

Zajęcia nr 3

Krystalizacja i sublimacja. Izomeria konstytucyjna i konformacyjna.

1. Zakres materiału:

- metody oddzielania ciał stałych od cieczy: dekantacja, sączenie: pod normalnym ciśnieniem, na gorąco, pod zmniejszonym ciśnieniem, odwirowanie
- krystalizacja jako metoda rozdzielania i oczyszczania substancji organicznych: kolejność postępowania podczas krystalizacji, dobór rozpuszczalnika, wykorzystanie adsorpcji w procesie krystalizacji, sposoby przyspieszania krystalizacji, wpływ temperatury i czasu na przebieg krystalizacji, mieszaniny oziębiające, osuszanie ciał stałych, ocena czystości krystalicznych związków organicznych (wpływ zanieczyszczenia na temperaturę topnienia substancji),
- sublimacja jako metoda rozdzielania i oczyszczania: technika wykonania sublimacji, zalety sublimacji.
- izomeria konstytucyjna i konformacyjna

2. Literatura:

- John McMurry, *Chemia organiczna*, (Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005),
- Piotr Kowalski, *Laboratorium chemii organicznej, Techniki pracy i przepisy BHP*, (Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2004).

3. Teoria

Rozdzielanie i oczyszczanie substancji.

Krystalizacja. Dekantacja. Sączenie. Sublimacja.

Mieszanina powstała w wyniku przeprowadzonej reakcji bardzo często stanowi układ dwóch faz: ciało stałe/ciecz. W przypadku konieczności rozdzielania tego typu układów stosuje się przede wszystkim dekantację lub sączenie, czasami odwirowanie. Krystalizacja i sublimacja to metody oczyszczania stałych związków organicznych. Podczas oczyszczania substancji stałych metodą krystalizacji wykorzystuje się też zjawisko adsorpcji.

Dekantacja

Dekantacja jest najprostszym sposobem rozdzielania substancji stałych od cieczy. Polega ona na pozostawieniu mieszaniny do chwili całkowitego opadnięcia substancji stałej na dno naczynia i odlaniu cieczy znad osadu. Osad po dekantacji zawiera jeszcze dużo cieczy z zanieczyszczeniami. Aby osad został całkowicie oczyszczony z substancji ciekłej, należy go przemyć czystym rozpuszczalnikiem. W tym celu do naczynia z osadem wlewa się porcję cieczy przemylającej, następnie miesza dokładnie, po czym odstawia do osadzenia i dekantuje, zlewając ciecz do innego naczynia niż ciecz pierwotną. Proces przemylania należy prowadzić wielokrotnie, aż do usunięcia zanieczyszczającego składnika. Po kilkakrotnym powtórzeniu tych czynności uzyskuje się dokładniejsze przemycie osadu niż podczas sączenia, gdzie ciecz przemylająca nie dociera równomiernie do całej objętości osadu. Rozdzielone za pomocą dekantacji fazy poddaje się sączeniu w celu dokładnego oddzielenia fazy stałej od cieczy.

Dekantację stosuje się jako pierwszy etap rozdzielania, poprzedzający dokładniejsze rozdzielanie – sączenie. Dekantacji nie stosuje się w przypadku osadów trudno opadających, a także tworzących kożuch na powierzchni cieczy (osady o tzw. tłustej powierzchni, słabo zwilżalne przez ciecz).

Dekantacja ma największe zastosowanie przy przemylaniu trudnych do sączenia osadów. Zaletą jej jest prostota wykonania, jak też niezbyt skomplikowana aparatura (najczęściej używa się zlewek i kolb stożkowych), wadą natomiast jest długi czas trwania (niejednokrotnie trzeba długo czekać na osadzenie się całej ilości substancji stałej na dnie naczynia).

Sączenie

Największe znaczenie w laboratorium chemii organicznej ma oddzielanie fazy stałej od ciekłej przez sączenie, tj. za pomocą materiału filtrującego, przepuszczającego tylko ciecz. Na efektywność sączenia, które odznacza się dokładnością oddzielania fazy stałej od ciekłej, oraz szybkość sączenia, wpływają następujące czynniki:

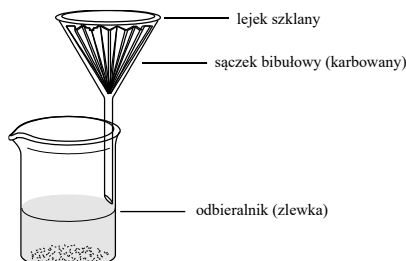
- a. wielkość porów materiału filtracyjnego,

- b. wielkość powierzchni filtracyjnej,
- c. różnica ciśnień po obu stronach materiału filtracyjnego,
- d. charakter fazy stałej (gęstość, wielkość cząstek, ściśliwość),
- e. stosunek ilościowy obu faz,
- f. lepkość cieczy.

W zależności od tych czynników sączenie przeprowadzamy pod normalnym, zmniejszonym lub zwiększonym ciśnieniem.

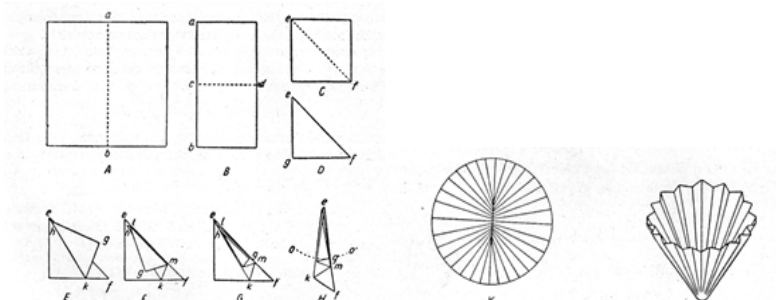
1. Sączenie pod normalnym ciśnieniem

Sączenie takie jest procesem (Ryc. 1), w którym ciecz przechodzi przez materiał filtracyjny pod ciśnieniem słupa cieczy sączonej. Stosuje się je wtedy, gdy faza stała nie jest potrzebna, np. oddzielenie substancji smolistych, środków adsorbujących lub suszących. Oddzielenie fazy stałej od ciekłej w tym przypadku nie jest zbyt dokładne.



Ryc. 1. Zestaw do sączenia pod normalnym ciśnieniem.

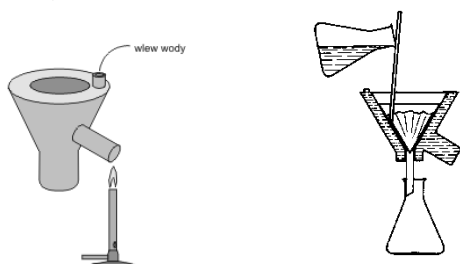
Aparatura do sączenia składa się z lejka szklanego, sączka gładkiego lub karbowanego wykonanego z bibuły filtracyjnej. Sączek gładki w laboratorium chemii organicznej bywa rzadko używany z powodu długiego okresu sączenia. Stosowany jest on najczęściej do sączenia małych ilości i w pracy analitycznej. W laboratorium chemii organicznej używa się zwykle sączków karbowanych (Ryc. 2), mających dużą powierzchnię sączenia, co znacznie skraca czas wykonywanego procesu. Szybkość sączenia wzrasta wraz z ciśnieniem hydrostatycznym słupa cieczy sączonej, dlatego też należy ją ciągle uzupełniać w trakcie sączenia.



Ryc. 2. Sposób składania bibuły w celu uzyskania sączka karbowanego.

2. Sączenie na gorąco

Bardzo często zachodzi potrzeba sączenia gorących roztworów (np. w czasie przeprowadzanej krystalizacji). W wyniku ochłodzenia takiego roztworu na ściankach zwykłego lejka mogą wydzielić się kryształy, które zatykają pory sączków, utrudniając dalsze sączenie. W wyniku zbyt wczesnego ochłodzenia roztworu następują również duże straty substancji oczyszczanej. Ogrzanie ścianek lejka pozwala zmniejszyć do minimum możliwość zatkania nóżki i lejka przez wydzielające się kryształy. Do sączenia na gorąco stosuje się zwykle sączek fałdowany, umieszczony w lejku o krótkiej szerokiej nóżce, ogrzewany specjalnie przystosowanym płaszczem grzejnym (elektrycznym lub wypełnianym wodą i ogrzewanym palnikiem) – Ryc. 3.



Projekt „Przedmioty przyrodnicze – kluczem do zawodów przyszłości”. Wyższa jakość kształcenia przedmiotów chemiczno-biologicznych w I LO w Białymstoku dzięki nauczaniu poprzez eksperyment i współpracy z jednostką naukowo-badawczą”

współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podlaskiego na lata 2014-2020

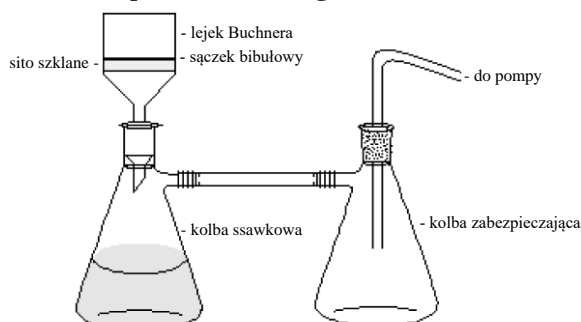
Ryc. 3. Zestaw do sączenia na gorąco.

Płaszczce ogrzewcze wypełniane wodą (wraz z umieszczonym wewnątrz szklanym lejkiem) ogrzewa się w płomieniu palnika, który musi być zgaszony przed sączeniem cieczy palnej. Temperatura lejka podczas sączenia powinna być nieco niższa niż temperatura wrzenia sączonej cieczy. Sączonej cieczy umieszcza się bezpośrednio przed wykonaniem sączenia. Mieszaninę nanosi się centralnie na sączonej szybko przelewając z naczynia, w którym mieszanina była ogrzewana (kolba lub zlewka). Mieszaninę wylewa się po bagietce, by uniknąć wylania mieszaniny poza sączonej. Brzeg naczynia, z którego przenosimy mieszaninę na sączonej musi stykać się z bagietką umieszczoną centralnie nad sączonej.

3. Sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem

Sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem wykorzystuje zasadę, że szybkość sączenia jest tym większa, im większa jest różnica ciśnień po obu stronach sączka. Sączenie to zapewnia dobre i szybkie oddzielenie substancji stałej od cieczy i jest najczęściej stosowane w preparatyce organicznej.

Aparatura do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem składa się z części filtrującej z sączkiem (lejki z wkładami Witta, lejki sitowe, lejki Büchnera lub Schotta albo ze szklanym spiekem), odbieralnika (najczęściej kolby ssawkowej), kolby zabezpieczającej (tzw. kolby Wolfa lub drugiej kolby ssawkowej) oraz pompy próżniowej (wodnej lub olejowej). Kolba zabezpieczająca jest niezbędna, gdyż nagły spadek ciśnienia wody (przy zastosowaniu pompy wodnej) może spowodować cofnięcie się wody do aparatury i zanieczyszczenie przesączonej. Pompę próżniową łączy się za pomocą grubościennego węża gumowego z kolbą zabezpieczającą, tę zaś z kolbą ssawkową zaopatrzoną w lejek (Ryc. 4). Przed wykonaniem sączenia należy sprawdzić sprawność całego zestawu.



Ryc. 4. Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem.

Przy sączeniu pod zmniejszonym ciśnieniem należy też pamiętać o następujących zasadach:

1. Rozmiar lejka powinien być tak dobrany, aby osad wypełniał go przynajmniej w 1/3 objętości.
2. Mieszaninę wprowadza się na sączonej przy odłączonym przewodzie zmniejszonego ciśnienia tak, aby osad całkowicie zakrywał część filtrującą lejka oraz warstwa osadu była zawsze przykryta warstwą cieczy. Unika się w ten sposób zakłóceń podczas sączenia, wywołanych powstawaniem w osadzie szczelin i kanalików.
3. Po zakończeniu sączenia uwalnia się osad od zaadsorbowanych na nim resztek cieczy (np. ługu pokrystalicznego). W tym celu osad przemywa się niewielką ilością rozpuszczalnika, taką by uniknąć strat na skutek rozpuszczenia osadu. Nanoszenie niewielkich porcji czystego rozpuszczalnika na powierzchnię osadu winno być przeprowadzone po odłączeniu przewodu zmniejszonego ciśnienia. Krysztaly substancji oczyszczanej zalewa się niewielką objętością rozpuszczalnika tak, by rozpuszczalnik dokładnie zwilżył cały osad. Następnie podłącza się pompę i odciska krysztaly grzybkiem lub szerokim szklanym korkiem.
4. Przy podłączaniu podciśnienia zawsze w pierwszej kolejności uruchamia się pompę próżniową, a następnie podłącza się przewód próżniowy do kolby ssawkowej. Po zakończeniu sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem kolejność czynności jest odwrotna: najpierw odłącza się przewód próżniowy, a następnie wyłącza pompę.

Odwirowanie

Odwirowanie stosuje się zawsze wtedy, gdy sączenie jest trudne (np. koloidy). Małe ilości substancji odwirowuje się za pomocą probówkowych wirówek laboratoryjnych, wirujących z szybkością kilku tysięcy obrotów na minutę. Cząstki stałe zostają odrzucone przez siłę odśrodkową na dno próbówki, gdzie zbierają się w formie ubitej warstwy. Przed wirowaniem należy pamiętać o zrównoważeniu w wirówce poszczególnych probówek z odwirowywaną substancją. Po ukończeniu wirowania ciecz z nad osadu zlewa się lub usuwa za pomocą pipety.

Adsorpcja

Proces adsorpcji to osadzanie się substancji na porowatej powierzchni adsorbentów. W metodzie tej wykorzystywany jest różny stopień powinowactwa adsorpcyjnego składników oczyszczanej mieszaniny do powierzchni adsorpcyjnej. Wyróżnia się dwa rodzaje metod adsorpcyjnych:

- a. pozytywną – substancja oczyszczana zatrzymuje się na adsorbencie, a zanieczyszczenia – nie,
- b. negatywną – zanieczyszczenia zatrzymują się na adsorbencie, a substancja oczyszczana – nie.

Najczęściej używanymi środkami adsorpcyjnymi są węgiel aktywny, żel krzemionkowy, ziemia okrzemkowa, tlenek glinu. Środki te stosowane są z reguły do usuwania zanieczyszczeń barwnych podczas krystalizacji związków chemicznych. Należy je dodawać raczej do chłodnych roztworów, całość powoli doprowadzić do wrzenia by zwiększyć wydajność adsorpcji, następnie oddzielić adsorbent poprzez przesączenie gorącego roztworu. Jeżeli substancje barwne nadal zanieczyszczają wyodrębnianą substancję, czynności trzeba powtórzyć. Jednocześnie wskazane jest unikanie nadmiaru adsorbenta, by nie dopuścić do adsorpcji substancji oczyszczanej na jego powierzchni.

Krystalizacja

Stale związki organiczne, bezpośrednio wydzielone w reakcji i oddzielone od fazy ciekłej, nie są zazwyczaj czyste, lecz zawierają niewielkie ilości innych związków powstających jednocześnie z oczekiwanym produktem reakcji. Oczyszcza się je zwykle przez krystalizację z odpowiedniego rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników.

Krystalizacja jest procesem wydzielania fazy stałej z roztworu rozpuszczonej w nim substancji stałej. Oczyszczanie substancji stałych przez krystalizację polega na wykorzystaniu różnicy ich rozpuszczalności w odpowiednim rozpuszczalniku lub mieszaninie rozpuszczalników.

Rozpuszczalnik używany do krystalizacji powinien spełniać następujące warunki:

- a. nie może reagować z substancją krystalizowaną,
- b. powinien dobrze rozpuszczać substancję krystalizowaną w temperaturze wrzenia, słabo w temperaturze pokojowej,
- c. temperatura wrzenia rozpuszczalnika powinna być niższa od temperatury topnienia substancji krystalizowanej,
- d. powinien być łatwy do usunięcia z powierzchni kryształów, a więc mieć względnie niską temperaturę wrzenia.
- e. rozpuszczalność substancji krystalizowanej i zanieczyszczeń w tym rozpuszczalniku powinna się znacznie różnić.

Przy doborze rozpuszczalnika należy brać pod uwagę zarówno właściwości chemiczne substancji oczyszczanej i rozpuszczalnika, jak również lotność i toksyczność samego rozpuszczalnika. Następujące uogólnienia mogą być pomocne przy doborze odpowiedniego rozpuszczalnika do krystalizacji:

1. „Similia similibus solvuntur”, co znaczy „podobne rozpuszczają się w podobnych”. Zgodnie z tą regułą związki o dużej polarności dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach polarnych i przeciwnie, rozpuszczalniki niepolarne dobrze rozpuszczają substancje o niskiej polarności.
2. Między budową związku oczyszczanego a strukturą rozpuszczalnika istnieje duża i bardzo istotna zależność. Związki zawierające grupy hydroksylowe (cukry, polialkohole, kwasy karboksylowe) rozpuszczają się w wodzie, natomiast węglowodory i ich chlorowcopochodne rozpuszczają się w benzenie lub eterze naftowym.

3. Powiększenie długości łańcucha węglowodorowego w wyższych alkoholach czy kwasach znacznie zmniejsza rozpuszczalność w wodzie, zwiększając jednocześnie rozpuszczalność w alkoholach i węglowodorach.

W praktyce dobór rozpuszczalnika musi być oparty na próbach doświadczalnych. W tym celu do kilku probówek odważa się niewielką ilość substancji (0.1 g) i dodaje po 0.5-1 cm³ różnych rozpuszczalników i ogrzewa do całkowitego rozpuszczenia substancji. Najodpowiedniejszym będzie ten rozpuszczalnik, z którego po oziębieniu wydzieli się najwięcej ładnie uformowanych kryształów oraz w którym rozpuszczalność substancji w temperaturze pokojowej nie jest zbyt duża (może to powodować nadmierne straty substancji krystalizowanej pozostającej w ługach pokrystalicznych). Z kolei zbyt mała rozpuszczalność substancji krystalizowanej utrudnia oczyszczanie, gdyż zmusza do używania dużych objętości rozpuszczalnika.

Najczęściej stosowane do krystalizacji rozpuszczalniki, uszeregowane według zmniejszającej się polarności, przedstawia Tabela 1.

Tabela 1. Szereg polarności rozpuszczalników.

Rozpuszczalnik	Tw. [°C]	Uwagi
woda	100	stosować możliwie najczęściej
metanol	64.5	palny, toksyczny
etanol	78	palny
aceton	56	palny
octan etylu	78	palny
chloroform	61	niepalny, pary toksyczne
eter dietylowy	35	palny, w miarę możliwości unikać
benzen	80	palny, pary bardzo toksyczne
tetrachlorek węgla	77	niepalny, pary toksyczne

Kolejność postępowania podczas krystalizacji jest następująca:

1. Przygotowanie nasyconego roztworu substancji w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku, poprzez rozpuszczenie tej substancji w minimalnej ilości rozpuszczalnika w jego temperaturze wrzenia.

Substancję stałą umieszcza się w kolbie kulistej lub stożkowej o odpowiedniej pojemności, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i dodaje małą ilość rozpuszczalnika. Całość doprowadza się do wrzenia, dodając porcjami rozpuszczalnik, aż do całkowitego rozpuszczenia substancji oczyszczanej. Ogrzewanie prowadzi się na płaszczach elektrycznych lub w przypadku łatwopalnych rozpuszczalników na łaźniach wodnych.

W celu usunięcia domieszek barwnych i smolistych, utrudniających krystalizację i mogących zanieczyszczać powstające kryształy, do ochłodzonego roztworu dodaje się substancji adsorbujących.

2. Usunięcie zanieczyszczeń mechanicznych i związków nierozpuszczalnych przez przesaczenie gorącego roztworu.

Stosuje się tutaj zestaw do sączenia na gorąco. Sączenie należy wykonać dość szybko, aby nie dopuścić do ostygnięcia zarówno lejka jak i oczyszczanego roztworu (nie można dopuścić do krystalizacji związku na sączku).

3. Oziębienie roztworu w celu wykrystalizowania rozpuszczonej substancji.

Oziębianie prowadzi się powoli i spokojnie. Samodzielne ochłodzenie roztworu do temperatury pokojowej pozwala otrzymać duże, dobrze ukształtowane kryształy. W przypadku zbyt powolnej krystalizacji można ją przyspieszyć poprzez:

- pocieranie wewnętrznych ścianek naczynia szklaną pałeczką,
- „zaszczepienie roztworu”, czyli wprowadzenie kryształka substancji krystalizowanej,
- oziębienie mieszaniną oziębiającą (p. plik: Podstawowe czynności laboratoryjne – mieszaniny oziębiające) lub w chłodni; kryształy są wtedy drobniejsze i gorzej ukształtowane.

4. Oddzielenie kryształów od ługu pokrystalicznego.

Stosuje się sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem. Następnie przemywa uzyskane kryształy jak najmniejszą ilością rozpuszczalnika użytego do krystalizacji. Po dokładnym odsączeniu resztek ługu pokrystalicznego, osad zdejmuje się z lejka i osusza znanymi metodami.

5. Suszenie substancji stałych.

Suszenie ciał stałych odbywa się przeważnie w eksykatorach zwykłych i próżniowych (Ryc. 5), w których znajdują się środki pochłaniające wilgoć i pary związków organicznych:

- pary wody i niższych alkoholi: stęż. H_2SO_4 , bezwodny $CaCl_2$, KOH , $NaOH$, P_2O_5 ,
- pary roztworów o charakterze kwasowym (np. kwasu octowego): KOH , $NaOH$,
- pary roztworów zasadowych (np. pirydyny): stęż. H_2SO_4 ,
- pary roztworów obojętnych (np. benzenu, chloroformu): wióry stałej parafiny.



Ryc. 5. Eksykator próżniowy.

Uwaga! Ze względu na bezpieczeństwo należy eksykatory próżniowe przed użyciem zabezpieczyć przed implozją.

Można również suszyć substancje stałe rozkładając je na bibule w suchym, przewiewnym miejscu, jednak metoda ta nie jest polecana ze względu na długi okres suszenia, jak też i to, że większość związków organicznych jest higroskopijna, toksyczna i ma nieprzyjemny zapach.

Podział środków suszących:

- a. środki wiążące wodę adsorpcyjnie: żel krzemionkowy, tlenek glinu, sita molekularne,
- b. środki wiążące wodę w postaci hydratów: $CaCl_2$, $MgSO_4$, Na_2SO_4 , K_2CO_3 , KOH , $NaOH$,
- c. środki wiążące wodę chemicznie: P_2O_5 , CaO , BaO , Na , H_2SO_4 ,

6. Sprawdzanie czystości substancji.

Po wysuszeniu substancji krystalicznej należy sprawdzić jej czystość poprzez pomiar temperatury topnienia lub metodami chromatograficznymi. Krystalizację powtarza się, aż do osiągnięcia stałej temperatury topnienia związku.

W ługach pokrystalicznych jest jeszcze obecna taka ilość substancji, że nie można jej pominąć. Należy wtedy oddestylować część rozpuszczalnika i spowodować krystalizację. Otrzymane kryształy są mniej czyste i wymagają rekrystalizacji.

Krystalizacja strąceniowa

Niekiedy warto jest zastosować tzw. krystalizację strąceniową. Metoda ta jest szczególnie przydatna w przypadku substancji trudno krystalizujących. Wymaga użycia większej ilości rozpuszczalników, ale pochłania mniej czasu. Wykorzystuje się tutaj różnicę rozpuszczalności oczyszczanej substancji w dwóch różnych rozpuszczalnikach. W jednym rozpuszczalniku w temperaturze pokojowej substancja musi rozpuszczać się bardzo dobrze, natomiast w drugim (tzw. rozpuszczalniku strącającym) nie powinna rozpuszczać się w ogóle. Wykonanie takiej krystalizacji polega na:

- przygotowaniu roztworu nasyconego substancji oczyszczanej w temperaturze pokojowej (należy pamiętać o minimalnej ilości rozpuszczalnika),
- przesączeniu otrzymanego roztworu w celu usunięcia zanieczyszczeń mechanicznych i substancji nierozpuszczalnych,
- dodaniu do przesącza rozpuszczalnika strącającego w takiej ilości, aby całkowicie wytrącić osad,
- odsączeniu (pod zmniejszonym ciśnieniem) mieszaniny rozpuszczalników od osadu,
- przemyciu osadu niewielką ilością rozpuszczalnika strącającego.

Sublimacja

Sublimacja polega na bezpośredniej przemianie substancji w fazie stałej w fazę gazową i kolejnej kondensacji pary w postać stałą z pominięciem stanu ciekłego. Prężność pary nad substancją poddawaną sublimacji musi być niższa aniżeli ciśnienie w punkcie potrójnym (punkt układu jednoskładnikowego, w którym fazy: stała, ciekła i gazowa, pozostają w równowadze), natomiast temperatura topnienia musi być wyższa od temperatury sublimacji.

Do takich substancji należą kamfora, naftalen, kwas benzoesowy, chinony, jod i suchy lód (stały CO_2).

Proces ten jako metoda oczyszczania substancji organicznych daje dość dobre wyniki. Można często uzyskać lepszą wydajność niż w procesie krystalizacji, szczególnie, gdy trzeba oddzielić sublimującą substancję od nietlonych składników mieszaniny. Oczyszczona przez sublimację substancja jest wolna od zanieczyszczeń mechanicznych, które towarzyszą ostatecznemu produktowi nawet po starannie wykonanej krystalizacji (włókna bibuły filtracyjnej, drobne zanieczyszczenia ze ścianek krystalizatorów itp.). Przewagę sublimacji nad krystalizacją widać również wtedy, gdy mamy do czynienia z niepożądanym udziałem rozpuszczalnika, użytego do krystalizacji, w budowie sieci krystalicznej (np. tworzenie hydratów). Sublimacja umożliwia także oczyszczenie dowolnie małej ilości substancji.

Urządzenia do sublimacji są różnorodne w zależności od właściwości fizycznych sublimowanej substancji. Z tego względu możemy wyróżnić sublimację:

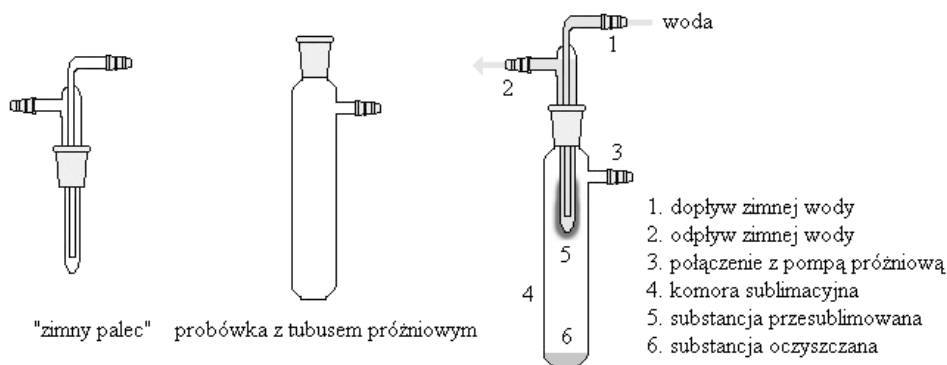
- pod ciśnieniem normalnym,
- pod ciśnieniem zmniejszonym,
- z gazem obojętnym,
- mikrosublimację.

Najprostsze urządzenie do sublimacji pod ciśnieniem atmosferycznym składa się z:

- naczynia (zlewki) – na dnie umieszcza się substancję oczyszczaną i delikatnie ogrzewa,
- kolby kulistej wypełnionej wodą – pełni rolę chłodnicy, umieszcza się ją u wylotu „sublimatora”. Pary substancji sublimowanej stykając się z chłodnymi ściankami kolby, przechodzą bezpośrednio w postać krystaliczną.

Proces ten można też przeprowadzić w porcelanowej parownicy, przykrytej krażkiem podziurkowanej bibuły filtracyjnej oraz szkiełkiem zegarkowym odwróconym dnem do góry. Szkiełko zegarkowe można zastąpić lejkiem szklanym z nożką zatkaną przy pomocy waty. Substancję umieszcza się w parownicy i ogrzewa. Sublimat zbiera się na szkiełku lub wewnętrznych ściankach lejka. Bibuła zapobiega opadaniu sublimatu do parownicy.

Ogrzewanie substancji sublimowanych należy prowadzić bardzo wolno i delikatnie, najlepiej za pomocą elektrycznych płaszczy grzewczych, łaźni olejowych lub piaskowych (należy unikać stosowania palników gazowych, ze względu na trudną regulację temperatury). Temperaturę zwiększa się stopniowo i utrzymuje na poziomie, przy którym widoczny jest zachodzący proces sublimacji (pojawienie się „mgły” na zimnych ściankach naczynia). Sublimacji nie należy przyspieszać. Z reguły utrzymuje się temperaturę ok. 30°C niższą od temperatury topnienia substancji sublimowanej.



Ryc. 6. Aparatura do sublimacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

Sublimację pod zmniejszonym ciśnieniem przeprowadza się w różnego rodzaju aparatach, których konstrukcja jest dostosowana do ilości substancji oczyszczanych (Ryc. 6). Substancję poddawaną sublimacji umieszcza się na dnie próbki, zaopatrzonej w tubus próżniowy i łączy się z tzw. „zimnym palcem”, chłodzonym bieżącą wodą. Aparat łączy się z pompą próżniową, oczywiście poprzez kolbę zabezpieczającą.

Metoda sublimacji pod zmniejszonym ciśnieniem znajduje zastosowanie także do usuwania wody i innych rozpuszczalników z roztworów substancji nietrwałych termicznie

lub w małych ilościach uniemożliwiających przeprowadzenie krystalizacji. Proces ten nazywany jest liofilizacją i polega na wysublimowaniu „lodu” po uprzednim zamrożeniu roztworu w odpowiedniej mieszaninie oziębiającej zawierającej stały CO₂ (np. suchy lód w acetonie, ciekły azot).

Ocena czystości substancji krystalicznych

O czystości wyizolowanego związku może świadczyć zarówno niezmiennosc jego właściwości chemicznych jak też właściwości fizycznych. Dla każdego związku istnieje zespół cech fizycznych odróżniających go od innych związków.

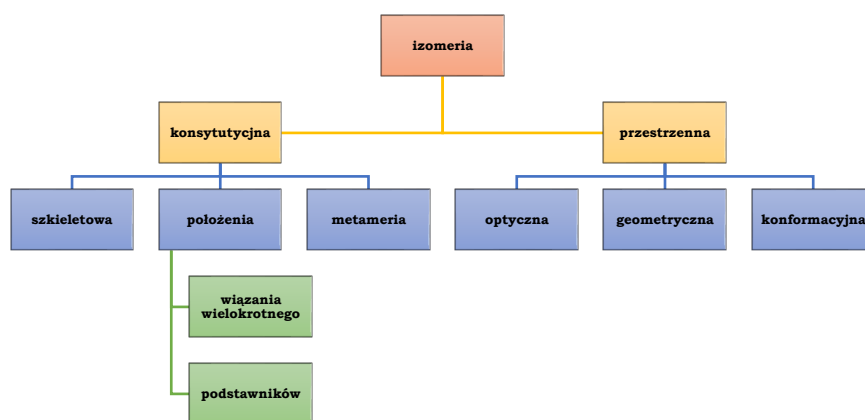
Do oceny czystości substancji krystalicznych wystarczy sprawdzenie, jaki jest zakres jego temperatury topnienia. Zanieczyszczenia obniżają temperaturę topnienia substancji w odniesieniu do wartości teoretycznej, a zakres temperatury topnienia jest szeroki.

Oznaczanie temperatury topnienia.

Czysty organiczny związek krystaliczny wykazuje najczęściej ostrą temperaturę topnienia, tj. zakres temperatury topnienia. Zakres ten mówi nam o temperaturze, w której zaczyna się kurczenie kryształów jak również o temperaturze, w której cała substancja krystaliczna przeszła w stan ciekły. Zakres ten nie powinien przekraczać 2°C. Ostra i stała temperatura topnienia, niezmienniejąca się po powtórnej krystalizacji frakcyjnej, świadczy zazwyczaj o dużej czystości substancji badanej. Wiele związków organicznych ulega rozkładowi jeszcze przed osiągnięciem temperatury topnienia lub w trakcie topnienia. Poznaje się to najczęściej po zmianie barwy substancji i wydzielaniu się gazów. Związki te nie posiadają stałej temperatury topnienia, lecz tzw. temperaturę rozkładu (zakres od kilku do kilkunastu stopni).

Temperaturę topnienia substancji krystalicznej można zmierzyć tym dokładniej im wolniej się ją ogrzewa. Obecnie do oznaczania temperatury topnienia stosowane są specjalne aparaty.

Izomeria związków organicznych I



I. IZOMERIA KONSTYTUCYJNA (STRUKTURALNA):

izomery różnią się kolejnością atomów w cząsteczce

izomeria szkieletowa

izomery różnią się strukturą szkieletu łańcucha głównego

izomeria położenia

izomery różnią się różnym położeniem wiązania wielokrotnego czy podstawnika, np. atomu chlorowca czy grupy hydroksylowej

izomeria funkcyjna, metameria

izomery różnią się strukturą grupy funkcyjnej, np. aldehydy i ketony, kwasy karboksylowe i estry

II. IZOMERIA PRZESTRZENNA - STEREOIZOMERIA:

izomery różnią się przestrzennym układem atomów, przy tej samej konstytucji

izomeria optyczna

zjawisko występowania związku chemicznego w postaci stereoizomerów różniących się ułożeniem podstawników w przestrzeni, np. enancjomery, diastereoizomery

izomeria konformacyjna

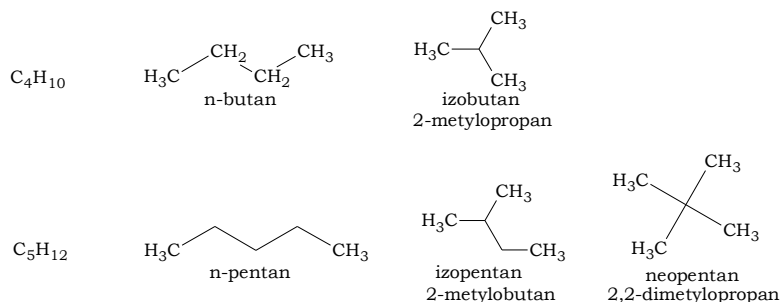
izomery różnią się położeniem podstawników powstałym na skutek obrotu wokół wiązania pojedynczego C-C

izomeria „cis - trans” / „Z - E”

izomery różnią się położeniem podstawników przy wiązaniu podwójnym bądź położeniem podstawników względem płaszczyzny pierścienia

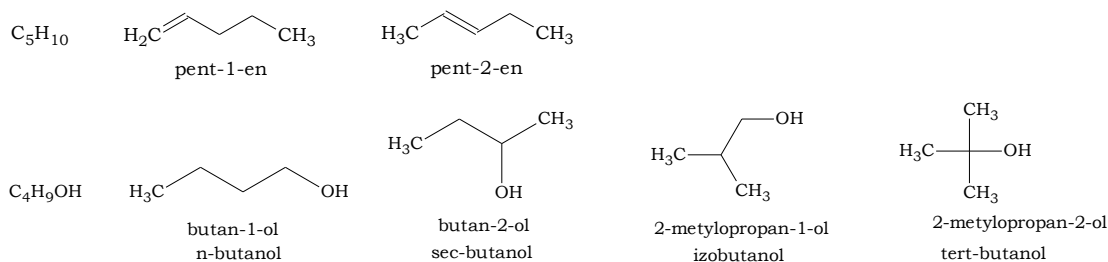
IZOMERIA SZKIELETOWA

izomery różnią się strukturą szkieletu, tj. łańcucha głównego



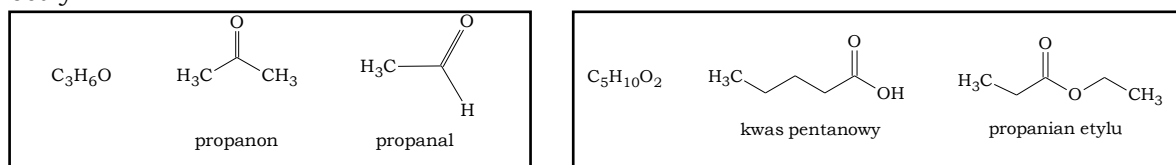
Izomeria położenia

różne położenia wiązania wielokrotnego czy podstawnika, np. grupy hydroksylowej



Izomeria funkcyjna, metameria

izomery różnią się strukturą grupy funkcyjnej, np. aldehydy i ketony, kwasy karboksylowe i estry



Izomeria konformacyjna

izomery różnią się położeniem podstawników powstałym na skutek obrotu wokół wiązania pojedynczego C-C

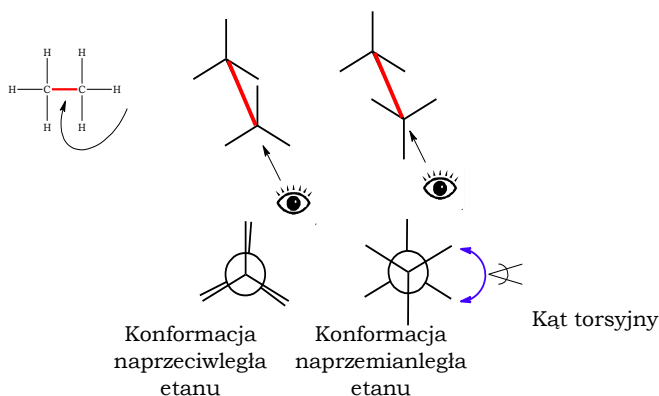
Izomeria konformacyjna etanu i butanu

etan – projekcja Newmana

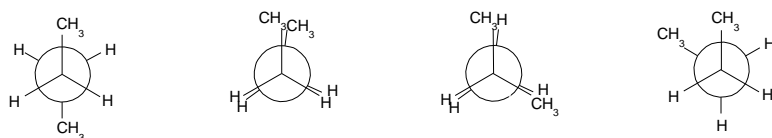
- należy sobie wyobrazić, że na cząsteczkę patrzy się wzdłuż osi wiązania od strony jednego z dwóch atomów węgla, tak jak gdyby atom z przodu zakrywał atom węgla z tyłu
- rysuje się koło stanowiące atom węgla z tyłu
- od środka koła rysuje się kreski symbolizujące wiązania atomu z przodu (widzianego od strony obserwatora) z jego podstawnikami umiejscowionymi pod kątem 120°
- od granicy koła rysuje się kreski symbolizujące wiązania z podstawnikami tylnego atomu, kreski te przesuwają się nieco w prawo, aby nie nakładały się one z kreskami dla pierwszego atomu w przypadku konformacji naprzeciwległej, a dokładnie

przesunięte o kąt 60° w stosunku do podstawników pierwszego atomu w przypadku konformacji naprzemianległej.

- na końcach kresek symbolizujących wiązania rysuje się symbole atomów lub grup.



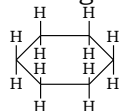
butan – nazwy konformerów w zależności od kąta torsyjnego



antyperiplanarna 180° synperiplanarna 0° antyklinalna 120° synklinalna 60°

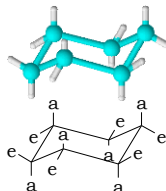
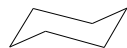
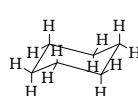
Izomeria konformacyjna cykloheksanu

struktura ogólna

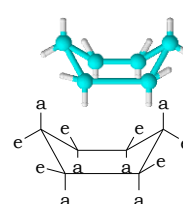
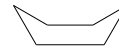
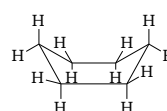


wiązanie pogrubione
– oznacza wiązanie przed
płaszczyzną kartki,
skierowane do przodu

struktura krzeselkowa



struktura łódkowa



e – podstawniki znajdujące się w pozycji ekwatorialnej (podstawniki, dla których wiązanie łączące z pierścieniem leży prawie w płaszczyźnie wyznaczonej przez „siedzisko krzeselka” lub „dno łódki”)

a – podstawniki znajdujące się w pozycji aksjalnej (podstawniki, dla których wiązanie łączące z pierścieniem jest skierowane prostopadle do płaszczyzny wyznaczonej przez „siedzisko krzeselka” lub „dno łódki”)

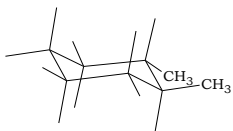
Izomeria cis/trans w cykloalkanach

konwencję cis/trans układów alicyklicznych (pierścieniowych układów alifatycznych) stosuje się dla określenia wzajemnego położenia podstawników w dwupodstawionych pochodnych układów pierścieniowych

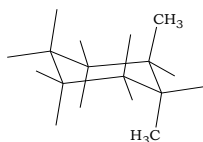
- izomer **cis** – jeżeli oba podstawniki leżą po tej samej stronie płaszczyzny układu pierścieniowego
- izomer **trans** – jeżeli podstawniki leżą po dwóch stronach płaszczyzny układu pierścieniowego
- projekcja Haworth'a** – wiązania znajdują się nad, bądź pod płaszczyznę pierścienia
- skutkuje to oddziaływaniami aksjalnymi podstawników, co powoduje, że najbardziej uprzywilejowane pozycje podstawników w cykloalkanach to położenia **ekwatorialne**



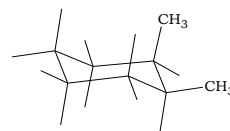
- rozbudowane przestrzennie podstawniki zawsze zajmą położenie ekwatorialne



trans-1,2-dimetylocykloheksan
e,e



trans-1,2-dimetylocykloheksan
a,a



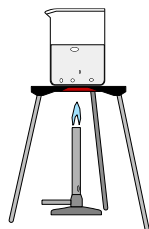
trans-1,2-dimetylocykloheksan
a,e

KRYSTALIZACJA I SUBLIMACJA

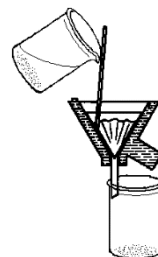
Instrukcja wykonania ćwiczenia

Zadanie I. Krystalizacja acetanilidu z wody

Odważyć 4 g acetanilidu i umieścić go w zlewce o poj. 250 cm³. Dodać około 0.5 g (ok. ½ łyżeczki) węgla aktywnego. Do całości wlać 100 cm³ gorącej wody destylowanej i całość ogrzewać do wrzenia przez kilka minut (Ryc. 1). Acetanilid staje się ciekły i tworzy olej w wodzie. Gorący roztwór przesączyć przez podwójny sączonek karbowany na lejku z płaszczem ogrzewczym. Przesącz zebrać do zlewki o poj. 250 cm³. Całość ochłodzić w łaźni lodowej, mieszać i odstawić na 30 minut, aby mógł całkowicie wydzielić się osad. Krysztale odsączyć na lejku próżniowym, przemyć dwukrotnie 5 cm³ zimnej wody (aby usunąć przylegający do kryształów macierzysty ług). Uzyskany produkt przenieść do odpowiedniego krystalizatora.

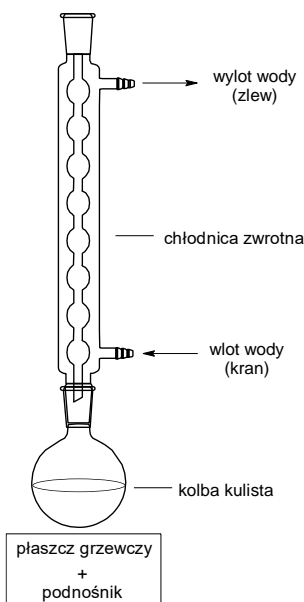


Ryc. 1. Ogrzewanie roztworu acetanilidu z węglem aktywnym



Ryc. 2. Sączenie na gorąco acetanilidu

Zadanie II. Krystalizacja acetanilidu z mieszaniny etanolu i wody



4 g acetanilidu umieścić w kolbie okrągłodennej o poj. 100 cm³, dodać 10 cm³ alkoholu etylowego i 20 cm³ wody destylowanej oraz około 0.5 g (ok. ½ łyżeczki) węgla aktywnego. Celem uniknięcia bardzo niepożądanego przegrzewania się cieczy, wrzucić do kolby kilka kamyków wrzennych. Kolbę umieścić pod chłodnicą zwrotną. Tak przygotowany roztwór ogrzać do wrzenia (Ryc. 3). W przypadku, gdyby osad nie uległ całkowitemu rozpuszczeniu, usunąć spod kolby źródło ciepła i przez chłodnicę dodać następną niewielką ilość alkoholu, po czym kontynuować ogrzewanie do wrzenia, do całkowitego rozpuszczenia osadu. Gorący roztwór przesączyć przez sączonek karbowany na lejku z płaszczem ogrzewczym. Przesącz zbierać do zlewki o poj. 250 cm³, wstawić do łaźni lodowej. Wytrącony osad odsączyć na lejku próżniowym, a uzyskany produkt przenieść do odpowiedniego krystalizatora.

Ryc. 3. Ogrzewanie roztworu acetanilidu pod chłodnicą zwrotną

Zadanie III. Strącanie z mieszaniny rozpuszczalnikami

Około 2 g wskazanej substancji rozpuścić w jak najmniejszej ilości rozpuszczalnika I (Tab. 1) poprzez dodawanie tego rozpuszczalnika kroplami i ciągle mieszanie powstającej zawiesiny. Po całkowitym rozpuszczeniu substancji, do klarownego roztworu dodawać powoli drugi rozpuszczalnik do chwili zmętnienia roztworu. Następnie stosując nadmiar rozpuszczalnika strącającego doprowadzić do całkowitego wytrącenia substancji oczyszczanej. Otrzymany osad odsączyć na lejku próżniowym i przenieść do odpowiedniego krystalizatora. Wnioski zanotować w opisie ćwiczenia.

Substancja oczyszczana	I rozpuszczalnik	II rozpuszczalnik (strącający)
glicyna	woda	etanol
kw. benzoowy	aceton	woda
kw. salicylowy	etanol	woda

Zadanie IV. Sublimacja kwasu benzoowego (pokaz)

W elektrycznym płaszczu grzejnym umieścić parownicę z 5 g kwasu benzoowego.

Na parownicę ułożyć krążek podziurkowanej bibuły. Całość przykryć odwróconym zwykłym lejkiem, z nóżką zatkaną watą.

Przeprowadzić sublimację. Zaobserwować zachodzące zmiany. Przesublimowane kryształy kwasu zebrać do suchego naczynia.

Pytania sprawdzające:

1. Wymień i scharakteryzuj krótko metody rozdzielania ciał stałych od cieczy.
2. Jakie znasz rodzaje sączenia?
3. Wymień zasady stosowane podczas sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem.
4. Na czym polega adsorpcja pozytywna/negatywna?
5. Jaki jest tok postępowania przy wykonywaniu krystalizacji?
6. Jakie warunki musi spełniać rozpuszczalnik używany w krystalizacji?
7. W jaki sposób dobiera się rodzaj i ilość rozpuszczalnika do krystalizacji?
8. Jak można zwiększyć wydajność krystalizacji?
9. Na czym polega krystalizacja strąceniowa?
10. Jakie środki ostrożności należy zachować przy wykonywaniu krystalizacji substancji z rozpuszczalników lotnych i łatwo palnych?
11. Na czym polega sublimacja?
12. Wymień zalety sublimacji.
13. Wymień znane Ci mieszaniny oziębiające. Podaj zakresy temperatur, jakie można uzyskać za pomocą tych mieszanin.
14. Omów wpływ zanieczyszczeń na temperaturę topnienia substancji krystalicznych.
15. Jakie jest kryterium oceny czystości substancji krystalicznej?
16. Narysuj wzory „płaskie” wymienionych izomerycznych dimetylocykloheksanów (pomijając enancjomery) oraz wzory obu konformacji krzesłowych:
 - a) *cis* – 1,2 -dimetylocykloheksanu,
 - b) *trans*-1,2 -dimetylocykloheksanu,
 - c) *cis*-1,3-dimetylocykloheksanu,
 - d) *trans* -1,3-dimetylocykloheksanu,
 - e) *cis*-1,4-dimetylocykloheksanu,
 - f) *trans*-1,4-dimetylocykloheksanu.
 Która z dwóch konformacji krzesłowych danego związku powinna być trwalsza?
17. Narysuj wszystkie możliwe konformacje pentanu w projekcji Newmana.