczyszczaną i nieco wody. Na kolejnym statywie zamontowujemy chłodnicę podłączoną do wody tak jak to było opisane przy destylacji zwykłej. Na czwartym statywie umieszczamy kolbę stożkową jako odbieralnik, kolba musi być podparta kółkiem z płytką metalową przymocowanym do statywu. Kolejnymi czynnościami będzie połączenie wylotu kociołka za pomocą wężyka z T-rurką z nasadką, przeciwległy koniec nasadki łączymy z wlotem do chłodnicy a jej wylot z odbieralnikiem za pomocą przedłużacza. Połączenie z odbieralnikiem nie może być połączeniem szczelnym ponieważ podczas ogrzewania wzrosłoby ciśnienie w całej aparaturze. Kolba zawierająca destylowaną substancję powinna być podparta kółkiem z płytką metalową a pod nią umieszczamy drugi pomocniczy palnik. Kociołek zaopatrzony jest we wskaźnik poziomu wody i rurkę zabezpieczającą sięgającą do dna kociołka. W razie nadmiernego wzrostu ciśnienia w aparaturze woda z kociołka będzie wypierana górą a spływając w dół ochłodzi kociołek zmniejszając temperaturę i ciśnienie. Gdy osiągniemy wrzenie wody blokujemy ściskaczem wylot pary przez jedno z ramion T-rurki. Para wodna przedostanie się do kolby destylacyjnej i będzie rozgrzewała zawartość. Może temu towarzyszyć głośny hałas ale nie powinno to wzbudzać żadnego niepokoju – jest to efekt dźwiękowy towarzyszący gwałtownemu skraplaniu się pary wodnej w zimnej jeszcze cieczy. Gdy pary zaczną dochodzić do chłodnicy należy rozpocząć podgrzewanie kolby destylacyjnej. Po zakończonej destylacji najpierw gasimy pomocniczy palnik pod kolbą destylacyjną potem odkręcamy ściskacz przy T-rurce aby ciśnienie w kolbie i kociołku zrównało się z ciśnieniem atmosferycznym. Teraz możemy zgasić palnik pod kociołkiem i odłączyć odbieralnik a całą aparaturę po ochłodzeniu rozmontować. Jeśli w odbieralniku oprócz wody jest ciecz to oddzielamy ją w rozdzielaczu i ewentualnie suszymy, jeśli ciało stałe – odsączamy i suszymy jak po krystalizacji. Suszenie cieczy polega na tym, że dodajemy substancji wiążącej ślady wody chemicznie lub fizycznie. Substancja ta nie może się rozpuszczać w naszej cieczy ani z nią reagować. Po takim suszeniu, które może trwać ok. 2 godz. środek suszący oddzielamy przez dekantację lub sączenie. Jako środki suszące powszechnie stosuje się bezwodne higroskopijne sole takie jak chlorek

wapnia, siarczan magnezu, siarczan miedzi, a czasem tlenek wapnia, pięciotlenek fosforu lub sól. Przy pracy z tymi ostatnimi należy zachować szczególną ostrożność.

Temperatury wrzenia wybranych substancji ciekłych.

Aceton	56 ⁰ C
Alkohol benzytowy	205 ⁰ C
Alkohol etylowy	78 ⁰ C
Alkohol metylowy	64 ⁰ C
Alkohol <i>izo</i> -propylowy	83 ⁰ C
Alkohol <i>n</i> -propylowy	97 ⁰ C
Benzen	80 ⁰ C
Dioksan	102 ⁰ C
<i>n</i> -Heksan	68 ⁰ C
<i>n</i> -Heptan	98 ⁰ C
<i>o</i> -Ksylen	142 ⁰ C
<i>p</i> -Ksylen	137 ⁰ C
Kwas octowy	118 ⁰ C
Metyloetyloketon	80 ⁰ C
Octan etylu	78 ⁰ C
Tetrahydrofuran	66 ⁰ C
Toluen	111 ⁰ C

Temperatury topnienia wybranych substancji stałych

Acetanilid	114 ⁰ C
<i>p</i> -Bromoacetanilid	167 ⁰ C
Fenol	42 ⁰ C
Kwas benzoesowy	121 ⁰ C
Kwas bursztynowy	188 ⁰ C
Kwas maleinowy	130 ⁰ C
Kwas malonowy	133 ⁰ C
Kwas <i>p</i> -nitrobenzoesowy	241 ⁰ C
Kwas 3,5-dinitrobenzoesowy	202 ⁰ C
Kwas salicylowy	157 ⁰ C
Kwas szczawiowy uwodn.	101 ⁰ C
<i>o</i> -Nitroacetanilid	94 ⁰ C
<i>p</i> -Nitroacetanilid	216 ⁰ C
<i>p</i> -Nitrobenzoesan etylu	56 ⁰ C
<i>p</i> -Nitrobenzoesan metylu	96 ⁰ C
<i>p</i> -Nitrotoluen	54 ⁰ C
2,4,6-Trójbromofenol	96 ⁰ C

Piśmiennictwo

Skrypt do ćwiczeń z chemii organicznej pod redakcją Z. Chabudzińskiego, Wrocław 1972

Skrypt do ćwiczeń z chemii organicznej pod redakcją Z. Machonia, Wrocław 1991

K. Golankiewicz, B. Mąkowski, E. Wyrzykiewicz, Cwiczenia z chemii organicznej, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań 1972

A. Bukowska, A. Benedict, K. Lipski, Ćwiczenia z chemii organicznej, P.W.N. Warszawa 1982

A. I. Vogel, Preparatyka organiczna, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006

P. Mastalerz, chemia organiczna, P.W.N. Warszawa 1986

P. Mastalerz, chemia organiczna, Wydawnictwo Chemiczne, Wrocław 2000

Spis treści

Słowo do Studentów	1
Przygotowanie stanowiska pracy	3
Sprawy bezpieczeństwa	5
Oczyszczanie substancji metodą krystalizacji	7
A. Krystalizacja z wody	10
B. Krystalizacja z rozpuszczalnika organicznego	11
Oczyszczanie cieczy metodą destylacji	12
A. Destylacja zwykła	14
B. Destylacja frakcyjna	14
C. Destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem	16
D. Destylacja z parą wodną	17
Temperatury wrzenia wybranych substancji ciekłych	19
Temperatury topnienia wybranych substancji stałych	19
Piśmiennictwo	20