

KRYSTALIZACJA

Obowiązujący zakres materiału teoretycznego:

Podstawy teoretyczne i zasady postępowania omówione są w skrypcie A. Czarny *et al.* "Wprowadzenie do ćwiczeń laboratoryjnych z chemii organicznej", rozdz. V.1. KRYSTALIZACJA. Przed przystąpieniem do wykonywania ćwiczenia należy zapoznać się również z treścią rozdziałów II.2, II.3, III.1, III.3 – III.6 oraz IV.3 i zaznajomienie się z wyciągami z kart charakterystyk rozpuszczalników organicznych, które będą stosowane podczas wykonywania ćwiczenia ([załącznik 4](#) do instrukcji).

Odczynniki:

nieznana próbka substancji do krystalizacji (ok. 1 - 2 g)

rozpuszczalniki do krystalizacji:

woda,

[aceton](#),

[etanol](#),

[toluen](#),

[octan etylu](#),

[eter naftowy \(tw. 60 - 90 °C\)](#)

Cele ćwiczenia:

1. Dobór odpowiedniego rozpuszczalnika do krystalizacji próbki otrzymanego związku.
2. Oczyszczenie próbki na drodze krystalizacji.
3. Próba identyfikacji substancji poprzez porównanie jej temperatury topnienia z podaną w tabeli listą związków oraz wyniki tzw. *próby mieszania*.

Wykonanie:

Dobór rozpuszczalnika do krystalizacji

W sześciu oznakowanych probówkach umieszcza się po ok. 50 mg badanej substancji i wprowadza się po ok. 1 cm³ badanych rozpuszczalników, tzn. wodę, etanol, octan etylu, aceton, toluen i eter naftowy (60-90). Nie ma konieczności przygotowywania sześciu dokładnych naważek: wystarczy odważyć jedną porcję 50 mg, a do pozostałych probówek wprowadzić porównywalną ilość substancji. Wszystkie probówki wstrząsa się i przez kilkadziesiąt sekund rozciera bagietką osady. Eliminuje się rozpuszczalniki, w których nastąpiło rozpuszczenie substancji. Pozostałe ogrzewa się do wrzenia (zaleca się stosowanie płaszcza grzejnego w przypadku rozpuszczalników palnych). Jeżeli osad nie rozpuścił się, dodaje się **stopniowo (po ok. 0,5 cm³)** jeszcze ok. 2 cm³ rozpuszczalnika, ogrzewając za każdym razem zawartość probówki do wrzenia. Odrzuca się te rozpuszczalniki, w których nie nastąpiło rozpuszczenie

próbki w 3 cm³ roztworu. Pozostałe próbki chłodzi się i obserwuje krystalizację produktu. W oparciu o kryteria podane w skrypcie (rozdz. V.1.), to znaczy ilość i rodzaj powstających kryształów, względy bezpieczeństwa itd., dokonuje się wyboru optymalnego rozpuszczalnika do krystalizacji próbki.¹ Należy rozważyć też możliwość krystalizacji z mieszaniny rozpuszczalników.

Krystalizacja

Próbkę pozostałą po doborze rozpuszczalnika waży się, mierzy się jej temperaturę topnienia, a następnie przeprowadza się krystalizację całej ilości związku z uprzednio dobranego rozpuszczalnika. Niezbędną ilość rozpuszczalnika można oszacować na podstawie wyników prób doboru rozpuszczalnika, stosując odpowiednią proporcję. Przykładowo, jeżeli 50 mg próbki rozpuściło się na gorąco w 2 cm³ wody, to można oczekiwać, że do krystalizacji 1 g próbki będzie należało użyć 40 cm³ wody. Nie należy jednak dodawać od razu całej ilości rozpuszczalnika, lecz rozpocząć od wprowadzenia ok. 2/3 oszacowanej ilości, czyli w omawianym przypadku ok. 25 cm³ wody. Możliwe jest jednak, że efektywna krystalizacja będzie wymagała użycia znacznie większej ilości rozpuszczalnika, niż wynikało to z szacunków. Kolba, w której będzie ogrzewany roztwór, powinna zatem pomieścić objętość roztworu nawet dwukrotnie większą od oszacowanej.

Kolejne etapy ćwiczenia, czyli rozpuszczanie badanej próbki we wrzącym rozpuszczalniku w kolbie okrągłodennej pod chłodnicą zwrotną, sączenie gorącego roztworu przez sączek fałdowany, pozostawienie roztworu do krystalizacji i odsączenie wydzielonego osadu na lejku Büchnera należy wykonywać zgodnie z opisem podanym w rozdziale "Krystalizacja". Przesącze po krystalizacji należy pozostawić do czasu uzyskania pewności, że wydajność krystalizacji jest zadawalająca.²

Oczyszczoną i wysuszoną substancję waży się i ponownie oznacza temperaturę topnienia. Próbki pozostawiane do wysuszenia należy koniecznie opisać symbolem próbki i swoim nazwiskiem! Gdy istnieje podejrzenie, że próbka nadal jest zanieczyszczona (topnienie zachodzi w szerokim przedziale temperatury lub w temperaturze niższej niż przed krystalizacją), należy ponownie przeprowadzić krystalizację. Jeżeli można uznać, że próbka jest czysta, oblicza się wydajność procesu krystalizacji.

¹ Pozostałe po doborze rozpuszczalnika roztwory umieszcza się w odpowiednich pojemnikach: toluen, eter naftowy i octan etylu w pojemniku **O** (ciekle, palne, bez fluorowców), roztwór acetonowy oraz wodny w pojemniku **A** (roztwory acetonowe), a roztwór etanolowy w pojemniku **E**.

² Niepotrzebne przesącze umieszcza się w odpowiednich pojemnikach: toluen, eter naftowy i octan etylu w pojemniku **O** (ciekle, palne, bez fluorowców), roztwór acetonowy w pojemniku **A** (roztwory acetonowe), a roztwór etanolowy w pojemniku **E**. Sposób postępowania z roztworami wodnymi należy uzgodnić z prowadzącym ćwiczenie. Sączki należy umieścić w pojemniku **P** (stałe, palne).

Identyfikacja związku w oparciu o wyniki próby mieszania

Spośród związków podanych w poniższej tabeli ([załącznik 1](#)) wybiera się substancje o temperaturach topnienia zbliżonych do badanej próbki i wykonuje się z nimi próby mieszania. Jednakowe ilości badanego związku i wzorca miesza się i **dokładnie rozciera**, a następnie oznacza temperaturę topnienia. Obniżenie *tt.* mieszaniny w stosunku do substancji wyjściowych wyklucza tożsamość badanych związków. Brak obniżenia *tt.* nie jest jednak niepodważalnym dowodem identyczności obu substancji. W oparciu o wyniki próby mieszania dokonuje się identyfikacji analizowanej próbki.

Oczyszczoną próbkę umieszcza się we fiolce lub pudełeczku wykonanym z gładkiego papieru ([załącznik 2](#)), podpisuje swoim nazwiskiem oraz przypuszczalną nazwą związku i oddaje prowadzącemu ćwiczenia wraz ze sprawozdaniem (wzór sprawozdania podano w [załączniku 3](#)).

Załącznik 1. Analizowane związki organiczne uszeregowane według rosnącej temperatury topnienia.

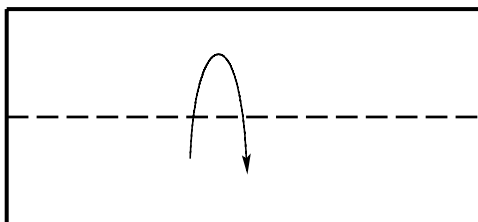
L.p.	Nazwa związku	Tt. [°C]
1	bifenyl	70
2	<i>o</i> -nitroanilina	71
3	<i>m</i> -dinitrobenzen	90
4	benzylidenoazyna	92
5	benzoesan 2-naftyłu	110
6	acetanilid	114
7	<i>m</i> -nitroanilina	114
8	<i>p</i> -nitrofenol	114
9	kw. benzoesowy	122
10	2-naftol	123
11	kw. cynamonowy	133
12	benzoina	137
13	kw. <i>o</i> -chlorobenzoesowy	139
14	kw. <i>m</i> -nitrobenzoesowy	141
15	kw. antranilowy	144 – 6
16	<i>p</i> -nitroanilina	147
17	kw. salicylowy	159
18	benzanilid	163
19	benzimidazol	171 - 2
20	<i>p</i> -jodonitrobenzen	171
21	kw. <i>p</i> -aminobenzoesowy	186 – 7
22	benzoiloglicyna	187

Załącznik 2. Schemat wykonania pudełeczka z papieru techniką origami.

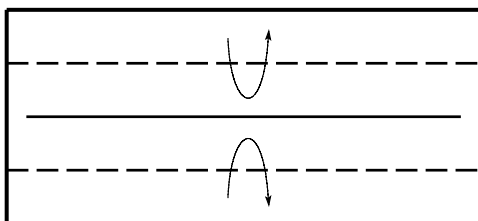
(Rysunki i opisy na podstawie książki: F. Temko, „Origami. Pudełka z papieru”,
Wydawnictwo RM, Warszawa 2005, za zgodą Wydawnictwa.)

Pudełko można wykonać z dowolnej prostokątnej kartki papieru. Rozmiar kartki jest uzależniony od ilości substancji. Najczęściej wykorzystuje się papier formatu A5 lub A6. Papier nie powinien być pokryty zbyt ciemnym drukiem, bo wówczas nie jest widoczny podpis na pudełku. Pudełeczek nie wolno wykonywać z bibuły filtracyjnej.

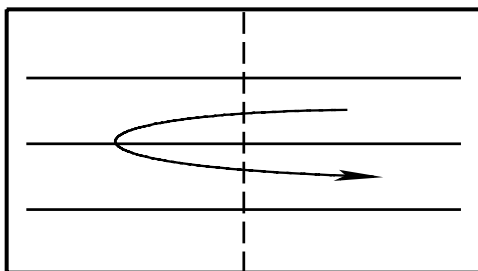
Krok 1. Złóż kartkę papieru na pół wzdłuż dłuższego boku, a następnie rozłóż papier na płasko:



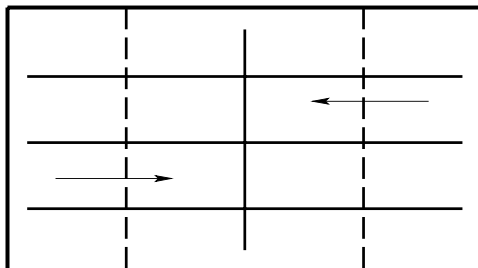
Krok 2. Przyłóż obie krawędzie do środkowego zgięcia, a następnie rozłóż papier na płasko:



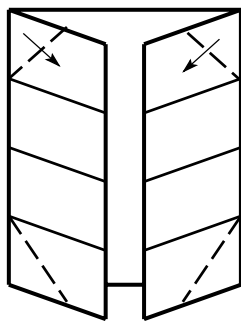
Krok 3. Złóż kartkę papieru na pół wzdłuż krótszego boku, a następnie rozłóż papier na płasko:



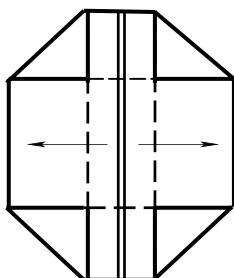
Krok 4. Przyłóż obie krótsze krawędzie do zgięcia w środku. Nie rozkładaj papieru:



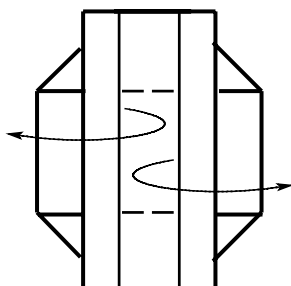
Krok 5. Zagnij wszystkie cztery narożniki do najbliższych zgięć poprzecznych:



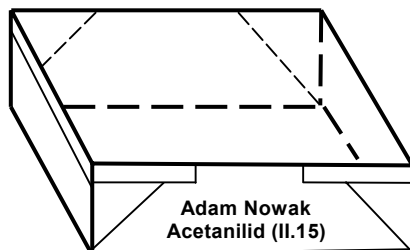
Krok 6. Wywiń obie wystające krawędzie w środku papieru na zagięte narożniki. Zaznacz ostro te linie zagięcia, gdyż one trzymają konstrukcję pudełka:



Krok 7. Rozciągnij konstrukcję zgodnie z narysowanymi strzałkami:



Krok 8. Pudełeczko prawie gotowe. Należy tylko dokładnie „zaprasować” krawędzie pudełka oraz podpisać go nazwiskiem i nazwą oraz numerem preparatu. Podpis można zrobić dużo łatwiej w Kroku 6, gdy konstrukcja jest jeszcze płaska.



Załącznik 3. Wzór sprawozdania z ćwiczenia Krystalizacja.

Sprawozdanie z ćwiczenia *Krystalizacja* powinno zawierać następujące dane:

1. Temperatura topnienia związku otrzymanego do krystalizacji (zanieczyszczonego).
2. Opis wyników prób rozpuszczalności związku (w formie uzupełnionej tabeli).

Rozpuszczalnik	Rozpuszczalność na zimno	Rozpuszczalność na gorąco	Rozpuszczalność po dodaniu rozpuszczalnika i ponownym ogrzaniu
Woda			
Etanol			
Toluen			
Eter naftowy			
Aceton			
Octan etylu			

Legenda: R – rozpuszczalny; X - brak rozpuszczalności;itp.

3. Wnioski z prób rozpuszczalności - dobrany rozpuszczalnik.
4. Masa związku przeznaczanego do krystalizacji.
5. **Krótką** informacja o przeprowadzonej krystalizacji (2 - 3 zdania np. o użytej objętości rozpuszczalnika, ewentualnych problemach - krystalizacji na sączku, olejeniu się itp., metodach uzyskiwania kolejnych frakcji kryształów z przesączu macierzystego).
6. Masa kryształów otrzymanych po krystalizacji oraz ich temperatura topnienia.
7. Obliczenie wydajności procesu krystalizacji.
8. Opis wyników prób mieszania (w formie uzupełnionej tabeli):



próba nr	Związek dodany do substancji badanej i jego temperatura topnienia	Temperatura topnienia mieszaniny
1.		
2.		
3.		



9. Substancja zidentyfikowana (nazwa i wzór).

10. **Wnioski końcowe** czyli:



- ocena efektywności procesu krystalizacji (uwzględniająca stopień oczyszczenia substancji, wydajność itp.);
- prawdopodobne przyczyny ewentualnych istotnych strat substancji podczas krystalizacji.



Załącznik 4. Wyciągi z kart charakterystyk rozpuszczalników organicznych stosowanych w ćwiczeniu.

nazwa związku (synonimy)	Aceton (<i>Propan-2-on, Keton dimetylowy</i>)		
numer CAS	67-64-1	charakterystyka	ciecz, <i>tw.</i> = 56 °C, <i>d</i> = 0,79 g/cm ³
zwroty R	R: 11-36-66-67 Produkt wysoce łatwo palny. Działa drażniąco na oczy. Powtarzające się narażenie może powodować wysuszenie lub pęknięcie skóry. Pary mogą wywoływać uczucie senności i zawroty głowy.		
zwroty S	S: 9-16-23 Przechowywać pojemnik w pomieszczeniu dobrze wentylowanym. Nie przechowywać w pobliżu źródeł zapłonu nie palić tytoniu. Nie wdychać pary rozpylonej cieczy.		
znaki ostrzegawcze / inne zagrożenia	 F  Xi		Kontakt z mieszaniną nitrującą lub stęż. kwasem azotowym(V) może spowodować wybuch.
inne informacje, uwagi	Praca wyłącznie pod sprawnym wyciągiem.		

nazwa związku (synonimy)	Etanol (<i>Alkohol etylowy</i>) o stęż. 95 % Etanol skażony eterem dietylowym (<i>Anodyna</i>)		
numer CAS	64-17-5	charakterystyka	ciecz, <i>tw.</i> = 78° C, <i>d</i> = 0,789 g/cm ³
zwroty R	R: 11 Produkt wysoce łatwo palny. Anodyna dodatkowo: R: 22-36/37/38 Działa szkodliwie po połknięciu. Działa drażniąco na oczy, drogi oddechowe i skórę.		
zwroty S	S: 7-16 Przechowywać pojemnik szczelnie zamknięty. Nie przechowywać w pobliżu źródeł zapłonu - nie palić tytoniu. Anodyna dodatkowo: S: 26 Zanieczyszczone oczy przemyć natychmiast dużą ilością wody i zasięgnąć porady lekarza.		
znaki ostrzegawcze / inne zagrożenia	 F Anodyna dodatkowo:  Xn		
inne informacje, uwagi	Etanol skażony (anodyna) nie nadaje się do spożycia! W przypadku spożycia podać dużą ilość wody i wywołać wymioty.		

nazwa związku (synonimy)	Octan etylu		
numer CAS	141-78-6	charakterystyka	ciecz, $t_w = 77\text{ }^\circ\text{C}$, $d = 0,90\text{ g/cm}^3$
zwroty R	R: 11-36-66-67 Produkt wysoce łatwo palny. Działa drażniąco na oczy. Powtarzające się narażenie może powodować wysuszenie lub pęknięcie skóry. Pary mogą wywoływać uczucie senności i zawroty głowy.		
zwroty S	S: 16-26-33 Nie przechowywać w pobliżu źródeł zapłonu - nie palić tytoniu. Zanieczyszczone oczy przemyć natychmiast dużą ilością wody i zasięgnąć porady lekarza. Zastosować środki ostrożności zapobiegające wyładowaniom elektrostatycznym.		
znaki ostrzegawcze / inne zagrożenia	 F  Xi		
inne informacje, uwagi			

nazwa związku (synonimy)	Toluen		
numer CAS	108-88-3	charakterystyka	ciecz, $t_w = 111\text{ }^\circ\text{C}$, $d = 0,87\text{ g/cm}^3$
zwroty R	R: 11-38-48/20-63-65-67 Produkt wysoce łatwo palny. Działa drażniąco na skórę. Działa szkodliwie przez drogi oddechowe; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia. Możliwe ryzyko szkodliwego działania na dziecko w łonie matki. Działa szkodliwie; może powodować uszkodzenie płuc w przypadku połknięcia. Pary mogą wywoływać uczucie senności i zawroty głowy.		
zwroty S	S: 36/37-62-46 Nosić odpowiednią odzież ochronną i odpowiednie rękawice ochronne. W razie połknięcia nie wywoływać wymiotów: niezwłocznie zasięgnąć porady lekarza i pokazać opakowanie lub etykietę.		
znaki ostrzegawcze / inne zagrożenia	 F  Xi		Substancja działająca szkodliwie na rozrodczość kategorii 3. Istnieją przesłanki wskazujące na możliwość szkodliwego wpływu na płód człowieka.
inne informacje, uwagi	Nie pracować w pobliżu źródeł zapłonu. Praca wyłącznie pod sprawnym wyciągiem. Kobiety w ciąży nie powinny mieć kontaktu z tym związkiem!		

nazwa związku (synonimy)	Eter naftowy 60 – 90 (Ligroina)		
numer CAS	8032-32-4	charakterystyka	ciecz (mieszanka węglowodorów nasyconych), tw. = 60– 90 °C, d = 0,65 – 0,71g/cm ³
zwroty R	R: 11-45-52/53-65-67 Produkt wysoce łatwo palny. Może powodować raka. Działa szkodliwie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym. Działa szkodliwie; może powodować uszkodzenie płuc w przypadku połknięcia. Pary mogą wywoływać uczucie senności i zawroty głowy.		
zwroty S	S: 9-16-23-24-29-33-53-45-62 Przechowywać pojemnik w miejscu dobrze wentylowanym. Nie przechowywać w pobliżu źródeł zapłonu - nie palić tytoniu. Nie wdychać pary. Unikać zanieczyszczenia skóry. Nie wprowadzać do kanalizacji. Zastosować środki ostrożności zapobiegające wyładowaniom elektrostatycznym. Unikać narażenia - przed użyciem zapoznać się z instrukcją lub kartą charakterystyki. W razie połknięcia nie wywoływać wymiotów: niezwłocznie zasięgnąć porady lekarza i pokazać opakowanie lub etykietę.		
znaki ostrzegawcze / inne zagrożenia	 F	 T	Substancja rakotwórcza kategorii 2 (testy na zwierzętach pozwalają przypuszczać, że związek może być rakotwórczy również dla człowieka). Badania na zwierzętach sugerują że może działać upośledzająco na płodność.
inne informacje, uwagi	Praca wyłącznie pod sprawnym wyciągiem, z dala od źródeł otwartego ognia. Przenosić i przechowywać wyłącznie w zamkniętych naczyniach.		