

The background of the cover features a collection of laboratory glassware, including a large Erlenmeyer flask with a '1000cm³' label, several graduated cylinders, and test tubes, some containing liquids. The glassware is arranged in a way that creates a sense of depth and scientific precision. The overall color palette is dominated by the clear glass and the dark blue vertical bar on the right.

Ćwiczenia laboratoryjne z chemii organicznej

SKRYPT DLA STUDENTÓW BIOTECHNOLOGII

Grzegorz Świdorski, Monika Kalinowska,
Mariola Samsonowicz, Renata Świślicka,
Jolanta Piekut, Ewelina Gołębowska



Politechnika
Białostocka

**ĆWICZENIA LABORATORYJNE
Z CHEMII ORGANICZNEJ
SKRYPT DLA STUDENTÓW BIOTECHNOLOGII**

Grzegorz Świdorski, Monika Kalinowska,
Mariola Samsonowicz, Renata Świsłocka,
Jolanta Piekut, Ewelina Gołębiewska



**Politechnika
Białostocka**

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI BIAŁOSTOCKIEJ
BIAŁYSTOK 2024

Recenzent:
dr hab. Magdalena Rogulska

Redaktor naukowy dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka:
dr hab. inż. Izabela Anna Tałałaj, prof. PB

Korekta językowa:
Edyta Chrzanowska

Skład i łamanie:
Oficina Wydawnicza Politechniki Białostockiej

Okładka:
Marcin Dominów

Zdjęcie na okładce:
PublicDomainPictures, <https://pixabay.com/pl/photos/laboratorium-badania-chemia-test-217044/>

© Copyright by Politechnika Białostocka, Białystok 2024

ISBN 978-83-68077-59-9 (e-Book)
DOI: 10.24427/978-83-68077-59-9



Opracowanie publikacji jest finansowane ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, dotacja celowa Ministra Nauki „Politechniczna Sieć VIA CARPATIA im. Prezydenta RP Lecha Kaczyńskiego”



Publikacja jest udostępniona na licencji
Creative Commons Uznanie autorstwa-Użycie niekomercyjne-Bez utworów zależnych 4.0
(CC BY-NC-ND 4.0).

Pełną treść licencji udostępniono na stronie
creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode.pl.
Publikacja jest dostępna w Internecie na stronie Oficyny Wydawniczej PB.

Oficina Wydawnicza Politechniki Białostockiej
ul. Wiejska 45C, 15-351 Białystok
e-mail: oficina.wydawnicza@pb.edu.pl
www.pb.edu.pl

Spis treści

Wstęp	4
Rozdział 1. Zasady bezpieczeństwa i higieny pracy obowiązujące w pracowni chemii organicznej. Analiza jakościowa i ilościowa związków organicznych. Szkło i sprzęt laboratoryjny.....	5
Rozdział 2. Identyfikacja podstawowych grup związków organicznych, cz. I: Węglowodory, alkohole i fenole.....	15
Rozdział 3. Identyfikacja podstawowych grup związków organicznych, cz. II: Aminy, aminokwasy, aldehydy, ketony i wielohydropsychodne oraz kwasy karboksylowe i ich pochodne...	22
Rozdział 4. Identyfikacja związków organicznych, cz. III: Wybrane reakcje charakterystyczne.....	28
Rozdział 5. Oczyszczanie organicznych substancji stałych metodą krystalizacji...	32
Rozdział 6. Preparatyka wybranych substancji organicznych. Synteza kwasu acetylosalicylowego	41
Rozdział 7. Preparatyka wybranych substancji organicznych. Synteza paracetamolu.....	44
Rozdział 8. Preparatyka wybranych substancji organicznych. Synteza pochodnych aminokwasów – benzoiloglicyny (kwasu hiporowego) i acetyloglicyny.....	46
Rozdział 9. Preparatyka wybranych substancji organicznych. Synteza kwasu benzoowego	49
Rozdział 10. Analiza spektroskopowa wybranych związków organicznych	52
Rozdział 11. Rozdzielanie substancji metodą ekstrakcji.....	60
Rozdział 12. Rozdzielanie substancji organicznych metodą destylacji.....	63
Rozdział 13. Preparatyka wybranych substancji organicznych. Synteza octanu butylu	71
Rozdział 14. Fermentacja alkoholowa. Destylacja i rektyfikacja etanolu	74
Rozdział 15. Zadania sprawdzające nazewnictwo związków organicznych.....	80

Wstęp

Skrypt „Ćwiczenia laboratoryjne z chemii organicznej” przeznaczony jest dla studentów kierunku biotechnologia. Może być również cenną pomocą w realizacji ćwiczeń laboratoryjnych na innych kierunkach studiów, gdzie realizowany jest przedmiot chemia organiczna. W opracowaniu przedstawiono zestaw instrukcji z materiałem teoretycznym niezbędnym do realizacji zajęć oraz odniesieniem do literatury, wzbogacającej wiedzę dotyczącą omawianych tematów. Zakres przedstawionego materiału obejmuje tematy związane z identyfikacją podstawowych związków organicznych, syntezą wybranych związków organicznych oraz technikami rozdziału, takimi jak destylacja, ekstrakcja i podstawowymi metodami oczyszczania otrzymywanych substancji. W rozdziale pierwszym omówiono zasady bezpieczeństwa i higieny pracy obowiązujące w pracowni chemii organicznej oraz przedstawiono podstawowy sprzęt używany podczas wykonywania ćwiczeń laboratoryjnych. Ostatni rozdział zawiera przykładowe zadania związane z nazewnictwem różnych grup związków organicznych, przydatne do nauki na egzamin z chemii organicznej oraz sprawdziany zaliczeniowe z ćwiczeń laboratoryjnych.

Autorzy

Rozdział 1. Zasady bezpieczeństwa i higieny pracy obowiązujące w pracowni chemii organicznej. Analiza jakościowa i ilościowa związków organicznych. Szkło i sprzęt laboratoryjny

Ogólne zasady BHP obowiązujące w pracowni chemii organicznej

1. Warunkiem dopuszczenia do wykonywania ćwiczeń w laboratorium jest zapoznanie się studenta z regulaminem pracy oraz ogólnymi zasadami BHP obowiązującymi w pracowni.
2. W laboratorium studenci mogą przebywać tylko w obecności prowadzących zajęcia laboratoryjne.
3. Każdy student wykonujący ćwiczenia w laboratorium musi mieć fartuch ochronny oraz okulary ochronne.
4. W pracowni obowiązuje upięcie długich włosów, noszenie obuwia na niskich obcasach, najlepiej na podeszwie antypoślizgowej.
5. Przy wszystkich pracach pod ciśnieniem lub w próżni oraz wtedy, gdy istnieje niebezpieczeństwo rozprysnięcia materiału żrącego lub parzącego, należy pracować w okularach ochronnych ze szklami z masy plastycznej.
6. Do obowiązków studenta należy dbanie o czystość i porządek w pracowni, przede wszystkim w odniesieniu do zajmowanego stanowiska. Zabrania się przechowywania na stołach laboratoryjnych odzieży wierzchniej, teczek, książek, z wyjątkiem zeszytów laboratoryjnych.
7. Ćwiczenia powinny być wykonywane zgodnie z instrukcjami, bez narażania na niebezpieczeństwo siebie i innych.
8. Spożywanie posiłków, picie napojów, żucie gumy oraz używanie telefonów komórkowych w laboratorium jest zabronione.
9. Aparaturę szklaną należy przed użyciem starannie obejrzeć, czy nie jest uszkodzona. Wszelkie uwagi należy zgłosić prowadzącemu zajęcia lub pracownikowi technicznemu.

10. Ćwiczenia z substancjami szczególnie szkodliwymi dla zdrowia, jak stężone kwasy i zasady, substancje łatwopalne, rozpuszczalniki organiczne, należy bezwarunkowo wykonywać pod włączonym wyciągiem.
11. Nie wolno stosować otwartych źródeł ognia w pobliżu palnych rozpuszczalników (aceton, alkohole, benzen, eter, octan etylu itp.), a ich destylację należy wykonywać w łaźniach wodnych lub elektrycznych.
12. O każdorazowym wyjściu z pracowni należy powiadomić prowadzącego zajęcia, nie wolno pozostawić mieszaniny reakcyjnej bez nadzoru.
13. Studenci, wykonując ćwiczenia, muszą zwracać uwagę na to, co dzieje się w najbliższym otoczeniu, a o zaistniałych wypadkach natychmiast powiadomić prowadzącego zajęcia.
14. Podczas przeprowadzania jakiejkolwiek reakcji chemicznej nie wolno nachylać się nad naczyniem, w którym ona zachodzi.
15. Wąchając badaną substancję, należy jej pary kierować do siebie ruchem dłoni, nie zaś zbliżając naczynie do nosa.
16. Wszystkie ciecze należy pipetować przy użyciu specjalnej nasadki zasysającej.
17. Pozostałości poreakcyjne wlewamy do specjalnych pojemników z napisem „ZLEWKI ORGANICZNE” ustawionych przy zlewach lub dygestorium.
18. Zabrania się wynoszenia sprzętu laboratoryjnego i substancji chemicznych z laboratorium.
19. W przypadku powstania pożaru należy natychmiast zaalarmować prowadzących ćwiczenia oraz zgodnie z ich wskazówkami opuścić salę ćwiczeń.
20. Zaistniałe poparzenia lub skaleczenia oraz wystąpienia objawów zatrucia należy natychmiast zgłaszać prowadzącym ćwiczenia.
21. Przed wyjściem z pracowni należy umyć ręce.

Zagrożenie pożarowe

Pożar jest najczęstszym zagrożeniem występującym w laboratorium chemii organicznej. Wiąże się ono przede wszystkim z pracą z wieloma lotnymi i łatwopalnymi substancjami, zwłaszcza rozpuszczalnikami. Niebezpieczeństwo i konsekwencje pożaru można znacznie zmniejszyć, minimalizując liczbę palnych rozpuszczalników i stosując się do poniższych zaleceń. Nie wolno stosować otwartych źródeł ognia w pobliżu palnych rozpuszczalników. Praca z takimi substancjami wymaga zachowania szczególnej ostrożności i może się odbywać wyłącznie pod wyciągiem. Pary rozpuszczalników organicznych są na ogół cięższe od powietrza, rozchodzą się szybko, nie unosząc się do góry, i mogą ulec zapaleniu nawet w odległości od źródła ognia. Rozpuszczalniki palne o temperaturze zapłonu $< 100^{\circ}\text{C}$ należy destylować z łaźni wodnych ogrzewanych elektrycznie, elektrycznego płaszcza grzejnego lub łaźni olejowej podgrzewanej płytką elektryczną. Zabronione jest używanie w tym przypadku palników gazowych, które powinny być stosowane jak najrzadziej.

Nigdy nie należy przechowywać palnych rozpuszczalników w naczyniach otwartych, aby lotne pary się nie rozprzestrzeniały, gdyż grozi to pożarem. W razie rozlania rozpuszczalnika lub przypadkowego nagromadzenia się palnych par całe laboratorium należy jak najszybciej przewietrzyć.

Postępowanie w przypadku pożaru

W przypadku wystąpienia pożaru w pracowni należy opuścić strefę bezpośredniego zagrożenia, natychmiast powiadomić opiekuna i przystąpić do gaszenia ognia. Trzeba działać szybko i zdecydowanie; niekiedy może to decydować o życiu. O ile to możliwe, należy wyłączyć wszystkie palniki i płytki elektryczne w strefie pożaru, usunąć wszystkie materiały palne z najbliższego otoczenia i rozpocząć gaszenie. W laboratorium chemicznym stosuje się niemal wyłącznie gaśnice ze sprężonym tlenkiem węgla (IV), tzw. śniegowe, przy czym gaszenie rozpoczyna się od obrzeża do środka ognia.

Niebezpieczeństwo wybuchu

W laboratorium chemii organicznej używa się niekiedy substancji wybuchowych lub też mogą one powstać w trakcie reakcji. Nieświadomość niebezpieczeństw, które mogą towarzyszyć pracy z tego typu związkami, może mieć groźne konsekwencje. W przypadku konieczności pracy z substancjami bądź mieszaninami o potencjalnym działaniu wybuchowym należy kierować się następującymi zasadami:

1. Unikać sytuacji, w których substancja niebezpiecznie reaktywna mogłaby zetknąć się z substancją zapalną lub być narażona na wysoką temperaturę albo wstrząsy.
2. Reakcje, o których wiadomo, że mogą zejść z wybuchem lub samozapaleniem, należy przeprowadzić (o ile to konieczne) kilkakrotnie w małej skali, a nie jednorazowo w większej skali.
3. W przypadku reakcji silnie egzotermicznych oraz takich, w których stosuje się bardzo reaktywne odczynniki, najbezpieczniej jest dodawać je po kropli, z taką szybkością, z jaką są one zużywane w reakcji, jednocześnie silnie mieszać. Nie należy również dopuścić do przechłodzenia, gdyż prowadzi to do niebezpiecznie dużego stężenia odczynników, a po podniesieniu temperatury do gwałtownej reakcji, której nie można już kontrolować.
4. Przed użyciem jakiegokolwiek aparatury szklanej do pracy pod zmniejszonym ciśnieniem należy sprawdzić, czy wszystkie jej części są ze szkła o odpowiedniej grubości i czy są one przeznaczone do tego celu (nie wolno używać naczyń cienkościennych, kolb stożkowych Erlenmeyera i kolb z płaskim dnem); trzeba sprawdzić, czy żadna część nie jest pęknięta i czy nie ma skazy.
5. Nie wolno ogrzewać zamkniętych kolb lub destylować w zamkniętych układach (należy zawsze przewidzieć odpowietrzenie), gdyż grozi to wybuchem.

Niebezpieczeństwo pracy z substancjami toksycznymi

Prawie wszystkie substancje chemiczne są w pewnej dawce toksyczne i dlatego przy-swojenie sobie bezpiecznego i uważnego sposobu pracy zapobiegającego przedosta-niu się obcych substancji do organizmu powinno stać się zwyczajem każdego stu-denta. Substancje toksyczne mogą przedostać się do organizmu niżej przedstawionymi sposobami:

1. **Doustnie przez przewód pokarmowy.** Ten sposób wprowadzania substancji tok-sycznej do organizmu zdarza się rzadko, nie wolno bowiem badać smaku żadnej substancji w laboratorium.
2. **Poprzez drogi oddechowe.** Jest to powszechny sposób przenikania do organizmu substancji toksycznych, wchłanianych w postaci gazów, par, pyłów i drobno roz-pylonych cieczy. Wszystkie czynności z toksycznymi, drobno sproszkowanymi substancjami stałymi, lotnymi cieczami oraz drażniącymi gazami (np. brom, bromowodór, chlorowodór, tlenki azotu itp.) należy przeprowadzać pod sprawnie działającym wyciągiem, unikając wdychania ich par i wychwytyjąc te gazy w odpowiedni sposób. Nie zaleca się wąchania substancji chemicznych, a jeżeli jest to konieczne, należy zachować szczególną ostrożność, wypełniając najpierw płuca powietrzem, a dopiero potem można ostrożnie wciągnąć nieco par substan-cji, najlepiej powąchać tylko korek naczynia.
3. **Bezpośrednio przez skórę.** Jest to najczęstszy sposób wnikania do organizmu sub-stancji toksycznych. Kontakt z wieloma odczynnikami może prowadzić do podraż-nień lub alergii. Regułą winno być unikanie bezpośredniego kontaktu ze wszyst-kiemi substancjami. Niebezpieczeństwo skażenia przez skórę można zmniejszyć, nakładając gumowe rękawice i nosząc zawsze fartuch laboratoryjny.

Przed przystąpieniem do pracy w laboratorium należy zapoznać się z kartami cha-rakterystyki substancji używanych w doświadczeniu.

Analiza jakościowa związków organicznych

Sprowadza się ona do wykrycia rodzaju atomów pierwiastków wchodzących w skład cząsteczki (głównie: C, H, O, N, S, P, chlorowce).

Spalanie

Jest to próba na obecność węgla i wodoru, wykrywanie pierścieni aromatycznych, od której rozpoczyna się zwykle analizę jakościową związku organicznego. Jeżeli badana substancja pali się (często płomieniem kopcącym) lub po odpowiednim pra-żeniu daje czarną pozostałość, która stopniowo zanika, substancja ta zawiera węgiel.

WYKONANIE: Około 0,1 g badanej substancji umieszcza się na metalowej łyżce (szpatułce) lub w porcelanowym tygielku i ogrzewa się bardzo ostrożnie w płomieniu palnika, następnie silniej, wreszcie się praży. Należy obserwować zachodzące zjawiska – kolor płomienia i dymu, rodzaj pozostałości (sadza lub inne). Związki z wieloma atomami węgla w cząsteczce palą się dalej po wyjęciu z płomienia. Związki mające pierścień aromatyczny palą się charakterystycznym kopczącym płomieniem.

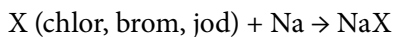
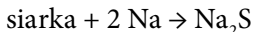
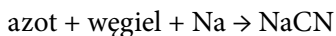
Działanie kwasem siarkowym (VI)

Obecność węgla w związku organicznym można stwierdzić przez działanie na badaną substancję stężonym kwasem siarkowym (VI), powodującym jej zwęglanie.

WYKONANIE: W próbówce umieścić ok. 0,1 g badanej substancji i wlać ok. 1 cm³ stężonego kwasu siarkowego (VI). Jeżeli badana substancja jest związkiem organicznym, to po kilku minutach następuje jej zwęglanie.

Wykrywanie heteroatomów: azotu, siarki oraz fluorowców

Występowanie takich pierwiastków jak azot, siarka, fluorowce w związku organicznym można stwierdzić dopiero po przekształceniu ich w połączenia jonowe, dobrze rozpuszczalne w wodzie. W tym celu stapia się je z metalicznym sodem, co powoduje rozkład związku, a pierwiastki, z których jest zbudowany, przekształcają się w aniony.



Azot, siarka i fluorowce znajdują się w roztworze w postaci anionów: cyjankowego CN⁻, siarczkowego S²⁻, chlorkowego Cl⁻, bromkowego Br⁻, jodkowego I⁻. Poszczególne aniony wykrywa się metodami stosowanymi w analizie jakościowej nieorganicznej.

Stapianie z metalicznym sodem

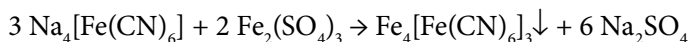
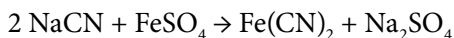
Należy je prowadzić koniecznie w okularach ochronnych, pod dygestorium z opuszczoną szybą, zachowując szczególną ostrożność. Sodę nie wolno dotykać palcami. Gwałtownie reaguje on z wodą z wydzieleniem wodoru zapalającego się w powietrzu.

WYKONANIE: W małej suchej próbówce (ok. 60 × 5 mm) umieszcza się mały kawałek metalicznego sodu (wielkości ziarnka groszku) oraz niewielką ilość analizowanej próbki. Należy zwrócić uwagę, czy sól reaguje na zimno z badanym związkiem, co może być dowodem na obecność czynnych atomów wodoru (połączonych z heteroatomem). Całość ogrzewa się najpierw delikatnie, nie dopuszczając do wyrzucenia zawartości próbki na zewnątrz oraz unikając zapalenia się par u jej wylotu. Jeżeli substancja jest bardzo lotna i podczas ogrzewania odparowuje zbyt szybko, można do próbki z próbką i sodem dodać na zimno kilka kryształków sacharozy. Następnie fiolkę rozgrzewa się „do czerwoności” i umieszcza się ją w parownicze zawierającej ok. 10 cm³ wody destylowanej. Jeżeli próbówka nie pęknie, można rozbić ją za pomocą

szklanej bagietki. Zawartość parownicy wymieszać. Parowniczkę z roztworem ogrzewa się do wrzenia i sący przez karbowany sączek. Przesącz, który powinien być bezbarwny i klarowny, służy do wykrywania azotu, siarki i fluorowców.

Wykrywanie azotu (CN⁻) metodą Lassaigne'a

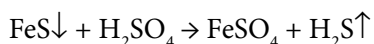
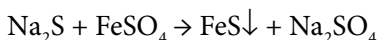
WYKONANIE: Do próbówki zawierającej ok. 1 cm³ przesączu, otrzymanego po stapieniu analizowanej substancji z sodem, dodaje się kilka kryształków FeSO₄ (lub FeSO₄ · 7H₂O), ogrzewa do wrzenia, chłodzi i zakwasza 1 M kwasem siarkowym (VI). Obecność cyjanków w przesączu zabarwia roztwór na zielononiebiesko, z którego po chwili wytrąca się ciemnoniebieski osad. Przy niskiej zawartości cyjanków (spowodowanej zbytnim rozcieńczeniem przesączu) może pojawić się tylko niebieskie zabarwienie roztworu lub nikły osad powstający po dłuższym czasie. Niekiedy powstawanie osadu ułatwia dodatek jonów żelaza (III).



Wytrącenie się niebieskiego osadu Fe₄[Fe(CN)₆]₃ (błękit pruski) lub pojawienie się niebieskiego zabarwienia roztworu świadczą o obecności azotu w cząsteczce analizowanej substancji. Uwaga: Metoda ta jest niepewna dla związków lotnych, amin i ich pochodnych, związków nitrowych, azowych i pochodnych pirolu.

Wykrywanie siarki w postaci siarczków

Jeśli po dodaniu FeSO₄ do roztworu po stapieniu z sodem wytrąca się czarny osad siarczku żelaza (II), oznacza to, że analizowana próbka zawiera siarkę. Osad FeS rozpuszcza się po dodaniu rozcieńczonego H₂SO₄ i wydziela siarkowodor (nieprzyjemny zapach).



Wykrywanie fluorowca (badana próbka nie zawiera N i S)

WYKONANIE: Do 1 cm³ przesączu dodać kwas azotowy (V) w celu zakwaszenia próbki, a następnie kilka kropel azotanu (V) srebra. Wytrącenie się białego osadu (AgCl) świadczy o obecności chlorków, jasnożółty osad wskazuje na obecność bromków (AgBr), natomiast żółty osad – jodków (AgI). Rozróżnienie osadów halogenków srebra na podstawie barwy jest niejednoznaczne i konieczne jest zbadanie ich rozpuszczalności w 10-procentowym amoniaku, AgCl rozpuszcza się całkowicie, a AgBr częściowo. Jodki identyfikuje się w odrębny sposób, podany niżej.

Wykrywanie fluorowca (badana próbka zawiera N i S)

WYKONANIE: Około 1 cm³ przesącza zakwasić roztworem HNO₃, a następnie roztwór ogrzewać w probówce na łaźni wodnej ok. 10 min. Do tak przygotowanej próbki należy dodać kilka krople azotanu (V) srebra i prowadzić obserwację jak powyżej.

Wykrywanie jodu, bromu

WYKONANIE: Do 2 cm³ przesącza po stopieniu z sodem dodaje się 2 mol/dm³ H₂SO₄ do wyraźnie kwaśnego pH, a następnie ok. 1 cm³ chloroformu. Do tak przygotowanego roztworu dodaje się 1–3 krople 10-procentowego wodnego roztworu NaNO₂. Pojawienie się różowofioletowego zabarwienia warstwy chloroformowej świadczy o obecności jodu w badanej próbce. Jony chlorkowe i bromkowe dają reakcję negatywną – zarówno warstwa wodna, jak i chloroformowa pozostają bezbarwne.

Analiza elementarna

Jest to technika instrumentalna stosowana do ustalania składu pierwiastkowego związków chemicznych i ich mieszanin. W ramach analizy elementarnej ustala się rodzaj i ilość (w % mas) pierwiastków chemicznych wchodzących w skład badanej substancji. Określa się zawartość podstawowych pierwiastków tworzących substancję organiczną, czyli węgla (C), wodoru (H), tlenu (O) oraz azotu (N) i siarki (S).

Najpopularniejsza technika analizy wspomnianych pierwiastków opiera się na spalaniu próbki. Można ją wykonać w specjalnym urządzeniu nazywanym analizatorem pierwiastków. Podczas spalania próbka wydziela jednorodne gazy składające się ze związków pierwiastków C, H, N i S. Produkty spalania (np. CO₂, H₂O, NO₂ itp.) są mierzone np. techniką chromatografii gazowej, która pozwala określić proporcje pierwiastków w pierwotnej próbce. Końcowe ilości każdego pierwiastka są zazwyczaj podawane jako wartość procentowa pierwotnej masy próbki, dlatego też kluczowe znaczenie ma dokładne zważenie próbki.

Do wyznaczania wzoru empirycznego substancja musi być chemicznie czysta – w trakcie zabiegu rozdzielania nie może zmienić składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych.

Obliczenie wzoru empirycznego i sumarycznego (znając masę cząsteczkową).

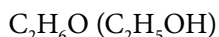
$$\text{np. } C : H : N : O = \%C/M_C : \%H/M_H : \%N/M_N : \%O/M_O$$

$$M_C = 12,01; M_H = 1,008; M_O = 16,00$$

$$\% C : \% H : \% O = 52,17 : 13,04 : 34,78$$

$$C : H : O = 4,348 : 13,04 : 2,174 / : 2,174$$

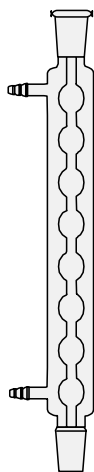
$$C : H : O = 2 : 6 : 1$$



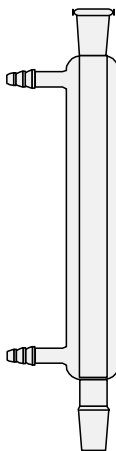
Szkło i sprzęt laboratoryjny

Reakcje chemiczne prowadzi się najczęściej w szklanych naczyniach wykonanych z wysokiej jakości szkła borokrzemianowego, odpornego na działanie większości substancji chemicznych. W temperaturze pokojowej jest ono także odporne na działanie zasad, ale w wyższych temperaturach i po dłuższym czasie może ulegać trawieniu. Niektóre reakcje prowadzi się w naczyniach kwarcowych lub z tworzyw sztucznych, takich jak polietylen, polipropylen czy teflon. Czasami korzysta się z naczyń porcelanowych (lejki, tygle, moździerze).

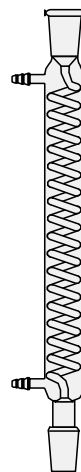
Większość obecnie produkowanego szkła laboratoryjnego zaopatrzona jest w znormalizowane szlify szklane, tzn. jeden z łączonych elementów ma zeszlifowaną i zmatowioną powierzchnię zewnętrzną (tzw. szlif zewnętrzny), a drugi wewnętrzną (tzw. szlif wewnętrzny). Pozwala to szybko składać wiele typowych zestawów z kilku podstawowych elementów.



chłodnica zwrotna (kulkowa)

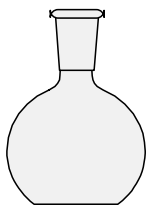


chłodnica zwrotna (Liebiga)

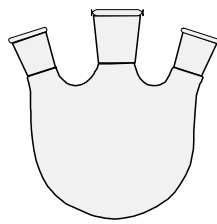
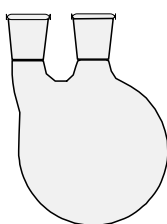
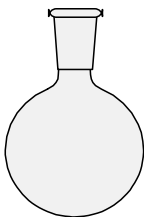


chłodnica zwrotna (spiralna)

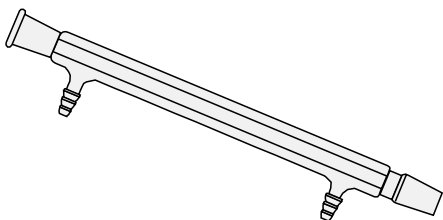
RYSUNEK 1.1. Podstawowy sprzęt laboratoryjny używany w laboratorium chemii organicznej



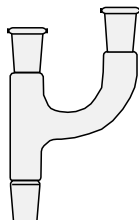
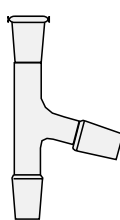
kolba płaskodenna



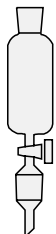
kolby okrągłodenne



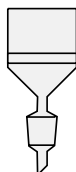
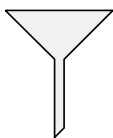
chłodnica destylacyjna



nasadka destylacyjna



rozdzielacz/wkrapłacz



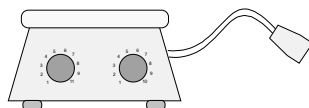
lejek



moździerz

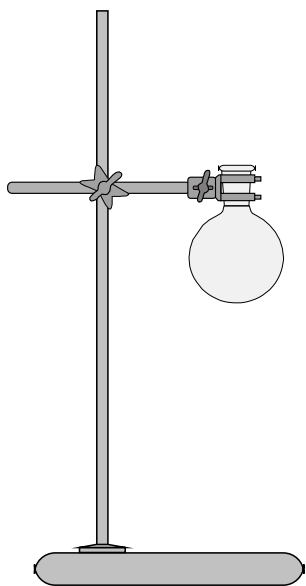


podnośnik laboratoryjny



płyta grzewcza

RYSUNEK 1.1. Podstawowy sprzęt laboratoryjny używany w laboratorium chemii organicznej (cd.)



statyw



kolumna chromatograficzna

RYSUNEK 1.1. Podstawowy sprzęt laboratoryjny używany w laboratorium chemii organicznej (cd.)

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Rozdział 2. Identyfikacja podstawowych grup związków organicznych,

cz. I: Węglowodory, alkohole i fenole

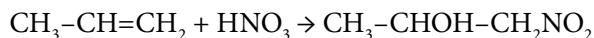
Wprowadzenie

Działanie kwasu azotowego (V) na węglowodory

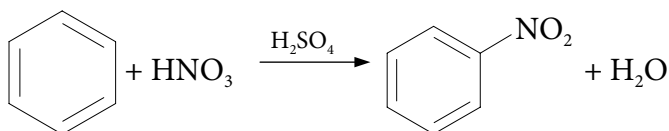
W temperaturze pokojowej węglowodory nasycone z HNO_3 nie reagują. Po ogrzaniu ulegają reakcji nitrowania z jednoczesną degradacją cząsteczki, np.



Węglowodory nienasycone tworzą na gorąco hydroksynitrozwiązki, np.

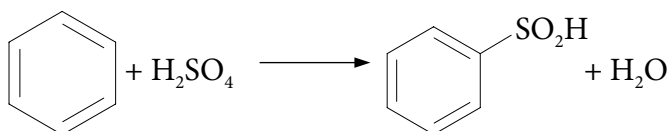


Węglowodory aromatyczne tworzą z HNO_3 nitropochodne, np.

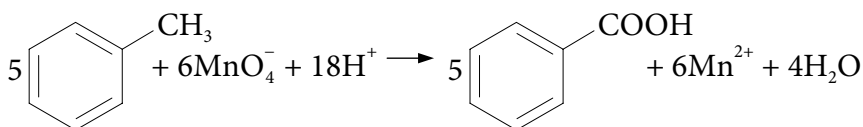


Działanie kwasu siarkowego (VI) na węglowodory

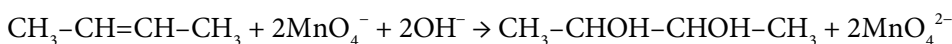
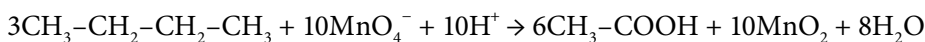
Węglowodory nasycone nie reagują z H_2SO_4 . Węglowodory nienasycone w reakcji z H_2SO_4 wydzielają gazowy SO_2 , czerwienieją, powstają przy tym bardzo różne produkty. Węglowodory aromatyczne tworzą pochodne sulfonowe.



Utlenianie węglowodorów manganianem (VII) potasu



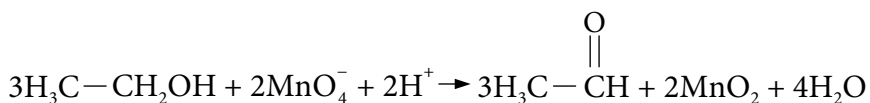
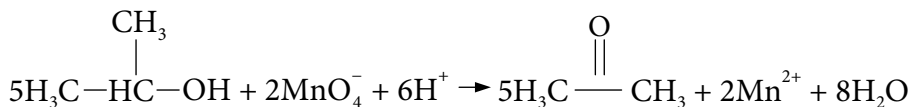
Węglowodory nasycone nie reagują na zimno z KMnO_4 , a na gorąco reagują bardzo wolno. Węglowodory nienasycone reagują już na zimno i w środowisku kwaśnym ulegają degradacji, utleniając się do kwasu karboksylowego, a w środowisku alkalicznym do diolu.

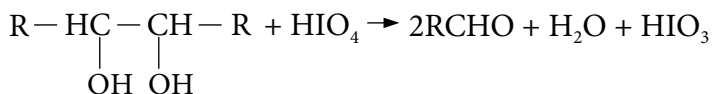


Pochodne benzenu z alifatycznym łańcuchem bocznym reagują z manganianem (VII) potasu, tworząc kwasy karboksylowe.

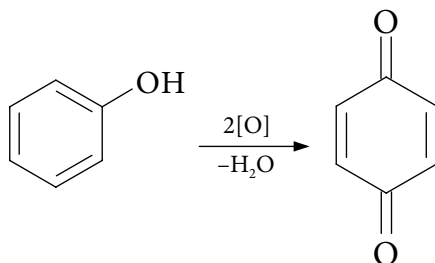
Reakcje utlenienia alkoholi

Utleniając alkohole jednowodorotlenowe I rzędu słabymi i średnimi utleniaczami, otrzymuje się aldehydy. Jeżeli używa się silnego utleniacza, uzyskuje się kwas o tej samej liczbie atomów węgla co alkohol. Alkohole II-rzędowe tworzą ketony, III-rzędowe zaś się nie utleniają, ale w bardzo drastycznych warunkach następuje rozerwanie wiązania przy grupie wodorotlenowej i powstają dwie cząsteczki kwasu o mniejszej liczbie atomów węgla niż w alkoholu wyjściowym. Grupy hydroksylowe w alkoholach wielowodorotlenowych mogą utleniać się niezależnie od siebie. Utleniając delikatnie glikol etylenowy, otrzymuje się mieszaninę zawierającą kwasy szczawiowy, glioksalowy, glikozyłowy oraz gliksal i aldehyd glikolowy. W procesie utleniania glikoli silnymi utleniaczami (HIO_4) dochodzi do rozerwania wiązań między atomami węgla, przy których występują grupy --OH . W wyniku utleniania hydroksykwasów rozcieńczonym KMnO_4 , jeżeli grupa wodorotlenowa jest II-rzędowa, łańcuch hydroksykwasu ulega rozerwaniu, zachodzi dekarboksylacja i powstaje aldehyd.

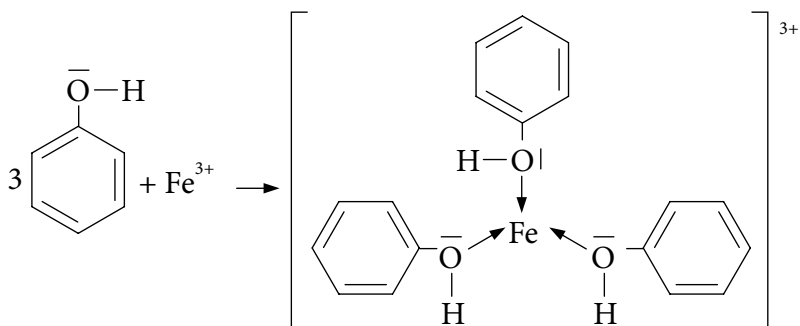




Fenole bardzo łatwo ulegają utlenieniu, nawet tlenem z powietrza. Początkowo powstaje rodnik fenoksyłowy $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, który przekształca się w różne bardziej złożone produkty utlenienia. Utleniając fenol mocnymi utleniaczami, utlenia się też węgiel w położeniu para i tworzy się *p*-benzochinon:

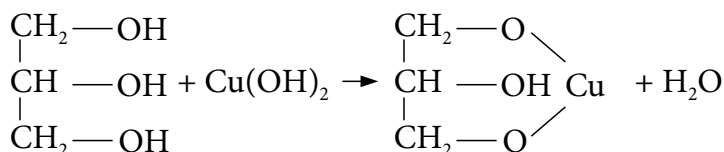


Fenole z chlorkiem żelaza tworzą barwne kompleksy, które służą identyfikacji fenoli:



Kwasowość alkoholi

Alkohole jednowodorotlenowe wykazują bardzo słabe właściwości kwasowe (reagują z metalicznym sodem). Wraz ze wzrostem ilości grup wodorotlenowych w łańcuchu rosną właściwości kwasowe alkoholi. Alkohole dwu- i trójwodorotlenowe reagują z $\text{Cu}(\text{OH})_2$.



Cel i zakres ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest przeprowadzenie wielu prostych reakcji wykonywanych w skali probówkowej, dotyczących wykrywania podstawowych grup funkcyjnych obecnych w związkach organicznych.

Metodyka badań

Przebieg realizacji eksperymentu

1. Węglowodory

ODCZYNNIKI: stężony kwas azotowy (V), stężony kwas siarkowy (VI), manganian (VII) potasu, 5 mol/dm³ H₂SO₄, 5 mol/dm³ NaOH.

SPRZĘT: probówki, łaźnia wodna.

Wykonanie ćwiczenia zgodnie z tabelą 2.1

Działanie kwasu azotowego (V): Umieścić w probówce 10 kropli próbki, dodać bardzo ostrożnie 5 kropli stężonego kwasu azotowego (V) i wstrząsnąć. Obserwować, czy węglowodór rozpuszcza się, czy żółknie, czy też wytrąca się osad. Jeżeli reakcja nie zachodzi na zimno, ostrożnie ogrzać na łaźni wodnej.

Działanie kwasu siarkowego (VI): Próbę wykonać analogicznie jak poprzednią, używając zamiast HNO₃ stężonego kwasu siarkowego (VI). Obserwować rozpuszczanie się warstwy organicznej lub zmianę jej zabarwienia.

Działanie KMnO₄: Umieścić w probówce 10 kropli próby, dodać 3 krople 5 mol/dm³ H₂SO₄ i 1 kroplę 2 mol/dm³ KMnO₄. Jeżeli nie widać reakcji, zawartość probówki ogrzać ostrożnie w łaźni wodnej. Powtórzyć próbę, dodając zamiast 5 mol/dm³ H₂SO₄ 1 kroplę 2 mol/dm³ NaOH. Zanotować barwę produktów redukcji KMnO₄.

TABELA 2.1. Węglowodory

Doświadczenie	Substancja		
	heksan	pent-1-en	toluen
Działanie stężonego HNO ₃	(z) warstwy bezbarwne (g) bezbarwne	+ dolna warstwa mętno-żółta	–
Działanie stężonego H ₂ SO ₄	(z) bezbarwne, mętna górną warstwę (g) bezbarwne, dolna warstwa lekko żółta	+ czerwona barwa	(z) żółta dolna warstwa, górna mętna (g) mocno żółta dolna warstwa

Doświadczenie		Substancja		
		heksan	pent-1-en	toluen
Utlenianie KMnO_4	w środowisku kwaśnym H_2SO_4 2M	(z) warstwa dolna fioletowa (g) nie odbarwia się	(z) +	(z) warstwa dolna fioletowa (g) odbarwia się (traci intensywność)
	w środowisku zasadowym NaOH 2M	(z) warstwa dolna fioletowa przechodząca w zieleń	(z) +	(z) warstwa dolna fioletowa przechodząca w zieleń

Legenda: (g) – na gorąco, (z) – na zimno, (+) – zachodzi, (–) – nie zachodzi.

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

2. Alkohole i fenole

ODCZYNNIKI: 5-procentowy CuSO_4 , 20-procentowy NaOH , KMnO_4 , 2 mol/dm³ H_2SO_4 , 2 mol/dm³ NaOH , 0,1 mol/dm³ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 1-procentowy FeCl_3 .

SPRZĘT: probówki, łaźnia wodna.

Wykonanie ćwiczenia zgodnie z tabelą 2.2

Rozpuszczalność: Umieścić w probówce 2–3 cm³ wody destylowanej, dodać kilka kropli lub – jeżeli jest to stała substancja – szczyptę badanej próby, wstrząsnąć. Obserwować rozpuszczalność próbki. W przypadku jej braku do tej samej próbki w wodzie dodać kilka kropli 4 mol/dm³ NaOH aż do rozpuszczenia próbki.

Odczyn: W badanej substancji lub roztworze wodnym zanurzyć papierek uniwersalny i porównując jego barwy ze skalą, określić wartość pH.

Reakcja z $\text{Cu}(\text{OH})_2$: Umieścić w probówce ok. 1 cm³ 5-procentowego CuSO_4 , a następnie dodać 10 kropli 20-procentowego NaOH aż do wytrącenia osadu. Do tak otrzymanego wodorotlenku miedzi (II) dodać kilka kropli otrzymanej próbki lub jej szczyptę, jeżeli próba jest ciałem stałym. Obserwować zmianę zabarwienia roztworu na ciemnogatowy.

Utlenianie:

- przy użyciu KMnO_4 : w dwóch probówkach umieścić po kilka kropli badanej próbki lub szczyptę, jeżeli próba jest ciałem stałym. Jedną z próbek zalkalizować, dodając 2 krople 2 mol/dm³ NaOH , a do drugiej dodać 2 krople 2 mol/dm³ H_2SO_4 . Następnie do każdej probówki dodać po 2 krople roztworu KMnO_4 , wstrząsnąć i odczekać 10 min. Jeżeli reakcja na zimno nie zachodzi (brak efektów wizualnych), zawartość probówki ogrzać przez 1 min na łaźni wodnej. Obserwować, czy zachodzi reakcja utlenienia (odbarwienie KMnO_4) i jakie produkty powstają (zielony osad – MnO_4^{2-} , brunatny osad – MnO_2 , bezbarwny – Mn^{2+});
- przy użyciu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: umieścić w probówce kilka kropli cieklej lub szczyptę stałej próby. Dodać 8–10 kropli 2 mol/dm³ H_2SO_4 i kilka kropli 0,1 mol/dm³ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Odczekać 10 min. Obserwować zmianę barwy z pomarańczowej na zieloną.

TABELA 2.2. Alkohole

Doświadczenie		Substancja			
		metanol	glikol etylenowy	gliceryna	tert-butanol
Rozpuszczalność w H ₂ O		+	+	+	+
w NaOH 4M		+	+	+	+
Odczyn pH		7	5	5,5	5
Reakcja z Cu(OH)₂		(z) – niebieski	(z) + granatowy	(z) + granatowy	(z) – niebieski
Utlenianie KMnO₄	w środowisku kwaśnym H₂SO₄ 2M	(z) stopniowe odbarwianie do bezbarwnego	(z) brak zmian (g) odbarwia do bezbarwnego	(z) nie odbarwia się, zostaje fioletowe zabarwienie (g) odbarwia na bezbarwny	(z) nie odbarwia się, zostaje fioletowe zabarwienie (g) stopniowe odbarwianie
	w środowisku zasadowym NaOH 2M	(z) zmiana barwy na brunatną (g) brunatny	(z) zmiana barwy na brunatną (g) zmiana barwy na żółtą	(z) zmiana barwy na żółto-brunatną	(z) nie odbarwia się, zostaje fioletowe zabarwienie (g) zmiana barwy na zieloną
K₂Cr₂O₇ 0,1M		(z) – (g) zielony	(z) żółty (g) zielono-niebieski	(z) – (g) zielony	(z) –

Legenda: (g) – na gorąco, (z) – na zimno, (+) – zachodzi, (–) – nie zachodzi.

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Sprawozdanie powinno zawierać:

1. Imię i nazwisko, grupę, nazwę kierunku studiów.
2. Tytuł ćwiczenia.
3. Cel ćwiczenia.
4. Opis doświadczenia: obserwacje, zapis reakcji, obliczenia.
5. Wnioski.

Zagadnienia obowiązujące do zaliczenia ćwiczeń:

1. Nazewnictwo związków organicznych.
2. Podstawowe reakcje chemiczne: alkanów, alkenów, alkinów, alkoholi, fenoli.
3. Zadania rachunkowe.

4. Reakcje utleniania alkoholi, rzędowność alkoholi.
5. Przebieg doświadczenia.

Literatura

1. Mastalerz P., *Chemia organiczna*, Wydawnictwo Chemiczne, Wrocław 2000.
2. Kołodziejczyk A., Dzierzbicka K., *Podstawy chemii organicznej*, t. 1, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2021.

Rozdział 3. Identyfikacja podstawowych grup związków organicznych,

cz. II: Aminy, aminokwasy, aldehydy, ketony i wielohydoksypochodne oraz kwasy karboksylowe i ich pochodne

Cel i zakres ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest przeprowadzenie prostych reakcji, wykonywanych w skali próbkowej, dotyczących wykrywania podstawowych grup funkcyjnych obecnych w związkach organicznych.

Metodyka badań

Przebieg realizacji eksperymentu

1. Aminy i aminokwasy

ODCZYNNIKI: 0,1 mol/dm³ AgNO₃, 10-procentowy BaCl₂, 1 mol/dm³ NaOH, 5-procentowy CuSO₄, 0,1 mol/dm³ K₂Cr₂O₇, 2 mol/dm³ H₂SO₄, 5 mol/dm³ NaOH, roztwór I₂ w KI, 6 mol/dm³ HCl, 0,1 mol/dm³ FeCl₃.

SPRZĘT: probówki, łaźnia wodna.

Wykonanie ćwiczenia zgodnie z tabelą 3.1

Rozpuszczalność: Umieścić w próbówce kilka kropli ciekłej lub szczyptę stałej próbki, dodać 5 cm³ wody i silnie wstrząsnąć. Jeżeli próbka nie rozpuszcza się, dodać 3–4 krople 6 mol/dm³ HCl i wstrząsnąć.

Odczyn: W próbówce z próbką rozpuszczoną w wodzie zanurzyć papierek uniwersalny i określić pH roztworu. Do próbki dodać 2 krople 0,1 mol/dm³ FeCl₃. Obserwować, czy powstaje osad.

Kompleksowanie:

- umieścić w probówce 2 krople roztworu $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ AgNO}_3$ i 2 krople 10-procentowego BaCl_2 , powstaje osad chlorku srebra. Podzielić na niego otrzymaną próbką. Obserwować rozpuszczenie się osadu;
- umieścić w probówce $2 \text{ cm}^3 1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ i dodać jedną kroplę 5-procentowego siarczanu (VI) miedzi (II). Następnie do tak przygotowanego wodorotlenku miedzi (II) dodać kilka kropli próbki i jeszcze dodatkowo $0,5 \text{ cm}^3$ roztworu siarczanu (VI) miedzi (II).

Utlennianie:

- przy użyciu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: umieścić w probówce 2–3 krople $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oraz ok. 10 kropli $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, a następnie dodać kilka kropli cieczy lub szczyptę ciała stałego badanej próbki. Probówkę wstrząsnąć. Jeżeli reakcja nie zachodzi na zimno, ogrzać ostrożnie w łaźni wodnej. Obserwować powstawanie zielonej barwy (redukcja Cr^{6+} do Cr^{3+});
- przy użyciu I_2 : umieścić w probówce kilka kropli ciekłej lub szczyptę stałej próbki, a następnie dodać 2–3 krople $5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ i 1–2 krople roztworu I_2 w KI . Obserwować odbarwienie się roztworu.

TABELA 3.1. Aminy i aminokwasy

Doświadczenie		Substancja badana		
		etyloamina	anilina	glicyna
Rozpuszczalność				
w H_2O		+	–	+
w HCl 6 M		+	+	+
pH		12	9,5	9,0
FeCl_3 0,1 M		osad z FeCl_3	–	–
Kompleksowanie	AgNO_3 0,1 M	+	(z) –	(z) –
	BaCl_2 10%		(g) –	(g) –
	NaOH 1 M	+	(z) –	(z) +
	5-procentowy CuSO_4	granatowy roztwór	dwie warstwy – osad się nie rozpuszcza (g) –	niebieski roztwór – osad się rozpuszcza
Utlennianie $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		(z) –	(z) + zielono-niebieski, bardzo ciemny osad	(z) – nie zachodzi – żółty roztwór (g) –

Doświadczenie	Substancja badana		
	etyloamina	anilina	glicyna
Utlenianie J ₂	(z) +	(z) – (g) –	(z) + odbarwia się

Legenda: (g) – na gorąco, (z) – na zimno, (+) – zachodzi, (–) – nie zachodzi.

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

2. Aldehydy, ketony i wielohydrosypochodne

ODCZYNNIKI: płyn Fehlinga I (roztwór siarczanu miedzi (II)), płyn Fehlinga II (mieszanina winianu sodowo-potasowego i wodorotlenku sodu), 1 mol/dm³ H₂SO₄, 0,1 mol/dm³ K₂Cr₂O₇, roztwór I₂ w KI, 2 mol/dm³ H₂SO₄.

SPRZĘT: próbówki, łaźnia wodna.

Wykonanie ćwiczenia zgodnie z tabelą 3.2

Rozpuszczalność w wodzie: Umieścić w próbówce kilka kropli lub szczyptę stałej próbki, dodać 5 cm³ wody destylowanej i silnie wstrząsnąć.

Reakcja z Ca(OH)₂: Umieścić w próbówce 1–2 cm³ mleka wapiennego, a następnie dodać kilka kropli roztworu próbki w wodzie. Obserwować zanikanie zmętnienia.

Reakcja z roztworem Fehlinga: Do niewielkiej ilości roztworu badanej próbki dodać po 1 cm³ I i II płynu Fehlinga, w razie potrzeby ogrzać w zlewce z gorącą wodą. Obserwować wypadanie ceglastoczerwonego osadu.

Utlenianie:

- przy użyciu K₂Cr₂O₇: do kilku kropli lub szczypty próbki dodać 2 cm³ 1 mol/dm³ kwasu siarkowego (VI) i 2–3 krople 0,1 mol/dm³ K₂Cr₂O₇, wstrząsnąć i w razie potrzeby ogrzać. Obserwować zmianę zabarwienia z żółtej na zieloną;
- przy użyciu I₂: umieścić w próbówce kilka kropli cieklej lub szczyptę stałej próby, dodać 5 cm³ wody destylowanej i 1 cm³ roztworu jodu w jodku potasu. Obserwować zmianę zabarwienia. W przypadku braku zabarwienia dodać 5–6 kropli 2 mol/dm³ H₂SO₄ i ogrzewać przez 10 min w zlewce z gorącą wodą.

TABELA 3.2. Aldehydy, ketony i ich wielohydrosypochodne

Doświadczenie	Substancja badana				
	aldehyd mrówkowy	aceton	glukoza	sacharoza	skrobia
Rozpuszczalność w H ₂ O	+	+	+	+	pęcznieje
Reakcja z Ca(OH) ₂	+ powolne zanikanie osadu	–	+ w nadmiarze glukozy	–	–

Doświadczenie	Substancja badana				
	aldehyd mrówkowy	aceton	glukoza	sacharoza	skrobia
Reakcja z roztworem Fehlinga (Fehling I + Fehling II)	(z) + granat (g) –	(z) + granat (g) –	(z) + granat (g) + ceglastoczerwony	(z) + granat (g) –	(z) + granat (g) –
Utlanie K₂Cr₂O₇	(z) + żółty zmienia się na zielony	(z) – (g) –	(z) – żółty – nie zachodzi (g) + zielony	(z) – żółty – nie zachodzi (g) + zielono- brunatny	(z) – żółty – nie zachodzi (g) – żółty – nie zachodzi
Utlanie J₂	(z) – (g) –	(z) + żółty odbarwia się po dodaniu kwasu	(z) – (g) –	(z) – (g) –	(z) + brunatno- fioletowy

Legenda: (g) – na gorąco, (z) – na zimno, (+) – zachodzi, (–) – nie zachodzi.

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

3. Kwasy karboksylowe i ich pochodne

ODCZYNNIKI: 2 mol/dm³ NaOH, 5-procentowy CaCl₂, 5-procentowy NaHCO₃, FeCl₃, [Fe(CN)₆]^{3–}, fenoloftaleina.

SPRZĘT: probówki, łaźnia wodna.

Wykonanie ćwiczenia zgodnie z tabelą 3.3

Rozpuszczalność w wodzie: Umieścić w probówce kilka kropli lub szczyptę badanej próbki, dodać 5 cm³ wody destylowanej i całość silnie wstrząsnąć. Jeżeli próbka nie rozpuszcza się na zimno, ostrożnie ogrzać w zlewce z gorącą wodą.

Odczyn: W probówce z próbką rozpuszczoną w wodzie zanurzyć papierek uniwersalny i określić pH roztworu.

Rozpuszczalność w NaOH: Do probówki z badaną substancją dodać 4–5 kropli 2 mol/dm³ NaOH i silnie wstrząsnąć.

Reakcja z CaCl₂: Do badanej rozpuszczonej w wodzie substancji dodać 3–4 krople 5-procentowego roztworu CaCl₂. Obserwować wypadanie osadu.

Reakcja z NaHCO₃: Do kilku kropli lub szczypty badanej próbki dodać 2 cm³ 5-procentowego roztworu NaHCO₃. Obserwować wydzielanie się CO₂.

Redukcja FeCl_3 : Do badanej próbki dodać 2 krople roztworu chlorku żelaza (III). Chwilę ogrzewać, a następnie dodać 2–3 krople roztworu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Powstanie niebieskiego zabarwienia świadczy o redukcji Fe^{3+} do Fe^{2+} .

Hydroliza: Umieścić w probówce kilka kropli lub szczyptę badanej próbki. Dodać 3–5 kropli 2 mol/dm³ NaOH i kroplę fenoloftaleiny. Całość ogrzać ostrożnie przez kilka minut. Obserwować odbarwienie się fenoloftaleiny.

Utlanianie za pomocą H_2O_2 : W probówce umieścić badaną substancję w ilości jak poprzednio, dodać 1–2 krople wody utlenionej i kilka kropli FeCl_3 . Całość ogrzać do wrzenia. Obserwować pojawienie się fioletowego zabarwienia.

TABELA 3.3. Kwasy karboksylowe i ich pochodne

	Badana substancja					
	bezwodnik kwasu ftalowego	kwas octowy	kwas stearynowy	kwas benzoesowy	octan etylu	mocznik
Rozpuszczalność w wodzie	(z) – (g) –	(z) +	(z) – (g) –	(z) – (g) –	(z) – (g) –	(z) +
pH	4,2	3,0		3,2	5,5	5,0
Rozpuszczalność w NaOH	(z) –	(z) +	(z) – (g) +	(z) +	(z) – (g) –	(z) +
Reakcja z CaCl_2	+	–	+	+	–	–
Reakcja z NaHCO_3	+	+	+	+	–	–
Redukcja z FeCl_3	+	+	+	+	+	+
	zielono-niebieski	zielono-niebieski	zielono-niebieski	zielony	zielono-niebieski	niebieski
Hydroliza	+	+	–	+	+	+
Reakcja z $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeCl}_3$	(z) + brunatno-fioletowy (g) ciemniejsza barwa	(g) –	(g) –	(z) + brunatno-fioletowy (g) ciemniejsza barwa i pienienie	(g) częściowe odbarwienie	(g) –

Legenda: (g) – na gorąco, (z) – na zimno, (+) – zachodzi, (–) – nie zachodzi.

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Sprawozdanie powinno zawierać:

1. Imię i nazwisko, grupę, nazwę kierunku studiów.
2. Tytuł ćwiczenia.
3. Cel ćwiczenia.

4. Opis doświadczenia: obserwacje, zapis reakcji, obliczenia.
5. Wnioski.

Zagadnienia obowiązujące do zaliczenia ćwiczeń:

1. Nazewnictwo związków organicznych: aldehydów, ketonów, kwasów karboksylowych i ich pochodnych, amin.
2. Podstawowe reakcje chemiczne: aldehydów, ketonów, kwasów karboksylowych i ich pochodnych, amin.
3. Właściwości: aldehydów, ketonów kwasów karboksylowych i ich pochodnych, amin.
4. Zadania rachunkowe.
5. Przebieg doświadczenia.

Literatura

1. Mastalerz P., *Chemia organiczna*, Wydawnictwo Chemiczne, Wrocław 2000.
2. Kołodziejczyk A., Dzierzbicka K., *Podstawy chemii organicznej*, t. 2, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2021.

Rozdział 4. Identyfikacja związków organicznych, cz. III: Wybrane reakcje charakterystyczne

Cel i zakres ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest identyfikacja podstawowych grup związków organicznych oraz oznaczanie rzędowości alkoholi.

Metodyka badań

Przebieg realizacji eksperymentu

Odróżnianie kwasów, aldehydów i ketonów

ODCZYNNIKI: alkohol etylowy bezwodny, odczynnik Schiffa (mieszanina fuksyny nasyczonej tlenkiem siarki (IV)), azotan (V) srebra, wodorowęglan sodu, węglan sodu, rozcieńczony roztwór amoniaku, roztwór 2,4-dinitrofenylohydrazyny w rozcieńczonym etanolu z dodatkiem kwasu siarkowego (VI), kwas siarkowy (VI) stężony, wodorotlenek sodu.

APARATURA I SPRZĘT: probówki, parownica porcelanowa, łaźnia wodna.

Przebieg eksperymentu

W sześciu probówkach znajdują się związki z grupy kwasów karboksylowych, aldehydów i ketonów oraz związki niezawierające grupy karbonylowej (tzn. żadne z powyższych). W pierwszym etapie należy określić, które próbki zawierają kwasy. Pobrać niewielką ilość badanej próbki (ok. 1 cm^3) i przelać do czystej probówki. Jeżeli badana substancja jest w stanie stałym, to dodać szczyptę substancji do probówki, dolać 3 cm^3 wody destylowanej i rozpuścić przez wstrząsanie. Następnie dodać ok. 1 cm^3 nasyconego roztworu wodorowęglanu sodu. Jeżeli zaobserwujemy pienienie się i wydzielanie pęcherzyków tlenu węgla (IV), będzie to świadczyło o obecności kwasu w badanej próbce, którą należy również potwierdzić poprzez jego estryfikację. Niewielką ilość kwasu wlać do probówki, dodać 1 cm^3 alkoholu etylowego bezwodnego i kilka kropli stężonego kwasu siarkowego (VI). Całość ogrzewać w łaźni wodnej przez ok. 3 min.

Następnie roztwór ochłodzić i wylać ostrożnie do parownicy zawierającej bezwodny węglan sodu. Wydzielanie przyjemnego zapachu świadczy o zachodzącej reakcji estryfikacji, co potwierdza obecność kwasu w badanej próbce.

Pozostałe niezidentyfikowane próby bada się na obecność grupy karbonylowej (aldehydy i ketony). Należy dodać 0,05–0,1 g badanej substancji do 3 cm³ przygotowanego odczynnika (z 2,4-dinitrofenylohydrazyny) i wytrząsać. Pojawienie się krystalicznego osadu świadczy o obecności związków karbonylowych (osad czasem wytrąca się dopiero po 5 min).

Potwierdzone próby na obecność aldehydów lub ketonów poddaje się reakcjom na odróżnienie tych związków.

Reakcja z odczynnikiem Schiffa

Do czystej probówki wkropić 2–3 krople badanej próby (lub 0,05 g) i 2 cm³ odczynnika Schiffa. Całość wytrząsać. Pojawienie się różowego zabarwienia świadczy o obecności aldehydu.

Reakcja z odczynnikiem Tollensa

Do czystej probówki nalać 2 cm³ odczynnika Tollensa i następnie 2–3 krople badanej próby (lub 0,05 g). W obecności aldehydów na wewnętrznej ściance probówki powstaje lustro srebrne na skutek redukcji jonów srebra. Probówkę ewentualnie wstawić do zlewki z gorącą wodą, jeżeli reakcja nie zachodzi. Odczynnik Tollensa należy przygotować bezpośrednio przed próbą (ma właściwości wybuchowe). Rozpuszcza się 3 g azotanu (V) srebra w 30 cm³ wody (roztwór A) i 3 g wodorotlenku sodu w 30 cm³ wody (roztwór B). Przed przystąpieniem do wykonania próby Tollensa miesza się równe objętości roztworów A i B (np. po 3 cm³) i dodaje po kropli rozcieńczonego roztworu amoniaku do rozpuszczenia tlenku srebra. Tak przygotowany roztwór gotowy jest do wykonania próby Tollensa.

Pozostałe próby, w których nie zidentyfikowano kwasów, aldehydów i ketonów, należy traktować jako niezidentyfikowane i nie poddajemy ich dalszym badaniom.

Oznaczanie rzędowości alkoholi na drodze utleniania do związków karbonylowych

ODCZYNNIKI: kwas siarkowy (VI) stężony, chromian (VI) potasu, roztwór 2,4-dinitrofenylohydrazyny w rozcieńczonym etanolu z dodatkiem kwasu siarkowego (VI), odczynnik Schiffa.

APARATURA I SPRZĘT: probówki, zestaw do destylacji prostej, łaźnia lodowa.

Przebieg eksperymentu

Przygotować mieszaninę 1 cm³ stężonego kwasu siarkowego (VI) i 5 cm³ nasyconego chromianu (VI) potasu. Mieszaninę schłodzić do temperatury 0°C w łaźni lodowej i dodać 2 cm³ badanego alkoholu. Jeżeli alkohol nie miesza się z odczynnikiem, to mieszaninę należy energicznie wstrząsać. Po 5 min rozcieńczyć równą objętością wody i destylować. Zbierać destylat do probówki chłodzonej lodem. Porcję destylatu bada się

na obecność związków karbonylowych za pomocą roztworu 2,4-dinitrofenylohydrazyny. Należy dodać 0,5 cm³ destylatu do 3 cm³ przygotowanego roztworu 2,4-dinitrofenylohydrazyny i wytrząsać. Pojawienie się krystalicznego osadu potwierdza obecność związków karbonylowych (osad czasem wytrąca się dopiero po 5 min). Pozytywna próba świadczy o tym, że badany alkohol poddany utlenieniu był I- lub II-rzędowy. Brak reakcji świadczy o tym, że badany alkohol był III-rzędowy.

Potwierdzone próby na obecność aldehydów lub ketonów poddaje się reakcjom na odróżnienie tych związków.

Reakcja z odczynnikiem Schiffa

Do czystej probówki wpuścić 2–3 krople badanej próby (lub 0,05 g) i 2 cm³ odczynnika Schiffa. Całość wytrząsać. Pojawienie się różowego zabarwienia świadczy o obecności aldehydu utworzonego wskutek utleniania alkoholu I-rzędowego.

Oznaczanie rzędowości alkoholi. Próba z odczynnikiem Lucasa

ODCZYNNIKI: odczynnik Lucasa (roztwór chlorku cynku w stężonym kwasie solnym).

APARATURA I SPRZĘT: probówki.

Przebieg eksperymentu

Do pięciu probówek nalać po ok. 1 cm³ badanych alkoholi (pięć prób). Następnie do każdej probówki dodać po ok. 1 cm³ roztworu odczynnika Lucasa. Obserwować reakcje w probówkach.

W przypadku alkoholu III-rzędowego w probówce natychmiast pojawia się zmętnienie, a następnie oddziela się warstwa chlorku alkilu. Jeżeli roztwór mętnieje po kilku minutach, to jest to alkohol II-rzędowy. Alkohole I-rzędowe tworzą klarowne roztwory.

Sprawozdanie powinno zawierać:

1. Imię i nazwisko, grupę, nazwę kierunku studiów.
2. Tytuł ćwiczenia.
3. Cel ćwiczenia.
4. Opis doświadczenia, schematy zachodzących reakcji oraz wyjaśnienia.
5. Wnioski.

Zagadnienia obowiązujące do zaliczenia ćwiczeń:

1. Nazewnictwo związków organicznych: aldehydów, ketonów, kwasów karboksylowych.
2. Opis reakcji zachodzących podczas analizy badanych związków.
3. Znajomość reakcji utleniania alkoholi do związków karbonylowych, znajomość reakcji redukcji kwasów karboksylowych, aldehydów i ketonów.
4. Rzędowość alkoholi.
5. Opis przebiegu doświadczenia.

Literatura

1. Vogel A., *Preparatyka organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2018.
2. Solomons G., *Chemia organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2022.

Rozdział 5. Oczyszczanie organicznych substancji stałych metodą krystalizacji

Wprowadzenie

Roztwór składa się z substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika.

Mechanizm rozpuszczania substancji w rozpuszczalniku polega na jednoczesnym zachodzeniu następujących zjawisk:

- rozerwaniu wiązań przyciągających pomiędzy sobą cząsteczki rozpuszczalnika – proces endotermiczny (pochłaniający ciepło),
- osłabieniu oddziaływań (wiązań) pomiędzy cząsteczkami substancji ulegającej rozpuszczaniu – proces endotermiczny (pochłaniający ciepło),
- tworzeniu nowych przyciągających wiązań pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika i substancji rozpuszczanej (proces solwatacji; gdy rozpuszczalnikiem jest woda, to proces nazywa się hydratacją) – proces egzotermiczny (wydzielający ciepło).

Rozpuszczaniu substancji towarzyszą często efekty cieplne – ogrzewanie lub ochładzanie roztworu. Kiedy energia solwatacji przewyższa energie pozostałych oddziaływań, to roztwór się ogrzewa i odwrotnie.

Roztwór nasycony – to roztwór jednorodny (homogeniczny) zawierający maksymalną ilość substancji, jaką można rozpuścić w określonej masie rozpuszczalnika w danej temperaturze. Dodana kolejna porcja substancji nie ulegnie już rozpuszczeniu.

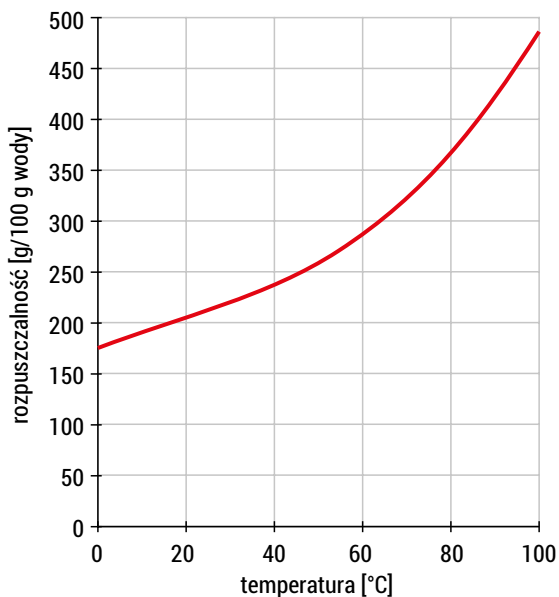
Roztwór nienasycony – to roztwór jednorodny (homogeniczny), który nie zawiera maksymalnej ilości substancji, jaką można rozpuścić w określonej masie rozpuszczalnika w danej temperaturze. Taki roztwór nie osiągnął jeszcze stanu nasycenia, co oznacza, że można dodać kolejną porcję substancji, która ulegnie rozpuszczeniu (o ile nie przekroczymy punktu nasycenia).

Rozpuszczalność – to ilość substancji, jaka znajduje się w roztworze nasyconym w określonej temperaturze i ciśnieniu. Wyrażamy ją jako masę substancji rozpuszczonej w przeliczeniu na 100 g rozpuszczalnika.

Z krzywej rozpuszczalności sacharozy (rys. 5.1) wynika, że np.:

- wraz ze wzrostem temperatury wzrasta rozpuszczalność sacharozy,
- rozpuszczalność sacharozy wynosi 204 g/100 g wody w temperaturze 20°C.

Oblicz, ile g sacharozy można rozpuścić w szklance wody (200 cm³) w temperaturze 100°C.

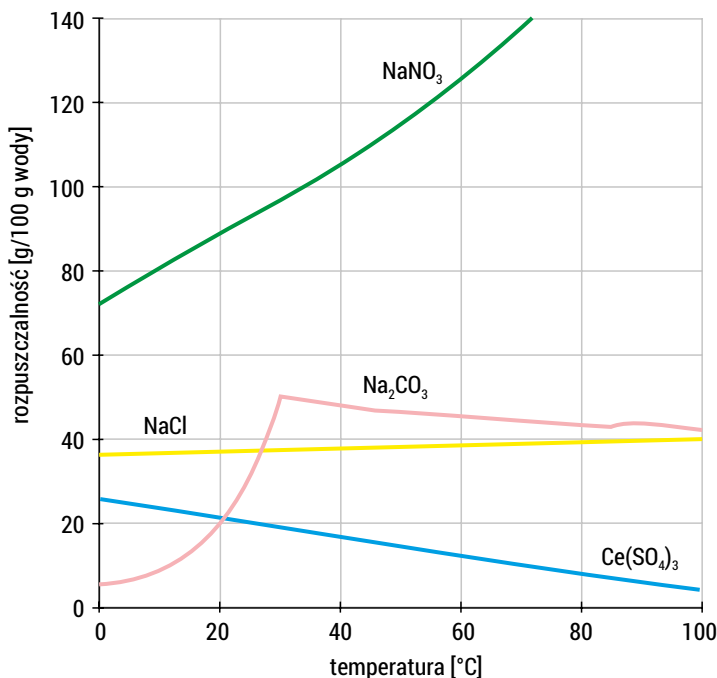


RYSUNEK 5.1. Zależność rozpuszczalności sacharozy w wodzie od temperatury. Podstawowy sprzęt laboratoryjny używany w laboratorium chemii organicznej

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Istnieją też przypadki, w których rozpuszczalność maleje wraz ze wzrostem temperatury, np. dla $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, lub w których wraz z jej wzrostem początkowo rozpuszczalność wzrasta, a potem maleje, np. rozpuszczalność Na_2SO_4 w temperaturze 40°C wynosi 48,8 g/100 g wody, a w temperaturze 100°C wynosi 42,5 g/100 g wody (rys. 5.2).

Roztwór przesycony – to roztwór o większym stężeniu od stężenia roztworu nasyconego w danej temperaturze. Można go otrzymać np. poprzez rozpuszczenie dużej ilości substancji w wyższej temperaturze i następnie jego bardzo powolne chłodzenie. Taki roztwór jest termodynamicznie niestabilny (tzw. roztwór metastabilny) i będzie dążył do przejścia w roztwór nasycony poprzez wydzielenie nadmiaru substancji w postaci **kryształów**. Jako przykład możemy podać miód, który jest przesyconym roztworem głównie glukozy, fruktozy i w mniejszym stopniu sacharozy. Po kilku miesiącach przechowywania można zaobserwować proces wykryształizowania ciała stałego. Proces ten można przyspieszyć przez dodanie kryształu substancji rozpuszczonej lub dowolnej substancji stałej, przez mieszanie albo chłodzenie.



RYSUNEK 5.2. Krzywe rozpuszczalności NaCl , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2CO_3 , NaNO_3 . Podstawowy sprzęt laboratoryjny używany w laboratorium chemii organicznej

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Krystalizacja jest jedną z metod oczyszczania związków chemicznych. Polega na otrzymaniu roztworu nasyconego oczyszczanej substancji w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, oddzielenie (przez sączenie roztworu) ewentualnych nierozpuszczalnych zanieczyszczeń, a następnie ochłodzenie przesącza. W miarę obniżania temperatury powstaje roztwór przesycony i nadmiar substancji wydziela się z roztworu w formie krystalicznej. Otrzymany w ten sposób osad oddziela się przez odsączenie. W zależności od zastosowanego rozpuszczalnika wyróżnia się krystalizację z wody i z rozpuszczalników organicznych. Celem uzyskania wysokiej wydajności krystalizacji substancja powinna charakteryzować się dobrą rozpuszczalnością na gorąco w zastosowanym rozpuszczalniku i słabą na zimno. Z kolei obecne zanieczyszczenia powinny dobrze rozpuszczać się na zimno bądź słabo na gorąco. Ponadto temperatura wrzenia rozpuszczalnika powinna być niższa od temperatury topnienia oczyszczanej substancji. Co więcej, duże znaczenie ma również ilość zastosowanego rozpuszczalnika, gdyż zbyt duża jego objętość może znacząco wpłynąć na obniżenie wydajności krystalizacji.

W procesie krystalizacji możemy wyróżnić kilka etapów (faz), które prowadzą do powstania kryształu:

- 1) zarodkowanie (nukleacja) – wstępny etap tworzenia się nowej fazy z roztworu nasyconego. Czynnikiem rozpoczynającym proces zarodkowania mogą być obecność cząstek pyłów i innych substancji, bodziec mechaniczny (np. pocieranie szklanym pręcikiem ścian naczynia z roztworem) czy naświetlanie promieniowaniem jonizującym,
- 2) propagacja krystalizacji – swobodny wzrost pojedynczych kryształów na skutek ruchu pojedynczych cząstek,
- 3) powstawanie mikrostruktury krystalicznej – wzrost kryształu inicjowany przez kontakt z innymi istniejącymi kryształami,
- 4) wzrost kryształu – zlepianie się pojedynczych kryształów w większe struktury.

Klasyczna teoria krystalizacji (ogłoszona przez Volmera i Webera w 1935 r.) mówi, że wzrost kryształu jest procesem samorzutnym dopiero po osiągnięciu pewnej granicznej wielkości zespołu (klastra) atomów lub cząsteczek. Natomiast tworzenie kryształów o mniejszym rozmiarze nie jest samorzutne, ponieważ zysk energetyczny wynikający z połączenia cząstek w fazę stałą nie rekompensuje strat energetycznych związanych z wytworzeniem dużej powierzchni międzyfazowej (energia powierzchniowa). Taki klastr o granicznej liczbie atomów lub cząsteczek, przy której oba efekty energetyczne się równoważą, nazywamy **zarodkiem krystalizacji**.

Aby przyspieszyć proces krystalizacji, można zastosować:

- ochłodzenie,
- pocieranie szklaną bagietką,
- zaszczepienie (dodanie) czystych kryształków krystalizowanego związku,
- dodanie kilku kawałków stałego tlenu węgla (IV).

Cel i zakres ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów z jedną z podstawowych metod stosowanych do oczyszczania związków – krystalizacją oraz z identyfikacją substancji na podstawie ich widm FT-IR i temperatury topnienia.

Metodyka badań

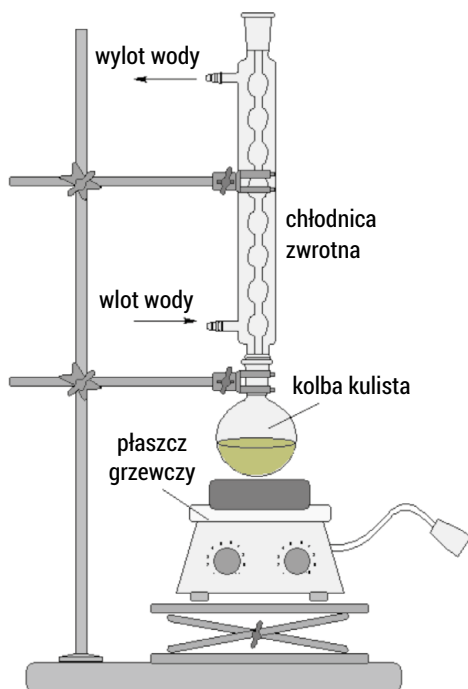
Doświadczenie 1. Oczyszczanie kwasu salicylowego „na gorąco” metodą krystalizacji

APARATURA, ODCZYNNIKI I SZKŁO LABORATORYJNE: 3 g kwasu salicylowego, etanol lub metanol, łyżeczka laboratoryjna, cylinder miarowy, zlewki o pojemności 50 cm³, kolba okrągłodenna o pojemności 50 cm³, podstawa korkowa do kolb okrągłodennych,

zestaw do krystalizacji (płaszcz grzewczy, chłodnica zwrotna), szklane kulki, zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem (pompa próżniowa, sączki, lejek Büchnera), bagietka szklana, krystalizator z lodem lub lodówka, szalka Petriego, waga analityczna, cieplarka, moździerz, bromek potasu, spektrofotometr do pomiaru widm FT-IR z przystawką do pomiarów techniką ATR, rurki kapilarne, aparat do oznaczania temperatury topnienia (EZ-Melt).

Przebieg ćwiczenia

1. Na wadze analitycznej odważyć dokładnie 3 g kwasu salicylowego w kolbie okrągłodennej o pojemności 50 cm³.
2. Dodać ok. 25–30 cm³ rozpuszczalnika (wody lub alkoholu) oraz kilka szklanych kulek do kolby z kwasem salicylowym.
3. Roztwór podgrzewać w zestawie do krystalizacji (rys. 5.3) i obserwować, czy kwas salicylowy uległ całkowitemu rozpuszczeniu. W razie potrzeby dodać niewielką porcję rozpuszczalnika aż do całkowitego rozpuszczenia kwasu. Należy pamiętać o podłączeniu wody do chłodnicy zwrotnej oraz o tym, aby kolba nie dotykała dna płaszcza grzewczego.



RYSUNEK 5.3. Schemat zestawu do krystalizacji. Podstawowy sprzęt laboratoryjny używany w laboratorium chemii organicznej

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

4. Przesączyć gorący roztwór przez sączek karbowany umieszczony w ogrzanym lejku szklanym, aby usunąć nierozpuszczalne zanieczyszczenia. Czynność tę należy wykonywać pod włączonym wyciągiem.
5. Pozostawić roztwór do ochłodzenia w temperaturze pokojowej, a następnie umieścić go w lodówce na 30 min lub w krystalizatorze z lodem. W razie potrzeby zainicjować krystalizację, np. poprzez pocieranie dna naczynia szklaną bagietką.
6. Wykrystalizowany kwas salicylowy przesączyć za pomocą sączka pod zmniejszonym ciśnieniem. Kryształy przeemyć niewielką porcją zimnego rozpuszczalnika ($2\text{--}5\text{ cm}^3$). W tym celu należy na moment wyłączyć pompę, kryształy zalać rozpuszczalnikiem, a następnie ponownie uruchomić pompę.
7. Przenieść przemyte kryształy na szalkę Petriego i pozostawić do wysuszenia na powietrzu. W razie potrzeby użyć ciepłarki, aby przyspieszyć proces suszenia.
8. Zważyć wysuszone kryształy i obliczyć wydajność procesu oczyszczania (%) na podstawie masy początkowej oraz końcowej.

$$W(\%) = \frac{m_p}{m_k} \cdot 100\%$$

gdzie: m_p – masa początkowa oczyszczanej substancji, m_k – masa otrzymanych suchych kryształów.

9. Zarejestrować widmo w podczerwieni (FTIR) otrzymanej substancji i porównać je z widmami literaturowymi, aby potwierdzić czystość i identyfikację kwasu salicylowego.
10. Oznaczyć temperaturę topnienia otrzymanych kryształów za pomocą aparatu EZ-Melt i porównać ją z wartościami literaturowymi, aby zweryfikować czystość substancji.

Doświadczenie 2. Krystalizacja kwasu benzoowego z układu rozpuszczalników etanol–woda

APARATURA, ODCZYNNIKI I SZKŁO LABORATORYJNE: 10 g kwasu benzoowego, łyżeczka laboratoryjna, etanol, cylindry miarowe, zlewki o pojemności 50 cm^3 , kolba okrągłodenna o pojemności 100 cm^3 , podstawa korkowa do kolb okrągłodennych, zestaw do krystalizacji (płaszcz grzewczy, chłodnica zwrotna), szklane kulki, zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem (pompa próżniowa, sączki, lejek Büchnera), bagietka szklana, krystalizator z lodem lub lodówka, szalka Petriego, waga analityczna, ciepłarka, moździerz, bromek potasu, spektrofotometr do pomiaru widm FT-IR z przystawką do pomiarów ATR, rurki kapilarne, aparat do oznaczania temperatury topnienia (EZ-Melt).

Przebieg ćwiczenia

1. Odważyć dokładnie 10 g kwasu benzoowego i przenieść do kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm^3 .

2. Obliczyć ilość rozpuszczalnika – etanolu niezbędną do przekryształizowania odważonej substancji. W tym celu należy wykorzystać dane dotyczące rozpuszczalności kwasu benzoesowego z tabeli 5.1.

TABELA 5.1. Rozpuszczalność kwasu benzoesowego

Rozpuszczalność (R)		
Temperatura	25°C	95°C
g/100 g H ₂ O	0,29	6,8
g/100 g EtOH	55,9	≥ 200

Uwaga: Kwas benzoesowy łatwo sublimuje (temperatura sublimacji 100°C).

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

3. Dodać obliczoną ilość rozpuszczalnika oraz kilka szklanych kulek do kolby z kwasem benzoesowym, a następnie ogrzewać roztwór delikatnie płaszczem grzewczym do wrzenia (rys. 5.3). Należy pamiętać o podłączeniu wody do chłodnicy zwrotnej oraz o tym, aby kolba nie dotykała dna płaszcza grzewczego.
4. Do roztworu dodawać stopniowo niewielkimi porcjami drugi rozpuszczalnik – wodę (przez górny otwór chłodnicy) aż do wystąpienia **SŁABEGO** zmętnienia.
5. Następnie zmętnienie usunąć przez dodanie niewielkiej ilości etanolu.
6. Przesączyć gorący roztwór przez sączek karbowany umieszczony w ogrzanym lejku szklanym, aby usunąć nierozpuszczalne zanieczyszczenia. Czynność tę należy wykonywać pod włączonym wyciągiem.
7. Pozostawić roztwór do ochłodzenia w temperaturze pokojowej, a następnie umieścić go w lodówce na 30 min lub w krystalizatorze z lodem. W razie potrzeby zainicjować krystalizację, np. poprzez pocieranie dna naczynia szklaną bagietką.
8. Po zakończeniu krystalizacji przesączyć wykryształizowany kwas benzoesowy za pomocą sączka (umieszczonego w lejku Büchnera) pod zmniejszonym ciśnieniem. Kryształy przemyć porcją zimnego rozpuszczalnika (2–5 cm³).
9. Przenieść przemyte kryształy na szalkę Petriego i pozostawić do wysuszenia na powietrzu. W razie potrzeby używać ciepłarki, aby przyspieszyć proces suszenia.
10. Zważyć wysuszone kryształy i obliczyć wydajność procesu krystalizacji na podstawie masy początkowej i końcowej.
11. Zarejestrować widmo FT-IR techniką transmisyjną lub ATR oraz oznaczyć temperaturę topnienia kryształów i porównać je z wartościami literaturowymi.

Prezentacja i analiza wyników badań

Zestawienie wyników

Lp.	Nazwa systematyczna oczyszczanej substancji	Wzór strukturalny	Wzór sumaryczny	Masa molowa [g/mol]
1.				
2.				

Lp.	Nazwa systematyczna oczyszczanej substancji	Masa uzyskanych kryształów [g]	Wydajność procesu krystalizacji [%]	Temp. topnienia [°C]	
				wartość doświadczenia	wartość literaturowa
1.					
2.					

Lp.	Nazwa systematyczna oczyszczanej substancji	Charakterystyczne pasma zaobserwowane na widmach wraz z przypisaniem	
		doświadczenie	literatura
1.			
2.			

Sposób wykonania sprawozdania

W sprawozdaniu należy: opisać cel i zakres ćwiczenia, przedstawić krótko przebieg wykonywanych doświadczeń, dane dotyczące rzeczywistej masy naważonych kwasów oraz ilości użytych rozpuszczalników, obliczenia dotyczące wydajności procesu krystalizacji, zarejestrowane widma wraz z krótkim opisem i porównaniem z literaturą, wyznaczoną wartość temperatury topnienia (wraz z przedziałem niepewności), literaturowe wartości temperatury topnienia oraz krótką charakterystykę kwasów po krystalizacji, obejmującą ich postać, barwę, właściwości, wzory strukturalne i zastosowanie w przemyśle. We wnioskach końcowych należy ocenić poprawność i efektywność procesu krystalizacji (przyjąć, że zanieczyszczenia w próbkach nie przekraczały 10% ich masy) oraz opisać prawdopodobne przyczyny ewentualnych istotnych strat substancji podczas krystalizacji.

Zagadnienia obowiązujące do zaliczenia ćwiczeń:

1. Wymień i krótko scharakteryzuj kolejne etapy procesu krystalizacji.
2. Opisz cechy, jakimi powinien charakteryzować się rozpuszczalnik wykorzystywany w procesie krystalizacji.
3. Wymień i omów metody stosowane do przyspieszenia procesu krystalizacji.
4. Na czym polega krystalizacja z układu dwóch rozpuszczalników? Jaka jest rola każdego z nich? W jakich przypadkach stosuje się taki sposób krystalizacji?

5. Wyjaśnij pojęcia: rozpuszczalność, krzywa rozpuszczalności, roztwór nasycony, nienasycony, przesycony, mechanizm rozpuszczania.
6. Zadania rachunkowe z obliczenia wydajności reakcji krystalizacji.

Literatura

1. Mastalerz P., *Chemia organiczna*, Wydawnictwo Chemiczne, Wrocław 2000.
2. Jones L., Atkins P., *Chemia ogólna. Cząsteczki, materia, reakcje*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2016.
3. Vogel A., *Preparatyka organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2018.

Rozdział 6. Preparatyka wybranych substancji organicznych. Synteza kwasu acetylosalicylowego

Cel i zakres ćwiczenia

Celami ćwiczenia są zapoznanie się z procedurą i samodzielne wykonanie syntezy kwasu acetylosalicylowego oraz weryfikacja jej poprawności z wykorzystaniem dostępnych metod fizykochemicznych.

Metodyka badań

ODCZYNNIKI: kwas salicylowy bezwodny – 5 g (0,036 mola), bezwodnik octowy – 7,0 cm³ (d = 1,08 g/cm³; 0,073 mola), H₂SO₄ stęż. – 3 krople, etanol (20 cm³), kwas acetylosalicylowy (do porównania temperatury topnienia).

SPRZĘT: kolba stożkowa o pojemności 100 cm³, szkiełka zegarkowe – 2 szt., pipeta pasterowska do kwasu, łaźnia wodna, termometr 0–100°C, cylinder miarowy o pojemności 100 cm³, zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem (lejek Büchnera, sączek, kolba ssawkowa), zlewka o pojemności 100 cm³ – 2 szt., spektrofotometr ALPHA firmy Bruker z przystawką do pomiarów ATR.

Przebieg realizacji eksperymentu

1. W suchej kolbie stożkowej o pojemności 100 cm³ umieścić 5 g bezwodnego kwasu salicylowego oraz 7 cm³ bezwodnika kwasu octowego i 3 krople stężonego H₂SO₄, cały czas mieszając zawartość kolby ruchem wirowym. (UWAGA! Należy zachować szczególną ostrożność podczas pracy z bezwodnikiem kwasu octowego i stężonym kwasem siarkowym z uwagi na właściwości żrące).
2. Mieszaninę ogrzać na łaźni wodnej w temperaturze 50–60°C przez 15 min, cały czas mieszając (UWAGA! Należy okresowo kontrolować temperaturę i nie dopuścić do przegrzania roztworu. Ogrzewanie prowadzić pod wyciągiem).
3. Mieszaninę pozostawić do ostygnięcia, co pewien czas wstrząsając.

4. Do schłodzonego roztworu dodać 70 cm³ wody destylowanej, starannie wymieszać i odsączyć wytrącone kryształy kwasu acetylosalicylowego pod zmniejszonym ciśnieniem.
5. Surowy produkt oczyścić przez krystalizację: osad rozpuścić w 20 cm³ etanolu i wylać do ok. 35 cm³ gorącej wody destylowanej.
6. Jeśli osad wydzieli się natychmiast, mieszaninę należy wymieszać i ogrzewać w celu jego całkowitego rozpuszczenia. Przesączyć przez sączek karbowany umieszczony w ogrzanym lejku.
7. Przesączyć pozostawić do powolnego ochłodzenia, mieszając bagietką, żeby zapoczątkować krystalizację. Osad wytrąca się w postaci białych, lśniących igieł.
8. Kryształy odsączyć pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku Büchnera, przemyć niewielką ilością zimnej wody i suszyć na powietrzu w zważonym i podpisanym małym krystalizatorze.
9. Zważyć i obliczyć wydajność reakcji.

$$\text{Wyd.}\% = \frac{\text{masa otrzymanego produktu [g]}}{\text{wydajność teoretyczna [g]}} 100\%$$

Wydajność teoretyczna to ilość produktu, jaką otrzymalibyśmy, gdyby reakcja przebiegała stechiometrycznie. Należy ją wyliczyć na podstawie równania reakcji i ilości substratów zastosowanych praktycznie.

10. Zarejestrować widmo FT-IR techniką transmisyjną lub ATR oraz oznaczyć temperaturę topnienia wysuszonych kryształów kwasu acetylosalicylowego. Otrzymane dane porównać z wartościami literaturowymi (temperaturą topnienia i widmem w podczerwieni).

Sprawozdanie powinno zawierać:

1. Imię i nazwisko, grupę, nazwę kierunku studiów.
2. Tytuł ćwiczenia.
3. Cel ćwiczenia.
4. Opis doświadczenia, schematy zachodzących reakcji oraz wyjaśnienia.
5. Wnioski.

Zagadnienia obowiązujące do zaliczenia ćwiczeń:

1. Zapisz wzór strukturalny otrzymanego preparatu.
2. Zapisz mechanizm syntezy otrzymanego preparatu.
3. Zaproponuj inne metody syntezy otrzymanego preparatu.
4. Podaj przykład reakcji zachodzącej według mechanizmu substytucji przy acylowym atomie węgla.
5. Narysuj wzór strukturalny bezwodnika octowego oraz pozostałych substratów i produktów reakcji otrzymywania kwasu acetylosalicylowego.

Literatura

1. Vogel A., *Preparatyka organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2018.
2. Solomons G., *Chemia organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2022.

Rozdział 7. Preparatyka wybranych substancji organicznych. Synteza paracetamolu

Cel i zakres ćwiczenia

Celami ćwiczenia są zapoznanie się z procedurą i samodzielne wykonanie syntezy paracetamolu oraz weryfikacja jej poprawności z wykorzystaniem dostępnych metod fizykochemicznych.

Metodyka badań

ODCZYNNIKI: 4-aminofenol (*p*-aminofenol) – 5,46 g (0,05 mola), bezwodnik octowy – 5,7 cm³ ($d = 1,08 \text{ g/cm}^3$, 0,06 mola).

SPRZĘT: kolba okrągłodenna o pojemności 50 cm³, chłodnica zwrotna, zlewka o pojemności 250 cm³, lejek Büchnera, kolba ssawkowa, cylinder miarowy, zlewki.

Przebieg realizacji eksperymentu

1. W kolbie okrągłodennej z dużym szlifem o pojemności 50 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ogrzewać w temperaturze wrzenia przez 15 min zawiesinę 5,46 g *p*-aminofenolu w 15 cm³ wody i 5,7 cm³ bezwodnika octowego.
2. W trakcie ogrzewania *p*-aminofenol rozpuszcza się całkowicie. Po ochłodzeniu mieszać bagietką w łaźni lodowej (krystalizator z wodą i kostkami lodu). Podczas mieszania wytracają się kryształy surowego produktu. Jeśli kryształy nie powstają, należy w trakcie mieszania dolać 10 cm³ wody.
3. Surowy produkt odsączyć na lejku Büchnera i przemyć kilkukrotnie wodą. Otrzymany produkt krystalizuje się z wody, tzn. osad z sączka należy przenieść do zlewki wysokiej o pojemności 150 cm³, dodać 15 cm³ wody destylowanej i ogrzewać do rozpuszczenia. Następnie pozostawić do ostudzenia i przesączyć, przepłukać niewielką ilością wody i suszyć na powietrzu w zważonym i podpisanym małym krystalizatorze.
4. Zważyć i obliczyć wydajność reakcji.

$$\text{Wyd.}\% = \frac{\text{masa otrzymanego produktu [g]}}{\text{wydajność teoretyczna [g]}} 100\%$$

Wydajność teoretyczna to ilość produktu, jaką otrzymalibyśmy, gdyby reakcja przebiegała stechiometrycznie. Należy ją wyliczyć na podstawie równania reakcji i ilości substratów zastosowanych praktycznie.

5. W celu identyfikacji i sprawdzenia czystości otrzymanego preparatu należy zbadać temperaturę topnienia wysuszonych kryształów paracetamolu. Temperatura topnienia czystego paracetamolu mieści się w zakresie 168–172°C.

Sprawozdanie powinno zawierać:

1. Imię i nazwisko, grupę, nazwę kierunku studiów.
2. Tytuł ćwiczenia.
3. Cel ćwiczenia.
4. Opis doświadczenia, schematy zachodzących reakcji oraz wyjaśnienia.
5. Wnioski.

Zagadnienia obowiązujące do zaliczenia ćwiczeń:

1. Zapisz wzór strukturalny otrzymanego preparatu.
2. Zapisz mechanizm syntezy otrzymanego preparatu.
3. Zaproponuj inne metody syntezy otrzymanego preparatu.
4. Uszereguj pochodne kwasowe według wzrastającej reaktywności z nukleofilem.
5. Narysuj wzór strukturalny 4-aminofenolu oraz pozostałych substratów i produktów reakcji otrzymywania paracetamolu.

Literatura

1. Vogel A., *Preparatyka organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2018
2. Solomons G., *Chemia organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2022.
3. Zejc A., Gorczyca M., *Chemia leków*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2008.

Rozdział 8. Preparatyka wybranych substancji organicznych. Synteza pochodnych aminokwasów – benzoiloglicyny (kwasu hiporowego) i acetyloglicyny

Cel i zakres ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest synteza związków organicznych pochodnych aminokwasów. W jego zakres wchodzi: synteza pochodnych glicyny – acetyloglicyny i benzoiloglicyny, oczyszczanie otrzymanych produktów poprzez krystalizację i ich analiza spektroskopowa.

Metodyka badań

Synteza acetyloglicyny

ODCZYNNIKI: glicyna – 5 g, bezwodnik octowy – $5,7\text{ cm}^3$.

APARATURA I SPRZĘT: płaszcz grzejny, kolba okrągłodenna o pojemności 50 cm^3 , chłodnica zwrotna, łaźnia wodna, lejek Büchnera, pompa próżniowa, spektrofotometr ALPHA firmy Bruker z przystawką do pomiarów ATR, łaźnia lodowa, krystalizator, zlewka wysoka o pojemności 150 cm^3 .

Przebieg eksperymentu

1. W kolbie okrągłodennej z dużym szlifem o pojemności 50 cm^3 , zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ogrzewać w temperaturze wrzenia przez 15 min zawiesinę 5 g glicyny w 20 cm^3 wody i $5,7\text{ cm}^3$ bezwodnika octowego.
2. W trakcie ogrzewania glicyna rozpuszcza się całkowicie. Po ochłodzeniu mieszaniny w łaźni lodowej (krystalizator z wodą i kostkami lodu) mieszać bagietką i obserwować, czy wytrąca się osad surowego produktu. Jeśli osad nie powstaje, należy dodać podczas mieszania 10 cm^3 wody.

3. Surowy produkt odsączyć się na lejku Büchnera i przemyć kilkakrotnie wodą. Otrzymany produkt krystalizować z wody, tzn. osad z sączka przenieść do zlewki wysokiej o pojemności 150 cm^3 , dodać 15 cm^3 wody destylowanej i ogrzewać do rozpuszczenia. Pozostawić do ostudzenia i przesączyć, przepłukać niewielką ilością wody i suszyć na powietrzu w zważonym i podpisanym krystalizatorze.

Rejestracja widma FTIR techniką ATR otrzymanego produktu

ODCZYNNIKI: oczyszczony produkt – acetyloglicyna.

APARATURA: spektrofotometr ALPHA firmy Bruker z przystawką do pomiarów odbiciowych ATR.

Przygotowanie próbki do pomiarów i rejestracja widma

Przed przystąpieniem do pomiarów kryształ przystawki ATR należy wyczyścić delikatnie zwilżonym w wodzie ręcznikiem papierowym, a potem wytrzeć do sucha ręcznikiem papierowym. Następnie należy wykonać rejestrację widma tła (bez naniesionej próbki na kryształ). W celu pomiaru badanej próbki nanieść niewielką ilość wybranego związku na kryształ pomiarowy aparatu i dokręcić śrubę dociskową aparatu do próbki. Pomiar widma należy wykonać w zakresie liczb falowych $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, w rozdzielczości 2 cm^{-1} i liczbie skanów równej 32. Widmo zapisać w formacie .spc i poddać obróbce według wskazówek prowadzącego. Porównać widmo otrzymanego związku z widmem glicyny. Wskazać charakterystyczne pasma na widmie związku otrzymanego na drodze syntezy.

Synteza benzoiloglicyny

ODCZYNNIKI: glicyna – $1,5\text{ g}$, chlorek benzoilu – 3 cm^3 , 10-procentowy roztwór wodorotlenku sodu – 20 cm^3 , czterochlorek węgla.

APARATURA I SPRZĘT: kolba stożkowa o pojemności 100 cm^3 , łaźnia wodna, kolba okrągłodenna o pojemności 50 cm^3 , chłodnica zwrotna, kolba ssawkowa, lejek Büchnera, pompa próżniowa, spektrofotometr ALPHA firmy Bruker z przystawką do pomiarów ATR.

Przebieg eksperymentu

1. W kolbie stożkowej rozpuścić się $1,5\text{ g}$ glicyny w 20 cm^3 10-procentowego roztworu wodorotlenku sodu i dodać w dwóch porcjach $3,0\text{ cm}^3$ chlorku benzoilu. Po wprowadzeniu każdej porcji kolbę zamknąć korkiem i energicznie wytrząsać do całkowitego rozpuszczenia chlorku benzoilu (zaniku specyficznego zapachu).
2. Następnie do utworzonego roztworu dodać niewielką ilość rozdrobnionego lodu i mieszając, powoli zakwaszać stężonym kwasem solnym (papierek Kongo).
3. Wydzielony drobnokrystaliczny osad odsączyć na lejku Büchnera, przemyć wodą i dokładnie odsączyć.
4. Wydzielony produkt umieścić w kolbce okrągłodennej zawierającej 10 cm^3 czterochlorku węgla, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną. Całość ogrzewać, utrzymując mieszaninę w łagodnym wrzeniu przez 5 min .

5. Po ochłodzeniu odsączyć kwas hipurowy pod zmniejszonym ciśnieniem, prze-
myć 4 cm³ zimnego CCl₄, dobrze odcisnąć i krystalizować z wody z dodatkiem
węgla aktywnego.
6. Po przemyciu kwasu hipurowego CCl₄ i odcisnięciu dobrze jest pozostawić osad
pod próżnią na lejku Büchnera przez 10 min.

Rejestracja widma FTIR techniką ATR otrzymanego produktu

ODCZYNNIKI: oczyszczony produkt – benzoiloglicyna.

APARATURA: spektrofotometr ALPHA firmy Bruker z przystawką do pomiarów
odbiciowych ATR.

Pomiar widma należy wykonać w zakresie liczb falowych 4000–600 cm⁻¹, roz-
dzielczości 2 cm⁻¹ i liczbie skanów równej 32. Widmo należy zapisać w formacie .spc
i poddać obróbce według wskazówek prowadzącego. Porównać widmo otrzymanego
związku z widmem glicyny. Wskazać charakterystyczne pasma na widmie związku
otrzymanego na drodze syntezy.

Sprawozdanie powinno zawierać:

1. Imię i nazwisko, grupę, nazwę kierunku studiów.
2. Tytuł ćwiczenia.
3. Cel ćwiczenia.
4. Opis doświadczenia, reakcje.
5. Wnioski.
6. Wydruk widma z zaznaczonymi charakterystycznymi pasmami dla danego
związku chemicznego.

Zagadnienia obowiązujące do zaliczenia ćwiczeń:

1. Nazewnictwo związków organicznych: aminokwasów.
2. Techniki badawcze stosowane w spektroskopii w podczerwieni.
3. Metody syntezy pochodnych aminokwasów.
4. Opis reakcji zachodzących podczas syntezy pochodnych glicyny.
5. Opis przebiegu doświadczenia.

Literatura

1. Vogel A., *Preparatyka organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2018.
2. Solomons G., *Chemia organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2022.

Rozdział 9. Preparatyka wybranych substancji organicznych. Synteza kwasu benzoesowego

Cel i zakres ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest synteza kwasu benzoesowego metodą utleniania z chlorku benzylu. W jego zakres wchodzi: synteza kwasu benzoesowego, oczyszczanie otrzymanego produktu poprzez krystalizację, oznaczenie temperatury topnienia otrzymanego kwasu.

Metodyka badań

Synteza kwasu benzoesowego z chlorku benzylu

ODCZYNNIKI: chlorek benzylu – 2,5 cm³, manganian (VII) potasu – 5 g, bezwodny węglan sodu – 2 g, kwas solny stężony – 20 cm³, wodorosiarczan (VI) sodu – 37-procentowy roztwór.

APARATURA I SPRZĘT: płaszcz grzejny, kolba kulista o pojemności 500 cm³, zlewka o pojemności 1000 cm³, chłodnica zwrotna, lejek Büchnera, pompa próżniowa, spektrofotometr ALPHA firmy Bruker z przystawką do pomiarów ATR.

Przebieg eksperymentu

Do kolby kulistej o pojemności 500 cm³ należy wprowadzić 2 g bezwodnego węglanu sodu, 100 cm³ wody, 5 g manganianu (VII) potasu oraz 2,5 cm³ chlorku benzylu. Zawartość kolby, często wstrząsając, łagodnie (nad płaszczem) ogrzewać pod chłodnicą zwrotną, utrzymując w stanie wrzenia przez 60–90 min, aż zanikną oleiste opary chlorku benzylu. Na dnie pojawi się brązowy osad tlenku manganu (IV).

Następnie zawartość kolby przenieść do zlewki i dodać ostrożnie 20 cm³ stężonego HCl oraz 37-procentowy roztwór NaHSO₃, aż cały MnO₂ rozpuści się i pozostanie bezbarwny osad kwasu benzoesowego. Całość intensywnie mieszać przez 10 min (przeprowadzać procesy pod wyciągiem). Osad wydzielonego kwasu benzoesowego odsączyć pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku Büchnera.

Oczyszczanie produktu na drodze krystalizacji z wody

ODCZYNNIKI: otrzymany produkt na drodze syntezy, gorąca woda.

APARATURA I SPRZĘT: zlewki, lejek zwykły szklany, sączki, lejek Büchnera, pompa próżniowa, łaźnia lodowa, aparat do wyznaczania temperatury topnienia EZ-Melt.

Przebieg eksperymentu

Otrzymany produkt – kwas benzoesowy – rozpuścić we wrzącej wodzie (dobrać jej ilość do ilości otrzymanej próbki na drodze syntezy, dodając wodę porcjami i mieszając roztwór). Przesączyć na gorąco – na sączku karbowanym umieszczonym w ogrzany lejku szklanym i ostudzić roztwór w łaźni lodowej. Wydzielone kryształy kwasu benzoesowego przesączyć na lejku Büchnera. Suszyć przez 48 godzin w temperaturze 30°C. Wyznaczyć temperaturę topnienia i porównać z danymi literaturowymi (temperatura topnienia czystego kwasu benzoesowego wynosi 120–121°C).

Rejestracja widma FTIR techniką ATR otrzymanego produktu

ODCZYNNIKI: oczyszczony produkt – kwas benzoesowy.

APARATURA: spektrofotometr ALPHA firmy Bruker z przystawką do pomiarów odbiciowych ATR,

Przygotowanie próbki do pomiarów i rejestracja widma

Przed przystąpieniem do pomiarów kryształ przystawki ATR należy wyczyścić delikatnie zwilżonym w wodzie ręcznikiem papierowym. Następnie wykonać rejestrację widma tła (bez naniesionej próbki na kryształ). W celu pomiaru badanej próbki nanieść niewielką ilość wybranego związku na kryształ pomiarowy aparatu i dokręcić jego śrubę dociskową do próbki. Pomiar widma należy wykonać w zakresie liczb falowych 4000–600 cm^{-1} , rozdzielczości 2 cm^{-1} i liczbie skanów równej 32. Widmo zapisać w formacie .spc i poddać obróbce według wskazówek prowadzącego. Na analizowanych widmach należy wskazać położenia pasm pochodzących od drgań grupy karboksylowej, porównać z widmem wzorcowym (FTIR) kwasu benzoesowego z literatury.

Sprawozdanie powinno zawierać:

1. Imię i nazwisko, grupę, nazwę kierunku studiów.
2. Tytuł ćwiczenia.
3. Cel ćwiczenia.
4. Opis doświadczenia.
5. Wnioski.
6. Wydruk widma z zaznaczonymi charakterystycznymi pasmami dla danego związku chemicznego.

Zagadnienia obowiązujące do zaliczenia ćwiczeń:

1. Nazewnictwo związków organicznych: aldehydów, ketonów, kwasów karboksylowych, węglowodorów aromatycznych i alifatycznych.

2. Techniki badawcze stosowane w spektroskopii w podczerwieni.
3. Metody syntezy kwasów karboksylowych.
4. Opis reakcji zachodzących podczas syntezy kwasów karboksylowych na drodze utleniania.
5. Opis przebiegu doświadczenia.

Literatura

1. Vogel A., *Preparatyka organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2018.
2. Solomons G., *Chemia organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2022.

Rozdział 10. Analiza spektroskopowa wybranych związków organicznych

Wprowadzenie

Promieniowanie elektromagnetyczne przechodzące przez dany ośrodek może ulec różnym procesom: absorpcji, odbiciu i rozproszeniu. W metodach spektrofotometrycznych wykorzystuje się absorpcję promieniowania. Musi tu jednak zaistnieć warunek – energia padającego promieniowania powinna odpowiadać różnicy energii poziomów elektronowych danej cząsteczki, tj. elektrony pochłaniającej cząsteczki mogą być przeniesione ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego. Ulega wtedy zmianie energia elektronowa cząsteczki, co powoduje również na ogół zmianę energii oscylacyjnej i rotacyjnej – otrzymuje się cząsteczkowe widmo elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjne. Spektrofotometrię pod względem długości stosowanego promieniowania dzieli się na trzy zasadnicze działy:

- 1) spektrofotometrię w nadfiolecie UV (200–3800 nm),
- 2) spektrofotometrię w świetle widzialnym VIS (380–780 nm),
- 3) spektrofotometrię w podczerwieni IR (1–16 μm).

W spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni substancję (bezpośrednio lub w postaci roztworu) poddaje się promieniowaniu podczerwonemu. Obserwowane widmo jest obrazem specyficznej absorpcji promieniowania IR przez obecne w cząsteczce układy atomów, których energia oscylacyjno-rotacyjna uległa zwiększeniu. Cechą charakterystyczną widma jest występowanie pasm absorpcyjnych, które mogą być opisane trzema zmiennymi: położeniem, natężeniem i kształtem. Pierwsze dwa parametry są określane liczbowo, trzeci jest opisywany słownie.

Absorpcja promieniowania w podczerwieni jest przypisywana wiązaniami kowalencyjnym, dlatego widma mogą dostarczyć dużo szczegółowych informacji o strukturze związków.

Zakres podczerwieni obejmuje widmo promieniowania elektromagnetycznego między obszarem widzialnym a obszarem mikrofalowym, tzn. między 14 300 a 200 cm^{-1} (1–16 μm). W badaniach struktury związków organicznych największe znaczenie ma obszar podczerwieni właściwej (4000–700 cm^{-1} ; 2,5–14,3 μm), z którym

sąsiadują podczerwień daleka ($700\text{--}200\text{ cm}^{-1}$; $14,3\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$) oraz podczerwień bliska ($14\text{ }300\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$; $0,7\text{--}2,5\text{ }\mu\text{m}$). Absorpcji promieniowania w zakresie $4000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ odpowiadają przejścia oscylacyjno-rotacyjne.

Wibracje cząsteczki związku organicznego występują z częstotliwością odpowiadającą promieniowaniu elektromagnetycznemu z zakresu podczerwieni. Kiedy cząsteczka jest poddana działaniu promieniowania podczerwonego o częstotliwości odpowiadającej częstotliwości jej drgań własnych, to takie promieniowanie zostaje zaabsorbowane i cząsteczka zostaje przeniesiona na wyższy, wzbudzony poziom energetyczny. Różne typy wiązań mają zróżnicowane częstotliwości drgań i dlatego na podstawie stwierdzonych częstotliwości absorbowanego promieniowania można wyciągnąć wnioski o strukturze badanej cząsteczki, czyli o obecności odpowiednich grup funkcyjnych.

Warunkiem wzbudzenia oscylacji drogą absorpcji promieniowania podczerwonego jest zmiana momentu dipolowego cząsteczki w czasie drgania, które określa się jako czynne (aktywne) w podczerwieni. Każdemu drganiu normalnemu można przypisać formę określającą kierunki i względne amplitudy wychyleń atomów w danym drganiu.

Drgającą cząsteczkę można traktować jako zbiór oscylatorów harmoniczych. Oscylator tworzą wszystkie atomy molekuly wykonujące drgania charakterystyczne dla danego oscylatora. W zależności od tego czy w drganiu dominuje zmiana długości wiązań, czy też zmiana kąta pomiędzy wiązaniami rozróżnia się drgania rozciągające (walencyjne) i zginające (deformacyjne).

Jak wiadomo z podstaw mechaniki kwantowej, cząsteczka może istnieć tylko w ściśle określonym stanie energetycznym. Stan ten może ulec zmianie do innego określonego stanu energetycznego, cząsteczka nie może jednak istnieć nawet przez najkrótszy czas w energetycznym stanie pośrednim.

Energia cząsteczki nie może się zmieniać w sposób ciągły. Grupy funkcyjne, a także inne charakterystyczne ugrupowania atomów absorbują promieniowanie podczerwone w stosunkowo wąskim obszarze promieniowania elektromagnetycznego i co również ważne, każdej grupie odpowiada kilka charakterystycznych liczb falowych. Dzięki temu spektroskopia w podczerwieni jest jedną z najlepszych metod identyfikacji grup funkcyjnych i innych fragmentów badanej substancji. W tabeli 10.1 przedstawiono przykłady położenia pasm absorpcji w podczerwieni dla różnych typów drgań i wiązań występujących w związkach organicznych.

TABELA 10.1. Wybrane charakterystyczne liczby falowe pasm pochodzących od drgań często spotykanych wiązań w związkach organicznych

Wiązanie	Typ drgania	Położenie [cm^{-1}]
O–H wody	rozciągające	3760
O–H alkoholi i fenoli	rozciągające	3650–3200
O–H kwasów karboksylowych	rozciągające	3650–2500
N–H	rozciągające	3500–3300
C–H alkinów	rozciągające	3350–3250

Wiązanie	Typ drgania	Położenie [cm ⁻¹]
C–H winylowe i aryłowe	rozciągające	3100–3010
C–H alifatyczne	rozciągające	2970–2850
C≡N	rozciągające	2280–2210
C≡C	rozciągające	2260–2100
C=O	rozciągające	1780–1650
C=N	rozciągające	1750–1500
C=C alkenów	rozciągające	1680–1610
N–H	deformacyjne	1650–1550
C=C aryłowe	rozciągające	1610–1450
C–C alifatyczne	rozciągające	1500–600
C–H alifatyczne	deformacyjne	1370–1340
C–N	rozciągające	1360–1180
C–O	rozciągające	1300–1050
C–H winylowe	deformacyjne	995–675
C–H aryłowe	deformacyjne	900–690

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Interpretację widm IR rozpoczyna się od ustalenia liczb falowych najsilniejszych pasm absorpcyjnych występujących w widmie i odszukania w tablicach, którym grupom funkcyjnym mogą takie liczby falowe odpowiadać. Przypisanie pasma określonej grupie powinno być potwierdzone przez występowanie w widmie innych pasm odpowiadających tej samej grupie funkcyjnej.

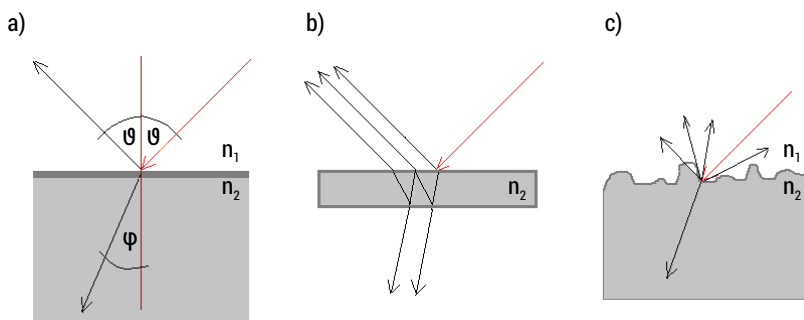
Reguły wyboru dla przejść w spektroskopii w podczerwieni (jakie warunki muszą być spełnione, aby możliwa była rejestracja widma w podczerwieni):

- 1) fotony promieniowania muszą mieć energię równą różnicy energii poziomów energetycznych $E = h \cdot \nu$,
- 2) przejście zachodzi tylko wtedy, gdy kwantowa liczba oscylacji zmienia się o 1, 2, 3,
- 3) przejścia między stanami kwantowymi są widoczne tylko dla takich oscylatorów, w których w czasie drgania zmienia się moment dipolowy molekuly.

Techniki badawcze FTIR

Techniki pomiarowe można zasadniczo podzielić na transmisyjne i refleksyjne. W tych pierwszych mierzone jest widmo oscylacyjne poprzez pomiar intensywności promieniowania po przejściu przez próbkę. Spadek intensywności wiązki padającej świadczy o absorpcji promieniowania przez próbkę. Ze względu na małą przezroczystość materiałów w zakresie średniej podczerwieni stosowanie tej metody wymaga pewnego wysiłku i pomysłowości w przygotowaniu próbek. Pomiar widm transmisyjnych gazów i cieczy wykonuje się przy użyciu kuwet z okienkami wykonanymi z materiałów przezroczystych dla podczerwieni (KBr, NaCl). Widma ciał stałych można

mierzyć w pastylkach wykonanych z halogenków litowców (np. KBr), w zawiesinie w Nujolu (ciekłej parafinie), na płytkach krzemowych. Techniki refleksyjne pozwalają otrzymać widma w podczerwieni poprzez pomiar promieniowania odbitego od próbki. Do pomiaru promieniowania odbitego służą rozmaite układy optyczne stosowane w przystawkach do spektrometrów. Najbardziej typowe układy wykorzystują odbicie całkowite (zwierciadlane), wielokrotne odbicie osłabione (*attenuated total reflection*, ATR) lub rozproszone od niejednorodnych powierzchni (*diffuse reflectance infrared fourier transformed spectroscopy*, DRIFT). Różne typy odbicia przedstawiono na rys. 10.1.



RYSUNEK 10.1. Rodzaje odbić w zależności od rodzaju powierzchni próbek: a) odbicie zewnętrzne, b) wielokrotne odbicie wewnętrzne, c) odbicie rozproszone. Parametry n_1 i n_2 – współczynniki załamania światła dla różnych faz. Podstawowy sprzęt laboratoryjny używany w laboratorium chemii organicznej

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Metoda osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR) wykorzystuje zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia światła. W zjawisku tym wiązka światła jest wprowadzana do przezroczystego dla podczerwieni materiału, o dużym współczynniku załamania światła (np. diamentu) i pada na jego wewnętrzną powierzchnię. Do zewnętrznej strony tej powierzchni w miejscu odbicia przyciśnięta jest badana próbka.

Promieniowanie ulega zjawisku całkowitego wewnętrznego odbicia i nie wydostaje się z ośrodka, w którym się poruszało, ale jego energia może zostać zaabsorbowana przez próbkę znajdującą się po drugiej stronie. Następnie wiązka światła wyprowadzana jest z ośrodka, w którym nastąpiło całkowite wewnętrzne odbicie, i możliwe jest zmierzenie jej intensywności oraz pomiar widma w podczerwieni.

Odbicie rozproszone to taki rodzaj odbicia, w którym obserwowany kąt odbicia jest różny od kąta padania (rys. 10.1c). Zachodzi ono wtedy, gdy nierówności na powierzchni są duże w porównaniu z długością fali. Promieniowanie padające na próbkę może przenikać w jej głąb, gdzie ulega wielokrotnemu odbiciu od kolejnych warstw atomów i częściowemu osłabieniu, a następnie opuszcza próbkę pod kątem innym niż kąt padania. Intensywność promieniowania odbitego w sposób rozproszony mierzy

się za pomocą układu luster lub lustro sferycznego kierujących promieniowanie odbite od próbki we wszystkich kierunkach do detektora. Dodatkowo stosowane są przesłony mające wyeliminować część promieniowania odbitą w sposób zwierciadlany.

Charakterystyka pasm absorpcji w zakresie podczerwieni związków organicznych

Alkany

Alkany i cykloalkany wykazują pasma absorpcji w zakresie $2970\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ – odpowiadają one drganiom rozciągającym wiązań C–H. Pierwsze z nich (ok. 2960 cm^{-1}) pochodzi od asymetrycznych drgań rozciągających, drugie z pasm (ok. 2870 cm^{-1}) – od symetrycznych drgań rozciągających grupy metylowej. Asymetryczne i symetryczne drgania rozciągające w grupie metylenowej występują przy około 2925 cm^{-1} i 2850 cm^{-1} . Pasma drgań deformacyjnych C–H położone są w zakresie $1470\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$. Pasma pochodzące od drgań rozciągających C–C są słabe i występują w zakresie $1200\text{--}700\text{ cm}^{-1}$.

Alkeny

W cząsteczce alkenów występują dodatkowo (w porównaniu z alkanami) pasma drgań rozciągających C=C w obszarze $1690\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ oraz drgania rozciągające ($3095\text{--}3010\text{ cm}^{-1}$) i deformacyjne ($1420\text{--}1290\text{ cm}^{-1}$) = C–H.

Alkiny

Charakterystyczne pasma absorpcyjne odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań $\text{C}\equiv\text{C}$ występują w obszarze $2260\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$. Pasma drgań rozciągających $\equiv\text{C}\text{--H}$ leży przy ok. 3300 cm^{-1} (jest silne i ostre). Drgania deformacyjne $\equiv\text{C}\text{--H}$ dają pasma przy $1370\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$ oraz $700\text{--}610\text{ cm}^{-1}$.

Węglowodory aromatyczne

Pasma drgań rozciągających C–H pierścienia aromatycznego położone są nieco powyżej 3000 cm^{-1} . Pasma pochodzące od drgań rozciągających wiązań C–C układu aromatycznego położone są w zakresie $1600\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$. Pasma pochodzące od drgań deformacyjnych C–H występują poniżej 900 cm^{-1} .

Grupa hydroksylowa (alkohole i fenole)

Pasma pochodzące od drgań rozciągających –OH położone są w zakresie $3650\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. Wolna niezasocjowana grupa O–H alkoholi i fenoli daje na widmie wąskie pasmo absorpcyjne w zakresie $3650\text{--}3580\text{ cm}^{-1}$, które obserwuje się w widmach rozcieńczonych roztworów tych związków. Na widmach dimerów i asocjatów, w których tworzą się wiązania wodorowe z udziałem grupy hydroksylowej, obserwuje się szerokie pasmo w obszarze $3550\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$. Kwasy karboksylowe charakteryzują się bardzo szerokim pasmem drgań O–H (związanych z występowaniem

wiązań wodorowych), którego maksimum występuje ok. 3000 cm^{-1} , a zakres obejmuje $3300\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$. Położenie silnych pasm rozciągających C–O zależy od rzędowości alkoholu. Dla I-rzędowych występuje przy $1075\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$, dla II-rzędowych przy $1125\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$, a dla III-rzędowych przy $1210\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$. Fenole w stanie stałym absorbują przy $1390\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$ oraz $1260\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$.

Związki zawierające grupę karbonylową C=O

Na widmach związków karbonylowych obserwuje się pasmo drgań rozciągających C=O, które występuje w zakresie $1780\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$. Jest ono pasmem o bardzo dużej intensywności. Jego położenie zależy od obecności i usytuowania innych grup funkcyjnych w związku oraz rozpuszczalnika. Położenie pasma rozciągającego grupy karbonylowej w różnych typach pochodnych zestawiono w tabeli 10.2.

TABELA 10.2. Charakterystyczne zakresy absorpcji w podczerwieni związków z grupą C=O

Typ związku chemicznego	Zakres absorpcji pasma C=O [cm^{-1}]
Aldehydy alifatyczne nasycone	1740–1720
Aldehydy aromatyczne	1720–1690
Ketony nasycone	1680–1660
Estry nasycone	1750–1735
Kwasy alifatyczne	1725–1700
Kwasy aromatyczne	1700–1680
Amidy	1700–1630

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

W aldehydach obecne są charakterystyczne ostre pasma pochodzące od drgań C–H z grupy aldehydowej –CHO położone przy około 2720 i 2820 cm^{-1} (pasma te odróżniają aldehydy i ketony).

Cel i zakres ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest identyfikacja grup funkcyjnych na widmach wybranych związków organicznych. W jego zakres wchodzi rejestracja widm transmisyjnych metodą prasowania próbki z bromkiem potasu KBr, rejestracja widm techniką ATR oraz ich interpretacja.

Metodyka badań

Przebieg realizacji eksperymentu

Rejestracja widm FTIR w matrycy KBr

ODCZYNNIKI: próbki związków w postaci stałej do analizy, wysuszony, sproszkowany bromek potasu KBr.

APARATURA: spektrofotometr ALPHA firmy Bruker z przystawką do pomiarów transmisyjnych, prasa hydrauliczna.

Przygotowanie próbki do pomiarów i rejestracja widma

W celu przygotowania pastylki do pomiarów w matrycy KBr badaną substancję miesza się z wysuszonym w 120°C KBr w stosunku 1:200 (w ilości ok. 200 mg KBr). Mieszaninę należy ucierać w moździerzu agatowym, a następnie przenieść do formy pomiędzy dwa stalowe krążki i umieścić w prasie hydraulicznej SPECEC. Pastylkę należy prasować pod naciskiem 10 t przez ok. 10 min, a potem przenieść do okienka pomiarowego i umieścić w komorze pomiarowej spektrofotometru. Pomiar widma należy wykonać w zakresie liczb falowych 4000–400 cm^{-1} , w rozdzielczości 2 cm^{-1} i liczbie skanów równej 32. Widmo należy zapisać w formacie .spc i poddać obróbce według wskazówek prowadzącego. Analogicznie powinno się przeprowadzić pomiary dla wszystkich przygotowanych próbek. Jako tło wykonać na początku pomiar widma pastylki przygotowanej z czystego bromku potasu (bez dodatku próbki badanej).

Na analizowanych widmach należy wskazać położenia pasm pochodzących od drgań grup funkcyjnych i zidentyfikować otrzymane do badań związki chemiczne (trzy próbki). Przedyskutować wyniki.

Rejestracja widm FTIR techniką ATR

ODCZYNNIKI: próbki związków w postaci stałej lub ciekłej do analizy.

APARATURA: spektrofotometr ALPHA firmy Bruker z przystawką do pomiarów odbiciowych ATR.

Przygotowanie próbki do pomiarów i rejestracja widma

Przed przystąpieniem do pomiarów kryształ przystawki ATR należy wyczyścić delikatnie zwilżonym w wodzie ręcznikiem papierowym i wytrzeć do sucha ręcznikiem papierowym. Następnie wykonać rejestrację widma tła (bez naniesionej próbki na kryształ). W celu pomiaru próbki badanej nanieść niewielką ilość wybranego związku na kryształ pomiarowy aparatu i dokręcić jego śrubę dociskową do próbki. Dla substancji w stanie ciekłym na kryształ pomiarowy nanosi się dużą kroplę substancji badanej i dokręca śrubą dociskową mostek przystawki. Pomiar widma należy wykonać w zakresie liczb falowych 4000–600 cm^{-1} , w rozdzielczości 2 cm^{-1} i liczbie skanów równej 32. Widmo zapisać w formacie .spc i poddać obróbce według wskazówek prowadzącego. Analogicznie należy wykonać pomiary dla wszystkich przygotowanych próbek.

Na analizowanych widmach wskazać położenia pasm pochodzących od drgań grup funkcyjnych i zidentyfikować otrzymane do badań związki chemiczne (trzy próbki). Przedyskutować wyniki.

Sprawozdanie powinno zawierać:

1. Imię i nazwisko, grupę, nazwę kierunku studiów.
2. Tytuł ćwiczenia.
3. Cel ćwiczenia.
4. Opis doświadczenia.
5. Wnioski.
6. Wydruki widm z zaznaczonymi charakterystycznymi pasmami dla danego związku chemicznego. Wybrane pasma drgań wraz z przypisaniem zestawić w tabeli. Należy podać wyniki identyfikacji badanych związków i je przedyskutować.

Zagadnienia obowiązujące do zaliczenia ćwiczeń:

1. Nazewnictwo związków organicznych: aldehydów, ketonów, kwasów karboksylowych, węglowodorów aromatycznych i alifatycznych.
2. Techniki badawcze stosowane w spektroskopii w podczerwieni.
3. Znajomość położenia charakterystycznych pasm absorpcji grup funkcyjnych w związkach organicznych.
4. Opis przebiegu doświadczenia.

Literatura

1. Cygański A., *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2009.
2. Silverstein R., Webster F., Kiemle D., *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.

Rozdział 11. Rozdzielanie substancji metodą ekstrakcji

Wprowadzenie

Ekstrakcja w układzie ciecz–ciecz to proces przenoszenia substancji rozpuszczonej (analitu) z jednej fazy ciekłej do drugiej fazy ciekłej, niemieszającej się z pierwszą. Stosunek stężenia substancji rozpuszczonej w jednej fazie do jej stężenia w drugiej fazie jest stały i opisywany jest prawem podziału Nernsta poprzez wyrażenie na stałą podziału K . Prawo Nernsta jest spełnione w stałej temperaturze i przy stałym ciśnieniu.

$$\left(\frac{c_i^\beta}{c_i^\alpha} \right)_{eq} = K = const$$

Stałą podziału można wyznaczyć, pod warunkiem że substancja ekstrahowana występuje w tej samej postaci w obu fazach. Jeśli substancja rozpuszczona (analit) ulega różnym procesom fizykochemicznym w jednej z faz, np. oddziaływaniom z rozpuszczalnikiem, to powoduje to zmianę chemicznej postaci substancji i wtedy jej podział pomiędzy dwie fazy określa współczynnik podziału D , uwzględniający stężenia wszystkich form substancji występujących w matrycy odbierającej $[\Sigma(c_A)\beta]$ i w matrycy pierwotnej $[\Sigma(c_A)\alpha]$:

$$D = \frac{\sum (c_A)^\beta}{\sum (c_A)^\alpha}$$

Znajomość wartości stałej podziału K czy współczynnika ekstrakcji D substancji izolowanej umożliwia ustalenie warunków ekstrakcji, takich jak objętość fazy ekstrahującej oraz krotność ekstrakcji. Dla wartości $K \gg 1$ wystarczająca jest jednostopniowa ekstrakcja, wielostopniową zaś należy stosować, jeśli wartość K jest znacznie mniejsza od jedności, natomiast gdy K jest równe jedności – rozdzielanie jest niemożliwe.

Rozpuszczalniki do ekstrakcji ciecz–ciecz powinny charakteryzować się:

- niewielką wzajemną rozpuszczalnością,
- dużą różnicą ciężarów właściwych (gęstością) – im większa różnica w gęstości cieczy, tym szybsze i dokładniejsze rozdzielanie warstw,

- odpowiednią lotnością umożliwiającą łatwe odparowanie z ekstraktu bez strat analitów oraz dużą czystością,
- odpowiednią polarnością w stosunku do ekstrahowanego związku – związki organiczne, które zbudowane są głównie z łańcuchów czy pierścieni węglowodorowych (nasyconych, nienasyconych, aromatycznych), mają charakter lipofilowy (hydrofobowy), rozpuszczają się lepiej w rozpuszczalnikach niepolarnych. Z kolei związki lipofobowe (hydrofilowe) zawierające w swej budowie ugrupowania polarne, takie jak grupy hydroksylowe, aminowe, karboksylowe, lepiej rozpuszczają się w rozpuszczalnikach polarnych. Zgodnie z zasadą „podobne rozpuszcza podobne”. Dlatego do ekstrakcji związku polarnego (np. kwasu octowego) powinniśmy dobrać bardziej polarny rozpuszczalnik (np. heptan-1-ol). Natomiast w przypadku związku niepolarnego takiego jak benzen należy dobrać rozpuszczalnik o niskiej polarności (np. heksan).

Cel i zakres ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów z metodami rozdzielania mieszanin związków chemicznych za pomocą ekstrakcji z użyciem rozpuszczalników organicznych.

Metodyka badań

Rozdzielanie jodu z roztworu jodku potasu

APARATURA, ODCZYNNIKI I SZKŁO LABORATORYJNE: 0,01 M roztwór I_2 w KI – 2 cm³, heksan – 15 cm³, woda destylowana, rozdzielacze, statyw, cylindry miarowe, pipeta szklana, nasadka do pipet, trzy zlewki o pojemności 25 cm³, pipety Pasteura.

Przebieg ćwiczenia

1. Za pomocą szklanej pipety odmierzyć 2 cm³ 0,01-molowego roztworu I_2 w KI i przenieść do rozdzielacza. Następnie, używając cylindra miarowego, odmierzyć 20 cm³ wody destylowanej i wlać do rozdzielacza.
2. Odmierzyć 10 cm³ heksanu i wlać do rozdzielacza.
3. Rozdzielacz zamknąć korkiem i ostrożnie wstrząsać przez 5–10 min, w trakcie uchylając korek, aby umożliwić uwolnienie par rozpuszczalnika organicznego.
4. Pozostawić rozdzielacz w statywie, aby umożliwić rozdzielenie się warstw. Obserwować zmiany barwy układu. Należy zauważyć, że jod przechodzi do fazy organicznej, która zmienia kolor na fioletowy.
5. Po ustaleniu się wyraźnej granicy między cieczami zlać fazę organiczną (fioletową) do zlewki. Natomiast z warstwy wodnej pipetą Pasteura pobrać jedną kroplę roztworu, przenieść do probówki, dodać kroplę roztworu skrobi. Zanotować kolor oraz intensywność zabarwienia.

6. Powtórzyć ekstrakcję, dodając kolejną porcję 5 cm^3 heksanu do rozdzielacza. Powtórzyć procedurę wytrząsania i oddzielić fazy do dwóch różnych zlewek. Ponownie pobrać jedną kroplę roztworu wodnego za pomocą pipety Pasteura, przenieść do probówki, dodać kroplę roztworu skrobi i ocenić stopień zabarwienia roztworu.
7. Powtarzać ekstrakcję do zaniku reakcji warstwy wodnej (zawierającej jodki) ze skrobią.
8. Porównać intensywność zabarwienia fazy organicznej po każdej kolejnej ekstrakcji (maksymalnie cztery ekstrakcje). Ocenic, jak zmienia się stężenie jodu w roztworach. Wyjaśnić, jak krotność ekstrakcji wpływa na efektywność wydzielenia jodu z fazy wodnej.

Prezentacja wyników badań

W sprawozdaniu należy umieścić cel i zakres ćwiczenia, krótki opis wykonywanych czynności, schemat poglądowy (np. blokowy) rozdziału substancji drogą chemicznie aktywnej ekstrakcji, obserwacje, dyskusję uzyskanych wyników oraz wnioski końcowe z przeprowadzonych ćwiczeń.

Zagadnienia obowiązujące do zaliczenia ćwiczeń:

1. Podaj definicję współczynnika podziału, od czego zależy jego wartość i omów jego znaczenie.
2. Wyjaśnij przebieg ćwiczenia i celowość wykonywanych czynności.

Literatura

1. Stepnowski P., Synak E., Szafranek B., Kaczyński Z., *Techniki separacyjne*, Uniwersytet Gdański, Gdańsk 2010 – skrypt online.
2. *Współczesna chemia analityczna*, red. M. Maj-Żurawska, K. Pyrzyńska, B. Wagner, A. Palińska-Saadi, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2022.

Rozdział 12. Rozdzielanie substancji organicznych metodą destylacji

Wprowadzenie

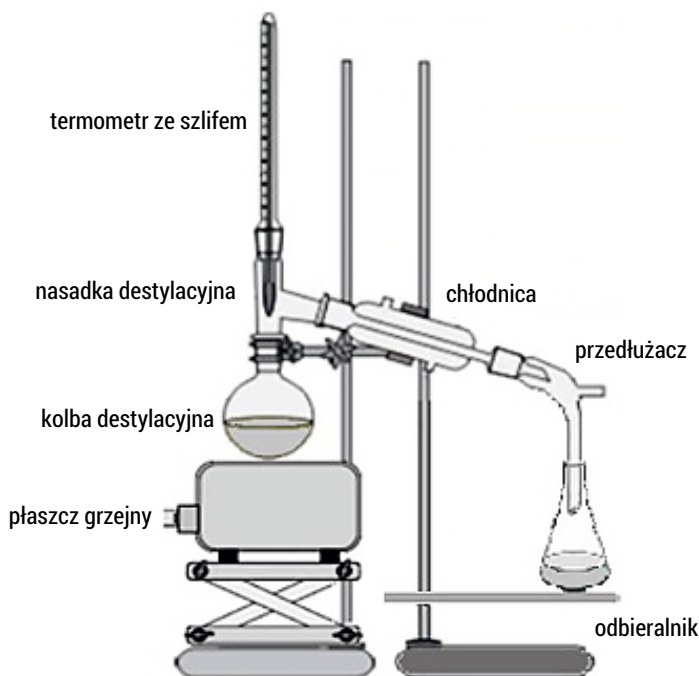
Destylacja jest procesem fizycznym polegającym na rozdzieleniu ciekłej mieszaniny związków chemicznych przez odparowanie, a następnie skroplenie jej składników. Oparta jest na różnej lotności poszczególnych składników mieszaniny. Stosuje się ją w celu wyizolowania lub oczyszczenia jednego bądź więcej związków składowych mieszaniny. Główny produkt destylacji, czyli skroplona ciecz, nazywany jest destylatem. Pozostałość po destylacji nazywana jest zaś cieczą wyczerpaną.

W zależności od substancji, które mają zostać oczyszczone lub rozdzielone, stosuje się różne destylacje:

- zwykłą (pod ciśnieniem atmosferycznym) – wykorzystuje się ją wyłącznie do substancji o niewielkich cząsteczkach, których temperatura wrzenia leży poniżej 200°C,
- z parą wodną – dla substancji, które w trakcie destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym rozkładają się, nie mieszają się z wodą i są lotne z parą wodną,
- pod zmniejszonym ciśnieniem – dla substancji, które w temperaturze wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym rozkładają się; znajduje ona zastosowanie do rozdziału substancji o bardzo wysokich temperaturach wrzenia (powyżej 200°C) ze względu na ryzyko rozkładu przed osiągnięciem wspomnianych temperatur,
- frakcyjną – dla rozdzielania mieszaniny kilku substancji,
- azeotropową.

Destylacja zwykła

Destylacja, w której pary destylowanej cieczy kierowane są wprost do chłodnicy, a po skropleniu odbierane jako produkt w odbieralniku, to destylacja prosta (rys. 12.1). W ruchu znajduje się tylko jedna faza – pary substancji destylowanej. Destylacja prosta znajduje zastosowanie w przypadku cieczy znacznie różniących się temperaturą wrzenia. Jeżeli temperatury wrzenia składników mieszaniny nie różnią się zbyt, prosta destylacja nie doprowadzi do ich rozdzielania. W takim przypadku należy przeprowadzić destylację frakcyjną.

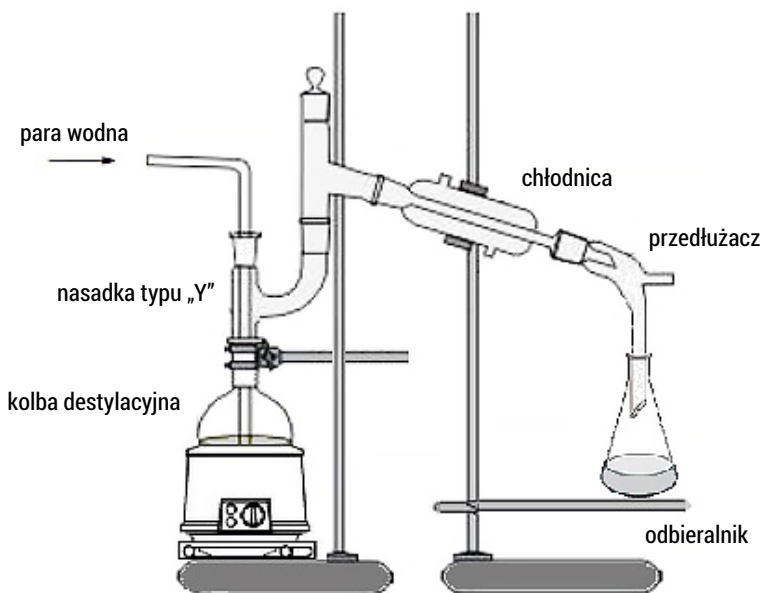


RYSUNEK 12.1. Schemat budowy zestawu do destylacji prostej. Podstawowy sprzęt laboratoryjny używany w laboratorium chemii organicznej

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Destylacja z parą wodną

Destylacja z parą wodną pozwala na wyodrębnienie w temperaturze poniżej 100°C składnika wrzącego w wyższej temperaturze niż woda i lotnego z parą wodną. Destylację z parą wodną stosuje się wtedy, gdy chce się wydzielić substancję lotną z mieszaniny z substancjami smolistymi lub gdy nie można przeprowadzić zwykłej destylacji z powodu nietrwałości związku w temperaturze jego wrzenia. Stosując destylację z parą wodną, można oddzielić zarówno ciecze, jak i ciała stałe, pod warunkiem że nie mieszają się z wodą. Schemat układu do destylacji z parą wodną przedstawiono na rys. 12.2.



RYSUNEK 12.2. Schemat budowy zestawu do destylacji z parą wodną. Podstawowy sprzęt laboratoryjny używany w laboratorium chemii organicznej

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

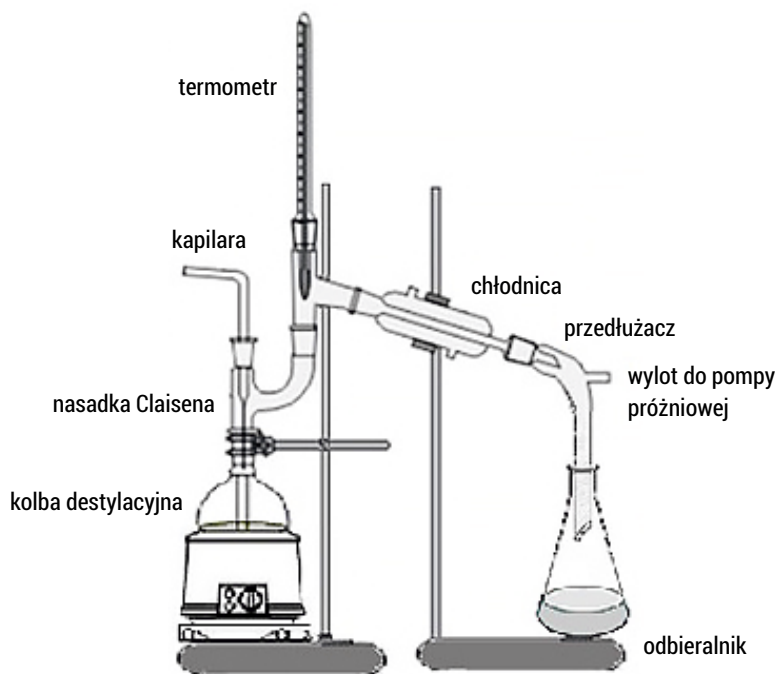
Destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem

Destylując ciecze o wysokich temperaturach wrzenia, kiedy zachodzi obawa ich rozkładu podczas ogrzewania, stosujemy destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Ciecz wrze w temperaturze, w której prężność jej par równa się ciśnieniu nad powierzchnią cieczy (zewnętrznemu), a zatem obniżenie ciśnienia w układzie destylacyjnym obniża temperaturę wrzenia destylowanej cieczy (temperaturę wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym) i zapobiega jej rozkładowi.

Obniżone ciśnienie w zestawie do destylacji próżniowej można uzyskać, stosując różnego typu olejowe pompy rotacyjne czy pompy membranowe, ale popularne są również tzw. pompki wodne, w których prąd wody wodociągowej wypływający ze zwężonej dyszy porusza powietrze i wytwarza podciśnienie, którego wartość może dochodzić, w zależności od ciśnienia i temperatury wody, do kilkunastu mm Hg.

Destylację pod zmniejszonym ciśnieniem prowadzi się w dwuszyjnych kolbach Claisena, w których obok termometru znajduje się kapilara (rurka ze szlifem z wyciągniętą od dołu kapilarą) zapewniająca równomierne wrzenie cieczy. Kapilara spełnia funkcję kamyków wrzennych używanych w destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym. Chłodnicę z odbieralnikami łączy się za pomocą odpowiednich szklanych elementów zaopatrzonych w znormalizowane szlify. Proces destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem stosowany jest w wyparkach rotacyjnych, które pozwalają na szybkie oddestylowanie zarówno małych, jak i dużych ilości rozpuszczalników. Efektywność

procesu destylacji z użyciem wyparki jest zwiększona w wyniku zastosowania obniżonego ciśnienia, obracania kolbą i odpowiedniej jej konstrukcji. Schemat układu do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem przedstawiono na rys. 12.3.



RYSUNEK 12.3. Schemat budowy zestawu do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Podstawowy sprzęt laboratoryjny używany w laboratorium chemii organicznej

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Destylacja frakcjonowana (rektyfikacja, destylacja frakcyjna, frakcjonująca)

Z fizycznego punktu widzenia jest to proces destylacji kaskadowej (wielopoziomowej), w którym każdy stopień procesu jest zasilany produktem (destylatem) poprzedniego. Jednak z technologicznego punktu widzenia rektyfikacja jest procesem jednostkowym, w którym mieszanina ciekła jest rozdzielana na frakcje o różnej (zwykle zbliżonej) lotności. Rektyfikacja w warunkach przemysłowych zachodzi w specjalnych kolumnach rektyfikacyjnych zapewniających adiabatyczne warunki procesu, choć czasami stosuje się też kolumny z płaszczem chłodzącym lub grzejnym albo kolumny strefowe, które na pewnym odcinku są ogrzewane, a na innym chłodzone, aby zapewnić ich maksymalną sprawność.

Zestaw do destylacji frakcyjnej jest w zasadzie podobny do zestawu do destylacji prostej, ale pomiędzy kolbą destylacyjną a chłodnicą umieszcza się w nim kolumnę destylacyjną. Jest to długa szklana rura z różnego rodzaju wypełnieniem, w której

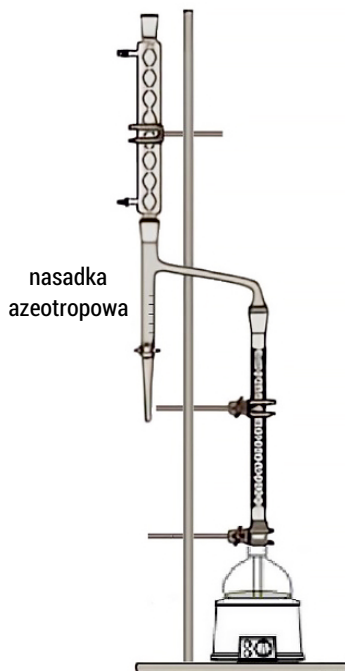
następuje bezpośrednie zetknięcie spływającej w dół skroplonej cieczy z dążącymi do góry parami. W wyniku wymiany ciepłej pomiędzy dwiema fazami dążącymi do stanu równowagi pary zostają wzbogacone w bardziej lotny składnik kosztem fazy ciekłej spływającej w dół i wzbogacanej w mniej lotny składnik. Dla dobrego rozdzielania destylowanej mieszaniny powinny być spełnione następujące warunki:

- dość duża ilość cieczy zawracanej w kolumnie (szybkość destylacji nie może być zbyt duża),
- duża powierzchnia zetknięcia fazy gazowej z fazą ciekłą (odpowiednio dobrane wypełnienie kolumny).

Aby uniknąć nadmiernego chłodzenia kolumny, bardzo często izoluje się ją owijając materiałem izolującym lub stosując kolumny z płaszczem próżniowym. Do ogrzewania kolby destylacyjnej stosuje się łącznie: wodną, olejową albo powietrzną, podgrzewane palnikiem gazowym bądź elektrycznie. Należy pamiętać o dodaniu do kolby destylacyjnej kamyków wrzennych, które trzeba odnawiać po każdym przerwaniu destylacji.

Destylacja azeotropowa

Nie wszystkie mieszaniny da się całkowicie rozdzielić na drodze destylacji. Nie można jej zastosować wtedy, kiedy podczas wrzenia mieszaniny dwu cieczy zarówno skład procentowy pary, jak i destylatu jest taki sam. Wówczas mieszanina taka ma stałą temperaturę wrzenia i w wyniku jej destylacji nie otrzymuje się poszczególnych składników, lecz zawsze ich mieszaninę o stałym składzie procentowym, zwaną mieszaniną azeotropową. Należą do nich między innymi woda i etanol, woda i propan-1-ol. Rozdzielanie mieszanin azeotropowych polega na dodaniu składnika zaburzającego układ azeotropowy (zmieniającego względne lotności pierwotnych składników rozdzielanej mieszaniny). Przykładowo w przypadku destylacji wodnego roztworu etanolu dodaje się benzenu. Tworzy się wtedy potrójny azeotrop. Oddestylowuje on jako pierwszy (64°C), następnie benzen z etanolem (68°C), a na końcu czysty etanol (78°C). Na rys. 12.4 przedstawiono zestaw do destylacji azeotropowej.



RYSUNEK 12.4. Schemat budowy zestawu do destylacji azeotropowej. Podstawowy sprzęt laboratoryjny używany w laboratorium chemii organicznej

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Cel i zakres ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów z destylacją jako metodą izolacji i oczyszczania związków chemicznych. W jego zakres wchodzi rozdział mieszaniny acetonu i benzaldehydu poprzez destylację prostą oraz określenie składu mieszaniny.

Metodyka badań

Rozdział substancji organicznych metodą destylacji prostej

ODCZYNNIKI: aceton, benzaldehyd (aldehyd benzoesowy).

APARATURA I SPRZĘT: płaszcz grzejny, regulator mocy, kolba kulista o pojemności 250 cm³, trzy kolby stożkowe o pojemności 100 cm³, chłodnica Liebiga, nasadka destylacyjna, termometr ze szlifem, kamyki wrzenne, statywy, podnośniki, łapy.

Przebieg eksperymentu

Okolo 100 cm^3 mieszaniny acetonu i benzaldehydu (według ilości wskazanych przez prowadzącego) wlać do kolby kulistej (1) o pojemności 250 cm^3 zawierającej kamyki wrzenne. Kolbę umieścić w płaszczu grzejnym (7) ustawionym na podnośniku i za pomocą łapy umocować ją do statywu. Chłodnicę Lebiga (4) z nasadką destylacyjną (2) i termometrem (3) należy umieścić na odpowiedniej wysokości i połączyć z kolbą destylacyjną (1), a następnie przymocować łapą do statywu (według schematu we wprowadzeniu do ćwiczenia). Dolny wlot chłodnicy połączyć z węzłem gumowym doprowadzającym zimną wodę, a górny wlot z węzłem gumowym odprowadzającym wodę z chłodnicy do zlewu. Jako odbieralnika (6) użyć kolby stożkowej o pojemności 100 cm^3 . Rozpocząć ogrzewanie mieszaniny i pomiar czasu destylacji. Destylację prowadzić z szybkością ok. $1\text{ cm}^3/\text{min}$. Obserwować powierzchnię cieczy w kolbie, a także temperaturę par wrzenia kolby i nasadki. Dla każdej frakcji notować początkową i końcową temperaturę wskazywaną przez termometr.

Po zebraniu przedgonu (pierwsza wstępna frakcja, ok. 10–15 kropli) wymienić odbieralnik na nowy i zbierać frakcję właściwą. Po kolejnym wzroście temperatury wymienić ponownie odbieralnik i zebrać resztę produktów destylacji. Destylację zakończyć, jeśli w kolbie destylacyjnej zostanie ok. 5 cm^3 mieszaniny, odczekać do momentu wystygnięcia płaszcza grzejnego i kolby destylacyjnej. Następnie zakręcić wodę doprowadzaną do chłodnicy i opróżnić chłodnicę z wody.

Porównać przedział temperatur odbierania destylatu z wartością literaturową. Sporządzić wykresy: a) zależności zmiany temperatury od czasu (zgodnie z danymi eksperymentalnymi); b) zależności T_w od objętości destylatu ($T_w = f(V_{\text{dest}})$), gdzie T_w – temperatura wrzenia danej frakcji, V_{dest} – objętość destylatu). Ustalić objętości składników destylowanej mieszaniny, a następnie obliczyć procentowy skład mieszaniny benzenu i toluenu.

Oczyszczanie produktu syntezy z zastosowaniem destylacji

ODCZYNNIKI: alkohol izopropylowy (propan-2-ol) (lub inny wskazany przez prowadzącego zajęcia) – $16,3\text{ cm}^3$, bezwodnik octowy – $17,5\text{ cm}^3$, 5-procentowy roztwór NaHCO_3 – 15 cm^3 , stały CaCl_2 lub MgSO_4 – 10 g.

APARATURA I SPRZĘT: płaszcz grzejny, kolba okrągłodenna o pojemności 100 cm^3 , chłodnica zwrotna, kamyki wrzenne, rozdzielacz o pojemności 100 cm^3 , kolba stożkowa o pojemności 100 cm^3 , lejek, sącdek karbowany, kolba destylacyjna o pojemności 100 cm^3 , chłodnica Liebiga, nasadka do destylacji, termometr ze szlifem, statyw, podnośnik, łapy.

Przebieg eksperymentu

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm^3 umieścić kilka kamyczków wrzennych, a następnie dodać $16,3\text{ cm}^3$ alkoholu izopropylowego, $17,5\text{ cm}^3$ bezwodnika octowego oraz ostrożnie $0,3\text{ cm}^3$ stężonego H_2SO_4 . Kolbę połączyć z chłodnicą zwrotną i ogrzewać łagodnie przez ok. 20–30 min, doprowadzając do stanu łagodnego wrzenia. Po zakończeniu ogrzewania kolbę schłodzić do temperatury pokojowej, a zawartość

przełączyć do rozdzielacza zawierającego ok. 60 cm³ wody destylowanej i wytrząsać. Po rozdzieleniu faz pozostawić w rozdzielaczu fazę górną (organiczną). Otrzymany ester przemyć dwukrotnie 15 cm³ 5-procentowego roztworu NaHCO₃, za każdym razem usuwając fazę dolną (wodną). Należy zwrócić uwagę na tworzący się tlenek węgla (IV), który trzeba usuwać. Surowy ekstrakt przełączyć do kolby stożkowej o pojemności 100 cm³ zawierającej środek suszący: CaCl₂ lub MgSO₄. Pozostawić na 20 min, a następnie środek suszący odsączyć na lejku szklanym z karbowanym sączkiem bibułowym, zbierając surowy ester do kolby destylacyjnej. Po dodaniu kamyczków wrzennych rozpoczyna się destylację (schemat układu do destylacji na rysunku). Moc ogrzewania ustala się tak, aby produkt destylował kropla po kropli. Po odrzuceniu przedgonu (ok. 10–15 kropli) zbiera się główną frakcję o stałej temperaturze wrzenia. Destylację kończy się, pozostawiając w kolbie destylacyjnej niewielką ilość cieczy. Nie wolno destylować „do sucha”! Otrzymany produkt waży się i wyznacza wydajność reakcji.

Sprawozdanie powinno zawierać:

1. Imię i nazwisko, grupę, nazwę kierunku studiów.
2. Tytuł ćwiczenia.
3. Cel ćwiczenia.
4. Opis doświadczenia (nie kopiować instrukcji!) i schemat układu eksperymentalnego.
5. Reakcje, wykresy i wymagane obliczenia.
6. Wnioski.

Zagadnienia obowiązujące do zaliczenia ćwiczeń:

1. Metody rozdzielania substancji – charakterystyka.
2. Rodzaje destylacji, charakter wykorzystywanych zjawisk.
3. Znajomość pojęć: temperatura wrzenia, prężność par, ciśnienie parcjale, mieszanina azeotropowa, prawo Daltona, prawo Raoult’a.
4. Zastosowanie destylacji.
5. Opis przebiegu doświadczenia.

Literatura

1. Vogel A., *Preparatyka organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2018.
2. Solomons G., *Chemia organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2022.
3. Balawejder M., Droba B., Droba M., *Chemia dla kierunków przyrodniczych, cz. 2: Chemia organiczna – ćwiczenia laboratoryjne*, wyd. 2 zm., Wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego, Rzeszów 2014.

Rozdział 13. Preparatyka wybranych substancji organicznych. Synteza octanu butylu

Wprowadzenie

Azeotrop jest ciekłą mieszaniną dwóch lub więcej związków chemicznych, która jest w równowadze termodynamicznej z parą nasyconą powstającą z tej mieszaniny. Do rozdziału takich mieszanin nie można zastosować destylacji, ponieważ zarówno faza ciekła, jak i para mają ten sam skład. Mieszaniną azeotropową jest np. 96-procentowy roztwór wodny etanolu (temperatura wrzenia 78,15°C – minimalna temperatura wrzenia). Tworzenie azeotropu w różnych układach może być wykorzystane do usuwania jednej substancji z roztworu, np. azeotropowe osuszanie – usuwanie wody. Polega to na dodaniu do osuszanego związku substancji (praktycznie nierozpuszczalnej w wodzie, w temperaturze pokojowej), która tworzy z wodą mieszaninę azeotropową, np. benzen, toluen, ksylen. Mieszaninę taką ogrzewa się do wrzenia z zastosowaniem specjalnej nasadki azeotropowej.

Katalizowana kwasami reakcja estryfikacji w benzenie lub toluenie zachodzi znacznie łatwiej, gdy powstającą w tej reakcji wodę usuwa się azeotropowo. W trakcie destylacji mieszaniny reakcyjnej najpierw wrze azeotrop trójskładnikowy (alkohol–toluen–woda), przechodzący następnie w azeotrop dwuskładnikowy (toluen–alkohol). Destylując pozostałość, otrzymywany jest ester z dużą wydajnością. Ponadto usuwanie wody przesunęło równowagę reakcji w prawo.

Cel i zakres ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest synteza estru z zastosowaniem destylacji azeotropowej. W zakresie ćwiczenia wchodzi synteza octanu butylu oraz oczyszczanie otrzymanego produktu poprzez destylację.

Metodyka badań

Przebieg realizacji eksperymentu

Synteza estru z zastosowaniem układu azeotropowego

ODCZYNNIKI: lodowaty kwas octowy, alkohol butylowy (butan-1-ol) 12 cm³, kwas p-toluenosulfonowy, toluen.

APARATURA I SPRZĘT: płaszcz grzejny, kolba kulista 250 cm³, nasadka azeotropowa, chłodnica zwrotna, kamyki wrzenne.

Przebieg eksperymentu

W kolbie kulistej o pojemności 250 cm³ umieścić, jednocześnie mieszając, 12 cm³ alkoholu butylowego, 15 cm³ lodowatego kwasu octowego, trochę kwasu p-toluenosulfonowego (na końcu ostrza łopatkki metalowej) oraz 60 cm³ toluenu. Przed rozpoczęciem reakcji napęlnić nasadkę azeotropową 20 cm³ toluenu. Kolbę połączyć z nasadką azeotropową, umieścić w płaszczu grzejnym i ogrzewać pod chłodnicą zwrotną (w temperaturze wrzenia) do momentu, aż w nasadce nie będzie zbierać się woda (oznacza to koniec reakcji). Tworząca się podczas reakcji estryfikacji woda przechodzi wraz z toluenem (mieszanina azeotropowa) do nasadki azeotropowej i gromadzi się w jej dolnej części. Nie należy dopuścić do przelewania się wody z powrotem do kolby. W razie konieczności część wody zlać do cylindra miarowego (nie wylewać!).

Oczyszczanie produktu na drodze destylacji prostej

ODCZYNNIKI: otrzymany produkt na drodze syntezy, nasycony roztwór wodorowęglanu sodu – 15 cm³.

APARATURA I SPRZĘT: rozdzielacz o pojemności 100 cm³, zlewki, kolba kulista o pojemności 100 cm³, chłodnica Liebiga, termometr, kamyki wrzenne, kolba stożkowa jako odbieralnik, cylinderek.

Po ostudzeniu do temperatury pokojowej zdemontować chłodnicę zwrotną i nasadkę azeotropową. Całą wodę zlać do cylindra miarowego i zanotować jej objętość. Zawartość kolby przenieść do rozdzielacza zawierającego 80 cm³ zimnej wody, wytrząsać, a po rozdzieleniu faz usunąć do zlewki warstwę wodną. Do pozostałej w rozdzielaczu warstwy organicznej dodać 15 cm³ nasyconego roztworu NaHCO₃ (w trakcie wytrząsania może tworzyć się CO₂, który należy systematycznie, ostrożnie usuwać poprzez uchylenie korka) i powtórzyć procedurę. Ponownie po usunięciu warstwy dolnej (wodnej) do pozostałego roztworu dodać 40 cm³ wody. Następnie surowy ester umieścić w kolbie kulistej, którą należy połączyć z chłodnicą Liebiga zaopatrzoną w termometr, i poddać procesowi destylacji. Najpierw oddziela się azeotrop toluen/wodę, octan butylu zaś zbiera się w zakresie temperatur 123–126°C. Oczyszczony produkt przelać do suchego cylindera i zmierzyć objętość. Obliczyć wydajność reakcji estryfikacji.

Sprawozdanie powinno zawierać:

1. Imię i nazwisko, grupę, nazwę kierunku studiów, datę.
2. Tytuł ćwiczenia.
3. Cel ćwiczenia.
4. Opis doświadczenia, obliczenia, reakcja.
5. Wnioski.

Zagadnienia obowiązujące do zaliczenia ćwiczeń:

1. Reakcja estryfikacji.
2. Kiedy ciecz wrze?
3. Azeotrop i jego właściwości.
4. Budowa nasadki azeotropowej.
5. Rozdział mieszaniny dwóch cieczy przez destylację – równowagi fazowe w układzie dwuskładnikowym, diagramy fazowe ciecz–para.
6. Rodzaje destylacji: prosta, rektyfikacja, pod zmniejszonym ciśnieniem, z parą wodną, azeotropowa i ich zastosowanie, aparatura, zasady prowadzenia destylacji.
7. Opis przebiegu doświadczenia.

Literatura

4. Vogel A., *Preparatyka organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2018.
5. Grajewski J. i in., *Eksperymentalna chemia organiczna: kurs podstawowy*, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań 2022.

Rozdział 14. Fermentacja alkoholowa.

Destylacja i rektyfikacja etanolu

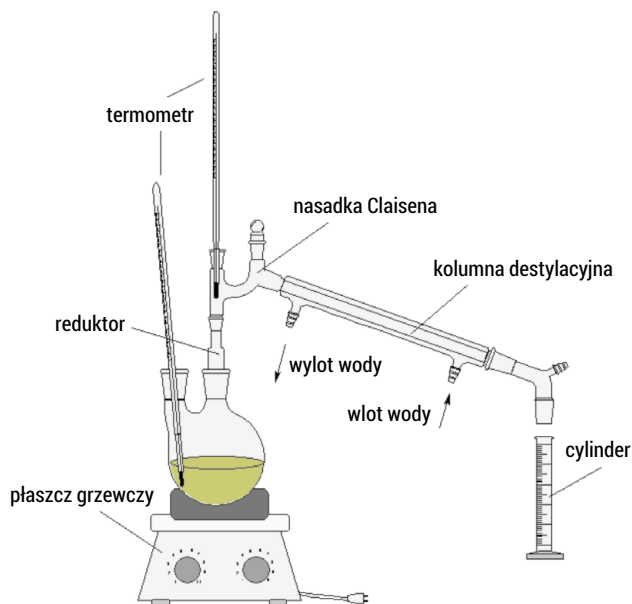
Cel i zakres ćwiczenia laboratoryjnego

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów z metodami oczyszczania etanolu, który powstał w wyniku fermentacji alkoholowej za pomocą technik destylacji i rektyfikacji. Dodatkowo celem jest określenie wydajności oraz czystości etanolu zarówno przed oczyszczaniem, jak i po nim.

Metodyka badań

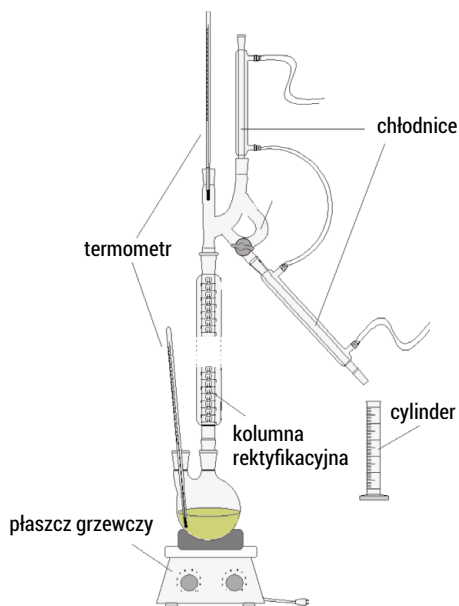
APARATURA, ODCZYNNIKI I SZKŁO LABORATORYJNE: ok. 50 g drożdży piekarskich, ok. 200 g cukru (sacharozy), woda destylowana, rurki fermentacyjne – 2 szt., kolby stożkowe, kolby miarowe, parafina, parafilm, waga analityczna, szpatułka laboratoryjna, zlewki, zestaw do destylacji (rys. 14.1), zestaw do rektyfikacji (rys. 14.2).

Stanowisko badawcze



RYSUNEK 14.1. Schemat budowy zestawu do destylacji. Podstawowy sprzęt laboratoryjny używany w laboratorium chemii organicznej

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.



RYSUNEK 14.2. Schemat budowy zestawu do rektyfikacji. Podstawowy sprzęt laboratoryjny używany w laboratorium chemii organicznej.

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Doświadczenie 1. Fermentacja alkoholowa. Destylacja i rektyfikacja etanolu

Przebieg ćwiczenia:

Etap I – fermentacja alkoholowa

1. Na wadze analitycznej odważyć 80 g cukru i przenieść ilościowo do kolby stożkowej o pojemności 500 cm³, używając 160 cm³ wody destylowanej.
2. Mieszać zawartość kolby aż do całkowitego rozpuszczenia cukru.
3. Następnie dodać do kolby 18 g świeżych drożdży piekarskich.
4. U wylotu kolby umieścić rurkę fermentacyjną i dokładnie uszczelnić wylot parafiną lub parafilmem.
5. Zważyć kolbę wraz z jej zawartością i zapisać wynik.
6. Rurkę fermentacyjną wypełnić częściowo wodą, tak aby była wypełniona do połowy wysokości baniek. W tym celu posłużyć się tryskawką.
7. W taki sam sposób przygotować drugą kolbę. Obie kolby pozostawić w temperaturze pokojowej do kolejnych zajęć (na tydzień).
8. Po zakończeniu procesu fermentacji ponownie zważyć i zanotować masy.
9. Przesączyć otrzymany roztwór na sączku karbowanym i poddać go etapowi II (destylacji prostej).
10. Oznaczyć również gęstość względną otrzymanego produktu za pomocą piknometru (z dokładnością do czterech miejsc po przecinku). Na podstawie tablic Windischa odczytać odpowiadające danej gęstości stężenie etanolu, wyrażone w gramach etanolu na 100 cm³ mieszaniny oraz w procentach objętościowych. Wyniki zanotować w tabeli 14.2.

Etap II – destylacja prosta

1. Przygotować aparaturę badawczą zgodnie z rys. 14.1 (zestaw do destylacji).
2. Do kolby o pojemności 500 cm³ przenieść zawartość obydwu kolb, w których prowadzony był proces fermentacji, oraz wrzucić kamyczki wrzenne.
3. Dopełnić wodą destylowaną do około połowy objętości kolby.
4. Kolbę umieścić w zestawie do destylacji oraz odkręcić dopływ wody i włączyć płaszcz grzewczy.
5. Szybkość procesu destylacji powinna wynosić ok. 100 kropli/minutę.
6. Co 5 min należy notować temperaturę cieczy (T_c), temperaturę pary (T_p) oraz ilość odebranego destylatu (V_d), a wyniki wpisywać do tabeli 14.1 (etap II). Czas końcowy procesu wyznacza prowadzący zajęcia.
7. Proces destylacji należy zakończyć po osiągnięciu temperatury pary równej 98°C.
8. Przełączyć otrzymany destylat do kolby i użyć go do III etapu.
9. Oznaczyć również gęstość względną otrzymanego destylatu za pomocą piknometru (z dokładnością do czterech miejsc po przecinku). Na podstawie tablic Windischa odczytać odpowiadające danej gęstości stężenie etanolu, wyrażone w gramach etanolu na 100 cm³ mieszaniny oraz w procentach objętościowych. Wyniki zanotować w tabeli 14.2.

Etap III – rektyfikacja

1. Przygotować aparaturę badawczą zgodnie z rys. 14.2.
2. Do kolby miarowej przenieść otrzymany w poprzednim etapie destylat oraz wrzucić kamyczki wrzenne.
3. Dopełnić wodą destylowaną do ok. 2/3 objętości kolby.
4. Kolbę umieścić w zestawie do rektyfikacji. Odkręcić dopływ wody i włączyć płaszcz grzewczy.
5. Szybkość procesu rektyfikacji (G) powinna wynosić ok. 120 kropli/minutę.
6. Co 5 min należy notować temperaturę cieczy (T_c), temperaturę pary (T_p) oraz ilość odebranego rektyfikatu (V_r), a wyniki wpisywać do tabeli 14.1 (etap III). Czas końcowy procesu wyznacza prowadzący zajęcia.
7. Po ustaleniu szybkości procesu rektyfikacji należy otworzyć głowicę (lekko uchylając kranik) i dostosować szybkość odbierania rektyfikatu (D), tak aby liczba powrotu (R) wynosiła 2 (lub nieznacznie więcej). Ważne, by szybkość odbierania rektyfikatu D nie przekraczała 50 kropli/minutę, aby uniknąć zalania kolumny.
8. Przygotować kolbę ze szlifem i przenieść do niej przedgon (frakcję zawierającą składniki o temperaturze wrzenia niższej niż etanol ($78,3^{\circ}\text{C}$), w tym zanieczyszczenia spirytusu, w ilości co najmniej kilkakrotnie większej niż ilość spirytusu wyjściowego). Pierwsza partia rektyfikatu, zawierająca metanol, powinna wynosić ok. 8% całkowitej objętości destylatu.
9. Do cylindra miarowego zebrać uzyskany rektyfikat i zmierzyć jego objętość.
10. Proces rektyfikacji zakończyć po przekroczeniu (o 1°C) temperatury pary równej 77°C .
11. Produkt końcowy zlać do przygotowanej szklanej butelki.
12. Oznaczyć również gęstość względną otrzymanego rektyfikatu za pomocą piknometru (z dokładnością do czterech miejsc po przecinku). Na podstawie tablic Windischa odczytać odpowiadające danej gęstości stężenie etanoli, wyrażone w gramach etanolu na 100 cm^3 mieszaniny oraz w procentach objętościowych. Wyniki zanotować w tabeli 14.2.

Prezentacja wyników badań

TABELA 14.1. Zestawienie wyników badań

ETAP I

Lp.	Masa kolby wraz z zawartością przed procesem fermentacji [g]	Masa kolby wraz z zawartością po procesie fermentacji [g]	Różnica mas przed i po [g]
1.			
2.			

TABELA 14.1. Zestawienie wyników badań (cd.)

ETAP II

Czas [min]	Temp. cieczy Tc [°C]	Temp. pary Tp [°C]	Obj. uzyskanego destylatu Vd [cm ³]	Szybkość destylacji G [krople/min]
0				
5				
10				
15				
...				
120				
125				
...				
200				

ETAP III

Czas [min]	Temp. cieczy Tc [°C]	Temp. pary Tp [°C]	Obj. uzyskanego rektyfikatu Vr [cm ³]	Szybkość rektyfikacji G [krople/min]	Szybkość odbierania rektyfikatu D [krople/min]	Szybkość zawracania powrotu D [krople/min]	Liczba powrotu R
0							
5							
10							
15							
...							
120							
125							
...							
200							

TABELA 14.2. Wydajność procesu otrzymywania etanolu

Etap	Stężenie [g etanolu/100 cm ³]	Stężenie [% obj.]	Wydajność procesu [%]
I. Fermentacja			
II. Destylacja			
III. Rektyfikacja			

Sposób wykonania sprawozdania:

W sprawozdaniu należy umieścić: cel i zakres ćwiczenia, krótki opis wykonywanych czynności, schematy stosowanych aparatur badawczych, omówienie procesu zachodzącej fermentacji alkoholowej (wraz z reakcjami), obliczenia związane z wydajnością procesu otrzymywania etanolu na każdym etapie, wykresy zmian temperatury cieczy i temperatury pary w zależności od czasu procesu i od ilości odebranego destylatu/rektyfikatu, dyskusję wyników oraz wnioski końcowe.

Zagadnienia obowiązujące do zaliczenia ćwiczeń:

1. Omów dokładnie proces fermentacji alkoholowej, organizmy biorące w nim udział, optymalną temperaturę, narysuj schemat procesu.
2. Omów różnice między rektyfikacją a destylacją prostą (zasada działania, sprzęt, zastosowanie).
3. Wyjaśnij przebieg ćwiczenia i celowość wykonywanych czynności.

Literatura

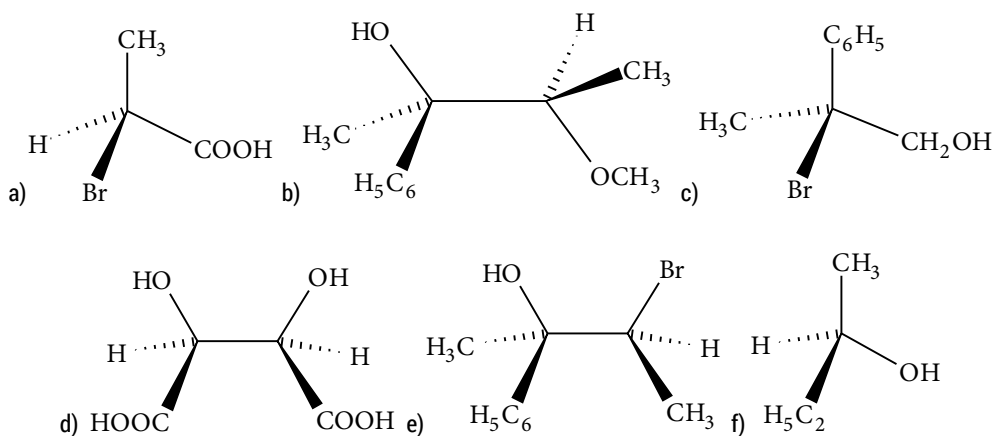
1. Vogel A., *Preparatyka organiczna*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006.
2. Leśniak W., *Biotechnologia żywności. Procesy fermentacji i biosyntezy*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu, Wrocław 2002.

Rozdział 15. Zadania sprawdzające nazewnictwo związków organicznych

ZADANIE 1. Narysuj wzory strukturalne następujących związków:

- a) 4-etylo-2,2-dimetylooktan,
- b) 1,3-chloroheptan,
- c) 3-metylopent-1-en,
- d) 3-propylopenta-1,3-dien,
- e) 1,3-dimetylocyklopent-1-en,
- f) 2-bromo-4,5-dimetyloheptan,
- g) 1-bromo-4-chloro-3-metylopentan,
- h) 1-etylo-2,4-dimetylocykloheks-1-en.

ZADANIE 2. Podaj nazwy systematyczne następujących związków:



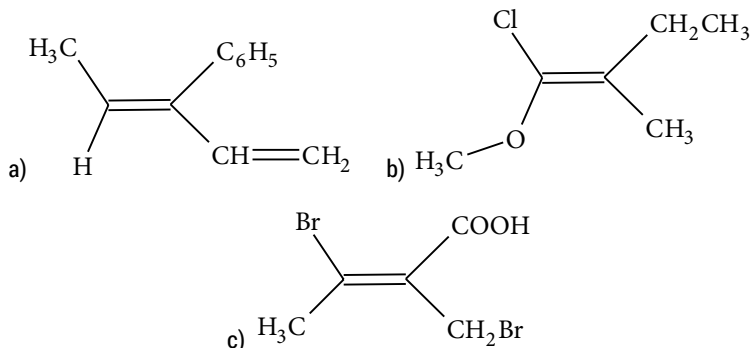
ZADANIE 3. Narysuj wzory przestrzenne następujących związków:

- a) (R)-butan-2-ol,
- b) (S)-1,2-dichlorobutan,
- c) (S)-3-etylopent-1-en-4-yn,
- d) (R)-3-etylo-2,3-dimetyloheksan,
- e) (S)-4-bromo-5-fenylopent-1-en.

ZADANIE 4. Narysuj wzory strukturalne następujących związków:

- (E)-2,5-dibromo-3-etylopent-2-en,
- (2E,4E)-heksa-2,4-dien,
- (2Z,4Z)-heksa-2,4-dien,
- (E)-2-bromobut-2-en,
- (E)-4-fenyl-5,5-dimetylo-3-(1-metyloetylo)heksa-1,3-dien.

ZADANIE 5. Określ konfigurację (E/Z) i nazwij następujące związki:



ZADANIE 6. Narysuj wzory strukturalne następujących alkoholi oraz podaj ich nazwy systematyczne:

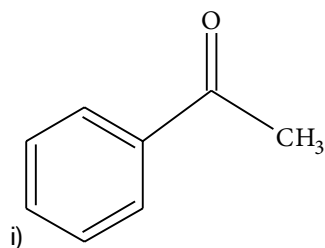
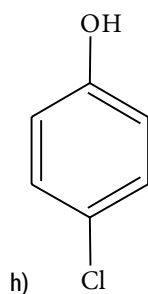
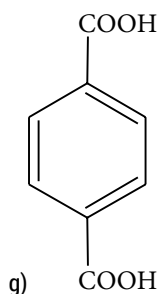
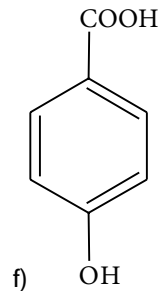
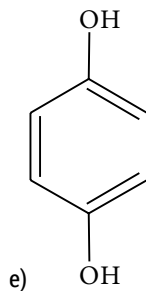
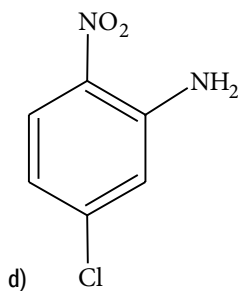
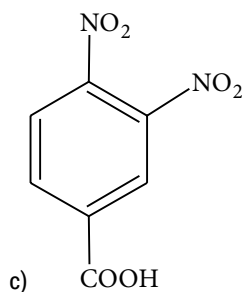
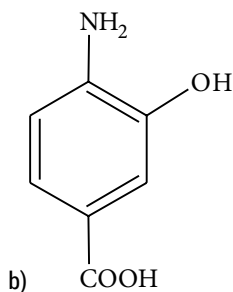
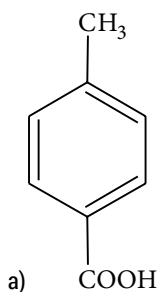
- alkohol *n*-propylowy,
- alkohol izopropylowy,
- alkohol *n*-butylowy,
- alkohol *tert*-butylowy,
- alkohol benzyłowy,
- alkohol izopentylowy.

ZADANIE 7. Narysuj wzory strukturalne następujących związków:

- etylobenzen,
- 1,3-dietyloben,
- kumen (izopropyllobenzen),
- tert*-butyllobenzen,
- p*-chlorotoluen,
- 1,2,4-trimetylobenzen,
- kwas 3,5-dinitrobenzoesowy,
- m*-chloroanilina,
- 2,6-dinitrotoluen,
- p*-ksylen,
- o*-nitrofenol,
- octan fenylu,
- kwas salicyłowy,
- kwas *p*-aminobenzoesowy,

- o) difenyloamina,
- p) acetofenon,
- q) benzofenon,
- r) kwas *p*-nitrobenzoesowy,
- s) hydrochinon,
- t) keton etylowo-metylowy,
- u) heksan-3-on,
- v) mrówczan etylu.

ZADANIE 7. Podaj nazwy systematyczne następujących związków:



Literatura

1. Buza D., Ćwil A., *Zadania z chemii organicznej z rozwiązaniami*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2006.



Minister
Nauki



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Opracowanie publikacji jest finansowane
ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego,
dotacja celowa Ministra Nauki

„Politechniczna Sieć VIA CARPATIA im. Prezydenta RP Lecha Kaczyńskiego”



POLITECHNICZNA SIEĆ
VIA CARPATIA



POLITECHNIKA
LUBELSKA



POLITECHNIKA
RZESZOWSKA
im. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA

