



MINISTERSTWO EDUKACJI
NARODOWEJ



Sylwester Stawarz

**Stosowanie chemicznych procesów podstawowych
815[01].O2.06**

Poradnik dla ucznia

Wydawca

**Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy
Radom 2007**

Recenzenci:

dr inż. Jarosław Molenda
dr inż. Magdalena Rychlik

Opracowanie redakcyjne:

dr inż. Sylwester Stawarz

Konsultacja:

mgr inż. Halina Bielecka

Poradnik stanowi obudowę dydaktyczną programu jednostki modułowej 815[01].O2.06. „Stosowanie chemicznych procesów podstawowych”, zawartego w modułowym programie nauczania dla zawodu operator urządzeń przemysłu chemicznego.

Wydawca

Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom 2007

SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie	3
2. Wymagania wstępne	5
3. Cele kształcenia	6
4. Materiał nauczania	7
4.1. Laboratoryjne metody otrzymywania gazów	7
4.1.1. Materiał nauczania	7
4.1.2. Pytania sprawdzające	9
4.1.3. Ćwiczenia	9
4.1.4. Sprawdzian postępów	11
4.2. Laboratoryjne metody otrzymywania związków nieorganicznych. Wydajność reakcji chemicznych	12
4.2.1. Materiał nauczania	12
4.2.2. Pytania sprawdzające	14
4.2.3. Ćwiczenia	14
4.2.4. Sprawdzian postępów	17
4.3. Otrzymywanie związków organicznych w wyniku reakcji redukcji i utleniania. Metody otrzymywania estrów kwasów karboksylowych	18
4.3.1. Materiał nauczania	18
4.3.2. Pytania sprawdzające	25
4.3.3. Ćwiczenia	26
4.3.4. Sprawdzian postępów	28
4.4. Laboratoryjne metody otrzymywania związków sulfonowych i nitrowych	29
4.4.1. Materiał nauczania	29
4.4.2. Pytania sprawdzające	32
4.4.3. Ćwiczenia	33
4.4.4. Sprawdzian postępów	35
4.5. Laboratoryjne metody polimeryzacji i polikondensacji	36
4.5.1. Materiał nauczania	36
4.5.2. Pytania sprawdzające	37
4.5.3. Ćwiczenia	37
4.5.4. Sprawdzian postępów	39
4.6. Zastępowanie procesu elektrolizy do otrzymywania substancji	40
4.6.1. Materiał nauczania	40
4.6.2. Pytania sprawdzające	42
4.6.3. Ćwiczenia	42
4.6.4. Sprawdzian postępów	44
5. Sprawdzian osiągnięć	45
6. Literatura	50

1. WPROWADZENIE

Poradnik ten pomoże Ci w przyswajaniu wiedzy i kształtowaniu umiejętności z zakresu stosowania chemicznych procesów podstawowych, ujętych w modułowym programie nauczania dla zawodu operator urządzeń przemysłu chemicznego.

Do nauki otrzymujesz Poradnik, który zawiera:

- wymagania wstępne – wykaz umiejętności, jakie powinieneś posiadać przed przystąpieniem do nauki w tej jednostce modułowej,
- cele kształcenia – wykaz umiejętności jakie ukształtujesz podczas pracy z tym poradnikiem,
- materiał nauczania – czyli zestaw wiadomości, które powinieneś posiadać, aby samodzielnie wykonać ćwiczenia,
- pytania sprawdzające – zestawy pytań, które pomogą Ci sprawdzić, czy opanowałeś podane treści i możesz już rozpocząć realizację ćwiczeń,
- ćwiczenia – mają one na celu ukształtowanie Twoich umiejętności praktycznych.

Przy wykonywaniu ćwiczeń laboratoryjnych powinieneś korzystać z instrukcji stanowiskowych, wskazówek i poleceń nauczyciela, zwracając szczególną uwagę na przestrzeganie warunków bezpieczeństwa i przepisów przeciwpożarowych.

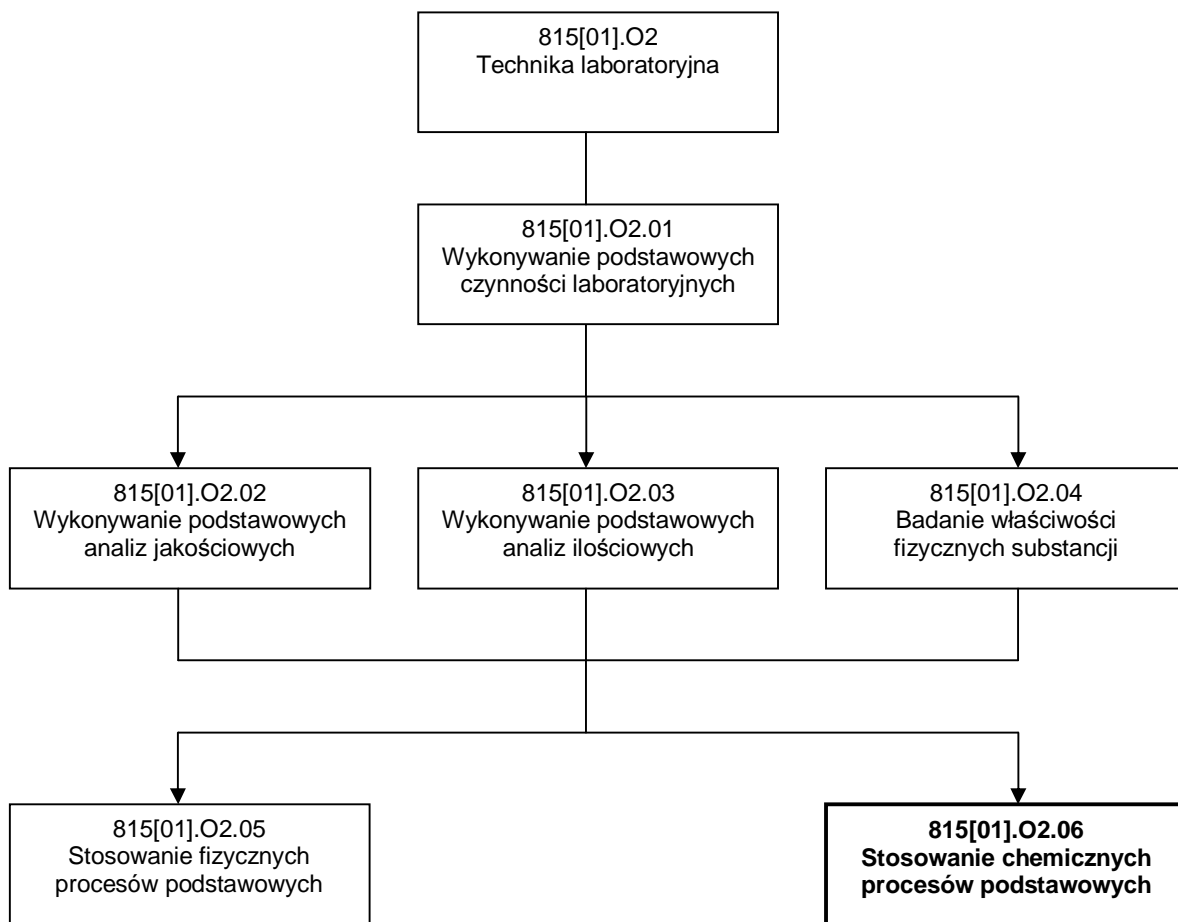
Po wykonaniu ćwiczeń sprawdź poziom swoich postępów rozwiązując test „Sprawdzian postępów” zamieszczony po ćwiczeniach, zaznaczając w odpowiednim miejscu, jako właściwą Twoim zdaniem, odpowiedź TAK albo NIE. Odpowiedzi TAK wskazują Twoje mocne strony, natomiast odpowiedzi NIE wskazują na luki w Twojej wiedzy i nie w pełni opanowane umiejętności praktyczne, które musisz nadrobić.

Po zrealizowaniu programu jednostki modułowej nauczyciel sprawdzi poziom Twoich umiejętności i wiadomości. Otrzymasz do samodzielnego rozwiązania test pisemny oraz zadanie praktyczne, w formie ćwiczenia laboratoryjnego. Nauczyciel oceni oba sprawdziany i na podstawie określonych kryteriów podejmie decyzję o tym, czy zaliczyłeś program jednostki modułowej.

- sprawdzian postępów – zestaw pytań, na podstawie których sam możesz sprawdzić, czy potrafiś samodzielnie poradzić sobie z zadaniami, które wykonywałeś wcześniej,
- sprawdzian osiągnięć – zawiera zestaw zadań testowych (test wielokrotnego wyboru),
- literaturę – wykaz pozycji, z jakich możesz korzystać podczas nauki.

Bezpieczeństwo i higiena pracy

W czasie pobytu w pracowni musisz przestrzegać regulaminów, przepisów bhp i higieny pracy oraz instrukcji przeciwpożarowych, wynikających z rodzaju wykonywanych prac. Przepisy te poznałeś już podczas trwania nauki i należy je bezwzględnie stosować.



Schemat układu jednostek modułowych

2. WYMAGANIA WSTĘPNE

Przystępując do realizacji programu nauczania jednostki modułowej powinieneś umieć:

- posługiwać się terminologią zawodową,
- czytać tekst ze zrozumieniem,
- odczytywać wzory substancji chemicznych,
- odczytać wzory prostych substancji chemicznych,
- korzystać z różnych źródeł informacji,
- wykonywać podstawowe działania arytmetyczne,
- posługiwać się instrukcjami obsługi aparatów, maszyn i urządzeń,
- pobierać i przygotowywać próbki do badań substancji stałych, ciekłych i gazowych,
- oceniać dokładność dozowania surowców i czynników energetycznych,
- przestrzegać przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy, ochrony przeciwpożarowej oraz ochrony środowiska,
- organizować stanowisko pracy zgodnie z wymaganiami ergonomii,
- udzielać pierwszej pomocy poszkodowanym w wypadkach przy pracy.

3. CELE KSZTAŁCENIA

W wyniku realizacji programu jednostki modułowej powinieneś umieć:

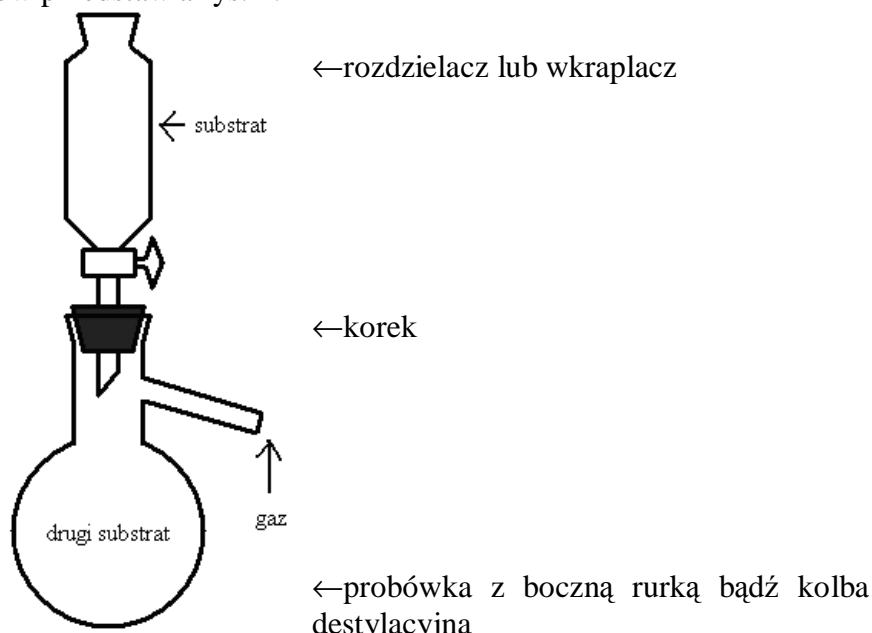
- zorganizować stanowisko pracy laboratoryjnej,
- obliczyć niezbędną do przeprowadzenia reakcji chemicznej ilość substratów,
- zastosować wzory chemiczne, nazwy systematyczne, zwyczajowe związków nieorganicznych i organicznych,
- zaprojektować sposoby otrzymywania związków chemicznych na skalę laboratoryjną,
- wykonać czynności laboratoryjne prowadzące do otrzymania substancji nieorganicznych i organicznych,
- obliczyć wydajność przeprowadzonej reakcji chemicznej,
- zidentyfikować grupy funkcyjne związków organicznych,
- określić czystość otrzymanych produktów,
- stosować sprzęt i aparaturę laboratoryjną,
- wykorzystać racjonalnie substancje i czynniki energetyczne,
- prowadzić dokumentację laboratoryjną,
- ocenić szkodliwość stosowanych substancji niebezpiecznych na podstawie ich kart charakterystyk,
- określić zastosowanie chemicznych procesów podstawowych w procesach technologicznych,
- zastosować przepisy bezpieczeństwa i higieny pracy oraz przeciwpożarowe podczas wykonywania prac laboratoryjnych.

4. MATERIAŁ NAUCZANIA

4.1. Laboratoryjne metody otrzymywania gazów

4.1.1. Materiał nauczania

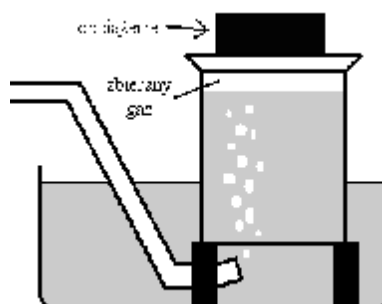
Podstawowym osprzętem do otrzymywania gazów jest aparat Kippa. Przyrząd identyczny funkcjonalnie, umożliwiający w przeciwieństwie do ww. aparatu otrzymywanie niewielkich ilości gazów przedstawia rys. 1.



Rys. 1. Przyrząd do otrzymywania gazów [21]

Otwierając lub zamykając kurek reguluje się tempo reakcji. Ramieniem kolby uchodzi pozyskiwany gaz. Substraty można umieścić w rozdzielaczu i w kolbie. Gazy zbieramy nad wodą, w cylindrze bądź w odwróconym cylindrze.

Zbieranie gazów nad wodą



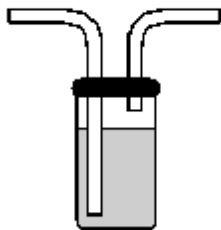
Rys. 2. Przyrząd do zbierania gazów nad wodą [21]

Naczynie, do zbierania gazu, zanurzone jest całkowicie pod wodą rys. 2. Unosi się je tak, by wylot naczynia znajdował się ciągle pod wodą. Ustawić trzeba je na podpórkach (na rysunku kolor czarny). Po ustawieniu należy je obciążyć czymś, aby się nie wywróciły pod koniec napełniania. Rurkę ustawiać tak, aby wylatujące z niej pęcherzyki „wlewały się” do naczynia. Po zakończeniu zbierania gazu (gdy naczynie jest niemal pełne) zakrywa się je pod

wodą jakąś pokrywką (na przykład szkiełkiem zegarkowym) i wyjmuję z miski.

Uwaga: naczynie do zbierania gazu nie powinno być zlewką, cylindrem miarowym ani innym naczyniem z wylewem, gdyż nie da się go dokładnie zakryć.

Często potrzebujemy bardzo czystego gazu, a produktem reakcji jest gaz bardzo zanieczyszczony. W tym przypadku stosujemy płuczki gazowe rys. 3. Płuczka gazowa służy do oczyszczania interesującego nas gazu z innych gazów oraz par różnych substancji.



Rys. 3. Płuczka [21]

Jedna z rurek płuczki (dłuższa) to wlot - do wpuszczania gazu. Krótsza to wylot - którym wylatuje przepłukany gaz. Zasada działania płuczki jest prosta: zanieczyszczenia reagują z jej zawartością (substancją absorbującą), zaś interesujący nas gaz nie - dlatego tylko on przechodzi dalej. Niekiedy zachodzi potrzeba ustawienia w szeregu kilku płuczek, by wyeliminować różne rodzaje zanieczyszczeń. Jeśli usuwane zanieczyszczenie ma duże stężenie i silnie rozpuszcza się w substancji absorbującej (na przykład chlorowódz w wodzie), a szybkość jego wydzielania jest mniejsza od szybkości absorpcji, należy poziom roztworu absorbującego ustalić nieco poniżej (ok. 3 mm) krawędzi rurki wlotowej - inaczej może zajść zassanie zawartości płuczki do kolby reakcyjnej!

Otrzymywanie gazów

Do często otrzymywanych gazów należą: tlen, chlor, wodór, tlenek węgla (IV), siarkowódz, chlorowódz. Tabela 1 przedstawia składniki potrzebne do otrzymania gazów i w której części aparatu należy je umieścić.

Tabela 1. Otrzymywanie gazów [35]

Gaz	Co umieścić w kolbie	Co umieścić w rozdzielaczu	Zbieranie	Uwagi
Tlen	Manganian(VII) potasu	Nadtlenek wodoru (woda utleniona lub rozcieńczony perhydrol)	Nad wodą	Manganian(VII) potasu jest tu katalizatorem, więc jego ilość nie ma znaczenia. Z 1 mola nadtlenu wodoru (113,3 ml perhydrolu) da się otrzymać 22,4 dm ³ tlenu.
Chlor	Manganian(VII) potasu lub tlenek manganu(IV)	Kwas solny	W cylindrze gazowym	Chlor jest trujący! Gdy reakcja przestanie zachodzić mimo dodawania kwasu, należy zacząć ostrożnie ogrzewać kolbę.
Chlor	Tlenek manganu(IV) utarty w moździerzu z solą kuchenną (najlepiej molowo 1:4)	Stężony kwas siarkowy(VI)	W cylindrze gazowym	Chlor jest trujący! Gdy reakcja przestanie zachodzić mimo dodawania kwasu, należy zacząć ostrożnie ogrzewać kolbę.
Wodór	Metal bardziej reaktywny od wodoru (cynk, magnez, żelazo, itp.)	Rozcieńczony, silny kwas siarkowy(VI)	Nad wodą	Wodór jest znacznie lżejszy od powietrza. Z tlenem tworzy mieszaninę wybuchową! Reakcja zajdzie szybciej, jeśli dodamy siarczan(VI) miedzi(II). Do reakcji nie należy używać metali alkalicznych (sód, potas itp.) - grozi wybuchem!

Tlenek węgla(IV)	Dowolny węglan lub wodorowęglan (na przykład soda oczyszczona lub wapień)	Dowolny kwas (na przykład solny)	Nad wodą	Tlenek węgla(IV) jest niepalny, nietrujący, cięższy od powietrza. Wodorowęglany ze względu na mniejszą zawartość sodu dają więcej dwutlenku węgla. Zamiast kwasu solnego można użyć dowolny inny na przykład cytrynowy, kwas siarkowy(VI),
Siarkowodór	Parafina i siarka w stosunku wagowym 2:1	Zatkać szyjkę kolby korkiem	Używać bezpośrednio lub jako nasycony roztwór wodny	Siarkowodór jest NIEZWYKLE TRUJĄCY! Nigdy nie otrzymywać dużych jego ilości. Aparatura musi być szczelna. Aby siarkowodór zaczął się wydzielać ogrzej kolbę do 170°C. Podniesienie temperatury do 200°C spowoduje bardzo obfite wydzielanie się siarkowodoru
Chlorowodór	Kwas siarkowy(VI)	Kwas solny	Używać bezpośrednio lub sporządzić roztwór w bezwodnym izopropanolu	Chlorowodór jest trujący oraz drażniący, niszczy błony śluzowe! Aparatura musi być szczelna. Zawartość kolby należy mieszać co jakiś czas przez wstrząsanie.

Uwaga! Wydzielanie gazów trujących i szkodliwych powinno być bezwzględnie prowadzone pod sprawnie działającym wyciągiem, a eksperymentator powinien mieć możliwość natychmiastowego przerwania przebiegu reakcji w przypadku powstania zagrożenia na przykład zatrucia.

4.1.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do ćwiczeń.

1. Za pomocą jakiej aparatury można otrzymać gaz w warunkach laboratoryjnych?
2. Jakie elementy wchodzi w skład aparatury do otrzymywania gazów?
3. Jakie obowiązują zasady przy otrzymywaniu substancji gazowych?
4. W jaki sposób przeprowadzić proces zbierania gazów nad wodą?
5. Do czego służy płuczka gazowa?

4.1.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych proces otrzymywania tlenku węgla(IV) z kwasu solnego i węglanu wapnia.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 2) zorganizować stanowisko pracy,
- 3) zestawić aparaturę do otrzymywania gazu,
- 4) postępować zgodnie z instrukcją laboratoryjną,
- 5) do dwóch zlewek nalać wodę destylowaną i do każdej z nich dodać kilka kropel wskaźnika (błękit bromotymolowy),
- 6) do kolbki wrzucić kilka kawałków CaCO_3 , dodać 10 cm^3 HCl i zatkać korkiem z rurką odprowadzającą,
- 7) drugi koniec rurki zanurzyć w jednej ze zlewek zawierających wodę destylowaną

- i wskaźnik,
- 8) obserwować wydzielanie się CO₂ oraz zmianę zabarwienia wskaźnika w zlewce,
 - 9) po wykonaniu ćwiczenia uporządkować stanowisko pracy,
 - 10) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia, w sprawozdaniu samodzielnie wykonać rysunek przedstawiający użytą aparaturę chemiczną oraz sformułować spostrzeżenia i wyciągnąć wnioski.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- stanowiskowa instrukcja laboratoryjna,
- odczynniki: krystaliczny CaCO₃, roztwór HCl o c = 1 mol · dm⁻³, wskaźnik (błękit bromotymolowy),
- kolba płaskodenna (250 cm³) z korkiem,
- rurka szklana zgięta (u-rurka),
- zlewka 200 cm³ 2 szt.,
- literatura.

Ćwiczenie 2

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych proces otrzymywania tlenku siarki (IV).

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 2) zorganizować stanowisko pracy,
- 3) do kolby nalać 20 cm³ wody oraz dwie krople wskaźnika – błękitu bromotymolowego (BBT),
- 4) na łyżce do spalania umieścić niewielką ilość siarki i ogrzewać nad palnikiem – siarka topi się w temp. 260°C i zapala,
- 5) po zapaleniu się siarki opuścić łyżkę do kolby nad powierzchnię wody,
- 6) po wypaleniu się siarki wyciągnąć łyżkę, naczynie zamknąć korkiem i zawartość wytrząsać – obserwować zmianę zabarwienia wskaźnika,
- 7) następnie wsypać do kolby wiórki magnezowe,
- 8) wyniki doświadczenia opracować wg schematu:

Nazwa etapu	Przebieg reakcji	Obserwacje i wnioski
Spalanie siarki	$S + O_2 \rightarrow$	
Rozpuszczanie SO ₂ w wodzie	$SO_2 + H_2O \rightarrow$	
Rozpuszczanie Mg w kwasie	$Mg + H_2SO_3 \rightarrow$	

- 9) oblicz ilość 10% roztworu kwasu siarkowego(IV) jaką można otrzymać z 6,4 g siarki,
- 10) po wykonaniu ćwiczenia uporządkować stanowisko pracy,
- 11) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia, w sprawozdaniu samodzielnie
- 12) sformułować spostrzeżenia i wyciągnąć wnioski.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- stanowiskowa instrukcja laboratoryjna,
- odczynniki: siarka (kwiat siarczany), błękit bromotymolowy (BBT), wiórki magnezowe,
- kolba 0,5 dm³ z szeroką szyją i korkiem,
- łyżka do spalania,

- palnik gazowy,
- kalkulator,
- zeszyt lub arkusz papieru, linijka, długopis,
- literatura.

4.1.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

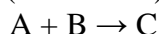
	Tak	Nie
1. wyjaśnić za pomocą jakich przyrządów można otrzymać gaz w warunkach laboratoryjnych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2. wymienić elementy wchodzące w skład aparatury do otrzymywania gazów?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3. wymienić zasady obowiązujące przy otrzymywaniu substancji gazowych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4. przeprowadzić proces zbierania gazów nad wodą?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5. wyjaśnić do czego służy płuczka gazowa?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

4.2. Laboratoryjne metody otrzymywania związków nieorganicznych. Wydajność reakcji chemicznych

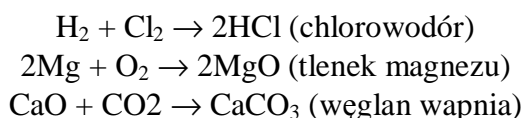
4.2.1. Materiał nauczania

Reakcja chemiczna jest to proces, w którym z jednych substancji (z substratów) powstają nowe (produkty), o innych właściwościach. Reakcje chemiczne można podzielić według bardzo różnych kryteriów. Jeden z częściej stosowanych podziałów rozróżnia reakcje: syntezy, analizy oraz wymiany pojedynczej i podwójnej.

Reakcja syntezy (łączenia) - polega na tworzeniu się nowej substancji (produktu) z dwóch lub większej liczby składników (substratów):

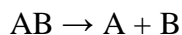


na przykład:

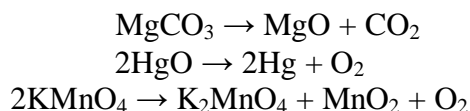


Szczególnym przypadkiem reakcji syntezy są reakcje kondensacji i polimeryzacji.

Reakcja analizy (rozkładu) - z substancji złożonej tworzą się dwie lub więcej nowych substancji:

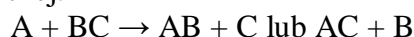


na przykład:

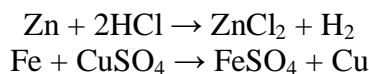


Reakcja wymiany - polega na przekształceniu dwóch lub więcej substancji wyjściowych w nowe substancje o innym ugrupowaniu atomów lub jonów wchodzących w ich skład. W tej grupie można rozróżnić reakcje wymiany pojedynczej (prostej) oraz reakcje wymiany podwójnej.

Reakcje wymiany pojedynczej:



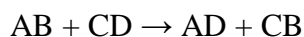
na przykład:



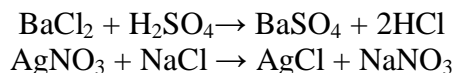
W przypadku pierwszym cynk wypiera wodór z kwasu solnego i powstaje chlorek cynku. W drugim przypadku żelazo wypiera miedź z roztworu siarczanu(VI) miedzi(II) w wyniku reakcji powstaje siarczan(VI) żelaza(II) oraz metaliczna miedź.

Reakcje te zachodzą zgodnie z regułą szeregu napięciowego. W szeregu napięciowym pierwiastki ułożone są w kolejności wzrastających potencjałów normalnych tak, że każdy pierwiastek redukuje w roztworze jony pierwiastków o wyższym potencjale, czyli wypiera go z roztworu soli. W szeregu napięciowym umieszczony jest również wodór, którego potencjał normalny przyjęto jako równy wypierają wodór z kwasów, na przykład magnez, wapń, cynk, żelazo. Natomiast metale o dodatnich potencjałach nie wypierają wodoru z kwasu, na przykład miedź, srebro, złoto. Metale te reagują z kwasami utleniającymi (na przykład stężony kwas siarkowy(VI), kwas azotowy(V)) ale bez wypierania gazowego wodoru.

Reakcje wymiany podwójnej:



na przykład:



Reakcje wymiany podwójnej zachodzą bez zmiany stopnia utlenienia reagentów reakcje jonowe. Na przykład azotan(V) srebra reagując z chlorkiem sodu wydziela biały osad chlorku srebra i powstaje azotan(V) sodu.

Inny podział reakcji chemicznych uwzględnia reakcje, po zajściu których nie zmienia się stopień utlenienia reagentów, oraz takie, w których stopień utlenienia reagentów ulega zmianie po zajściu reakcji.

W reakcjach chemicznych, w których nie następuje przeniesienie elektronów (stopień utlenienia się nie zmienia), współczynniki stechiometryczne dobierane są jedynie w oparciu o prawo zachowania masy. Dodatkowo, w przypadku reakcji jonowych, należy pamiętać, aby suma ładunków ujemnych i dodatnich po obu stronach równania chemicznego była jednakowa. Reakcje, zachodzące bez zmiany stopnia utlenienia, polegają przede wszystkim na wymienianiu protonów pomiędzy reagującymi cząsteczkami. Do reakcji takich zalicza się na przykład reakcje zobojętniania, reakcje kwasów, soli oraz zasad z solami i reakcje wody z jonami.

Obliczanie wydajności reakcji

Obliczenia związane z przebiegiem reakcji chemicznych dotyczą najczęściej wydajności reakcji, szybkości jej przebiegu - a dokładniej czasu trwania reakcji, oraz wpływu różnych czynników na końcowy skład mieszaniny reakcyjnej.

Wydajnością reakcji nazywamy wyrażony w procentach stosunek ilości substancji otrzymanej praktycznie do ilości teoretycznej (wynikającej z obliczeń stechiometrycznych):

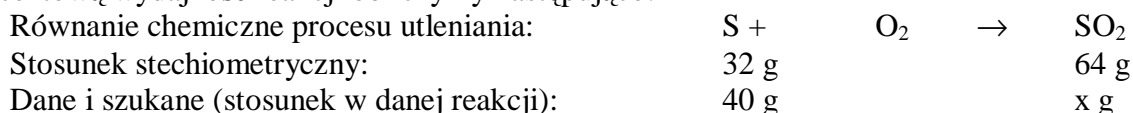
$$W = \frac{m_{\text{prakt.}}}{m_{\text{teoret.}}} \cdot 100\%$$

Ponieważ praktycznie każdy skład początkowy substratów może przechodzić w produkty w wyniku kilku różnie przebiegających reakcji, skład końcowy mieszaniny reakcyjnej jest zawsze mieszaniną różnych produktów. Zawartość w tej mieszaninie produktu pożądanego wyznacza nam wydajność danej reakcji w danych warunkach.

O ile w reakcjach jednokierunkowych, przebiegających tylko od substratów do produktów, możemy jedynie obliczyć wydajność, mając najczęściej niewielki wpływ na jej wartość, o tyle w reakcjach odwracalnych mamy dość spory wpływ na skład końcowy mieszaniny reakcyjnej. Reakcje takie charakteryzuje stan dynamicznej równowagi ustalający się po pewnym czasie od zapoczątkowania reakcji. Polega on na tym, że w stanie równowagi obie reakcje: ta zainicjowana przez nas substraty \rightarrow produkty, jak i samorzutnie biegnąca reakcja odwrotna produkty \rightarrow substraty, przebiegają z tą samą szybkością, co powoduje, że ilości produktów i substratów pozostają niezmiennie. Jeżeli jednak zakłócimy tę równowagę w odpowiedni sposób możemy uzyskać większą ilość interesującego nas produktu.

Ilość teoretyczną obliczamy na podstawie równania reakcji i ilości substratów wziętych do reakcji. Jeżeli wzięte do reakcji substraty nie są zgodne ze stechiometrycznym (ilościowym) zapisem reakcji, teoretyczną wydajność obliczamy oczywiście na podstawie ilości tego substratu, który jest w niedomiarze.

Jeżeli na przykład w wyniku spalania 40 g siarki otrzymamy 45 g tlenku siarki(IV) to procentową wydajność reakcji obliczymy następująco:



Po ułożeniu proporcji i rozwiązaniu jej otrzymamy wynik $x = 80$. Jest to tak zwana wydajność teoretyczna reakcji, różni się ona od wydajności praktycznej z powodu mechanicznych strat reagentów, zanieczyszczeniem substratów, strat reagentów na skutek równoczesnego zachodzenia innych reakcji oraz wielu innych czynników. Wydajność procentowa reakcji jest to wyrażony w procentach stosunek masy otrzymanego produktu do wydajności teoretycznej.

W rozpatrywanym przykładzie:

- wydajność teoretyczna: 80 g
- wydajność praktyczna (rzeczywista): 45 g
- wydajność procentowa: $45 \text{ g} / 80 \text{ g} \cdot 100\% = 56\%$

4.2.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do ćwiczeń.

1. Jakie znasz metody otrzymywania substancji nieorganicznych?
2. Jakie znasz przykłady reakcji syntezy, analizy, wymiany pojedynczej i podwójnej?
3. Jak zmienia się wartościowość pierwiastka w wyniku jego utleniania (redukcji)?
4. W jaki sposób oblicza się wydajność reakcji?

4.2.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych ćwiczenie obrazujące reakcje wymiany pojedynczej.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 2) zorganizować stanowisko pracy,
- 3) do trzech probówek nalać po 2 cm³ roztworu HCl i wkładać kolejno żelazo, cynk, miedź,
- 4) obserwacje zanotować w zeszycie,
- 5) zatkać wylot probówki zawierającej cynk palcem w celu nagromadzenia się wodoru,
- 6) ostrożnie skierować wylot probówki do płomienia palnika,
- 7) obserwacje zanotować w zeszycie,
- 8) do czwartej probówki wlać 2 cm³ siarczanu(VI) miedzi(II) i zanurzyć blaszkę żelazną,
- 9) obserwacje zanotować w zeszycie,
- 10) zapisać równania zachodzących reakcji,
- 11) dokonać analizy ćwiczenia,
- 12) zaprezentować wyniki swojej pracy.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- odczynniki: miedź metaliczna, żelazo, cynk, roztwór CuSO_4 o $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, roztwór HCl o $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
- probówki w statywie,
- palnik gazowy,
- literatura,
- zeszyt lub arkusz papieru, długopis.

Ćwiczenie 2

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych ćwiczenie obrazujące reakcje wymiany podwójnej.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 2) zorganizować stanowisko pracy,
- 3) do trzech próbek nalać po 1 cm^3 roztworów kwasu siarkowego(VI), wodorotlenku sodu i chromianu(VI) potasu (wszystkie roztwory $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$),
- 4) następnie do każdej z nich nalać po 1 cm^3 chlorku baru o $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
- 5) podobnie wykonać trzy reakcje dla azotanu(V) ołowiu(II) o $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
- 6) obserwacje zanotować w zeszycie,
- 7) zapisać równania zachodzących reakcji,
- 8) dokonać analizy ćwiczenia,
- 9) zaprezentować wyniki swojej pracy.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- odczynniki: chlorek baru, azotan(V) ołowiu(II) o $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, kwas siarkowy(VI), wodorotlenek sodu, chromian (VI) potasu,
- probówki w statywie,
- literatura,
- zeszyt lub arkusz papieru, długopis.

Ćwiczenie 3

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych ćwiczenie obrazujące otrzymywanie i własności tlenku magnezu.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 2) zorganizować stanowisko pracy,
- 3) na płytce żelaznej umieścić 0,5 g wiórek magnezowych i ogrzewać pod wyciągiem (reakcja silnie egzotermiczna!),
- 4) powstający podczas reakcji tlenek magnezu wsypać do probówki zawierającej 5 cm^3 wody destylowanej oraz dwie krople fenoloftaleiny,
- 5) obserwować zmianę zabarwienia wskaźnika,
- 6) następnie dodać $1\text{--}2 \text{ cm}^3$ kwasu siarkowego(VI) o $c = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
- 7) wyniki opracować wg schematu:

Nazwa etapu	Przebieg reakcji	Obserwacje
Spalanie Mg	$\text{Mg} + \text{O}_2 =$	
Rozpuszczanie MgO w wodzie	$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} =$	
Reakcja $\text{Mg}(\text{OH})_2$ z kwasem	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$	

- 8) oblicz ilość siarczanu(VI) magnezu jaką można otrzymać z 2,4 g magnezu,
- 9) dokonać analizy ćwiczenia,
- 10) zaprezentować wyniki swojej pracy.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- odczynniki: wiórki magnezowe, fenoloftaleina, kwas siarkowy(VI) o $c = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
- woda destylowana,
- statyw z probówkami,
- blaszki żelazne,
- palnik gazowy,
- literatura,
- zeszyt lub arkusz papieru, długopis.

Ćwiczenie 4

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych ćwiczenie obrazujące reakcje analizy (rozkładu).

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 2) zorganizować stanowisko pracy,
- 3) do suchej próbki wsypać ok. 0,5 g krystalicznego manganianu(VII) potasu,
- 4) podgrzewać zawartość próbki nad palnikiem,
- 5) tłącym się łuczyciwem wprowadzonym do próbki sprawdzić wydzielanie się tlenu,
- 6) po wyprażeniu zawartości, do próbki dodać wody destylowanej,
- 7) obserwacje zanotować w zeszycie,
- 8) zapisać równanie zachodzącej reakcji,
- 9) dokonać analizy ćwiczenia,
- 10) zaprezentować wyniki swojej pracy.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- odczynniki: krystaliczny manganian(VII) potasu,
- suche próbki w statywie,
- palnik gazowy,
- łuczyciwo,
- uchwyt na probówkę,
- szczypce
- literatura,
- zeszyt lub arkusz papieru, długopis.

4.2.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

	Tak	Nie
1) wymienić zasadnicze typy reakcji chemicznych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) podać przykłady reakcji syntezy, analizy, wymiany pojedynczej i podwójnej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) określić jak zmienia się wartościowość pierwiastka w wyniku jego utleniania (redukcji)?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) wskazać utleniacz i reduktor w reakcjach chemicznych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) obliczyć wydajność reakcji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

4.3. Otrzymywanie związków organicznych w wyniku reakcji redukcji i utleniania. Metody otrzymywania estrów kwasów karboksylowych

4.3.1. Materiał nauczania

Redukcja

Redukcji nie można rozpatrywać niezależnie od utleniania, w istocie bowiem są one składowymi reakcji redoksowych. Dany proces można traktować jako redukcję (lub utlenianie) jedynie w odniesieniu do przemiany określonej, rozpatrywanej substancji.

Redukcja jest reakcją szeroko stosowaną w chemii organicznej. Jest to zmiana polegająca na zmniejszeniu stopnia utleniania atomu (lub grupy atomów) stanowiącego centrum reakcji. Podane liczby (tzw. liczby utlenienia) określają formalny stopień utlenienia atomu węgla w grupie atomów. Redukcji ulegać mogą różnego typu związki organiczne, m.in. węglowodory nienasycone.

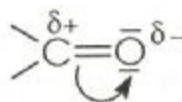
Największe znaczenie ma redukcja związków karbonylowych, takich jak aldehydy, ketony, kwasy i ich pochodne oraz związków nitrowych.

Znane są liczne metody redukcji związków organicznych. Najczęściej stosowane są metody redukcji za pomocą odczynników chemicznych. Redukcja katalityczna za pomocą gazowego wodoru stosowana jest znacznie rzadziej, podobnie jak redukcja elektrochemiczna. Jako odczynniki redukujące stosowane są przeważnie substancje nieorganiczne, ale również liczne odczynniki organiczne. Są wśród nich zarówno odczynniki uniwersalne, jak i specyficzne, skuteczne w przypadku jednej tylko lub niektórych grup związków redukowanych. Znaczną selektywność redukcji udaje się również uzyskać, stosując odpowiednie warunki reakcji: temperaturę, ciśnienie lub rozpuszczalnik.

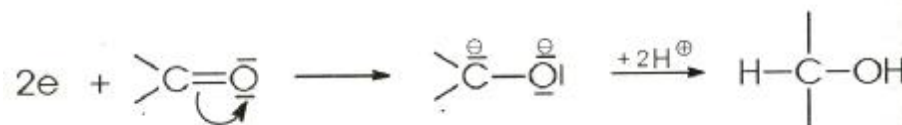
W przemyśle organicznym katalityczna redukcja wodorem jest najczęściej stosowaną metodą ze względu na czystość otrzymywanych produktów, bardzo dobrą wydajność, niską cenę wodoru oraz brak uciążliwych produktów utleniania odpadów redukcyjnych.

Redukcja związków karbonylowych

Związki karbonylowe są ważną klasą związków organicznych, są one bowiem bardzo rozpowszechnione i odznaczają się dużą reaktywnością, uwarunkowaną dużą polarnością grupy karbonylowej.

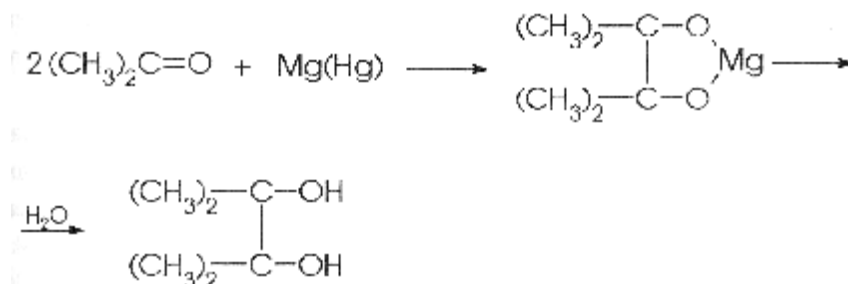


Atom węgla grupy karbonylowej jest atakowany przez odczynniki nukleofilowe. Podczas redukcji omawianych związków za pomocą metali następuje przenoszenie swobodnych elektronów z powierzchni metalu do węgla grupy karbonylowej, prowadzące do nietrwałego wiązania pomiędzy związkiem karbonylowym a metalem. Po przeniesieniu elektronów zaadsorbowana na powierzchni metalu cząsteczka ulega desorpcji tworząc trwały produkt reakcji:



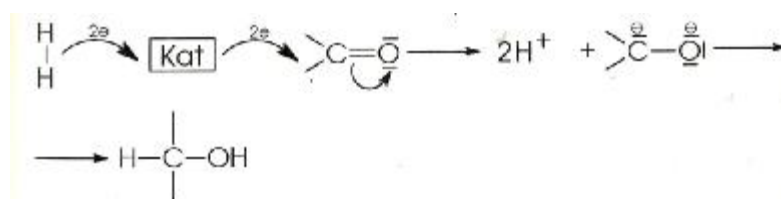
Do takiej redukcji zdolne są tylko metale o dostatecznie dużym ujemnym potencjale elektrochemicznym. Metale alkaliczne redukują nawet tak mało reaktywne związki

karbonylowe jak estry kwasów karboksylowych, podczas gdy na przykład magnez i glin redukują tylko związki najbardziej reaktywne jak aldehydy i ketony. Redukcja aldehydów i ketonów za pomocą magnezu, glinu, żelaza i cynku w rozpuszczalnikach protonowych prowadzi do odpowiednich alkoholi. W rozpuszczalnikach nie zawierających aktywnego wodoru (jak na przykład benzen) ketony redukowane magnezem dają przede wszystkim glikole. Przykładem takiej reakcji jest otrzymywanie pinakolu z acetonu:



Grupę karbonylową w aldehydach i ketonach można redukować do grupy metylenowej ogrzewając związek karbonylowy z amalgamatem cynku w środowisku kwasu solnego (metoda Clemmensena) lub z hydratami hydrazyny, zasadą (metoda Wolffa-Kiznera). Redukcja Clemmensena jest prostsza w wykonaniu, nie można jej jednak stosować w przypadku związków reagujących z kwasami oraz związków o dużym ciężarze cząsteczkowym. Wtedy korzysta się z metody Wolffa-Kiznera).

Metale szlachetne jak platyna lub pallad działają w procesie redukcji związków karbonylowych nieco inaczej. Pobierają elektrony potrzebne w reakcji od cząsteczkowego wodoru i przenoszą je na węgiel grupy karbonylowej, stanowią więc w istocie katalizator:



Uwodornienie katalityczne związków karbonylowych w laboratorium prowadzi się najczęściej stosując jako katalizator czerń platynową w środowisku kwaśnym lub nikiel Raneya (drobno sproszkowany nikiel o silnie rozwiniętej powierzchni) w środowisku zasadowym. Metody te (zwłaszcza z katalizatorem platynowym) nadają się również do selektywnej redukcji na przykład ketonów nienasyconych do ketonów nasyconych. Kwasy karboksylowe i ich pochodne nie ulegają redukcji w takich warunkach.

Najbardziej uniwersalną spośród omawianych metod polega na traktowaniu związków karbonylowych odczynnikami stanowiącymi źródło jonu wodorkowego. Sam wodór cząsteczkowy wykazuje niewielką skłonność do tworzenia tego jonu. Natomiast doskonałym źródłem nukleofilowego wodoru są kompleksowe wodorki metali, takie jak glinowodorek litu LiAlH_4 lub borowodorek sodu NaBH_4 . W obecności związku karbonylowego wodorki te ulegają dysocjacji:



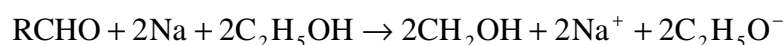
Glinowodorek litowy jest jednym z najenergiczniejszych odczynników służących do omawianego celu. Jego działaniu ulegają wszystkie typy związków zawierające grupę karbonylową. Reakcję z tym odczynnikiem przeprowadza się zwykle w roztworze, w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika stosując aparaturę zabezpieczającą przed dostępem

wilgoci. Jako rozpuszczalniki stosuje się najczęściej etery.

W wyniku redukcji tym odczynnikami aldehydów i ketonów, a także kwasów, bezwodników kwasowych i estrów otrzymuje się alkohole, natomiast z amidów otrzymuje się aminy. Wydajność tych produktów jest z reguły bardzo dobra.

Borowodorek sodu jest mniej energicznym odczynnikiem redukującym i dzięki temu o wiele bardziej selektywnym. Stosując go można selektywnie zredukować grupy karbonylowe w obecności innych ulegających redukcji grup funkcyjnych (na przykład nitrowych lub wiązań nienasyconych).

Inną, zwłaszcza dawniej bardzo szeroko stosowaną metodą redukcji pochodnych kwasów karboksylowych do alkoholi jest działanie sodem w środowisku etanolu. Najczęściej stosowano tę metodę w przypadku estrów, które najpierw ulegają redukcji do aldehydów, a następnie do alkoholi. Metodę tę stosuje się również obecnie, gdy chodzi o selektywną redukcję estrów:

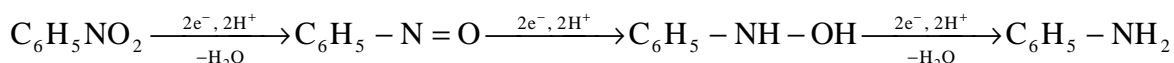


Jako środowisko reakcji stosuje się alkohole trudniej reagujące z sodem niż etanol (najczęściej drugorzędowe).

Redukcja związków nitrowych

Związki nitrowe redukuje się najczęściej za pomocą czynnych chemicznie metali i to zarówno w środowisku kwaśnym, jak i zasadowym, drogą katalitycznego uwodornienia lub metodą elektrolityczną. Stosuje się często również inne środki redukujące.

W preparacie organicznej aromatyczne związki nitrowe redukuje się najczęściej działając takimi metalami jak: żelazo, cyna i cynk w obecności kwasu solnego. Przemiana związku nitrowego w aminę polega wówczas na przenoszeniu elektronów z powierzchni metalu do atomu azotu grupy nitrowej i prowadzi do powstawania pochodnych nitrozowych i N-podstawionych pochodnych hydroksyloaminy. Reakcja nie zatrzymuje się jednak na tym etapie i zawsze prowadzi do powstawania jako głównych produktów amin pierwszorzędowych:



Oprócz wymienionych reakcji redukcji w procesie przemiany grupy nitrowej w aminową mogą uczestniczyć produkty kondensacji związków nitrozowych z pochodnymi hydroksyloaminy. Jednym z najczęściej stosowanych odczynników redukujących omawianego typu, ze względu na dostępność i niską cenę, są opiłki żelaza w środowisku kwasu solnego. Użycie jako rozpuszczalnika alkoholu ułatwia wyodrębnienie produktu występującego głównie w postaci wolnej zasady.

Inne odczynniki redukujące mają mniejsze znaczenie i stosowane są w dość ograniczonym zakresie. Na przykład redukcję cyną i kwasem solnym stosuje się często wyłącznie do redukcji alifatycznych związków nitrowych, aromatyczne związki nitrowe redukowane tym odczynnikami dają głównie pochodne azobenzenu.

Większość wodorków metali, jak również borowodorek sodu w redukcji związków nitrowych stosowana jest bardzo rzadko. Natomiast częściej stosowane są siarczki, takie jak wodorosiarczek sodu lub siarczek amonu, jak również hydrazyna w obecności katalizatora. Odczynniki te działają bardzo selektywnie. Hydrazyna w niskiej temperaturze w środowisku kwaśnym lub obojętnym nie atakuje obecnych w redukowanym substracie grup karbonylowych. Selektowność ta zanika w środowisku alkalicznym i podwyższonej temperaturze (redukcja Wolffa Kiznera) i na przykład aldehyd m-nitrobenzoesowy w takich warunkach ulega redukcji do m-toluidyny.

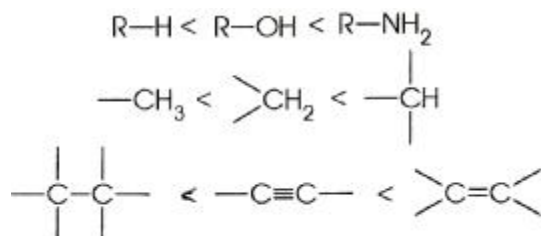
Siarczki są łagodnymi czynnikami redukującymi i stosuje się je w przypadkach, gdy obecność jakichś innych grup funkcyjnych w substracie wymaga szczególnej ostrożności. Za pomocą siarczków można na przykład zredukować tylko jedną z kilku grup nitrowych obecnych w substracie i to dodatkowo w ściśle określonym położeniu względem innych podstawników.

Aminy aromatyczne otrzymuje się niekiedy przez redukcję związków azowych lub hydrazowych. Jako odczynnik redukujący stosuje się wówczas podsiarczyn sodu (hydrosulfid).

Związki nitrowe, zwłaszcza aromatyczne łatwo ulegają katalitycznej redukcji wodorem, która prowadzi przeważnie do aminy pierwszorzędowej. W przemyśle stosuje się ciśnieniowe uwodornienie aromatycznych związków nitrowych w obecności takich katalizatorów jak pallad, nikiel czy platyna. Podobnie można prowadzić tę reakcję w skali laboratoryjnej; ponadto stosuje się wówczas nikiel Raney'a lub tzw. stop Raney'a (stop glinowo-niklowy w środowisku kwasu mrówkowego lub octowego) oraz katalizator Adamsa (tlenek platyny). Katalityczne uwodornienie związków nitrowych wodorem jest jednak dość kłopotliwe w wykonaniu i z tej racji rzadziej stosowane w preparatyce organicznej.

Utlenianie

W chemii organicznej przyjęto traktować reakcję utleniania jako przekształcenie podstawnika w związku organicznym w grupę funkcyjną znajdującą na wyższym stopniu utlenienia. Powyższa definicja jest umowna, podobnie zresztą jak ustalanie stopnia utlenienia w związkach organicznych. Jest ona jednak wygodniejsza w zastosowaniu od formalnie prawidłowej definicji, określającej utlenianie jako reakcję związaną z utratą elektronów atomu będącego centrum utleniania. Zdolność poszczególnych substratów organicznych do utleniania wzrasta wraz ze wzrostem ich nukleofilowości w następującym porządku:



Większość reakcji utleniania związków organicznych polega na wprowadzeniu do cząsteczki tlenu lub utracie wodoru. W omawianym procesie utleniania jednych reagentów towarzyszy redukcja innych. Jednak w chemii organicznej reakcja określana jest jako utlenianie, jeżeli utlenianiu ulega związek organiczny.

Utlenianie stanowi podstawową metodę otrzymywania najrozmaitszych związków tlenowych jak aldehydy, ketony i chinony, kwasy karboksylowe.

Jako odczynniki utleniające stosuje się przeważnie związki nieorganiczne odznaczające się dużą elektrofilowością. Wybór odpowiedniego odczynnika utleniającego zależy zarówno od rodzaju substratu, jak i oczekiwanego produktu. Szczególnie szeroko stosowany jest do tego celu nadmanganian potasu. Utlenianie tym odczynnikiem można prowadzić w środowisku kwaśnym, obojętnym lub zasadowym, używając wodnych lub znacznie rzadziej acetonowych jego roztworów. Duże znaczenie jako odczynnik utleniający ma również dwuchromian potasu w roztworze rozcieńczonego kwasu siarkowego lub bezwodnik chromowy w mieszaninie z kwasem lub bezwodnikiem octowym. W reakcjach utleniania, w których nie istnieje niebezpieczeństwo ubocznej reakcji nitrowania stosuje się często stężony lub rozcieńczony kwas azotowy, a także azotany. Ponadto stosuje się również inne, silnie elektrofilowe odczynniki, takie jak: nadtlenki metali, dwutlenek selenu, dwutlenek manganu, chlor, brom i podchloryny.

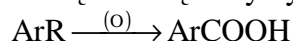
Stosowane są również związki organiczne jako odczynniki utleniające. Szczególnie duże znaczenie uzyskały nadtlenukwasu stosowane m.in. w reakcji epoksydowania związków nienasyconych.

Utlenianie węglowodorów do kwasów karboksylowych

Zdolność grupy alkilowej do ulegania utlenianiu wzrasta wyraźnie, jeżeli znajduje się ona w sąsiedztwie podwójnego wiązania, grupy karbonylowej lub pierścienia aromatycznego. W tym przypadku reakcja ma charakter bardziej selektywny i powstaje mniej produktów ubocznych. W przypadku energicznych odczynników utleniających produktami reakcji są kwasy karboksylowe. Stosując łagodne środki utleniające i warunki reakcji można węglowodory przeprowadzić w aldehydy a nawet w alkohole.

Aktywowanie grupy metylowej lub metylenowej przez wiązanie nienasycone rzadko jest wykorzystywane do otrzymywania nienasyconych produktów utlenienia, bowiem zazwyczaj pod wpływem środków utleniających o charakterze kwasowym i nadmanganianu potasu zostaje najpierw zaatakowana nie grupa alkilowa, ale wiązanie olefinowe C=C.

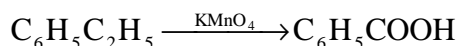
Natomiast utlenianie grup alkilowych zaktywowanych obecnością pierścienia aromatycznego jest najczęściej stosowaną metodą otrzymywania kwasów aromatycznych:



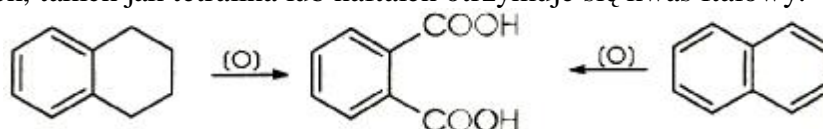
W skali laboratoryjnej reakcję tę prowadzi się najdogodniej stosując roztwór dwuchromianu sodu w stężonym kwasie siarkowym lub wodny roztwór nadmanganianu potasu, najczęściej w środowisku zasadowym. Metody tej nie można zastosować w przypadku amin i fenoli, gdyż wówczas może dojść do utlenienia połączonego z rozpadem pierścienia.

Za pomocą rozcieńczonego kwasu azotowego można utlenić jedną spośród kilku grup metylowych znajdujących się w związku aromatycznym. Jednak w czasie takiej reakcji mogą powstawać uboczne produkty nitrowania utlenianego związku.

Wymienione środki utleniające powodują zawsze całkowite utlenienie łańcuchów bocznych bez względu na ich budowę do grup karboksylowych związanych bezpośrednio z pierścieniem aromatycznym:

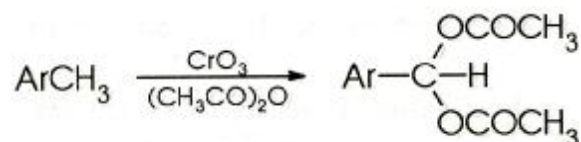


W przypadku węglowodorów aromatycznych zawierających dwa lub więcej łańcuchów bocznych otrzymuje się kwasy aromatyczne di- lub polikarboksylowe. W ten sposób otrzymuje się np. kwas tereftalowy z p-ksylenu lub p-dietylobenzenu. Z węglowodorów pierścieniowych, takich jak tetralina lub naftalen otrzymuje się kwas ftalowy:



W chemii analitycznej wykorzystuje się metody utleniania grup alkilowych w pierścieniu aromatycznym dla ustalania ich położenia. Najczęściej w takich przypadkach stosuje się utlenianie nadmanganianem potasu, gdyż oczyszczanie małych ilości kwasów otrzymanych w reakcji nie następuje wówczas takich trudności, jak w przypadku użycia dwuchromianu lub bezwodnika chromowego.

Otrzymywanie aldehydu w wyniku utleniania węglowodoru aromatycznego podstawionego grupami metylowymi następuje poważne problemy, bowiem powstająca grupa aldehydowa utlenia się dużo łatwiej niż sama grupa metylowa. Dlatego aldehyd trzeba usuwać z mieszaniny reagującej przeprowadzając go na przykład w jakąś trwalszą pochodną. Można użyć do tego celu bezwodnika lub kwasu chromowego w środowisku bezwodnika octowego. Powstający bowiem w pierwszym etapie aldehyd ulega wówczas przemianie w dwuacetylową pochodną hydratu:



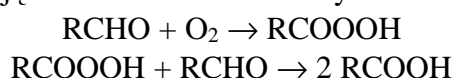
Jeżeli grupa metylowa znajdująca się w pierścieniu aromatycznym jest dostatecznie reaktywna, do omawianego celu można użyć dwutlenku selenu, odznaczającego się działaniem selektywnym. Reakcję utleniania przeprowadza się zazwyczaj wówczas we wrzącym roztworze alkoholowym lub dioksanowym, bowiem związek ten łatwo rozpuszcza się w tych rozpuszczalnikach. Metoda ta jest stosowana m.in. do otrzymywania aldehydów heterocyklicznych.

Utlenianie alkoholi i aldehydów

Alkohole pierwszo- i drugorzędowe można łatwo utlenić do aldehydów i ketonów stosując wszystkie wyżej wymienione odczynniki. Natomiast alkohole trzeciorzędowe utleniają się trudno i następuje wówczas rozerwanie wiązania C-C.

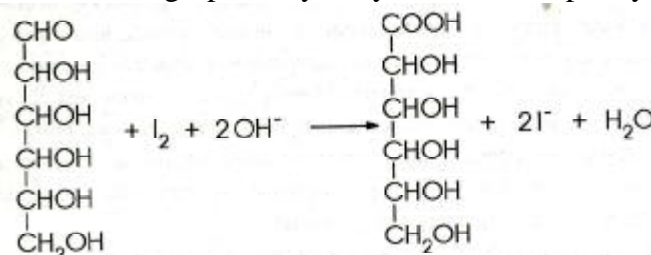
Alkohole pierwszorzędowe utleniają się do aldehydów, ale zatrzymanie reakcji utleniania na tym etapie jest problemem, gdyż aldehydy łatwo ulegają dalszemu utlenieniu. W przypadku lotnych aldehydów alifatycznych można temu zapobiec, prowadząc utlenienie w temperaturze przewyższającej temperaturę wrzenia aldehydu lecz niższej od temperatury wrzenia alkoholu. Aldehyd oddestylowuje wówczas ze środowiska reakcji i nie ulega dalszemu utlenieniu. Metodą tą jednak trudno jest otrzymywać aldehydy z wydajnością przekraczającą 60%. Większe wydajności aldehydów uzyskuje się podczas utleniania chromianem t-butylu w rozpuszczalnikach organicznych lub prowadząc utlenianie w obecności bezwodnika octowego, w wyniku czego otrzymuje się acetal.

Alkohole drugorzędowe utleniają się łatwiej niż pierwszorzędowe. Wydajność reakcji jest również większa, gdyż powstające ketony są bardziej odporne na działanie odczynników utleniających. Spośród wymienionych tutaj substratów najłatwiej ulegają utlenieniu aldehydy, jednak jako substraty w omawianym procesie mają niewielkie znaczenie, gdyż są na ogół trudno dostępne w handlu. Aldehydy ulegają utlenieniu nawet tlenem z powietrza. Jako produkty przejściowe powstają wówczas nadktlenokwasy:



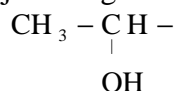
Kwasy karboksylowe można również otrzymać stosując jako substraty alkohole pierwszorzędowe. Produktami pośrednimi są wówczas aldehydy i dlatego korzystniej jest w takim przypadku prowadzić utlenianie za pomocą nadmanganianu potasu w środowisku zasadowym. Podczas utleniania w środowisku kwaśnym powstający przejściowo aldehyd ulega częściowo przemianie w acetal, zaś powstający kwas ulega częściowo estryfikacji. Obydwie te reakcje uboczne obniżają wydajność całego procesu.

Większa reaktywność aldehydów w omawianym procesie w porównaniu z alkoholami umożliwia selektywne utlenianie grup aldehydowych w cukrach prostych:



Łatwość utleniania aldehydów za pomocą tak łagodnych czynników utleniających jak odczynnik Tollensa lub Fehlinga wykorzystuje się w chemii analitycznej do identyfikacji aldehydów.

Kwasy karboksylowe można również otrzymywać jako produkty tzw. reakcji haloformowej. Polega ona na utlenianiu metyloketonów lub alkoholi zawierających ugrupowanie



za pomocą chloru, bromu lub jodu w środowisku alkalicznym:

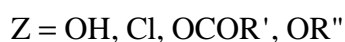
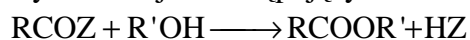


Reakcja haloformowa przebiega z dobrą wydajnością nawet w stosunkowo niskiej temperaturze.

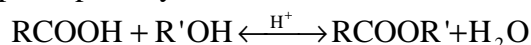
Metody otrzymywania estrów kwasów karboksylowych

Estry kwasów karboksylowych można traktować jako pochodne alkoholi lub fenoli powstałe przez zastąpienie atomu wodoru grupy wodorotlenowej tych związków grupą acylową. Najczęściej stosowaną metodą otrzymywania estrów jest acylowanie związków hydroksylowych. Jako środki acylujące stosuje się kwasy, chlorki kwasowe, bezwodniki kwasowe oraz estry innych alkoholi.

Ogólny schemat reakcji acylowania jest następujący:



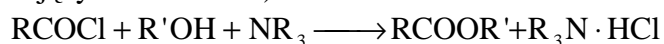
Bezpośrednia estryfikacja czyli acylowanie kwasami organicznymi jest reakcją odwracalną katalizowaną przez protony:



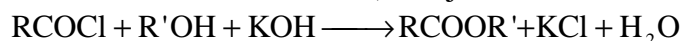
Przesunięcie stanu równowagi w prawą stronę dla zwiększenia wydajności estru można osiągnąć przez dodanie nadmiaru jednego z substratów. W praktyce stosuje się reagent łatwiej dostępny. Często zwiększenie wydajności estru uzyskuje się przez usunięcie jednego z produktów, estru lub wody. Niskowrzące estry można usuwać przez oddestylowanie z mieszaniny reagującej dzięki niższej temperaturze wrzenia w porównaniu z substratami. Czasem estry usuwa się przez destylację azeotropową. Znacznie częściej zamiast estru usuwa się wodę. Bardzo dobre wydajności estrów uzyskuje się stosując azeotropowe usuwanie wody benzenem, toluenem lub reagującym alkoholem (butanolem i wyższymi alkoholami). Często usuwa się wodę przez wprowadzenie dużej ilości stężonego kwasu siarkowego, który jednocześnie spełnia rolę katalizatora lub prowadząc reakcję w obecności takich środków higroskopijnych jak ZnCl_2 , CaCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Estryfikacja bezpośrednia pozwala na otrzymywanie estrów alkoholi pierwszorzędowych i kwasów nie zawierających podstawników w pozycji α i β .

Acylowanie chlorkami kwasowymi

Chlorki kwasowe są najbardziej energicznymi środkami acylującymi. Acylowanie chlorkami kwasowymi przeprowadza się najczęściej w środowisku zasadowym (czynnik zasadowy wiąże powstający chlorowódór):



Aromatyczne chlorki kwasowe reagują wolno z roztworami wodorotlenków alkalicznych. Pozwala to na prowadzenie reakcji acylowania alkoholi i fenoli chlorkami kwasowymi w obecności roztworu wodorotlenków litowców (reakcja Schotten-Baumanna):

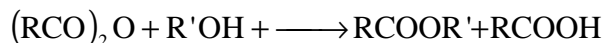


Acylowanie chlorkami kwasowymi stosuje się wówczas, gdy bezpośrednia estryfikacja zachodzi trudno lub w przypadkach, gdy zależy nam na dużej szybkości i wydajności

otrzymywania estrów, na przykład w analizie organicznej.

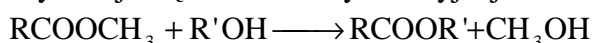
Acylowanie bezwodnikami kwasowymi

Bezwodniki kwasowe podobnie jak chlorki kwasowe są znacznie reaktywniejszymi odczynnikami acylującymi niż kwasy karboksylowe, są jednak nieco mniej reaktywne niż chlorki kwasowe. Stosowane są one przeważnie wówczas, gdy te ostatnie reagują zbyt gwałtownie:



Acylowanie estrami innych alkoholi

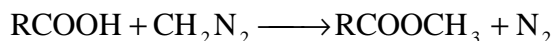
Estry są najmniej reaktywnymi czynnikami acylującymi. Acylowanie estrami czyli tzw. transestryfikację przeprowadza się wobec katalizatorów kwasowych lub zasadowych. Powstający alkohol oddestylowuje się z mieszaniny reakcyjnej:



W reakcji transestryfikacji najczęściej stosuje się estry metylowe, powstaje bowiem wówczas lotny metanol, który łatwo usuwa się z mieszaniny reakcyjnej przez destylację. W ten sposób przeprowadza się tanie i łatwo dostępne estry w cenniejsze produkty.

Estryfikacja diazometanem

Ze względu na łagodne warunki reakcji i dobre wydajności produktów jest to najlepsza metoda otrzymywania estrów metylowych. Stosowana jest ona przede wszystkim do estryfikacji trudnodostępnych kwasów:



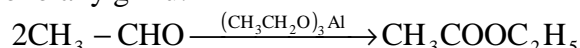
Otrzymywanie estrów w reakcji nityli z alkoholami



Na tej drodze otrzymuje się bezpośrednio estry z pominięciem etapu hydrolizy i estryfikacji. Reakcje przeprowadza się przy nadmiarze alkoholu w obecności stechiometrycznej ilości wody.

Otrzymywanie estrów w reakcji Tiszczénki

Reakcja polega na dysproporcjonowaniu aldehydów. W bezwodnych warunkach stosowanych w tej reakcji produkty dysproporcjonowania wydzielają się w postaci estrów. Reakcję tę katalizują alkoholate glinu:



Obecność atomów wodoru w pozycji α nie przeszkadza w reakcji Tiszczénki. Omawiana metoda stosowana jest w skali przemysłowej.

4.3.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do ćwiczeń.

1. Jakie znasz metody otrzymywania związków organicznych metodą reakcji redukcji?
2. Jakie znasz reduktory stosowane w preparatyce organicznej?
3. Na czym polega reakcja utleniania?
4. Jakie znasz metody otrzymywania związków organicznych metodą reakcji utleniania?
5. Jakie znasz utleniacze stosowane w preparatyce organicznej?
6. Co to są estry?
7. Co to jest estryfikacja?
8. Jakie znasz metody otrzymywania estrów?
9. Jakie znasz metody zwiększenia wydajności otrzymywania estru?
10. Jakie środowisko jest charakterystyczne dla reakcji estryfikacji?

4.3.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych reakcję utlenienia alkoholi – próbę z dichromianem potasu. Napisz równanie reakcji, wskaż utleniacz i reduktor.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zgromadzić materiały potrzebne do wykonania ćwiczenia,
- 2) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 3) do probówki wlać 1 cm^3 5% roztworu dichromianu potasu, 1 cm^3 alkoholu, 1 cm^3 roztworu kwasu siarkowego(VI) (1:5),
- 4) po zmieszaniu reagentów zawartość probówki ogrzewać w łaźni wodnej (w zlewce z gorącą wodą) do zmiany barwy roztworu,
- 5) obserwacje zanotować w zeszycie – o czym świadczy zmiana barwy roztworu po reakcji?
- 6) obserwacje zanotować w zeszycie (jaki zapach ma mieszanina po reakcji?),
- 7) napisać równanie zachodzącej reakcji, wskazać utleniacz i reduktor,
- 8) dokonać analizy ćwiczenia,
- 9) zaprezentować pracę.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- odczynniki: dichromian potasu, kwas siarkowy(VI),
- woda destylowana,
- probówka,
- łaźnia wodna,
- zeszyt lub arkusz papieru, długopis.

Ćwiczenie 2

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych reakcję utlenienia alkoholi – próbę z manganianem(VII) potasu.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zgromadzić materiały potrzebne do wykonania ćwiczenia,
- 2) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 3) do około $0,2\text{ cm}^3$ alkoholu dodać 3 cm^3 kwasu siarkowego(VI) rozc.(1:5) i kilka kropli roztworu manganianu(VII) potasu,
- 4) po ogrzaniu fioletowy roztwór (od soli Mn^{7+}) odbarwia się na skutek redukcji do soli Mn^{2+} ,
- 5) napisać dwustopniową reakcję utleniania badanego alkoholu,
- 6) dokonać analizy ćwiczenia,
- 7) zaprezentować pracę.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- odczynniki: badany alkohol, manganian(VII) potasu, kwas siarkowy (VI) (1:5),
- statyw,
- woda destylowana,
- probówka,
- zeszyt lub arkusz papieru, długopis.

Ćwiczenie 3

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych proces otrzymywania estrów kwasu acetylosalicylowego (Aspiryna).

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 2) zorganizować stanowisko pracy,
- 3) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
- 4) do kolby stożkowej o pojemności 50 cm³ wprowadzić 3 g bezwodnego kwasu salicylowego,
- 5) dodać 3 krople stężonego kwasu siarkowego(VI) i 4,5 g świeżo przedestylowanego bezwodnika octowego,
- 6) zawartość kolby ogrzewać około 15 min. na łaźni wodnej, do temperatury 50÷60°C przy mieszaniu bagietką,
- 7) mieszaninę reakcyjną pozostawić do ochłodzenia, po czym zawartość kolby wylać do 40 cm³ wody,
- 8) dokładnie wymieszać, odsączyć wytracony osad i wysuszyć,
- 9) surowy produkt rozpuścić w 10 cm³ gorącego alkoholu i roztwór przesączyć na gorąco,
- 10) przesącz wlać do 25 cm³ gorącej wody (uwaga: jeżeli po wlaniu do gorącej wody wytrąci się osad, należy zawartość kolby ogrzać do uzyskania klarownego roztworu) i pozostawić do krystalizacji,
- 11) uporządkować stanowisko pracy,
- 12) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia, które powinno zawierać obliczenie wydajności przeprowadzonej reakcji, określenie czystości otrzymanego produktu.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- stanowiskowa instrukcja laboratoryjna,
- odczynniki: kwas salicylowy, kwas siarkowy(VI), bezwodnik octowy, alkohol etylowy,
- kolby stożkowe 60 cm³,
- lejek sitowy,
- kolba ssawkowa,
- termometr,
- łaźnia wodna,
- literatura.

Ćwiczenie 4

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych proces otrzymywania octanu etylu.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 2) zorganizować stanowisko pracy,
- 3) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
- 4) do kolby trójszyjnej o pojemności 100 cm³ wprowadzić 1,5 cm³ alkoholu etylowego i dodać powoli 1,5 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI), chłodząc kolbę z zewnątrz wodą z lodem,
- 5) kolbę połączyć z chłodnicą zwykłą i umieścić się w niej wkraplacz i termometr (uwaga 1),
- 6) do wkraplacza wprowadzić 10 cm³ alkoholu etylowego i 10 cm³ lodowatego kwasu octowego,

- 7) kolbę ogrzewać płaszczem grzejnym do temperatury 140°C (uwaga 2) i wkropić przygotowaną mieszaninę kwasu octowego i alkoholu etylowego,
- 8) regulować szybkość wkraplania (powinna być równa szybkości oddestylowania estru),
- 9) po zakończeniu reakcji destylat (uwaga 3) zubożyć 2% roztworem węglanu sodu,
- 10) po zubożeniu destylat wytrząsać 5 cm³ roztworem chlorku wapnia zawierającego 2,5 g CaCl₂,
- 11) oddzielić górną warstwę estrową i wprowadzić do kolby stożkowej zawierającej 1,5 g bezwodnego CaCl₂ na okres dwóch godzin,
- 12) po dwu godzinach ester dekantować nad CaCl₂ i przeprowadzić destylację (temperatura wrzenia estru wynosi 77°C),
- 13) otrzymać ok. 9 g (66÷68%) estru,
- 14) uporządkować stanowisko pracy,
- 15) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia, które powinno zawierać obliczenie wydajności przeprowadzonej reakcji, określenie czystości otrzymanego produktu.

Uwagi:

1. Termometr powinien być zanurzony w cieczy reakcyjnej.
2. W temperaturze ponad 140°C tworzy się również eter.
3. Destylat oprócz estru i wody zawiera kwas octowy i alkohol etylowy.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- stanowiskowa instrukcja laboratoryjna,
- odczynniki: alkohol etylowy, kwas octowy lodowaty, kwas siarkowy(VI), węglan sodu, chlorek wapnia (bezw.),
- kolba trój szyjna,
- wkraplacz,
- chłodnica zwykła,
- płaszcz grzejny,
- rozdzielacz,
- termometr,
- odbieralnik 100 cm³,
- literatura.

4.3.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

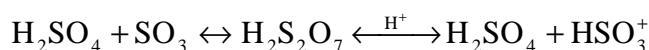
	Tak	Nie
1) podać metody otrzymywania związków organicznych metodą reakcji redukcji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) podać przykłady reduktorów stosowanych w preparatyce organicznej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) wyjaśnić na czym polega reakcja utleniania?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) określić metody otrzymywania związków organicznych metodą reakcji utleniania?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) podać przykłady utleniaczy stosowanych w preparatyce organicznej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) wyjaśnić co to są estry?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) wyjaśnić co to jest estryfikacja?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8) wymienić metody otrzymywania estrów?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9) określić jakie są metody zwiększenia wydajności otrzymywania estru?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
10) określić jakie środowisko jest charakterystyczne dla reakcji estryfikacji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

4.4. Laboratoryjne metody otrzymywania związków sulfonowych i nitrowych

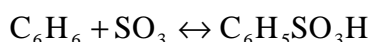
4.4.1. Materiał nauczania

Reakcję bezpośredniego wprowadzania do związku organicznego grupy sulfonowej – SO₃H na miejsce atomu wodoru, przez działanie różnych odczynników nazywa się sulfonowaniem. Jako odczynniki sulfonujące stosowane są najczęściej: stężony kwas siarkowy, mieszaniny kwasu siarkowego i trójtlenku siarki (tzw.oleum) i sam trójtlenek siarki.

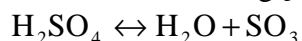
Sulfonowanie związków aromatycznych, podobnie jak nitrowanie i fluorowcowanie, zachodzi według mechanizmu podstawienia elektrofilowego. Przyjmuje się, że czynnikiem elektrofilowym w tej reakcji jest albo kation HSO₃⁺ powstający w wyniku przemian:



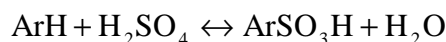
albo po prostu sam trójtlenek siarki:



W przypadku stosowania stężonego kwasu siarkowego obecność trójtlenku siarki w mieszaninie reakcyjnej jest uwarunkowana równowagą:



Podczas sulfonowania kwasem siarkowym tworzy się woda i w miarę przebiegu reakcji kwas ulega rozcieńczeniu:



Powstawanie wody powoduje zmniejszenie szybkości reakcji wskutek likwidacji czynników aktywnych podczas sulfonowania SO₃H⁺ i SO₃. Aby temu zapobiec stosuje się albo usuwanie wody w czasie prowadzenia reakcji, albo (częściej) używa się nadmiaru kwasu siarkowego w celu osiągnięcia całkowitej przemiany sulfonowanego związku. Na przykład podczas sulfonowania benzenu za pomocą tzw. monohydratu kwasu siarkowego (100% H₂SO₄) stosuje się dwukrotny nadmiar kwasu siarkowego.

Podczas sulfonowania oleum lub samym trójtlenkiem siarki woda nie tworzy się, dzięki czemu reakcja zachodzi znacznie szybciej. W praktyce laboratoryjnej najczęściej stosuje się w tym celu oleum lub roztwory SO₃ w rozpuszczalnikach organicznych, jak: chloroform, dioksan, eter czy chlorek etylenu. W przypadku związków nietrwałych w środowisku kwaśnym (na przykład: tiofen, furan itp.) sulfonuje się je za pomocą kompleksów SO₃ z aminami trzeciorzędowymi na przykład pirydyną. Sam SO₃ jest niewygodny ze względu na stałą konsystencję w temperaturze pokojowej i stosowany jest głównie w przemyśle.

Sulfonowanie, w odróżnieniu od nitrowania i większości innych reakcji aromatycznych podstawienia elektrofilowego, jest reakcją odwracalną. Hydroliza kwasów sulfonowych, w zależności od ich trwałości następuje już pod wpływem wody i kwasu siarkowego o różnym stężeniu, szczególnie w podwyższonej temperaturze. W wyniku tego miejsce podstawienia grupy sulfonowej w pierścieniu aromatycznym, chociaż podlega ogólnym regułom orientacji, zależy w dużym stopniu od warunków reakcji. Na przykład w zależności od zastosowanych warunków sulfonowania (temperatura, stężenie i rodzaj czynnika sulfonującego) z toluenu może powstawać mieszanina złożona głównie z izomerów meta i para. Powstająca na początku zgodnie z kinetyką reakcji mieszanina izomerów ulega odwracalnym procesom desulfonowania i powtórnego sulfonowania, tworząc w wyniku mieszaninę izomerów bardziej trwałych termodynamicznie. Ponieważ grupa sulfonowa

dezaktywuje pierścień aromatyczny, na ogół nie występuje niebezpieczeństwo powstawania pochodnych disulfonowych.

Najczęstszą reakcją uboczną towarzyszącą sulfonowaniu jest powstawanie sulfonów (związki organiczne o ogólnym wzorze $R-SO_2-R'$, gdzie R, R' oznaczają podstawniki alkilowe lub aryłowe. Substancje chemicznie obojętne, bez zapachu, dobrze krystalizujące i odporne na środki redukujące). Sprzyja temu wysoka temperatura reakcji. Sprzyja ona również wszelkim procesom utleniającym zachodzącym podczas działania kwasem siarkowym na związek organiczny, często prowadzi do częściowego lub całkowitego zwęglenia produktu. Dlatego szczególnie ważne w preparatyce jest przestrzeganie podanych w przepisie laboratoryjnym warunków prowadzenia reakcji, a zwłaszcza niedopuszczanie do przekroczenia określonej dla danego związku temperatury sulfonowania. Aromatyczne kwasy sulfonowe jako mocne kwasy bardzo dobrze rozpuszczalne zarówno w wodzie jak i w kwasie siarkowym, wskutek czego ich wydzielanie z mieszaniny po sulfonowaniu następuje z dużymi trudnościami. W wielu przypadkach stosuje się wysalanie soli sodowych kwasów sulfonowych za pomocą chlorku sodu lub siarczanu sodu:



Reakcja sulfonowania ma duże znaczenie w syntezie barwników i detergentów. Obecność silnie polarnej grupy sulfonowej w cząsteczce barwnika organicznego nadaje mu rozpuszczalność w wodzie, ponadto w przypadku barwników do wełny czy włókien poliamidowych grupa sulfonowa bierze udział w wiązaniu barwnika z włóknem przez tworzenie wiązań jonowych z grupami aminowymi włókna. Toteż wiele barwników zawiera jedną, a często więcej grup sulfonowych. Podczas syntezy tego rodzaju barwników grupę sulfonową wprowadza się najczęściej przed wprowadzeniem chromoforu.

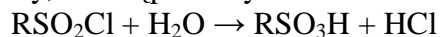
Sulfonowe pochodne alkilobenzenów stosowane są jako środki powierzchniowo-czynne. Grupa sulfonowa stanowi w takim związku ugrupowanie hydrofilowe, natomiast alkil zawierający nie mniej niż 12 atomów węgla wraz z pierścieniem benzenowym – ugrupowanie hydrofobowe. Wpływ obydwu tych ugrupowań w cząsteczce jest zrównoważony, dzięki czemu tego rodzaju detergenty mają optymalne właściwości powierzchniowo-czynne.

Opracowano wiele procesów sulfonowania alkilobenzenów na skalę przemysłową, z których najkorzystniejszą metodą jest sulfonowanie za pomocą gazowego trójtlenku siarki rozcieńczonego powietrzem.

Wyżej wspomnianych trudności związanych z wydzielaniem kwasu sulfonowego z mieszaniny poreakcyjnej można uniknąć stosując jako czynnik sulfonujący duży nadmiar kwasu chlorosulfonowego. Zachodzi wówczas tzw. chlorosulfonowanie w wyniku którego powstają sulfochlorki:

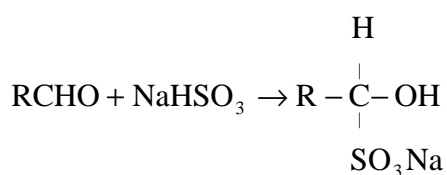
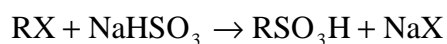


Sulfochlorki są trudno rozpuszczalne w wodzie i można je wydzielić wylewając mieszaninę poreakcyjną do wody, a następnie zhydrolizować do kwasów sulfonowych:

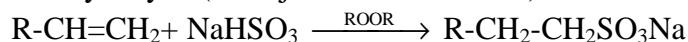


Jeżeli kwas sulfonowy nie jest produktem końcowym syntezy złożonej, wówczas sulfochlorki aromatyczne nadaje się lepiej od kwasu do dalszych przemian. Dlatego chlorosulfonowanie stosuje się bardzo często do otrzymywania pochodnych kwasów sulfonowych.

Alifatyczne kwasy sulfonowe rzadko otrzymuje się na drodze sulfonowania. Najczęściej w tym przypadku wykorzystuje się wymianę chlorowca w reakcji z wodorosiarczynem sodu lub przyłączenia wodorosiarczynu do grupy karbonylowej w aldehydach i ketonach:



oraz do wiązań nienasyconych (reakcja wolnorodnikowa):



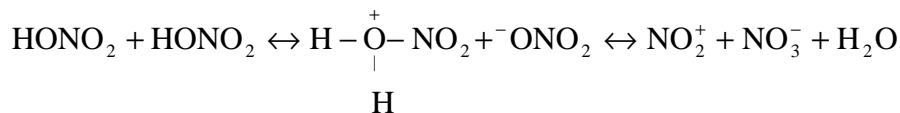
Kwasy sulfonowe można otrzymać także przez utlenianie grup funkcyjnych zawierających siarkę, w takich związkach jak: tiole, kwasy sulfinowe i inne.

Związki nitrowe otrzymuje się najczęściej przez podstawienie atomu wodoru grupą nitrową $-\text{NO}_2$ w reakcji związku organicznego z kwasem azotowym, stosowanym w postaci różnych mieszanin lub innymi odczynnikami, jak na przykład azotany organiczne. Reakcję tą nazywa się nitrowaniem; jest to jedna z najważniejszych reakcji związków organicznych, grupę nitrową można też wprowadzić drogą wymiany chlorowca, grup sulfonowych, utleniania grup aminowych i innych grup zawierających azot, a także przez przyłączenie odpowiedniego odczynnika do wiązań wielokrotnych.

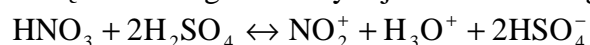
W praktyce wybór odpowiedniej metody wprowadzania grupy nitrowej do związku organicznego zależy w głównej mierze od budowy substratu. Na przykład nitroalkany otrzymuje się w laboratorium najczęściej przez wymianę fluorowca na grupę nitrową, gdyż nasycone węglowodory alifatyczne w zwykłych warunkach bardzo trudno ulegają nitrowaniu. Nitrowanie alkanów jest natomiast z powodzeniem stosowane w przemyśle. Proces ten prowadzi się w fazie gazowej w temperaturze $400\div 450\text{ }^\circ\text{C}$, pod zwiększonym ciśnieniem, przy użyciu kwasu azotowego lub tlenków azotu jako czynników nitrujących. Reakcja ta zachodzi najprawdopodobniej według mechanizmu wolnorodnikowego, zaś jako produkt otrzymuje się mieszaninę nitroalkanów oraz substancji powstałych w wyniku utlenienia łańcucha węglowego.

Alifatyczne związki nienasycone przyłączają do wiązań wielokrotnych kwas azotowy, dając złożone mieszaniny zawierające związki nitrowe, które nie zawsze stanowią główne produkty reakcji.

W szeregu aromatycznym nitrowanie stanowi bezsprzecznie najważniejszą metodę otrzymywania związków nitrowych. W tym przypadku reakcja ta zachodzi najczęściej według mechanizmu aromatycznego podstawienia elektrofilowego i istotnym czynnikiem nitrującym jest wówczas jon nitroniowy NO_2^+ . Jony nitroniowe obecne są już w samym kwasie azotowym dzięki autoprotolizie.



Równowaga tej reakcji jest jednak daleko przesunięta w lewo. Wprowadzenie kwasu siarkowego powoduje zmianę równowagi na korzyść jonu nitroniowego.

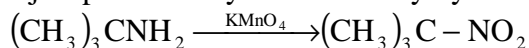


Działanie nitrujące takiej mieszaniny kwasów azotowego i siarkowego zwanej mieszaniną nitrującą jest dzięki temu znacznie energiczniejsze. Ponadto kwas siarkowy wiążąc wodę zapobiega rozcieńczaniu kwasu azotowego, sprzyjającemu ubocznym procesom utleniania oraz odgrywa rolę rozpuszczalnika wielu związków organicznych. Mieszanina nitrująca jest odczynnikiem stosowanym najczęściej do nitrowania związków aromatycznych.

Odczynnikami nitrującymi są mieszaniny zawierające wolny SO_3 , które sporządza się przez zmieszanie dymiącego kwasu azotowego i oleum.

Najczęstszą reakcją towarzyszącą nitrowaniu jest utlenianie. Reakcji tej sprzyja przekroczenie dopuszczalnej temperatury, a typowym objawem świadczącym o jej przebiegu jest wydzielanie się tlenków azotu. Powstawanie produktów utleniania w wyniku reakcji obniża wydajność nitrowania a także utrudnia wyodrębnienie czystego produktu. Dlatego też w procesie nitrowania niezwykle duże znaczenie ma temperatura, w której przebiega reakcja. Nitrowanie jest reakcją egzotermiczną, ponadto ciepło wydziela się również na skutek rozcieńczenia kwasu siarkowego (wchodzącego w skład najczęściej stosowanego odczynnika nitrującego - mieszaniny nitrującej) wodą powstającą w reakcji nitrowania. Zazwyczaj na początku chłodzi się mieszaninę reagującą oraz dodaje stopniowo odczynnik nitrujący, natomiast pod koniec reakcji mieszaninę ogrzewa się do temperatury optymalnej dla danego związku. Nitrowanie przeprowadza się w różnych temperaturach od 0° do 160°C, lecz dla otrzymania określonego typu związków zakres optymalnej temperatury jest dosyć wąski, zwłaszcza przy wprowadzaniu pierwszej grupy nitrowej. Wraz ze wzrostem temperatury rośnie szybkość reakcji nitrowania, dzięki czemu wzrasta możliwość wprowadzania dalszych grup nitrowych. Równocześnie jednak zwiększa się niepożądane działanie utleniające kwasu azotowego. W celu uniknięcia miejscowych przegrzań mogących spowodować niepożądane reakcje, przede wszystkim gwałtowne utlenianie związku nitrowanego a nawet wybuch, stosuje się mieszanie. Jest ono szczególnie potrzebne jeżeli mieszanina reakcyjna jest heterogenna i proces nitrowania zachodzi jedynie na granicy faz.

Znacznie mniejsze znaczenie praktyczne mają inne metody wprowadzenia grupy nitrowej do związku organicznego. Aromatyczne związki nitrowe, których otrzymanie nastęrcza problemy bądź ze względu na niepożądany wpływ kierujący podstawnika, bądź dużą wrażliwość substratu na utlenianie otrzymać można na drodze wymiany innego podstawnika na grupę nitrową. Na przykład dobre wydajności kwasu pikrynowego uzyskuje się sulfonując uprzednio fenol. Również niektóre aminy aromatyczne można utlenić do nitrozwiązków, jednak reakcja ta stosowana jest przede wszystkim do otrzymywania nitroalkanów:



Najważniejszą metodą laboratoryjną otrzymywania nitroalkanów jest reakcja wymiany fluorowca w halogenkach alkilowych (głównie bromkach i jodkach) na grupę nitrową. Jako odczynniki stosuje się w tym celu azotyny nieorganiczne (sodu i srebra), zaś reakcję prowadzi się w tego rodzaju rozpuszczalnikach jak eter i chloroform.

W przypadku pierwszorzędowych halogenków alkilowych otrzymuje się zazwyczaj w tych warunkach nitroalkany z zadowalającą wydajnością.

Halogenki drugorzędowe ulegają głównie reakcji wymiany tworząc azotyny alkilowe. Natomiast w środowisku dimetyloformamidu zarówno pierwsze-, jak i drugorzędowe halogenki alkilowe reagują z azotynem sodowym, tworząc nitroalkany jako główne produkty reakcji.

Bezpieczeństwo: Nitrowanie należy prowadzić pod wyciągiem i pod żadnym pozorem nie należy wdychać wydzielających się dymów. Należy nosić okulary ochronne i rękawice kwasoodporne. Należy ściśle trzymać się temperatur podanych w przepisie preparatywnym i energicznie mieszać, aby zapobiec miejscowemu przegrzaniu! Pamiętaj zawsze o bardzo dokładnym zobojętnieniu kwasów i wypłukaniu nitrozwiązków.

4.4.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do ćwiczeń.

1. Co to jest grupa sulfonowa?
2. Jakie znasz przykłady związków sulfonowych?
3. Jakie znasz związki służące do sulfonowania?
4. Jakie otrzymuje się alifatyczne kwasy sulfonowe?

5. Jaki proces nazywamy nitrowaniem?
6. Jakie znasz mieszaniny nitrujące?
7. Jakie są zasady prowadzenia procesu nitrowania?
8. Jakie znasz związki nitrowe?

4.4.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych reakcję otrzymywania kwasu sulfanilowego.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 2) przestrzegać zasad bezpieczeństwa i higieny pracy,
- 3) zorganizować stanowisko pracy,
- 4) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
- 5) postępować zgodnie z instrukcją laboratoryjną,
- 6) w kolbie stożkowej o pojemności 150 cm³ umieścić 10 cm³ aniliny i ostrożnie dodawać małymi porcjami 10 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI),
- 7) mieszaninę oziębić zimną wodą i powoli dodawać małymi porcjami 20 cm³ 10% oleum,
- 8) następnie kolbę umieścić w płaszczu grzejnym i ogrzewać do temperatury 180–190°C w ciągu 1 h,
- 9) reakcję zakończyć jeżeli 1÷2 krople mieszaniny poreakcyjnej rozpuszczą się w 3÷4 cm³ 10% NaOH,
- 10) zawartość naczynia ochładza się do temperatury 50°C, po czym ostrożnie wlewa się ją do 300 g wody z lodem,
- 11) po około 10 min. wytrącony osad kwasu sulfanilowego odsączyć na lejku sitowym i krystalizować z wody z dodatkiem około 2 g węgla aktywnego,
- 12) po krystalizacji produkt suszyć w eksykatorze nad bezwodnym chlorkiem wapnia,
- 13) uporządkować stanowisko pracy,
- 14) dokonać analizy ćwiczenia,
- 15) zaprezentować pracę,
- 16) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia, które powinno zawierać obliczenie wydajności przeprowadzonej reakcji, określenie czystości otrzymanego produktu.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- stanowiskowa instrukcja laboratoryjna,
- odczynniki: anilina, oleum (10%), kwas siarkowy(VI), węgiel aktywny, wodorotlenek sodu (10%),
- kolba stożkowa,
- termometr,
- lejek sitowy,
- lejek z płaszczem grzejnym,
- eksykator,
- literatura,
- zeszyt lub arkusz papieru, długopis.

Ćwiczenie 2

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych proces otrzymywania związku nitrowego p-nitroacetanilidu.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 2) przestrzegać zasad bezpieczeństwa i higieny pracy,
- 3) zorganizować stanowisko pracy,
- 4) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
- 5) w zlewce umieścić 12,5 g acetanilidu oraz 25 cm³ lodowatego kwasu octowego i mieszając jej zawartość mieszadłem mechanicznym wprowadzić 25 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI),
- 6) zlewkę chłodzić lodem z solą i za pomocą wkraplacza wkraplać do niej, energicznie mieszając mieszaninę 5,5 cm³ kwasu azotowego(V) i 3,5 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI),
- 7) przed wkrapianiem mieszanina powinna być ochłodzona do temperatury 0÷2°C, a w czasie wkraplania jej temperatura nie może przekraczać 10°C (uwaga: w wypadku wzrostu temperatury reakcji nitrowania powyżej 10°C mogą powstawać pochodne dinitrowe acetanilidu),
- 8) po zakończeniu wkraplania zlewkę pozostawić na 1 h w temperaturze pokojowej,
- 9) zawartość zlewki wlać do 150 g drobno potłuczonego lodu,
- 10) wytrącony osad po upływie 15 min. odsączyć na lejku sitowym i przemyć dużą ilością zimnej wody,
- 11) surowy p-nitroacetanilid oczyścić przez krystalizację z alkoholu etylowego, otrzymując czysty produkt temperaturze topnienia 212÷214°C.
- 12) zachować szczególną ostrożność przy wykonywaniu ćwiczenia,
- 13) uporządkować stanowisko pracy,
- 14) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia, które powinno zawierać obliczenie wydajności przeprowadzonej reakcji, określenie czystości otrzymanego produktu.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- stanowiskowa instrukcja laboratoryjna,
- odczynniki: acetanilid, kwas octowy lodowaty, kwas siarkowy(VI), kwas azotowy(V), alkohol etylowy,
- zlewka 250 ml,
- mieszadło mechaniczne,
- wkraplacz,
- termometr,
- lejek sitowy,
- kolba kulista 150 cm³,
- chłodnica zwrotna,
- literatura.

4.4.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

	Tak	Nie
1) wyjaśnić co to jest grupa sulfonowa?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) podać przykłady związków sulfonowych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) wymienić związki służące do sulfonowania?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) opisać jak otrzymuje się alifatyczne kwasy sulfonowe?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) wyjaśnić jaki proces nazywamy nitrowaniem?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) wymienić mieszaniny nitrujące?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) określić zasady prowadzenia procesu nitrowania?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8) przeprowadzić proces nitrowania na skalę laboratoryjną?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9) wyjaśnić na czym polega oczyszczanie nitrozwiązków?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
10) wymienić związki nitrowe?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
11) wyjaśnić jak można podzielić nitrozwiązki?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

4.5. Laboratoryjne metody polimeryzacji i polikondensacji

4.5.1. Materiał nauczania

Reakcje chemiczne otrzymywania polimerów, tj. wytwarzania syntetycznych związków wielkocząsteczkowych, nazywane są zwyczajowo polireakcjami.

Polimeryzacja to reakcja, w wyniku której związek chemiczny o małej masie cząsteczkowej zwany monomerem lub mieszanina kilku takich związków reagują same ze sobą, aż do wyczerpania wolnych grup funkcyjnych, w wyniku czego powstają cząsteczki o wielokrotnie większej masie cząsteczkowej od substratów, tworząc polimer. Przebiega bez zmian składu substancji reagujących. Powstający polimer różni się od monomeru tylko wielkością cząsteczki. W przedstawionym procesie reaguje tylko jeden rodzaj monomeru. Taki proces jest nazywany homopolimeryzacją, a otrzymany produkt -homopolimerem. Jeżeli polimeryzacji ulega natomiast więcej niż jeden rodzaj monomeru, proces taki nazywa się kopolimeryzacją a powstający produkt – kopolimerem.

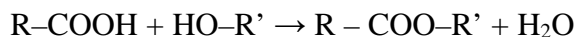
Począwszy od lat 30 XX w. wiele reakcji polimeryzacji wykorzystanych jest w przemyśle. Szybkość polimeryzacji uzależniona jest od temperatury, ciśnienia, ilości i rodzaju inicjatora lub katalizatora. Ze względu na techniczny sposób przeprowadzania polimeryzacji rozróżnia się:

- 1) Polimeryzację w roztworze – w której środowiskiem polimeryzacji jest odpowiedni rozpuszczalnik, w którym rozpuszcza się zarówno monomery jak i inicjator. Metoda stosowana jest w przemyśle do otrzymywania na przykład poliakrylanów, kopolimerów styrenowych.
- 2) Polimeryzację emulsyjną – w której monomery tworzą micelle, zaś inicjator znajduje się w roztworze właściwym. Dla utrzymania odpowiedniej struktury miceli, do środowiska reakcji dodaje się związków pomocniczych, które regulują pH środowiska reakcji oraz napięcie powierzchniowe. Produktem polimeryzacji emulsyjnej jest lateks, który może stanowić gotowy produkt końcowy albo z którego wyodrębnia się polimer poprzez proces koagulacji emulsji. Stosowana jest w przemyśle na przykład do otrzymywania kauczuków, polioctanu winylu, polistyrenu.
- 3) Polimeryzację w zawiesinie – w której monomer tworzy dość spore krople zawieszone w roztworze a inicjator znajduje się w tych kroplach. Zawiesinę uzyskuje się poprzez intensywne mieszanie monomeru w substancji, w której monomer i inicjator są całkowicie nierozpuszczalne. W praktyce przemysłowej jest to zwykle woda. Polimeryzacja odbywa się wewnątrz kropel monomeru. W jej wyniku powstaje gotowy granulaty polimeru.
- 4) Polimeryzację w bloku – w którym do ciekłego monomeru dodaje się wprost inicjator. W wyniku polimeryzacji powstaje lity blok polimeru, który może stanowić produkt końcowy, lub który należy poddać granulacji.
- 5) Polimeryzację w fazie gazowej – w której monomerami są gazy o niskiej temperaturze krytycznej. Proces polimeryzacji prowadzony jest w adiabatycznych reaktorach rurowych lub autoklawach pod zwiększonym ciśnieniem. W wyniku tego rodzaju polimeryzacji powstaje zwykle pył polimeru, który odfiltrowuje się, a następnie stapia i granuluje.
- 6) Polimeryzacja na granicy faz – w której monomer znajduje się w jednej fazie ciekłej, zaś inicjator w drugiej. Polimeryzacja odbywa się w punkcie styku obu faz. Powstający polimer jest natychmiast „wyciągany” z układu reakcji tak aby utrzymywać cały czas dużą powierzchnię styku faz. W wyniku tej polimeryzacji otrzymuje się włókna lub bardzo cienkie folie.

Polikondensacja jest procesem łączenia się wielu cząsteczek substancji wyjściowych w związek wielkocząsteczkowy z jednoczesnym wydzieleniem prostego związku małowcząsteczkowego – jako produktu ubocznego reakcji. Skład chemiczny polimeru powstającego w wyniku polikondensacji nie jest identyczny ze składem substancji wyjściowych. Spowodowane jest to wydzieleniem się produktów ubocznych podczas procesu. Przykładem polimerów otrzymywanych w wyniku polikondensacji mogą być poliamidy lub poliestry.

Poliamidy otrzymuje się w wyniku reakcji związków zawierających jako grupy funkcyjne: grupę aminową $-NH_2$ i karboksylową (kwasową) $-COOH$. W wyniku reakcji tych grup funkcyjnych powstaje wiązanie peptydowe i cząsteczkowe. Stanowią całą grupę polimerów o różnych właściwościach zależnych od budowy łańcucha węglowodorowego R substratów użytych do reakcji. W nazwie poliamidu podawany jest zawsze indeks cyfrowy charakteryzujący budowę łańcucha węglowodorowego R. Na przykład poliamid 6 oznacza, że polimer ten został otrzymany w procesie homopolikondensacji, a ilość atomów węgla w aminokwasie użytym do reakcji wynosi 6. Nazwa poliamid 6,6 oznacza, że polimer ten został otrzymany w wyniku heteropolikondensacji kwasu dwukarboksylowego o 6 atomach węgla za dwuaminą, której rodnik również zawierał 6 atomów węgla.

Innym przykładem polimerów otrzymywanych w reakcji polikondensacji może być grupa poliestrów. Otrzymywane są ze związków zawierających jako grupy funkcyjne grupę karboksylową $-COOH$ i wodorotlenową $-OH$. W wyniku reakcji otrzymuje się ester i wodę wg równania:



Poliestry, jak wszystkie polimery, otrzymuje się wówczas, gdy do reakcji zostaną użyte substraty przynajmniej dwufunkcyjne, a więc kwasy dwukarboksylowe i glikole (związki zawierające 2 grupy $-OH$).

4.5.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do ćwiczeń.

1. Co to jest polimeryzacja?
2. Czym charakteryzuje się polimeryzacja w roztworze?
3. Jakie produkty można otrzymać metodą polimeryzacji emulsyjnej?
4. Co to jest polimeryzacja w zawiesinie?
5. Co to jest polikondensacja?
6. Jakie polimery można otrzymać w wyniku reakcji polikondensacji?

4.5.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych proces polimeryzacji styrenu.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 2) zorganizować stanowisko pracy,
- 3) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
- 4) 120 cm³ wodnego roztworu polialkoholu winylowego (o stężeniu 5,7 g/dm³) umieścić w szklanym reaktorze zaopatrzonym w wymienną pokrywę, mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr,

- 5) łączyć mieszadło oraz ogrzewanie, ogrzać do temperatury 80°C,
- 6) odważyć nadtlenuk benzoilu i rozpuścić w 60 cm³ (54,3 g) świeżo przedestylowanego styrenu,
- 7) prowadzić monomer wraz z inicjatorem do reaktora szklanego,
- 8) polimeryzację prowadzić w temperaturze 80°C. Podczas polimeryzacji musi być zapewnione równomierne mieszanie,
- 9) po zakończeniu polimeryzacji wyłączyć ogrzewanie i mieszanie, powstałe perełki opadają na dno reaktora,
- 10) roztwór po schłodzeniu zdekantować, a perełki przemyć w reaktorze kilkakrotnie wodą, następnie odsączyć na lejku w zestawie pracującym pod zmniejszonym ciśnieniem, wysuszyć w temp. 80°C i zważyć, wynik zapisać w zeszycie,
- 11) uporządkować stanowisko pracy,
- 12) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia, które powinno zawierać obliczenie wydajności przeprowadzonej reakcji, określenie czystości otrzymanego produktu.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- stanowiskowa instrukcja laboratoryjna,
- odczynniki: wodny roztwór polialkoholu winylowego, nadtlenuk benzoilu, styren,
- waga laboratoryjna,
- zestaw laboratoryjny do polimeryzacji,
- literatura.

Ćwiczenie 2

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych proces otrzymywania sztucznego tworzywa z mocznika i formaliny.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 2) zorganizować stanowisko pracy,
- 3) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
- 4) przygotować w próbówce 2 cm³ nasyconego roztworu mocznika w wodzie,
- 5) dodać do niego taką samą objętość formaliny a następnie zanurzyć w cieczy bagietkę zwilżoną stężonym kwasem siarkowym(VI) lub solnym,
- 6) sprawdzić dłonią temperaturę mieszaniny,
- 7) po chwili, gdy roztwór zamieni się w białą masę, chwycić za koniec bagietki i unieść ją do góry,
- 8) obserwacje zanotować w zeszycie,
- 9) napisać równanie zachodzącej reakcji,
- 10) uporządkować stanowisko pracy,
- 11) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia, które powinno zawierać obliczenie wydajności przeprowadzonej reakcji, określenie czystości otrzymanego produktu.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- stanowiskowa instrukcja laboratoryjna,
- odczynniki: mocznik – 3 g, formalina – 2 cm³, kwas solny stężony – 0,5 cm³,
- 2 próbówki, bagietka,
- literatura.

4.5.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

	Tak	Nie
1) wyjaśnić co to jest polimeryzacja?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) wyjaśnić co to jest polikondensacja?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) podać różnice pomiędzy polimeryzacją rodnikową a jonową?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) wymienić katalizatory w polimeryzacji jonowej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) wyjaśnić na czym polega polimeryzacja w roztworze?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) wyjaśnić na czym polega polimeryzacja w emulsji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

4.6. Zastosowanie procesu elektrolizy do otrzymywania substancji

4.6.1. Materiał nauczania

Najmniejsze napięcie niezbędne do rozkładu elektrolitu podczas elektrolizy nazywamy napięciem rozkładowym. Oznaczamy je doświadczalnie przez stopniowe zwiększanie napięcia na elektrodach i jednoczesny pomiar natężenia prądu przechodzącego przez elektrolit. Przy osiągnięciu napięcia rozkładowego natężenie prądu szybko wzrasta na skutek rozładowywania się jonów. Wielkość napięcia rozkładowego niezbędnego do przeprowadzenia jonów różnych pierwiastków w obojętne atomy zależy od położenia pierwiastka w szeregu napięciowym. Najłatwiej się redukują jony metali szlachetnych. Jeśli mamy w elektrolizerze roztwór mieszaniny soli różnych metali, na przykład soli cynku i miedzi, to można tak dobrać napięcie na elektrodach, by na katodzie wydzielala się tylko miedź a cynk pozostawał w roztworze. Aby metale mogły być rozdzielone metodą elektrolityczną (elektroanaliza) ich potencjały rozkładowe muszą się dostatecznie od siebie różnić (nie mniej niż 0,2V). Jeśli potencjały rozkładowe metali niewiele się od siebie różnią wydzielają się na katodzie jednocześnie.

Metody elektrolityczne stosowane są w produkcji niektórych metali. Przykładem jest produkcja glinu przez elektrolizę stopionego w kryolicie Na_2AlF_6 tlenku glinu Al_2O_3 otrzymanego z boksytu. Magnez jest otrzymywany z soli magnezowych zawartych w wodzie morskiej. Sole te w reakcji z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dają $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Z wodorotlenku magnezu przez działanie kwasem solnym otrzymujemy MgCl_2 , który w stanie stopionym wprowadza się do elektrolizera. Produktem elektrolizy jest oprócz magnezu chlor. Przez elektrolizę roztworów wodnych soli można otrzymać tylko takie metale, które nie reagują z wodą, (miedź, srebro, cynk, kadm, cyna, mangan, złoto, itp.). Natomiast sól, potas, wapń – otrzymywane są przez rozkład elektrolityczny stopionych soli. Metody elektrolityczne są bardzo często stosowane do rafinacji metali otrzymywanych z rud w stanie zanieczyszczonym drogą innych procesów redukcyjnych. Na przykład miedź elektrolityczną otrzymuje się z miedzi surowej zawierającej liczne zanieczyszczenia (Zn, Pb, As, Sb, Fe, Ni, Ag, Au, Pt) przez rafinację elektrolityczną. Wielkie płyty z surowej miedzi umieszczone są jako anoda w kąpeli elektrolitycznej czyli w roztworze siarczanu miedziowego z dodatkiem kwasu siarkowego. Anoda rozpuszcza się, zaś na katodzie wydziela się miedź w stanie czystym. Zanieczyszczenia opadają jako szlam anodowy, z którego następnie są wyodrębniane. Podczas rafinacji elektrolitycznej metali zawsze zanieczyszczony metal stanowi anodę umieszczoną w odpowiednim elektrolicie, a katodą jest najczęściej blacha z tego samego czystego metalu. Czasem katoda jest z innej substancji niż anoda, lecz tak dostosowanej, by odłożony metal można było bez trudu oddzielić. Do procesu elektrolitycznej rafinacji metalu zbliżony jest proces pokrywania galwanicznego metalowych przedmiotów warstewką innych metali (galwanostegia).

Metodami elektrolitycznymi otrzymywane są nie tylko metale, lecz również wiele innych produktów chemicznych, a szczególnie wodór, chlor, fluor, wodorotlenki, ciężka woda, nadtlenki, chlorany, podchloryn sodu, itd. W chemii analitycznej są stosowane metody oparte na elektrolitycznym wydzieleniu pierwiastka w stanie czystym i określaniu jego ilości na drodze wagowej.

Przykłady metod elektrolitycznych otrzymywania substancji

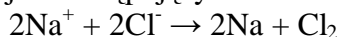
Elektroliza stopionego chlorku sodowego NaCl

Ciekły stopiony NaCl zawiera podobnie jak kryształ jony Na^+ i Cl^- , dlatego po przyłożeniu napięcia do elektrod zachodzą na nich następujące reakcje:

reakcja katodowa $\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$, polegająca na przyłączeniu elektronu dostarczonego przez katodę przez jon sodu, przez co jon ten przechodzi w obojętny atom,

reakcja anodowa $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e$, polegająca na oddawaniu anodzie elektronów przez jony chloru (utlenianie jonów), przez co jony przechodzą w obojętne atomy łączące się w gazowe dwuatomowe cząsteczki chloru uchodzące ze stopu.

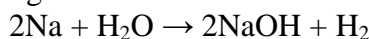
Sumaryczny przebieg reakcji jest następujący:



W wyniku elektrolizy ze stopionego chlorku sodu otrzymujemy przez elektrolityczny rozkład metaliczny sól przy katodzie i gazowy chlor wydzielony przy anodzie.

Elektroliza stężonego wodnego roztworu chlorku sodowego

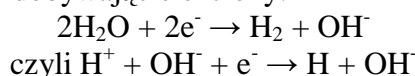
Stężony wodny roztwór NaCl daje nieco inne produkty elektrolizy niż stopiona sól. Na katodzie wydziela się wodór a na anodzie chlor. Przyłożone pole elektryczne powoduje uporządkowanie ruchu jonów w roztworze. Ujemnie naładowane jony chloru wędrują do anody, oddają elektrony i przechodzą do stanu cząsteczkowego Cl_2 . Dodatkowo jony sodu otrzymują na katodzie elektrony i stają się obojętnymi elektrycznie atomami. Atomy te reagują natychmiast z wodą według równania:



W efekcie końcowym przy katodzie wydziela się wodór a roztwór osiąga duże stężenie NaOH.

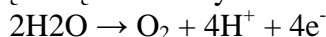
Elektroliza rozcieńczonego roztworu NaCl

Rozcieńczony wodny roztwór NaCl daje w wyniku elektrolizy wodór i tlen. W procesach elektrodowych rozcieńczonych roztworów elektrolitów reagentami są również cząsteczki wody. Woda reaguje z katodą zdobywając elektrony:

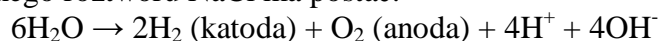


W wyniku reakcji katodowej powstaje wydzielający się przy katodzie wodór.

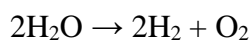
Woda reaguje również z anodą tracąc elektrony



przy czym powstaje wydzielający się przy anodzie tlen. Ogólna reakcja elektrolizy wodnego rozcieńczonego roztworu NaCl ma postać:

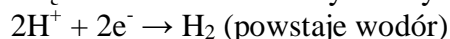


Reakcja elektrolizy rozcieńczonego roztworu NaCl polega zasadniczo na rozkładzie wody:



Elektroliza wodnego roztworu kwasu

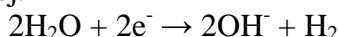
Podczas elektrolizy kwasów z reguły przy katodzie wydziela się wodór, a przy anodzie tlen lub inne produkty (na przykład Cl_2 przy HCl). Roztwory kwasów tlenowych (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , H_2CO_3) dają zawsze tlen i wodór. Jeżeli mamy do czynienia z roztworami rozcieńczonych kwasów, reakcje zachodzące w roztworze mają przebieg taki sam jak dla rozcieńczonych roztworów soli (patrz reakcje elektrodowe dla rozcieńczonych roztworów soli). W przypadku większych stężeń na katodzie mamy do czynienia z reakcją:



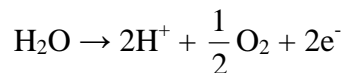
a na anodzie produktem utlenienia anodowego w przypadku anionów kwasów tlenowych jest tlen dostarczany przez jony OH^- lub cząsteczki wody a w przypadku kwasów beztlenowych utlenieniu ulegają aniony reszt kwasowych ($2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$) z wydzielaniem produktu na przykład chloru.

Elektroliza zasad

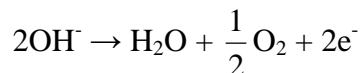
Jeżeli poddaje się elektrolizie bardzo rozcieńczony roztwór zasady, a do elektrod nie przyłoży się z zewnętrznego źródła prądu zbyt dużego napięcia, to rozkładowi ulega głównie woda w wyniku reakcji katodowej:



i wydziela się wodór, natomiast w wyniku reakcji anodowej:



wydziela się tlen, przy czym objętość tworzącego się wodoru jest dwukrotnie większa od objętości tworzącego się tlenu (w tych samych warunkach). W przypadku roztworów stężonych proces anodowy jest następujący:



Prawie wszystkie reakcje elektrodowe zachodzące podczas przepływu prądu elektrycznego przez bardzo rozcieńczone roztwory wodne prowadzą do wydzielenia wodoru i tlenu. Jak widać z reakcji napisanych wyżej, roztwór wokół anody staje się kwaśny w wyniku tworzenia się jonów wodorowych a roztwór wokół katody zasadowy w wyniku tworzenia się jonów wodorotlenowych.

4.6.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do ćwiczeń.

1. Na czym polegają procesy elektrochemiczne?
2. W jakich procesach technologicznych wykorzystywane są metody elektrolityczne?
3. Jakie warunki muszą być spełnione aby metale mogły być rozdzielone metodą elektrolityczną?
4. Jakie znasz przykłady otrzymywania substancji metodami elektrolitycznymi?

4.6.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych proces elektrolizy wodnego roztworu siarczanu(VI) sodu.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 2) zorganizować stanowisko pracy,
- 3) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
- 4) postępować zgodnie z instrukcją laboratoryjną,
- 5) zachować szczególną ostrożność przy wykonywaniu ćwiczenia,
- 6) napełnić elektrolizer Hoffmana roztworem siarczanu(VI) sodu o $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ z dodatkiem błękitu bromotymolowego, wypierając całkowicie powietrze z aparatu,
- 7) połączyć przyrząd ze źródłem prądu stałego i ustalić napięcie zasilające na około 10 V,
- 8) prowadzić elektrolizę około 10 minut,
- 9) zwrócić uwagę na stosunek objętościowy gazów wydzielonych przy katodzie i anodzie,
- 10) gaz z przestrzeni katodowej zebrać do probówki, odwróconej dnem do góry, a następnie otwór probówki zbliżyć do płomienia palnika,

- 11) otworzyć kranik od przestrzeni anodowej, zebrać nieco gazu do próbówki, a następnie u wylotu próbówki umieścić żarzące się łuczywko,
- 12) obserwacje zanotować w zeszycie,
- 13) uporządkować stanowisko pracy,
- 14) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- stanowiskowa instrukcja laboratoryjna,
- odczynniki: roztwór siarczanu(VI) sodu o $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, błękit bromotymolowy,
- elektrolizer Hoffmana,
- palnik gazowy,
- próbówki,
- łuczywko,
- literatura,
- zeszyt lub arkusz papieru, długopis.

Ćwiczenie 2

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych proces miedziowania elektrolitycznego.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
- 2) zorganizować stanowisko pracy,
- 3) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
- 4) napełnić naczynie elektrolizera (na przykład zlewkę o pojemności 50 cm^3) do $2/3$ objętości roztworem siarczanu miedzi(II) o $c = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
- 5) przygotować elektrody, w tym celu gruby drut żelazny (na przykład gwóźdź) oczyścić starannie papierem ściernym, przemyć strumieniem wody wodociągowej, a następnie wodą destylowaną, po czym poddać go wytrawianiu roztworem kwasu siarkowego(VI) o $c = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ w ciągu 1–2 minut. Wytrawiony drut opłukać wodą destylowaną i osuszyć kawałkiem bibuły. Uwaga ! W trakcie operacji nie dotykać palcami tej części drutu, która ma być zanurzona w roztworze elektrolitu. Tak przygotowany drut żelazny będzie stanowił katodę, anodę zaś - płytka lub gruby drut miedziany,
- 6) umieścić elektrody w roztworze siarczanu miedzi(II) i włączyć w obwód prądu,
- 7) prowadzić elektrolizę przez 5–10 minut., stosując prąd o natężeniu ok. 500 mA,
- 8) obserwacje zanotować w zeszycie,
- 9) uporządkować stanowisko pracy,
- 10) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- stanowiskowa instrukcja laboratoryjna,
- odczynniki: roztwór siarczanu miedzi(II) o $c = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, kwas siarkowy(VI) o $c = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
- woda destylowana,
- bibuła,
- elektrolizer,
- gwóźdź żelazny,
- płytka lub gruby gwóźdź miedziany,

- papier ścierny,
- zlewka 50 cm³,
- literatura,
- zeszyt lub arkusz papieru, długopis.

4.6.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

	Tak	Nie
1) wyjaśnić na czym polegają procesy elektrochemiczne?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) określić w jakich procesach technologicznych wykorzystywane są metody elektrolityczne?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) wymienić warunki jakie muszą być spełnione aby metale mogły być rozdzielone metodą elektrolityczną?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) podać przykłady otrzymywania substancji metodami elektrolitycznymi?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

5. SPRAWDZIAN OSIĄGNIĘĆ

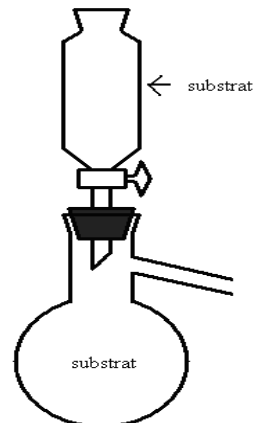
INSTRUKCJA DLA UCZNIĄ

1. Przeczytaj uważnie instrukcję zanim rozpoczniesz rozwiązywać zadania.
2. Podpisz imieniem i nazwiskiem kartę odpowiedzi.
3. Zapoznaj się z zestawem zadań testowych.
4. Odpowiedzi udzielaj tylko na załączonej karcie odpowiedzi.
5. Test składa się z 20 zadań wielokrotnego wyboru, z których tylko jedna jest poprawna.
6. Wybraną odpowiedź zaznacz na karcie odpowiedzi znakiem X.
7. Jeśli uznasz, że pomyliłeś się i wybrałeś nieprawidłową odpowiedź, to otocz wybór kółkiem, a następnie prawidłową odpowiedź zaznacz znakiem X.
8. Pracuj samodzielnie, bo tylko wtedy będziesz mógł sprawdzić poziom swojej wiedzy i umiejętności.
9. Jeśli jakieś zadanie sprawi Ci trudność, rozwiąż inne i ponownie spróbuj rozwiązać poprzednie.
10. Odpowiedzi udzielaj tylko na załączonej karcie odpowiedzi.
11. Na rozwiązanie wszystkich zadań masz 45 minut.

Powodzenia!

ZESTAW ZADAŃ TESTOWYCH

1. Rysunek przedstawia przyrząd do otrzymywania
 - a) ciał stałych.
 - b) cieczy.
 - c) gazów.
 - d) roztworów.



2. Płuczka gazowa służy do
 - a) zbierania gazów nad wodą.
 - b) zbierania gazów nad kwasami.
 - c) oczyszczania gazu.
 - d) mieszania gazów.
3. Gaz znacznie lżejszy od powietrza, z tlenem tworzy mieszaninę wybuchową to
 - a) chlor.
 - b) tlen.
 - c) tlenek węgla.
 - d) wodór.

4. Schemat $AB \rightarrow A + B$ przedstawia reakcję
- syntezy.
 - analizy.
 - wymiany pojedynczej.
 - wymiany podwójnej.
5. Reakcje redoks są to reakcje w wyniku których
- między reagującymi substancjami dochodzi do wymiany elektronów.
 - między reagującymi substancjami nie dochodzi do wymiany elektronów.
 - z substancji złożonej w wyniku rozkładu tworzą się dwie lub więcej nowych substancji.
 - nie ma zmiany stopnia utlenienia reagentów.
6. Stopień utlenienia pierwiastków w stanie wolnym równy jest
- zero.
 - jeden.
 - minus jeden.
 - dwa.
7. Stopień utlenienia tlenu w H_2O_2 wynosi
- 1.
 - 1.
 - 2.
 - 4.
8. W wyniku spalania 40 g siarki otrzymamy 45 g tlenku siarki(IV), procentowa wydajność reakcji wynosi
- 50%.
 - 54%.
 - 56%.
 - 60%.
9. Metoda Clemmensea polega na
- ogrzewaniu związku karbonylowego z amalgamatem cynku w środowisku kwasu solnego.
 - ogrzewaniu związku karbonylowego z hydratami hydrazyny.
 - ogrzewaniu związku karbonylowego z zasadą.
 - ogrzewaniu związku karbonylowego z amalgamatem cynku w środowisku wodnym.
10. Uwodornienie katalityczne związków karbonylowych w laboratorium prowadzi się najczęściej stosując jako katalizator
- czerń platynową w środowisku zasadowym.
 - czerń platynową w środowisku kwaśnym.
 - nikiel Raneya w środowisku kwaśnym.
 - nikiel Raneya w środowisku obojętnym.

11. W preparacie organicznej aromatyczne związki nitrowe redukuje się najczęściej działając takimi metalami jak
- żelazo, cyna i cynk w obecności kwasu solnego.
 - żelazo, cyna i cynk w obecności zasady sodowej.
 - magnez, sód i glin w obecności kwasu solnego.
 - magnez, sód i glin w obecności kwasu chlorowodorowego.
12. W wyniku utleniania metyloketonów lub alkoholi zawierających ugrupowanie $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{H}$ za pomocą chloru, bromu lub jodu w środowisku alkaicznym otrzymamy:
- aldehyd.
 - keton.
 - ester.
 - kwas karboksylowy.
13. Bezpośrednia estryfikacja to inaczej
- acylowanie.
 - alkilowanie.
 - nitryfikacja.
 - hydroliza.
14. Estryfikacja to reakcja
- zachodząca najczęściej pomiędzy kwasami (głównie karboksylowymi) i alkoholami (szerzej: związkami zawierającymi grupę hydroksylową), niemniej możliwe i często stosowane są inne metody.
 - polegająca na podstawieniu do związku chemicznego grupy HSO_3^- przez działanie odpowiednim związkiem.
 - polegająca na działaniu chloroformu i wodnego roztworu wodorotlenku na fenol.
 - wprowadzania grupy nitrowej, lub grup nitrowych do związku organicznego.
15. W wyniku reakcji $\text{R-CH=CH}_2 + \text{NaHSO}_3 \xrightarrow{\text{ROOR}}$ otrzymamy
- $\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{SO}_3$.
 - $\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$.
 - $\text{R-CH=CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$.
 - $\text{R-CH}_2\text{=CH}_2\text{SO}_3$.
16. Mieszaniną nitrującą może być
- $\text{HNO}_3 + \text{NaOH}$.
 - $\text{NH}_3 + \text{HCl}$.
 - $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$.
 - $\text{NH}_3 + \text{NaOH}$.
17. Polimeryzacja emulsyjna występuje wtedy, gdy
- monomer tworzy micelle, zaś inicjator znajduje się w roztworze właściwym.
 - monomer tworzy dość spore krople zawieszony w roztworze a inicjator znajduje się w tych kroplach.
 - monomer znajduje się w jednej fazie ciekłej, zaś inicjator w drugiej.
 - monomerami są gazy o niskiej temperaturze krytycznej.

18. Polimeryzacja, w której do ciekłego monomeru dodaje się wprost inicjator to polimeryzacja w
- roztworze.
 - zawiesinie.
 - fazie gazowej.
 - bloku
19. Procesem łączenia się wielu cząsteczek substancji wyjściowych w związek wielkocząsteczkowy z jednoczesnym wydzieleniem prostego związku małącząsteczkowego - jako produktu ubocznego reakcji nazywamy procesem
- polikondensacji.
 - polimeryzacji.
 - poliaddycji.
 - analizy.
20. W wyniku elektrolizy rozcieńczonego roztworu NaCl otrzymamy
- przy katodzie wydzielili się wodór a roztwór osiągnie duże stężenie NaOH.
 - sód przy katodzie i gazowy chlor wydzielili się przy anodzie.
 - wodór i tlen.
 - przy katodzie wydzielili się sód a roztwór osiągnie duże stężenie chloru.

KARTA ODPOWIEDZI

Imię i nazwisko

Stosowanie chemicznych procesów podstawowych

Zakreśl poprawną odpowiedź.

Nr zadania	Odpowiedź				Punkty
1	a	b	c	d	
2	a	b	c	d	
3	a	b	c	d	
4	a	b	c	d	
5	a	b	c	d	
6	a	b	c	d	
7	a	b	c	d	
8	a	b	c	d	
9	a	b	c	d	
10	a	b	c	d	
11	a	b	c	d	
12	a	b	c	d	
13	a	b	c	d	
14	a	b	c	d	
15	a	b	c	d	
16	a	b	c	d	
17	a	b	c	d	
18	a	b	c	d	
19	a	b	c	d	
20	a	b	c	d	
Razem:					

6. LITERATURA

1. Banaszkiwicz S., Manek M., Urbański J.: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii organicznej. WSI, Radom 1996
2. Hejwowska S., Marcinkowski R.: Chemia 1 – Liceum ogólnokształcące. Operon, Gdynia 2007
3. Klepaczko – Filipiak B., Łoin J.: Pracownia chemiczna. Analiza techniczna. WSiP 1994
4. Kwaśnik M.: Chemia przed egzaminem na akademie medyczne. WL, Warszawa 1999
5. Molenda J.: Technologia chemiczna. WSiP, Warszawa 1993
6. Mycek B., Wójcik-Jawień M., Bożek S., Jawień W.: Ćwiczenia laboratoryjne z biofizyki. Skrypt dla studentów Wydziału Farmaceutycznego Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego. Kraków 2006
7. Ryng M.: Bezpieczeństwo techniczne w przemyśle chemicznym. WNT, Warszawa 1993
8. Szmidt-Szałowski K.: Podstawy technologii chemicznej. Bilanse procesów technologicznych. OWPW, Warszawa 1997
9. Uhlemann E.: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii ogólnej i nieorganicznej. PWN, Warszawa 1977
10. Warych J.: Oczyszczanie gazów. Procesy i aparatura. WNT, Warszawa 1998
11. Warych J.: Podstawowe procesy przemysłu chemicznego i przetwórczego. WSiP, Warszawa 1996
12. Warych J.: Aparatura chemiczna i procesowa. OWPW, Warszawa 1998
13. Waselowsky K.: 225 doświadczeń chemicznych. WNT, Warszawa 1987

Strony internetowe:

14. <http://encyklopedia.servis.pl>
15. <http://pl.wikipedia.org>
16. <http://zwm.pb.bialystok.pl/>
17. <http://mitr.p.lodz.pl>
18. <http://www.p.lodz.pl>
19. <http://oen.dydaktyka.agh.edu.pl>
20. <http://chem.uw.edu.pl/>
21. <http://www.vmc.org.pl>