

**ĆWICZENIA LABORATORYJNE Z CHEMII
ORGANICZNEJ
DLA STUDENTÓW
NEUROBIOLOGII, BIOFIZYKI, BIOINFORMATYKI,
ZAAWANSOWANYCH MATERIAŁÓW I
NANOTECHNOLOGII
ORAZ
BIOLOGII (KURS PODSTAWOWY)**



***Wersja poprawiona i rozszerzona
2012***

Opracował Piotr MILART

na podstawie skryptu:

A. Czarny, B. Kawalek, A. Kolasa, P. Milart, B. Rys, J. Wilamowski

**„Ćwiczenia laboratoryjne z chemii organicznej,
zasady bezpieczeństwa, aparatura i techniki laboratoryjne”,
Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 2008**

**wersja elektroniczna dostępna *on-line* pod adresem:
www.skryptoszafa.pl**

Zdjęcie na stronie tytułowej pochodzi z publikacji:

M. Schmid, „Die Kunst des Destillierens“

<http://www.lichtdernatur.de>

Zdjęcie na stronie 21 pochodzi ze strony internetowej:

<http://www.maspol.com.pl/pics/produkty/PPgozdziki.jpg>

Zdjęcie na stronie 26 pochodzi ze strony internetowej:

<http://www.foody.pl/uimages/OGROD/Przewodnik/ZIOlA/pietruszka.jpg>

Zdjęcie na stronie 42 pochodzi ze strony internetowej:

<http://cavemanchemistry.com/cavebook/images/figdrug2.jpg>

Zdjęcie na stronie 51 pochodzi ze strony internetowej:

<http://www.futurederm.com/wp-content/uploads/2008/04/040208-aspirin.jpg>

Zdjęcia na stronie 53 pochodzą ze stron internetowych:

<http://www.flowers-pl.pl/sklep/images/nasiona/Banan.jpg>

http://www.ho.haslo.pl/images/article/2004/08/1817/1095162284jakosc-gruszek_1.jpg

Rysunki w rozdziałach *Ekstrakcja* oraz *Chromatografia* zostały częściowo zaczerpnięte z opracowania:

P. Kreitmeier, „Einführung in die apparativen Methoden in der Organischen Chemie, Ein Tutorial zum Organischen Praktikum als Hypertextsystem“, Universität Regensburg

<http://www-oc.chemie.uni-regensburg.de/OCP/methoden/methoden.PDF>

Rysunki w rozdziale *Podstawowe szkło i akcesoria laboratoryjne* wykonał Jarosław Wilamowski.

SPIS TREŚCI (NUMERY STRON)

WPROWADZENIE	4
A. ZASADY BEZPIECZNEJ PRACY W LABORATORIUM.....	5
B. NIEBEZPIECZNE SUBSTANCJE CHEMICZNE.....	6
C. ZASADY POSTĘPOWANIA Z ODPADAMI.....	9
D. WYPADKI W LABORATORIUM CHEMICZNYM.....	10
E. ZASADY BEZPIECZNEJ PRACY – PRZYKAZANIA LABORATORYJNE.....	15
1. DESTYLACJA I EKSTRAKCJA	17
1.1 Olejek goździkowy.....	22
2. CHROMATOGRAFIA CIENKOWARSTWOWA (TLC)	26
2.1. TLC barwników roślinnych.....	30
2.2. TLC barwników organicznych.....	32
3. KRYSTALIZACJA	33
3.1. Krystalizacja związku organicznego z wody lub etanolu.....	36
4. SYNTEZA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH - WSTĘP	38
WZÓR SPRAWOZDANIA Z SYNTEZY ZWIĄZKU ORGANICZNEGO	40
4.1. SUBSTYTUCJA NUKLEOFILOWA.....	42
4.1.1. Chlorek <i>tert</i> -butylu.....	44
4.2. SYNTEZA AMIDÓW.....	47
4.2.1. Acetanilid.....	48
4.2.2. Acetyloglicyna.....	51
4.3. SYNTEZA ESTRÓW.....	53
4.3.1. Benzoesan 2-naftyłu.....	55
4.3.2. Benzoesan fenylu.....	58
4.3.3. Kwas acetylosalicylowy (<i>Aspiryna</i> , <i>Polopiryna</i>).....	62
4.3.4. Octan izoamylu.....	66
5. GRUPOWE REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE ZWIĄZKÓW KARBONYLOWYCH	70
5.1. Reakcje charakterystyczne dla aldehydów i ketonów.....	75
5.2. Reakcje charakterystyczne dla aldehydów.....	76
5.3. Reakcje charakterystyczne dla ketonów.....	76
6. PODSTAWOWE SZKŁO I AKCESORIA LABORATORYJNE	78
7. POPRZEDNI SYSTEM KLASYFIKACJI I OZNAKOWANIA SUBSTANCJI CHEMICZNYCH (ZMIENIONY ROZPORZĄDZENIEM CLP)	80
8. KARTY ANALIZY RYZYKA WYKONYWANIA EKSPERYMENTU	82

WPROWADZENIE

W praktyce eksperymentalnej chemik organik często styka się z zagadnieniami analitycznymi takimi jak rozdział mieszanin, oczyszczanie związków organicznych, wyznaczanie ich stałych fizycznych, ustalanie składu jakościowego substancji, określanie struktury związków organicznych, a także identyfikacja związków znanych. Głównym jego zadaniem jest jednak synteza nowych, a czasem także znanych związków organicznych, którą realizuje przeprowadzając różne typy reakcji organicznych (np. addycji, eliminacji, utleniania, redukcji, substytucji, przegrupowania itp.) a następnie izolując, oczyszczając i identyfikując otrzymane związki. Tak więc synteza i analiza wiążą się ze sobą nierozdzielnie w codziennej praktyce laboratoryjnej. Aby sprostać wyznaczonym zadaniom, chemik organik musi dobrze opanować powtarzające się często różne operacje jednostkowe takie jak krystalizacja, destylacja, chromatografia, ekstrakcja, ogrzewanie mieszanin reakcyjnych pod chłodnicą zwrotną, sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem, wyznaczanie stałych fizycznych (temperatura topnienia i wrzenia) oraz suszenie cieczy i ciał stałych.

Ze względu na bardzo limitowany czas niniejszych ćwiczeń, stanowią one jedynie fragmentaryczny przegląd zasygnalizowanych zagadnień. Niemniej jednak powinny zapoznać początkującego w laboratorium chemicznym studenta z zasadami bezpiecznego obchodzenia się z odczynnikami organicznymi, wyrobić pewne umiejętności manualne oraz dostarczyć informacji o właściwościach związków organicznych i nauczyć obserwacji przebiegu eksperymentu, a także prawidłowego wyciągania wniosków z obserwacji. Jeśli przy tym student będzie odczuwał radość z pracy doświadczalnej uwieńczonej sukcesem, to pracownia ta wypełni swoje zadanie.

Trudność ćwiczeń oraz zakres materiału zostały dopasowane do wymogów takich kierunków studiów, na których chemia organiczna jest nauką pomocniczą. We wszystkich ćwiczeniach położony jest bardzo silny nacisk na bezpieczeństwo pracy laboratoryjnej oraz na przyjazny dla środowiska sposób postępowania z odpadami.

Przed przystąpieniem do ćwiczenia student musi zapoznać się z zasadami bezpiecznej pracy laboratoryjnej oraz sposobem prawidłowego postępowania podczas wykonywania poszczególnych operacji jednostkowych. Każde z ćwiczeń poprzedzone jest krótkim wstępem, pozwalającym lepiej zrozumieć cel jego wykonania oraz tłumaczącym trudniejsze zagadnienia. Opis mechanizmów reakcji ograniczony jest do minimum, a jedyny wyjątek stanowi bardziej skomplikowany mechanizm reakcji substytucji nukleofilowej w halogenkach alkilowych. Mechanizmy innych wykonywanych reakcji można znaleźć w podręcznikach chemii organicznej lub opracować na podstawie mechanizmów reakcji pokrewnych. Dobrym źródłem niezbędnych informacji jest podręcznik Harta¹. Na końcu każdego ćwiczenia zamieszczone są zadania, które należy samodzielnie rozwiązać pisząc sprawozdanie.

¹ H. Hart, L. E. Craine, D. J. Hart, *Chemia organiczna, krótki kurs*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2009 (lub wydania wcześniejsze)

A. ZASADY BEZPIECZNEJ PRACY W LABORATORIUM (zagadnienia wybrane)

Aby zapewnić możliwie wysoki poziom bezpieczeństwa i zredukować do minimum konsekwencje ewentualnych wypadków, podczas pracy w laboratorium należy stosować odpowiednie zabezpieczenia dotyczące zarówno stanowiska pracy, jak i osoby eksperymentatora.

Miejsce, w którym jest prowadzona reakcja, powinno posiadać właściwą wentylację. Jedynie proste operacje (odważanie, przesypywanie ciał stałych, sączenie) z użyciem nieszkodliwych substancji lub roztworów wodnych o temperaturze pokojowej mogą być wykonywane na stołach laboratoryjnych. Wszystkie pozostałe operacje muszą być wykonywane pod sprawnie działającym wyciągiem. Wszelkie czynności ze skrajnie łatwopalnymi rozpuszczalnikami (np. eter dietylowy, eter naftowy) lub z lotnymi i toksycznymi substancjami (np. brom) należy wykonywać jedynie w specjalnie dostosowanym pomieszczeniu do pracy z materiałami łatwopalnymi, zwanym tradycyjnie pokojem benzenowym lub eterowym. Pomieszczenie takie wyposażone jest w specjalną instalację przeciwiskrową oraz wysokowydajne wyciągi. Na stanowisku pracy może znajdować się jedynie sprzęt niezbędny do wykonywania reakcji oraz odczynniki, w ilościach nie większych niż konieczne do przeprowadzenia syntezy. W pobliżu powinien znajdować się sprzęt niezbędny do usuwania skutków ewentualnych wypadków.

Każda osoba przez cały czas pobytu w laboratorium musi być ubrana w zapięty fartuch ochronny i nosić okulary ochronne! Fartuch ochronny powinien być uszyty z włókien naturalnych i zapinany na guziki. Nie wolno używać fartuchów wykonanych z łatwopalnych zazwyczaj włókien syntetycznych. Okulary ochronne muszą posiadać dużą powierzchnię szkła i osłaniać oko także z boku. Jeżeli ktoś korzysta z okularów optycznych, to musi nakładać na nie okulary ochronne. Okulary optyczne nie chronią oczu w dostatecznym stopniu przed działaniem substancji szkodliwych. Należy unikać stosowania szkła kontaktowych - w razie kontaktu chemikaliów z okiem utrudniają one szybkie i skuteczne przepłukanie gałki ocznej i w konsekwencji zwiększają prawdopodobieństwo poważniejszych uszkodzeń oka. Podczas szczególnie niebezpiecznych operacji (np. destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem, silnie egzotermiczne reakcje) zaleca się stosowanie specjalnych, szczelnie przylegających gogli laboratoryjnych lub osłon chroniących całą twarz.

W trakcie pracy z odczynnikiem żrącym lub toksycznym należy zabezpieczyć dłonie rękawicami ochronnymi. Popularne, jednorazowe rękawice lateksowe zabezpieczają skórę przed działaniem rozcieńczonych roztworów kwasów i zasad oraz niektórych związków organicznych. Stężone kwasy, brom i inne agresywne chemikalia oraz np. rozpuszczalniki organiczne mogą uszkodzić takie rękawice, stwarzając poważne zagrożenie dla skóry. Gdy dojdzie do zanieczyszczenia wymienionymi czynnikami, rękawice należy zatem jak najszybciej zdjąć, a dłonie dokładnie umyć wodą z mydłem lub postępować zgodnie z opisem podanym w następnym rozdziale. Lepszą ochronę dają rękawice wykonane z grubszych i trwalszych materiałów (np. rękawice gospodarcze lub droższe rękawice laboratoryjne z tworzyw witonowych czy butylowych), które mogą służyć nawet jako rękawice wielokrotnego użytku.

Do wszelkich operacji z gorącymi naczyniami należy zakładać grube rękawice skórzane lub odpowiednio impregnowane rękawice bawełniane.

Podczas przenoszenia (przesypywania, odważania) drażniących lub trujących substancji stałych, wskazane jest stosowanie maseczek przeciwpyłowych. W trakcie ćwiczeń studenckich nie ma konieczności używania bardziej złożonych środków ochrony osobistej (np. fartuchów gumowych, masek ochronnych z filtrami przeciwchemicznymi).

B. NIEBEZPIECZNE SUBSTANCJE CHEMICZNE

Pierwiastki, związki chemiczne i ich mieszaniny mogą być źródłem różnorodnych zagrożeń. Dnia 20 stycznia 2009 roku weszło w życie nowe rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady WE w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin. Rozporządzenie CLP (*Classification-Labelling-Packaging*) wprowadza w całej UE nowy system klasyfikacji i oznakowania chemikaliów oparty na Globalnie Zharmonizowanym Systemie Klasyfikacji i Oznakowania Chemikaliów (tzw. system GHS - *Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals*), uzgodnionym na forum ONZ w 2002 r., a wdrażanym obecnie przez blisko 70 krajów na świecie. Wprowadzenie nowej legislacji ma na celu ogólnoświatowe ujednolicenie standardów używanych w różnych krajach przy klasyfikacji i oznakowaniu substancji chemicznych oraz umożliwienie szybkiej wymiany informacji o stwarzanych przez nie zagrożeniach.

Rozporządzenie CLP zmienia sukcesywnie obowiązujący wcześniej system klasyfikacji i oznakowywania substancji chemicznych i ich mieszanin, oparty o dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE, a na gruncie polskim – o ustawę o substancjach i preparatach chemicznych z dnia 11.01.2001 r. z późniejszymi zmianami (tekst jednolity w Dz. U. Nr 152 poz. 1222. z dnia 17.09.2009 r.) i opierającymi się na niej rozporządzeniami. Najważniejsze zmiany wynikające z wdrożenia CLP dotyczące użytkowników końcowych produktów chemicznych to:

- całkowita zmiana systemu obowiązujących piktogramów (Tabela 1 przedstawia obecnie obowiązujące znaki graficzne);
- zastąpienie tzw. zwrotów R - zwrotami H (ang. *Hazard statements*) i EUH;
- zastąpienie tzw. zwrotów S - zwrotami P (ang. *Precautionary statements*);
- zmiana zawartości merytorycznej niektórych punktów kart charakterystyk substancji chemicznych;
- zmiana i wprowadzenie nowych kategorii określających działanie toksyczne, żrące, rakotwórcze, mutagenne itp.

Wprowadzono między innymi podział substancji na cztery kategorie toksyczności ostrej¹ (w miejsce dotychczasowych trzech), podwyższając jednocześnie wartość LD₅₀ (ang. *Lethal dose*, łac. *dosis letalis* – dawka substancji potrzebna do uśmiercenia 50% badanej populacji osobników, , wyrażana w miligramach na kilogram masy ciała). Przykładowo, wcześniej granicą rozdzielającą substancje szkodliwe od toksycznych, w przypadku toksyczności ostrej wywołanej spożyciem substancji jest LD₅₀ wynoszące 300 mg/kg, czyli dla ok. 18 gramów dla człowieka o masie 60 kg. Analogiczne zmiany zostały dokonane przy klasyfikacji toksyczności substancji w wyniku narażenia drogą oddechową i dermalną

Na etykiecie opakowania każdej substancji niebezpiecznej obok jej jednoznacznej nazwy znajdują się znaki graficzne (piktogramy), identyfikujące zagrożenia stwarzane przez tę substancję. Ponadto podane są znormalizowane **zwroty H** (EUH) oraz **zwroty P**. Zwroty H określają dokładniej ryzyko związane z pracą z daną substancją. Na przykład informują nie tylko o toksyczności związku, lecz precyzują, jaką drogą może dojść do zatrucia organizmu (np. przez skórę, po połyknięciu czy przez drogi oddechowe). Zwroty P podają niezbędne środki bezpieczeństwa, jakie należy zastosować podczas pracy, warunki przechowywania substancji itp.

Przed rozpoczęciem wykonywania ćwiczenia, należy uważnie zapoznać się ze znaczeniem wszystkich znaków ostrzegawczych oraz zwrotów H (EUH) i P, związanych z używanymi w ćwiczeniu substancjami chemicznymi. Skrypt zawiera takie informacje – zwroty H (EUH) i P, dotyczące substancji mogących w jakikolwiek sposób zagrozić

¹ Toksyczność ostra - to niekorzystne skutki występujące po podaniu drogą pokarmową lub po naniesieniu na skórę jednej dawki substancji (lub też kilku dawek w przeciągu 24 godzin), albo po narażeniu inhalacyjnym trwającym 4 godziny.

eksperymentatorowi, poprzedzają instrukcję do każdego z wykonywanych ćwiczeń. Elementem instrukcji jest także opis oceny ryzyka, w którym zwrócono uwagę na szczególnie niebezpieczne operacje związane z wykonywaniem określonego ćwiczenia.

Na opakowaniu każdej substancji niebezpiecznej znajduje się również tzw. numer CAS (ang. *Chemical Abstracts Service Registry Number*). Pozwala on na natychmiastową i jednoznaczną identyfikację substancji. Poszerzenie i uzupełnienie podstawowych informacji, których dostarczają oznakowania na opakowaniach, znajduje się w **Kartach Charakterystyki Substancji Niebezpiecznej**. Każde laboratorium posiada komplet tych kart dla wszystkich odczynników, które się w nim znajdują. Karta charakterystyki podaje bardzo szczegółowe informacje o substancji chemicznej. Oczywiście możliwy jest także dostęp do **Kart Charakterystyki Substancji Niebezpiecznej** w wersji elektronicznej za pośrednictwem Internetu, przy czym bardzo pomocna jest wówczas znajomość numeru CAS.

Z uwagi na fakt, że obecnie w wielu miejscach spotkać można jeszcze poprzednio stosowany system oznaczania substancji niebezpiecznych (np. na środkach czystości, kosmetykach czy materiałach chemii budowlanej), w rozdziale 7 skryptu został zamieszczony krótki opis tego systemu wraz z tabelą przedstawiającą odpowiednie piktogramy i symbole zagrożeń.

Związki chemiczne mogą stwarzać zagrożenie dla zdrowia po wniknięciu do organizmu drogą pokarmową (w wyniku połknięcia), **oddechową** (przez płuca) **lub dermalną** (przez skórę). Negatywne skutki mogą mieć postać ostrego lub przewlekłego zatrucia, podrażnień, poparzeń, reakcji alergicznej, a nawet nieodwracalnych zmian w organizmie (np. działania rakotwórczego, mutagennego i innych). Wchłanianie substancji drogą oddechową jest procesem szybkim i nie ogranicza się jedynie do gazów (np. tlenków azotu czy siarki) i par lotnych substancji (np. rozpuszczalników organicznych), również aerozole lub pyły (np. pył żeluz krzemionkowego, włókna azbestu) mogą wnikać do organizmu tą drogą. Nie wolno bagatelizować zagrożeń wynikających z kontaktu substancji niebezpiecznych ze skórą. Żrące działanie mocnych zasad oraz kwasów nieorganicznych (w stanie czystym lub w postaci stężonych roztworów), metali alkalicznych czy też chlorowców (np. bromu) jest sprawą oczywistą. Jednakże należy pamiętać, że również **kwasy organiczne** (mrówkowy, octowy) oraz **fenole są związkami żrącymi** i niszczą wszystkie tkanki organizmów żywych. Podobne działanie wykazują związki, które w wyniku hydrolizy uwalniają żrące produkty (np. chlorki kwasowe tworzą w reakcji z wodą chlorowodór). Skutkiem wniknięcia do organizmu substancji toksycznej drogą dermalną jest również niebezpieczeństwo poważnych zatruć (nawet śmiertelnych).

Tabela 1 Obowiązujące aktualnie piktogramy i hasła ostrzegawcze
(Uwaga: W przypadku korzystania z wydruku lub kserokopii czarno-białej należy pamiętać, że w oryginale piktogramy przedstawiają czarny rysunek w czerwonej ramce.)

Zagrożenia fizykochemiczne:		Zagrożenia dla zdrowia:	
 GHS01	<ul style="list-style-type: none"> - związki wybuchowe lub samo reaktywne 	 GHS05	<ul style="list-style-type: none"> - wykazujące działanie żrące na skórę kat. 1A, 1B, 1C - ryzyko poważnego uszkodzenia oczu
 GHS02	<ul style="list-style-type: none"> - łatwopalne (ciecze/gazy/aerozole/ciała stałe) - samonagrzewające się, samoreaktywne, - piroforyczne (stałe/ciekłe) - nadtlarki organiczne - substancje/mieszanki które w kontakcie z wodą uwalniają palne gazy 	 GHS06	<ul style="list-style-type: none"> - toksyczność ostra kategorii 1, 2 lub 3
 GHS03	<ul style="list-style-type: none"> - utleniające (gazy/ciecze/ciała stałe) 	 GHS07	<ul style="list-style-type: none"> - toksyczność ostra kat. 4 (dawniej: substancja szkodliwa) - działanie drażniące na skórę lub oczy - działanie uczulające na skórę
 GHS04	<ul style="list-style-type: none"> - gazy pod ciśnieniem (sprężone) 	 GHS08	<ul style="list-style-type: none"> - działanie rakotwórcze, mutagenne lub działanie na rozrodczość (tzw. CMR), - toksyczne działanie na narządy krytyczne przy narażeniu jednorazowym lub przewlekłym - działanie uczulające na układ oddechowy
 GHS05	<ul style="list-style-type: none"> - powodujące korozję metali 	Zagrożenia dla środowiska:	
		 GHS09	<ul style="list-style-type: none"> - niebezpieczne dla środowiska, w szczególności stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego - stwarzające zagrożenie dla warstwy ozonowej

Obok powyższych piktogramów na opakowaniu substancji i w karcie charakterystyki musi być podane hasło ostrzegawcze, czyli słowo informujące czytającego o wypadkowym poziomie zagrożenia. Stosowane są dwa hasła:

- „**NIEBEZPIECZEŃSTWO**” (wyższy poziom zagrożenia)
- „**UWAGA**” (niższy poziom zagrożenia)

C. ZASADY POSTĘPOWANIA Z ODPADAMI

Nadrzędną zasadą obowiązującą przy postępowaniu z odpadami powstającymi w trakcie pracy w laboratorium chemicznym jest zakaz wprowadzania substancji chemicznych do odpadów komunalnych i ścieków. Zakaz ten, wynikający z ustawowego obowiązku ochrony środowiska i aktów prawnych normujących postępowanie z odpadami, zapewnia jednocześnie większe bezpieczeństwo pracy (ograniczenie emisji par, zmniejszenie prawdopodobieństwa przypadkowych, niebezpiecznych reakcji w sieci kanalizacyjnej itp.) oraz umożliwia regenerację niektórych rozpuszczalników.

Istnieje jednak niewielka liczba związków chemicznych, które w małych ilościach nie są szkodliwe dla środowiska naturalnego i nie stwarzają innych zagrożeń. Odpady te mogą zostać dołączone do odpadów komunalnych w postaci stałej lub wprowadzone do systemu kanalizacyjnego w postaci rozcieńczonych roztworów wodnych, pod warunkiem, że jedno-razowy zrzut nie przekracza kilkudziesięciu gramów. Należy pamiętać jednak, że w trakcie pracy w laboratorium rzadko ma się do czynienia z odpadem w postaci czystego związku chemicznego, a obecność w mieszaninie związków nawet niewielkich ilości substancji np. toksycznej, powoduje zakwalifikowanie całego odpadu jako odpadu niebezpiecznego i uniemożliwia jego utylizację bezpośrednią. Związkami, które mogą podlegać utylizacji bezpośredniej, są:

- aminokwasy naturalne i ich proste sole oraz cukry
- bromki i jodki: sodu, potasu
- octany: amonu, sodu, potasu, wapnia
- chlorki, krzemiany i borany: sodu, potasu, magnezu, wapnia
- fosforany(V), siarczany(VI), węglany i wodorowęglany: amonu, sodu, potasu, magnezu, wapnia

Wszystkie pozostałe substancje odpadowe, w zależności od ich składu i postaci, zbierane są w specjalnie w tym celu przygotowanych, opisanych pojemnikach, znajdujących się w laboratorium (Tabela 2). Sposób postępowania z każdym ubocznym produktem, przesączę, odrzuconą frakcją itp. jest podany w instrukcji do każdego ćwiczenia.

Przed włączeniem substancji do zbiorczych pojemników z odpadami niezbędna jest jej chemiczna dezaktywacja. Sposób dezaktywacji (np. redukcja resztek bromu bądź jodu, rozcieńczenie stężonych kwasów, hydroliza nadmiaru chlorku benzoilu) jest podawany w instrukcji do ćwiczenia. Kanistry z tworzyw sztucznych mogą być napełnione najwyżej do 4/5 objętości! Do pojemników nie wolno wprowadzać:

- trucizn i związków rakotwórczych klasy 1 (związków takich nie używa się podczas zajęć ze studentami)
- substancji stwarzających ryzyko przebiegu gwałtownych, egzotermicznych lub wybuchowych reakcji z innymi związkami (stężone kwasy, manganian(VII) potasu itp.)
- substancji silnie drażniących i cuchnących (np. nierozłożony chlorek benzoilu)

Tabela 2. Klasy odpadów zbieranych na pracowni studenckiej

l.p.	pojemnik	zbierane odpady	uwagi
1	A	zlewki acetonu po myciu szkła (przeznaczone do regeneracji rozpuszczalnika)	nie wlewać odpadów poreakcyjnych!!!
2	O	ciekłe, palne (organiczne), bez fluorowców	o zaw. fluorowców < 3 %
3	F	ciekłe, palne (organiczne), zawierające fluorowce	o zaw. fluorowców > 3 %
4	P	odpady stałe, palne (organiczne) (też m. in. zużyte sączi po osadach organicznych)	
5	N	stałe, niepalne (w tym nośniki chromatograficzne)	bez szkła
6	W-K	wodne roztwory rozcieńczonych kwasów nieorganicznych	bez soli metali ciężkich
7	W-Z	wodne roztwory rozcieńczonych zasad nieorganicznych	bez soli metali ciężkich
8	W-M	wodne roztwory soli Sn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}	
9	W-S	roztwory zawierające jony siarczkowe	nie wolno zakwaszać !
10	SÓD- odpady	ścinki sodu metalicznego	pojemnik z suchym ksylenem
11	R	rtęć metaliczna i stłuczka szklana z rtęcią (np. rozbite termometry)	
12	SZKŁO - odpady	stłuczka szklana wolna od zanieczyszczeń chemicznych (np. rtęci lub związków chemicznych)	

Z wszelkimi wątpliwościami odnośnie postępowania z odpadami należy zwracać się do prowadzącego zajęcia!

D. WYPADKI W LABORATORIUM CHEMICZNYM

Nawet w najlepiej wyposażonym i zorganizowanym laboratorium chemicznym zdarzają się zupełnie nieoczekiwane wypadki przy wykonywaniu rozmaitych operacji. Aby ich częstotliwość i skutki ograniczyć do minimum, należy ściśle przestrzegać przepisów BHP obowiązujących na terenie laboratorium.

W skład podstawowego wyposażenia służącego do usuwania skutków wypadków wchodzi:

- sprzęt ochrony przeciwpożarowej (gaśnice śniegowa i proszkowa, koc gaśniczy, pojemnik z suchym piaskiem) (piktogram: biały lub kremowy symbol sprzętu na czerwonym tle),
- zestaw adsorbentów i środków do neutralizacji rozlanych chemikaliów,
- prysznic z bieżącą wodą do przemywania większych powierzchni ciała,
- urządzenie do płukania oczu (piktogram: biały symbol sprzętu na zielonym tle),
- apteczka ze środkami pierwszej pomocy (piktogram: biały krzyż na zielonym tle).

Każda osoba przebywająca na terenie laboratorium musi znać lokalizację, zastosowanie i zasady posługiwania wymienionym powyżej sprzętem.

W przypadku ćwiczeń laboratoryjnych dla studentów, osobą bezpośrednio odpowiedzialną za bezpieczeństwo na sali ćwiczeń jest asystent prowadzący zajęcia. O każdym, choćby najdrobniejszym, wypadku przy pracy musi być on natychmiast poinformowany przez studentów i to on podejmuje decyzję o sposobie dalszego postępowania i np. alarmowaniu odpowiednich służb ratowniczych. Jednak, gdy rozmiar wypadku uniemożliwi wezwanie pomocy osobom prowadzącym zajęcia, należy natychmiast zawiadomić odpowiednie służby ratownicze, korzystając z numerów telefonów eksponowanych w widocznych miejscach laboratorium. Wzywając pomoc, trzeba poinformować szczegółowo jaki wypadek miał miejsce oraz dokładnie podać sposób dotarcia do miejsca wypadku od głównego wejścia do budynku.

Należy zwrócić uwagę, że zdarzają się wypadki, podczas których każda chwila zwłoki w podjęciu interwencji może rodzić poważne konsekwencje (np. zanieczyszczenie skóry bądź oka żrącą substancją, zapłon rozpuszczalnika w zlewce). Aby zminimalizować skutki takiego zdarzenia, należy umieć szybko podjąć właściwe działanie. Trzeba jednak pamiętać, że nieumiejętne interwencja może pogorszyć skutki wypadku!

Znajomość najczęstszych przyczyn wypadków, niebezpieczeństw towarzyszących poszczególnym operacjom oraz sposobów reagowania w nagłych wypadkach należy do podstawowego kanonu wiedzy każdej osoby rozpoczynającej praktyczne działania laboratoryjne.

Postępowanie w nagłych wypadkach.

Rozlanie cieczy

Do rozlania cieczy może dojść w wyniku pęknięcia butelki lub innego naczynia laboratoryjnego. Najczęściej jednak zdarza się to podczas nieostrożnego przelewania cieczy lub wypuszczenia z ręki przenoszonego naczynia. Szczególną uwagę należy zwrócić na to, że przy podnoszeniu cięższych butelek ręka (bądź rękawica gumowa) musi być sucha. W przeciwnym razie butelka bardzo łatwo wyslizguje się z ręki. W przypadku przenoszenia cięższych opakowań z odczynnikami na większą odległość należy używać do tego celu plastikowego pojemnika z uchwytem (wiaderko). W przypadku rozlania cieczy lotnej (aceton, metanol, chloroform, a także roztwory wodne amoniaku) standardową procedurą jest ewakuacja ludzi z laboratorium, wyłączenie wszelkich źródeł ognia i otworenie okna. Ciecze trudno lotne wymagają mechanicznego usunięcia przy pomocy kawałków tkaniny lub ręcznika papierowego a zużyte materiały należy umieścić w pojemniku na odpady stałe palne (P). Szczególnym problemem jest usuwanie stężonych kwasów. Należy je stopniowo bardzo ostrożnie rozcieńczać przez dodawanie wody i jednocześnie zobojętniać stałym węglanem wapnia lub sodu. Po całkowitym zobojętnieniu należy wytrzeć do sucha skażone miejsce, a zużyte materiały umieścić w pojemniku na odpady stałe niepalne (N). Dogodnym sposobem usuwania rozlanych cieczy (także kwasów) jest użycie substancji absorbujących (np. ziemia okrzemkowa). Także rozlana w laboratorium woda wymaga szybkiego usunięcia, gdyż grozi to poślizgnięciem się i upadkiem.

Skaleczenie

Najczęstszą przyczyną skaleczeń w laboratorium chemicznym jest używanie uszkodzonej (wyszczerbionej) aparatury szklanej oraz nieostrożne obchodzenie się ze szkłem laboratoryjnym (np. pęknięcie lejka Büchnera wciskanego zbyt silnie do kolby ssawkowej, nieumiejętne nakładanie węża na tubusy). Jeżeli zranienie jest niewielkie, to przemywa się je wodą utlenioną (3% roztwór wodny H_2O_2 ; jest to nadal oficjalnie zalecany przez służbę zdrowia środek odkażający wykorzystywany przy udzielaniu pierwszej pomocy, choć według niektórych źródeł stosowanie wody utlenionej nie jest wskazane, gdyż jej właściwości bakteriobójcze są znikome, a jednocześnie użycie utrudnia gojenie się ran). Następnie należy

obejrzeć ranę, czy nie tkwią w niej odłamki szkła. Wolno usunąć przy pomocy pęsety wyłącznie luźno leżące szklane odłamki, nie wolno penetrować wnętrza rany. Zranienie zabezpiecza się jałowym opatrunkiem. W przypadku ran głębokich może dojść do uszkodzenia większych naczyń krwionośnych, nerwów i ścięgien. Oczywiście, najistotniejsze jest zahamowanie krwotoku, jednak nie wolno stosować opasek uciskowych, bo może dojść do martwicy tkanek. Zranioną rękę należy unieść do góry i tamować wypływ krwi w miejscu skaleczenia przy pomocy tamponów z waty owiniętej wyjałowioną gazą, przymocowanych lekko naciągniętym bandażem. Należy bezwzględnie zwrócić się o pomoc do lekarza. Bardzo nieprzyjemne w skutkach mogą być skaleczenia spowodowane wbiciem w dłoń szklanej kapilary. Na skórze widoczny jest małe ślad (jak po wbiciu igły), ale wewnątrz rany mogą tkwić drobnutkie odłamki szkła. Konieczna jest wówczas pomoc lekarska.

Oparzenie termiczne

Przyczyną oparzeń termicznych może być kontakt skóry z rozgrzanym sprzętem laboratoryjnym, gorącą wodą, parą wodną, płomieniem palnika gazowego lub, w skrajnych przypadkach, z ogniem podczas pożaru. Pierwsza pomoc w przypadku każdego oparzenia polega na ochładzaniu uszkodzonego miejsca dużą ilością bieżącej zimnej wody, nawet przez kilkanaście minut. Miejsca oparzonego nie wolno smarować maścią ani kremem, lecz tylko zabezpieczyć jałowym opatrunkiem. Oparzenia otwartym ogniem są zazwyczaj bardzo poważne (III lub IV stopnia) i wymagają natychmiastowej opieki lekarskiej. Przy oparzeniu II stopnia pojawiają się pęcherze wypełnione płynem, których nie wolno samodzielnie przekłuwać. Jeżeli oparzona jest duża część ciała (np. cała dłoń), to należy również zwrócić się o pomoc lekarską.

Oparzenie chemiczne

Oparzenia chemiczne mogą powstać w wyniku nieostrożnego obchodzenia się ze żrącymi cieczami (patrz: rozlanie cieczy). Oparzenia bromem będą opisane w dalszej części tego rozdziału. Większość oparzeń chemicznych jest wywołana przez stężone roztwory kwasów i zasad. Pierwsza pomoc polega na natychmiastowym zmyciu żrącej substancji dużą ilością bieżącej zimnej wody. Następnie należy przemyć oparzone miejsce w celu zubożenia 1% roztworem kwasu octowego w przypadku oparzenia zasadą lub 1% roztworem wodorowęglanu sodu przy oparzeniu kwasem. Nie należy stosować żadnych maści, lecz zabezpieczyć oparzone miejsce jałowym opatrunkiem. Jeżeli oparzenie jest głębokie lub rozległe, to trzeba skonsultować się z lekarzem, gdyż rany po oparzeniu chemicznym goją się niekiedy bardzo trudno.

Jeżeli w trakcie wypadku doszło do obłania odzieży żrącą cieczą, to należy zdjąć wszystkie zmoczone części garderoby. Nie wolno jednak odrywać ubrania przyklejonego do skóry (np. rajstop), pozostawiając to fachowej opiece lekarskiej. Całą powierzchnię ciała, która mogła mieć kontakt ze żrącą cieczą należy obficie spłukać wodą pod przeznaczonym do tych celów prysznicem.

Ciało obce w oku

Jeżeli przestrzega się obowiązku przebywania w laboratorium w okularach ochronnych, to prawdopodobieństwo dostania się do oka ciała obcego jest minimalne. W razie wypadku z oczami zasada postępowania jest jedna: nie wolno samodzielnie podejmować żadnych działań medycznych, lecz przemywać uszkodzone oko dużą ilością bieżącej wody przez co najmniej 10 minut, przy szeroko rozwartej powiece, pamiętając jednak, aby strumień wody nie był zbyt silny. Jeżeli poszkodowany nosi soczewki kontaktowe, to w trakcie przemywania oka muszą zostać usunięte. Zdrowe oko powinno być w czasie przemywania zamknięte (zasłonięte). Po przemyciu wodą należy skonsultować się z lekarzem okulistą, który oceni skutki wypadku i zdecyduje o dalszym leczeniu. Do czasu konsultacji z lekarzem należy osłonić uszkodzone oko opatrunkiem z jałowej gazy.

Zatrucie

Do zatrucia substancjami chemicznymi może dojść w wyniku wdychania ich par (**zatrucie poprzez drogi oddechowe**) lub ich połknięcie (**zatrucie poprzez przewód pokarmowy**). Jeżeli wykonuje się operacje laboratoryjne pod sprawnie działającym wyciągiem, to prawdopodobieństwo zatrucia przez drogi oddechowe jest minimalne. Gdyby jednak doszło do zatrucia parami substancji, należy wyprowadzić poszkodowanego z laboratorium i ulokować go wygodnie w pobliżu otwartego okna. W cięższych przypadkach należy wezwać pomoc lekarską. Przy rygorystycznym przestrzeganiu zakazu spożywania posiłków w laboratorium, pipetowania ustami oraz próbowania substancji chemicznych możliwość zatrucia przez przewód pokarmowy jest praktycznie wyeliminowana. Gdyby jednak substancja dostała się do ust, to należy ją natychmiast wypluć i przepłukać usta wielokrotnie wodą. **Po połknięciu substancji toksycznej powszechnie zalecanym sposobem postępowania jest podanie do wypicia czystej wody i wezwanie pomocy medycznej. Nie wolno prowokować wymiotów po połknięciu kwasów, zasad lub większości rozpuszczalników organicznych oraz gdy poszkodowany jest nieprzytomny. W każdym przypadku należy postępować zgodnie z zaleceniami podanymi w karcie charakterystyki substancji chemicznej.** Lekarz powinien zostać poinformowany, jaką substancję połknął poszkodowany.

Często lekceważona jest możliwość zatrucia przez wniknięcie substancji chemicznych poprzez skórę. Zdarza się to na przykład podczas pracy bez rękawic ochronnych przy przenoszeniu substancji, myciu szkła laboratoryjnego oraz wykonywaniu ekstrakcji w nieszczelnym rozdzielaczu. Takie zatrucia są bardzo niebezpieczne, gdyż objawiają się niekiedy po kilku godzinach. Po wystąpieniu pierwszych objawów trzeba skontaktować się z lekarzem podając, jakie substancje należy rozpatrywać jako ewentualne źródło zatrucia. Niezmiernie istotne jest zatem staranne mycie rąk wodą z mydłem, jeśli tylko istnieje podejrzenie, że skóra została zanieczyszczona. Pracując w rękawicach ochronnych, należy okresowo kontrolować, czy nie doszło do przeniknięcia niebezpiecznych substancji do ich wnętrza.

Niektóre osoby są szczególnie wrażliwe na kontakt z pewnymi substancjami chemicznymi. Świadczy to o uczuleniu na te substancje. Objawami reakcji alergicznej może być zaczerwienienie i swędzenie skóry, łzawienie, obrzęk błon śluzowych nosa i oczu, duszność lub ból głowy. Jedyne środki, które można podać bez konsultacji z lekarzem, to preparaty wapniowe (np. *Calcium*). W przyszłości należy unikać kontaktu z substancjami wywołującymi wspomniane objawy.

Pożar

Potencjalną przyczyną pożaru w laboratorium chemicznym może być zapalenie się par substancji lotnych w wyniku ich kontaktu ze źródłem ognia (płomień palnika, iskra elektryczna, wyładowanie elektrostatyczne), ogrzanie par powyżej temperatury zapłonu lub niekontrolowany przebieg reakcji chemicznej (np. sodu z wodą). W przypadku zaistnienia pożaru ewakuuje się natychmiast ludzi z zagrożonego pomieszczenia, wyłącza źródła ognia (instalację gazową i elektryczną), usuwa w miarę możliwości materiały łatwopalne oraz zamyka okna i drzwi, aby ograniczyć dostęp tlenu.

Każde laboratorium wyposażone jest w różne środki gaśnicze. Są to gaśnice (na ogół śniegowa — wypełniona sprężonym CO₂, i proszkowa — wypełniona proszkiem węglanowym lub fosforanowym), koce gaśnicze, piasek i oczywiście woda. Dobór odpowiedniego sposobu gaszenia zależy od rodzaju płonącego materiału i wielkości pożaru.

Ze względu na rodzaj palącego się materiału pożary dzieli się na cztery podstawowe grupy:

- pożar klasy **A** — płonące ciała stałe pochodzenia organicznego, podczas spalania których występuje zjawisko żarzenia się (np. drewno, papier, węgiel)

- pożar klasy **B** — płonące ciecze i topiące się podczas palenia ciała stałe (np. rozpuszczalniki organiczne, wosk);
- pożar klasy **C** — płonące gazy (np. gaz ziemny);
- pożar klasy **D** — płonące metale (np. sól, magnez, glin)

Często spotykany symbol **E** oznacza pożar z grup A, B, C lub D obejmujący urządzenia elektryczne pod napięciem.

Drobne pożary substancji w naczyniach (np. płonący w probówce lub w zlewce rozpuszczalnik, względnie olej w łaźni olejowej) gasi się przez nakrycie siatką ceramiczną, tkaniną szklaną, moką ścierką lub innym materiałem niepalnym. Palące się drewno, papier, tekturę, tworzywa sztuczne, gumę itp. można ugasić wodą, pod warunkiem, że w pobliżu nie znajdują się urządzenia elektryczne pod napięciem. Woda jest środkiem gaśniczym stosowanym w przypadku pożarów typu **A** niezależnie od ich skali. Wodą nie wolno natomiast gasić palących się cieczy! Wiele substancji ciekłych, które nie mieszają się z wodą, wypływa na jej powierzchnię i tym samym pożar się rozszerza. Woda nie nadaje się także do gaszenia urządzeń pod napięciem oraz reagujących z nią substancji (np. sodu, wodorków metali). Niewielką ilość płonącego metalu można ugasić, zasypując go np. solą kuchenną.

Gaśnice śniegowe przeznaczone są wyłącznie do gaszenia pożarów typu **B, C i E**. Ciężki, niepalny gaz skutecznie odcina dostęp tlenu do ognia, a ponadto silnie oziębiony w wyniku rozprężania przy wylocie z gaśnicy chłodzi miejsce pożaru. W przypadku gaszenia niewielkich pożarów nie ma konieczności zużycia całej ilości środka gaśniczego, a uporządkowanie miejsca pożaru po ugaszeniu ognia nie sprawia problemów (inaczej niż w przypadku użycia gaśnic proszkowych). Gaśnic śniegowych nie wolno stosować do pożarów typu **D**, gdyż następowałaby egzotermiczna redukcja ditlenku węgla do trującego tlenku węgla.

Większość gaśnic proszkowych nadaje się do gaszenia pożarów typów **A, B, C i E**, lecz są one nieprzydatne do gaszenia palących się lub żarzących metali, bo środek gaszący może wchodzić w reakcję z metalem.

Jeżeli w czasie pożaru zapali się ubranie na człowieku, to należy w miarę możliwości zrzucić płonącą odzież. Nie wolno przy tym biegać, aby nie rozniecać dodatkowo ognia. Do gaszenia można użyć koca gaśniczego (należy nim owinać płonącego człowieka), ewentualnie wody z prysznica. Nie wolno natomiast stosować gaśnicy śniegowej ani proszkowej!

Po ugaszeniu ognia trzeba bardzo starannie wywietrzyć pomieszczenie i usunąć pozostałości po pożarze. Jeżeli środki gaśnicze w laboratorium są niewystarczające do ugaszenia pożaru, to niezwłocznie wzywa się straż pożarną.

Aby uruchomić gaśnicę, należy:

- zerwać plombę i wyjąć zawleczkę zabezpieczającą,
- skierować końcówkę węża (dyszę) w stronę źródła ognia,
- nacisnąć dźwignię, cały czas trzymając gaśnicę pionowo.

Awaria sieci gazowej

W przypadku awarii sieci gazowej, np. gdy w pomieszczeniu wyczuwalny jest zapach gazu, należy wyłączyć wszystkie źródła ognia, ewakuować ludzi z zagrożonego laboratorium i otworzyć szeroko okna. W miarę możliwości należy zamknąć główny zawór gazowy.

Porażenie prądem

Porażenie prądem zdarza się niezwykle rzadko w laboratoriach chemicznych. Gdyby jednak do tego doszło, to należy natychmiast wyłączyć instalację elektryczną przez wyłączenie odpowiedniej grupy bezpieczników lub bezpiecznika głównego. Porażonego prądem należy wygodnie ułożyć, a jeżeli nie oddycha, to należy wykonać sztuczne oddychanie (np. przy pomocy aparatu AMBU). Natychmiast należy wezwać pomoc lekarską.

Postępowanie w razie rozbicia termometru rtęciowego

Rtęć jest to srebrzysty ciekły metal, którego pary posiadają stosunkowo wysoką prężność i są nadzwyczaj toksyczne. Do skażenia laboratorium metaliczną rtęcią może dojść w wyniku uszkodzenia termometru lub manometru rtęciowego. Rozlaną rtęć, najczęściej w formie kulek, zbiera się przy pomocy kartki papieru do szklanego naczynia, a w większych ilościach przez wciąganie do kolbki ssawkowej przy pomocy pompki wodnej. Absolutnie niedopuszczalne jest zbieranie rtęci przy pomocy odkurzacza, który rozbija ją na małe cząstki i znacznie powiększa tym samym powierzchnię parowania i skażony obszar. Pozostałości rtęci neutralizuje się przez posypanie sproszkowaną siarką (powstaje siarczek), pyłem cynkowym (powstaje amalgamat cynku) lub jodowanym węglem drzewnym. Mało znanym, a bardzo skutecznym sposobem jest kilkakrotne polanie skażonej powierzchni 10% roztworem tiosiarczanu sodu. Analogicznie należy poddać dezaktywacji aparaturę zanieczyszczoną metaliczną rtęcią. Odpady po dezaktywacji rtęci należy umieścić w specjalnie oznaczonym pojemniku (R).

E. ZASADY BEZPIECZNEJ PRACY – PRZYKAZANIA LABORATORYJNE

By praca lub tylko przebywanie w laboratorium chemicznym było bezpieczne, niezbędne jest przestrzeganie podstawowych, uniwersalnych zasad bezpieczeństwa, które podane są poniżej w przystępnej i zwięzłej formie przykazań laboratoryjnych:

- **Stosuj środki ochrony osobistej** - noś zawsze fartuch i okulary ochronne, a w miarę potrzeby, również rękawice ochronne, dostosowane do potencjalnego niebezpieczeństwa. Podczas pracy w laboratorium noś wygodne obuwie, najlepiej na podeszwie antypoślizgowej. Zakazane jest używanie butów na wysokich obcasach. Osoby noszące długie włosy powinny je krótko upiąć, gdyż istnieje ryzyko zapalenia włosów od palnika gazowego lub zanieczyszczenia ich chemikaliami. Na czas pracy w laboratorium zaleca się zdjąć biżuterię z palców. W razie oparzenia lub skaleczenia dłoni może ona utrudnić skuteczne udzielenie pierwszej pomocy. Niewskazane jest też używanie tzw. tipsów.
- **Zapoznaj się z lokalizacją w laboratorium sprzętu ratunkowego** (sprzęt ochrony przeciwpożarowej, zestaw adsorbentów, instalacje do płukania oczu i ciała, apteczka) oraz dróg ewakuacji. Nie blokuj do nich dostępu!
- **Zgłoś prowadzącemu zajęcia swoje ewentualne problemy zdrowotne**, które mogą mieć znaczenie ze względu na spodziewany kontakt z substancjami niebezpiecznymi.
- **Nie jedz, nie pij, nie żuj gumy i nie pal w laboratorium.** Nie stosuj kosmetyków. Zanieczyszczenie chemikaliami jedzenia, napojów czy kosmetyków może być potencjalną drogą wprowadzenia groźnych połączeń chemicznych do organizmu.
- **Nie rozmawiaj głośno w czasie ćwiczeń.** Rozprasza to uwagę i utrudnia pracę Kolegom i prowadzącym ćwiczenia. Jest to treść drugiego prawa Gumpersona, brzmiącego szczególnie trafnie w języku angielskim: *Maximize the labor and minimize the oratory in the laboratory*. Wyłącz telefon komórkowy na czas trwania ćwiczeń.
- **Przed przystąpieniem do pracy zapoznaj się z wyciągami z *kartami charakterystyki substancji niebezpiecznej***, dotyczącymi danego ćwiczenia. Znajdziesz tam szczegółowe informacje na temat postępowania z każdym z używanych odczynników.
- **Nie używaj szkła laboratoryjnego i sprzętu, które nie są w pełni sprawne.** Przed rozpoczęciem eksperymentu sprawdź każdy element aparatury, czy nie jest

uszkodzony oraz upewnij się, że instalacje wodna, gazowa i/lub elektryczna działają poprawnie.

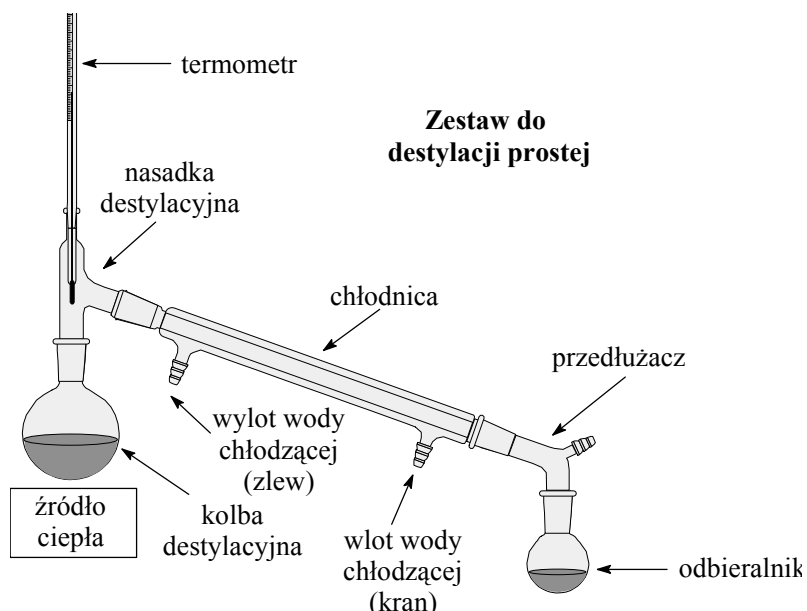
- **Dobieraj odpowiednio miejsce pracy do wykonywanych czynności.** Jeżeli korzystasz z palnika gazowego, to zorientuj się, co robi Twój sąsiad. Jeżeli pracuje on z substancją palną, to musisz przenieść się w inne miejsce lub, jeżeli to niemożliwe, poczekać.
- **Nie rozpoczynaj pracy bez zezwolenia prowadzącego zajęcia.** Nigdy nie pracuj w laboratorium, jeśli jesteś jedyną osobą w nim przebywającą.
- **W czasie wykonywania ćwiczenia ściśle przestrzegaj warunków opisanych w przepisie.** Jeżeli uważasz, że coś można lub trzeba zmienić, skonsultuj to wcześniej z asystentem.
- **Nie pipetuj ustami.** Do tego celu służą specjalne pompki.
- Utrzymuj na stanowisku porządek w trakcie pracy. Ogranicz ilość sprzętu i odczynników do niezbędnego minimum. Natychmiast zbieraj i neutralizuj każdą rozlaną lub rozsypaną substancję.
- **Zamykaj dokładnie butelki i słoiki z odczynnikami.** Zapobiegnie to parowaniu lotnych rozpuszczalników, a także uchroni przed zniszczeniem odczynniki wrażliwe na działanie wilgoci, na przykład środki suszące.
- **Odstawiaj wszystkie odczynniki tam, skąd je wzięłeś.** Ułatwi to Twoim kolegom pracę w laboratorium, a również Ty nie będziesz biegać po całej sali w poszukiwaniu każdego odczynnika. To samo dotyczy sprzętu laboratoryjnego i innych materiałów do wspólnego użytku.
- **Niczego nie wyrzucaj bez zastanowienia.** Może to być „zapomniany” preparat Twój lub Twojego kolegi. Może to też być warstwa cieczy z rozdzielacza, którą trzeba dalej przerabiać. A jeżeli jest to coś na pewno do wyrzucenia, to pomyśl, czy wylać to do zlewu (zazwyczaj roztwory wodne), czy do odpowiednio oznaczonego pojemnika na odpadki ciekłe lub stałe. W razie wątpliwości zapytaj asystenta. Jeżeli pozostawiasz w szafce laboratoryjnej swój preparat, to opisz go czytelnie nazwiskiem i nazwą związku.
- **Nie wrzucaj do zlewu kamyczków wrzennych ani innych stałych substancji.** Zatkany zlew może być przyczyną zalania pomieszczeń na niższych piętrach.
- **Odpady chemiczne składaj do właściwych pojemników.**
- **Notuj na bieżąco wszystkie spostrzeżenia w trakcie wykonywania ćwiczeń.** Notatki będą niezbędne w czasie pisania sprawozdania.
- **Sprzątaj po sobie.** Po zakończeniu ćwiczenia poświęć czas na wyczyszczenie stołu i używanego przez Ciebie miejsca pod wyciągiem. Każdy z Twoich kolegów chce rozpoczynać pracę w takich warunkach, w jakich rozpocząłeś ją Ty. Zwróć uwagę na to, aby używany przez Ciebie sprzęt laboratoryjny (np. szkło, mieszadła, wyparka) pozostał czysty po zakończeniu pracy.
- **Po zakończeniu ćwiczeń umyj ręce wodą z mydłem.** Po co masz roznosić różne substancje, które „przyczepiły się” w czasie eksperymentów, a co gorsze możesz je połknąć wraz ze smacznym jabłuszkiem lub pączkiem.

Te zasady to jedynie elementarne reguły właściwego zachowania się w laboratorium, by jednak w sposób bezpieczny dla eksperymentatora i innych osób pracujących w laboratorium prowadzić doświadczenia należy również przestrzegać właściwych technik pracy laboratoryjnej, które zostaną omówione w kolejnych rozdziałach.

1. DESTYLACJA I EKSTRAKCJA (WYODRĘBNIANIE PRODUKTÓW NATURALNYCH Z MATERIAŁU ROŚLINNEGO)

Destylacja jest bardzo użyteczną metodą rozdziału wieloskładnikowych mieszanin ciekłych, a tym samym oczyszczania substancji lotnych. Polega ona na odparowaniu najbardziej lotnego w danych warunkach ciśnienia i temperatury składnika, a następnie na skropleniu par i zebraniu skroplonej cieczy (destylatu). Podczas ogrzewania cieczy prężność pary wzrasta aż do momentu, gdy staje się równa ciśnieniu atmosferycznemu i rozpoczyna się wrzenie czyli parowanie w całej objętości cieczy. Temperatura wrzenia cieczy jest to więc temperatura, w której prężność par cieczy jest równa ciśnieniu atmosferycznemu. Rozróżnia się cztery typy destylacji: destylację prostą, destylację frakcyjną, destylację z parą wodną i destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

W **destylacji prostej** pary cieczy poddaje się skropleniu przez bezpośrednie oziębianie, co pozwala z reguły tylko na zagęszczenie składników mieszaniny w poszczególnych coraz wyżej wrzących frakcjach. Poniższy rysunek przedstawia typowy zestaw do destylacji prostej.



Kolbę destylacyjną zawierającą ciecz (i kamyczek wrzenny) umieszcza się w płaszczu grzejmym lub na łaźni wodnej. Bardzo dobrym rozwiązaniem jest ustawienie płaszcza grzejmego na podnośniku laboratoryjnym. Umożliwia to jego szybkie usunięcie w razie zbyt gwałtownego wrzenia cieczy. Montuje się nasadkę destylacyjną, chłodnicę (w zależności od temperatury wrzenia cieczy wodną lub powietrzną) oraz przedłużacz. Niekiedy te części aparatury stanowią całość, noszącą wówczas nazwę chłodnicy destylacyjnej. Zintegrowany w ten sposób zestaw znacznie ułatwia montaż aparatury. Oczywiście zestaw musi być przymocowany przy pomocy łap i muf do statywów. Zazwyczaj jedną łapą przymocowuje się kolbę destylacyjną za szyję, a drugą chłodnicę w połowie jej długości. Niekiedy może być konieczne użycie trzeciej łapy do umocowania odbieralnika. Chłodnicę wodną podłącza się do wody w taki sposób, aby woda wpływała niższym, a wypływała wyżej położonym tubusem. U wylotu umieszcza się odbieralnik. Może to być kolba stożkowa, kolba okrągłodenna lub butelka ze szlifem. W zasadzie nie powinno się używać zlewki. Termometr umieszcza się w ten sposób, aby zbiorniczek rtęci znajdował się naprzeciw wlotu par do

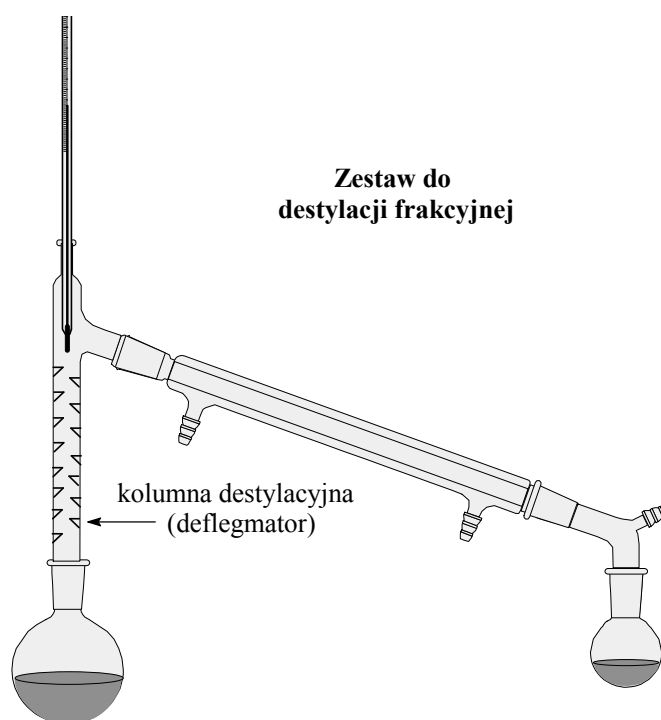
chłodnicy. Szlify w zestawionej aparaturze należy posmarować cienką warstwą smaru pamiętając, że nadmiar smaru zanieczyszcza destylowaną ciecz. Istotną sprawą jest dobór odpowiedniego rozmiaru kolby destylacyjnej. Przy rozpoczęciu destylacji kolba nie powinna być napełniona więcej niż do $\frac{2}{3}$ objętości. Dodanie kamyczka wrzennego ma na celu zapewnienie równomiernego wrzenia, ułatwia bowiem powstawanie pęcherzyków pary. Bez kamyczków wrzennych następuje przegrzewanie cieczy i jej „rzucanie”. Jeśli zapomniano o kamyczku wrzennym, a ciecz jest już gorąca i prawdopodobnie przegrzana, to przed dodaniem kamyczka wrzennego należy ciecz ochłodzić. W przeciwnym razie może nastąpić gwałtowne wrzenie i wyrzucenie cieczy z naczynia.

Uwaga: Kamyczki wrzenne są jednorazowego użytku i po każdym przerwaniu wrzenia należy dodać świeży kawałek niepolewanej porcelany.

Po rozpoczęciu wrzenia można zauważyć pierścień skraplającej się pary, podnoszący się w kolbie i nasadce. Termometr zaczyna wskazywać wzrost temperatury aż do chwili, gdy zacznie się destylacja. Ogrzewanie należy wyregulować tak, aby szybkość destylacji wynosiła 1 - 2 krople na sekundę. Przy silnym grzaniu duża ilość destylatu przechodzi jako niżej wrzący przedgon. Jeśli destylacja jest zbyt wolna, to z powodu strat ciepła można nie zaobserwować prawdziwej temperatury wrzenia.

Uwaga: Nigdy nie należy destylować substancji "do sucha"!

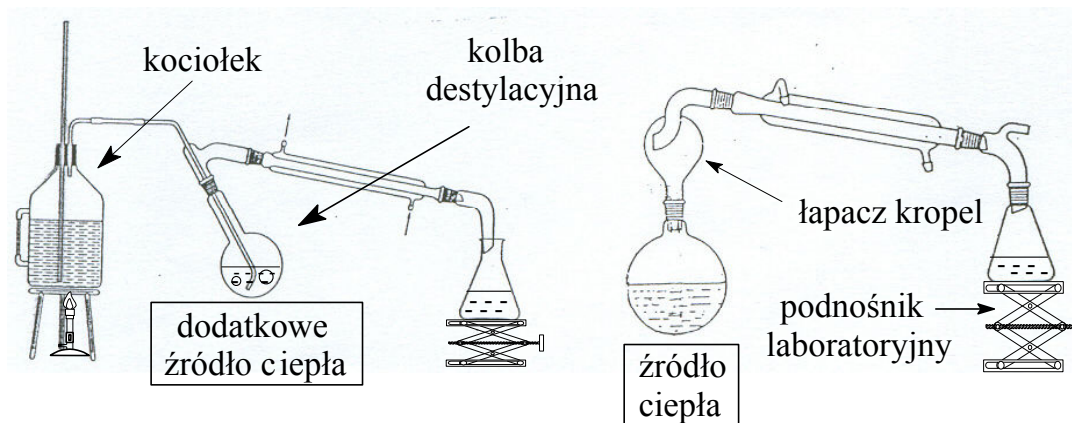
W czasie **destylacji frakcyjnej** pary cieczy podążają ku górze kolumny destylacyjnej (np. kolumny Vigreux), ulegając w tym czasie częściowemu skropleniu. Utworzony kondensat spływa w dół kolumny i spotyka się z dążącymi ku górze gorącymi parami. Następuje wymiana cieplna pomiędzy dwiema fazami, a pary wzbogacają się w składnik bardziej lotny. W kolumnie zachodzi więc wielokrotny proces parowania i skraplania. Po ustaleniu się równowagi, następuje destylacja składnika najbardziej lotnego. Po zakończeniu destylacji pierwszej frakcji, zbiera się nieco frakcji mieszanej (jej ilość zależy od różnicy temperatur wrzenia i sprawności kolumny), a następnie destyluje kolejna czysta frakcja. Aby uniknąć strat ciepła, dłuższe kolumny można owinać tkaniną szklaną. Poniższy rysunek przedstawia zestaw do destylacji frakcyjnej.



Destylacja z parą wodną jest wygodną metodą oczyszczania substancji stałych i ciekłych, nie mieszających się z wodą i nie reagujących z wodą. Destylowana substancja musi być lotnych z parą wodną czyli w temperaturze bliskiej 100 °C wykazywać znaczną prężność pary (przynajmniej 10 hPa). Destylacja z parą wodną opiera się na prawie *Daltona*, które mówi, że całkowita prężność pary nad mieszaniną niejednorodną stanowi sumę prężności par składników mieszaniny: $p = p_1 + p_2 + \dots + p_n$, niezależnie od ilościowego stosunku składników. Z tego wynika, że dopóki istnieją obie fazy ciekłe, destylat będzie miał stały skład, a temperatura wrzenia będzie niższa niż każdego ze składników osobno. Stosuje się więc tę metodę do destylacji cieczy lub ciał stałych (niskotopliwych) o wysokich temperaturach wrzenia lub do wydzielania lotnego z parą wodną składnika ze złożonych mieszanin. Przykładem takiego zastosowania może być wyodrębnianie olejków eterycznych z materiałów roślinnych. Jeśli destyluje się z parą wodną znaczne ilości substancji, to parę wodną wytwarza się i doprowadza do układu z kociołka z podgrzewaną wodą (patrz poniższy rysunek po lewej stronie), natomiast przy niewielkiej ilości destylowanej substancji wystarczy dodać do kolby z destylowaną substancją wystarczającą ilość wody i energicznie ogrzewając, prowadzić destylację poprzez łapacz kropel, co przedstawiono poniżej po prawej stronie.

Podczas montażu aparatury do destylacji z parą wodną należy przestrzegać szczegółowych zasad opisanych przy destylacji prostej. Zestaw musi być wyposażony w długą chłodnicę destylacyjną chłodzoną wodą. Rurka wprowadzająca parę powinna sięgać prawie do dna kolby destylacyjnej. Kociołek wolno podłączyć dopiero wówczas, gdy pojawi się intensywny strumień pary wodnej. Kończąc destylację należy pamiętać, aby w pierwszej kolejności odłączyć wąż doprowadzający parę wodną, a dopiero potem wyłączyć palnik gazowy.

Uwaga: Operacje podłączania i odłączania kociołka należy wykonywać w rękawicach chroniących przed wysoką temperaturą!



Zestawy do destylacji z parą wodną

Minusem destylacji z parą wodną jest konieczność oddzielenia właściwego destylatu od wody, co w przypadku ciał stałych jest proste (odsączenie i wysuszenie) natomiast w przypadku cieczy wymaga dość pracochłonnej ekstrakcji.

Destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem służy do oczyszczania lub rozdzielania cieczy o bardzo wysokich temperaturach wrzenia (znacznie powyżej 200 °C) lub takich, które ulegają znacznemu rozkładowi przed osiągnięciem temperatury wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym. Poprawne i bezpieczne wykonanie „klasycznej” destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem wymaga dużego doświadczenia w pracy laboratoryjnej. Odmianą klasycznej wersji destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem jest **destylacja przy pomocy wyparki obrotowej (rotacyjnej)**. Służy ona najczęściej do szybkiego usuwania rozpuszczalnika z roztworów związków organicznych (np. po ekstrakcji rozpuszczalnikiem organicznym z fazy wodnej). Odparowanie przeprowadza się zazwyczaj pod zmniejszonym ciśnieniem

uzyskanym przy pomocy pompki wodnej lub pompy membranowej. Źródłem ciepła jest łaźnia wodna z regulacją temperatury. W czasie odparowywania cieczy kolba cały czas obraca się wzdłuż swojej osi, co zapobiega przegrzewaniu się zawartości kolby (nie są konieczne kamyczki wrzenne) oraz zwiększa powierzchnię parowania. Pary cieczy są ochładzane przez bardzo sprawną chłodnicę spiralną. Mimo to, w przypadku usuwania rozpuszczalników o bardzo niskiej temperaturze wrzenia (np. eter dietylowy lub chlorek metylenu), nie zaleca się stosować obniżonego ciśnienia. Chodzi o to, aby uniknąć wciągania par rozpuszczalnika do pompy. Wówczas jednak należy pamiętać, aby kran na wyparce pozostał otwarty. Obsługa wyparki jest bardzo prosta. Kolbę destylacyjną nakłada się na szlif szklanej rury wyparki i dokładnie przymocowuje przy pomocy specjalnej spinki. Uruchamia się silnik i wtedy kolba zaczyna wirować z zadaną prędkością. W razie potrzeby włącza się pompę i przy pomocy kranu umieszczonego na wyparce reguluje się ciśnienie wewnątrz urządzenia. Szybkość destylacji kontroluje się przez dobór właściwej temperatury łaźni wodnej, głębokości zanurzenia kolby destylacyjnej w łaźni oraz stopnia obniżenia ciśnienia. Należy uważać, aby zawartość kolby nie była przerzucana do chłodnicy i odbieralnika. Po zakończeniu destylacji trzeba w pierwszej kolejności otworzyć delikatnie kran na wyparce w celu likwidacji podciśnienia. Następnie można wyłączyć pompę, zatrzymać silnik wyparki, wyłączyć dopływ wody, unieść kolbę ponad poziom wody w łaźni wodnej i zdjąć kolbę ze szlifu rury wyparki. Z odbieralnika należy usunąć destylat. Jeżeli w czasie destylacji wyparka uległa zabrudzeniu, to trzeba ją wymyć, na przykład przez przedestylowanie większej ilości acetonu technicznego.

Ekstrakcja (z łaciny: *extraho* = wyciągam) jest to metoda wyodrębniania z mieszaniny ciał stałych lub cieczy jakiegoś składnika przy pomocy rozpuszczalnika tak dobranego, aby rozpuszczał przede wszystkim żądany związek. Chemicy stosują tę metodę do otrzymania związków naturalnych z materiału roślinnego (liści, kory itp.). Wszyscy korzystamy z tej metody np. przy parzeniu kawy.

W syntezie organicznej produkt reakcji otrzymywany jest często wraz z innymi związkami w postaci roztworu lub zawiesiny w wodzie. Podczas wytrząsania takiej mieszaniny z nie mieszącym się z wodą rozpuszczalnikiem, produkt reakcji ulega ekstrakcji i może być następnie odzyskany przez odparowanie rozpuszczalnika. Ekstrakcja związku z jednej fazy ciekłej do drugiej jest procesem ustalania się równowagi zależnym od rozpuszczalności związku w obu rozpuszczalnikach. Stosunek stężenia w jednym rozpuszczalniku do stężenia w drugim nosi nazwę współczynnika podziału i jest wielkością stałą w danej temperaturze, charakterystyczną dla danej substancji i określonej pary rozpuszczalników. Prawo to zwane prawem *Nernsta* wyraża się następującym wzorem:

$$\frac{c_A}{c_B} = \text{constans} = K$$

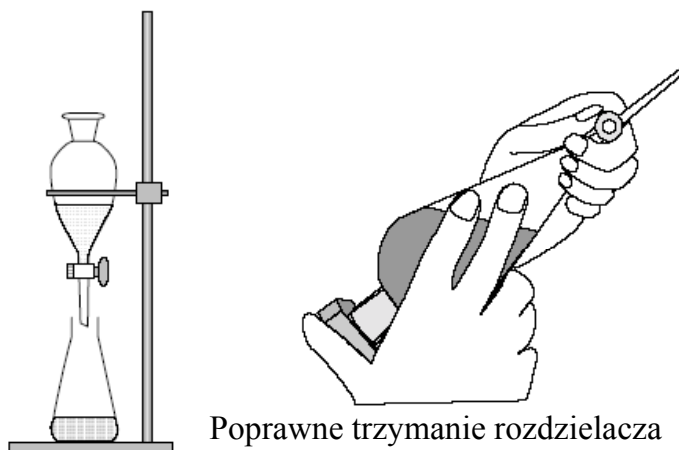
gdzie: c_A i c_B stanowią stężenia substancji w warstwach A i B,
K - współczynnik podziału

Można przyjąć, że w przybliżeniu współczynnik podziału jest równy stosunkowi rozpuszczalności danej substancji w obu rozpuszczalnikach. Związki organiczne są zwykle lepiej rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych niż w wodzie i dlatego mogą one być ekstrahowane z roztworów wodnych. Jeśli do roztworu wodnego doda się elektrolitu, np. chlorku sodu, to rozpuszczalność substancji organicznej maleje, inaczej mówiąc, substancja ulega wysalaniu. Czynniki te pomagają wyekstrahować związki organiczne.

Do ekstrakcji i rozdzielania warstw nie mieszczących się ze sobą cieczy używa się rozdzielaczy. Rozdzielacz umieszcza się na dogodnej wysokości w kółku na statywie. Przed użyciem zawsze należy sprawdzić, czy kran obraca się swobodnie. Wszystkie szlifowane

powierzchnie smaruje się bardzo cienką warstwą specjalnego smaru. Rozdzielacza nie można napełniać więcej niż do ok. 3/4 wysokości. Należy sprawdzić, czy dolny kran jest zamknięty, a następnie wlewać, najlepiej przez lejek, roztwór wodny i pierwszą część rozpuszczalnika. Podczas wytrząsania rozdzielacz trzyma się kranem do góry, przytrzymując kran jedną ręką, a korek drugą. Natychmiast po odwróceniu rozdzielacza należy otworzyć kran w celu wyrównania ciśnienia i usunięcia powietrza. Po krótkim czasie ostrożnego wytrząsania i kilkakrotnym otwarciu kranu należy wytrząsać energicznie przez 2-3 minut. Następnie rozdzielacz należy umieścić ponownie w kółku i pozostawić, aż warstwy dokładnie się rozdziela. Wtedy dolną warstwę wylewa się po otwarciu dolnego kranu do kolby stożkowej.

Do ekstrakcji roztworów wodnych używa się rozpuszczalników o mniejszej gęstości (np. eter dietylowy) lub większej gęstości niż woda (np. chloroform lub chlorek metylenu). W pierwszym przypadku, po spuszczeniu warstwy dolnej (wodnej), należy warstwę organiczną również wylać do kolby stożkowej. Następnie warstwę wodną przenosi się ponownie do rozdzielacza i ponownie ekstrahuje nową porcją rozpuszczalnika. W przypadku stosowania rozpuszczalnika „cięższego” od wody, roztwór wodny pozostaje w rozdzielaczu i może być wytrząsany z kolejnymi porcjami rozpuszczalnika. W każdym przypadku należy upewnić się, czy warstwa wodna znajduje się na górze, czy na dole rozdzielacza. W tym celu należy zaznaczyć na rozdzielaczu granicę faz (np. pisakiem), a następnie dodać nieco wody. Zwiększy się wówczas oczywiście objętość warstwy wodnej. Poniższe rysunki przedstawiają sposób poprawnego posługiwania się rozdzielaczem.



Zamocowanie rozdzielacza
do statywu

Poprawne trzymanie rozdzielacza
podczas ekstrakcji

Po ekstrakcji roztwór organiczny jest nasycony wodą i należy go osuszyć. Do tego celu stosuje się różne sole tworzące hydraty (np. siarczan(VI) magnezu, siarczan(VI) sodu, chlorek wapnia). Roztwór pozostawia się nad środkiem suszącym przez ok. 20 min., mieszając od czasu do czasu. Następnie odsącza się środek suszący przez fałdowany sączonek i przemywa go małą ilością rozpuszczalnika. Z kolei usuwa się rozpuszczalnik, stosując wyparkę obrotową, a pozostałość poddaje się destylacji lub krystalizacji.

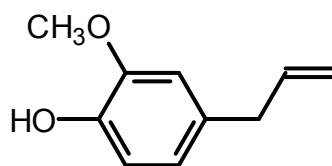
Celem niniejszego ćwiczenia jest wyodrębnienie olejku eterycznego - goździkowego (ćwiczenie 1.1.A lub 1.1.B).

Olejki eteryczne to ciekłą substancje pozyskiwane ze świeżego lub suszonego materiału roślinnego. W roślinach olejek lotny znajduje się najczęściej w specjalnych komórkach wydzielniczych, gdzie gromadzi się on jako produkt odpadowy przemiany materii. Znanych jest ponad 1700 roślin wytwarzających olejki eteryczne. Olejki eteryczne są zazwyczaj nierozpuszczalnymi w wodzie mieszaninami kilku lub kilkunastu związków takich jak estry, aldehydy, ketony, alkohole, fenole, węglowodory, terpeny, a także związki zawierające azot lub siarkę. Wiele roślin produkuje olejki szczególnie bogate w jeden

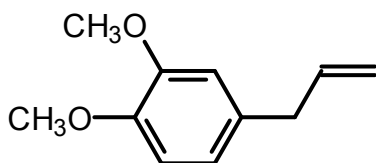
określony składnik. Do szczególnie znanych zalicza się olejek goździkowy, anyżowy, cynamonowy, cytrynowy, lawendowy, miętowy i sosnowy. Olejki eteryczne izolowane są z materiału roślinnego najczęściej przez destylację z parą wodną, a także za pomocą ekstrakcji w układzie ciało stałe – ciecz. Mają one zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym, spożywczym i innych.

1.1 Olejek goździkowy

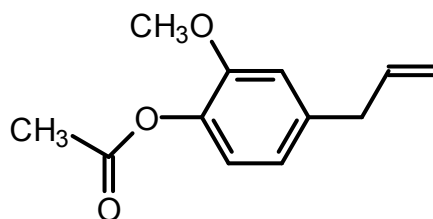
Olejek goździkowy (*oleum caryophylli*) jest otrzymywany przez destylację z parą wodną wysuszonych pączków kwiatowych goździkowca wonnego (*Eugenia caryophyllata*) czyli popularnych goździków. Głównym składnikiem olejku jest eugenol [2-metoksy-4-(2-propenylo)fenol] (70–96%), 1,2-dimetoksy-4-(2-propenylo)benzen (2–17%), octan eugenylu i terpen β -(-)-kariofilen. Olejek goździkowy ma działanie przeciwbakteryjne i przeciwgrzybicze, działa także miejscowo znieczulająco.



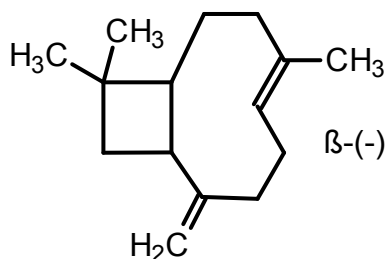
eugenol



1,2-dimetoksy-4-(2-propenylo)benzen



octan eugenylu



β -(-)-kariofilen

WYCIĄG Z KART CHARAKTERYSTYKI SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNEJ (DESTYLACJA I EKSTRAKCJA)

Chlorek metylenu (Dichlorometan)
CAS: 75-09-2



UWAGA!

H351 Podejrzewa się, że powoduje raka.

P281 Stosować wymagane środki ochrony indywidualnej.

Rakotwórczość (Kategoria 2)

(istnieją ograniczone przesłanki wskazujące na możliwość działania rakotwórczego).

W zamkniętych pojemnikach (w tym w rozdzielaczach podczas ekstrakcji) wytwarza się często duże nadciśnienie – niebezpieczeństwo wyrzucenia korka.

Chloroform (Trichlorometan)
CAS: 67-66-3



UWAGA!

H302 Działa szkodliwie po połknięciu.

H315 Działa drażniąco na skórę.

H351 Podejrzewa się, że powoduje raka.

H373 Może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe narażenie

P281 Stosować wymagane środki ochrony indywidualnej.

Działanie rakotwórcze (Kategoria 2)

Działanie toksyczne na narządy docelowe - powtarzane narażenie (Kategoria 2)

Działanie drażniące na skórę (Kategoria 2)

Niewykluczony negatywny wpływ na embriony.

Kobiety w ciąży nie powinny mieć kontaktu z tą substancją.

Podczas wykonywania ekstrakcji pracować w rękawicach ochronnych pod sprawnie działającym wyciągiem!

A. Destylacja z parą wodną z zastosowaniem łapacza kropel

Część doświadczalna

Odczynniki:

suszone goździki 10,0 g
chlorek metylenu 40 cm³
siarczan(VI) magnezu
płytko do TLC pokryta SiO₂

Sprzęt laboratoryjny:

kolba okrągłodenna ze szlifem 500 cm³
łapacz kropel
chłodnica wodna
2 kolby stożkowe

chloroform

rozdzielacz
lejek szklany
moździerz lub młynek elektryczny
komora chromatograficzna
kapilary do TLC
kolba okrągłodenna ze szlifem 100 cm³

W kolbie o pojemności 500 cm³ połączonej poprzez łapacz kropel z chłodnicą destylacyjną umieszcza się 10 g utartych w moździerzu goździków i 300 cm³ wody. Zawartość kolby ogrzewa się energicznie, prowadząc destylację z parą wodną. Po zebraniu ok. 200 cm³ destylatu proces można zakończyć.

B. Destylacja z parą wodną z zastosowaniem kociołka

Część doświadczalna

Odczynniki:

suszone goździki 10,0 g
chlorek metylenu 40 cm³
siarczan(VI) magnezu
płytką do TLC pokrytą SiO₂
chloroform

Sprzęt laboratoryjny:

kolba okrągłodenna ze szlifem 500 cm³
kociołek do wytwarzania pary wodnej
nasadka do destylacji z parą wodną
chłodnica wodna
2 kolby stożkowe
rozdzielacz
lejek szklany
moździerz lub młynek elektryczny
komora chromatograficzna
kapilary do TLC
kolba okrągłodenna ze szlifem 100 cm³

W kolbie o pojemności 500 cm³ połączonej poprzez nasadkę do destylacji z parą wodną z kociołkiem i z chłodnicą umieszcza się 10 g utartych w moździerzu goździków i 250 cm³ wody. Wodę w kociołku oraz zawartość kolby ogrzewa się energicznie, prowadząc destylację z parą wodną. Po zebraniu ok. 200 cm³ destylatu proces można zakończyć.

Ekstrakcja

Otrzymany metodą A lub B destylat przenosi się do rozdzielacza i ekstrahuje dwukrotnie chlorkiem metylenu (porcjami po ok. 20 cm³).¹ Zebrane frakcje organiczne suszy się nad bezwodnym siarczanem(VI) magnezu, a po jego odsączeniu lub zdekantowaniu cieczy znad osadu, przenosi się roztwór do uprzednio zważonej kolby kulistej o pojemności 100 cm³. Z roztworu pobiera się próbkę kapilarką do TLC i wykonuje chromatografię cienkowarstwową. Rozpuszczalnik oddestylowuje się na wyparce obrotowej.² W kolbie pozostaje olejek goździkowy. Kolbę wraz z olejkiem waży się, a następnie oblicza z różnicy mas ilość uzyskanego olejku i wydajność procesu.

TLC olejku goździkowego

Przed wykonaniem chromatografii należy zapoznać się z materiałem zawartym we wstępie rozdziału 2 (CHROMATOGRAFIA CIENKOWARSTWOWA).

Otrzymany w ćwiczeniu olejek goździkowy poddaje się próbie na obecność eugenolu z wykorzystaniem chromatografii cienkowarstwowej. Eugenol identyfikuje się stosując TLC w układzie SiO₂/CHCl₃. Należy nanieść na płytkę próbkę roztworu otrzymanego olejku i roztwór wzorcowy eugenolu. Położenie plamek obserwuje się pod lampą UV i zaznacza na

¹ Fazę wodną wylewa się do zlewu pod dygestorium.

² Destylat umieszcza się w pojemniku F

płytkę ołówkiem. Na płytce mogą pojawić się także plamki odpowiadające innym składnikom olejku goździkowego.

Zadania:

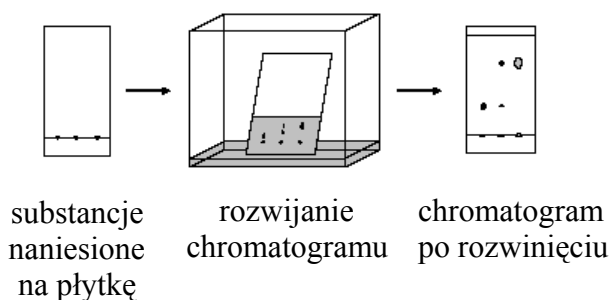
1. Jakie inne rozpuszczalniki można zaproponować do ekstrakcji olejku goździkowego? Podaj trzy przykłady.
2. Dlaczego w zestawie do destylacji z parą wodną brak jest termometru?
3. Ile centrów stereogennych posiada cząsteczka β -(-)-kariofilenu? Zaznacz je na rysunku gwiazdką.

Sprawozdanie z ĆWICZENIA 1.1. powinno zawierać:

1. Krótki opis wykonanych operacji wraz z podaniem celu ćwiczenia,
2. Informacja o ilości otrzymanego produktu,
3. Chromatogram wraz z komentarzem,
4. Odpowiedzi do zadań umieszczonych na końcu ćwiczenia.

2. CHROMATOGRAFIA CIENKOWARSTWOWA (TLC) (ROZDZIAŁ I IDENTYFIKACJA SUBSTANCJI ORGANICZNYCH)

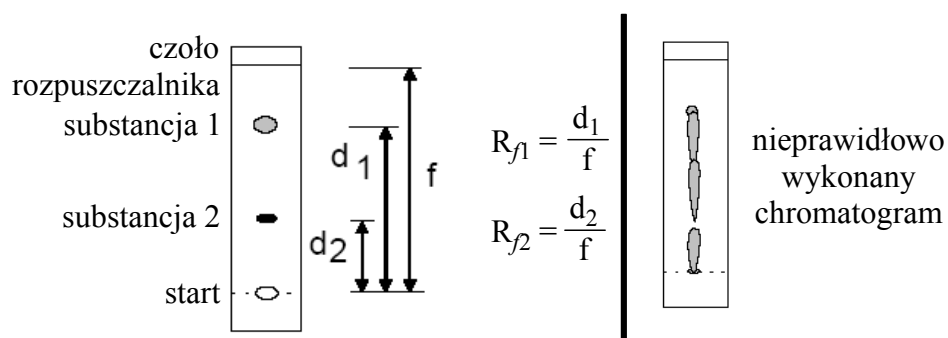
Różne techniki chromatograficzne wykorzystują dwa zjawiska: podziału substancji między dwie różne fazy ciekłe – obowiązuje tu prawo podziału *Nernsta* i adsorpcji substancji na nośniku, czyli fazie stałej. Znana od kilkudziesięciu lat chromatografia cienkowarstwowa – TLC (z angielskiego: *thin layer chromatography*) – łączy w sobie obydwa te zjawiska, gdyż polega ona na poruszaniu się substancji organicznych z różną prędkością wraz z ruchomą fazą ciekłą przez cienką warstwę stałego adsorbenta naniesionego na płytkę szklaną, blaszkę aluminiową lub podłoże plastikowe. Towarzyszą temu procesy adsorpcji i desorpcji oraz podział między ciekłą fazą organiczną i wodę, która w niewielkich ilościach znajduje się na nośniku. Różnicowanie nośników (np. tlenek glinu, żel krzemionkowy, celuloza) oraz rozpuszczalników (lub ich kombinacji), czyli tzw. układów rozwijających, pozwala na rozdział mieszanin związków oraz ich identyfikację. Sposób postępowania w analitycznej chromatografii cienkowarstwowej jest prosty. Polega on na naniesieniu kapilarą roztworów badanych substancji na płytki pokryte adsorbentem w odległości około 1 cm od brzegu płytki, którą następnie zanurza się tym końcem w niewielkiej ilości rozpuszczalnika umieszczonego w zamkniętej komorze rozwijającej, której ścianki wyłożone są bibułą. Wznoszący się rozpuszczalnik rozwija chromatogram. W momencie kiedy czoło rozpuszczalnika osiągnie zaznaczoną wcześniej na płytce linię mety, wyjmuje się płytkę z komory, suszy ją i analizuje chromatogram. Jeśli rozdział dotyczy substancji barwnych, ich plamki na chromatogramie są łatwo dostrzegalne. W przypadku substancji bezbarwnych, plamki chromatogramu wywołuje się np. przez spryskiwanie płytki substancjami dającymi ze związkami badanymi reakcje barwne (np. kwasem siarkowym(VI)), przez umieszczenie płytki w komorze wypełnionej parami jodu, które zabarwiają plamki lub obserwację płytek w świetle ultrafioletowym wywołującym fluorescencję. Poniższy rysunek przedstawia kolejne etapy wykonywania chromatogramu.



Wielkością charakteryzującą przesuwanie się badanej substancji w systemie adsorbent – układ rozwijający, czyli położenie plamki na chromatogramie, jest współczynnik opóźnienia R_f definiowany następująco:

$$R_f = \frac{\text{droga przebyta przez substancję}}{\text{droga przebyta przez rozpuszczalnik}}$$

Poniższy rysunek przedstawia sposób obliczania współczynnika R_f dla dwóch substancji. Po prawej stronie przedstawiony jest nieprawidłowo wykonany chromatogram, gdy stężenie substancji naniesionej na płytkę było zbyt wysokie. W tej sytuacji niemożliwe jest wyliczenie współczynników R_f .



W przypadkach skrajnych R_f może być równy 0 – oznacza to, że substancja jest całkowicie adsorbowana i pozostaje na starcie, lub R_f może być równy 1, co oznacza, że substancja nie jest adsorbowana, porusza się z czołem rozpuszczalnika. W praktyce analitycznej należy unikać takich skrajności. Na współczynnik R_f mają wpływ: rodzaj, aktywność i struktura adsorbentów, układy rozwijające, nasycenie komory oraz temperatura. Korzyści, które płyną z zastosowania chromatografii cienkowarstwowej, a więc np. ostrość rozdziału, duża czułość i szybkość tej techniki, powodują, że znajduje ona szerokie zastosowanie w praktyce laboratoryjnej.

Celem niniejszego ćwiczenia jest zapoznanie się z tą metodą na trzech przykładach: rozdzielu i identyfikacji na podstawie wartości współczynników R_f , barwników roślinnych (2.1.) lub barwników organicznych (2.2.).

2.1. TLC barwników roślinnych

2.2. TLC barwników organicznych

WYCIĄG Z KART CHARAKTERYSTYKI SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNEJ (CHROMATOGRRAFIA CIENKOWARSTWOWA)

Aceton (Keton dimetylowy, Propanon)

CAS: 67-64-1



NIEBEZBIECZEŃSTWO!

H225 Wysoce łatwopalna ciecz i pary.

H319 Działa drażniąco na oczy.

H336 Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy.

EUH066 Powtarzające się narażenie może powodować wysuszenie lub pękanie skóry.

P210 Przechowywać z dala od źródeł ciepła/iskżenia/otwartego ognia/gorących powierzchni. Palenie wzbronione.

P261 Unikać wdychania pyłu/ dymu/ gazu/ mgły/ par/ rozpylonej cieczy.

P305 + P351 + P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

Substancje ciekłe łatwopalne (Kategoria 2)

Działanie drażniące na oczy (Kategoria 2)

Działanie toksyczne na narządy docelowe - narażenie jednorazowe (Kategoria 3)

Kontakt z mieszaniną nitrującą lub stęż. kwasem azotowym(V) może spowodować wybuch.

Etanol (Etylowy alkohol)

CAS: 64-17-5



NIEBEZBIECZEŃSTWO!

H225 Wysoce łatwopalna ciecz i pary.

P210 Przechowywać z dala od źródeł ciepła/iskżenia/otwartego ognia/gorących powierzchni. Palenie wzbronione.

Substancja ciekła łatwopalna (Kategoria 2)

Etanol skażony (anodyna) nie nadaje się do spożycia!

Eter naftowy

CAS: 8032-32-4



NIEBEZBIECZEŃSTWO!

H225 Wysoce łatwopalna ciecz i pary.

H304 Połknięcie i dostanie się przez drogi oddechowe może grozić śmiercią.

H315 Działa drażniąco na skórę.
H336 Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy.
H361 Podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność lub na dziecko w łonie matki.
H373 Może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub wielokrotne narażenie drogą oddechową.
H411 Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

P210 Przechowywać z dala od źródeł ciepła/iskżenia/otwartego ognia/gorących powierzchni. Palenie wzbronione.

P261 Unikać wdychania pyłu/dymu/gazu/mgły/par/rozpylonej cieczy.

P273 Unikać uwolnienia do środowiska.

P281 Stosować wymagane środki ochrony indywidualnej.

P301 + P310 W PRZYPADKU POŁKNIECIA: Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub z lekarzem.

P331 NIE wywoływać wymiotów

Zagrożenie spowodowane aspiracją (Kat. 1)

Substancje ciekłe łatwopalne (Kat. 2)

Działanie drażniące na skórę (Kat. 2)

Działanie szkodliwe na rozrodczość (Kat. 2)

Działanie toksyczne na narządy docelowe - powtarzane narażenie, Wdychanie (płuca, Kat. 2)

Przewlekła toksyczność dla środowiska wodnego (Kat. 2)

Badania na zwierzętach sugerują, że może działać upośledzająco na płodność.

Toluen

CAS: 108-88-3



NIEBEZPIECZEŃSTWO!

H225 Wysoce łatwopalna ciecz i pary

H304 Połknięcie i dostanie się przez drogi oddechowe może grozić śmiercią

H315 Działa drażniąco na skórę.

H336 Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy

H361 Podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność lub na dziecko w łonie matki

H373 Może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzane narażenie.

P202 Nie używać przed zapoznaniem się i zrozumieniem wszystkich środków bezpieczeństwa

P210 Przechowywać z dala od źródeł ciepła, iskżenia, otwartego ognia, gorących powierzchni.

Palenie wzbronione.

P243 Przedsięwziąć środki ostrożności zapobiegające statycznemu rozładowaniu

P260 Nie wdychać pyłu/dymu/gazu/mgły/par/rozpylonej cieczy

P280 Stosować rękawice ochronne/odzież ochronną/ochronę oczu/ochronę twarzy

P301+P310 w przypadku połknięcia natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub lekarzem

P331 Nie wywoływać wymiotów

P303+P351+P353 W przypadku kontaktu ze skórą (lub z włosami) ostrożnie płukać wodą przez kilka minut pod strumieniem wody(prysznicem)

P304+P340 W przypadku dostania się do dróg oddechowych wyprowadzić lub wynieść poszkodowanego na świeże powietrze i zapewnić warunki do odpoczynku w pozycji umożliwiającej swobodne oddychanie

P308+P313 W przypadku narażenia lub styczności zasięgnąć porady lub zgłosić się pod opiekę lekarza

Zagrożenie spowodowane aspiracją (Kat. 1)

Substancja ciekła łatwopalna (Kat. 2)

Szkodliwe działanie na rozrodczość (Kat. 2)

Kobiety w ciąży nie powinny mieć kontaktu z tym związkiem (istnieją przesłanki wskazujące na możliwość szkodliwego wpływu na płód człowieka)

Chloroform (Trichlorometan)

CAS: 67-66-3



UWAGA!

H302 Działa szkodliwie po połknięciu.

H315 Działa drażniąco na skórę.

H351 Podejrzewa się, że powoduje raka.

H373 Może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe narażenie

P281 Stosować wymagane środki ochrony indywidualnej.

Działanie rakotwórcze (Kategoria 2)

Działanie toksyczne na narządy docelowe - powtarzane narażenie (Kategoria 2)

Działanie drażniące na skórę (Kategoria 2)

Niewykluczony negatywny wpływ na embriony.

Kobiety w ciąży nie powinny mieć kontaktu z tą substancją.

Octan etylu

CAS: 141-78-6



NIEBEZBIECZEŃSTWO!

H225 Wysoce łatwopalna ciecz i pary.

H319 Działa drażniąco na oczy.

H336 Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy.

EUH066 Powtarzające się narażenie może powodować wysuszenie lub pękanie skóry.

P210 Przechowywać z dala od źródeł ciepła/iskrzenia/otwartego ognia/gorących powierzchni. Palenie wzbronione.

P261 Unikać wdychania pyłu/dymu/gazu/mgły/par/rozpylonej cieczy.

P305 + P351 + P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

2.1. TLC barwników roślinnych



Celem ćwiczenia jest potwierdzenie przydatności chromatografii cienkowarstwowej do rozdzielu i identyfikacji barwników roślinnych zawartych w świeżych liściach. Barwniki roślinne odgrywają poważną rolę w metabolizmie organizmów żywych. Najważniejsze z nich to karotenoidy (wśród nich żółte węglowodory zbudowane z jednostek izoprenowych, czyli α -, β - i γ -karoteny oraz ksantofile, będące ich żółtymi analogami ketonowymi lub wodorotlenowymi) oraz zielone barwniki porfi-

rynowe skompleksowane z magnezem, czyli chlorofil A (niebieskozielony) i chlorofil B (żółtozielony).

Część doświadczalna

Odczynniki:

płytką do TLC pokrytą SiO₂
siarczan(VI) magnezu bezw.,
toluen
etanol bezw.
aceton
eter naftowy (tw. 40 - 60 °C)

Sprzęt laboratoryjny:

komora chromatograficzna
pęseta
kapilary to TLC
małe probówki
moździerz
pipeta Pasteura

Przygotowanie próbki

Kilka listków (lekko zwiędniętych) pietruszki, selera, szczawiu, roszponki, mniszka lub innej rośliny nie zawierającej zbyt wiele wody myje się, osusza (np. ręcznikiem papierowym) i rozdrabnia w moździerzu z dodatkiem suchego piasku i siarczanu(VI) magnezu. Otrzymaną papkę miesza się dokładnie z niewielką ilością acetonu. Otrzymany ciemnozielony ekstrakt barwników roślinnych należy przesączyć wciągając go do pipetki przez watę. Gdyby roztwór był zbyt słabo zabarwiony to należy zagęścić go przez częściowe odparowanie na szkiełku zegarkowym lub dodać więcej liści i powtórzyć ucieranie materiału roślinnego. Alternatywny sposób przygotowania wyciągu z liści polega na ich ucieraniu z piaskiem, a następnie ekstrahowaniu otrzymanej papki mieszaniną acetonu i eteru naftowego w stosunku 1:1. Uzyskany ekstrakt umieszcza się w małej probówce. Ciecz rozdziela się na dwie warstwy: dolną, zabarwioną na żółto i zawierającą bardzo dużo wody i górną, organiczną o barwie ciemnozielonej. Należy ostrożnie oddzielić warstwy, nabierając zieloną ciecz do pipety Pasteura. Do chromatografii wykorzystuje się oczywiście warstwę organiczną. Drugi sposób postępowania jest zalecany w przypadku materiału roślinnego o dużej zawartości wody.

Wykonanie oznaczenia

Próbkę badanego ekstraktu nanosi się kilkakrotnie przy pomocy bardzo cienkiej kapilary na skrawek bibuły. Po uzyskaniu odpowiedniej wprawy (plamki powinny mieć małą średnicę i intensywną barwę), nanosi się zielony roztwór na płytkę w miejscu zaznaczonej ołówkiem linii startu. Przygotowuje się komorę do rozwijania chromatogramu. Może to być zamykany słoik wyłożony bibułą, zawierający eluent, czyli mieszaninę eteru naftowego, toluenu i bezw. etanolu w stosunku 8:3:2. Następnie umieszcza się płytkę w komorze i rozwija chromatogram. Gdy czoło eluenta znajduje się w odległości 1 cm od górnej krawędzi płytki, należy ją wyjąć przy pomocy pęsety, a przy pomocy ołówka zaznaczyć czoło rozpuszczalnika oraz obrysować poszczególne plamki. Po wysuszeniu płytki obliczyć R_f dla poszczególnych plamek. Wiedząc, że w tych warunkach wartości R_f wynoszą odpowiednio: β -karoten: 0,80 - 0,90; chlorofil A: 0,65 - 0,70; chlorofil B: 0,60 - 0,65; ksantofile: 0,55 - 0,60 należy zidentyfikować barwniki w badanej roślinie.

Uwaga: Na chromatogramie mogą pojawić się barwne plamy produktów degradacji chlorofili, szczególnie gdy roślina była zwiędnięta, wysuszona lub zamrożona. Uzyskane wartości R_f mogą się nieco różnić od podanych powyżej, gdyż zależą one bardzo silnie od składu eluenta i aktywności nośnika. Nigdy nie ma pewności, że oba eksperymenty zostały wykonane przy zachowaniu identycznych warunków.

2.2. TLC barwników organicznych.

Celem ćwiczenia jest wykrycie, które z następujących czterech barwników organicznych: fluoresceina, czerwień metylowa, 1-fenyloazo-2-naftol, oranż β -naftolowy, znajdują się w próbce otrzymanej do analizy.

Część doświadczalna

Odczynniki:

płytkę do TLC pokrytą SiO_2
toluen
aceton
eozyna, fluoresceina, czerwień metylowa,
1-fenyloazo-2-naftol, oranż β -naftolowy
(0,1% roztwory w etanolu lub toluenie)

Sprzęt laboratoryjny:

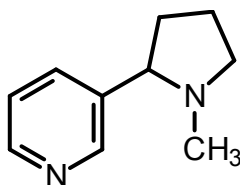
komora chromatograficzna
pęseta
kapilary

Wykonanie oznaczenia

Na gotową płytkę pokrytą żelem krzemionkowym nanosi się kapilarą roztwory pięciu wzorców oraz badaną próbkę. Następnie umieszcza się płytkę w komorze zawierającej eluent czyli mieszaninę toluenu i acetonu w stosunku 3:1 i rozwija chromatogram. Gdy czoło rozpuszczalnika znajdzie się w odległości 1 cm od górnej krawędzi płytki, należy ją wyjąć przy pomocy pęsety, zaznaczyć ołówkiem czoło rozpuszczalnika i po wysuszeniu obliczyć wartości R_f dla poszczególnych plamek. Na podstawie obliczonych wartości R_f oraz barwy plamek należy określić skład badanej próbki.

Zadania:

1. Narysuj wzór strukturalny β -karotenu oraz innego karotenoidu, występującego na przykład w pomidorach, likopenu.
2. Narysuj wzór strukturalny 1-fenyloazo-2-naftolu. Zaproponuj kilkuetapową syntezę tego barwnika z 2-naftolu i benzenu.
3. Alkaloid nikotynę chromatografowano na płytkach pokrytych żelem krzemionkowym. Rozpuszczalnik przebył drogę 8 cm. W układzie rozwijającym chloroform/metanol/amoniak substancja przebyła 6,3 cm, natomiast w układzie rozwijającym chloroform/metanol/kwas octowy droga przebyta przez substancję wyniosła zaledwie 0,6 cm. Oblicz współczynniki R_f i wyjaśnij to zjawisko. Odpowiadając na to pytanie pamiętaj o charakterze zasadowym alkaloidu i o ewentualnej możliwości jego reakcji z którymś ze składników eluentu.



nikotyna

Sprawozdanie z ĆWICZENIA 2.1.i 2.2. powinno zawierać następujące dane:

1. Krótki opis wykonanych czynności wraz z podaniem celu ćwiczenia,
2. Dołączone chromatogramy z obliczonymi wartościami R_f oraz interpretację tych wyników,
3. Odpowiedzi do zadań umieszczonych na końcu ćwiczenia.

3. KRYSZTALIZACJA (OCZYSZCZANIE STAŁYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH)

Krystalizacja to najczęściej stosowany sposób oczyszczania substancji stałych, opierający się na różnicy rozpuszczalności danego związku w danym rozpuszczalniku w różnych temperaturach. Aby krystalizacja była wydajna, substancja powinna rozpuszczać się bardzo dobrze na gorąco, a słabo po oziębieniu. Rozpuszczalnik nie może naturalnie reagować z substancją rozpuszczaną. Przy doborze rozpuszczalnika dla danej substancji organicznej obowiązuje zwykle znana od dawna zasada „*similia similibus solvuntur*”, czyli *podobne rozpuszcza się w podobnym*, stąd np. dla polarnych substancji dobiera się polarne rozpuszczalniki. Jeśli jednak nie jest znana struktura danego związku, to w doborze rozpuszczalnika należy kierować się wynikami eksperymentu.

Zestaw do krystalizacji składa się z kolby kulistej oraz chłodnicy zwrotnej. Kolba kulista powinna być przymocowana za pomocą łapy i mufy do statywu. Także chłodnica musi być przymocowana do statywu. Źródłem ciepła jest zazwyczaj płaszcz grzejny, który powinien być ustawiony na podnośniku laboratoryjnym. Umożliwi to jego łatwe usunięcie w razie zbyt gwałtownego wrzenia cieczy. Chłodnica zwrotna zapobiega wydostawaniu się z kolby par rozpuszczalnika ewentualnie substancji oczyszczanych przez krystalizację z wody, które mogą być lotne z parą wodną. Przy łączeniu części zestawu należy pamiętać o posmarowaniu smarem powierzchni szlifów.

Jednym z czynników wpływających na poprawne wykonanie krystalizacji jest dobór właściwej ilości rozpuszczalnika. Jeżeli przepis nic nie mówi na ten temat, to należy umieścić w kolbie niewielką ilość cieczy, aby przykrywała kryształy oczyszczanej substancji. Jeżeli w trakcie ogrzewania okaże się, że ilość rozpuszczalnika jest zbyt mała, to dodaje się jego kolejne porcje przez chłodnicę zwrotną. Zbyt duża ilość rozpuszczalnika może spowodować znaczące obniżenie wydajności krystalizacji. Należy pamiętać o umieszczeniu w kolbie kamyczków wrzennych.

Uwaga: Kamyczki wrzenne są jednorazowe i po każdym przerwaniu wrzenia należy dodać świeży kawałek niepolewanej porcelany.

Gorący roztwór oczyszczanej substancji sączy się przez **sączek fałdowany (karbowany)**, co pozwala usunąć trudno rozpuszczalne zanieczyszczenia i kamyczki wrzenne.

Uwaga: Podczas sączenia gorącego roztworu dłoń trzymająca kolbę kulistą musi być zabezpieczona rękawicą chroniącą przed wysoką temperaturą!

Czasami zdarza się, że sączony roztwór jest zbyt stężony i wówczas następuje krystalizacja na sączku. Wówczas należy umieścić ten sączek wraz z osadem w kolbie i powtórzyć krystalizację z odpowiednio dobranej ilości rozpuszczalnika. Gorący roztwór nie powinien być chłodzony zbyt gwałtownie, bo może doprowadzić to do wydzielenia substancji w formie oleju.

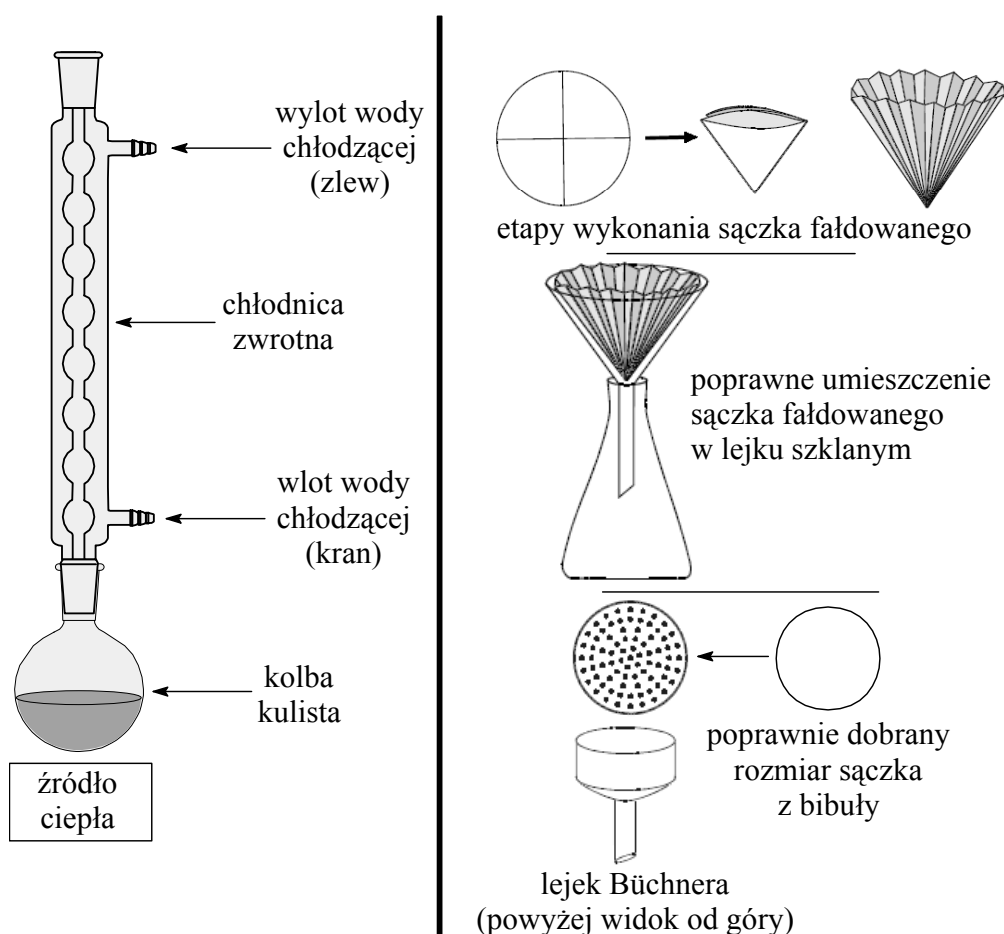
Nie zawsze z ochłodzonego roztworu wypadają kryształy oczyszczanej substancji. Świadczy to o powstaniu roztworu przesyconego. Istnieje kilka sposobów zainicjowania krystalizacji. Najczęściej stosuje się pocieranie ścianek naczynia bagietką szklaną lub dodatek kryształka zanieczyszczonej substancji, który posłuży jako zarodek krystalizacyjny. W ostateczności należy oddestylować część rozpuszczalnika.

Otrzymane kryształy oczyszczonej substancji odsąca się pod zmniejszonym ciśnieniem na **lejek Büchnera**. Lejek Büchnera wykonany jest najczęściej z porcelany lub tworzywa sztucznego i przymocowany do kolby ssawkowej dzięki pierścieniom gumowym. Zmniejszenie ciśnienia uzyskuje się za pomocą pompki wodnej. **Należy pamiętać, aby kolba ssawkowa była przymocowana do statywu.** Przed przystąpieniem do sączenia dopasowuje się krążek bibuły filtracyjnej do rozmiaru lejka – bibuła powinna nakrywać ostatni rząd dziurek, ale nie wchodzić na boczne ściany lejka. Po zakończeniu sączenia najpierw odłącza

się wąż gumowy „doprowadzający” podciśnienie, a dopiero potem zamyka dopływ wody do pompki wodnej. Jeżeli na ścianach naczynia krystalizacyjnego pozostało nieco kryształów, to należy zmyć je do lejka małą porcją zimnego rozpuszczalnika lub, lepiej, przesączem. Kryształy na lejku odciska się szerokim szklanym korkiem lub specjalnym ubijakiem do osadów. W celu szybszego wysuszenia kryształów, umieszcza się je na szkiełku zegarkowym w pobliżu promiennika podczerwieni. Należy zwrócić uwagę, aby nie suszyć w ten sposób substancji o niskich temperaturach topnienia oraz wrażliwych na światło.

Rysunek przedstawia aparaturę do krystalizacji, a także poprawnie wykonany sączek fałdowany oraz sposób założenia sączka do lejka Büchnera.

Kryterium czystości danego związku stanowi jego temperatura topnienia, która nie zmienia się po kolejnych krystalizacjach. Temperaturę topnienia ciała stałego oznacza się wprowadzając niewielką ilość sproszkowanej substancji do cienkościennej, jednostronnie zatopionej szklanej kapilary, którą umieszcza się w metalowym bloku z regulowanym ogrzewaniem elektrycznym, czyli tzw. kriometrze, i obserwuje, kiedy w kapilarze pojawi się menisk. Współczesne kriometry umożliwiają równoczesne oznaczenie temperatur topnienia dla kilku (najczęściej trzech) próbek, gdyż można notować w pamięci aparatu temperatury przemian zachodzących w próbkach. Mają one także automatyczną regulację szybkości ogrzewania. Należy pamiętać, że dla dokładności oznaczenia, w pobliżu temperatury topnienia szybkość ogrzewania nie powinna przekraczać 2-3 °C/min. Jeszcze dokładniejsze oznaczenie temperatury topnienia można uzyskać stosując mikroskop z ogrzewaną podstawą, na której umieszcza się kryształki substancji.



Niektóre substancje organiczne ulegają podczas ogrzewania rozkładowi (wydzielanie pęcherzyków gazu, zmiana barwy). Związek zanieczyszczony ma zwykle niższą temperaturę topnienia niż substancja czysta. Takie obniżenie temperatury topnienia dla mieszanin jest wykorzystywane do identyfikacji związków w tzw. „próbie mieszania”. Jednakowe ilości badanej substancji i odpowiedniego wzorca o zbliżonych temperaturach topnienia rozciera się dokładnie szpatułką na szkiełku zegarkowym, a następnie oznacza standardowo temperaturę topnienia mieszaniny. Jej obniżenie w stosunku do temperatury topnienia badanej substancji i wzorca wyklucza ich identyczność. Należy pamiętać, że brak obniżenia temperatury topnienia mieszaniny nie stanowi wystarczającego dowodu identyczności związku, gdyż istnieją mieszaniny, które nie wykazują obniżenia temperatury topnienia.

3.1 Krystalizacja związku organicznego z wody lub etanolu

WYCIĄG Z KART CHARAKTERYSTYKI SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNEJ (KRYSTALIZACJA)

Etanol (Etylowy alkohol)

CAS: 64-17-5



NIEBEZBIECZEŃSTWO!

H225 Wysoce łatwopalna ciecz i pary.

P210 Przechowywać z dala od źródeł ciepła/iskżenia/otwartego ognia/gorących powierzchni. Palenie wzbronione.

Substancja ciekła łatwopalna (Kategoria 2)

Etanol skażony (anodyna) nie nadaje się do spożycia!

Część doświadczalna

Odczynniki:

etanol lub woda destylowana

Sprzęt laboratoryjny:

kolba okrągłodenna 100 cm³

chłodnica zwrotna wodna

lejek szklany

kolba stożkowa 100 cm³

bagietka szklana

lejek Büchnera

kolba ssawkowa

plaszcz grzejny

Dokładnie odważoną ilość (około 1-2 g) oczyszczanej substancji umieszcza się wraz z kamyczkami wrzennymi w kolbie okrągłodennej, dodaje się nieco rozpuszczalnika (wody lub etanolu) i ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Gdyby osad nie rozpuścił się całkowicie, to dodaje się rozpuszczalnika porcjami przez lejek umieszczony u góry chłodnicy, doprowadzając każdorazowo zawiesinę do wrzenia. Gdyby podczas dodawania rozpuszczalnika ustało wrzenie mieszaniny, to należy dodać nowy kamyczek wrzenny. Otrzymany klarowny roztwór sący się na gorąco przez fałdowany sącze do kolby stożkowej. Przesąc oziębia się, a otrzymane kryształy odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku Büchnera,¹ suszy, waży i oblicza się wydajność krystalizacji. Następnie należy wykonać pomiar temperatury topnienia oczyszczonej substancji i porównać uzyskaną wartość z wartością podaną w tablicach.

¹ Przesąc etanolowy umieszcza się w pojemniku **O**. Sposób postępowania z roztworami wodnymi należy uzgodnić z prowadzącym ćwiczenie. Sączki należy umieścić w pojemniku **P**.

Zadania:

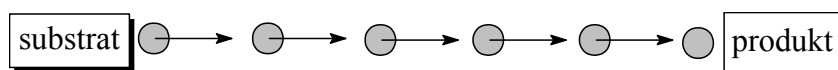
1. Niekiedy podczas krystalizacji dodaje się do roztworu oczyszczanej substancji węgla aktywnego. Wy tłumacz, czemu służy ta operacja. Wyjaśnij, dlaczego nie wolno dodawać węgla do gorącego roztworu substancji oczyszczanej.
2. Czy w celu uzyskania dużych, dobrze wykształconych kryształów należy gorący roztwór chłodzić szybko, czy też powoli?

Sprawozdanie z ĆWICZENIA 3.1. powinno zawierać:

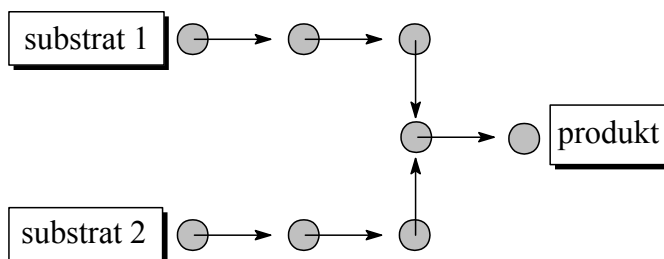
1. Krótki opis wykonanych czynności wraz z podaniem celu ćwiczenia,
2. Masę związku przeznaczonego do krystalizacji,
3. Masę kryształów uzyskanych po krystalizacji,
4. Obliczenie wydajności procesu,
5. Temperaturę topnienia oczyszczonego związku wraz z jej porównaniem z wartością tablicową (po uzyskaniu informacji od prowadzącego zajęcia, jaki związek był oczyszczany),
6. Wzór strukturalny oczyszczanego związku,
7. Odpowiedzi do zadań umieszczonych na końcu ćwiczenia.

4. SYNTEZA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH WSTĘP

Lawinowy rozwój chemii organicznej i wynikająca stąd ogromna ilość zgromadzonego materiału doświadczalnego, skłaniają chemików do poszukiwania uogólnień, dotyczących także syntezy związków organicznych. Zagadnieniem bardzo ważnym staje się planowanie syntez, zwłaszcza wieloetapowych, z uwzględnieniem takich kryteriów jak wydajność, czas wykonania i wreszcie koszt poszczególnych etapów. Droga do finalnego produktu może prowadzić kolejno od jednego substratu aż do produktu (czyli synteza liniowa). Inna możliwość polega na rozpoczynaniu syntezy od kilku substratów i prowadzeniu równoległym kilku syntez liniowych, które w efekcie dostarczają substratów do końcowego etapu (lub końcowych etapów) złożonej syntezy (czyli synteza zbieżna). Obrazuje to poniższy schemat:



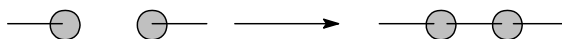
synteza liniowa



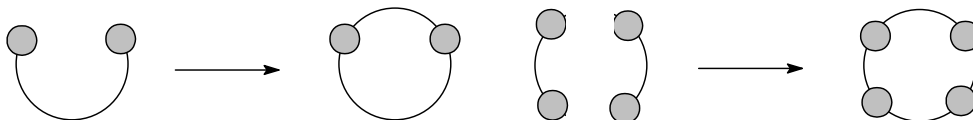
synteza zbieżna

Wszystkie reakcje organiczne można podzielić na reakcje wprowadzania grup funkcyjnych oraz reakcje przekształcania jednych grup funkcyjnych w inne bez zmiany szkieletu cząsteczki, a także reakcje konstrukcji szkieletów cząsteczek. Ostatnia z wymienionych grup reakcji obejmuje:

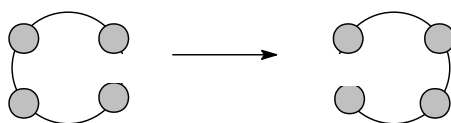
- łączenie dwu lub większej ilości krótszych łańcuchów w jeden łańcuch dłuższy,
- cyklizację czyli zamykanie pierścienia w wyniku utworzenia jednego lub większej liczby wiązań,
- transformację pierścieni i łańcuchów (zmianę ich budowy) w wyniku rozrywania jednych wiązań, a tworzenia innych.



łączenie



cyklizacja



rozrywanie jednych wiązań i tworzenie innych

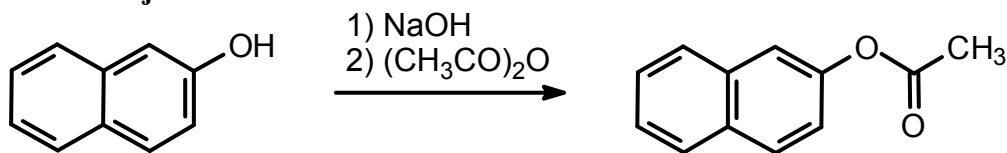
Znajomość reakcji organicznych pozwala na dobór substratów odpowiadających określonym syntonom i prowadzi do wyznaczonego celu. W ostatnich latach coraz większego znaczenia nabiera projektowanie syntez przy pomocy odpowiednich programów komputerowych.

Wzór sprawozdania z syntezy związku organicznego

A) Tytuł ćwiczenia.

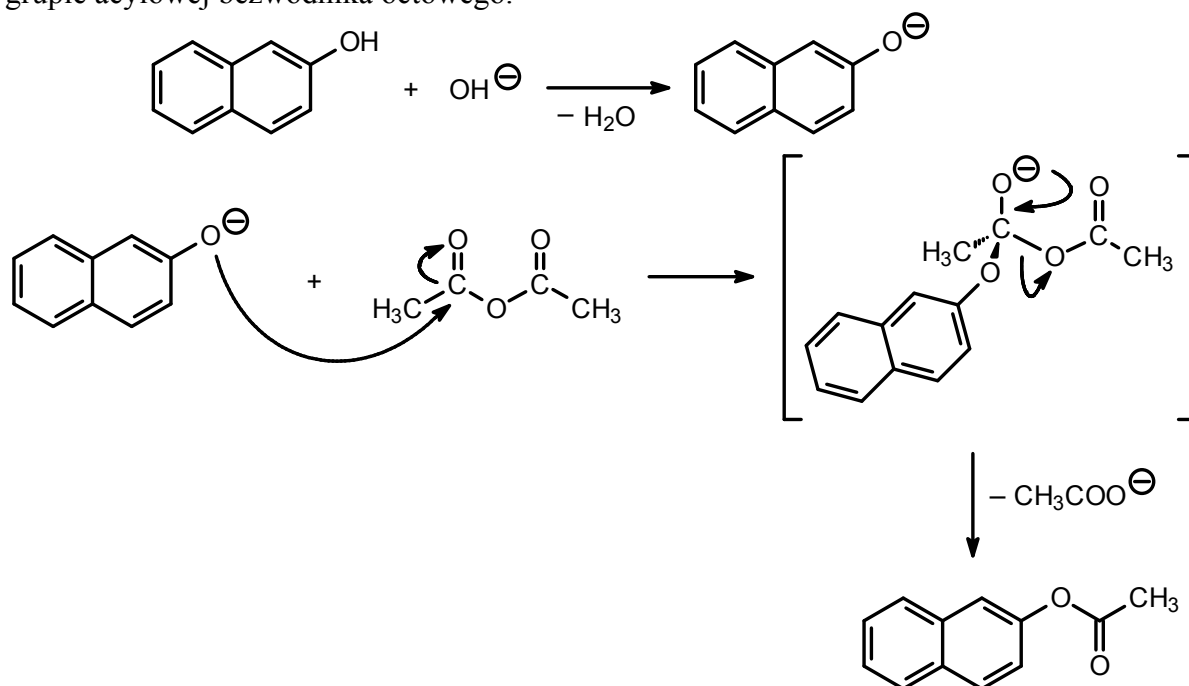
Synteza octanu 2-naftylu

B) Schemat reakcji.



C) Mechanizm reakcji.

Jest to przykład reakcji estryfikacji, która przebiega jako substytucja nukleofilowa w grupie acylowej bezwodnika octowego.



D) Opis w punktach kolejnych etapów syntezy.

Sprawozdanie należy pisać zwięźle w czasie przeszłym w formie bezosobowej, należy opisać własne obserwacje i uwagi. Nie należy przepisywać instrukcji do ćwiczenia.

1. W kolbie stożkowej o poj. 250 cm³ rozpuszczono 5,00 g 2 naftolu w 25 cm³ 10% roztworu wodorotlenku sodu, a następnie dodano 30 cm³ lodu i 5,7 cm³ bezwodnika octowego.
2. Kolbę wstrząsano przez 10 minut.
3. Z roztworu wypadły bezbarwne kryształy produktu.
4. Kryształy odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto wodą i wysuszono na powietrzu.
5. Osad przekryształizowano z rozcieńczonego etanolu i wysuszono go dokładnie na powietrzu.
6. Zważono wysuszony produkt (5,8 g) i oznaczono temperaturę topnienia związku (69 °C).

E) Porównanie zmierzonej temperatury topnienia z wartością podaną w przepisie (literaturową).

zmierzona tt. 69 °C; literaturowa tt. 71 °C

W przypadku gdy różnica pomiędzy tymi wartościami jest dość znaczna (>5 °C), to należy ten fakt skomentować lub powtórzyć krystalizację związku ewentualnie poddać go dalszemu suszeniu.

F) Obliczenie wydajności reakcji.

Do reakcji wzięto:

5,00 g 2-naftolu (masa cząsteczkowa = 144,2)

5,70 cm³ bezwodnika octowego (masa cząsteczkowa = 102,1)

W reakcji otrzymano:

5,80 g octanu 2-naftyłu (masa cząsteczkowa = 186,2)

*Przy użyciu **nadmiaru** jednego z substratów wydajność oblicza się zawsze względem substratu będącego w **niedomiarze**, ponieważ jego ilość warunkuje maksymalną teoretyczną wydajność reakcji. W tym celu należy wyrazić użyte ilości substratów w molach i porównać je ze sobą.*

Ilość moli 2-naftolu = 5,00 g / 144,2 g/mol = **0,035 mola**.

Ilość moli bezwodnika octowego:

(gęstość bezwodnika octowego d = 1,0816 g/cm³)

(masa bezwodnika octowego = 5,70 cm³ × 1,0816 g/cm³ = 6,16 g)

ilość moli bezwodnika octowego = 6,16 g / 102,1 g/mol = **0,06 mola**

Wydajność reakcji liczymy więc względem **2-naftolu**.

Przy wydajności 100% powinno się otrzymać

144,2 g 2-naftolu ----- 186,2 g octanu 2-naftyłu

5,00 g ----- x g

$$x = (5,00 \text{ g} \times 186,2 \text{ g}) / 144,2 \text{ g} = 6,46 \text{ g octanu 2-naftyłu}$$

Wydajność praktyczna wynosi zatem:

6,46 g octanu 2-naftyłu ----- 100%

5,80 g ----- x%

$$x = (5,80 \text{ g} / 6,46 \text{ g}) \times 100\% = \mathbf{89,9\%}$$

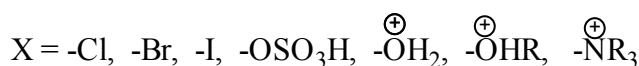
W przypadku obniżonej wydajności należy próbować uzasadnić logicznie ten fakt, a w przypadku niskiej wydajności powtórzyć syntezę, unikając uprzednio popełnionych błędów. Także zbyt wysoka wydajność reakcji sugeruje, że produkt nie jest dostatecznie wysuszony.

G) Komentarz

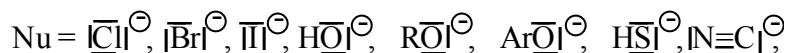
Otrzymano octan 2-naftyłu z bardzo dobrą wydajnością 89,9%. Produkt cechuje się dobrą czystością. Temperatura topnienia jest niższa od wartości literaturowej zaledwie o 2 °C.

4.1. SUBSTYTUCJA NUKLEOFILOWA

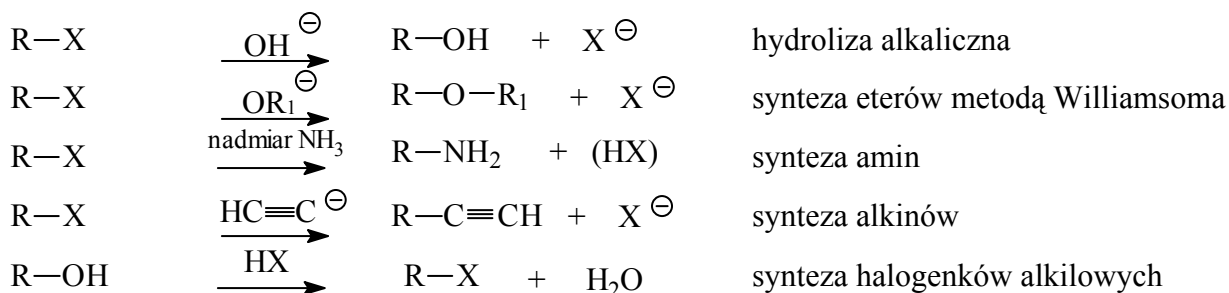
Reakcja podstawienia nukleofilowego polega na wymianie grupy X związanej z atomem węgla na odczynnik nukleofilowy Nu. Podstawnikiem X jest przeważnie grupa elektronoakceptorowa, która polaryzuje wiązanie C-X, a następnie odchodzi z parą elektronów.



Odczynnikami nukleofilowymi są obojętne cząsteczki z wolnymi parami elektronowymi lub aniony, na przykład:



Przykłady reakcji substytucji nukleofilowej:

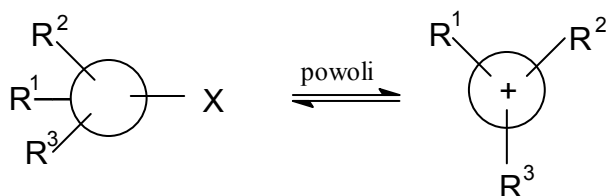


Ze względu na liczbę cząsteczek biorących udział w stadium decydującym o szybkości reakcji, można wyróżnić dwa mechanizmy reakcji substytucji nukleofilowej:

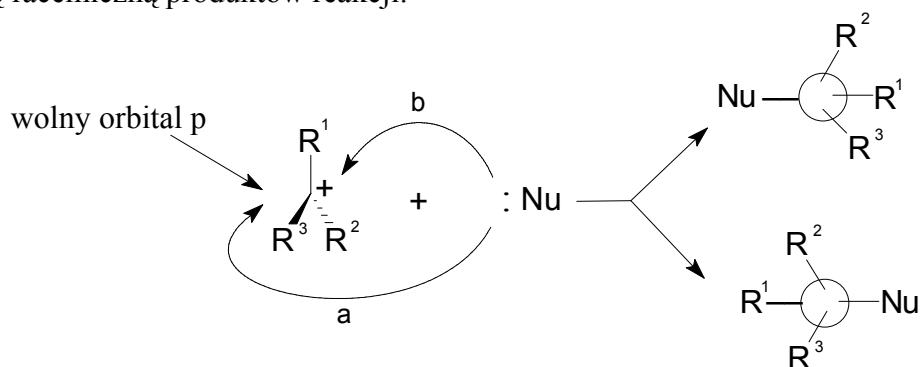
a) jednocząsteczkowe podstawienie nukleofilowe $\text{S}_{\text{N}}1$

b) dwucząsteczkowe podstawienie nukleofilowe $\text{S}_{\text{N}}2$

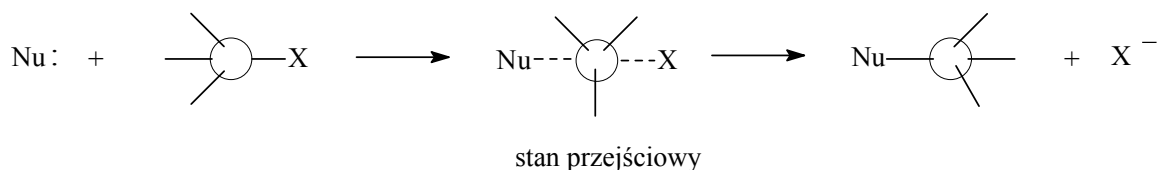
W przypadku reakcji $\text{S}_{\text{N}}1$ podstawienie przebiega dwuetapowo. W pierwszym odwracalnym i najwolniejszym etapie następuje rozerwanie wiązania C-X z wytworzeniem płaskiego karbokationu. Od jego stabilności zależy szereg reaktywności substratów. Trwałość karbokationów zależy od rzędowości atomu węgla ($3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3\text{X}$).



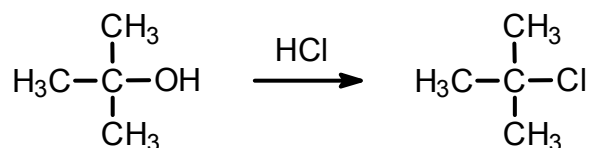
Drugi etap polega na ataku odczynnika nukleofilowego Nu na atom węgla o hybrydyzacji sp^2 i utworzeniu wiązania nukleofil - węgiel. Ze względu na jednakowe prawdopodobieństwo ataku wynikające z płaskiej budowy karbokationu, uzyskuje się mieszaninę racemiczną produktów reakcji.



Reakcja podstawienia dwucząsteczkowego S_N2 przebiega jednoetapowo. Zrywanie i tworzenie wiązań zachodzi równocześnie w sposób ciągły. Odczynnik nukleofilowy zbliża się do spolaryzowanej cząsteczki RX od strony przeciwnej do tej, którą zajmuje podstawnik X . W trakcie zbliżania się reagenta Nu zostaje osiągnięty stan przejściowy, w którym nukleofil nie jest jeszcze w pełni związany z atomem węgla, a podstawnik X nie jest jeszcze całkowicie oderwany. Reakcja zachodzi z inwersją konfiguracji tzn. w wyniku podstawienia powstaje analogiczna cząsteczka będąca odbiciem lustrzanym związku wyjściowego.



4.1.1. Chlorek *tert*-butylu



WYCIĄG Z KART CHARAKTERYSTYKI SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNEJ (CHLOREK *tert*-BUTYLU)

2-Metylopropan-2-ol (*tert*-Butanol)

CAS: 75-65-0



UWAGA!

H225: Wysoce łatwopalna ciecz i pary.

H332: Działa szkodliwie w następstwie wdychania.

H319: Działa drażniąco na oczy.

H335: Może powodować podrażnienie dróg oddechowych..

P210: Przechowywać z dala od źródeł ciepła/iskżenia/otwartego ognia/gorących powierzchni. Palenie wzbronione.

P305 + P351 + P338: W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

P403 + P233: Przechowywać w dobrze wentylowanym miejscu. Przechowywać pojemnik szczelnie zamknięty.

Kwas chlorowodorowy (solny) stężony

CAS: 7647-01-0



NIEBEZPIECZEŃSTWO!

H314 Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

H335 Może powodować podrażnienia dróg oddechowych.

P261 Unikać wdychania pyłu/dymu/gazu/mgły/par/rozpylonej cieczy.

P280 Stosować rękawice ochronne/odzież ochronną/ochronę oczu/ochronę twarzy.

P305 + P351 + P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

P310 Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub lekarzem

Działanie żrące na skórę (Kat.1B)

Pary niezwykle drażniące i duszące. Powodują korozję metali.

Praca wyłącznie pod bardzo sprawnym wyciągiem w rękawicach ochronnych.

Przenosić i przechowywać wyłącznie w zamkniętych naczyniach.

Rozlany kwas należy niezwłocznie zneutralizować np. wodorowęglanem sodu, a następnie powierzchnię zmyć wodą i wytrzeć do sucha.

Chlorek *tert*-butylu (2-Chloro-2-metylopropan)

CAS: 507-20-0



NIEBEZBIECZEŃSTWO!

H225 Wysoce łatwopalna ciecz i pary.

P210 Przechowywać z dala od źródeł ciepła/iskżenia/otwartego ognia/gorących powierzchni. Palenie wzbronione.

Substancja ciekła łatwopalna (Kategoria 2)

Może być szkodliwa przy wdychaniu. Może powodować podrażnienie układu oddechowego.

Przed wykonaniem ćwiczenia należy zapoznać się z materiałem zawartym we wstępie rozdziału 1 (DESTYLACJA I EKSTRAKCJA).

Podczas wykonywania ćwiczenia pracować w rękawicach ochronnych pod sprawnie działającym wyciągiem!

Część doświadczalna

Odczynniki:

2-metylopropan-2-ol (alkohol *tert*-butylowy) 20 cm³
(15,0 g, 0,2 m)

kw. chlorowodorowy stęż. 60 cm³ (0,72 m)

wodorowęglan sodu ok. 10 cm³ roztworu 5 %

bezw. siarczan(VI) magnezu

(bezw. chlorek wapnia)

Sprzęt laboratoryjny:

rozdzielacz 100 cm³

kolba okrągłodenna 50 cm³

chłodnica destylacyjna wodna

termometr

deflegmator

lejek szklany

kolba stożkowa 50 cm³

kolba stożkowa 100 cm³

plaszcz grzejny

W szczelnym rozdzielaczu o poj. 100 cm³ umieszcza się alkohol *tert*-butylowy i **dodaje porcjami 50 cm³ dobrze ochłodzonego** w naczyniu z lodem stężonego kwasu chlorowodorowego.¹ Początkowo zawartość rozdzielacza należy mieszać i ostrożnie wstrząsać, **nie zamykając korkiem otworu**, gdyż pary chlorku *tert*-butylu, tworzącego się w lekko egzotermicznej reakcji, powodowałyby znaczny wzrost ciśnienia w zamkniętym naczyniu. Po zamknięciu korkiem rozdzielacza jego zawartość należy wstrząsnąć, trzymając mocno korek całą dłonią i niezwłocznie odpowietrzyć, otwierając kranik. **Nóżka rozdzielacza musi być wówczas bezwzględnie skierowana ukośnie ku górze w stronę ściany dygestorium.** Początkowo po każdym wstrząśnięciu należy powtarzać operację wyrównywania ciśnienia. Następnie zawartość rozdzielacza wstrząsa się energicznie przez ok. 2 - 3 minuty i pozostawia na kilka minut. Czynność tą powtarza się kilkakrotnie w ciągu ok. 20 min. Po każdym wytrząśnięciu należy na chwilę otworzyć kurek rozdzielacza. Następnie oddziela się dolną warstwę, do rozdzielacza dodaje się kolejną porcję ok. 10 cm³ stęż. kwasu chlorowodorowego, kilkakrotnie wytrząsa i pozostawia do rozwarstwienia.² Warstwę dolną

¹ Do rozdzielacza można również dodać 5 g bezw. chlorku wapnia, co ułatwia m. in. rozdział faz i polepsza nieco całkowitą wydajność reakcji.

² Zużyte roztwory kwasu chlorowodorowego rozcieńcza się równą objętością wody i umieszcza w pojemniku **W-K**. Pozostałe roztwory wodne można wylać do zlewu.

oddziela się, a górną przemywa się kolejno 10 cm³ wody, 10 cm³ 5 % roztworu wodorowęglanu sodu i ponownie 10 cm³ wody. **Po dodaniu do rozdzielacza roztworu wodorowęglanu sodu jego zawartość należy mieszać i ostrożnie wstrząsać, nie zamykając otworu korkiem**, gdyż wydziela się obficie dwutlenek węgla! Dopiero gdy przestaną tworzyć się pęcherzyki gazu, można zamknąć rozdzielacz i kontynuować wytrząsanie, pamiętając o wyrównywaniu ciśnienia wewnątrz rozdzielacza przez częste otwieranie kranika. Po osuszeniu warstwy organicznej nad bezwodnym siarczanem(VI) magnezu,¹ surowy produkt destyluje się z kolby okrągłodennej zaopatrzonej w deflegmator, zbierając frakcję wrzącą w temp. 49 - 51 °C.² (d = 0,835 g/cm³)

Zadania:

1. Napisz mechanizm reakcji butan-1-olu ze stężonym kwasem bromowodorowym. Zwróć uwagę na to, że butan-1-ol jest alkoholem pierwszorzędowym.
2. Na czym polega suszące działanie siarczanu(VI) magnezu lub chlorku wapnia?
3. W jakim celu przemywa się w rozdzielaczu surowy produkt roztworem wodorowęglanu sodu? Napisz równanie zachodzącej tam reakcji.

¹ Po odsączeniu, środek suszący przemywa się dwukrotnie niewielkimi ilościami acetonu techn. (ok. 10 cm³), rozpuszcza w wodzie i roztwór wylewa do zlewu. Aceton użyty do przemywania umieszcza się w pojemniku **A**.

² Podczas destylacji odbieralnik powinien być umieszczony w łaźni lodowej, aby zmniejszyć straty lotnego produktu. Przedgon oraz pozostałość po destylacji umieszcza się w pojemniku **F**.

4.2. SYNTEZA AMIDÓW

Amidy są traktowane jako pochodne kwasów karboksylowych, ale rzadko kiedy są otrzymywane w bezpośredniej reakcji kwasów karboksylowych z amoniakiem lub aminami pierwszo- lub drugorzędowymi. Wynika to z faktu, że kwasy reagują natychmiast z amoniakiem lub aminami (związkami o charakterze zasadowym) tworząc sole. Dopiero ogrzewanie takich soli do wysokiej temperatury powoduje odłączenie cząsteczki wody z wytworzeniem amidu. W praktyce laboratoryjnej amidy otrzymuje się zazwyczaj z chlorków lub bezwodników kwasowych. Ten drugi sposób jest wykorzystany w ćwiczeniach 4.2.1 i 4.2.2. Kluczowym etapem w takiej reakcji jest nukleofilowy atak atomu azotu grupy aminowej (wolna para elektronowa!) na karbonylowy atom węgla cząsteczki bezwodnika octowego, a następnie odłączenie cząsteczki kwasu octowego.

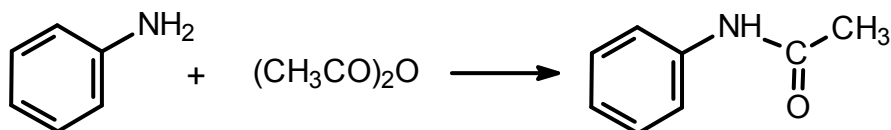
W chemii organicznej często zachodzi potrzeba zabezpieczania wrażliwych grup funkcyjnych grupami ochronnymi (zabezpieczającymi). Grupa zabezpieczająca powinna się charakteryzować łatwością wprowadzania oraz trwałością w trakcie reakcji, podczas której spełnia funkcje zabezpieczające. Uwolnienie grupy funkcyjnej, po przeprowadzeniu właściwej reakcji lub całego szeregu reakcji powinno zachodzić w warunkach, w których otrzymany produkt nie ulega niepożądanym przemianom.

Bardzo często zabezpieczaną grupą funkcyjną jest grupa aminowa. Przekształcenie grupy aminowej w amidową zmniejsza zasadowość i nukleofilowość atomu azotu, a w przypadku amin aromatycznych podatność pierścienia na substytucję elektrofilową. Na przykład anilina ulega bardzo łatwo jednoczesnemu bromowaniu w trzech pozycjach do 2,4,6-tribromoaniliny, natomiast bromowanie acetanilidu kończy się na etapie *p*-bromoacetanilidu. Hydroliza tego amidu daje z dobrą wydajnością *p*-bromoanilinę. Podobnie nitrowanie aniliny prowadzi do skomplikowanej mieszaniny produktów, w tym produktów utlenienia aniliny przez kwas azotowy(V). Natomiast produktem nitrowania acetanilidu jest *p*-nitroacetanilid, a jego katalizowana przez kwas siarkowy(VI) hydroliza pozwala na otrzymanie *p*-nitroaniliny w postaci pięknych, żółtych kryształów. Mechanizm hydrolizy jest analogiczny do mechanizmu kwasowej hydrolizy estrów, przy czym hydroliza amidów jest nieodwracalna.

4.2.1. Acetanilid



Acetanilid był stosowany dawniej pod nazwą *Antyfebryna* jako lek przeciwgorączkowy, obecnie jest używany do produkcji barwników i farmaceutyków. Przy bardzo powolnej krystalizacji acetanilid tworzy duże, ładnie wykształcone kryształy.



WYCIĄG Z KART CHARAKTERYSTYKI SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNEJ (ACETANILID)

Anilina
CAS: 62-53-3



NIEBEZBIECZYSTWO!

H372 Powoduje uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub wielokrotne narażenie.

H400 Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.

H301 Działa toksycznie po połknięciu.

H311 Działa toksycznie w kontakcie ze skórą.

H317 Może powodować reakcję alergiczną skóry.

H318 Powoduje poważne uszkodzenie oczu.

H331 Działa toksycznie w następstwie wdychania.

H341 Podejrzewa się, że powoduje wady genetyczne.

H351 Podejrzewa się, że powoduje raka.

P261 Unikać wdychania pyłu/ dymu/ gazu/ mgły/ par/ rozpylonej cieczy.

P273 Unikać uwolnienia do środowiska.

P280 Stosować rękawice ochronne/ ochronę oczu/ ochronę twarzy.

P301 + P310 W PRZYPADKU POŁKNIECIA: Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub z lekarzem.

P302 + P352: W PRZYPADKU KONTAKTU ZE SKÓRĄ: Umyć dużą ilością wody z mydłem.

P305 + P351 + P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

P308 + P313: W przypadku narażenia lub styczności: Zasięgnąć porady/ zgłosić się pod opiekę lekarza.

P311 Skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub lekarzem.

Działanie toksyczne na narządy docelowe - powtarzane narażenie (Kat. 1)

Poważne uszkodzenie oczu (Kat. 1)

Działanie uczulające na skórę (Kat. 1)

Toksyczność ostra dla środowiska wodnego (Kat. 1)

Rakotwórczość (Kat. 2)

Działanie mutagenne na komórki rozrodcze (Kat. 2)

Kobiety w ciąży nie powinny mieć kontaktu z tą substancją.

Bezwodnik octowy
CAS: 108-24-7



NIEBEZPIECZEŃSTWO!

H226: Łatwopalna ciecz i pary.

H302: Działa szkodliwie po połknięciu.

H314: Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

H332: Działa szkodliwie w następstwie wdychania.

H335: Może powodować podrażnienie dróg oddechowych

P280: Stosować rękawice ochronne/ odzież ochronną/ ochronę oczu/ ochronę twarzy.

P301 + P330 + P331: W PRZYPADKU POŁKNIĘCIA: wypłukać usta. NIE wywoływać wymiotów.

P305 + P351 + P338: W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

Działanie żrące na skórę (Kat. 1B)

Związek charakteryzuje się intensywnym zapachem i jest wrażliwy na wilgoć. Przenosić wyłącznie w szczelnie zamkniętych pojemnikach, pracować pod sprawnym wyciągiem. Reaguje gwałtownie z wodą!

Kwas octowy lodowaty
CAS: 64-19-7



NIEBEZPIECZEŃSTWO!

H226 Łatwopalna ciecz i pary.

H314 Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

P280 Stosować rękawice ochronne/ odzież ochronną/ ochronę oczu /ochronę twarzy.

P301+P330+P331 W PRZYPADKU POŁKNIĘCIA: wypłukać usta. NIE wywoływać wymiotów.

P307+P310 W przypadku narażenia: Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub z lekarzem.

P305+P351+P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

Działanie żrące na skórę. (Kat. 1A)

Acetanilid
CAS: 103-84-4



UWAGA!

H302 Działa szkodliwie po połknięciu.

H315 Działa drażniąco na skórę.

H319 Działa drażniąco na oczy.

H335 Może powodować podrażnienie dróg oddechowych

P261 Unikać wdychania pyłu/ dymu/ gazu/ mgły/ par/ rozpylonej cieczy.
P305 + P351 + P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

Przed wykonaniem ćwiczenia należy zapoznać się z materiałem zawartym we wstępie rozdziału 3 (KRYSTALIZACJA).

Podczas odmierzania i umieszczania reagentów w kolbie okrągłodennej pracować w rękawicach ochronnych pod sprawnie działającym wyciągiem!

Część doświadczalna

Odczynniki:

anilina 5,0 cm³ (5,1 g, 0,055 m)
bezwodnik octowy 5,0 cm³ (5,4 g, 0,053 m)
kwas octowy lodowaty 5,0 cm³ (5,2 g, 0,087 m)
pył cynkowy ok. 100 mg (na końcu szpatułki)

Sprzęt laboratoryjny:

kolba okrągłodenna 50 cm³
kolba okrągłodenna 250 cm³
chłodnica zwrotna wodna
lejek szklany
lejek Büchnera
kolba ssawkowa
kolba stożkowa 100 cm³
zlewka 250 cm³
bagietka szklana
płaszcz grzejny

W małej kolbce okrągłodennej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się anilinę, bezwodnik octowy¹, lodowaty kwas octowy i pył cynkowy. Mieszaninę ogrzewa się do łagodnego wrzenia w ciągu 30 min, a następnie lekko ochłodzoną ciecz wylewa się cienkim strumieniem do zlewki o poj. 250 cm³, zawierającej 150 cm³ zimnej wody, przy czym zawartość zlewki należy energicznie mieszać. Zlewkę pozostawia się do oziębienia w łaźni lodowej, po czym surowy produkt odsącza się na lejku Büchnera, przemywa niewielką ilością zimnej wody i dobrze odciska.² Acetanilid krystalizuje się z wody, dokładnie suszy i mierzy temperaturę topnienia (lit. tt. 114 °C).

Zadania:

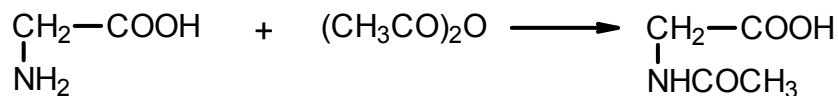
1. Wyjaśnij mechanizm acylowania amin na przykładzie reakcji aniliny z bezwodnikiem octowym.
2. Napisz ciąg reakcji prowadzących od benzenu do *p*-nitroaniliny.

¹ Bezwodnik octowy należy pobrać bezpośrednio przed rozpoczęciem reakcji, a wszystkie operacje z tym związkiem należy wykonywać możliwie szybko - rozkłada się pod wpływem wilgoci z powietrza.

² Przesącz wytrząsa się w rozdzielaczu z kilkoma cm³ toluenu. Warstwę organiczną umieszcza się w pojemniku **O**.

4.2.2. Acetyloglicyna

Acetyloglicyna znajduje zastosowania w syntezie organicznej do otrzymywania związków heterocyklicznych.



WYCIĄG Z KART CHARAKTERYSTYKI SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNEJ (ACETYLOGLICYNA)

Glicyna

CAS: 56-40-6

Nie jest substancją lub mieszaniną niebezpieczną zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008.

Może być szkodliwa przy wdychaniu. Może powodować podrażnienie układu oddechowego. Substancja może być szkodliwa po spożyciu.

Bezwodnik octowy

CAS: 108-24-7



NIEBEZPIECZEŃSTWO!

H226: Łatwopalna ciecz i pary.

H302: Działa szkodliwie po połknięciu.

H314: Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

H332: Działa szkodliwie w następstwie wdychania.

H335: Może powodować podrażnienie dróg oddechowych

P280: Stosować rękawice ochronne/ odzież ochronną/ ochronę oczu/ ochronę twarzy.

P301 + P330 + P331: W PRZYPADKU POŁKNIĘCIA: wypłukać usta. NIE wywoływać wymiotów.

P305 + P351 + P338: W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

Działanie żrące na skórę (Kat. 1B)

Związek charakteryzuje się intensywnym zapachem i jest wrażliwy na wilgoć. Przenosić wyłącznie w szczelnie zamkniętych pojemnikach, pracować pod sprawnym wyciągiem. Reaguje gwałtownie z wodą!

Acetyloglicyna

CAS: 543-24-8

Nie jest substancją lub mieszaniną niebezpieczną zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008.

Może być szkodliwa przy wdychaniu. Może powodować podrażnienie układu oddechowego. Substancja może być szkodliwa po spożyciu.

Przed wykonaniem ćwiczenia należy zapoznać się z materiałem zawartym we wstępie rozdziału 3 (KRYSTALIZACJA).

Podczas odmierzania i umieszczania reagentów w kolbie stożkowej pracować w rękawicach ochronnych pod sprawnie działającym wyciągiem!

Część doświadczalna

Odczynniki:

glicyna 3,70 g (0,05 m)
bezwodnik octowy 10,0 cm³ (10,2 g, 0,10 m)

Sprzęt laboratoryjny:

kolba stożkowa 50 cm³
mieszadło magnetyczne
zlewka 100 cm³
lejek Büchnera
kolba ssawkowa
lejek szklany

W kolbie stożkowej o poj. 50 cm³ sporządza się zawiesinę glicyny w 20 cm³ wody. Zawartość kolby miesza się intensywnie mieszadłem magnetycznym, aż do prawie całkowitego rozpuszczenia osadu. Następnie do kolby dodaje się w jednej porcji bezwodnik octowy i miesza jeszcze przez 20 min. Na skutek egzotermicznej reakcji roztwór samorzutnie ogrzewa się i niekiedy pojawiają się już kryształy acetyloglicyny. Kolbę wstawia się do lodówki, najlepiej na noc, po czym odsącza się osad na lejku Büchnera, przemywa lodową wodą,¹ suszy w temp. ok. 100 °C i mierzy temperaturę topnienia (lit. tt. 206 - 208 °C).

Zadania:

1. Podaj przewidywane produkty reakcji glicyny z następującymi odczynnikami:
 - a) wodny roztwór NaOH,
 - b) wodny roztwór HCl,
 - c) chlorek benzoilu + wodny roztwór NaOH,
 - d) etanol + kwas siarkowy(VI) (katalizator)

¹ Przesącz rozcieńczoną wodą i wylewa do kanalizacji.

4.3. SYNTEZA ESTRÓW

Produkty reakcji kwasów organicznych z alkoholami, zwane estrami, są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie. Charakterystyczny zapach jabłek, ananasów, bananów i innych owoców spowodowany jest obecnością różnorodnych estrów. I tak octan etylu znaleziono w olejku ananasowym, mrówczan amylu w olejku jabłkowym, octan amylu w olejku bananowym i jabłkowym, kapronian i kaprylan amylu również w olejku jabłkowym. Estry te otrzymane syntetycznie wykorzystywane są do naśladowania zapachów owocowych w przemyśle spożywczym oraz kosmetycznym.

Do estrów należą też tłuszcze i woski. Jedne i drugie są estrami kwasów karboksylowych o długich łańcuchach węglowych i gliceryny (tłuszcze) lub alkoholi jednowodorotlenowych o długich łańcuchach (woski).

Estry spełniają również ważną rolę w przemyśle chemicznym jako rozpuszczalniki lakierów i żywic oraz plastyfikatory do polimerów.

Reakcja kwasów karboksylowych z alkoholami prowadząca do powstawania estrów jest typową reakcją odwracalną. Po dłuższym ogrzewaniu substratów zostaje osiągnięty stan równowagi, w którym mieszanina reakcyjna obok niezmiennego kwasu i alkoholu, zawiera utworzony w wyniku reakcji ester i wodę w ilościach zależnych od stałej równowagi.

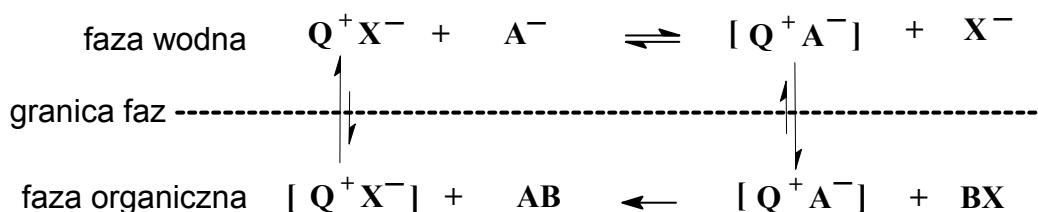
W przypadku estryfikacji kwasu octowego równomolową ilością alkoholu etylowego równowaga ustala się, gdy przereaguje ok. 60% początkowej ilości substratów. Prowadząc reakcję w celach preparatywnych, usuwa się powstającą w reakcji wodę przez destylację z nie mieszącym się z nią rozpuszczalnikiem, bądź stosuje się nadmiar jednego z substratów, powodując tym samym przesunięcie równowagi reakcji w kierunku powstawania estru. Bezpośredniej estryfikacji nie można stosować, gdy jeden z substratów ulega reakcjom ubocznym w środowisku kwaśnym, ponieważ w reakcji estryfikacji ważną rolę odgrywa kataliza kwasowa. Mocne kwasy nieorganiczne (w praktyce stosuje się najczęściej H_2SO_4) poprzez protonowanie atomu tlenu grupy karbonylowej zwiększają podatność atomu węgla tej grupy na atak nukleofilowy. Czynnikiem nukleofilowym jest cząsteczka alkoholu. Mechanizm estryfikacji został szczegółowo przebadany. Klasyczny mechanizm estryfikacji Fischera można znaleźć w dowolnym podręczniku do chemii organicznej (ćwiczenie 4.3.4) Ze względu na odwracalność reakcji, mechanizm estryfikacji jest jednocześnie mechanizmem hydrolizy estrów w środowisku kwaśnym.

W sporadycznych przypadkach reakcje kwasów karboksylowych z alkoholami mogą przebiegać również według innych mechanizmów. Sytuacja taka występuje w przypadku pochodnych kwasu benzoowego, zawierających podstawniki w obu pozycjach *orto* względem grupy karbonylowej. Estryfikację takich kwasów przeprowadza się rozpuszczając kwas karboksylowy w stężonym kwasie siarkowym. Reakcja przebiega z utworzeniem reaktywnych jonów acyliowych, które łatwo reagują z alkoholami.

Z innych metod otrzymywania estrów należy wymienić reakcje chlorków i bezwodników kwasowych z alkoholami i fenolami. W ćwiczeniu 4.3.1 reakcja jest prowadzona w warunkach zasadowych. Anion naftolanowy atakuje karbonylowy atom węgla w chlorku benzoilu, po czym następuje odszczepienie anionu chlorkowego. Z kolei w ćwiczeniu 4.3.3 reakcja wymaga katalizy kwasowej. W pierwszym etapie następuje protonowanie cząsteczki bezwodnika octowego na atomie tlenu jednej z grup karbonylowych. Powstaje karbokation, który jest atakowany nukleofilowo przez atom tlenu grupy hydroksylowej kwasu salicylowego. Powstaje cząsteczka estru (*Aspiryny*) i cząsteczka kwasu octowego oraz regeneruje się katalizator kwasowy. Obie opisane powyżej reakcje estryfikacji są nieodwracalne.

Oryginalnym sposobem przeprowadzenia reakcji estryfikacji jest zastosowanie katalizy międzyfazowej PTC (z ang. *Phase Transfer Catalysis*) (ćwiczenie 4.3.2.) Metoda ta

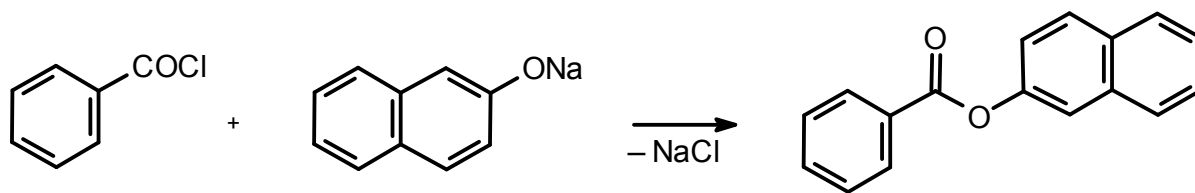
zawdzięcza swe szerokie zastosowanie m.in. polskiemu chemikowi M. Mąkoszy. Ogólną ideę reakcji PTC przedstawia następujący schemat:



W reakcji z udziałem rozpuszczalnego w wodzie nukleofila A^- , dodatek katalizatora Q^+X^- powoduje przeniesienie nukleofila w postaci pary jonowej $[Q^+A^-]$ do fazy organicznej, gdzie zachodzi reakcja z reagentem BX , rozpuszczalnym w fazie organicznej. Powstaje produkt AB i odtwarza się katalizator, który będąc bardziej hydrofilowy, wędruje z powrotem do fazy wodnej i cały proces powtarza się od początku aż do wyczerpania substratów. Efekt katalityczny jest tym większy, im bardziej różnią się między sobą współczynniki podziału między fazą wodną i organiczną dla par jonowych $[Q^+A^-]$ i $[Q^+X^-]$. Metoda ta prowadzi do wysokich wydajności produktów, skraca na ogół czas reakcji, pozwala na prowadzenie reakcji w niższych temperaturach, oszczędza drogie rozpuszczalniki organiczne. Typowymi katalizatorami PTC są sole amoniowe lub fosfoniowe. Najczęściej stosowany jest chlorek benzylotrietyloamoniowy $(Et_3NCH_2Ph)^+Cl^-$ (TEBA).

W ćwiczeniu 4.3.2 czynnikiem nukleofilowym, rozpuszczonym w wodzie, jest anion fenolanowy (w postaci fenolanu sodu). Anion fenolanowy łączy się w parę jonową z kationem benzylotrietyloamoniowym i jako czysto organiczna substancja jest przenoszony do fazy organicznej (CH_2Cl_2). Tam następuje atak nukleofilowy na karbonyłowy atom węgla cząsteczki chlorku benzoilu, a następnie odłączenie anionu chlorkowego od powstającego tetraedrycznego produktu pośredniego. Ester (benzoesan fenylu) pozostaje w fazie organicznej, a anion chlorkowy w postaci soli z kationem benzylotrietyloamoniowym (TEBA) wraca do fazy wodnej.

4.3.1. Benzoesan 2-naftylu



WYCIĄG Z KART CHARAKTERYSTYKI SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNEJ (BENZOESAN 2-NAFTYLU)

2-Naftol

CAS: 135-19-3



UWAGA!

H332 Działa szkodliwie w następstwie wdychania.

H302 Działa szkodliwie po połknięciu.

H400 Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.

P273 Unikać uwolnienia do środowiska.

Chlorek benzoilu

CAS: 98-88-4



NIEBEZPIECZEŃSTWO!

H314 Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu

P280 Stosować rękawice ochronne/odzież ochronną/ochronę oczu/ochronę twarzy.

P305 + P351 + P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

P310 Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub lekarzem.

Działanie żrące na skórę (Kat. 1B)

Przenikliwy, nieprzyjemny i niezwykle intensywny zapach! Przenosić i przechowywać w szczelnie zamkniętych naczyniach, pracować pod sprawnym wyciągiem. Powoli rozkłada się pod wpływem wilgoci. Rozlany chlorek benzoilu lub jego pozostałości w naczyniach laboratoryjnych należy natychmiast zneutralizować rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodu lub rozcieńczoną (ok. 5 %) wodą amoniakalną.

Wodorotlenek sodu

CAS: 1310-73-2



NIEBEZPIECZEŃSTWO!

H314 Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu

H290 Może powodować korozję metali.

P280 Stosować rękawice ochronne/ odzież ochronną/ ochronę oczu/ ochronę twarzy.

P301 + P330 + P331 W PRZYPADKU POŁKNIĘCIA: wypłukać usta. NIE wywoływać wymiotów.

P309 + P310 W PRZYPADKU narażenia lub złego samopoczucia: Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub lekarzem.

P305 + P351 + P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

Działanie żrące na skórę (Kat. 1A)

Nawet krótkotrwały kontakt ze skórą może spowodować poważne oparzenia. W przypadku dostania się do oka – ryzyko oślepienia!

Związek silnie higroskopijny – szybko pochłania wilgoć i dwutlenek węgla z powietrza. Stały wodorotlenek sodu należy przenosić i przechowywać wyłącznie w szczelnie zamkniętych naczyniach. Rozsypany stały wodorotlenek sodu lub jego roztwór należy natychmiast zebrać, a po ostrożnym rozpuszczeniu w wodzie /rozcieńczeniu/ - zneutralizować. Zanieczyszczoną powierzchnię zmyć wodą, rozcieńczonym roztworem kwasu borowego lub cytrynowego i wytrzeć do sucha.

Etanol (Etylowy alkohol)

CAS: 64-17-5



NIEBEZBIECZYSTWO!

H225 Wysoce łatwopalna ciecz i pary.

P210 Przechowywać z dala od źródeł ciepła/iskżenia/otwartego ognia/gorących powierzchni. Palenie wzbronione.

Substancja ciekła łatwopalna (Kategoria 2)

Etanol skażony (anodyna) nie nadaje się do spożycia!

Benzoesan 2-naftyli

CAS: 93-44-7

H413 Może powodować długotrwałe szkodliwe skutki dla organizmów wodnych.

Może być szkodliwa przy wdychaniu. Może powodować podrażnienie układu oddechowego.

Substancja może być szkodliwa po spożyciu.

Może być szkodliwy w przypadku absorpcji przez skórę. Może powodować podrażnienie skóry.

Może powodować podrażnienie oczu.

Przed wykonaniem ćwiczenia należy zapoznać się z materiałem zawartym we wstępie rozdziału 3 (KRYSTALIZACJA).

Podczas odmierzania i umieszczania reagentów w kolbie stożkowej oraz podczas jej wstrząsania pracować w rękawicach ochronnych pod sprawnie działającym wyciągiem!

Część doświadczalna

Odczynniki:

2-naftol 1,80 g (0,0125 m)

chlorek benzoilu 1,50 cm³ (1,82 g, 0,0130 m)

wodorotlenek sodu 0,50 g (0,0125 m) - jako

Sprzęt laboratoryjny:

małe zlewki

kolba stożkowa 50 cm³

lejek Büchnera z kolbą ssawkową

roztwór w 10 cm³ wody
etanol do krystalizacji

kolba kulista 100 cm³
chłodnica zwrotna

Dokładnie rozdrobniony 2-naftol rozpuszcza się w przygotowanym wcześniej roztworze wodorotlenku sodu; jeśli zachodzi potrzeba, dodaje się nieco wody i ewentualnie delikatnie ogrzewa mieszaninę na płaszczu grzejnym aż do uzyskania klarownego roztworu. Roztwór o temperaturze pokojowej wlewa się do kolbki stożkowej o poj. 50 cm³ i dodaje chlorek benzoilu. Szczelnie zakorkowaną kolbkę wstrząsa się energicznie przez około 20 minut. Stały produkt odsącza się na lejku Büchnera (pod wyciągiem!)¹ i przemywa niewielką ilością zimnej wody. Surowy ester krystalizuje się z etanolu,² suszy, waży i oznacza temperaturę topnienia (lit. tt. 110 °C).

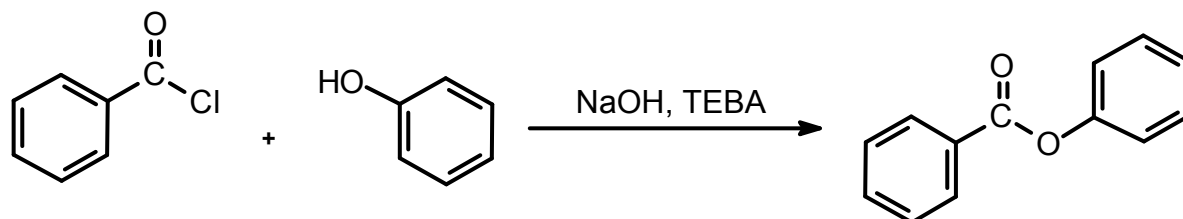
Zadania:

1. Napisz mechanizm reakcji 2-naftolu z chlorkiem benzoilu
2. Dlaczego 2-naftol łatwo tworzy sól sodową z wodnym roztworem NaOH, a etanol nie reaguje w tych warunkach?

¹ Przesącz o odczynie alkalicznym miesza się w zamkniętym naczyniu do zaniku zapachu resztek chlorku benzoilu, a następnie zakwasza rozc. kwasem chlorowodorowym wobec papierka uniwersalnego. Wydzielony osad, po wysuszeniu, umieszcza się wraz sączkiem w pojemniku **P** (stałe, palne), a przesącz w pojemniku **W-K**.

² Przesącz po krystalizacji umieszcza się w pojemniku **O**.

4.3.2. Benzoesan fenylu



WYCIĄG Z KART CHARAKTERYSTYKI SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNEJ (*BENZOESAN FENYLU*)

Fenol

CAS: 108-95-2



NIEBEZPIECZEŃSTWO!

H301 + H311 + H331 Toksyczny w przypadku połknięcia, w kontakcie ze skórą lub w przypadku wdychania.

H314 Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

H341 Podejrzewa się, że powoduje wady genetyczne.

H373 Może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub wielokrotne narażenie.

P280 Stosować rękawice ochronne/ odzież ochronną/ ochronę oczu/ ochronę twarzy.

P302 + P352 W PRZYPADKU KONTAKTU ZE SKÓRĄ: Umyć dużą ilością wody z mydłem.

P301 + P330 + P331 W PRZYPADKU POŁKNIĘCIA: wypłukać usta. NIE wywoływać wymiotów.

P309 W PRZYPADKU narażenia lub złego samopoczucia.

P310 Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub lekarzem.

P305 + P351 + P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

Działanie żrące na skórę (Kat. 1B)

Działanie mutagenne na komórki rozrodcze (Kat.2)

Działanie toksyczne na narządy docelowe - powtarzane narażenie (płuca, Kat. 2)

Intensywny zapach. Przenosić i przechowywać wyłącznie w zamkniętych naczyniach.

Chlorek benzoilu

CAS: 98-88-4



NIEBEZPIECZEŃSTWO!

H314 Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu

P280 Stosować rękawice ochronne/odzież ochronną/ochronę oczu/ochronę twarzy.

P305 + P351 + P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

P310 Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub lekarzem.

Działanie żrące na skórę (Kat. 1B)

Przenikliwy, nieprzyjemny i niezwykle intensywny zapach! Przenosić i przechowywać w szczelnie zamkniętych naczyniach, pracować pod sprawnym wyciągiem. Powoli rozkłada się pod wpływem

wilgoci. Rozlany chlorek benzoilu lub jego pozostałości w naczyniach laboratoryjnych należy natychmiast zneutralizować rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodu lub rozcieńczoną (ok. 5 %) wodą amoniakalną.

Wodorotlenek sodu

CAS: 1310-73-2



NIEBEZBIECZEŃSTWO!

H314 Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu

H290 Może powodować korozję metali.

P280 Stosować rękawice ochronne/ odzież ochronną/ ochronę oczu/ ochronę twarzy.

P301 + P330 + P331 W PRZYPADKU POŁKNIECIA: wypłukać usta. NIE wywoływać wymiotów.

P309 + P310 W PRZYPADKU narażenia lub złego samopoczucia: Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub lekarzem.

P305 + P351 + P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

Działanie żrące na skórę (Kat. 1A)

Nawet krótkotrwały kontakt ze skórą może spowodować poważne oparzenia. W przypadku dostania się do oka – ryzyko oślepienia!

Związek silnie higroskopijny – szybko pochłania wilgoć i dwutlenek węgla z powietrza. Stały wodorotlenek sodu należy przenosić i przechowywać wyłącznie w szczelnie zamkniętych naczyniach. Rozsypany stały wodorotlenek sodu lub jego roztwór należy natychmiast zebrać, a po ostrożnym rozpuszczeniu w wodzie /rozcieńczeniu/ - zneutralizować. Zanieczyszczoną powierzchnię zmyć wodą, rozcieńczonym roztworem kwasu borowego lub cytrynowego i wytrzeć do sucha.

Chlorek metylenu (Dichlorometan)

CAS: 75-09-2



UWAGA!

H351 Podejrzewa się, że powoduje raka.

P281 Stosować wymagane środki ochrony indywidualnej.

Rakotwórczość (Kategoria 2)

(istnieją ograniczone przesłanki wskazujące na możliwość działania rakotwórczego).

W zamkniętych pojemnikach (w tym w rozdzielaczach podczas ekstrakcji) wytwarza się często duże nadciśnienie – niebezpieczeństwo wyrzucenia korka.

Etanol (Etylowy alkohol)

CAS: 64-17-5



NIEBEZBIECZEŃSTWO!

H225 Wysoce łatwopalna ciecz i pary.

P210 Przechowywać z dala od źródeł ciepła/iskżenia/otwartego ognia/gorących powierzchni. Palenie wzbronione.

Substancja ciekła łatwopalna (Kategoria 2)
Etanol skażony (anodyna) nie nadaje się do spożycia!

Benzoesan fenylu

CAS: 93-99-2



UWAGA!

H 315 - działa drażniąco na skórę
H 302 - działa szkodliwie po połknięciu

Działanie drażniące na skórę (Kat. 2)

Przed wykonaniem ćwiczenia należy zapoznać się z materiałem zawartym we wstępie rozdziału 3 (KRYSTALIZACJA).

Podczas odmierzania i umieszczania reagentów w kolbie stożkowej oraz podczas ekstrakcji pracować w rękawicach ochronnych pod sprawnie działającym wyciągiem!

C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a

Odczynniki:

fenol 3,5 g (0.037 m)
chlorek benzoilu 3,0 cm³ (3,6 g, 0,026 m)
chlorek benzylotrietyloamoniowy (TEBA) 0,1 g
wodorotlenek sodu 1,5 g (0.037 m)
oraz roztwór 4 %-owy (20 cm³)
chlorek metylenu 20,0 cm³
siarczan(VI) magnezu
alkohol etylowy

Sprzęt laboratoryjny:

kolba stożkowa 250 cm³
rozdzielacz
kolba okrągłodenna 100 cm³
chłodnica zwrotna
cylinder miarowy
lejek Büchnera
kolba ssawkowa
mieszadło magnetyczne

W kolbie stożkowej o poj. 100 cm³ umieszcza się 20,0 cm³ wody, fenol, wodorotlenek sodu i TEBA. Zawartość kolby miesza się mieszadłem magnetycznym do czasu, aż roztwór stanie się klarowny. Wówczas dodaje się z wkraplacza w 2 lub 3 porcjach roztwór chlorku benzoilu w chlorku metylenu. Następnie zamyka się kolbę korkiem szklanym lub gumowym i powstałą dwufazową mieszaninę miesza się energicznie mieszadłem magnetycznym (500 - 700 obrotów na minutę) przez 1 godzinę. Mieszaninę przenosi się do rozdzielacza, oddziela się warstwę organiczną i przemywa ją roztworem wodorotlenku sodu, a następnie 20,0 cm³ wody.¹ Po wysuszeniu warstwy organicznej bezwodnym siarczanem(VI) magnezu

¹ Połączone warstwy wodne miesza się w zamkniętym naczyniu do zaniku zapachu resztek chlorku benzoilu, a następnie zakwasza rozc. kwasem chlorowodorowym wobec papierka uniwersalnego. Wydzielony osad, po wysuszeniu, umieszcza się wraz sączkiem w pojemniku **P** (stałe, palne), a przesącz w pojemniku **W-K** (wodne roztwory kwasów).

i przesączeniu przez sączeł fałdowany,¹ oddestylowuje się chlorek metylenu na wyparce obrotowej.² Pozostały w kolbie kulistej surowy ester oczyszcza się przez krystalizację z alkoholu etylowego.³ Z uwagi na niewielką ilość uzyskanej substancji, jej niską temperaturę topnienia oraz bardzo dobrą rozpuszczalność w etanolu, krystalizację należy wykonać następująco. Otóż do ciepłej oleistej zawartości kolbki kulistej po jej zdjęciu z wyparki dodaje się ok. 10 cm³ etanolu i ewentualnie ogrzewa delikatnie w łaźni wodnej. Roztwór bez sączenia przez sączeł fałdowany przelewa się do zlewki o poj. 25 cm³, a kolbkę przemywa jeszcze odrobiną etanolu. Zlewkę umieszcza w łaźni lodowej i pocierając po ściankach bagietką szklaną, inicjuje się krystalizację estru. Po dokładnym ochłodzeniu odsącza się wydzielony produkt na małym lejku Büchnera i pozostawia do wyschnięcia na powietrzu. Otrzymuje się bezbarwne kryształy benzoesanu fenylu o tt. 69 °C.

Zadania:

1. Napisz wzory strukturalne następujących soli czwartorzędowych:
 - a) bromek benzylotrifenyloamoniowy
 - b) chlorek etylodimetylo-*n*-propyloamoniowy
2. Dlaczego w czasie reakcji musi być stosowane energiczne mieszanie mieszadłem magnetycznym?

¹ Po odparowaniu resztek rozpuszczalnika pod wyciągiem, zużyty siarczan magnezu można rozpuścić w dużej ilości wody, a roztwór wylać do kanalizacji.

² Oddestylowany chlorek metylenu można umieścić w butelce "chlorek metylenu do ekstrakcji" lub w pojemniku **F**.

³ Przesącz po krystalizacji umieszcza się w pojemniku **O**.

4.3.3. Kwas acetylosalicylowy (*Aspiryna*, *Polopiryna*)

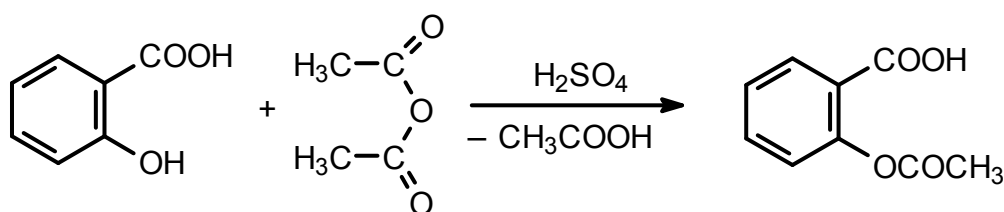


Ze względu na swe przeciwbólowe, przeciwgorączkowe i przeciwzapalne działanie, a także małą toksyczność, *Aspiryna* należy od wielu dziesięcioleci do leków najczęściej przyjmowanych i produkowanych w ogromnych ilościach. Znalazła też zastosowanie w leczeniu artretyzmu, podkreśla się także jej aktywność przeciwzakrzepową, zapobiegającą zawałom serca i udarom mózgu, które obok nowotworów stanowią trzy główne przyczyny śmiertelności.

Od niepamiętnych czasów używano wyciągów z kory wierzbowej (*salix*) do leczenia bólu i gorączki. To działanie, jak się później okazało, było ściśle związane z obecnością pochodnej kwasu salicylowego w ekstrakcie z kory. Otóż w korze wierzby występuje glikozyd o nazwie salicyna [2-(hydroksymetylo)fenylo-β-D-glukozyd], który w wyniku hydrolizy daje D-glukozę oraz saligeninę (alkohol salicylowy czyli 2-hydroksymetylofenol). Proces taki ma miejsce w organizmach żywych pod wpływem enzymu salicynazы, a powstała saligenina utlenia się do kwasu salicylowego.

Syntezy kwasu salicylowego dokonał po raz pierwszy A. Kolbe w niemieckiej fabryce Bayera w 1859 r. Kwas acetylosalicylowy został zsyntetyzowany przez F. Hoffmanna, a następnie przebadany farmakologicznie również w firmie Bayer i wprowadzony do lecznictwa przez H. Dreisera w 1899 r. Klasyczna metoda syntezy kwasu acetylosalicylowego polega na reakcji kwasu salicylowego z bezwodnikiem octowym wobec katalizatora kwasu siarkowego(VI). Należy pamiętać, że proton pochodzący od kwasu siarkowego(VI) przyłącza się do atomu tlenu jednej z grup karbonylowych bezwodnika octowego. Następnie, do powstającego w wyniku rezonansu karbokationu, przyłącza się kwas salicylowy, a reakcję kończy odłączenie cząsteczki kwasu octowego i oczywiście protonu.

Działanie przeciwbólowe, przeciwgorączkowe i przeciwzapalne kwasu acetylosalicylowego można wiązać z faktem, że blokuje on syntezę prostaglandyn przez dezaktywację enzymów koniecznych do jej przebiegu. Ostatnio stwierdzono także działanie przeciwzakrzepowe kwasu acetylosalicylowego (stosowane w profilaktyce przeciwzawałowej *Acard* i *Bestpirin*). Dość wszechstronne działanie *Aspiryny* prowadzi czasem do jej nadużywania. Nie należy zapominać, że mimo niskiej toksyczności nie jest ona obojętna dla organizmu. Jako objawy uboczne notuje się dolegliwości gastryczne, do krwawień wewnętrznych włącznie, co jest spowodowane faktem, że jako kwas niszczy ona błonę śluzową przewodu pokarmowego. Istnieją też przypadki odczynów alergicznych na kwas acetylosalicylowy i inne pochodne kwasu salicylowego.



WYCIĄG Z KART CHARAKTERYSTYKI SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNEJ (KWAS ACETYLOSALICYLOWY)

Kwas salicylowy

CAS: 69-72-7



NIEBEZPIECZEŃSTWO!

H302 Działa szkodliwie po połknięciu.

H318 Powoduje poważne uszkodzenie oczu.

P280 Stosować rękawice ochronne/ochronę oczu/ochronę twarzy.

P305 + P351 + P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać

P313 Zasięgnąć porady/ zgłosić się pod opiekę lekarza

Bezwodnik octowy

CAS: 108-24-7



NIEBEZPIECZEŃSTWO!

H226: Łatwopalna ciecz i pary.

H302: Działa szkodliwie po połknięciu.

H314: Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

H332: Działa szkodliwie w następstwie wdychania.

H335: Może powodować podrażnienie dróg oddechowych

P280: Stosować rękawice ochronne/ odzież ochronną/ ochronę oczu/ ochronę twarzy.

P301 + P330 + P331: W PRZYPADKU POŁKNIECIA: wypłukać usta. NIE wywoływać wymiotów.

P305 + P351 + P338: W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

Działanie żrące na skórę (Kat. 1B)

Związek charakteryzuje się intensywnym zapachem i jest wrażliwy na wilgoć. Przenosić wyłącznie w szczelnie zamkniętych pojemnikach, pracować pod sprawnym wyciągiem. Reaguje gwałtownie z wodą!

Kwas siarkowy(VI) stęż.

CAS: 7664-93-9



NIEBEZPIECZEŃSTWO!

H 314 Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

H 290 Może powodować korozję metali.

P 273 Unikać uwolnienia do środowiska.

P 280 Stosować rękawice ochronne/ odzież ochronną/ ochronę oczu/ ochronę twarzy.

P 301+ P 330+ P 331 W PRZYPADKU POŁKNIECIA: Wypłukać usta. NIE wywoływać wymiotów.

P 309 W PRZYPADKU narażenia lub złego samopoczucia:

P 310 Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub z lekarzem.
P 305 + P 351 + P 338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

Działania żrące na skórę (Kat. 1A)

Działanie toksyczne (Kat. 2)
Przewlekła toksyczność dla środowiska wodnego (Kat. 2)
Działanie korodujące metali.
Ryzyko poważnego uszkodzenia oczu.

Pracować wyłącznie w rękawicach ochronnych.

Rozcieńczanie wodą stężonego lub dymiącego kwasu siarkowego jest procesem silnie egzotermicznym, któremu może towarzyszyć wrzenie i rozpryskiwanie się cieczy. **Zawsze należy kwas wlewać do wody** - małymi porcjami, przy ciągłym mieszaniu i zewnętrznym chłodzeniu. Rozlany kwas należy niezwłocznie zneutralizować np. wodorowęglanem sodu, a następnie powierzchnię zmyć wodą i wytrzeć do sucha.

Etanol (Etylowy alkohol)

CAS: 64-17-5



NIEBEZBIECZEŃSTWO!

H225 Wysoce łatwopalna ciecz i pary.

P210 Przechowywać z dala od źródeł ciepła/iskżenia/otwartego ognia/gorących powierzchni. Palenie wzbronione.

Substancja ciekła łatwopalna (Kategoria 2)
Etanol skażony (anodyna) nie nadaje się do spożycia!

Kwas acetylosalicylowy

CAS: 50-78-2



NIEBEZBIECZEŃSTWO!

H301 Działa toksycznie po połknięciu.
H315 Działa drażniąco na skórę.
H319 Działa drażniąco na oczy.
H335 Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.

P261 Unikać wdychania pyłu/ dymu/ gazu/ mgły/ par/ rozpylonej cieczy.

P301 + P310 W PRZYPADKU POŁKNIECIA: Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub z lekarzem.

P305 + P351 + P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

Drażniące na skórę (Kat. 2)
Działanie drażniące na oczy (Kat. 2)

Przed wykonaniem ćwiczenia należy zapoznać się z materiałem zawartym we wstępie rozdziału 3 (KRYSTALIZACJA).

Podczas odmierzania i umieszczania reagentów w kolbie stożkowej pracować w rękawicach ochronnych pod sprawnie działającym wyciągiem!

Część doświadczalna

Odczynniki:

kwasy salicylowy 2,5 g (0,018 m)
bezwodnik octowy 3,7 cm³ (4,0 g, 0,04 m)
kwasy siarkowy(VI) stężony 0,5 cm³
etanol

Sprzęt laboratoryjny:

kolba stożkowa 50 cm³
zlewka 100 cm³
mieszadło magnetyczne z miernikiem temperatury i łaźnią olejową
lejek Büchnera
kolba ssawkowa
kolba okrągłodenna 50 cm³
chłodnica zwrotna wodna
lejek szklany

Do małej kolby stożkowej wprowadza się 2,5 g kwasu salicylowego, 3,7 cm³ bezwodnika octowego i 0,5 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI). Kolbę zamyka się korkiem szklanym, a jej zawartość ogrzewa się w łaźni olejowej o temperaturze 60 °C, umieszczonej na mieszadle magnetycznym. Czas mieszania i ogrzewania w podanej temperaturze nie powinien przekraczać 10 – 12 minut. Następnie zawartość kolby pozostawia się do ostygnięcia, a po ochłodzeniu dodaje się 40 cm³ wody, dobrze miesza i odsacza wydzielony kwas acetylosalicylowy na lejku Büchnera.¹ Surowy produkt krystalizuje się z rozcieńczonego etanolu (1 objętość etanolu na 4 objętości wody).² Po starannym osuszeniu otrzymuje się czysty produkt o tt. 135 °C.

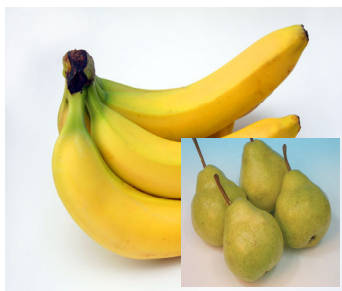
Zadania:

1. Narysuj wzór glikozydu o nazwie salicyna.
2. Obok *Aspiryny* w lecznictwie są stosowane inne pochodne kwasu salicylowego, np. salicylamid, wchodzący w skład preparatów: *Analgan*, *Isochin*, *Salcofen*. Napisz jego wzór oraz zaproponuj jedną z możliwych metod syntezy tego amidu.

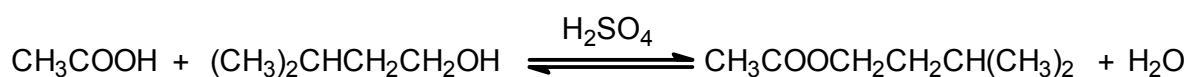
¹ Przesącz umieszcza się w pojemniku **W-K**.

² Przesącz wylewa się do zlewu pod dygestorium.

3.3.4. Octan izoamylu



Synteza octanu izoamylu jest przykładem klasycznej reakcji estryfikacji typu kwas karboksylowy plus alkohol, biegnącej według mechanizmu zaproponowanego przez Fischera. Otrzymany ester posiada przyjemny zapach dojrzałych bananów – wchodzi w skład olejku bananowego, a także jego obecność stwierdzono w gruszkach i wielu innych owocach. Jest stosowany jako rozpuszczalnik dla wielu substancji organicznych oraz w perfumerii.



WYCIĄG Z KART CHARAKTERYSTYKI SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNEJ (OCTAN IZOAMYLU)

Kwas octowy lodowaty
CAS: 64-19-7



NIEBEZBIECZEŃSTWO!

H226 Łatwopalna ciecz i pary.

H314 Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

P280 Stosować rękawice ochronne/ odzież ochronną/ ochronę oczu /ochronę twarzy.

P301+P330+P331 W PRZYPADKU POŁKNIECIA: wypłukać usta. NIE wywoływać wymiotów.

P307+P310 W przypadku narażenia: Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub z lekarzem.

P305+P351+P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

Działanie żrące na skórę. (Kat. 1A)

Związek posiada niezwykle intensywny, drażniący zapach. Pracować pod sprawnym wyciągiem.

Przenosić i przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

Rozlany kwas należy niezwłocznie zneutralizować np. wodorowęglanem sodu, a następnie powierzchnię zmyć wodą i wytrzeć do sucha.

Termin „lodowaty kwas octowy” stosowany jest w odniesieniu do bezwodnego (zawierającego poniżej 1% wody) kwasu octowego.

Alkohol izoamylowy (3-Metylobutan-1-ol)

CAS: 123-51-3



UWAGA!

H226 Łatwopalna ciecz i pary.

H315 Działa drażniąco na skórę.

H319 Działa drażniąco na oczy.

H332 Działa szkodliwie w następstwie wdychania.

P305 + P351 + P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

Działanie drażniące na skórę (Kat. 2)

Działanie drażniące na oczy (Kat.2)

Kwas siarkowy(VI) stęż.

CAS: 7664-93-9



NIEBEZBIECZEŃSTWO!

H 314 Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

H 290 Może powodować korozję metali.

P 273 Unikać uwolnienia do środowiska.

P 280 Stosować rękawice ochronne/ odzież ochronną/ ochronę oczu/ ochronę twarzy.

P 301+ P 330+ P331 W PRZYPADKU POŁKNIECIA: Wypłukać usta. NIE wywoływać wymiotów.

P 309 W PRZYPADKU narażenia lub złego samopoczucia:

P 310 Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub z lekarzem.

P 305 + P 351 + P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

Działania żrące na skórę (Kat. 1A)

Działanie toksyczne (Kat. 2)

Przewlekła toksyczność dla środowiska wodnego (Kat. 2)

Działanie korodujące metali.

Ryzyko poważnego uszkodzenia oczu.

Pracować wyłącznie w rękawicach ochronnych.

Rozcieńczanie wodą stężonego lub dymiącego kwasu siarkowego jest procesem silnie egzotermicznym, któremu może towarzyszyć wrzenie i rozpryskiwanie się cieczy. **Zawsze należy kwas wlewać do wody** - małymi porcjami, przy ciągłym mieszaniu i zewnętrznym chłodzeniu.

Rozlany kwas należy niezwłocznie zneutralizować np. wodorowęglanem sodu, a następnie powierzchnię zmyć wodą i wytrzeć do sucha.

Octan izoamylu

CAS: 123-92-2



UWAGA!

H226 Łatwopalna ciecz i pary

EUH066 Powtarzające się narażenie może powodować wysuszenie lub pękanie skóry.

P210 – Przechowywać z dala od źródeł ciepła/iskżenia/otwartego ognia/gorących powierzchni.

Palenie wzbronione

P260 Nie wdychać pyłu/dymu/gazu/mgły/par/rozpylonej cieczy.

Przed wykonaniem ćwiczenia należy zapoznać się z materiałem zawartym we wstępie rozdziału 1 (DESTYLACJA I EKSTRAKCJA).

Podczas odmierzania i umieszczania reagentów w kolbie okrągłodennej oraz podczas ekstrakcji pracować w rękawicach ochronnych pod sprawnie działającym wyciągiem!

Część doświadczalna

Odczynniki:

kwask octowy lodowaty 17 cm³ (ok. 0,3 m)
alkohol izoamylowy 16,3 cm³ (0,15 m)
kwask siarkowy(VI) 98% 0,5 cm³
wodorowęglan sodu, roztwór 5% 50 cm³
siarczan(VI) magnezu bezw.

Sprzęt laboratoryjny:

kolby okrągłodenne: 50 cm³ oraz 100 cm³
chłodnica zwrotna wodna
płaszcz grzejny
rozdzielacz
chłodnica destylacyjna
kolumna Vigreux
lejek szklany
termometr
cylinder miarowy

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się kwas octowy, alkohol izoamylowy i kwas siarkowy(VI). Zawartość kolby należy starannie wymieszać. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia przez 1 godzinę. Po ochłodzeniu przenosi się zawartość kolby do rozdzielacza, dodaje 50 cm³ wody. Po zamknięciu korkiem rozdzielacza jego zawartość należy wstrząsać trzymając mocno korek całą dłonią i otwierając co kilka chwil kranik w celu wyrównania ciśnienia. **Nóżka rozdzielacza musi być wówczas bezwzględnie skierowana ukośnie ku górze w stronę ściany dygestorium** Po oddzieleniu warstwy wodnej przemywa się warstwę organiczną dwukrotnie roztworem wodorowęglanu sodu. **Po dodaniu do rozdzielacza roztworu wodorowęglanu sodu jego zawartość należy mieszać i ostrożnie wstrząsać nie zamykając otworu korkiem**, gdyż wydziela się obficie dwutlenek węgla! Dopiero gdy przestaną tworzyć się pęcherzyki gazu, można zamknąć rozdzielacz i kontynuować wytrząsanie, pamiętając o wyrównywaniu ciśnienia wewnątrz rozdzielacza przez częste otwieranie kranika. Na zakończenie ekstrakcji warstwę organiczną przemywa się ponownie wodą.¹ Po rozdzieleniu warstw, warstwę organiczną suszy się nad bezwodnym siarczaniem(VI) magnezu. Roztwór oddziela się od środka suszącego sącząc go bezpośrednio przez sączek fałdowany do małej kolbki okrągłodennej, po czym destyluje przy użyciu krótkiej kolumny Vigreux.² Zbiera się frakcję wrzącą w temp. 136 - 141 °C. ($d = 0,876 \text{ g/cm}^3$).

Czystość otrzymanego estru można sprawdzić mierząc współczynnik załamania światła na granicy faz powietrze – analizowana ciecz. Wartość literaturowa $n_D^{20} = 1,4000$. Jest to wartość wyznaczona w temperaturze 20 °C dla światła sodowego (żółte światło, linia widmowa D , $\lambda = 589,3 \text{ nm}$). Pomiaru dokonuje się używając refraktometru Abbego, którego konstrukcja pozwala na wyznaczanie współczynnika załamania dla światła słonecznego (białego). Uzyskane wartości są więc porównywalne z tablicowymi wartościami zmierzonymi dla światła żółtego. Współczynnik załamania światła zależy także od temperatury. Zazwyczaj różni się ona w laboratorium od „wzorcowej” 20 °C o kilka stopni. Tak więc wartość zmierzona będzie się różnić także z tego powodu od wartości literaturowej. Można przyjąć, że

¹ Połączone fazy wodne umieszcza się w pojemniku **W-Z**.

² Przedgon umieszcza się w pojemniku **O**.

różnica o 0,002 – 0,003 między wartością zmierzoną w tych warunkach a wartością tablicową świadczy o dostatecznej czystości cieczy.

Zadania:

1. Wyjaśnij, w jaki sposób można przesunąć równowagę reakcji w kierunku tworzenia estru.
2. Napisz wzory następujących estrów odznaczających się charakterystycznym zapachem:
 - a) maślan metylu (zapach jabłkowy)
 - b) octan izoamylu (zapach bananowy)
 - c) propionian izobutylu (zapach rumowy)Podaj nazwy systematyczne (według reguł IUPAC) powyższych związków.

5. GRUPOWE REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE ZWIĄZKÓW KARBONYLOWYCH

Reakcje grupowe to testowe, stosunkowo szybkie i łatwe do przeprowadzenia w skali półmikro reakcje charakterystyczne dla grup funkcyjnych występujących w związkach organicznych. Ich pozytywny rezultat pozwala ustalić strukturę badanego nieznanego związku. Niniejsze ćwiczenie stanowi przykład zastosowania reakcji grupowych do badania aldehydów i ketonów. Niektóre z tych reakcji są charakterystyczne dla obydwu klas związków, inne pozwalają na ich rozróżnienie i mają charakter wybiórczy. Celem ćwiczenia jest przeprowadzenie odpowiednich testów i określenie czy dwie próbki otrzymane do analizy to związki karbonylowe, a jeśli tak, to czy są to aldehydy, czy ketony.

5.1. Reakcje charakterystyczne dla aldehydów i ketonów

5.2. Reakcje charakterystyczne dla aldehydów (odróżnienie aldehydu od ketonu)

5.3. Reakcje charakterystyczne wykonywane tylko dla ketonów

WYCIĄG Z KART CHARAKTERYSTYKI SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNEJ (GRUPOWE REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE ZWIĄZKÓW KARBONYLOWYCH)

Kwas octowy lodowaty
CAS: 64-19-7



NIEBEZPIECZEŃSTWO!

H226 Łatwopalna ciecz i pary.

H314 Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

P280 Stosować rękawice ochronne/ odzież ochronną/ ochronę oczu /ochronę twarzy.

P301+P330+P331 W PRZYPADKU POŁKNIĘCIA: wypłukać usta. NIE wywoływać wymiotów.

P307+P310 W przypadku narażenia: Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub z lekarzem.

P305+P351+P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

Działanie żrące na skórę. (Kat. 1A)

Związek posiada niezwykle intensywny, drażniący zapach. Pracować pod sprawnym wyciągiem. Przenosić i przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

Rozlany kwas należy niezwłocznie zneutralizować np. wodorowęglanem sodu, a następnie powierzchnię zmyć wodą i wytrzeć do sucha.

Termin „lodowaty kwas octowy” stosowany jest w odniesieniu do bezwodnego (zawierającego poniżej 1% wody) kwasu octowego.

Etanol (Etylowy alkohol)
CAS: 64-17-5



NIEBEZBIECZEŃSTWO!

H225 Wysoce łatwopalna ciecz i pary.

P210 Przechowywać z dala od źródeł ciepła/iskżenia/otwartego ognia/gorących powierzchni. Palenie wzbronione.

Substancja ciekła łatwopalna (Kategoria 2)
Etanol skażony (anodyna) nie nadaje się do spożycia!

Wodorotlenek sodu

CAS: 1310-73-2



NIEBEZBIECZEŃSTWO!

H314 Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu
H290 Może powodować korozję metali.

P280 Stosować rękawice ochronne/ odzież ochronną/ ochronę oczu/ ochronę twarzy.
P301 + P330 + P331 W PRZYPADKU POŁKNIECIA: wypłukać usta. NIE wywoływać wymiotów.
P309 + P310 W PRZYPADKU narażenia lub złego samopoczucia: Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub lekarzem.
P305 + P351 + P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

Działanie żrące na skórę (Kat. 1A)

Nawet krótkotrwały kontakt ze skórą może spowodować poważne oparzenia. W przypadku dostania się do oka – ryzyko oślepienia!

Związek silnie higroskopijny – szybko pochłania wilgoć i dwutlenek węgla z powietrza. Stały wodorotlenek sodu należy przenosić i przechowywać wyłącznie w szczelnie zamkniętych naczyniach. Rozsypany stały wodorotlenek sodu lub jego roztwór należy natychmiast zebrać, a po ostrożnym rozpuszczeniu w wodzie /rozcieńczeniu/ - zneutralizować. Zanieczyszczoną powierzchnię zmyć wodą, rozcieńczonym roztworem kwasu borowego lub cytrynowego i wytrzeć do sucha.

Wodorotlenek potasu

CAS: 1310-58-3



NIEBEZPIECZEŃSTWO!

H314 Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.
H302 Działa szkodliwie po połknięciu.

P280 Stosować rękawice ochronne/ odzież ochronną/ ochronę oczu/ ochronę twarzy.

P305 + P351 + P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

P310 Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub lekarzem.

Działanie żrące na skórę (Kat. 1A)

Nawet krótkotrwały kontakt ze skórą może spowodować poważne oparzenia. W przypadku dostania się do oka – ryzyko utraty wzroku!

Związek silnie higroskopijny – szybko pochłania wilgoć i dwutlenek węgla z powietrza. Stały wodorotlenek sodu należy przenosić i przechowywać wyłącznie w szczelnie zamkniętych naczyniach.

Rozsypany stały wodorotlenek sodu lub jego roztwór należy natychmiast zebrać, a po ostrożnym rozpuszczeniu w wodzie /rozcieńczeniu/ - zneutralizować. Zanieczyszczoną powierzchnię zmyć wodą, rozcieńczonym roztworem kwasu borowego lub cytrynowego i wytrzeć do sucha.

Kwas chlorowodorowy (solny) stężony

CAS: 7647-01-0



NIEBEZPIECZEŃSTWO!

H314 Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

H335 Może powodować podrażnienia dróg oddechowych.

P261 Unikać wdychania pyłu/dymu/gazu/mgły/par/rozpylonej cieczy.

P280 Stosować rękawice ochronne/odzież ochronną/ochronę oczu/ochronę twarzy.

P305 + P351 + P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

P310 Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub lekarzem

Działanie żrące na skórę (Kat.1B)

Pary niezwykle drażniące i duszące. Powodują korozję metali.

Praca wyłącznie pod bardzo sprawnym wyciągiem w rękawicach ochronnych.

Przenosić i przechowywać wyłącznie w zamkniętych naczyniach.

Rozlany kwas należy niezwłocznie zneutralizować np. wodorowęglanem sodu, a następnie powierzchnię zmyć wodą i wytrzeć do sucha.

Chlorowodorek hydroksyloaminy

CAS: 5470-11-1



NIEBEZPIECZEŃSTWO!

H290 Może powodować korozję metali.

H301 Działa toksycznie po połknięciu.

H312 Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą.

H315 Działa drażniąco na skórę.

H317 Może powodować reakcję alergiczną skóry.

H319 Działa drażniąco na oczy.

H351 Podejrzewa się, że powoduje raka.

H373 Może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub wielokrotne narażenie.

H400 Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.

P273 Unikać uwolnienia do środowiska.

P280 Stosować rękawice ochronne/odzież ochronną/.

P301 + P310 W PRZYPADKU POŁKNIECIA: Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub z lekarzem.

P305 + P351 + P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

Toksyczność ostrą dla środowiska wodnego (Kat. 1)

Działanie uczulające na skórę (Kat. 1)

Substancje powodujące korozję metali (Kat. 1)

Drażniące na skórę (Kat. 2)

Działanie drażniące na oczy (Kat. 2)

Rakotwórczość (Kat. 2)

Działanie toksyczne na narządy docelowe - powtarzane narażenie (Kat. 2)

1,3-Dinitrobenzen (*m*-dinitrobenzen)

CAS: 99-65-0



NIEBEZPIECZEŃSTWO!

H373 Może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub wielokrotne narażenie.

H330 Wdychanie grozi śmiercią.

H300 Połknięcie grozi śmiercią.

H310 Grozi śmiercią w kontakcie ze skórą.

H410 Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

P273 Unikać uwolnienia do środowiska.

P501 Zawartość/ pojemnik usuwać do autoryzowanego zakładu utylizacji odpadów.

Ostra toksyczność (Kat 1)

Toksyczność ostra dla środowiska wodnego (Kat 1)

Przewlekła toksyczność dla środowiska wodnego (Kat 1)

Działanie toksyczne na narządy docelowe - powtarzane narażenie (Kat 2)

Amoniak, 25 % r-r: wodny

CAS: 1336-21-6



NIEBEZPIECZEŃSTWO!

H314 Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

H335 Może powodować podrażnienia dróg oddechowych.

H400 Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne

P280 Stosować rękawice ochronne/ odzież ochronną/ ochronę oczu/ ochronę twarzy.

P273 Unikać uwolnienia do środowiska.

P301 + P330 + P331 W PRZYPADKU POŁKNIECIA: wypłukać usta. NIE wywoływać wymiotów.

P305 + P351 + P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

P309 W PRZYPADKU narażenia się lub złego samopoczucia:

P310 Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub lekarzem.

Toksyczność ostra dla środowiska wodnego (Kat. 1)

Działanie żrące na skórę (Kat. 1B)

W kontakcie z mocnymi zasadami wydziela gazowy amoniak.

W reakcji z jodem tworzy wybuchowy trijodek azotu.

Ostry, duszący zapach. Pracować pod sprawnym wyciągiem. Przenosić i przechowywać w zamkniętym pojemniku. Rozlaną wodę amoniakalną lub zanieczyszczone nią naczynia należy niezwłocznie neutralizować rozcieńczonym roztworem kwasu np. cytrynowego.

2,4-Dinitrofenylohydrazyna

CAS: 119-26-6



NIEBEZPIECZEŃSTWO!

H228 Substancja stała łatwopalna.

H302 Działa szkodliwie po połknięciu.

H319 Działa drażniąco na oczy.

P210 Przechowywać z dala od źródeł ciepła/iskrzenia/otwartego ognia/gorących powierzchni. Palenie wzbronione.

P305 + P351 + P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

Substancje stałe łatwopalne (Kat. 1)

Działanie drażniące na oczy (Kat. 2)

Azotan(V) srebra

CAS: 7761-88-8



NIEBEZPIECZEŃSTWO!

H272 Może intensyfikować pożar; utleniacz.

H314 Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

H410 Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

P220 Trzymać/przechowywać z dala od odzieży/materiałów zapalnych.

P273 Unikać uwolnienia do środowiska.

P280 Stosować rękawice ochronne/odzież ochronną/ochronę oczu/ochronę twarzy.

P305 + P351 + P338 W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

P310 Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub lekarzem.

P501 Zawartość/pojemnik usuwać do autoryzowanego zakładu utylizacji odpadów.

Przewlekła toksyczność dla środowiska wodnego (Kat. 1)

Działanie żrące na skórę (Kat. 1B)

Substancje stałe utleniające (Kat. 2)

Azotan(V) srebra i jego roztwory w kontakcie ze skórą, odzieżą itp. powodują powstawanie ciemnych plam (można zmyć je **rozcieńczonym** wodnym roztworem amoniaku).

Nitroprusydek sodu (pentacyjanonitrożyłozelazian(III) disodu)

CAS: 13755-38-9



NIEBEZPIECZEŃSTWO!

H 301 Działa toksycznie po połknięciu

P301 + P310 W PRZYPADKU POŁKNIECIA: Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub lekarzem

Toksyczność ostra, doustnie (Kat. 3)

Przed wykonaniem ćwiczenia należy zapoznać się z rozdziałem dotyczącym REAKCJI ZWIĄZKÓW KARBONYLOWYCH w dowolnym podręczniku do chemii organicznej.

Podczas wykonywania prób pracować w rękawicach ochronnych pod sprawnie działającym wyciągiem!

Część doświadczalna

Odczynniki:

chlorowodorek hydroksyloaminy
etanol
oranż metylowy (1% roztwór w etanolu)
wodorotlenek sodu
kwas chlorowodorowy stężony
2,4-dinitrofenylohydrazyna (roztwór w etanolu)
roztwory Fehlinga I i II
azotan(V) srebra (1% roztwór)
amoniak stężony
wodorotlenek potasu
m-dinitrobenzen (nasycony roztwór etanolowy)
pentacyjanonitrozyłozelazian(III) sodu (nitroprusydek sodu)
(roztwór wodny)
kwas octowy

Sprzęt laboratoryjny:

probówki
źródło ciepła

5.1. Reakcje charakterystyczne dla aldehydów i ketonów.

Wykrywanie grupy karbonylowej w próbie z chlorowodorkiem hydroksyloaminy

Tworzeniu oksymu w tej reakcji towarzyszy wydzielanie chlorowodoru, co można wykryć za pomocą wskaźnika, którego barwa zależy od pH środowiska. W tym ćwiczeniu jest to oranż metylowy.

Niewielką ilość chlorowodoru hydroksyloaminy rozpuszcza się w etanolu i dodaje kilka kropli etanolowego roztworu oranżu metylowego (uzyskany roztwór powinien mieć barwę jasnopomarańczową). Następnie do tej probówki dodaje się kryształek lub kroplę badanej substancji. Zmiana barwy z pomarańczowej na różowoczerwoną wskazuje na obecność grupy karbonylowej. Jeśli nie ma żadnych objawów reakcji, należy probówkę ogrzać do wrzenia. Próba powyższa dotyczy związków o charakterze obojętnym.¹

Reakcja związków karbonylowych z 2,4-dinitrofenylohydrazyną

Tworzące się w tej reakcji 2,4-dinitrofenylohydrazony aldehydów i ketonów są słabo rozpuszczalne i wydzielają się szybko po zmieszaniu substratów.

Do 3 cm³ odczynnika - 2,4-dinitrofenylohydrazyny w etanolu - dodaje się 2-3 krople (150 - 200 mg) badanej substancji. Jeżeli po upływie 10 min wytrąci się żółty krystaliczny osad lub olej krzepnący po pewnym czasie, świadczy to o obecności grupy karbonylowej.²

¹ Zawartość probówek umieszcza się w pojemniku ○

² Zawartość probówek umieszcza się w pojemniku ○

5.2. Reakcje charakterystyczne dla aldehydów (odróżnienie aldehydu od ketonu).

Reakcja aldehydów z odczynnikiem Fehlinga

Do zmieszanych porcji (po 2,5 cm³) roztworów Fehlinga I i II (I – roztwór wodny siarczanu(VI) miedzi(II), II – roztwór wodny winianu potasowo-sodowego i wodorotlenku sodu) dodaje się 0,2 g badanego związku i ogrzewa do wrzenia. Odbarwienie mieszaniny i osadzenie się na ściankach i dnie probówki ceglasczerwonego osadu tlenku miedzi(I) mogą świadczyć o tym, że badany związek jest aldehydem.¹

Uwaga: Tylko niektóre aldehydy reagują z odczynnikiem Fehlinga w sposób jednoznaczny, dlatego też nie należy uważać wyników tej reakcji za decydujące kryterium obecności lub braku grupy –CHO w badanym związku.

Reakcja aldehydów z odczynnikiem Tollensa

W dobrze wymytej probówce umieszcza się 0,5 cm³ 1% roztworu azotanu(V) srebra, 0,5 cm³ 1% roztworu wodnego wodorotlenku sodu i dodaje się kroplami stęż. roztwór amoniaku aż do rozpuszczenia wydzielonego osadu. Do tego roztworu dodaje się parę kropli lub kryształków aldehydu i wstrząsa mieszaniną. Jeżeli aldehyd nie rozpuszcza się w wodzie, to należy dodać jego roztwór w minimalnej ilości etanolu. Po kilku minutach, zwykle jednak dopiero po ogrzaniu do temperatury 50 – 60 °C, na ściankach probówki osadza się tzw. lustro srebrne lub wypada szary, bezpostaciowy osad metalicznego srebra.²

Uwaga: Niektóre ketony (np. cyklopentanon, cykloheksanon i dibenzoil) dają także pozytywny wynik próby Tollensa.

5.3. Reakcje charakterystyczne wykonywane tylko dla ketonów.

Reakcja z *m*-dinitrobenzenem (charakterystyczna dla metylo- i metylenoketonów)

Do niewielkiej ilości alkoholowego roztworu badanej substancji dodaje się kilka kropli roztworu *m*-dinitrobenzenu i kilka kropli 15% wodnego roztworu wodorotlenku potasu. Wystąpienie intensywnego czerwono-fioletowego zabarwienia świadczy o obecności w badanej substancji ugrupowania CH₃CO- lub –CH₂CO- (podobne zachowanie wykazują również niektóre aldehydy).³

Reakcja Legala (charakterystyczna dla metylo- i metylenoketonów)

Alkoholowy roztwór badanego związku (1 – 2 krople) miesza się z dwiema kroplami 5% wodnego roztworu nitroprusydku sodu (świeżo sporządzonego), a następnie po upływie kilku minut alkalizuje się, dodając dwie krople 30% roztworu wodorotlenku sodu. Powstaje brunatnoczerwone zabarwienie, zmieniające się na niebieskie lub czerwone po ostrożnym zakwaszeniu mieszaniny kwasem octowym.⁴

Zadania:

¹ Zawartość probówek umieszcza się w pojemniku **W-Z**

² Zawartość probówek umieszcza się w pojemniku **W-Z**. Probówkę pokrytą lustrem srebrnym należy umyć wodą. Srebro można rozpuścić dodając ostrożnie do pustej probówki kilka kropli stężonego kwasu azotowego(V) (należy wylać do pojemnika **W-K**), lub (lepiej) zachować na pamiątkę.

³ Zawartość probówki umieszcza się w pojemniku **O**

⁴ Zawartość probówki umieszcza się w pojemniku **O**

1. Narysuj wzór strukturalny Lewisa cząsteczki chlorowodoru hydroksyloaminy.
2. Narysuj wzór strukturalny oranżu metylowego – wskaźnika stosowanego w próbie z chlorowodorkiem hydroksyloaminy.
3. Po wykonaniu ćwiczenia zapytaj prowadzącego, jakie związki dostałeś do analizy i napisz ich reakcje z:
 - a) chlorowodorkiem hydroksyloaminy
 - b) 2,4-dinitrofenylohydrazyną

Sprawozdanie z ĆWICZENIA 5 powinno zawierać:

1. Tabelę z wynikami obserwacji (np. zmiana barwy, powstawanie osadu itp.):

Odczynnik	Próbka I	Próbka II
Chlorowodorek hydroksyloaminy		
2,4-Dinitrofenylohydrazyna		
Odczynnik Fehlinga		
Odczynnik Tollensa		
<i>m</i> -Dinitrobenzen		
Pentacyjanonitrozyłżelazian(III) sodu (nitroprusydek sodu)		

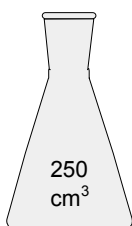
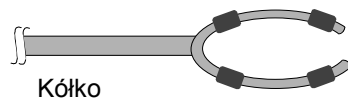
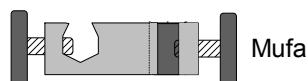
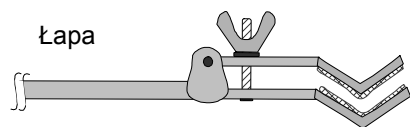
2. Wnioski końcowe dotyczące badanych substancji:

Próbka I:

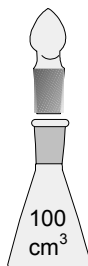
Próbka II:

4. Odpowiedzi do zadań umieszczonych na końcu ćwiczenia.

6. PODSTAWOWE SZKŁO I AKCESORIA LABORATORYJNE



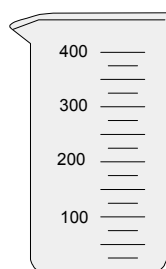
Kolba Erlenmeyera
bez szlifu



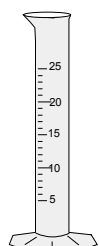
Kolba Erlenmeyera
ze szlifem i korkiem



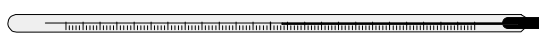
Kolba okrągłodenna
ze szlifem



Zlewka



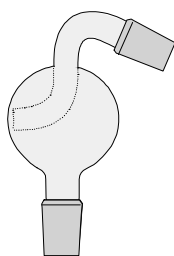
Cylinder
miarowy



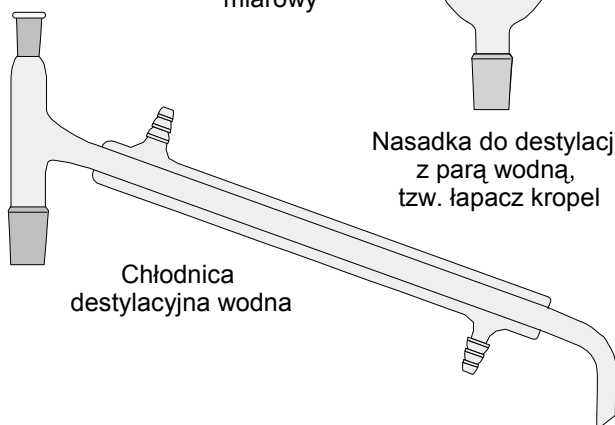
Termometr bez szlifu



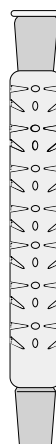
Termometr ze szlifem



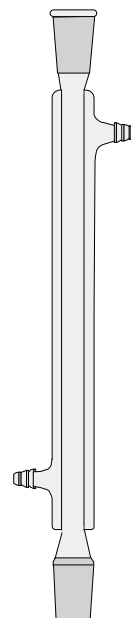
Nasadka do destylacji
z parą wodną,
tzw. łapacz kropel



Chłodnica
destylacyjna wodna



kolumna
destylacyjna
Vigreux
(deflegmator)



Chłodnica zwrotna wodna
(tu: z dwoma szlifami NS 29)



Moździerz z pistlem



Parownica



Szalka Petriego
(dwie części)



Szkło zegarkowe



Pipeta wielomianowa



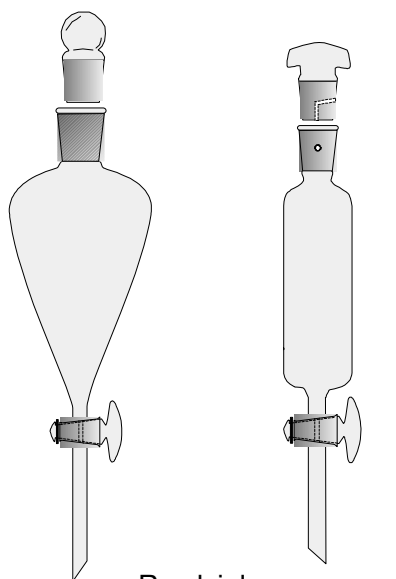
Szpatułka metalowa



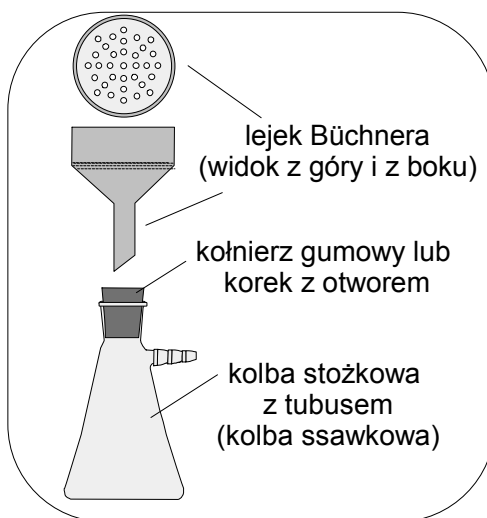
Pipeta Pasteura z kapturkiem



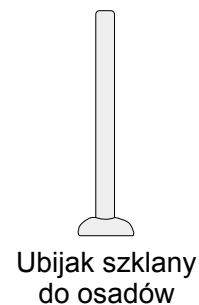
Pręcik szklany (bagietka)



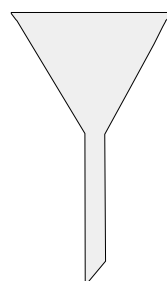
Rozdzielacz
gruszkowaty lub cylindryczny



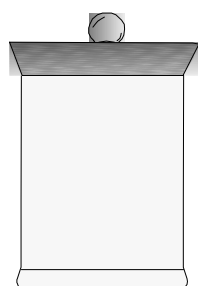
ZESTAW DO SĄCZENIA



Ubijak szklany
do osadów



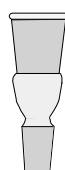
Lejek szklany (zwykły)



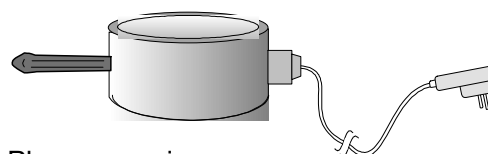
Komora
chromatograficzna



Butelka szklana ze
szlifem



Reduktor szlifów













Płaszcz grzejny
i sznur z uziemieniem

7. POPRZEDNI SYSTEM KLASYFIKACJI I OZNAKOWANIA SUBSTANCJI CHEMICZNYCH (ZMIENIONY ROZPORZĄDZENIEM CLP)

Pierwiastki, związki chemiczne i ich mieszaniny zostały podzielone na trzy grupy w zależności od charakteru powodowanych zagrożeń. Do pierwszej należą połączenia, które ze względu na właściwości fizykochemiczne mogą być przyczyną wybuchu lub pożaru, grupa druga to substancje o szkodliwym oddziaływaniu na zdrowie człowieka, a ostatnia to połączenia niebezpieczne dla środowiska. Każda substancja niebezpieczna jest scharakteryzowana przez podanie symbolu grupy zagrożeń (**E**, **O**, **F+**, **F**, **T+**, **T**, **C**, **Xn**, **Xi** lub **N**) oraz odpowiadającego jej znaku graficznego — piktogramu (patrz Tabela). Kolejny system to zbiór znormalizowanych **zwrotów R** oraz **zwrotów S**. Zwroty R określają dokładniej ryzyko związane z pracą z daną substancją. Na przykład informują nie tylko o toksyczności związku, lecz precyzują, jaką drogą może dojść do zatrucia organizmu (np. przez skórę, po połknięciu czy przez drogi oddechowe). Zwroty S podają niezbędne środki bezpieczeństwa, jakie należy zastosować podczas pracy, warunki przechowywania substancji itp.

Poniższa tabela przedstawia obowiązujące poprzednio piktogramy i symbole identyfikujące zagrożenia stwarzane przez substancje niebezpieczne. (Uwaga: W przypadku korzystania z wydruku lub kserokopii czarno-białej należy pamiętać, że w oryginale piktogramy przedstawiają czarny rysunek na pomarańczowym tle.)

Znak	Symbol	Opis zagrożeń
	T+ bardzo toksyczna	stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia po wprowadzeniu do organizmu niewielkich ilości (np. po spożyciu $DL_{50} < 25$ mg/kg masy ciała)
	T toksyczna	stanowi zagrożenie dla zdrowia po wprowadzeniu do organizmu (np. po spożyciu DL_{50} 25–200 mg/kg masy ciała) lub powoduje nieodwracalne zmiany przy długotrwałej ekspozycji
	Xn szkodliwa	stanowi zagrożenie dla zdrowia po wprowadzeniu do organizmu większej ilości (np. po spożyciu DL_{50} 200–2000 mg/kg masy ciała) lub może powodować nieodwracalne zmiany przy długotrwałej ekspozycji
	Xi drażniąca	powoduje podrażnienie oczu, skóry lub dróg oddechowych; może wywołać reakcję alergiczną
	F+ skrajnie łatwopalna	substancja o temperaturze wrzenia < 35 °C i temperaturze samozapłonu < 0 °C lub zapalająca się w kontakcie z powietrzem
	F wysoce łatwopalna	substancja, która nie jest skrajnie łatwopalna, lecz ma temperaturę zapłonu poniżej 21 °C lub może ulec zapłonowi w kontakcie z wodą lub wilgocą z powietrza

	O utleniająca	może powodować lub podtrzymywać pożar w kontakcie z materiałami łatwopalnymi
	C żrąca	substancja może spowodować trwałe uszkodzenie tkanek żywych organizmów oraz sprzętu laboratoryjnego w wyniku krótkotrwałego kontaktu
	N niebezpieczna dla środowiska	substancja, która stanowi bezpośrednie lub pośrednie, długotrwałe zagrożenie dla życia organizmów we wszystkich częściach środowiska biosfery
	E wybuchowa	substancja może wybuchać pod wpływem temperatury, tarcia, uderzenia itp.

DL₅₀ — łac. *dosis letalis 50%* — dawka powodująca zgon 50% osobników badanej populacji (ang. LD₅₀ — *lethal dose*).

8. KARTY ANALIZY RYZYKA WYKONYWANIA EKSPERYMENTU

Przed rozpoczęciem wykonywania ćwiczenia należy zapoznać się z „Kartą analizy ryzyka wykonywania eksperymentu”, przeanalizować podane zagrożenia i zalecane środki bezpieczeństwa, a wszelkie wątpliwości omówić z prowadzącym ćwiczenie. Jeżeli wymaga tego regulamin kursu, arkusz należy wydrukować i podpisać, zobowiązując się jednocześnie do przestrzegania wszystkich podanych zaleceń, a następnie oddać go asystentowi prowadzącemu zajęcia.

ANALIZA RYZYKA WYKONYWANIA EKSPERYMENTU

Nazwa ćwiczenia: **DESTYLACJA I EKSTRAKCJA**

A) NIEBEZPIECZNE SUBSTANCJE CHEMICZNE	
Identyfikacja zagrożeń	Praca z toksycznym i bardzo lotnym rozpuszczalnikiem (chlorek metylenu) – ryzyko zatrucia parami. Praca ze żrącymi substancjami (kwas chlorowodorowy, wodorotlenek sodu) – ryzyko poparzenia skóry, oczu i dróg oddechowych. Praca z nieznanymi substancjami (składniki olejku goździkowego) – mogą być toksyczne lub drażniące.
Środki bezpieczeństwa	Pracować pod włączonym wyciągiem. Nie pozostawiać chlorku metylenu i roztworów w tym rozpuszczalniku w otwartych naczyniach. Pracować w rękawicach ochronnych. Zachować szczególną ostrożność podczas odmierzania stężonego roztworu kwasu chlorowodorowego oraz odważania wodorotlenku sodu (czystość wagi) i sporządzania jego roztworu (proces egzotermiczny).
B) PRZEPROWADZANE PRZEMIANY CHEMICZNE I FIZYCZNE	
Identyfikacja zagrożeń	Ogrzewanie wody w kociołku do wrzenia za pomocą palnika gazowego oraz ewentualnie ogrzewanie kolby destylacyjnej za pomocą czaszy (płaszcz) grzejnego, a także łączenie i odłączanie kociołka od zestawu destylacyjnego – ryzyko poparzenia. Ekstrakcja destylatu lotnym i toksycznym rozpuszczalnikiem. Jeżeli destylat nie jest dostatecznie ochłodzony (co najmniej do temperatury pokojowej), to może nastąpić gwałtowny wzrost ciśnienia w rozdzielaczu i wyrzucenie cieczy – ryzyko zanieczyszczenia oczu i skóry twarzy.
Środki bezpieczeństwa	Nie dotykać dłonią gorącego kociołka i wnętrza czaszy grzejnej. Stosować rękawice termoizolacyjne, gdy jest konieczność wykonania połączenia kociołka z zestawem destylacyjnym i jego odłączenia. Jeżeli temperatura destylatu jest zbyt wysoka, należy umieścić go na pewien czas w misce z zimną wodą. Podczas wykonywania ekstrakcji oraz sporządzania roztworów kwasu i zasady stosować rękawice ochronne. Przed rozpoczęciem ekstrakcji sprawdzić szczelność rozdzielacza (kranika i korka) przy użyciu czystej wody.
C) OBSŁUGA APARATURY I URZĄDZEŃ	
Identyfikacja zagrożeń	Kociołek ogrzewany palnikiem gazowym – ryzyko wybuchu gazu i zapłonu materiałów łatwopalnych. Urządzenia elektryczne narażone na kontakt z wodą (czasza grzewcza pod chłodnicami wodnymi) – ryzyko porażenia prądem. Niebezpieczeństwo skażenia przy nakładaniu węży na króćce chłodnic i innych operacji z aparaturą szklaną. Praca z wyparką rotacyjną – możliwość zanieczyszczenia lotnym i toksycznym rozpuszczalnikiem środowiska naturalnego. Praca z bardzo cienkimi i kruchymi kapilarami szklanymi – ryzyko skażenia dłoni oraz prysnięcia szkła ze złamanej kapilary. Obserwacja płytki chromatograficznej pod lampą UV – ryzyko naświetlenia oczu promieniowaniem ultrafioletowym.
Środki bezpieczeństwa	Przestrzegać instrukcji obsługi czasz grzewczych, palnika gazowego oraz zasad postępowania z aparaturą szklaną. Sprawdzić, czy palnik gazowy pali się równym, stabilnym płomieniem bez tendencji do przerzucania i czy w pobliżu nie stoją naczynia z cieczami łatwopalnymi. Nakładać węże na króćce ściśle według instrukcji. Sprawdzić szczelność podłączenia wody do chłodnicy PRZED podstawieniem płaszcza pod kolbę destylacyjną. Strumień wody płynący przez chłodnicę nie może być zbyt mocny – ostrożnie otwierać zawór wody. Sprawdzić ilość wody w kociołku – nie może być ani zbyt mała, ani zbyt duża. Zapewnić stabilne mocowanie wszystkich elementów używanej aparatury. Oddestylowywać lotny chlorek metylenu na wyparce rotacyjnej BEZ WŁĄCZONEJ pompy membranowej (lub wodnej) pilnując, aby ZAWÓR WYPARKI BYŁ OTWORZONY. Nanosić plamki roztworów na płytkę chromatograficzną dotykając bardzo delikatnie do jej powierzchni. Zużyte kapilary umieścić niezwłocznie w przeznaczonym do tego pojemniku. Obserwację płytki chromatograficznej pod lampą UV wykonywać w okularach ochronnych przy spuszczonej szybce ochronnej lampy i jednocześnie pilnując, aby czas obserwacji był możliwie krótki.

Wskaż propozycje innych, niewymienionych wcześniej dodatkowych działań zwiększających poziom bezpieczeństwa:

.....

.....
 (data i podpis prowadzącego)

.....
 (data i podpis studenta)

ANALIZA RYZYKA WYKONYWANIA EKSPERYMENTU

Nazwa ćwiczenia: **CHROMATOGRAFIA**

A) NIEBEZPIECZNE SUBSTANCJE CHEMICZNE	
Identyfikacja zagrożeń	Praca z łatwopalnymi rozpuszczalnikami organicznymi – zagrożenie zapłonu i pożaru. Praca z toksycznymi rozpuszczalnikami – ryzyko zatrucia parami drogą oddechową i podrażnienia oczu przy dużym stężeniu. Wyczuwalny zapach toluenu wywołuje dyskomfort, a po dłuższym czasie może powodować bóle głowy. Kontakt ze skórą może prowadzić do podrażnień i/lub zatrucia, zależnie od czasu ekspozycji. Kontakt z niektórymi barwnikami zawartymi w analizowanych roztworach (np. z Sudanem I) może mieć działanie alergizujące.
Środki bezpieczeństwa	Pracować pod włączonym wyciągiem. Dopilnować, aby w pobliżu miejsca pracy nie znajdowały się źródła otwartego ognia. Na stanowisku pracy musi być przygotowana płytka ceramiczna, którą można przykryć naczynie w przypadku zapłonu rozpuszczalnika. Nie pozostawiać żadnych rozpuszczalników w otwartych naczyniach. Podczas przenoszenia rozpuszczalników, pipety należy trzymać pionowo, otwartym końcem ku dołowi – ogranicza to ryzyko niekontrolowanego wycieku. Zaleca się stosowanie rękawic ochronnych.
B) PRZEPROWADZANE PRZEMIANY CHEMICZNE I FIZYCZNE	
Identyfikacja zagrożeń	Ucieranie liści rośliny w moździerzu z mieszaniną cieczy palnych i toksycznych przy jednoczesnym mocnym dociskaniu porcelanowych części – ryzyko rozbicia moździerza oraz narażenie na kontakt z cieczą toksyczną i jej parami. Praca z bardzo cienkimi i kruchymi kapilarami szklanymi – ryzyko skaleczenia dłoni oraz prysnięcia szkła ze złamanej kapilary.
Środki bezpieczeństwa	Ustawić moździerz pod wyciągiem i wykonywać ucieranie trzymając sprzęt mocną jedną ręką. Pracować w rękawicach ochronnych. Nanosić plamki roztworów na płytkę chromatograficzną dotykając bardzo delikatnie do jej powierzchni.
C) OBSŁUGA APARATURY I URZĄDZEŃ	
Identyfikacja zagrożeń	Praca z cienkimi i kruchymi szklanymi kapilarami – ryzyko skaleczenia.
Środki bezpieczeństwa	Zużyte kapilary należy umieszczać w odpowiednich pojemnikach natychmiast po użyciu.

Wskaż propozycje innych, niewymienionych wcześniej dodatkowych działań zwiększających poziom bezpieczeństwa:

.....

.....
 (data i podpis prowadzącego)

.....
 (data i podpis studenta)

ANALIZA RYZYKA WYKONYWANIA EKSPERYMENTU

Nazwa ćwiczenia: **KRYSTALIZACJA**

A) NIEBEZPIECZNE SUBSTANCJE CHEMICZNE	
Identyfikacja zagrożeń	Praca z łatwopalnymi rozpuszczalnikami organicznymi – zagrożenie zapłonu i pożaru. Praca z toksycznymi rozpuszczalnikami – ryzyko zatrucia parami. Praca z nieznanymi substancjami – mogą być toksyczne lub drażniące.
Środki bezpieczeństwa	Pracować pod włączonym wyciągiem. Dopilnować, aby w pobliżu miejsca pracy nie znajdowały się źródła otwartego ognia. Nie pozostawiać żadnych rozpuszczalników w otwartych naczyniach. Na stanowisku pracy musi być przygotowana płytka ceramiczna, którą można przykryć naczynie w przypadku zapłonu rozpuszczalnika. Pracować w rękawicach ochronnych. Unikać pylenia przy przenoszeniu preparatu.
B) PRZEPROWADZANE PRZEMIANY CHEMICZNE I FIZYCZNE	
Identyfikacja zagrożeń	Ogrzewanie cieczy do wrzenia przy pomocy czasz (płaszcz) grzejnych i przelewanie gorących roztworów – ryzyko poparzenia.
Środki bezpieczeństwa	Nie dotykać dłonią wnętrza czasz grzejnych. Stosować rękawice termoizolacyjne, gdy jest konieczność chwycenia gorącej kolby. Posługiwać się płaszczami zaopatrzonymi w uchwyt.
C) OBSŁUGA APARATURY I URZĄDZEŃ	
Identyfikacja zagrożeń	Urządzenia elektryczne narażone na kontakt z wodą i palnymi rozpuszczalnikami (czasze grzewcze pod chłodnicami wodnymi) – ryzyko porażenia prądem lub zapłonu. Niebezpieczeństwo skażenia przy nakładaniu węży na króćce chłodnic i innych operacji z aparaturą szklaną.
Środki bezpieczeństwa	Przestrzegać instrukcji obsługi czasz grzewczych, kriometru oraz zasad postępowania z aparaturą szklaną. Nakładać węże na króćce ściśle według instrukcji. Sprawdzić szczelność podłączenia wody do chłodnicy PRZED podstawieniem płaszcza pod kolbę. Strumień wody płynący przez chłodnicę nie może być zbyt mocny – ostrożnie otwierać zawór wody. Nie dopuścić do spływania kropli z chłodnicy do wnętrza płaszcza. Zapewnić stabilne mocowanie wszystkich elementów używanej aparatury; odstawiać kolby okrągłodenne na specjalne podstawy (kółka gumowe).

Wskaż propozycje innych, niewymienionych wcześniej dodatkowych działań zwiększających poziom bezpieczeństwa:

.....

.....
 (data i podpis prowadzącego)

.....
 (data i podpis studenta)

ANALIZA RYZYKA WYKONYWANIA EKSPERYMENTU

Nazwa ćwiczenia: **CHLOREK *tert*-BUTYLU**

A) NIEBEZPIECZNE SUBSTANCJE CHEMICZNE	
Identyfikacja zagrożeń	Praca z łatwopalnymi, lotnymi cieczami (chlorek <i>tert</i> -butylu, alkohol <i>tert</i> -butylowy) – zagrożenie zapłonem i pożarem. Praca ze żrącymi substancjami (kwas chlorowodorowy) – ryzyko poparzenia skóry, oczu i dróg oddechowych.
Środki bezpieczeństwa	Pracować pod włączonym wyciągiem. Dopilnować, aby w pobliżu miejsca pracy nie znajdowały się źródła otwartego ognia. Na stanowisku pracy musi być przygotowana płytka ceramiczna, którą można przykryć naczynie w przypadku zapłonu rozpuszczalnika. Nie pozostawiać żadnych cieczy w otwartych naczyniach. Korek naczyń do przechowywania chlorku <i>tert</i> -butylu dodatkowo uszczelnić parafilmem. Podczas odmierzania kwasu chlorowodorowego i przez cały czas pracy z użyciem rozdzielacza należy stosować rękawice ochronne. Przed rozpoczęciem eksperymentu sprawdzić szczelność rozdzielacza (kranika i korka) przy użyciu czystej wody.
B) PRZEPROWADZANE PRZEMIANY CHEMICZNE I FIZYCZNE	
Identyfikacja zagrożeń	Egzotermiczna reakcja alkoholu <i>tert</i> -butylowego ze stężonym kwasem chlorowodorowym zachodząca w zamkniętym rozdzielaczu powoduje wzrost ciśnienia par lotnego chlorku <i>tert</i> -butylu i może doprowadzić do wytryśnięcia mieszaniny reakcyjnej – ryzyko poparzenia skóry, oczu i dróg oddechowych. Podobne zagrożenie towarzyszy przemianowi warstwy organicznej roztworem wodorowęglanu sodu - wydziela się dwutlenek węgla.
Środki bezpieczeństwa	Należy ściśle przestrzegać procedury wykonania podanej w instrukcji do ćwiczenia i przypisach oraz w zasadach przeprowadzania ekstrakcji podanej w skrypcie, a szczególności należy pamiętać, że: <ul style="list-style-type: none"> - roztwór kwasu chlorowodorowego musi być bezpośrednio przez użyciem dokładnie schłodzony; - po połączeniu kwasu z alkoholem <i>tert</i>-butylowym, początkowo zawartość rozdzielacza należy mieszać i ostrożnie potrząsać nie zamykając otworu rozdzielacza korkiem; - po zamknięciu rozdzielacza jego zawartość trzeba wstrząsnąć mocno trzymając korek całą dłońią i niezwłocznie odpowietrzyć, otwierając kranik, przy czym nóżka rozdzielacza musi być bezwzględnie skierowana skosem ku górze w stronę ściany dygestorium; po każdym wstrząśnięciu należy powtarzać operację wyrównywania ciśnienia; - po dodaniu roztworu wodorowęglanu sodu do warstwy organicznej, zawartość rozdzielacza należy mieszać i ostrożnie potrząsać nie zamykając otworu rozdzielacza korkiem; dopiero gdy przestaną tworzyć się pęcherzyki gazu, można zamknąć rozdzielacz i prowadzić ekstrakcję, często wyrównując ciśnienie.
C) OBSŁUGA APARATURY I URZĄDZEŃ	
Identyfikacja zagrożeń	Urządzenia elektryczne narażone na kontakt z wodą i palnymi rozpuszczalnikami (czasze grzewcze pod chłodnicami wodnymi) – ryzyko porażenia prądem lub zapłonu. Niebezpieczeństwo skażenia przy nakładaniu i zdejmowaniu węży z króćców chłodnic i innych operacji z aparaturą szklaną.
Środki bezpieczeństwa	Przestrzegać ściśle instrukcji obsługi czasz grzewczych oraz zasad postępowania z aparaturą szklaną, a w szczególności: nie używać siły przy nakładaniu i zdejmowaniu węży z chłodnic, sprawdzić szczelność podłączenia wody do chłodnicy PRZED podstawieniem płaszcza pod kolbę, nie dopuścić do spływania kroplin z aparatury destylacyjnej do wnętrza płaszcza. Przed rozpoczęciem destylacji należy sprawdzić szczelność wszystkich połączeń szlifowych. Kolby okrągłodenne odstawiać na specjalne gumowe podstawki.

Wskaż propozycje innych, niewymienionych wcześniej dodatkowych działań zwiększających poziom bezpieczeństwa:

.....

.....
(data i podpis prowadzącego)

.....
(data i podpis studenta)

ANALIZA RYZYKA WYKONYWANIA EKSPERYMENTU

Nazwa ćwiczenia: **ACETANILID**

A) NIEBEZPIECZNE SUBSTANCJE CHEMICZNE	
Identyfikacja zagrożeń	Praca z łatwopalnymi cieczami (bezwodnik octowy) – zagrożenie zapłonem. Praca z substancjami żrącymi (bezwodnik octowy, kwas octowy) – ryzyko poparzenia lub podrażnienia skóry, oczu lub dróg oddechowych. Praca z substancjami toksycznymi (anilina, bezwodnik octowy) – szkodliwe wdychanie par i kontakt ze skórą. Anilina jest podejrzewana o działanie rakotwórcze w wyniku długotrwałego narażenia. Bezwodnik octowy posiada niezwykle przykry i drażniący zapach.
Środki bezpieczeństwa	Pracować pod włączonym wyciągiem. Dopilnować, aby w pobliżu miejsca pracy nie znajdowały się źródła otwartego ognia. Nie pozostawiać żadnych cieczy w otwartych naczyniach. Podczas przygotowywania mieszaniny reakcyjnej należy stosować rękawice ochronne.
B) PRZEPROWADZANE PRZEMIANY CHEMICZNE I FIZYCZNE	
Identyfikacja zagrożeń	Ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej oraz roztworu w trakcie krystalizacji do wysokich temperatur przy pomocy urządzeń elektrycznych (płaszcz grzejny) – ryzyko oparzenia gorącymi powierzchniami.
Środki bezpieczeństwa	Przed rozłączeniem aparatury po zakończeniu reakcji należy odczekać aż aparatura ostygnie. Podczas sączenia w trakcie wykonywania krystalizacji używać rękawic termoizolacyjnych. Nie dotykać dłonią gorącego wnętrza płaszcza grzejnego, posługiwać się płaszczami zaopatrzonymi w uchwyt. Nie przenosić i nie pozostawiać bez nadzoru gorących płaszczy grzejnych.
C) OBSŁUGA APARATURY I URZĄDZEŃ	
Identyfikacja zagrożeń	Urządzenia elektryczne narażone na kontakt z wodą i palnymi rozpuszczalnikami (czasze grzewcze pod chłodnicami wodnymi) – ryzyko porażenia prądem lub zapłonu. Niebezpieczeństwo skażenia przy nakładaniu i zdejmowaniu węży z króćców chłodnic i innych operacji z aparaturą szklaną.
Środki bezpieczeństwa	Przestrzegać ściśle instrukcji obsługi czasz grzewczych oraz zasad postępowania z aparaturą szklaną, a w szczególności: nie używać siły przy nakładaniu i zdejmowaniu węży z chłodnic, sprawdzić szczelność podłączenia wody do chłodnicy PRZED podstawieniem płaszcza, nie dopuścić do spływania skroplin z do wnętrza płaszcza. Przed rozpoczęciem ogrzewania należy sprawdzić szczelność wszystkich połączeń szlifowych. Kolby okrągłodenne odstawiać na specjalne gumowe podstawki.

Wskaż propozycje innych, niewymienionych wcześniej dodatkowych działań zwiększających poziom bezpieczeństwa:

.....

.....
 (data i podpis prowadzącego)

.....
 (data i podpis studenta)

ANALIZA RYZYKA WYKONYWANIA EKSPERYMENTU

Nazwa ćwiczenia: **ACETYLOGLICYNA**

A) NIEBEZPIECZNE SUBSTANCJE CHEMICZNE	
Identyfikacja zagrożeń	Praca z łatwopalnymi cieczami (bezwodnik octowy) – zagrożenie zapłonem. Praca z substancjami żrącymi (bezwodnik octowy) – ryzyko poparzenia lub podrażnienia skóry, oczu lub dróg oddechowych. Bezwodnik octowy posiada niezwykle przykry i drażniący zapach.
Środki bezpieczeństwa	Pracować pod włączonym wyciągiem. Dopilnować, aby w pobliżu miejsca pracy nie znajdowały się źródła otwartego ognia. Nie pozostawiać żadnych cieczy w otwartych naczyniach. Podczas operacji z udziałem bezwodnika octowego należy stosować rękawice ochronne.
B) PRZEPROWADZANE PRZEMIANY CHEMICZNE I FIZYCZNE	
Identyfikacja zagrożeń	Dodawanie bezwodnika octowego – cieczy toksycznej o niezwykle przykrym i duszącym zapachu – narażenie dróg oddechowych.
Środki bezpieczeństwa	Pracować pod sprawnie działającym wyciągiem. ..
C) OBSŁUGA APARATURY I URZĄDZEŃ	
Identyfikacja zagrożeń	Urządzenia elektryczne narażone na kontakt z wodą i palnymi rozpuszczalnikami (mieszadło magnetyczne) – ryzyko porażenia prądem lub zapłonu. Niebezpieczeństwo skażenia przy nakładaniu i zdejmowaniu węży z króćca kolby ssawkowej i innych operacji z aparaturą szklaną.
Środki bezpieczeństwa	Przestrzegać ściśle instrukcji obsługi mieszadeł magnetycznych oraz zasad postępowania z aparaturą szklaną, a w szczególności: nie używać siły przy nakładaniu i zdejmowaniu węży. Dopilnować, aby mieszadło magnetyczne nie zostało oblane wodą.

Wskaż propozycje innych, niewymienionych wcześniej dodatkowych działań zwiększających poziom bezpieczeństwa:

.....

.....
 (data i podpis prowadzącego)

.....
 (data i podpis studenta)

ANALIZA RYZYKA WYKONYWANIA EKSPERYMENTU

Nazwa ćwiczenia: **BENZOESAN 2-NAFTYLU**

A) NIEBEZPIECZNE SUBSTANCJE CHEMICZNE	
Identyfikacja zagrożeń	Praca z łatwopalnymi cieczami (etanol) – zagrożenie zapłonem. Praca z substancjami toksycznymi (chlorek benzoilu) i żrącymi (wodorotlenek sodu) – ryzyko poparzenia lub podrażnienia skóry, oczu lub dróg oddechowych. Chlorek benzoilu posiada niezwykle przykry i duszący zapach.
Środki bezpieczeństwa	Pracować pod włączonym wyciągiem, z chlorkiem benzoilu w pokoju do pracy z materiałami łatwopalnymi („pokój benzenowy”). Dopilnować, aby w pobliżu miejsca pracy (podczas krystalizacji) nie znajdowały się źródła otwartego ognia. Nie pozostawiać żadnych cieczy w otwartych naczyniach. Podczas odmierzania chlorku benzoilu (najlepiej za pomocą strzykawki jednorazowej), operacji z udziałem wodorotlenku sodu oraz wstrząsania kolby z zawartością mieszaniny reakcyjnej należy stosować rękawice ochronne.
B) PRZEPROWADZANE PRZEMIANY CHEMICZNE I FIZYCZNE	
Identyfikacja zagrożeń	Odmierzanie chlorku benzoilu za pomocą strzykawki – możliwość ochłapania cieczą i ułknięcia igłą w palec. Wstrząsanie mieszaniny reakcyjnej w kolbie stożkowej – ryzyko wychłapania roztworu przez nieszczelny korek. Podczas krystalizacji ogrzewanie przy użyciu płaszcza grzejnego – ryzyko oparzenia gorącymi powierzchniami.
Środki bezpieczeństwa	Zwrócić uwagę na drożność igły przed przystąpieniem do odmierzania chlorku benzoilu. Odłożyć strzykawkę na przewidziane do tego celu miejsce. Sprawdzić dopasowanie korka do kolby stożkowej przed rozpoczęciem wykonywania reakcji. Wstrząsanie wykonywać pod wyciągiem z dala od twarzy. Podczas sączenia w trakcie wykonywania krystalizacji używać rękawic termoizolacyjnych. Nie dotykać dłonią wnętrza płaszcza grzejnego, posługiwać się płaszczami zaopatrzonymi w uchwyt. Nie przenosić i nie pozostawiać bez nadzoru gorących płaszczy. Gorącą kolbę kulistą odstawić na gumowe kółko. Przed rozłączeniem aparatury po zakończeniu reakcji odczekać aż aparatura ostygnie.
C) OBSŁUGA APARATURY I URZĄDZEŃ	
Identyfikacja zagrożeń	Urządzenia elektryczne narażone na kontakt z wodą i palnymi rozpuszczalnikami (czasze grzewcze pod chłodnicami wodnymi) – ryzyko porażenia prądem lub zapłonu. Niebezpieczeństwo skaleczenia przy nakładaniu i zdejmowaniu węży z króćców chłodnic i innych operacji z aparaturą szklaną.
Środki bezpieczeństwa	Przestrzegać ściśle instrukcji obsługi czasz grzewczych oraz zasad postępowania z aparaturą szklaną, a w szczególności: nie używać siły przy nakładaniu i zdejmowaniu węży z chłodnic, sprawdzić szczelność podłączenia wody do chłodnicy PRZED podstawieniem płaszcza, mieszkadła lub łaźni olejowej pod kolbę, nie dopuścić do spływania kropli z do wnętrza płaszcza lub łaźni. Przed rozpoczęciem ogrzewania sprawdzić szczelność wszystkich połączeń szlifowych.

Wskaż propozycje innych, niewymienionych wcześniej dodatkowych działań zwiększających poziom bezpieczeństwa:

.....

.....
 (data i podpis prowadzącego)

.....
 (data i podpis studenta)

ANALIZA RYZYKA WYKONYWANIA EKSPERYMENTU

Nazwa ćwiczenia: **BENZOESAN FENYLU**

A) NIEBEZPIECZNE SUBSTANCJE CHEMICZNE	
Identyfikacja zagrożeń	Praca z łatwopalnymi cieczami (etanol) – zagrożenie zapłonem. Praca z substancjami żrącymi (wodorotlenek sodu) i toksycznymi (chlorek benzoilu, chlorek metylenu) – ryzyko poparzenia lub podrażnienia skóry, oczu lub dróg oddechowych. Chlorek benzoilu posiada niezwykle przykry i duszący zapach.
Środki bezpieczeństwa	Pracować pod włączonym wyciągiem, z chlorkiem benzoilu w pokoju do pracy z materiałami łatwopalnymi („pokój benzenowy”). Dopilnować, aby w pobliżu miejsca pracy (podczas krystalizacji) nie znajdowały się źródła otwartego ognia. Nie pozostawiać żadnych cieczy w otwartych naczyniach, także zamknąć korkiem kolbę w trakcie wykonywania reakcji. Podczas odmierzania chlorku benzoilu (najlepiej za pomocą strzykawki jednorazowej), operacji z udziałem wodorotlenku sodu oraz podczas rozdzielania mieszaniny po reakcji należy stosować rękawice ochronne.
B) PRZEPROWADZANE PRZEMIANY CHEMICZNE I FIZYCZNE	
Identyfikacja zagrożeń	Odmierzanie chlorku benzoilu za pomocą strzykawki – możliwość ochłapania cieczą i ułknięcia igłą w palec. Rozdzielanie i przemywanie mieszaniny poreakcyjnej – ryzyko wychłapania roztworu przez nieszczelny korek rozdzielacza. Podczas krystalizacji ogrzewanie przy użyciu płaszcza grzejnego – ryzyko oparzenia gorącymi powierzchniami. Mieszanie na mieszadle magnetycznym przy wysokich obrotach – ryzyko przewrócenia się kolby stożkowej.
Środki bezpieczeństwa	Zwrócić uwagę na drożność igły przed przystąpieniem do odmierzania chlorku benzoilu. Odłożyć strzykawkę na przewidziane do tego celu miejsce. Kolbę stożkową umieszczoną na mieszadle przymocować do statywu. Sprawdzić przy użyciu wody szczelność rozdzielacza przed przystąpieniem do rozdzielania mieszaniny poreakcyjnej. Rozdzielanie wykonywać pod wyciągiem, kierując wylot rozdzielacza w kierunku ściany wyciągu. Podczas sączenia w trakcie wykonywania krystalizacji używać rękawic termoizolacyjnych. Nie dotykać dłońmi wnętrza płaszcza grzejnego, posługiwać się płaszczami zaopatrzonymi w uchwyt. Nie przenosić i nie pozostawiać bez nadzoru gorących płaszczy grzejnych. Gorącą kolbę kulistą odstawić na gumowe kółko.
C) OBSŁUGA APARATURY I URZĄDZEŃ	
Identyfikacja zagrożeń	Urządzenia elektryczne narażone na kontakt z wodą i palnymi rozpuszczalnikami (mieszadło magnetyczne oraz płaszczy grzejny pod chłodnicą wodnymi) – ryzyko porażenia prądem lub zapłonu. Praca z wyparką rotacyjną – możliwość zanieczyszczenia lotnym i toksycznym rozpuszczalnikiem środowiska naturalnego. Niebezpieczeństwo skaleczenia przy nakładaniu i zdejmowaniu węży z króćców chłodnic i innych operacji z aparaturą szklaną.
Środki bezpieczeństwa	Przestrzegać ściśle instrukcji obsługi mieszadeł magnetycznych, czasz grzewczych oraz zasad postępowania z aparaturą szklaną, a w szczególności: nie używać siły przy nakładaniu i zdejmowaniu węży z chłodnic, sprawdzić szczelność podłączenia wody do chłodnicy PRZED podstawieniem płaszcza, mieszadła lub łaźni olejowej pod kolbę, nie dopuścić do spływania skroplin z do wnętrza płaszcza lub łaźni. Oddestylowywać lotny chlorek metylenu na wyparce rotacyjnej BEZ WŁĄCZONEJ pompy membranowej (lub wodnej) pilnując, aby ZAWÓR WYPARKI BYŁ OTWORZONY. Przed rozpoczęciem ogrzewania podczas krystalizacji sprawdzić szczelność wszystkich połączeń szlifowych.

Wskaż propozycje innych, niewymienionych wcześniej dodatkowych działań zwiększających poziom bezpieczeństwa:

.....

.....
(data i podpis prowadzącego)

.....
(data i podpis studenta)

ANALIZA RYZYKA WYKONYWANIA EKSPERYMENTU

Nazwa ćwiczenia: **KWAS ACETYLOSALICYLOWY (ASPIRYNA)**

A) NIEBEZPIECZNE SUBSTANCJE CHEMICZNE	
Identyfikacja zagrożeń	Praca z łatwopalnymi cieczami (bezwodnik octowy, etanol) – zagrożenie zapłonem. Praca z substancjami żrącymi (bezwodnik octowy, kwas siarkowy) – ryzyko poparzenia lub podrażnienia skóry, oczu lub dróg oddechowych. Bezwodnik octowy posiada niezwykle przykry i drażniący zapach.
Środki bezpieczeństwa	Pracować pod włączonym wyciągiem. Dopilnować, aby w pobliżu miejsca pracy nie znajdowały się źródła otwartego ognia. Nie pozostawiać żadnych cieczy w otwartych naczyniach. Podczas odmierzania kwasu siarkowego (za pomocą pipety Pasteura) oraz operacji z udziałem bezwodnika octowego należy stosować rękawice ochronne.
B) PRZEPROWADZANE PRZEMIANY CHEMICZNE I FIZYCZNE	
Identyfikacja zagrożeń	Ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej do wysokich temperatur przy pomocy urządzeń elektrycznych (mieszadła magnetycznego z łaźnią olejową, a podczas krystalizacji – przy użyciu płaszcza grzejnego) – ryzyko oparzenia gorącymi powierzchniami lub olejem.
Środki bezpieczeństwa	Przed rozłączeniem aparatury po zakończeniu reakcji należy odczekać aż aparatura ostygnie. Podczas sączenia w trakcie wykonywania krystalizacji używać rękawic termoizolacyjnych. Nie dotykać dłonią gorących łaźni olejowych i wnętrza czasz grzejnych, posługiwać się płaszczami zaopatrzonymi w uchwyt. Nie przenosić i nie pozostawiać bez nadzoru gorących płaszczy, mieszadeł magnetycznych i łaźni olejowych..
C) OBSŁUGA APARATURY I URZĄDZEŃ	
Identyfikacja zagrożeń	Urządzenia elektryczne narażone na kontakt z wodą i palnymi rozpuszczalnikami (czasze grzewcze pod chłodnicami wodnymi) – ryzyko porażenia prądem lub zapłonu. Niebezpieczeństwo skażenia przy nakładaniu i zdejmowaniu węży z króćców chłodnic i innych operacji z aparaturą szklaną.
Środki bezpieczeństwa	Przestrzegać ściśle instrukcji obsługi czasz grzewczych, mieszadeł magnetycznych oraz zasad postępowania z aparaturą szklaną, a w szczególności: nie używać siły przy nakładaniu i zdejmowaniu węży z chłodnic, sprawdzić szczelność podłączenia wody do chłodnicy PRZED podstawieniem płaszcza, mieszadła lub łaźni olejowej pod kolbę, nie dopuścić do spływania kroplin z do wnętrza płaszcza lub łaźni. Zapewnić stabilne ustawienie łaźni olejowej i przed uruchomieniem upewnić się, czy olej nie jest zanieczyszczony (np. wodą). Przed rozpoczęciem ogrzewania należy sprawdzić szczelność wszystkich połączeń szlifowych. Kolby okrągłodenne odstawiać na specjalne gumowe podstawki.

Wskaż propozycje innych, niewymienionych wcześniej dodatkowych działań zwiększających poziom bezpieczeństwa:

.....

.....
(data i podpis prowadzącego)

.....
(data i podpis studenta)

ANALIZA RYZYKA WYKONYWANIA EKSPERYMENTU

Nazwa ćwiczenia: **OCTAN IZOAMYL**

A) NIEBEZPIECZNE SUBSTANCJE CHEMICZNE	
Identyfikacja zagrożeń	Praca z substancjami ciekłymi łatwopalnymi (kwas octowy lodowaty, alkohol izoamylowy i octan izoamylu) – ryzyko zapłonu cieczy i par. Praca z substancjami żrącymi (kwas siarkowy(VI) 98%, kwas octowy lodowaty) – ryzyko poważnego uszkodzenia oczu i poparzenia skóry. Praca z substancjami działającymi szkodliwie przez drogi oddechowe. Praca z substancjami mogącymi powodować raka (chlorek metylenu). Praca z substancjami działającymi drażniąco na drogi oddechowe i skórę.
Środki bezpieczeństwa	Używać stale okularów ochronnych. Odczynniki pobierać do szczelnie zamykanych pojemników i niezwłocznie używać do reakcji. Pracować pod włączonym wyciągiem przy opuszczonej szybie. Przy dodawaniu odczynników używać rękawiczek lateksowych i unikać rozchlapywania/rozsypania substancji na powierzchnie robocze. Unikać wdychania par. Przechowywać z dala od źródeł ciepła (płaszcz grzejny)/otwartego ognia (palnik gazowy)/gorących powierzchni (rozgrzana płyta mieszadła magnetycznego).
B) PRZEPROWADZANE PRZEMIANY CHEMICZNE I FIZYCZNE	
Identyfikacja zagrożeń	Ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej do wysokich temperatur przy pomocy urządzeń elektrycznych (płaszcz grzejny) – ryzyko oparzenia gorącymi powierzchniami. Podczas przemywania mieszaniny reakcyjnej nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu wydziela się duża ilość dwutlenku węgla – ryzyko wytrąsnięcia zawartości.
Środki bezpieczeństwa	Przed rozłączeniem aparatury po reakcji należy odczekać, aż aparatura ostygnie. Nie dotykać dłonią wnętrza czasz grzejnych, posługiwać się płaszczami zaopatrzonymi w uchwyt. Gorące elementy zestawu i aparatury chwycić tylko przez rękawice termoizolacyjne (nie lateksowe!). Nie przenosić i nie pozostawiać bez nadzoru gorących płaszczy grzejnych. Podczas przemywania mieszaniny reakcyjnej nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu zamknąć rozdzielacz dopiero po ustaniu wydzielania się gazu. Podczas wytrąsania mieszanin w rozdzielaczu często wyrównywać ciśnienie.
C) OBSŁUGA APARATURY I URZĄDZEŃ	
Identyfikacja zagrożeń	Urządzenia elektryczne narażone na kontakt z wodą (podczas reakcji i podczas destylacji: czasie grzewcze pod chłodnicami) – ryzyko porażenia prądem. Niebezpieczeństwo skaleczenia przy nakładaniu i zdejmowaniu węży z króćców chłodnic i innych operacji z aparaturą szklaną.
Środki bezpieczeństwa	Przestrzegać ściśle instrukcji obsługi czasz grzewczych oraz zasad postępowania z aparaturą szklaną, a w szczególności: nie używać siły przy nakładaniu i zdejmowaniu węży z chłodnic, sprawdzić szczelność podłączenia wody do chłodnicy PRZED podstawieniem płaszcza grzejnego pod kolbę, nie dopuścić do spływania skroplin z do wnętrza płaszcza. Przed rozpoczęciem ogrzewania należy sprawdzić szczelność wszystkich połączeń szlifowych. Kolby okrągłodenne odstawiać na specjalne gumowe podstawki.

Wskaż propozycje innych, niewymienionych wcześniej dodatkowych działań zwiększających poziom bezpieczeństwa:

.....

.....
(data i podpis prowadzącego)

.....
(data i podpis studenta)

ANALIZA RYZYKA WYKONYWANIA EKSPERYMENTU

Nazwa ćwiczenia: **REAKCJE ZWIĄZKÓW KARBONYLOWYCH**

A) NIEBEZPIECZNE SUBSTANCJE CHEMICZNE	
Identyfikacja zagrożeń	Praca z łatwopalnymi rozpuszczalnikami organicznymi – zagrożenie zapłonu i pożaru. Praca z toksycznymi i żrącymi substancjami (używane odczynniki). Praca z nieznanymi substancjami (badane próbki) – mogą być toksyczne lub drażniące.
Środki bezpieczeństwa	Pracować pod włączonym wyciągiem. Dopilnować, aby w pobliżu miejsca pracy nie znajdowały się źródła otwartego ognia. Nie pozostawiać żadnych rozpuszczalników w otwartych naczyniach. Pracować w rękawicach ochronnych. Unikać pylenia przy przenoszeniu preparatu.
B) PRZEPROWADZANE PRZEMIANY CHEMICZNE I FIZYCZNE	
Identyfikacja zagrożeń	Ogrzewanie cieczy do wrzenia w probówkach przy pomocy czasz (płaszcz) grzejnych lub łaźni wodnych – ryzyko poparzenia.
Środki bezpieczeństwa	Nie dotykać dłońmi wnętrza czasz grzejnych oraz gorących łaźni wodnych. Stosować rękawice termoizolacyjne, gdy jest konieczność chwycenia gorącej kolby. Posługiwać się płaszczami zaopatrzonymi w uchwyt. Probówki trzymać za pomocą drewnianych szczypiec. W czasie ogrzewania wylot probówek kierować w stronę ściany wyciągu. W razie potrzeby dłuższego ogrzewania umieścić w probówce mały kamyczek wrzenny.
C) OBSŁUGA APARATURY I URZĄDZEŃ	
Identyfikacja zagrożeń	Urządzenia elektryczne narażone na kontakt z wodą i palnymi rozpuszczalnikami – ryzyko porażenia prądem lub zapłonu. Niebezpieczeństwo skaleczenia przy nieostrożnym manipulowaniu probówkami i innych operacjach z aparaturą szklaną.
Środki bezpieczeństwa	Przestrzegać instrukcji obsługi płaszczy grzejnych (w szczególności nie dopuścić do zalania ich wodą lub zawartością probówek) oraz zasad postępowania z aparaturą szklaną. W czasie ogrzewania trzymać probówki za pomocą drewnianych szczypiec. Po wykonaniu prób odczekać na ostygnięcie zawartości probówek, następnie myć je korzystając z acetonu technicznego oraz ewentualnie, w razie potrzeby, szczotek o odpowiedniej średnicy.

Wskaż propozycje innych, niewymienionych wcześniej dodatkowych działań zwiększających poziom bezpieczeństwa:

.....

.....
 (data i podpis prowadzącego)

.....
 (data i podpis studenta)