

آزمایشگاه شیمی آلی ۱

گزارش کار آزمایش شماره ۵
«تعیین کیفی عناصر تشکیل دهنده ترکیب آلی»

محمد رضا مهدیه و رضا چائیچی مسنعلی ده

تاریخ آزمایش: ۱۳۹۱/۸/۲۲

تاریخ تحویل گزارش کار: ۱۳۹۰/۸/۲۹

استاد: جناب آقای شکرالهی و جناب آقای زالی

هدف آزمایش:

تعیین کیفی عناصر تشکیل دهنده ترکیب آلی.

تئوری آزمایش:

تجزیه عنصری

تفکیک مخلوط ترکیبات آلی:

در شناسایی ترکیبات آلی شیمی دان کمتر به یک جسم خالص برخورد می کند بلکه اکثرا جسم با محصولات فرعی و مواد اولیه مخلوط است. گرچه با وجود روش های جدید تفکیک بخصوص روشهای کروماتوگرافی جدا کردن ترکیب خالص از گذشته آسانتر است با این حال نباید اهمیت روشهای کلاسیک را نادیده گرفت.

اساس کلی روشهای که اغلب برای جدا کردن مخلوط های آلی به کار می رود استفاده از قطبیتی است که در اجزای یک مخلوط وجود دارد یا در آن ایجاد می شود. این اختلاف تقریبا در تمام روشهای تفکیک از جمله تقطیر - تبلور مجدد - استخراج و کروماتوگرافی به کار می آید. بزرگترین قطبیتی که تفکیک را ساده تر می کند اختلافی است که در قطبیت نمکها و مواد آلی غیر قطبی وجود دارد. هر گاه یک یا چند جزاز یک مخلوط قابل تفکیک به نمکهای مربوط باشند به سهولت می توان آن اجزا را به کمک استخراج یا تقطیر به طور کامل از اجزای غیر قطبی جدا کرد.

جزیه کیفی آلی به روش کلاسیک:

این تجزیه شامل ۶ مرحله ی اساسی است که در زیر آورده شده است:

(۱) آزمایش مقدماتی خواص فیزیکی و شیمیایی

(۲) اندازه گیری ثابت های فیزیکی

(۳) تجزیه عنصری

(۴) آزمایشهای مربوط به حلالیت

(۵) آزمایشهای مربوط به گروه بندی (فعالیت عوامل مختلف غیر از واکنشهای اسید و باز)

(۶) تهیه مشتق ها

این روش بسیار با ارزش است. با این روش معمولا می توان یک ترکیب آلی شناخته شده را نسبت به یک ترکیب معدنی با اطمینان بیشتری تشخیص داد.

در ادامه به شرح مورد سوم (تجزیه عنصری) می پردازیم.

تجزیه عنصری

عناصر متداول موجود در ترکیبات آلی کربن هیدروژن و اکسیژن می باشد گاهی عناصر دیگری نظیر نیتروژن - گوگرد اکسیژن و هالوژن ها هم در آنها یافت می شوند.

برای اکسیژن آزمایش ساده ای وجود ندارد و عناصر دیگر با پیوند کوالانسی در اتصال هستند و بنابراین با آزمایش های یونی معمولی مستقیما جواب نمی دهند. ولی اگر جسم آلی مجهول با سدیم مذاب ذوب شود در اکثر موارد طوری ترکیب

می شود که Na و S و X آن به یونهای CN و S و CNS و X تبدیل می شود. پس از آنکه سدیم اضافی دقیقا از بین برده شد محلول آبی را که محتوی این یونهاست به روش معمولی معدنی تجزیه می کنند. توضیح کامل تری در این مورد وجود دارد که در زیر به آن می پردازیم .

کربن، هیدروژن و اکسیژن

برای اثبات وجود کربن و هیدروژن نمونه را با پودر خشک مس (II) اکسید حرارت داده که منجر به ایجاد کربن دی اکسید و آب می شود . حضور کربن در نمونه با عبور دادن گاز های ایجاد شده از درون محلول با ریم یا کلسیم هیدروکسید مشخص نمی شود که در این صورت رسوب کربنات مربوطه حاصل می شود . هیدروژن را می توان با ایجاد قطره های آب متراکم شده روی قسمت بالایی لوله تشخیص داد . هیچ آزمایش کیفی برای اثبات وجود اکسیژن در ترکیبات آلی وجود ندارد برای تعیین اکسیژن باید تجزیه کمی صورت بگیرد . در این روش اگر اگر مجموع درصد تمام عناصر تشکیل دهنده ترکیب کمتر آن تا ۱۰۰ مربوط به در صد اکسیژن است.

نیتروژن گوگرد و هالوژن ها

شخیص کیفی این عناصر در ترکیبات آلی مشکل تراز آنها در ترکیبات معدنی است . زیرا اکثر ترکیبات آلی در حالت محلول در آب به مقدار قابل ملاحظه ای یونیزه نمی گردند. از آنجا که آزمایشهای تجزیه کیفی براساس واکنش های یونی می باشند آنها را نمی توان مستقیما برای ترکیبات آلی به کار گرفت. به عنوان مثال سدیم کلرید یا سدیم برمید با محلول آبی نقره نیترات به مقدار قابل توجهی رسوب هالید های نقره را ایجاد می نمایند در حالیکه کربن تترا کلرید- برومو بنزن و اغلب هالیدهای آلی در هنگام واکنش با محلول آبی نقره نیترات رسوب هالید نقره را ایجاد نمی نمایند زیرا در آنها به میزان یون هالید در محلول تولید نمی شود.

در این حالت برای تشخیص کیفی لازم است که ابتدا عناصر نیتروژن-گوگرد-و هالوژن ها را به ترکیبات یونیزه شونده تبدیل نمود. یکی از متداول ترین این روش ها جهت انجام این تبدیل ذوب کردن نمونه با فلز سدیم است که با انجام آن عناصر ذکر شده به ترکیبات سدیم سیانید-سدیم سولفید و سدیم هالید تبدیل می شوند. سپس آنیون های حاصل را می توان توسط آزمایش های معمول معدنی شناسایی نمود. واکنش ذوب با سدیم به صورت زیر می باشد:

در مواردی که سدیم به مقدار کافی به کار برده نشود و ماده مورد نظر دارای گوگرد و نیتروژن (هر دو) باشد گاهی تفکیک به خوبی صورت نمی گیرد و این دو عنصر به صورت ترکیب NaSCN ظاهر می گردند. برای شناسایی این ترکیب از کلرو فریک ۱۰ درصد استفاده می شود.

تجزیه کیفی مواد آلی به روش ذوب قلیایی جهت تشخیص نیتروژن، گوگرد و هالوژنها برای تشخیص این عناصر در ترکیبات آلی ابتدا باید آنها را به ترکیبات معدنی یونیزه تبدیل کرد سپس شناسایی نمود. این تبدیل ممکن است به روشهای مختلف صورت گیرد ولی بهترین روش ذوب ترکیبات با فلز سدیم است. در این روش سیانید سدیم (NaCN) ، سولفید سدیم (Na_2S) و هالید سدیم (NaX) تشکیل میشود که به آسانی قابل تشخیص هستند.

معمولا سدیم به مقدار اضافی به کار برده میشود. در غیر اینصورت اگر گوگرد و نیتروژن هر دو وجود داشته باشند. احتمالا تیوسیانات سدیم (NaSCN) تشکیل میشود. در این صورت در تشخیص نیتروژن به جای آبی پروس رنگ قرمز مشاهده میشود زیرا بجای یون (CN^-) ، یون (SCN^-) خواهیم داشت. اما با سدیم اضافی تیوسیانات تشکیل شده تجزیه میشود و جواب درست به دست می آید.

مخلوط حاصل آب اضافه کرده مخلوط قلیایی را صاف نموده و سپس به آن (FeSO_4) اضافه کنید در این صورت فروسیانید سدیم تشکیل میشود.

وقتی محلولهای قلیایی نمکهای فروی بالا جوشانده میشود بر اثر اکسیژن هوا کمی یون فریک تشکیل میشود. (بر اثر سولفوریک اسید رقیق هیدروکسیدهای فرو و فریک تشکیل شده حل میشوند) فروسیانیدها با نمک فریک تشکیل فروسیانید فریک (آبی پروس) میدهند.

برای اسیدی کردن محیط نباید از (HCl) استفاده کرد زیرا به علت تشکیل $(FeCl_2^+)$ رنگ زرد در محیط ایجاد میشود و به جای آبی پروس رنگ سبز ظاهر میشود. به همین دلیل کلرید فریک نیز نباید اضافه شود. همانطوری که قبلا ذکر شده است بر اثر اکسیداسیون به وسیله هوا در محیطهای قلیایی گرم به مقدار کافی یونهای فریک تشکیل میشود بنابراین نیازی به افزایش یون فریک نیست، افزایش مقدار کمی محلول رقیق فلوئورید پتاسیم ممکن است به تشکیل آبی پروس در محلول که به آسانی قابل صاف شدن است کمک نماید (Fe^{3+}) با F^- تولید FeF_6^{3-} میکند که پایدار است و باعث خارج شدن Fe^{3+} از محیط عمل میشود.

گوگرد به صورت یون سولفید را میتوان به وسیله استات سرب و استیک اسید و یا به وسیله پلمبیت سدیم (محلول قلیایی استات سرب) به صورت رسوب سولفید سرب (PbS) سیاه رنگ تشخیص داد.

برای تشخیص یونهای هالوژن (Cl, Br, I) از اثر محلول نیترات نقره در محیط اسید نیتریکی استفاده میشود در این صورت هالید نقره به صورت رسوب حاصل میشود.

بخش عملی (ذوب قلیایی)

احتیاط: (به هنگام کار عینک محافظ فراموش نشود) در یک لوله آزمایش کاملاً خشک (حدود ۱۵۰ در ۱۲ میلیمتر غیر پیرکس) یک تکه سدیم کوچک تمیز به ابعاد تقریبی ۴ میلیمتر بیندازید (سدیم را به وسیله کاردک تمیز و خشک بردارید) و لوله را با گیره بگیرید و ته لوله را با شعله کوتاه به ملایمت حرارت دهید تا سدیم در داخل لوله ذوب شده و به صورت دود سفید در آید و بخارات تا ارتفاع حدود ۲ سانتی متر بالا رود، سپس لوله را از شعله دور کرده و به آن چند ذره جسم جامد (حدود ۲۰ میلی گرم) یا حدود سه قطره مایع مورد آزمایش (ترجیحاً طی چند نوبت) طوری اضافه کنید که مستقیماً در ته لوله و بر روی دود سفید سدیم ریخته شود (دقت کنید ممکن است انفجار کوچکی رخ دهد بنابراین این آزمایش را حتماً زیر هود و تحت نظر مربی آزمایشگاه انجام دهید) و بعد بتدریج لوله را تا سرخ شدن گرم کنید (احتیاط: موقع حرارت دادن، دهانه لوله را به طرف خود یا فرد دیگری نگیرید) سپس لوله داغ را داخل یک بشر کوچک حاوی ۱۰ میلی لیتر آب مقطر وارد کنید تا بشکند. مخلوط را تا جوش حرارت داده و سپس صاف کنید محلول صاف شده باید زلال و قلیایی باشد. در صورتیکه تیره باشد، احتمالاً تجزیه ناقص بوده و ذوب قلیایی باید دوباره تکرار شود.

روش دیگر استفاده از لوله آزمایش پیرکس است. در این روش مطابق بالا عمل کنید اما پس از ذوب قلیایی اجازه دهید لوله سرد شود و سپس ۳ الی ۴ میلی لیتر متانول به آن اضافه کنید تا سدیم اضافی را تجزیه کند سپس بر روی آن آب مقطر بریزید تا نصف لوله پر شود و برای چند دقیقه به ملایمت بجوشانید. سپس مخلوط را صاف نموده و بر روی محلول آزمایشات زیر را انجام دهید.

شناسایی نیتروژن

حدود ۱ میلی لیتر محلول صاف شده را در یک لوله آزمایش ریخته و به آن کمی سولفات فرو اضافه کنید و محلول را به آرامی و همراه با تکان دادن تا نقطه جوش حرارت دهید و سپس بدون سرد نمودن محلول را با اسید سولفوریک رقیق اسیدی کنید ($PH=13$) رسوب یا رنگ آبی پروس دلیل بر وجود نیتروژن است. افزودن ۱ میلی لیتر محلول ۵٪ فلوئورید پتاسیم برای تشکیل آبی پروس مفید است.

شناسایی گوگرد

الف) استفاده از استات سرب: در حدود ۱ میلی لیتر محلول زیر صافی را در یک لوله آزمایش ریخته و با استیک اسید اسیدی کنید. حال به محلول حاصل چند قطره استات سرب اضافه کنید. ایجاد رسوب سیاه رنگ سولفید سرب دلیل بر وجود گوگرد در ماده آلی است.

ب) (استفاده از پلمبیت سدیم: ابتدا محلول پلمبیت سدیم را به این صورت تهیه کنید. به چند قطره محلول استات یا نیترات سرب قطره قطره محلول سود ۱۰٪ اضافه کنید تا ابتدا رسوب سفید تشکیل شده سپس در زیادی سود حل شود و محلول زلالی به دست آید. در حدود ۱ میلی لیتر محلول زیر صافی را در یک لوله آزمایش ریخته و حدود یک میلی لیتر محلول پلمبیت سدیم به آن اضافه کنید. تشکیل رسوب سیاه رنگ PbS نشانه وجود گوگرد در جسم مورد آزمایش است.

شناسایی هالوژنها

آزمایش نیترات نقره

اگر در ساختمان ماده آلی نیتروژن یا گوگرد حضور داشته باشد با افزایش نیترات نقره به محلول اسیدی تهیه شده از ذوب قلیایی علاوه بر هالید نقره، رسوب سفید AgCN یا رسوب Ag₂S نیز تشکیل میشود که مزاحم عمل تشخیص هالوژنها هستند بنابراین قبل از رسوب دادن AgX باید گوگرد و نیتروژن را از محیط عمل خارج سازید، بدین طریق که به آن اسید نیتریک غلیظ افزوده و محلول حاصل را بجوشانید تا بر اثر تبخیر حجم آن به نصف تقلیل داده شود، سپس آنرا سرد کرده و با حجم مساوی آب مقطر رقیق کنید. سپس بر روی آن آزمایشات زیر را انجام دهید، اگر گوگرد و ازت وجود نداشته باشد نیازی به عمل فوق نیست.

الف) اگر در جسم آلی یک نوع هالوژن وجود داشته باشد حدود ۲ میلی لیتر از محلول زیر صافی را در یک لوله آزمایش بریزید و با اسید نیتریک رقیق آنرا اسیدی کرده مقداری محلول نیترات نقره اضافه کنید، رسوب تشکیل شده مشخص کننده نوع هالوژن خواهد بود، مایع رویی را بر اثر سرازیر کردن جدا کنید و به رسوب محلول رقیق آمونیاک اضافه نمایید اگر رسوب سفید بوده و به خوبی محلول در آمونیاک رقیق باشد نشانه کلر، و اگر زرد کمرنگ و به سختی محلول در آمونیاک باشد (کم محلول باشد) نشانه برم، اگر زرد پر رنگ و تقریباً نا محلول در آمونیاک باشد نشانه وجود ید در جسم آلی است.

ب) اگر مخلوط چند هالوژن وجود داشته باشد:

شناسایی ید

۲ میلی لیتر از محلول زیر صافی را در یک لوله آزمایش بریزید و با مقداری استیک اسید خالص (گلاسیال)، آنرا اسیدی کنید و سپس به آن حدود یک میلی لیتر تتراکلرید کربن بیفزائید و قطره قطره محلول نیتريت سدیم ضمن تکان دادن شدید لوله آزمایش اضافه کنید رنگ بنفش یا ارغوانی که در لایه آلی (CCl₄) تشکیل میشود نشانه حضور ید است. پس از تشخیص ید از محلول همین لوله آزمایش برای تشخیص برم استفاده کنید. بدین طریق که مجدداً مقداری محلول نیتريت سدیم افزوده و مقدار جزئی گرم کنید. بعد شدیدا تکان دهید و صبر کنید تا دو لایه از هم جدا شوند، لایه رویی را در لوله آزمایش تمیز دیگری بریزید و لایه بنفش رنگ تتراکلرید کربن را دور بریزید. به لایه رویی که در لوله آزمایش تمیز ریخته بودید یک میلی لیتر تترا کلرید کربن اضافه کنید و قطره قطره محلول ۲۰٪ نیتريت سدیم بیفزائید و در ضمن افزایش لوله را تکان دهید اگر باز هم لایه زیری رنگی شد محلول سدیم نیتريت بیشتری ریخته و پس از تکان دادن و سپس جدا شدن دو لایه لایه رویی را به لوله آزمایش دیگری منتقل کنید و لایه زیری را دور بریزید و بر روی لایه رویی

این عمل را آنقدر تکرار کنید تا دیگر لایه رنگی ایجاد نشود، در این صورت دیگر در محلول شما ید وجود ندارد. حال بر روی این محلول آزمایش تشخیص برم انجام دهید. (توجه کنید که اگر در ابتدای آزمایش رنگ بنفش ظاهر نشود نشانه عدم حضور ید در محلول است و بنابر این نیازی به استخراج ید نیست و از همان ابتدا میتوان برای تشخیص برم عمل کرد

شناسایی برم

محلول اسیدی فوق را زیر هود حرارت دهید تا دیگر بخارات NO خارج نشود، سپس سرد کنید. محلول را با استیک اسید گلاسیال به شدت اسیدی کرده و مقدار کمی از دی اکسید سرب PbO_2 اضافه نمایید. یک تکه کاغذ صافی آغشته به محلول فلورسئین را در بالای دهانه لوله آزمایش به دور دهانه چسبانده و حرارت دهید (کاغذ آغشته به فلورسئین به رنگ زرد لیمویی است) دی اکسید سرب در محلول استیک اسید تولید استات سرب میکند که HBr و HI را اکسید میکند ولی عملاً تحت شرایط فوق بر HCl اثری ندارد.

(۱) ائوسین (قرمز رنگ) و (۲) فلورسئین (زرد رنگ)

چون در داخل لوله آزمایش ید وجود ندارد اگر کاغذ آزمایش فلورسئین به رنگ صورتی در آید نشانه وجود برم در جسم آلی است (البته باید توجه داشت که ید نیز چنین جوابی میدهد بنابر این باید ابتدا ید را کاملاً از محیط عمل خارج ساخت و سپس آزمایش مربوط به برم را انجام داد) برای تشخیص کلر از محتویات همین لوله استفاده میکنیم

شناسایی کلر

اگر در آزمایش بالا کاغذ آزمایش فلورسئین به رنگ صورتی در نیاید دلیل آن است که در جسم مورد نظر برم شرکت ندارد در این صورت لوله آزمایش را با کمی آب مقطر بشوئید و محلول حاصل را صاف کنید و به محلول زیر صافی محلول رقیق اسید نیتریک و نیترات نقره اضافه کنید تشکیل رسوب سفید کلوئیدی نشانه وجود کلر است اما اگر در آزمایش قبل کاغذ آزمایش فلورسئین به رنگ صورتی در آید، عمل حرارت دادن را آنقدر ادامه دهید تا دیگر کاغذ آزمایش فلورسئین را به رنگ صورتی در نیاورد (در صورت لزوم مجدداً کمی PbO و CH_3COOH اضافه کنید (البته این آزمایش را میتوان بر محلول اولیه حاصل شده از ذوب قلیایی نیز انجام داد که در این صورت برم و ید هر دو از محیط عمل خارج میشوند در این حالت حرارت را قطع کنید. پس از سرد شدن محلول محتویات آنرا با کمی آب مقطر بشوئید و صاف کنید و به محلول زیر صافی محلول رقیق اسید نیتریک و نیترات نقره اضافه کنید تشکیل رسوب سفید نشانه وجود کلر در جسم آلی است در اینجا برای انحلال این رسوب سفید نمیتوان از آمونیاک استفاده کرد، و اگر به محلول کلوئیدی فوق آمونیاک اضافه کنید مقدار رسوب سفید زیادتر خواهد شد. چرا؟ (یاد آوری: اگر ید و برم قبلاً بطور کامل خارج نشده باشند، مقدار جزئی آنها نیز رسوب تقریباً سفید ایجاد کرد که با رسوب سفید کلرید نقره قابل اشتباه خواهد بود

روش تشخیص هالوژنها با استفاده از آب کلر

اگر مخلوطی از هالوژنها داشته باشید برای تشخیص هر یک از آنها با آب کلر مطابق زیر عمل کنید :

مقدار ۲-۱ میلی لیتر از محلول زیر صافی حاصل از ذوب قلیایی را به وسیله اسید کلریدریک رقیق اسیدی کنید و یک میلی لیتر تتراکلرید کربن و سپس یک قطره آب کلر رقیق اضافه کنید (به وسیله اسیدی کردن محلول ۱۰ % $NaCl$ با ۲٪ HCl رقیق محلول آب کلر تهیه کنید) این محلول را به شدت تکان دهید اگر ید وجود داشته باشد فاز تتراکلرید کربن (فاز زیری) برنگ ارغوانی در می آید اگر افزایش آب کلر ادامه یابد رنگ ارغوانی ابتدا شدید تر شده و سپس رو به کاهش می گذارد و بالاخره ناپدید میگردد (اکسید شدن ید رنگی به یدات بی رنگ) .

اگر در این آزمایش برم وجود داشته باشد لایه زیری به رنگ قهوه ای یا قرمز ظاهر میشود که با افزایش کلر این رنگ ناپدید نخواهد گشت. بروش فوق نمیتوان کلر را در جسم آلی تشخیص داد.

وسایل مورد نیاز

سدیم جامد، محلول HNO_3 ، AgNO_3 ، استیک اسید، یون سرب، فروآونیوم سولفات، پتاسیم فلوئورید، چراغ بونزن، سه پایه، ارلن، بشر.

روش انجام آزمایش

ابتدا مقداری سدیم جامد در ته لوله قرار داده شد و سپس به آن حرارت داده شد تا ذوب گردد. سپس به آن از جامد مجهول اضافه گردید به گونه ای که نیز ذوب گردد. این عمل تا کاملاً ذوب کردن ماده مجهول ادامه یافت. پس از آن ته لوله بر روی بشری حاوی ۱۶ میلی لیتر آب شکسته شد تا ماده ته لوله در آن ریخته شود سپس محلول حاوی شیشه شکسته مخلوط گردید تا پودر آن کاملاً حل گردد. سپس از صافی گذرانده و از محلول صاف شده دو عدد ۴ میلی لیتری جدا و ۸ میلی لیتر در لوله دیگری قرار داده شد.

ابتدا توسط HNO_3 برای رفع مزاحمت استفاده گردید و علاوه بر این باعث اسیدی شدن محلول نیز می گردد. محلول گرم شد تا جوشانده شد سپس به آن AgNO_3 تا رسوب تشکیل گردید که همان هالوژن ها می باشد.

برای جداسازی سولفور به محلول ۴ میلی لیتری بعدی کمی اسیدی گردید (به کمک استیک اسید) سپس به آن Pb^{2+} اضافه گردید تا رسوب سیاه تشکیل گردید که رسوب سیاه نشانگر PbS پس نشانگر سولفید می باشد.

برای محلول آخر که ۸ میلی لیتری بود ابتدا حرارت داده شد تا به حجم ۴ میلی لیتری برسد پس از آن به $\text{PH}=13$ رسانده شد (به کمک NaOH) سپس ۲ تا ۳ قطره فروآونیوم سولفات اضافه گردید. پس از آن به آن ۲ تا ۳ قطره ۳۰٪ KF اضافه گردید. سپس به مدت ۳۰ ثانیه جوشانده شد. سپس سرد گردانده شد و پس از آن قطره قطره اسید سولفوریک رقیق چکانده شد تا محلول به رنگ آبی پروس در آمد. که نشانگر وجود N در محلول می باشد.

منابع

(۱) کتاب شیمی آلی تجربی نوین جلد دوم - نویسندگان: گیلبرت - ردوالد - وینگرو - ترجمه: هوشنگ پیر الهی

(۲) کتاب شیمی آلی و عملی - مولفین: آقایان جلیلیان - وارسته مرادی - احمدی گلسفیدی