

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, zaznajomić się z wyciągami z kart charakterystyk substancji, które będą stosowane podczas wykonywania ćwiczenia oraz z formularzem analizy ryzyka tego ćwiczenia (wydrukowany formularz należy przynieść na zajęcia).

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 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 płaszczka grzejnego w przypadku rozpuszczalników palnych).¹ Jeżeli osad nie rozpuścił się,

¹ Podczas ogrzewania probówki należy trzymać drewnianymi szczypcami. Zawartość probówki należy intensywnie wstrząsać przez cały czas ogrzewania, aby nie dopuścić do wyrzucenia przegrzanej cieczy z probówki!

dodaje się **stopniowo (po ok. 0,5 cm³)** jeszcze ok. 2 cm³ rozpuszczalnika, ogrzewając za każdym razem zawartość próbki 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.

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 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 zwrotną², 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.³

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

¹ Pozostałe po doborze rozpuszczalnika roztwory (łącznie z roztworem wodnym) umieszcza się w pojemniku na odpady **O** (ciekłe, palne, bez fluorowców).

² **Podczas montowania zestawów należy przestrzegać o podstawowych zasadach pracy z aparaturą szklaną (w szczególności o delikatnym nakładaniu i zdejmowaniu węży gumowych ze szklanych króćców chłodnic) oraz o zgodnym z instrukcją obsługi posługiwaniem się płaszczami grzewczymi..**

³ Niepotrzebne przesącze zawierające rozpuszczalniki organiczne umieszcza się w pojemniku **O** (ciekłe, palne, bez fluorowców). Sposób postępowania z roztworami wodnymi należy uzgodnić z prowadzącym ćwiczenie (niektóre przesącze można wylać do zlewu, ale jest to możliwe tylko w przypadku przesączów po krystalizacji nieszkodliwych związków bardzo słabo rozpuszczalnych w wodzie). Sączki należy umieścić w pojemniku **P** (stałe, palne).

temperatury lub w temperaturze niższej niż przed krystalizacją), należy ponownie przeprowadzić krystalizację. Jeżeli można uznać, że próbka jest czysta, oblicza się wydajność procesu krystalizacji.

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 mieszają 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 | Bifenyl | 70 |
| 2 | 2-Nitroanilina | 71 |
| 3 | 1,3-Dinitrobenzen | 90 |
| 4 | Benzylidenoazyna | 92 |
| 5 | Benzoesan 2-naftyłu | 110 |
| 6 | Acetanilid | 114 |
| 7 | 3-Nitroanilina | 114 |
| 8 | 4-Nitrofenol | 114 |
| 9 | Kwas benzoesowy | 122 |
| 10 | 2-Naftol | 123 |
| 11 | Kwas cynamonowy | 133 |
| 12 | Benzoina | 137 |
| 13 | Kwas 2-chlorobenzoesowy | 139 |
| 14 | Kwas 3-nitrobenzoesowy | 141 |
| 15 | Kwas antranilowy | 144 – 6 |
| 16 | 4-Nitroanilina | 147 |
| 17 | Kwas salicylowy | 159 |
| 18 | Benzanilid | 163 |
| 19 | Benzimidazol | 171 - 2 |
| 20 | 1-Jodo-4-nitrobenzen | 171 |
| 21 | Kwas 4-aminobenzoesowy | 186 – 7 |
| 22 | Benzoiloglicyna | 187 |

Załącznik 2. Wzór sprawozdania z ćwiczenia *Krystalizacja*.

Sprawozdanie z ćwiczenia *Krystalizacja* powinno zawierać następujące dane (można wykorzystać formularz: http://www2.chemia.uj.edu.pl/~zcho/dydaktyka/Ichemlab/krystalizacja_formularz.doc)

1. Cel ćwiczenia.
2. Symbol/kod, masa i zakres temperatury topnienia związku otrzymanego do krystalizacji.
3. 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; N - nierozpuszczalny; --- - nie badanoitp.

4. Wnioski z prób rozpuszczalności - wybrany rozpuszczalnik i kryteria, którymi kierowano się przy doborze.
5. **Krótką** informacją o przeprowadzonej krystalizacji (kilka zdań opisujących wykonane czynności, z uwzględnieniem zwięzłego opisu użytej aparatury, podania 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 zakres ich temperatury topnienia oraz obliczenie wydajności procesu krystalizacji.
7. Opis wyników prób mieszania (w formie uzupełnionej tabeli):


| próba nr | Związek dodany do substancji badanej i jego literaturowa temperatura topnienia | Zakres temperatury topnienia mieszaniny | Wnioski |
|----------|--|---|---------|
| 1. | | | |
| 2. | | | |
| 3. | | | |

8. Substancja zidentyfikowana (nazwa i wzór strukturalny).


9. Wnioski końcowe czyli:

- ocena efektywności procesu krystalizacji (uwzględniająca ocenę stopnia oczyszczenia substancji z uzasadnieniem, ocenę wydajności procesu, biorąc pod uwagę, że zanieczyszczenia w wydawanych próbkach nie przekraczają 10% ich masy itp.);
- prawdopodobne przyczyny ewentualnych istotnych strat substancji podczas krystalizacji (określenia „*straty związane z przenoszeniem*”, „*pozostawienie osadu na ściankach lejka/zlewki/pręcika*” itp. nie świadczą o dobrej umiejętności analizy błędów).


WYCIĄG Z KARTY CHARAKTERYSTYKI SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNEJ

| | | | |
|--|---|------------------------|--|
| nazwa związku (synonimy) | Aceton (Propan-2-on, Keton dimetylowy) | | |
| numer CAS | 67-64-1 | charakterystyka | ciecz, <i>t_{w.}</i> = 56 °C, <i>d</i> = 0,79 g/cm ³ |
| zwroty H | H225 Wysoce łatwopalna ciecz i pary. H319 Działa drażniąco na oczy. H336 Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy. EUH066 Powtarzające się narażenie może powodować wysuszenie lub pękanie skóry. | | |
| zwroty P | P210 Przechowywać z dala od źródeł ciepła/iskrzenia/otwartego ognia/gorących powierzchni. Palenie wzbronione. P261 Unikać wdychania pyłu/ dymu/ gazu/ mgły/ par/ rozpylonej cieczy. P305 + P351 + P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać. | | |
| znaki ostrzegawcze / inne zagrożenia |  NIEBEZBIECZEŃSTWO! | | Substancje ciekłe łatwopalne (Kategoria 2) Działanie drażniące na oczy (Kategoria 2) Działanie toksyczne na narządy docelowe - narażenie jednorazowe (Kategoria 3) Kontakt z mieszaniną nitrującą lub stęż. kwasem azotowym(V) może spowodować wybuch. |
| inne informacje, uwagi | Może być szkodliwa przy wdychaniu. Może powodować podrażnienie układu oddechowego. Pary mogą wywoływać uczucie senności i zawroty głowy. Substancja może być szkodliwa po spożyciu. Może być szkodliwy w przypadku absorpcji przez skórę. Może powodować podrażnienie skóry. Działa drażniąco na oczy. | | |


WYCIĄG Z KARTY CHARAKTERYSTYKI SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNEJ

| | | | |
|---|---|-----------------|---|
| nazwa związku (synonimy) | <i>Etanol (Alkohol etylowy) o stęż. 95 %</i> <i>Etanol skażony eterem dietylowym (Anodyna)</i> | | |
| numer CAS | 64-17-5 | charakterystyka | ciecz, tw. = 78° C, d = 0,789 g/cm ³ |
| zwroty H | H225 Wysoce łatwopalna ciecz i pary. | | |
| zwroty P | P210 Przechowywać z dala od źródeł ciepła/iskrzenia/otwartego ognia/gorących powierzchni. Palenie wzbronione. | | |
| znaki ostrzegawcze / inne zagrożenia |  NIEBEZBIECZEŃSTWO! | | Substancja ciekła łatwopalna (Kategoria 2) |
| inne informacje, uwagi | Etanol skażony (anodyna) nie nadaje się do spożycia! Substancja może być szkodliwa po spożyciu, przy wdychaniu i w przypadku absorpcji przez skórę. Powoduje podrażnienie układu oddechowego, skóry i oczu. | | |


WYCIĄG Z KARTY CHARAKTERYSTYKI SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNEJ

| | | | |
|--|---|-------------------------------|---|
| <p>nazwa związku (synonimy)</p> | <p>Eter naftowy 40 – 60 (Benzyna lekka)</p> | | |
| <p>numer CAS</p> | <p>8032-32-4</p> | <p>charakterystyka</p> | <p>ciecz (mieszanina węglowodorów nasyconych), <i>tw.</i> = 40 – 60 °C, <i>d</i> = 0,64 – 0,67g/cm³ temp. zapłonu = –40°C, prężność par przy 20°C = 150 hPa</p> |
| <p>zwroty H</p> | <p>H225 Wysoce łatwopalna ciecz i pary. H304 Połknięcie i dostanie się przez drogi oddechowe może grozić śmiercią. H315 Działa drażniąco na skórę. H336 Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy. H361 Podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność lub na dziecko w łonie matki. H373 Może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub wielokrotne narażenie drogą oddechową. H411 Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.</p> | | |
| <p>zwroty P</p> | <p>P210 Przechowywać z dala od źródeł ciepła/iskrzenia/otwartego ognia/gorących powierzchni. Palenie wzbronione. P261 Unikać wdychania pyłu/dymu/gazu/mgły/par/rozpylonej cieczy. P273 Unikać uwolnienia do środowiska. P281 Stosować wymagane środki ochrony indywidualnej. P301 + P310 W PRZYPADKU POŁKNIĘCIA: Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub z lekarzem. P331 NIE wywoływać wymiotów.</p> | | |
| <p>piktogramy i hasło ostrzegawcze / inne zagrożenia</p> |  <p>NIEBEZBIECZEŃSTWO!</p> | | <p>Zagrożenie spowodowane aspiracją (Kat. 1) Substancje ciekłe łatwopalne (Kat. 2) Działanie drażniące na skórę (Kat. 2) Działanie szkodliwe na rozrodczość (Kat. 2) Działanie toksyczne na narządy docelowe - powtarzane narażenie, Wdychanie (płuca, Kat. 2) Przewlekła toksyczność dla środowiska wodnego (Kat. 2) Badania na zwierzętach sugerują że może działać upośledzająco na płodność.</p> |
| <p>inne informacje, uwagi</p> | <p>Praca wyłącznie pod wyciągiem w pomieszczeniu do pracy z materiałami łatwopalnymi. Przenosić i przechowywać wyłącznie w zamkniętych naczyniach. Pary tworzą mieszaniny wybuchowe z powietrzem przy stężeniu w granicach 1,2 – 7,5 %(v/v).</p> | | |

WYCIĄG Z KARTY CHARAKTERYSTYKI SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNEJ

| | | | |
|--|--|-----------------|--|
| nazwa związku (synonimy) | Octan etylu | | |
| numer CAS | 141-78-6 | charakterystyka | ciecz, <i>tw.</i> = 76,5 – 77,5 °C temp. zapłonu = –3,0 °C, prężność par przy 20 °C = 97,3 hPa |
| zwroty H | H225 Wysoce łatwopalna ciecz i pary. H319 Działa drażniąco na oczy. H336 Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy. EUH066 Powtarzające się narażenie może powodować wysuszenie lub pęknięcie skóry. | | |
| zwroty P | P210 Przechowywać z dala od źródeł ciepła/iskżenia/otwartego ognia/gorących powierzchni. Palenie wzbronione. P261 Unikać wdychania pyłu/dymu/gazu/mgły/par/rozpylonej cieczy. P305 + P351 +P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać. | | |
| piktogramy i hasło ostrzegawcze / inne zagrożenia |  NIEBEZBIECZEŃSTWO! | | Substancje ciekłe łatwopalne (Kat. 2) Działanie drażniące na oczy (Kat. 2) |
| inne informacje, uwagi | | | |

WYCIĄG Z KARTY CHARAKTERYSTYKI SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNEJ

| | | | |
|--|---|-----------------|--|
| nazwa związku (synonimy) | Toluen | | |
| numer CAS | 108-88-3 | charakterystyka | ciecz, $t_w = 111\text{ }^\circ\text{C}$, $d = 0,87\text{ g/cm}^3$ prężność pary przy $20\text{ }^\circ\text{C} = 29\text{ mbar}$ temperatura zapłonu = $4\text{ }^\circ\text{C}$ |
| zwroty H | <p>H225 Wysoce łatwopalna ciecz i pary</p> <p>H304 Połknięcie i dostanie się przez drogi oddechowe może grozić śmiercią</p> <p>H315 Działa drażniąco na skórę.</p> <p>H336 Może wywoływać uczucie denności lub zawroty głowy</p> <p>H361 Podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność lub na dziecko w łonie matki</p> <p>H373 Może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzane narażenie.</p> | | |
| zwroty P | <p>P202 Nie używać przed zapoznaniem się i zrozumieniem wszystkich środków bezpieczeństwa</p> <p>P210 Przechowywać z dala od źródeł ciepła, iskrzenia, otwartego ognia, gorących powierzchni. Palenie wzbronione.</p> <p>P243 Przedsięwziąć środki ostrożności zapobiegające statycznemu rozładowaniu</p> <p>P260 Nie wdychać pyłu/dymu/gazu/mgły/par/rozpylonej cieczy</p> <p>P280 Stosować rękawice ochronne/odzież ochronną/ochronę oczu/ochronę twarzy</p> <p>P301+P310 w przypadku połknięcia natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUCI lub lekarzem</p> <p>P331 Nie wywoływać wymiotów</p> <p>P303+P351+P353 W przypadku kontaktu ze skórą (lub z włosami) ostrożnie płukać wodą przez kilka minut pod strumieniem wody(prysznicem)</p> <p>P304+P340 W przypadku dostania się do dróg oddechowych wyprowadzić lub wynieść poszkodowanego na świeże powietrze i zapewnić warunki do odpoczynku w pozycji umożliwiającej swobodne oddychanie</p> <p>P308+P313 W przypadku narażenia lub styczności zasięgnąć porady lub zgłosić się pod opiekę lekarza</p> | | |
| piktogramy i hasła ostrzegawcze / inne zagrożenia |  <p>NIEBEZPIECZEŃSTWO!</p> | | <p>Zagrożenie spowodowane aspiracją (Kat. 1)</p> <p>Substancja ciekła łatwopalna (Kat. 2)</p> <p>Szkodliwe działanie na rozrodczość (Kat. 2)</p> <p>Działanie drażniące na skórę (Kat. 2)</p> <p>Działanie toksyczne na narządy docelowe – powtarzane narażenia (płuca, Kat. 2)</p> |
| inne informacje, uwagi | <p>Z powietrzem tworzy mieszaniny wybuchowe. Trzymać z dala od źródeł ognia. Praca wyłącznie pod sprawnym wyciągiem.</p> <p>Kobiety w ciąży nie powinny mieć kontaktu z tym związkiem (istnieją przesłanki wskazujące na możliwość szkodliwego wpływu na płód człowieka) !</p> | | |