

## KRYSTALIZACJA

### **Obowiązujący zakres materiału teoretycznego:**

Podstawy teoretyczne i zasady postępowania omówione są w zasadniczej części skryptu w rozdziale 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 zaznajomić się z wyciągami z kart charakterystyk substancji, które będą stosowane podczas wykonywania ćwiczenia.

### **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:**

Dobór odpowiedniego rozpuszczalnika do krystalizacji próbki otrzymanego związku.

Oczyszczenie próbki na drodze krystalizacji.

Próba identyfikacji substancji poprzez porównanie jej temperatury topnienia z podaną w tabeli listą związków oraz wyniki tzw. *próby mieszania*.

### **Wykonanie:**

#### **1) Dobór rozpuszczalnika do krystalizacji**

W sześciu oznakowanych probówkach umieszcza się po ok. 50 mg badanej substancji i wprowadza się po ok. 1 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup>)** jeszcze ok. 2 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika, ogrzewając za każdym razem zawartość probówki do wrzenia. Odrzuca się te rozpuszczalniki, w których nie nastąpiło rozpuszczenie próbki w 3 cm<sup>3</sup> roztworu. Pozostałe probówki 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.<sup>1</sup> Należy rozważyć też możliwość krystalizacji z mieszaniny rozpuszczalników.

## 2) Oczyszczanie próbki

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 cm<sup>3</sup> wody, to można oczekiwać, że do krystalizacji 1 g próbki będzie należało użyć 40 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> 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 sączonek fałdowany, pozostawienie roztworu do krystalizacji i odsączenie wydzielonego osadu na lejku Büchnera należy wykonywać zgodnie z opisem podanym w rozdziale "Krystalizacja". Przesączone po krystalizacji należy pozostawić do czasu uzyskania pewności, że wydajność krystalizacji jest zadowalająca.<sup>2</sup>

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.

---

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

<sup>2</sup> Niepotrzebne przesączone umieszcza się w odpowiednich pojemnikach: toluen, eter naftowy i octan etylu w pojemniku **O** (ciekłe, 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. Sączonek należy umieścić w pojemniku **P** (stałe, palne).

### 3) 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, podpisuje swoim nazwiskiem oraz przypuszczalną nazwą związku i oddaje prowadzącemu ćwiczenia wraz ze sprawozdaniem (wzór sprawozdania podano w [załączniku 2](#)).

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

L.p.	Nazwa związku	Tt. [°C]
1	<a href="#">Bifenyl</a>	70
2	<a href="#">2-Nitroanilina</a>	71
3	<a href="#">1,3-Dinitrobenzen</a>	90
4	<a href="#">Benzylidenoazyna</a>	92
5	<a href="#">Benzoesan 2-naftyłu</a>	110
6	<a href="#">Acetanilid</a>	114
7	<a href="#">3-Nitroanilina</a>	114
8	<a href="#">4-Nitrofenol</a>	114
9	<a href="#">Kwas benzoesowy</a>	122
10	<a href="#">2-Naftol</a>	123
11	<a href="#">Kwas cynamonowy</a>	133
12	<a href="#">Benzoina</a>	137
13	<a href="#">Kwas 2-chlorobenzoesowy</a>	139
14	<a href="#">Kwas 3-nitrobenzoesowy</a>	141
15	<a href="#">Kwas antranilowy</a>	144 – 6
16	<a href="#">4-Nitroanilina</a>	147
17	<a href="#">Kwas salicylowy</a>	159
18	<a href="#">Benzanilid</a>	163
19	<a href="#">Benzimidazol</a>	171 - 2
20	<a href="#">1-Jodo-4-nitrobenzen</a>	171
21	<a href="#">Kwas 4-aminobenzoesowy</a>	186 – 7
22	<a href="#">Benzoiloglicyna</a>	187

## Załącznik 2. Wzór sprawozdania z ćwiczenia *Krystalizacja*.

Sprawozdanie z ćwiczenia *Krystalizacja* powinno zawierać następujące dane:

1. Temperatura topnienia związku otrzymanego do krystalizacji (zanieczyszczzonego).
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 przeznaczonego 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.