

Zalecenia odnośnie użytkowania sprzętu i zestawów laboratoryjnych oraz przeprowadzania oczyszczania na pracowni chemii organicznej.

Ogólne zasady bezpieczeństwa, które obowiązują ZAWSZE, nie będą tu omawiane szczegółowo – przypominamy tylko, że należy pracować w fartuchu laboratoryjnym oraz okularach/goglach ochronnych a używanie CAŁYCH rękawic jest ogólnie zalecane (a wymagane w przypadku pracy z substancjami żrącymi oraz toksycznymi).

Szczegóły i podstawy teoretyczne dotyczące konkretnych czynności laboratoryjnych można znaleźć w kursowych podręcznikach preparatyki organicznej (w szczególności: A. I. Vogel i in. *Preparatyka organiczna*, WNT 2006 lub wcześniejsze wydania).

Porady podane dla studentów I semestru są nadal aktualne, ale w niektórych przypadkach zostały one poszerzone.

Dla studentów II semestru.

Mycie szkła laboratoryjnego:

Przed rozpoczęciem mycia szkła należy ocenić jaki tym zanieczyszczeń dominuje.

Jeżeli będą tam obecne substancje smoliste należy je usunąć w pierwszej kolejności za pomocą rozpuszczalników.

Jeżeli się tego nie zrobi, a użyje od razu wodnych roztworów oraz szczotki, to nie tylko nie usunie się zanieczyszczeń, ale narazi kolejnego użytkownika na zabrudzenie swoich naczyń smołami przeniesionymi na szczotce!

Gdy po syntezie pozostają pozostałości organiczne należy użyć rozpuszczalnika (najlepiej acetonu, ale dla niektórych substancji należy użyć mniej lub bardziej polarnych rozpuszczalników, np. chlorku metylenu (**myć pod wyciągiem i zlewać do zlewek zawierających fluorowce**) albo metanolu) w celu ich rozpuszczenia i wymycia z kolbki. Dopiero w następnej kolejności użyć wody ze środkiem myjącym.

W przypadku gdy pozostałości w kolebce są natury nieorganicznej (sole, które nie są rozpuszczalne w wodzie, np. związki cyny) należy użyć rozcieńczonych, a w razie konieczności stężonych, roztworów kwasów (najlepiej solnego lub azotowego – ich sole są w większości rozpuszczalne) lub zasad (najlepiej sodowej lub amonowej). To samo może dotyczyć części związków organicznych posiadających grupy funkcyjne o charakterze kwasowym (wtedy myjemy zasadą) lub zasadowym (wtedy myjemy kwasem). Zastosowany roztwór powinien być dopasowany do charakteru chemicznego związków jakie były wykorzystywane i potencjalnie otrzymane w syntezie prowadzonej w mytym naczyniu.

Czasem wskazane jest mycie na zmianę wodnym roztworem oraz organicznym rozpuszczalnikiem lub pozostawienie naczynia w odpowiedniej kąpieli myjącej na dłuższy czas.

Jeżeli wyżej wymienione metody nie zadziałają należy uzgodnić z prowadzącym dalsze postępowanie.

Bibuła filtracyjna.

Skrawka bibuły można także użyć do usunięcia substancji ze szlifów, które mają być połączone, oraz kropli rozpuszczalnika/wody, które przypadkowo dostały się do naczynia, *ale tylko pod warunkiem, że nie mają one*

jeszcze kontaktu z właściwą zawartością. Gdy zasięg/geometria naczynie tego wymaga można użyć skrawka bibuły pewnie utrzymywanego za pomocą pęsety.

Sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem.

Lejki Schotta (ze spiekem szklanym) stosowane są raczej przy filtracji roztworów stężonych kwasów oraz utleniaczy (które mogą łatwo rozłożyć papier). Filtracja na lejku Schotta roztworów stężonych zasad nie jest zalecana, ponieważ rozpuszczają one szkło, co może doprowadzić do zniszczenia spieku. Wielkość porów, jakie posiada spiek opisana jest za pomocą cyfr na ścianie lejka (minimalnie 0, maksymalnie 5). Im większa liczba tym mniejsze pory, a im są one mniejsze tym łatwiej się one zapychają.

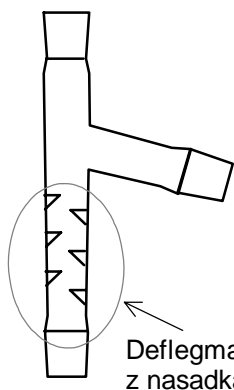
Sączenie przez watę.

Gdy w wyniku syntezy pojawiają się smoliste pozostałości zalecane jest przefiltrowanie mieszaniny przez kłębek waty (dotyczy roztworów wodnych). W tym celu umieszcza się mały kłębek waty w lejku szklanym, delikatnie za pomocą małej szpatułki lub bagietki wciska w nóżkę (tak aby znaczna większość pozostała w części lejka rozszerzającej się, ale watka utrzymywała się na miejscu po odwróceniu lejka). Następnie nalewa się mieszaninę, która ma być filtrowana. Jeżeli istnieje podejrzenie że watka może wypłynąć na powierzchnię cieczy (np. gdy już się to zdarzyło) można ją przysypać czystym piaskiem. W razie konieczności, gdy tempo filtracji drastycznie spadnie, należy zmienić watkę.

W przypadku tej filtracji nie zaleca się przemywania watki rozpuszczalnikiem, gdyż może to spowodować rozpuszczenie smół i zanieczyszczenie produktu, oraz filtrowania smół przez sączi, gdyż bardzo skutecznie blokują one pory w bibule filtracyjnej!

Gdy zależy nam na oddzieleniu produktów smolistych obecnych w roztworach organicznych znacznie lepszym rozwiązaniem jest filtracja przez kilkucentymetrową warstwę wypełniacza chromatograficznego (silikażelu lub tlenku glinu).

Destylacja frakcyjna:



Deflegmator (zintegrowany z nasadką destylacyjną)

Istotną różnicą pomiędzy aparaturą do destylacji prostej a frakcyjnej jest zastosowanie deflegmatora lub kolumny destylacyjnej umieszczonej pomiędzy kolbką z destylowaną cieczą a ujściem z nasadki destylacyjnej do chłodnicy. Umożliwiają one podział wrzącej mieszaniny na poszczególne frakcje (czytaj: teorię destylacji frakcyjnej).

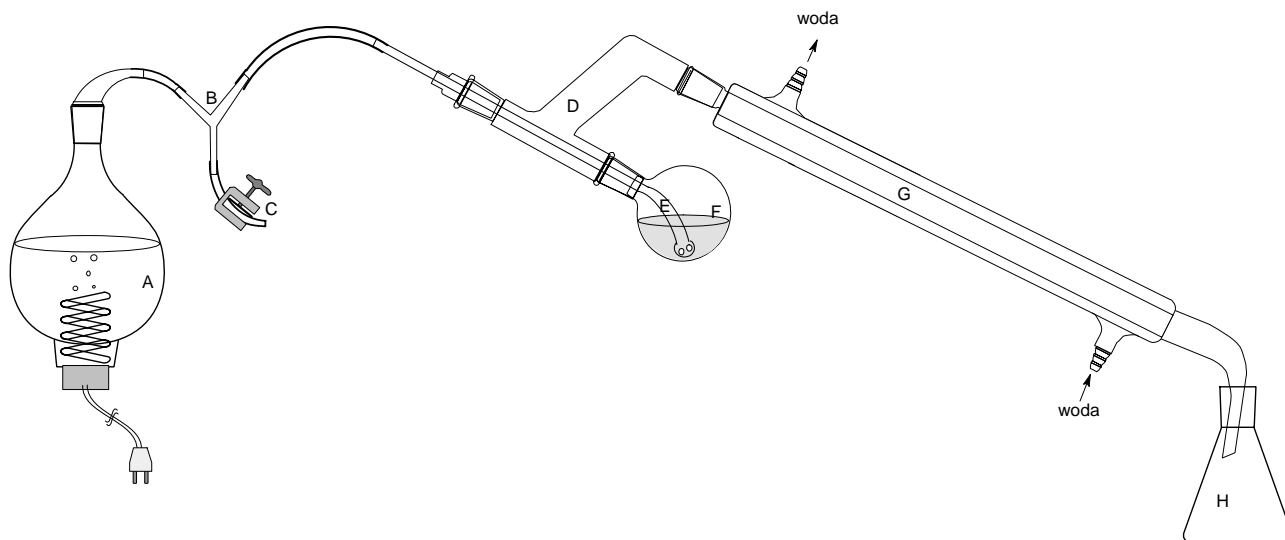
Rys. 6. Deflegmator/ kolumna typu Vigreux® (tu zintegrowana z nasadką destylacyjną)

Aby destylacja była efektywna deflegmator/kolumna powinna być izolowana (w postaci izolacji typu Dewara – podwójne ścianki z próżnią w środku; lub za pomocą folii aluminiowej ściśle do niej przylegającej) by wymiana

ciepła z otoczeniem była zminimalizowana. Natomiast możliwość wymiany ciepła pomiędzy kolumną destylacyjną a otoczeniem poprawia rozdział pomiędzy poszczególnymi składnikami, ale znacząco potrafi wydłużyć czas destylacji.

Gdy zależy nam na ograniczeniu dostępu tlenu atmosferycznego do aparatury (dotyczy także destylacji prostej) można zastosować balonik (a on sam i sama aparatura przed rozpoczęciem pracy przedmuchiwana jest azotem), który „przejmie” na siebie wzrost ciśnienia w aparaturze po ogrzaniu zawartości.

Destylacja a parą wodną.



Rys. 8. Schemat aparatury do destylacji z parą wodną: A – wytwornica pary, B – trójnik szklany łączący za pomocą gumowych (grubsze linie) węży poszczególne części aparatury, C – zacisk umożliwiający zamknięcie i otwarcie bocznego wylotu pary, D – nasadka do destylacji z parą wodną z umieszczoną w niej rurką (E) zakończoną bełkotką (banieczką z dziurkami), przez którą para jest doprowadzana do kolby destylacyjnej (F), G – długa chłodnica, H – odbieralnik (o znacznej pojemności).

Tą techniką można destylować substancje, które są lotne z parą wodną. Dodatkowo nie mogą być one wrażliwe na wodę i nie powinny się one w niej rozpuszczać (bo wtedy w celu wydzielenia związku należy zamiast prostej ekstrakcji zliofilizować mieszaninę, gdyż odparowanie wody spowoduje także jego oddestylowanie). Typowe substancje, które NIE są lotne z parą wodną to sole – ważne więc jest by zagwarantować odpowiedni poziom pH by roztworzyć związek.

Schemat aparatury przedstawiono powyżej (rys. 8).

Poszczególne elementy należy *mocno i pewnie* chwycić w łapy przytwierdzone do statywów. Wytwornicę pary, która napełniona jest dość ciężka, umieścić w metalowym kółku a u góry przytrzymać łapą za szyjkę (inaczej może ona się zbić, ponieważ potrafi mocno „podskakiwać”).

Wytwornicę pary należy napełnić wodą zdemineralizowaną (zapobiega to osadzaniu się kamienia) i nałożyć na nią fajkę do gazu, którą dodatkowo zabezpiecza się za pomocą kilku gumek recepturek (mogą być one zaczepione o łapę).

Kolbę destylacyjną (o standardowej pojemności 1 dm³) napełnić mieszaniną, która ma być rozdzielana. Poziom Zakład Chemii Organicznej, Wrocław 2011: RM, AKL, MS, ED, MP, MC, MK ...

cieczy powinien być jak najmniejszy, ale całkowicie zakryta powinna być bełkotka doprowadzająca parę, która powinna być ustawiona możliwie nisko, ale nie dotykać dna kolby (ok. 1cm przerwy); maksymalna ilość wody w kolbie destylacyjnej to około 300 cm³ – większa ilość prawie na pewno spowoduje, że część zawartości zostanie wyrzucona do chłodnicy (zwłaszcza, że w kolbie tej będzie się kondensować część pary wodnej zwiększając ilość cieczy).

Wkładając (i wyjmując) do kolby nasadkę należy uważać by nie uszkodzić rurki z bełkotką.

Odbieralnik musi być duży (albo należy mieć przygotowanych kilka), ponieważ do oddestylowania określonej ilości substancji potrzebna jest znaczna ilość pary wodnej, którą należy efektywnie skondensować – szacunkowo jest to około 50-100 ml skondensowanej wody na każdy 1 ml/1 g oddestylowanej substancji.

Przed rozpoczęciem destylacji należy się upewnić czy poszczególne elementy są dobrze połączone, czy otwarty jest zacisk C i czy przez chłodnicę bez przecieków może przepływać woda intensywnym strumieniem. Węże łączące poszczególne elementy nie mogą być pozginane, sparciałe/popękane i powinny być pewnie osadzone.

Po podłączeniu wytwornicy pary do pracy należy poczekać aż woda zacznie intensywnie wrzeć, i dopiero wtedy, gdy przez boczną rurkę (C) wylatuje para, należy mocno zacisnąć zacisk C (najlepiej po złożeniu węża) tak, aby całość wytworzonej pary skierowana była do kolby destylacyjnej. Towarzyszyć może temu intensywny syk/szum, co nie jest niepokojącym zjawiskiem.

Prowadzi się destylację, aż przestanie wraz z parą destylować substancja. Można obserwować czy na końcu chłodnicy widoczne są niemieszające się z wodą kropelki, ale lepiej jest to sprawdzać na szkiełku zegarkowym (zebrać kilka kropel lub kroplę destylatu i dokładnie ją obejrzeć). Dla niektórych związków można przeprowadzać na tak pobranych próbkach prostą reakcję (np. dla fenoli reakcja z wodą bromową powoduje zmętnienie roztworu), pozwalające stwierdzić, czy zakończył się proces destylacji. **UWAGA! W chłodnicy najczęściej kondensuje oddestylowywany związek i nie jest on efektywnie wypłukiwany przez spływającą wodę. Należy wtedy zakręcić całkowicie wodę w chłodnicy na kilkanaście-kilkadziesiąt sekund i poczekać aż gorąca para rozpuści i wypłucze pozostałości z chłodnicy (najlepiej robić to ostrożnie by zbyt wiele związku wraz z parą nie uleciało do atmosfery). Powrót do poprzedniego natężenia przepływu wody musi się odbywać powoli i ostrożnie, by nie nastąpiło pęknięcie chłodnicy.**

WAŻNE! Jeżeli zamierzamy skończyć destylację z parą wodną w pierwszej kolejności należy odkręcić zacisk (C) i dopiero po tym wyłączyć zasilanie z wytwornicy pary (A)! Jeżeli zapomni się odkręcić zacisk (C) i wyłączy wytwornicę pary (A), gdy woda zacznie się ochładzać, to szybko spadające ciśnienie w wytwornicy spowoduje zassanie przez rurkę (E) roztworu z kolby destylacyjnej (F).

Zebraną w odbieralniku mieszaninę (H) lub/i pozostałość w kolbie destylacyjnej (F) poddaje się dalszej obróbce zgodnie z instrukcją.

Nasadkę (D) oraz rurkę (E) należy umyć po destylacji za pomocą acetonu, a w niektórych przypadkach należy bełkotkę odmoczyć w odpowiednim roztworze w celu roztworzenia zanieczyszczeń.

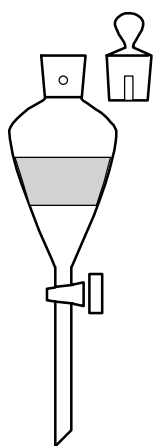
Ekstrakcja, przemywanie roztworów i ich suszenie.

Ekstrakcję w układzie ciecz-ciecz prowadzi się z użyciem niemieszających się rozpuszczalników. Jednym z nich prawie na pewno będzie woda (lub jej roztwór) a drugim rozpuszczalnik organiczny (lub jego roztwór). **Używany**

rozdzielacz, gdy jest zamknięty, nie może przeciekać: sprawdza się to nalewając kilku mililitrów acetonu, a po jego usunięciu wody.

Dobór rozpuszczalników nie będzie tu szczegółowo omawiany (czasem zależy to od indywidualnej syntezy lub doświadczenia) ale unika się rozpuszczalników toksycznych oraz takich o wysokich temperaturach wrzenia (powyżej 120 °C).

Obecność w dużych ilościach rozpuszczalników mieszających się zarówno z wodą jak i rozpuszczalnikiem, np. niskocząsteczkowych alkoholi, może spowodować że rozdzielanie warstw nie będzie możliwe. Należy więc wcześniej usunąć takie rozpuszczalniki, najlepiej na wyparce rotacyjnej.



W czasie ekstrakcji należy zamknąć rozdzielacz i upewnić się jak jest ustawiony korek – większość rozdzielaczy ma dziurkę w górnym szlifie i pionową szczelinę w korku (patrz obok). Po intensywnym wstrząśnięciu zawartości (najlepiej ustawić rozdzielacz nóżką do góry, tak by przez kranik wyrównywać ciśnienie) obie warstwy powinny być możliwie dokładnie wymieszane. Następnie należy umieścić rozdzielacz na metalowym kółku (dopasowanym wielkością do rozdzielacza i pewnie zamocowanym na statywie) i otworzyć górny korek (lub zdjąć, jeśli nie posiada on wycięcia). Po pewnym czasie można zaobserwować rozdzielanie się warstw.

Odwiecznym problemem jest stwierdzenie która warstwa jest organiczna, a która wodna? Za kolejność odpowiada gęstość roztworów (więc warto wcześniej sprawdzić ile ona wynosi!). Aby się jednak upewnić wystarczy za pomocą *czystej pipetki, której końcówka umieszczona jest zaraz nad górną warstwą, powoli wklepić kilka kropli rozpuszczalnika* (lub wody): jeżeli wymiesza się on z warstwą górną była ona warstwą organiczną; jeżeli przeleci przez górną i dotrze do dolnej – właśnie ta jest organiczna. Jeżeli warstwy są dobrze rozdzielone można spuścić przez kranik dolną, a do górnej, która pozostała w rozdzielaczu, dodać kilka mililitrów wody lub stosowanego wodnego roztworu – jeżeli warstwy się wymieszają górna warstwa była wodną, jeśli nie to ponownie je rozdzielić. Podpowiedź: wodne roztwory soli, kwasów i zasad mają większą gęstość od samej wody.

Drugim problemem jest jak przyspieszyć podział warstw lub pobyć się powstałej emulsji.

Aby szybciej dzieliły się warstwy czasem wystarczy wprawienie mieszaniny w lekki ruch wirowy lub przekręcenie rozdzielacza o 45 °, obrócenie go ruchem precesyjnym kilka razy i ponowne odstawienie w pionie.

Jeżeli to nie pomaga wypada poczekać kilka minut.

Jeśli to nie pomoże można dodać wody (polecane przy górnej warstwie wodnej) lub nasyconego roztworu soli (polecane przy dolnej warstwie wodnej – dodatkowo osiąga się efekt solny).

Jeżeli wytworzyła się emulsja zaleca się kolejno:

- addanie wody (polecane przy górnej warstwie wodnej) lub nasyconego roztworu soli (polecane przy dolnej warstwie wodnej – dodatkowo osiąga się efekt solny);
- addanie na granicy faz za pomocą pipetki kilku kropli alkoholu metylowego lub etylowego (potrafią one „złamać” wytworzoną pianę);
- powolne przefiltrowanie zawartości rozdzielacza przez lejek ze spiekem (najlepiej „5”) i ostrożne przeniesienie przesącza do rozdzielacza (sprawdza się zwłaszcza gdy mieszanie rozpuszczalników spowodowało wytrącenie się soli nieorganicznych);

d) poczekać – czasem bardzo długo.

Jeżeli ekstrakcję stosuje się do usuwania składnika mieszaniny przez przemywanie roztworem odczynnika (kwasu lub zasady) należy zwrócić uwagę na rozróżnienie pojęć:

ROZPUSZCZENIE = związek w uzyskanym roztworze oraz w cieple stałym/cieczy jest w takiej samej postaci chemicznej – po odparowaniu rozpuszczalnika odzyskuje się go w formie niezmienionej.

ROZTWORZENIE = związek reaguje z roztworem (najczęściej kwasu lub zasady) i w postaci zmienionej (soli) jest rozpuszczany przez wodę – odparowanie rozpuszczalnika nie pozwala go odzyskać w formie wyjściowej - konieczne jest zmiana odczynu (odpowiednio zalkalizowanie lub zakwaszenie), i w wyniku kolejnej reakcji kwasowo-zasadowej powrót do formy wyjściowej.

Oczywiście, aby pozbyć się pozostałości kwasu warstwę organiczną należy przemyć roztworem zasady, i analogicznie aby pozbyć się z warstwy organicznej zasady należy przemyć ją roztworem kwasu.

Gdy chcemy pozbyć się z mieszaniny reakcyjnej niewielkich ilości alkoholi, można to osiągnąć przemywając warstwę organiczną stężonym kwasem solnym – cząsteczki alkoholu przejdą do warstwy kwasu „pomagając wodzie” w solwatacji jonów H^+ i Cl^- .

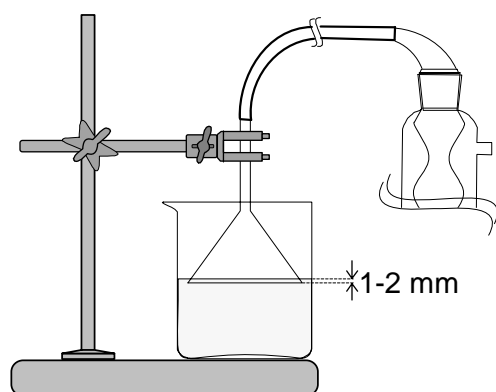
Przemycie roztworem solanki warstwy organicznej jest skutecznym sposobem usunięcia większości wody, co skutecznie wspomaga suszenie roztworów (np. przed destylacją) *i jest wymagane w przypadku roztworów octanu etylu oraz eteru etylowego*, czy innych rozpuszczalników częściowo mieszających się z wodą (np. eter tworzy 8% roztwory z wodą!, ale nie miesza się z roztworami soli).

Oczywiście aby suszenia po tym etapie było skuteczne należy prowadzić je ZAWSZE w zamkniętym naczyniu z odpowiednią ilością środka suszącego (np. w przypadku siarczanu magnezu będzie to moment, gdy po dodaniu kolejnej porcji środka suszącego i zamieszaniu zawartością kolbki nie będzie się on już zbrylał – zawieszona pozostaną drobne kryształki).

Absorpcja gazów.

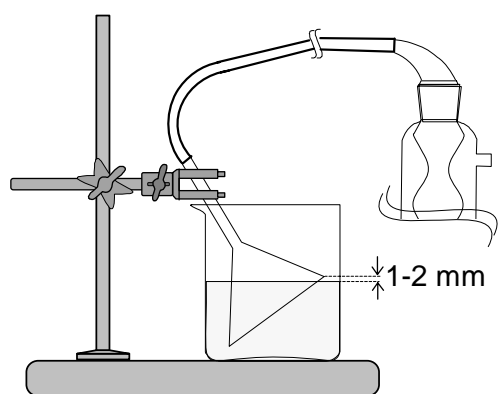
W reakcjach w których wydzielają się toksyczne/żujące gazy (HCl , SO_2 , NO_x , NH_3) należy zastosować prostą aparaturę do ich absorpcji przez wodę lub wodny roztwór (zasady, dla kwasów i bezwodników kwasowych, kwasu dla amoniaku i amin).

Dla niewielkich ilości gazów równomiernie generowanych zaleca się użycie zestawu takiego jak na rys. 9. Lejek, który musi być dość duży (łatwiej dla takiego dobrać łapę; najlepiej stosować łapy o chłodnic) i musi być



nieznacznie zanurzony (1-2 mm) w wodzie/roztworze, tak aby gazy mogły w sposób dość efektywny stykać się z cieczą a nie uciekać swobodnie do atmosfery. WAŻNE! Zanurzenie musi być natomiast na tyle małe, aby jeżeli nastąpi spadek ciśnienia w aparaturze nie został(a) zassana/y do niej woda/roztwór.

Rys. 9. Zestaw do absorpcji gazów generowanych równomiernie i w małych ilościach.



UWAGA! W przypadku gdy następują duże skoki ciśnienia gazu w aparaturze (np. gdy reagenty są wkraplane większymi porcjami) należy umieścić lejek pod kątem z górną krawędzią **wystającą ponad powierzchnię cieczy** (rys. 10).

Rys. 10. Zestaw do absorpcji gazów generowanych w skokowych ilościach.