

KRYSTALIZACJA JAKO METODA OCZYSZCZANIA I ROZDZIELANIA SUBSTANCJI STAŁYCH

Zakres materiału:

- metody rozdzielania substancji,
- zasady krystalizacji,
- etapy krystalizacji,
- kryteria doboru rozpuszczalnika do krystalizacji,
- krystalizacja z węglem aktywnym,
- zestaw aparatury do krystalizacji,
- grawitacyjne i próżniowe sączenie osadów.

Krystalizacja to jedna z podstawowych i powszechnie stosowanych technik laboratoryjnych, wykorzystywana do oczyszczania (krystalizacja prosta) i rozdzielania (krystalizacja frakcjonowana) substancji stałych wydzielających się z roztworów w postaci krystalicznej. Oczyszczanie na drodze krystalizacji opiera się na różnicy rozpuszczalności substancji rozpuszczanej i zanieczyszczeń w stosowanym rozpuszczalniku, jak również na zależności rozpuszczalności oczyszczanej substancji od temperatury. Z reguły polega na rozpuszczeniu substancji w podwyższonej temperaturze i następnie ochłodzeniu roztworu.

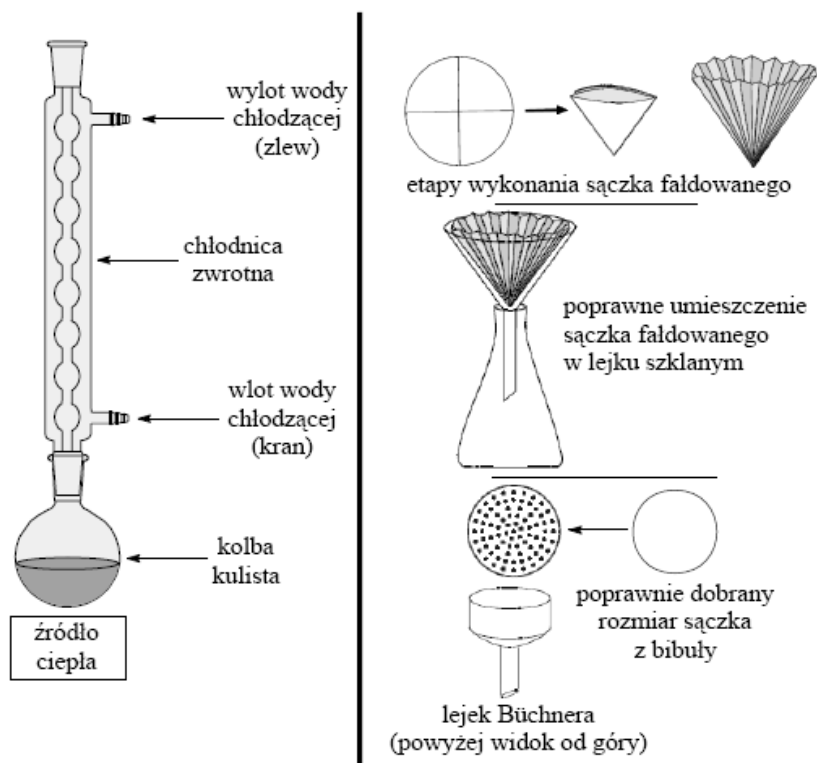
W zależności od zastosowanego rozpuszczalnika wyróżnia się krystalizację z wody i krystalizację z rozpuszczalników organicznych. Celem uzyskania wysokiej wydajności krystalizacji, substancja powinna charakteryzować się dobrą rozpuszczalnością na gorąco w zastosowanym rozpuszczalniku i słabą na zimno. 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 przypadku obecności zanieczyszczeń barwnych powszechnie wykorzystuje się adsorpcję na węglu aktywnym (dotyczy krystalizacji z wody lub alkoholi), który dodaje się ostrożnie do przestudzonego roztworu oczyszczanej substancji celem uniknięcia pienienia. Zastosowany adsorbent usuwa się na gorąco.

Przy krystalizacji wykorzystuje się kolbę okrągłodenną zaopatrzoną w chłodnicę zwrotną. Jako źródło ciepła stosuje się płaszcz grzejny lub łaźnię wodną. Chłodnica zwrotna zapobiega wydostawaniu się z kolby par rozpuszczalnika lub lotnych substancji z parą wodną.

Stopień czystości substancji można określić na podstawie wartości temperatury topnienia. Czyste substancje z reguły topnieją w małym przedziale temperatur,

zanieczyszczony-odwrótnie. Ponadto wzrost zanieczyszczenia z reguły prowadzi do obniżenia temperatury topnienia, tzw. depresji temperatury topnienia.



Rysunek 1. Schemat aparatury i podstawowego sprzętu wykorzystywanych w technice krystalizacji

Odczynniki:

Kwas benzoowy techniczny C_6H_5COOH ,
Woda destylowana,
Porcelanka.

Aparatura:

Kolba okrągłodenna (250 mL),
Chłodnica zwrotna,
Statyw,
Węże gumowe doprowadzające wodę do chłodnicy,
Regulator mocy,
Łapy przytrzymujące - 2 sztuki,
Kolba stożkowa,
Lejek szklany,
Bagietka,
Cylinder miarowy (100 mL),
Płaszcz grzejny,
Krystalizator,
Lejek Büchnera,

Kolba ssawkowa,
Bibuła do sączków,
Szalka Petriego,
Kapilara szklana,
Aparat do pomiaru temperatury topnienia.

Wykonanie ćwiczenia:

1. Odważyć 5 g kwasu benzooesowego.
2. Obliczyć optymalną ilość rozpuszczalnika (wody destylowanej) niezbędnej do przekryształowania odważonej substancji. W tym celu wykorzystać dane dotyczące rozpuszczalności kwasu benzooesowego (tabela 1). Następnie odmierzyć ustaloną ilość wody cylindrem miarowym.

Rozpuszczalność (R) [g/100 g H ₂ O]	
20°C	95°C
0,28	6,9

Uwaga! Kwas benzooesowy łatwo sublimuje (temperatura sublimacji 100°C).

3. Zmontować zestaw zgodnie z rysunkiem 1:
 - a) Zgromadzić wszystkie elementy układu destylacyjnego i skontrolować ich stan (uszkodzenia, czystość).
 - b) Na statywie postawić sprawną czaszę grzejącą.
Nie podłączać czaszy bezpośrednio do gniazdka wtykowego!
 - c) Do kolby okrągłodennej wrzucić kilka kawałków porcelanki (zapobiegającej przegrzaniu).
 - d) Wstawić kolbę do czaszy grzejącej (nie nagrzanej i nie podłączonej) i unieruchomić łapą połączoną ze statywem za pomocą łącznika.
 - e) Do kolby okrągłodennej wsypać odważony kwas techniczny i dwukrotną ilość wody w stosunku do obliczonej.
 - f) Nałożyć węże na króćce chłodnicy.
 - g) Ostrożnie połączyć chłodnicę z kolbą, jednocześnie unieruchamiając ją za pomocą uprzednio przymocowanej łapy na statywie znajdującej się mniej więcej w połowie długości chłodnicy. W łapie pozostawić niewielki luz, aby nie doszło do pęknięcia szkła.
 - h) Podłączyć węże.
 - i) Przed przystąpieniem do dalszej części zgłosić prowadzącemu gotowość układu do pracy.

4. Odkręcić kurek z wodą i wyregulować szybkość przepływu przez chłodnicę. Rozpocząć ogrzewanie. Jeżeli po doprowadzeniu do wrzenia zawartość kolby nie rozpuści się całkowicie, ostrożnie wprowadzać porcjami przez chłodnicę pozostałą wodę destylowaną aż do całkowitego rozpuszczenia kwasu benzoowego.
5. Gorący roztwór przesączyć przez uprzednio przygotowany sączonek fałdowany do kolby stożkowej w celu usunięcia trudno rozpuszczalnych zanieczyszczeń i porcelanki.
6. Przesącz w kolbie pozostawić do schłodzenia najpierw w temperaturze pokojowej, a następnie przenieść do krystalizatora z lodem. Dla zainicjowania krystalizacji można potrzebować bagietką wewnętrzną ściankę naczynia.
7. Wykrystalizowany osad odsączyć na lejku Büchnera, a następnie przemyć kryształami zimnymi porcjami rozpuszczalnika (2-3 mL) dla usunięcia zaadsorbowanych zanieczyszczeń. Osad pozostawić do wyschnięcia.
8. Suche kryształy przenieść na wytarowaną szalkę Petriego i zważyć. Obliczyć wydajność krystalizacji zgodnie ze wzorem 1.

$$W(\%) = \frac{m_o}{m_t} \cdot 100\% \quad (1),$$

gdzie: W-wydajność, m_o -masa substancji po krystalizacji, m_t - masa substancji przed krystalizacją.

9. Oznaczyć temperaturę topnienia przekrystalizowanego kwasu poprzez wprowadzenie niewielkiej ilości substancji do szklanej kapilary, a następnie umieszczenie jej w aparacie pomiarowym. Porównać otrzymaną wartość z danymi literaturowymi (122,4°C).

W protokole nie należy powielać opisu ćwiczenia!

Protokół powinien zawierać:

- Tytuł ćwiczenia, nazwiska osób wykonujących ćwiczenie, numer grupy, datę;
- Rzeczywistą naważkę kwasu benzoowego i obliczenia dotyczące ilości rozpuszczalnika;
- Obliczenia dotyczące wydajności krystalizacji;
- Wyznaczoną wartość temperatury topnienia (przedział);
- Krótką charakterystykę kwasu po krystalizacji (postać, barwa itp.).

DESTYLACJA JAKO METODA WYODRĘBNIANIA I OCZYSZCZANIA ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH

Zakres materiału:

- metody rozdzielania substancji,
- destylacja-charakter wykorzystywanych zjawisk, typy destylacji, zastosowanie,
- charakterystyka układu destylacyjnego,
- znajomość pojęć: ciśnienie cząstkowe (parcjalne), prawo Daltona, prawo Raulta, para nasycona, temperatura wrzenia, prężność par, mieszanina azeotropowa.

Destylacja stanowi jedną z najpopularniejszych technik służących do oczyszczania (destylacja prosta) lub rozdzielania (destylacja frakcyjna) cieczy. Polega ona na przeprowadzeniu cieczy w wyniku wrzenia w stan pary, a następnie na skropleniu w odbieralniku. W procesie destylacji wykorzystuje się różny skład fazy gazowej i ciekłej w temperaturze wrzenia mieszaniny, tj. temperaturze, w której prężność pary nad cieczą równa się ciśnieniu zewnętrznemu. W przypadku dwu cieczy mieszających się ze sobą prężność pary nad mieszaniną (P) równa się sumie prężności par cząstkowych (P') składników tej mieszaniny (równanie 1). Z kolei w przypadku niemieszających się ze sobą cieczy prężność pary równa się sumie prężności par nad czystymi składnikami (równanie 2).

$$P = P'_A + P'_B; P'_A = P_A x_A, P'_B = P_B x_B \quad (1)$$

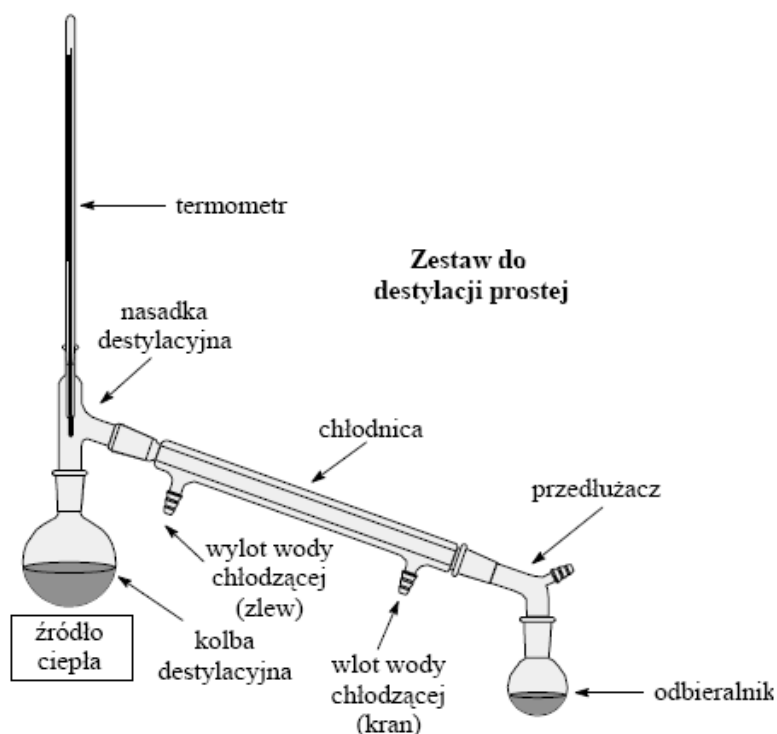
gdzie x_A i x_B to ułamki molowe składników A i B mieszaniny.

$$P = P_A + P_B \quad (2)$$

Oczyszczenie i rozdzielenie substancji na drodze destylacji następuje pod warunkiem, iż różnica temperatur wrzenia między substancją oczyszczaną a zanieczyszczeniami jest wystarczająca. Niemniej jednak efektywność procesu zależy ponadto od innych czynników, np. konstrukcji aparatury.

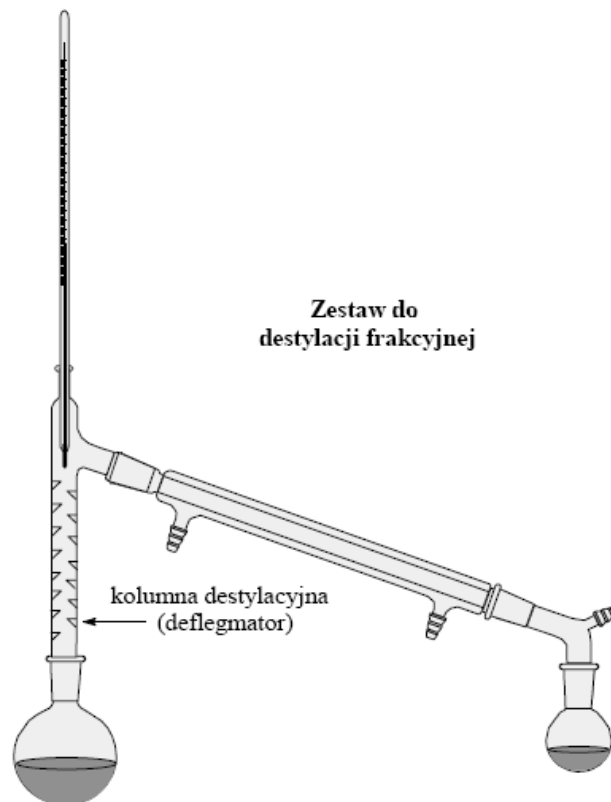
Wyróżnia się kilka typów destylacji, tj. prostą, frakcyjną (rektyfikację), pod zmniejszonym ciśnieniem i destylację z parą wodną. Destylacja prosta (Rysunek 1) sprowadza się do jednokrotnego przeprowadzenia fazy ciekłej przez gazową do fazy ciekłej i znajduje zastosowanie w przypadku cieczy znacznie różniących się temperaturą wrzenia. Natomiast destylacja frakcjonowana (Rysunek 2) sprowadza się do wielokrotnego powtarzania procesu przeprowadzania fazy ciekłej przez gazową do ciekłej w deflegmatorze. W przypadku destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (Rysunek 3) układ musi być zamknięty (kolba kulista z nasadką i odprowadzaniem do pompy próżniowej). Znajduje ona zastosowanie do rozdziału substancji o bardzo wysokich temperaturach wrzenia (powyżej

200°C) ze względu na ryzyko rozkładu przez osiągnięciem wspomnianych temperatur. W odróżnieniu od innych metod destylacji, nie wykorzystuje się w niej porcelanki a kapilarę chroniącą przed przegrzaniem. Natomiast destylację z parą wodną (Rysunek 4) wykorzystuje się tylko w przypadku substancji niemieszających się z wodą, a temperatura wrzenia mieszaniny jest mniejsza w porównaniu do jej poszczególnych składników. Zatem skoro jedną z faz jest woda, to temperatura destylacji nie przekracza 100°C.

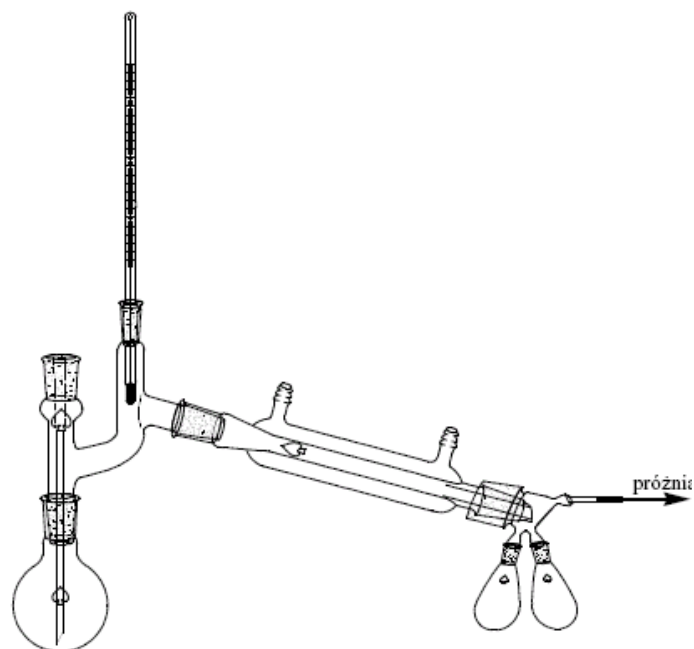


Rysunek 1. Schemat zestawu do destylacji prostej

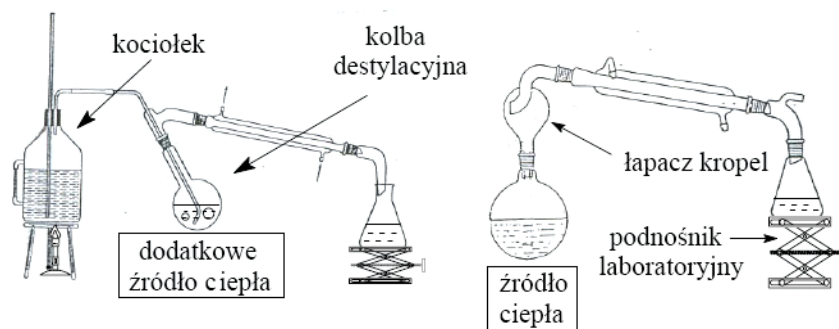
Temperatura wrzenia cieczy pod określonym ciśnieniem zewnętrznym stanowi jej fizyczną cechę charakterystyczną i z reguły różni się od wartości odczytywanej na termometrze stanowiącym element aparatury do destylacji. Odczytywana wartość to raczej orientacyjny wskaźnik jednorodności destylującej frakcji, niemniej jednak pozwalający na określenie momentu zmiany odbieralnika lub zakończenia procesu. Jedynie podczas destylacji niemal czystych cieczy wartość temperatury jest stała i może być traktowana jako temperatura wrzenia. Z tego względu podaje się zawsze zakres temperatur destylacji danej frakcji. Dobrą metodą określenia czystości frakcji jest pomiar współczynnika załamania światła i porównanie wartości z danymi literaturowymi.



Rysunek 2. Schemat zestawu do destylacji frakcyjnej



Rysunek 3. Schemat zestawu do destylacji próżniowej (pod zmniejszonym ciśnieniem)



Zestawy do destylacji z parą wodną

Rysunek 4. Schemat zestawu do destylacji z parą wodną

Odczynniki:

Aceton,
Benzaldehyd,
Porcelanka.

Aparatura:

Kolba okrągłodenna (100 mL),
Nasadka destylacyjna,
Chłodnica zwrotna,
Łuk szklany,
Podnośniki – 2 sztuki,
Statywy – 2 sztuki,
Czasza grzejna,
Łączniki – 2 sztuki,
Termometr,
Kolby stożkowe (100 mL) – 3 sztuki,
Węże gumowe doprowadzające wodę do chłodnicy,
Regulator mocy,
Łapy – 2 sztuki.

Wykonanie ćwiczenia:

I. Montaż układu destylacyjnego

1. Zgromadzić wszystkie elementy układu destylacyjnego i skontrolować ich stan (uszkodzenia, czystość).
2. Rozstawić statywy w odległości 20-40 cm od siebie.
3. Na podstawie lewego statywu ustawić podnośnik i podnieść go o parę centymetrów.
4. Na podnośniku postawić sprawną czaszę grzejną.

Nie podłączać czaszy bezpośrednio do gniazdka wtykowego!

5. Do kolby okrągłodennej wrzucić kilka kawałków porcelanki.
6. Wstawić kolbę do czaszy grzejnej (nie nagrzanej i nie podłączonej) i unieruchomić łapą połączoną ze statywem za pomocą łącznika.
7. Wlać do kolby przygotowaną przez prowadzącego mieszaninę acetonu i benzaldehydu (ok. 60 mL).
8. Nałożyć nasadkę destylacyjną.
9. Nałożyć węże na króćce chłodnicy.
10. Do drugiego statywu przymocować łapę.
11. Ostrożnie podłączyć chłodnicę do nasadki destylacyjnej, jednocześnie unieruchamiając ją za pomocą uprzednio przymocowanej łapy na statywie znajdującym się mniej więcej w połowie długości chłodnicy. W łapie pozostawić niewielki luz, aby nie doszło do pęknięcia szkła.
12. Wolny koniec chłodnicy połączyć z łukiem szklanym.
13. Podłączyć węże.
14. Pod łukiem szklanym umieścić podnośnik a na nim pierwszą kolbę stożkową pełniącą rolę odbieralnika.
15. Przed przystąpieniem do części doświadczalnej zgłosić prowadzącemu gotowość układu destylacyjnego do pracy.

II. Część doświadczalna

1. Odkręcić kurek z wodą i wyregulować szybkość przepływu przez chłodnicę.
2. Umieścić termometr w górnym szlifie nasadki destylacyjnej. Koniec termometru powinien znajdować się na wysokości bocznego szlifu.
3. Podłączyć czaszę grzejną do regulatora mocy, a transformator do gniazdka.
4. Rozpocząć ogrzewanie mieszaniny i pomiar czasu destylacji. Ilość ciepła regulować pokrętką transformatora. (Szybkość destylacji powinna wynosić ok. 1 mL/minutę). Obserwować powierzchnię cieczy w kolbie oraz temperaturę par wrzenia kolby i nasadki.
5. Dla każdej frakcji notować początkową i końcową temperaturę wskazywaną przez termometr.
6. Po zebraniu pierwszej wstępnej frakcji (przedgon), u wylotu łuku szklanego postawić drugą kolbę stożkową i zbierać frakcję właściwą.
7. Po kolejnym wzroście temperatury wymienić ponownie kolbę stożkową i zebrać resztę produktów destylacji (pogon).

8. Przerwać destylację, jeżeli w kolbie destylacyjnej pozostaną znikome ilości mieszaniny (ok. 5 mL), przez obniżenie podnośnika i ustawienie regulatora mocy w pozycji zero.
9. Odczekać do momentu wystygnięcia czaszy i kolby destylacyjnej. Odłączyć czaszę grzejną, zakręcić wodę doprowadzaną do chłodnicy i opróżnić chłodnicę z wody. Następnie zdemontować układ destylacyjny i umyć szklane elementy.
10. Porównać przedział temperatur odbierania destylatu z wartością literaturową. Sporządzić wykres zależności zmiany temperatury w czasie (zgodnie z danymi odnotowanymi w czasie prowadzenia destylacji) oraz $T_w=f(V_{dest})$, gdzie T_w to temperatura wrzenia danej frakcji, V_{dest} -objętość destylatu. Ustalić objętość składników mieszaniny destylowanej i obliczyć % skład tej mieszaniny.

W protokole nie należy powielać opisu ćwiczenia!

Protokół powinien zawierać:

- Tytuł ćwiczenia, nazwiska osób wykonujących ćwiczenie, numer grupy, datę;
- Dane opisane w punkcie 10 części doświadczalnej wraz z wnioskami.