

فصل دوم

اندازه‌گیری دمای ذوب

۱-۲- آزمایش اندازه‌گیری دمای ذوب

هدف: اندازه‌گیری دمای ذوب یک جسم جامد آلی به روش نیمه‌میکرو.

ذوب، فرآیند تبدیل یک جامد به مایع از طریق جذب انرژی گرمایی است. در این فرآیند، آرایش منظم ذره‌ها در حالت جامد، به آرایش نامنظم آن‌ها در حالت مایع تبدیل می‌شود. دمای ذوب یک جامد، دمایی است که در آن، فازهای جامد و مایع در حال تعادل با یکدیگر قرار می‌گیرند.

چنانچه جسم جامد خالص باشد، در طول فرآیند ذوب دما ثابت می‌ماند و تغییر محسوسی مشاهده نمی‌شود.

انرژی گرمایی جذب شده در طول مدت ذوب، توسط جامد، صرف افزایش انرژی جنبشی مولکول‌ها می‌شود تا در نهایت جامد به مایع تبدیل شود. این مقدار انرژی در مولکول‌های مایع حاصل ذخیره می‌شود.

یکی از مهم‌ترین روش‌های تعیین درجه خلوص جسم جامد، تعیین دمای ذوب آن است، زیرا هر جسم خالص در یک دمای مشخص ذوب می‌شود. معمولاً از روی دمای ذوب یک جسم می‌توان به درجه خلوص آن پی برد.

معمولاً برای اثبات یکسان بودن ماهیت دو جسم جامد، از ثابت ماندن دمای ذوب مخلوط آن‌ها استفاده می‌شود.

وسایل لازم:

لوله موئین با قطر ۲mm، بشر ۱۰۰ml، دماسنج با دقت 0.1°C ، لوله تپله، همزن شیشه‌ای یا مغناطیسی، چوب پنبه سوراخدار مناسب یا درپوش پلاستیکی، چراغ گاز بونزن

مواد لازم:

اوره، اسیدبنزویک، اسیدسالیسیلیک، استانیلید، گلیسرین، پارافین، وازلین، نیتрат پتاسیم، یخ.

روش کار:

۱- برای تعیین دمای ذوب به روش لوله موئین لازم است که قطر لوله موئین حدود ۱-۲mm و طول آن ۱۰cm-۵ باشد. برای تهیه این لوله از یک قطعه لوله‌ی شیشه‌ای که قطر آن حدود

۰/۵cm باشد، استفاده کنید. وسط لوله را روی شعله چراغ بونزن نرم کرده و از دو طرف بکشید. لوله‌ی مویین به دست آمده را به اندازه‌های ۶cm قطع کنید و سپس انتهای هر یک را از یک سر روی شعله چراغ تا حد سرخ شدن گرم کنید تا مسدود شود.

۲- حدود ۰/۱ گرم از نمونه جامد و خشک را در یک ظرف شیشه‌ای یا چینی بریزید و آن را با دسته هاون کاملاً "بسایید تا به صورت گرد نرم در آید، سپس گرد به دست آمده را روی هم انباشته کنید.

۳- لوله‌ی مویین را به طور قائم در پودر انباشته شده فرو ببرید (شکل ۱-۲- الف). با زدن ضربه یا خراش دادن سطح خارجی لوله به وسیله یک سوهان (شکل ۱-۲- ب) جسم را به انتهای بسته شده لوله انتقال دهید. برای افزایش تراکم گرد درون لوله‌ی مویین، آن را از سر بسته در یک لوله شیشه‌ای یک‌متری که انتهای آن روی میز آزمایشگاه قرار دارد رها کنید (شکل ۱-۲- ج)، با تکرار این مراحل ارتفاع گرد درون لوله‌ی مویین را به ۲mm برسانید.

شکل ۱-۲- (الف و ب و ج) پر کردن و متراکم کردن گرد در لوله مویین

۴- لوله‌ی مویین را به وسیله یک نخ یا نوار لاستیکی باریک طوری به دماسنج متصل کنید که گرد موجود در لوله مویین در مجاورت حباب دماسنج قرار گیرد (شکل ۲-۲). (نخ یا نوار لاستیکی باید از جنسی باشد که بتواند دمای ۲۰۰°C را تحمل کند).

شکل ۲-۲- بستن لوله مویین به دماسنج

پس از این مراحل، دماسنج را به کمک چوب پنبه سوراخداری که یک طرف آن برای دیدن درجه‌های دماسنج و خروج هوا بریده شده است، در داخل حمام یا دستگاه ذوب تیله مطابق شکل ۲-۳-الف و ب قرار دهید.

شکل ۲-۳-ب- دستگاه ساده تعیین دمای ذوب

شکل ۲-۳-الف- دستگاه تعیین دمای ذوب به طریق تیله

به کمک شعله کم یک چراغ بونزن و هم زدن متوالی مایع توسط یک همزن، به آرامی دمای مایع حمام را بالا ببرید (حدود 2°C در هر دقیقه). دمایی را که ابتدای عمل ذوب مشاهده می‌کنید یادداشت کنید. دمای ذوب و تغییرات آن را برای اوره، اسید بنزوئیک و استانیلید اندازه بگیرید و گزارش کنید.

برخی از مواد جامد، دمای ذوب بالایی دارند. لذا برای صرفه جویی در وقت، دو لوله موئین را از نمونه مورد نظر به روش گفته شده پر کنید. یک نمونه را با گرم کردن سریع ذوب کنید و دمای تقریبی ذوب را یادداشت کنید، سپس حمام را تا 15°C - 10°C پایین تر از دمای ذوب تقریبی جسم سرد و نمونه لوله دوم را به آرامی (2°C در دقیقه) گرم کنید. سپس دمای ذوب را یادداشت کنید.

۲-۲- معرفی حمام مایع

برای گرم کردن یکنواخت لوله موئین، می توان از مایعاتی مانند گلیسرین، پارافین، اتیلن گلیکول و اسید سولفوریک غلیظ استفاده کرد. چنانچه مایعی که به عنوان حمام به کار می برید، اسید سولفوریک باشد، باید در کار کردن با آن فوق العاده احتیاط کنید.

۲-۳- منحنی تصحیح دماسنج

برای کنترل دماسنج و تعیین دقت اندازه گیری آن به صورت زیر عمل کنید.
۱- چند ماده جامد خالص که دمای ذوب آن ها با دقت معلوم است انتخاب کنید، با دماسنج مورد نظر و به روش لوله ی موئین دمای ذوب هر کدام را به دست آورید و داده های حاصل را در جدول ۲-۱ ثبت کنید.

جدول ۲-۱- دمای ذوب چند ماده

دمای ذوب خوانده شده	دمای ذوب واقعی	ماده مورد آزمایش
	۰	یخ
	۱۱۴	استانیلید
	۱۳۲	اوره
	۱۲۱	اسید بنزویک
	۱۵۷	اسید سالیسیلیک

۲- با کشیدن دو خط عمود بر هم، دمای ذوب واقعی هر کدام را روی محور افقی و دمای ذوب مشاهده شده به وسیله دماسنج را روی محور عمودی انتقال دهید. از این نقاط (دمای واقعی و دمای خوانده شده) نمودار OA را مطابق شکل ۲-۴ به دست آورید:

شکل ۴-۲- نمودار دمای ذوب

دمای ذوب واقعی ترکیب مورد نظر را که با این دماسنج اندازه‌گیری شده باشد، می‌توانید با استفاده از این نمودار محاسبه کنید.

برای این کار دمای ذوب جسم را روی محور عمودی تعیین کنید و از آن خطی به موازات محور افقی رسم کنید تا نمودار OA را قطع کند. از نقطه تقاطع خطی به موازات محور عمودی رسم کنید تا محور افقی را قطع کند، عدد مشاهده شده، دمای ذوب واقعی جامد مورد نظر است.

فصل سوم

اندازه‌گیری دمای جوش

۱-۳- آزمایش اندازه‌گیری دمای جوش

هدف: اندازه‌گیری دمای جوش مایعات به روش نیمه میکرو.

دمایی که در آن فشار بخار مایع برابر فشار محیط شود، دمای جوش آن مایع در آن فشار نامیده می‌شود. دمای جوش مایع خالص تا زمانی که تمام مایع تبخیر شود ثابت می‌ماند. در یک ظرف باز حداکثر فشار بخاری که هر مایع می‌تواند داشته باشد فشار اتمسفری است. دمای جوش یک مایع با تغییر فشار خارجی تغییر می‌کند. مثلاً "دمای جوش آب در فشار ۷۶۰ mmHg برابر $97/7^{\circ}\text{C}$ و در فشار ۸۰۰ mmHg برابر $101/4^{\circ}\text{C}$ و در فشار ۷۶۰ mmHg برابر 100°C است.

دمای جوش معمولی (دمای جوش نرمال) هر مایع، دمایی است که در آن فشار بخار مایع برابر ۷۶۰ mmHg باشد. روشهای اندازه‌گیری دمای جوش به مقدار نمونه‌ای که در اختیار داریم بستگی دارد. برای مقادیر کم از روش لوله‌ی موئین و برای مقادیر زیاد از روش تقطیر ساده که شرح آن بعداً خواهد آمد، استفاده می‌کنند.

۲-۳- روش اندازه‌گیری دمای جوش برای مقادیر کم

وسایل و مواد لازم:

بشر ۲۵۰ ml، لوله‌ی موئین، همزن شیشه‌ای، چراغ گاز بونزن یا گرم کن برقی، گلیسرین، پارافین مایع، استون، آب مقطر، اتانول

روش کار:

یک لوله آزمایش بسیار کوچک را بوسیله نخ یا سیم مسی به دماسنج طوری متصل نمایید که ته لوله آزمایش دقیقاً "مقابل مخزن جیوه دماسنج باشد. حدود ۲ میلی‌لیتر از مایع مورد نظر را در داخل لوله آزمایش ریخته و یک لوله موئین که ته آن توسط شعله بسته شده، بنحوی در داخل لوله آزمایش قرار دهید که سر باز آن به طرف پایین باشد (در داخل مایع). سپس دماسنج را از یک پایه آویزان نموده و انتهای دیگر دماسنج را به همراه لوله آزمایش محتوی نمونه وارد یک حمام روغنی نمایید و به آرامی حرارت دهید. با افزایش دما و نزدیک شدن به نقطه جوش حباب‌های هوا از دهانه باز لوله موئین خارج می‌گردد. چند لحظه حرارت را قطع

کرده تا دمای دماسنج ثابت شود. مجدداً حرارت دادن را ادامه دهید. در این حالت حباب‌ها از دهانه لوله موئین بسرعت خارج می‌گردند. حال حرارت را قطع نمایید که در نتیجه از سرعت خروج حباب‌ها کاسته شود. در لحظه‌ای که خروج حباب‌ها متوقف شده و مایع شروع به بالا رفتن از داخل لوله موئین می‌کند درجه حرارت دماسنج را یادداشت کنید. این درجه نقطه جوش نمونه مایع است. جهت حصول اطمینان از نتیجه، آزمایش را چند بار تکرار کنید.

آزمایش ۱- به طریق بالا، دمای جوش نمونه‌های معلوم مانند آب، اتانول، بنزن و سپس دمای جوش یک نمونه‌ی مجهول را که از طرف مربی آزمایشگاه در اختیار شما قرار می‌گیرد، اندازه بگیرید.

ذکر چند نکته- اگر فشار جو ۱ اتمسفر، ۷۶۰ mmHg نباشد و بخواهید از روی دمای جوش خوانده شده به دمای جوش نرمال برسید، یک راه تقریبی آن است که به ازای هر ۱۰ mmHg اختلاف فشار 0.5°C به دمای خوانده شده اضافه شود.

جدول ۱-۳- دمای جوش نرمال و ضریب تصحیح دمای جوش یا تغییر فشار چند مایع متداول برای کاربردهای بعدی

نمونه	دمای جوش نرمال	تغییرات دما با فشار $\Delta T/10\text{mmHg}(^{\circ}\text{C})$
استون	۵۶/۱	۰/۳۹
آب	۱۰۰/۰	۰/۳۷
بنزن	۸۰/۱	۰/۵۳
نیتروبنزن	۲۱۰/۹	۰/۴۸
کینولین	۲۳۷/۵	۰/۵۹
بنزوفنون	۳۰۵/۹	۰/۶

ارتباط دما و فشار چند مایع در جدول ۲-۳- نشان داده شده است.

جدول ۲-۳- تغییر دمای جوش چند مایع بر حسب تغییر فشار روی آنها

دمای جوش (°C)				فشار روی مایع mmHg
آتانول	بنزن	آب	آتیلین	
۷۹	۸۱/۱	۱۰۰/۷۳	۱۸۵/۶	۷۸۰
۷۸/۶	۸۰/۶	۱۰۰/۳۷	۱۸۴/۹	۷۷۰
۷۸/۳۲	۸۰/۲	۱۰۰/۰۰	۱۸۴/۴	۷۶۰
۷۸	۷۹/۸	۹۹/۶۳	۱۸۳/۸	۷۵۰
۷۷/۶	۷۹/۴	۹۹/۲۶	۱۸۳/۳	۷۴۰
۳۴/۳	۲۵/۸	۵۱/۵۸	۱۲۱	۱۰۰
۷/۱	-۵/۶	۲۲/۱۴	۸۱/۹	۲۰

فصل چهارم

تقطیر

۴-۱- تقطیر

روش‌های مختلف خالص‌سازی ترکیب‌های آلی عبارتند از: تقطیر، تبلور (کریستالیزاسیون) و استخراج (عصاره‌گیری به وسیله حلال‌ها). اکنون به بررسی تقطیر می‌پردازیم:

اگر بخارهای حاصل از جوشاندن یک مایع آلی را وارد خنک‌کننده کنیم به مایع تبدیل می‌شوند. به مجموعه اعمال بخار شدن از راه جوشش و مایع شدن بخارها در خنک‌کننده و جمع‌آوری مایع حاصل در یک ظرف را، تقطیر می‌گویند.

چون جاذبه بین‌مولکولی در ترکیب‌های مختلف متفاوت است، ترکیب‌های آلی مختلف در دماهای متفاوت تقطیر می‌شوند. بنابراین، عمل تقطیر را نه تنها برای جدا کردن ترکیب‌های آلی فرار از مواد غیرفرار مورد استفاده قرار می‌دهند، بلکه برای جدا کردن مخلوط ترکیب‌های آلی با دماهای جوش مختلف نیز به کار می‌برند.

۴-۲- انواع تقطیر

انواع تقطیر عبارتند از: تقطیر ساده، تقطیر جزء به جزء، تقطیر در خلأ (فشار کم)، تقطیر با بخار آب

شکل ۴-۱ یک دستگاه تقطیر ساده را نشان می‌دهد.

شکل ۱-۴- دستگاه معمولی تقطیر ساده

در عمل تقطیر رعایت نکات زیر ضروری است:

- ۱- حجم مایع تقطیر شدنی نباید از دو سوم حجم بالن بیشتر باشد.
- ۲- انداختن چند عدد سنگ جوش در بالن تقطیر به منظور توزیع یکنواخت گرما و جلوگیری از پریدن مایع
- ۳- برای پی بردن به دمای جوش مایع‌ها یا مخلوط چند مایع، مخزن جیوه دماسنج باید کمی پایین‌تر از شاخه جانبی رابط قرار گیرد (محل جریان بخارها)
- ۴- اتصال لوله ورود و خروج آب به خنک کننده به طور صحیح (ورود آب از قسمت پایین و خروج آب از قسمت بالایی)
- ۵- برای گرم کردن بالن معمولاً از حمام‌های روغنی یا وسایل گرم کننده برقی استفاده می‌شود. ولی چنانچه مجبور باشیم از شعله استفاده کنیم باید توجه داشت که با گذاشتن یک توری فلزی روی سه پایه در زیر بالن، شعله چراغ گاز به طور گسترده به تمام نقاط بالن انتقال یابد تا بدین وسیله از گرم شدن موضعی بالن جلوگیری شود.
- ۶- محل ارتباط و تماس شیشه آلات باید توسط روغن مخصوص (روغن سیلیکون) قبل از سوار کردن دستگاه چرب شود. این امر برای اجتناب از چسبندگی و قفل شدن رابط‌ها بر اثر گرماست.
- ۷- برای مقادیر کم مایع نباید از بالن‌های تقطیر بزرگ استفاده کرد، زیرا سبب از بین رفتن بخشی از مایع می‌شود.
- ۸- انتخاب خنک کننده به نوع تقطیر، سرعت تقطیر و دمای جوش مایع مورد نظر بستگی دارد.
- ۹- قبل از انجام تقطیر، ترکیب مورد نظر را در بالن تقطیر می‌ریزیم و آن را توزین می‌کنیم و بعد از عمل تقطیر نیز مجدداً "بالن را وزن می‌کنیم و به این ترتیب مقدار مایع تقطیر شده مشخص می‌شود.
- ۱۰- سرعت تقطیر مناسب (تنظیم دمای لازم) یک یا دو قطره در هر ثانیه است.
- ۱۱- هیچگاه نباید بالن تقطیر را تا خشک شدن و از بین رفتن کامل مایع تقطیر شدنی گرم داد.

۳-۴- تقطیر ساده

هدف: بی‌رنگ کردن الکل صنعتی.

اگر فقط یک جسم فرار داشته باشیم و تفاوت دمای جوش این جسم با ناخالصی‌های موجود در آن زیاد باشد (حدود 30°C) برای جدا کردن این ماده از ناخالصی‌ها از تقطیر ساده استفاده می‌شود. از تقطیر ساده معمولاً در جداسازی مخلوط مایعاتی که دمای جوشی بین 40°C تا 150°C دارند استفاده می‌شود. زیرا بالاتر از دمای 150°C بسیاری از ترکیب‌های آلی به طور قابل ملاحظه‌ای تجزیه می‌شوند و در دمای جوش زیر 40°C نیز نمی‌توان مایعی را در یک دستگاه ساده بدون هدر رفتن مقدار قابل توجهی از آن تقطیر کرد. این نوع تقطیر در صنعت کاربرد زیادی ندارد مگر برای مواردی که برای جداسازی درجه خلوص بالا مورد نظر نباشد یا اندازه‌گیری دمای جوش یک ترکیب خالص مدنظر باشد. زیرا همیشه فشار بخار جزئی دارای دمای جوش پایین‌تر، بر فشار بخار جزء دیرجوش‌تر اثر می‌گذارد و پاره‌ای از مولکول‌های با دمای جوش بالاتر را نیز همراه خود می‌کشاند. الکل صنعتی مخلوط یکنواختی از آلدئیدهای سبک، اتانول، الکل‌های سنگین‌تر از اتانول، آب و یک ماده رنگی است. ماده رنگی حل شده در آن به علت غیرفرار بودن بوسیله تقطیر ساده قابل جداسازی می‌باشد.

آزمایش اندازه‌گیری دمای جوش تتراکلریدکربن به روش تقطیر ساده

«توجه هیچ وقت یک دستگاه بسته را گرم نکنید»

وسایل:

بالن ته‌گرد ۱۰۰ ml، سه راهی تقطیر، دماسنج (150°C - ۰)، خنک‌کننده (مبرد)، رابط قطره‌گیر، بالن جمع‌آوری‌کننده، دو استوانه مدرج ۱۰۰ ml، دو عدد پایه، دو عدد شاخک گیره، گیره بالن، گیره خنک‌کننده، سنگ جوش

مواد:

الکل صنعتی

روش کار:

۱- در یک بالن ته گرد ۱۰۰ ml خشک مقدار ۵۰ ml الکل صنعتی را با استفاده از یک قیف تمیز و خشک بریزید. چند عدد سنگ جوش به آن بیافزایید و با رعایت نکات ضروری در تقطیر که قبلاً اشاره شد، دستگاه تقطیر را سوار و تمام اتصالات را محکم کنید. (شکل ۱-۴)

از یک استوانه مدرج به عنوان بالن جمع‌آوری‌کننده استفاده کنید. بالن تقطیر را به آرامی گرم کنید تا اینکه مایع درون آن به جوش آید.

گرما دادن را طوری تنظیم کنید که بخارها از دیواره بالن بالا روند و از دماسنج بگذرند و به خنک‌کننده (مبرد) برسند. هنگامی که اولین قطرات مایع تقطیر شده در خنک‌کننده ظاهر شد، دما را ثبت کنید. عمل تقطیر مایع را به آهستگی ادامه دهید و دمای تقطیر را به طور منظم نسبت به حجم ماده تقطیر شده هنگامی که مقادیر تقطیر شده، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ میلی‌لیتر و جمع‌آوری شد یادداشت کنید. عمل تقطیر را هنگامی که ۲ تا ۳ میلی‌لیتر از مایع تقطیر شونده در ته بالن باقی مانده است، قطع کنید. اگر دمای جوش به دست آمده با دمای واقعی داده شده در کتاب مرجع تفاوت داشته باشد علت آن را بنویسید.

الکل بی‌رنگ شده را به شیشه‌ای که برای این منظور در اختیار شما گذاشته می‌شود، بریزید. از روی اعداد به دست آمده نمودار تقریبی تقطیر را برای الکل صنعتی (دماها روی محور عمودی و حجم تقطیر شده روی محور افقی) رسم کنید و درباره آن توضیح دهید.

۴-۴- تقطیر جزء به جزء

منظور از تقطیر جزء به جزء جدا کردن اجزای یک مخلوط بر اساس فراریت آن‌ها است. به عبارت دیگر منظور جدا کردن چند مایع با دمای جوش متفاوت، از یک مخلوط است. برای جدا کردن دو مایع از راه تقطیر جزء به جزء لازم است از دمای جوش اجزای موجود در مخلوط یا فشار بخار هر یک از آن‌ها اطلاعاتی داشته باشیم. با در دست داشتن این اطلاعات می‌توان پیش‌بینی کرد که آیا عمل جدا کردن اجزای مخلوط از یکدیگر امکان‌پذیر است یا نه.

آزمایش:

جدا کردن بنزن از تولوئن

هدف:

جدا سازی بنزن از تولوئن از راه تقطیر جزء به جزء

وسایل لازم:

سه عدد پایه، سه عدد شاخک گیره، دو عدد گیره بالن، گیره‌ی خنک‌کننده (مبرد)، منبع گرمایی (حمام روغنی یا گرمکن برقی یا چراغ گاز بونزن و توری)، بالن تقطیر سمباده‌ای ۲۵۰ ml، ستون تقطیر، سه راه تقطیر، دماسنج، خنک‌کننده، قطره‌گیر، بالن جمع‌آوری‌کننده یا استوانه مدرج ۱۰۰ ml

مواد لازم:

بنزن، تولوئن

روش کار:

دستگاهی مانند شکل ۲-۴ سوار کنید.

شکل ۲-۴- دستگاه تقطیر جزء به جزء

مخلوطی شامل ۵۰ میلی لیتر بنزن و ۵۰ میلی لیتر تولوئن تهیه کنید. آن را در یک بالن ته گرد ۲۵۰ ml مناسب بریزید. چند عدد سنگ جوش به آن بیفزایید و دستگاه تقطیر جزء به جزء را سوار کنید. دستگاه باید کاملاً "خشک باشد. بالن را به ملایمت گرم کنید تا مخلوط به جوش آید. گرما دادن را طوری تنظیم کنید که مایع به آرامی و منظم تقطیر شود (۵۰ تا ۶۰ قطره در هر دقیقه). بهتر است که ستون تقطیر توسط پنبه نسوز یا پشم شسته و یا پارچه کتان پوشانده شود. مطمئن شوید که جریان آب از درون خنک کننده به طور منظم می گذرد و هیچ شعله ای در نزدیکی ظرف جمع کننده نیست. به علت اینکه تفاوت دمای جوش بنزن و تولوئن در حدود 30°C است، بهتر این است که تغییر دمای جوش مخلوط را در سه گستره ی 80°C تا 90°C ، 90°C تا 100°C ، 100°C تا 110°C مورد توجه قرار دهیم. برای این منظور مایع حاصل از تقطیر در فاصله ی دمایی 80°C تا 90°C را در یک استوانه مدرج ۱۰۰ ml برچسب دار A، و مایع تقطیر شده

در فاصله دمایی ۹۰ تا ۱۰۰°C را در استوانه مدرج B و مایع تقطیر شده در فاصله‌ی دمایی ۱۰۰ تا ۱۱۰°C را در یک استوانه مدرج ۱۰۰ ml جمع‌آوری کنید.

عمل تقطیر را هیچگاه تا حد خشک شدن بالن ادامه ندهید. وقتی که ۲-۳ میلی‌لیتر از مایع در بالن باقی ماند، تقطیر را متوقف کنید و باقیمانده را در یک لوله آزمایش بریزید. حجم مایع موجود در هر یک از استوانه‌ها و حجم باقی‌مانده در لوله آزمایش را اندازه بگیرید. حجم کل محصول را محاسبه کنید. نسبت حجم هر جزء به کل را بر حسب درصد مشخص کنید.

دومین مرحله‌ی تقطیر

مایع جمع‌آوری شده در استوانه A را در یک بالن تقطیر خشک و تمیز بریزید و به آن چند عدد سنگ جوش بیفزایید. مجدداً دستگاه تقطیر جزء به جزء را سوار و عمل تقطیر را شروع کنید. هنگامی که دماسنج درجه ۹۰ را نشان دهد، تقطیر را متوقف کنید. بالن را کمی سرد کنید و محتویات استوانه B را به آن بیفزایید. مجدداً ارلن را گرم کنید و تقطیر را ادامه دهید. مایع جمع‌آوری شده در گستره ۸۰ تا ۹۰°C را در استوانه‌ی A و مایع جمع‌آوری شده بین ۹۰ تا ۱۰۰°C را در استوانه B جمع‌آوری نمایید. هنگامی که دماسنج درجه ۱۰۰ را نشان داد، تقطیر را متوقف کنید. بالن را کمی سرد کنید و محتویات استوانه C را به آن بیفزایید. مجدداً تقطیر را ادامه دهید، مایع جمع‌آوری شده بین ۸۰ تا ۹۰°C را در استوانه A و مایع جمع‌آوری شده در گستره ۹۰ تا ۱۰۰°C را در استوانه B و مایع جمع‌آوری شده گستره ۱۰۰ تا ۱۱۰/۶°C را در استوانه C جمع‌آوری نمایید. هنگامی که دماسنج ۱۱۰/۶°C را نشان داد، تقطیر را متوقف کرده، بالن را کمی سرد کنید. محتویات لوله‌ی آزمایش (باقی‌مانده تقطیر اول) را به آن بیفزایید و مجدداً تقطیر را ادامه دهید و اجزای A و B و C را جمع‌آوری کنید. بعد از جمع‌آوری مایع استوانه C گرم کردن را قطع و بالن را سرد کنید و بگذارید ستون خشک شود. بالن را خارج کنید و باقی‌مانده ته آن را در لوله‌ی آزمایش معین بریزید. در این‌جا مرحله‌ی دوم تقطیر تمام شده است. مانند مرحله اول تقطیر، حجم نمونه در هر استوانه و لوله‌ی آزمایش را اندازه بگیرید و نسبت به حجم کل محلول محاسبه نمایید.

چون دمای جوش بنزن (۸۰°C) پایین‌تر از دمای جوش تولوئن (۱۱۱°C) است، می‌توان انتظار داشت که مایع حاصل از تقطیر در فاصله‌ی ۸۰ تا ۹۰°C بیشتر از بنزن باشد. با تکرار فرآیند تقطیر به شرح بالا، می‌توان نسبت درصد مایع حاصل از تقطیر در فاصله‌ی ۸۰ تا ۹۰°C را افزایش داد به طوری که آخرین مایع حاصل از تقطیر در ۸۰ تا ۹۰°C به طور عمده بنزن باشد. با آزمایش شیمیایی می‌توان این موضوع را اثبات کرد.

تقطیر آزنوتروپ^۱

مخلوط‌هایی با نقطه جوش ثابت را «آزنوتروپ» می‌نامند. این مخلوط‌ها ممکن است از دو مایع قابل امتزاج تشکیل شده باشد. مثال‌ها:

آزنوتروپ	نقطه جوش	درصد ترکیب
اتیل الکل-آب	۷۸/۱۷	۴/۰ درصد آب
هیدروکلریک اسید-آب	۱۰۸/۶	۲۰/۲ درصد هیدروکلریک اسید
متیل الکل-کربن تتراکلرید	۵۵/۷	۷۹/۴ درصد کربن تتراکلرید

در مورد مواد قابل امتزاج، نقطه جوش بیشتر آزنوتروپ‌ها پایین‌تر از هر یک از اجزاء می‌باشد، اما گاهی مخلوط‌هایی در بر گیرنده‌ی دو جزء مانند آب و اسید کلریدریک با نقطه جوش بالاتر از نقطه جوش هر یک از اجزاء نیز وجود دارد.

فرض کنید که اجسام A (نقطه جوش 75°C) و B (نقطه جوش 100°C) آزنوتروپی با نقطه جوش 60°C تشکیل می‌دهد که ۵۰ درصد مول از جسم A را در بر می‌گیرد. منحنی تقطیر برای مخلوطی از یک مول A و دو مول B در یک ستون تقطیر جزء به جزء مناسب مانند (شکل ۷-۱) نشان داده می‌شود. دقت کنید که این آزنوتروپ تا زمان خروج جزء A (ماده کمتر) تقطیر می‌شود و پس از آن جزء B (ماده بیشتر) به دست خواهد آمد. میزان کارایی ستون تقطیر مهم نیست، چون در شرایط فشار اتمسفر داده شده جدا کردن اجسام A و B از یکدیگر بطور خالص به وسیله عمل تقطیر ناممکن است.

¹Azeotrope

شکل ۳-۴- منحنی تقطیر برای جدا کردن دو جزئی که تشکیل آزنوتروپ می‌دهد: جزء A نقطه جوش 75° و جزء B نقطه جوش 100° . آزنوتروپ نقطه جوش 60°

فصل پنجم

تبلور مجدد Recrystallization

تبلور مجدد یکی از مفیدترین روش‌هایی است که برای خالص کردن یک جسم جامد آلی بکار می‌رود. این روش برای مواد آلی روغنی شکل و مواد شبه جامد نیز می‌تواند استفاده شود. تبلور مجدد یعنی حل کردن یک ماده جامد در یک حلال مناسب و سپس کریستال کردن مجدد آن. در بعضی مواقع از مخلوط چند حلال استفاده می‌شود. یک روش دیگر تبلور مجدد آن است که ماده را ذوب می‌کنند و بعد با سرد کردن مجدد آن را به حالت جامد در می‌آورند. در هر دو مورد ناخالصی‌ها در حالت محلول یا در حالت مذاب باقی می‌مانند و از ماده مورد نظر جدا می‌شوند.

انتخاب حلال یا مخلوط حلال‌ها برای عمل تبلور باید بر اساس ویژگی‌های زیر باشد.

- ۱- حلال نباید با جسم جامد مورد نظر که می‌خواهیم آن را خالص کنیم واکنش دهد.
 - ۲- حلالیت جسم جامد در حلال گرم بیشتر از حلال سرد باشد. (معمولاً در حلال گرم ۵ برابر نسبت به حلال سرد حلالیت بیشتری داشته باشد).
 - ۳- ناخالصی‌های موجود در جسم می‌بایستی بسیار نامحلول یا بسیار محلول بوده، به گونه‌ای که آن‌ها را بتوان به وسیله عمل صاف کردن و یا باقی ماندن به صورت محلول در حلال سرد جدا کرد.
 - ۴- دمای جوش بالایی نداشته باشد، چون در بعضی مواقع لازم است تا مخلوط واکنش را تغلیظ کنیم.
- در تبلور مجدد اگر ماده مورد نظر دارای مقدار کمی ناخالصی از نوع ترکیبات رنگی باشند می‌توان با جوشاندن آن مخلوط با زغال بی‌رنگ کننده آن را جدا نمود.

تبلور جزء به جزء

اگر جسم شامل دو یا چند جزء با حلالیت‌های متفاوت باشد برای جدا کردن آن‌ها از روش تبلور جزء به جزء استفاده می‌شود. در صورت متبلور کردن چنین مخلوط‌هایی در حلال‌های بسیار رقیق، ابتدا آن جزئی که حلالیت کمتری دارد متبلور می‌شود و جزء محلول‌تر در محلول همچنان باقی می‌ماند. برای متبلور کردن جزء دوم باید محلول زیر صافی از مرحله اول را با عمل تبخیر غلیظ کرده و به حجم کمتری رساند. این عمل باید تا جدا شدن تمام اجزاء از یکدیگر تکرار نمود و هر جزء جدا شده دوباره متبلور شده تا کاملاً خالص شود.

روش کار

تبلور مجدد بنزوئیک اسید

مواد شیمیایی: بنزوئیک اسیدی که بوسیله متیل اورانژ به مقدار کم رنگی شده، ذغال رنگبر (چارکول)، آب

وسائل لازم: ارلن مایر، قیف شیشه‌ای ساده، کاغذ صافی، قیف بوختر، شیشه ساعت، ارلن بوختر، پمپ خلاء و دستگاه اندازه‌گیری نقطه ذوب

سه گرم بنزوئیک اسید ناخالص را در یک ارلن مایر ریخته و پس از افزودن ۷۰-۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر داغ آن را به آرامی حرارت می‌دهیم اگر با حرارت دادن، بنزوئیک اسید حل نشد مقدار کمی آب مقطر مجدداً به آن اضافه نموده و حرارت می‌دهیم تا کاملاً حل شود. در صورتی که تمام بلورهای بنزوئیک اسید حل شود محلول شفاف به دست می‌آید، بعد از آن ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر دیگر اضافه می‌کنیم. سپس به محلول نارنجی رنگ ۵۰۰ میلی‌گرم ذغال رنگبر افزوده و ۲-۳ دقیقه می‌جوشانیم. مخلوط داغ را با قیف ساده و کاغذ صافی صاف نموده، باید توجه داشت که این عمل را سریع انجام داد تا بنزوئیک اسید روی کاغذ صافی متبلور نشود.

محلول صاف شده باید بی‌رنگ باشد. اگر محلول رنگی بود باید عمل را دوباره تکرار کنیم. محلول زیر صافی را برای مدت چند دقیقه بگذارید سرد شود تا تبلور شروع شود. در صورتی که سرد شدن به آهستگی انجام شود بلورها درشت‌تر می‌شوند. مخلوط را با قیف بوختر صاف و سپس خشک نموده، پس از خشک کردن بلورها را وزن کرده و نقطه ذوب آن را گرفته و گزارش می‌کنیم

فصل ششم

استخراج Extraction

خالص سازی مواد از روش استخراج

تعریف: هر گاه بتوانیم مخلوطی از چند ماده شیمیایی را توسط حلال مناسبی از یکدیگر جدا کنیم، عمل استخراج را انجام داده‌ایم. روش استخراج با حلال در شیمی آلی برای جداسازی مواد از مخلوط‌هایی که در طبیعت وجود دارند، نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد، به عنوان نمونه استخراج آلکالوئیدها از برگ و گل گیاهان و استخراج اسانس‌های معطر موجود در گل‌ها نمونه‌هایی از این نوع استخراج هستند حلال‌هایی که برای این منظور استفاده می‌شوند عبارتند از: اتر، کلروفرم، متانول، متیلن کلرید، کربن دی سولفید، استن و آب و

استخراج به دو دسته طبقه‌بندی می‌شود:

۱- استخراج از جامدات

۲- استخراج از مایعات

۱- استخراج از جامدات

استخراج از جامدات شامل استخراج ساده و استخراج پی در پی است.

۱-۱- استخراج ساده

ترکیب را در یک بالن می‌ریزیم و به آن حلال اضافه می‌کنیم، پس از نصب خنک کننده (کندانسور) بر روی آن، بالن را برای مدت مناسب گرم نموده سپس محلول گرم را صاف می‌کنیم و یا پس از ته نشستن رسوب، حلال را مستقیماً در ظرف دیگری می‌ریزیم.

۱-۲- استخراج پی در پی

برای این که کاملاً یک ترکیب را استخراج کنیم باید استخراج ساده را به دفعات انجام دهیم

که این نوع استخراج را استخراج پی در پی می‌گویند. تکرار استخراج ساده مستلزم صرف وقت و حلال زیادی است که مقرون بصرفه نیست. برای این کار دستگاه‌هایی ساخته شده که به آن سوکسله می‌گویند، امروزه سوکسله‌های الکترونیکی تمام اتوماتیک ساخته شده است.

۲- استخراج از مایعات

جدا کردن مواد آلی حل شده در حلال، غالباً توسط استخراج با یک حلال غیر قابل امتزاج انجام می‌شود. اساس این روش بر پایه قانون توزیع (پخش) استوار است. طبق قانون پخش، اگر

به سیستمی که از دو مایع غیر قابل امتزاج تشکیل شده است، مقداری از یک ماده اضافه کنیم، این ماده بین دو فاز پخش می‌شود و پس از مدتی یک تعادل برقرار می‌شود. که این نوع تعادل را تعادل فیزیکی می‌گویند.

به عنوان مثال اگر ماده‌ای بین دو فاز A و B پخش شود C_A غلظت ماده در لایه A و C_B غلظت ماده در لایه B باشد ضریب پخش در حالت تعادل در یک دمای ثابت از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$K = C_A/C_B$$

به عبارت دیگر ضریب پخش یعنی: نسبت غلظت ماده حل شده در حلال اول، به غلظت ماده حل شده در حلال دوم که معمولاً "حلال اول حلال آلی و حلال دوم آب است. حلالی که برای استخراج انتخاب می‌شود باید دارای شرایط زیر باشد.

۱- با حلالی که ماده مورد نظر در ابتدا در آن حل شده یک فاز تشکیل ندهد یعنی در آن حل نشود. بلکه سیستم دو فازی تشکیل دهد.

۲- ماده مورد نظر در حلال انتخابی باید ضریب پخش بالایی داشته باشد.

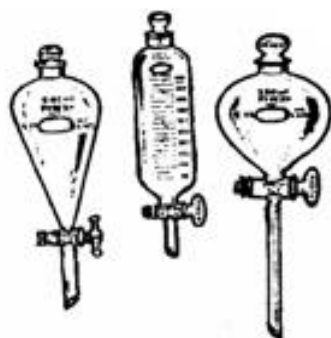
۳- با ماده مورد نظر واکنش ندهد.

۴- نقطه جوش آن پایین باشد تا بعد از استخراج براحتی با عمل تبخیر از ماده جدا گردد.

۵- حلال نباید هیچ یک از ناخالصی‌ها را استخراج کند.

۶- ارزان قیمت و در دسترس باشد.

استخراج از مایعات با بکار بردن قیف جدا کننده (دکانتور) انجام می‌شود. هرچه قیف جدا کننده بلندتر باشد، زمان لازم برای جدا شدن دو فاز مایع بیشتر می‌شود. هنگامی که دو مایع دارای چگالی‌های مشابهی باشند، بهتر است که قیف جدا کننده کروی‌تر باشد، در غیر این صورت وقت بیهوده‌ای صرف جدا شدن فازها از هم می‌شود (شکل ۱-۶).



شکل ۱-۶ قیف‌های جداکننده

طرز استفاده از قیف جدا کننده

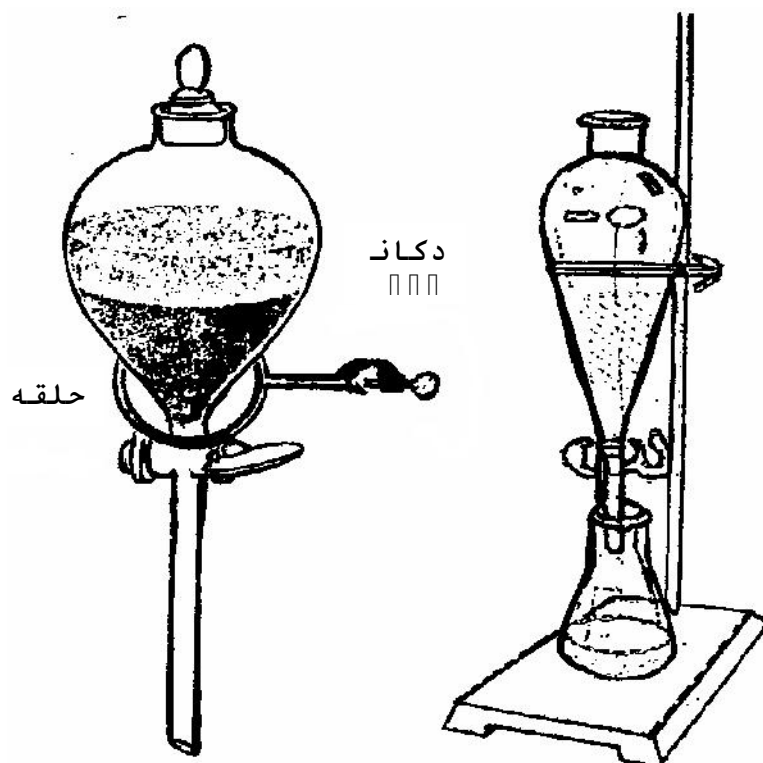
برای انجام عمل استخراج، محلول را در قیف جدا کننده می‌ریزند و مقداری حلال استخراج کننده را به آن می‌افزایند. قیف نباید زیاد پر باشد (حداکثر سه چهارم ارتفاع قیف مناسب

است) سپس دهانه قیف را بسته و محتویات آن را ابتدا به آرامی تکان داده تا دو مایع غیر قابل امتزاج تا حدی که ممکن است با هم تماس پیدا کنند و زودتر به حالت تعادل برسند. باید هر چند ثانیه یک بار قیف را بر گرداند (شیر به طرف بالا) و شیر آن را با احتیاط باز کرد تا گاز قیف خارج شود و فشاری که در آن ایجاد شده از بین برود، این عمل مخصوصاً "هنگامی اهمیت دارد که حلال فرار باشد، یا یک محلول اسیدی با محلولی از کربنات یا بی کربنات استخراج می شود (در این حالت CO_2 آزاد می شود) اگر این کار انجام نشود، ممکن است سر قیف بشدت به بیرون پرتاب گردد و محتویات آن از بین برود (معمولاً اگر محلول بشدت تکان داده شود یک یا دو دقیقه کافی است) (شکل ۲-۶).



شکل ۲-۸

بعد از این که برای آخرین بار گاز قیف را خارج کردند آن را در روی حلقه قرار می دهند و می گذارند تا لایه ها از هم جدا شوند (شکل ۳-۶).



شکل ۳-۶

تذکر ۱: قاعدتا" لایه‌ها طوری جدا می‌شوند که حلال سنگین‌تر (چگالی بیشتر) در پایین قرار می‌گیرد. بنابراین آگاهی از چگالی حلال‌های مصرفی برای تشخیص لایه‌ها مفید است.

تذکر ۲: گاهی دو مایع غیر قابل امتزاج پس از تکان دادن، کاملاً" به دو لایه تفکیک نمی‌شوند بلکه به شکل امولسیون در می‌آیند. اگر یکی از لایه‌ها آب باشد می‌توان کمی اسید، باز یا محلول اشباع کلرید سدیم به مخلوط اضافه کرد و آن را مجدداً" به آرامی تکان داد.

روش کار

تعیین ضریب توزیع پروپیونیک اسید در مخلوط تتراکلریدکربن - آب

مواد شیمیایی: پروپیونیک اسید، تتراکلریدکربن، سدیم هیدروکسید ۰/۵ مولار و محلول فنل فتالئین

وسایل لازم: قیف جدا کننده، ارلن مایر، استوانه مدرج و بورت

در یک قیف جدا کننده ۲۵۰ میلی لیتری ۵۰ میلی لیتر تتراکلریدکربن و ۵۰ میلی لیتر آب مقطر بریزید، ۵ میلی لیتر پروپیونیک اسید به آن افزوده و مخلوط را بمدت ۳۰ ثانیه همزده و قیف را وارونه کنید تا کاملاً "مخلوط شود. مخلوط را بشدت تکان ندهید چون ممکن است تشکیل امولسیون دهد و به زمان طولانی تری برای جدا کردن فازها نیاز شود. دو فاز آلی و آبی را از هم جدا نموده و در دو ارلن جداگانه ریخته، در آن ها را ببندید. سپس ۱۰ میلی لیتر از هر فاز را به یک ارلن تمیز که شامل ۵ میلی لیتر آب مقطر و ۲ قطره فنل فتالئین است اضافه کنید و با سدیم هیدروکسید ۰/۵ مولار تا نقطه پایان صورتی کم رنگ تیترا کنید. در حین عمل تیتراسیون مخلوط را بشدت تکان دهید (مخصوصاً در مورد مخلوط تتراکلریدکربن- آب) تا واکنش خوب انجام شود. این تیتراسیون را برای هر فاز دو بار انجام دهید و غلظت پروپیونیک اسید را برای هر فاز بدست آورده سپس ضریب توزیع را محاسبه کنید.

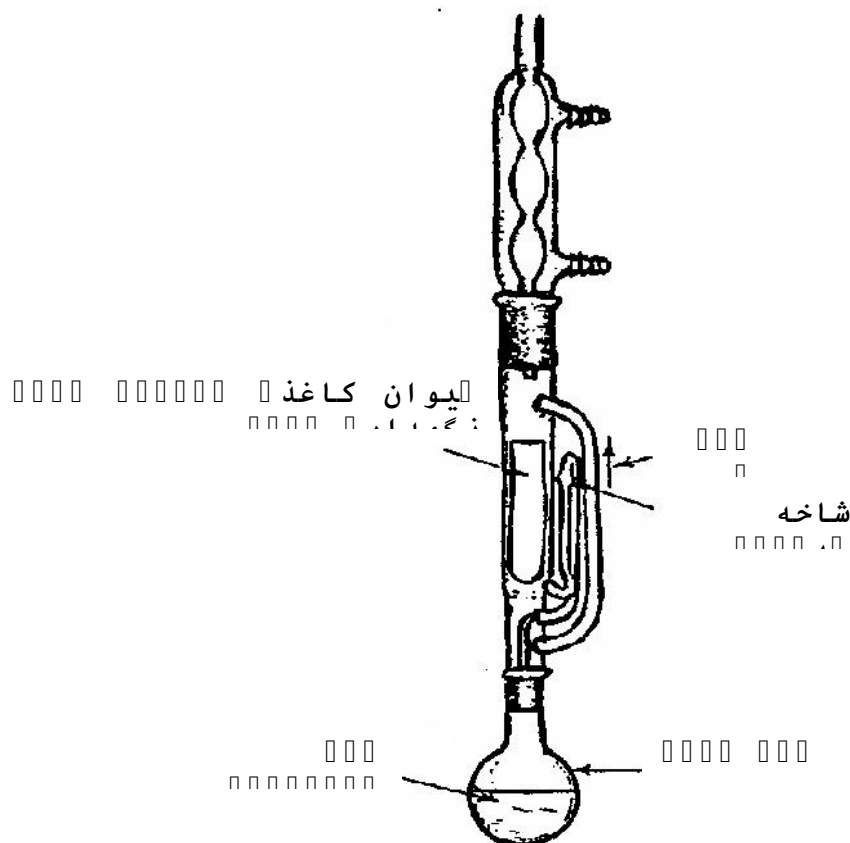
دستگاه استخراج سوکسله Soxhlet Extractor

برای عمل استخراج پی در پی از دستگاهی به نام سوکسله استفاده می شود، این دستگاه از قسمت های زیر تشکیل شده است:

- ۱- فلاسک (بالون) ته گرد یا ته صاف.
- ۲- ستون سوکسله که دارای یک لوله جانبی و یک لوله سیفون مانند است.
- ۳- خنک کننده (کندانسور).
- ۴- سیستم گرمایش که معمولاً از یک منتل الکتریکی استفاده می شود.

توضیحات:

در داخل فلاسک حلال خالص که برای استخراج مناسب است ریخته می شود. نمونه مورد نظر را ابتدا پودر و در آن خشک نموده و پس از وزن کردن در داخل صافی انگشتی (صافی استوانه ای شکل) می ریزند و آن را در داخل ستون سوکسله قرار می دهند. سپس ستون سوکسله را روی بالون و کندانسور را روی ستون می گذارند (مطابق شکل ۴-۶).



شکل ۴-۶

فلاسک را حرارت داده، حلال داخل آن بخار شده و بخارات حاصل از لوله جانبی ستون سوکسله بالا رفته وارد خنک کننده شده و پس از سرد شدن قطره قطره روی نمونه می‌ریزد. پس از این که ستون استخراج تا حد معین پر شد و سطح آن به بالای لوله سیفون مانند رسید، تمام محلول داخل ستون به داخل فلاسک سیفون می‌شود. هر بار که ستون پر و خالی شود، مثل این است که همان حجم مایع خالص را روی نمونه ریخته، حرارت داده و مقداری از ترکیب مورد نظر در آن حل و صاف شده وارد فلاسک می‌شود.

ویژگی دستگاه سوکسله: عمل استخراج و صاف کردن بطور اتوماتیک انجام می‌شود. با مقدار کمی حلال استخراج زیادی انجام می‌گیرد. ضایعات حلال و ترکیب استخراج شده خیلی کم است. از نظر اقتصادی مقرون بصره است.

روش کار

مقدار ۲۰ گرم پودر ریشه گیاه روناس را وزن نموده در داخل صافی انگشتانه‌ای ریخته و در داخل ستون سوکسله قرار می‌دهیم. دو سوم حجم بالون را از اتانول پر نموده و دستگاه را مطابق شکل فوق سوار کرده عمل استخراج را انجام می‌دهیم. و بعد از کامل شدن استخراج، حلال محلول داخل بالون را با دستگاه تبخیر کننده دوار یا با دستگاه تقطیر ساده، تبخیر کرده جسم جامد نارنجی رنگی بدست می‌آید که یک رنگ معروف گیاهی است و به آن آلیزارین می‌گویند.

فصل هفتم

آنالیز کیفی ترکیبات آلی

آنالیز در شیمی یعنی شناسایی، تشخیص و تعیین مواد که به دو دسته تقسیم می‌شود.

۱- آنالیز کیفی یعنی شناسایی نوع عناصر و ترکیبات

۲- آنالیز کمی یعنی تعیین مقدار ماده

برای این منظور مقداری از یک ترکیب خالص را برداشته و مورد آنالیز قرار می‌دهیم. برای شناسایی یک ترکیب آلی باید مراحل زیر را انجام دهیم.

۱- تعیین ثابت های فیزیکی

تعیین ثابت‌های فیزیکی مانند نقطه ذوب، نقطه جوش، ضریب شکست، چگالی و معمولاً نشان‌دهنده خالص بودن ترکیب یا ناخالص بودن جسم می‌باشد. اگر ترکیب آلی دارای حدود تغییرات نقطه جوش و یا نقطه ذوب زیادی باشد بدون شک ترکیب ناخالص است و باید خالص شود.

۲- آزمایش مقدماتی

مشخصات ظاهری ترکیب شیمیایی مانند رنگ، بو و حالت ماده، اطلاعات بسیاری را ارائه می‌دهد. بیشتر ترکیبات آلی معمولی در درجه حرارت معمولی مایع می‌باشند بنابراین ساختمان کریستالی باید به تعداد معدودی از ترکیبات تعلق داشته باشد. اکثر ترکیبات آلی خالص سفید یا بی‌رنگ هستند. رنگ قهوه‌ای یک ترکیب آلی معمولاً مربوط به ناخالصی آن می‌باشد. ترکیبات آلی مانند آمین‌ها، فنل‌ها، الکل‌ها و آلدئیدها که به اکسایش حساس هستند. سرعت تغییر رنگ می‌دهند. برای شناسایی یک ترکیب می‌توان از بوی مخصوص آن استفاده کرد. البته چون مواد سمی هستند باید احتیاط نمود.

۳- تجزیه عنصری

برای شناخت ساختمان یک ترکیب آلی ابتدا باید عناصر موجود در آن ترکیب را شناسایی نمود. ترکیبات آلی علاوه بر عناصر کربن و هیدروژن می‌توانند از عناصر اکسیژن، نیتروژن، سولفور، هالوژن، آرسنیک و فسفر تشکیل شده باشند.

۴- تست حلالیت

حلالیت یک ترکیب آلی در آب، حلال‌های آلی قطبی و غیرقطبی و در محلول‌های اسیدی و بازی اطلاعات مهمی درباره نوع ترکیب بدست می‌دهد.

۵- آنالیز گروه‌های عامل

شناسایی گروه‌های عامل در یک ترکیب اطلاعات خوبی در مورد نوع ترکیب به ما می‌دهد به عبارت دیگر این اطلاعات به ما می‌گویند که آیا ترکیب الکل یا آمین و یا آلدئید و..... است.

شیمی آلی

آنالیز کیفی

آنالیز کیفی شامل شناختن عناصر مختلف موجود در یک ترکیب آلی است و برای انجام دادن آن رعایت نکات زیر ضروری است:

- الف- هنگام کار از عینک‌های ایمنی مخصوص در آزمایشگاه استفاده نمائید.
- ب- آزمایش را بر روی مقدار بسیار کمی از ماده آلی انجام دهید تا اقتصاد مواد رعایت شده و خطر موجود نیز به حداقل برسد.
- ج- در صورت وجود آزمایش‌ها را در زیر هود انجام دهید.
- د- ضمن استفاده از دستکش از آغشته نمودن دست یا صورت با مواد آزمایشگاهی خودداری کنید.

عناصر تشکیل دهنده مواد آلی

- ۱- دو عنصر کربن و هیدروژن در تمام ترکیبات آلی موجود بوده و از نظر اهمیت در درجه اول قرار دارند.
- ۲- اکسیژن و ازت و همچنین هالوژن‌ها شامل (کلر- برم- ید) و عناصر دیگری مانند گوگرد، فسفر، آرسنیک و گاهی نیز فلزات در تعدادی از مواد آلی وجود دارند و به ترتیب در درجات بعدی از نظر اهمیت قرار می‌گیرند.

شناسایی ساده کربن

الف- مقدار کمی از نمونه جامد مورد آزمایش (نشاسته یا قند) را در داخل یک کپسول چینی مدتی حرارت دهید باقیمانده توده سیاه‌رنگ که همان ذغال است دلیل بر وجود کربن در ماده آلی است.

ب- حجم کمی از نمونه مایع مورد آزمایش (نفت یا بنزن) را در یک شیشه ساعت آتش بزنید شعله دود کننده دلیل بر وجود کربن در ترکیب آلی است.

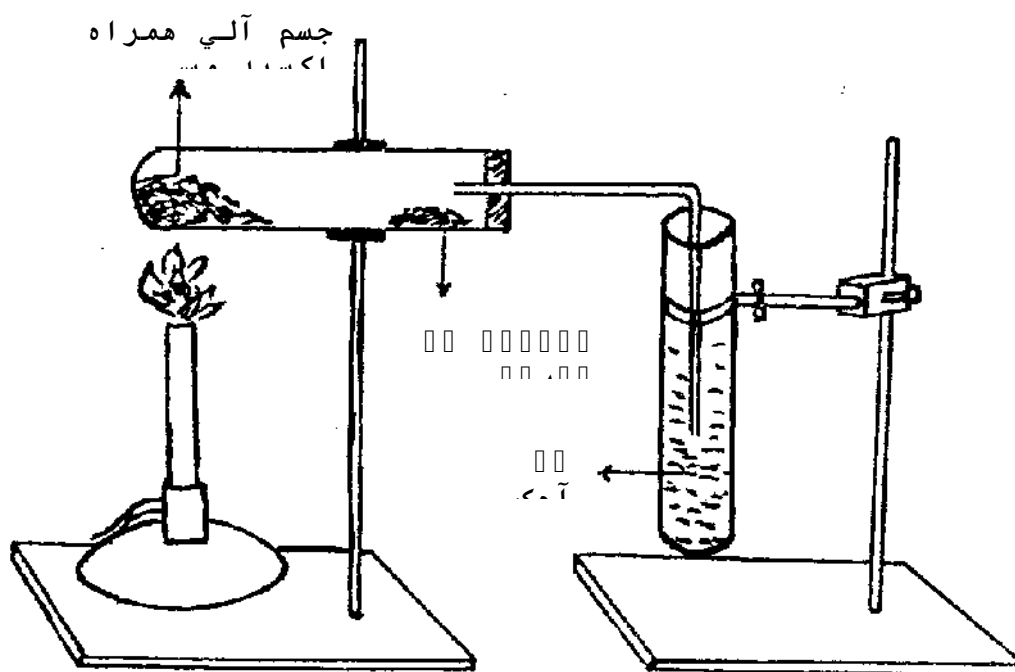
ج- مقدار کمی از نمونه مورد آزمایش را با پنج قطره اسید سولفوریک غلیظ در یک لوله آزمایش خشک قرار دهید در صورت وجود کربن ماده مورد آزمایش سیاه می‌گردد.

شناسایی کامل کربن و هیدروژن

شناسایی کربن و هیدروژن را می‌توان با هم در مواد آلی (جامد- مایع- مایع فرار) انجام داد.
وسایل لازم: لوله مقاوم دو عدد، پایه و گیره، لوله شیشه‌ای باریک، چوب پنبه سوراخدار.
مواد لازم: اکسید سیاه مس، آب آهک، سولفات مس انیدر، ماده آلی.

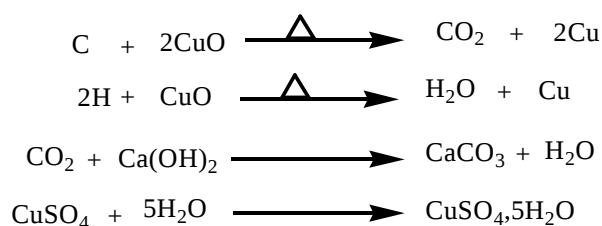
روش کار

وسیله‌ای مطابق شکل (۷-۱) آماده و در انتهای لوله افقی مخلوطی از نشاسته و اکسید مس



شکل ۷-۱

و در ابتدای آن سولفات مس انیدر و در لوله عمودی نیز آب آهک یا هیدروکسید کلسیم ریخته و به آرامی ماده آلی را حرارت دهید بتدریج رنگ آب آهک کدر یا شیری و سولفات مس انیدر نیز آبی رنگ می‌گردد و علت آن تشکیل دی اکسید کربن و بخار آب است که اولی جذب آب آهک و دومی نیز پس از سرد و مایع شدن در قسمت‌های سرد لوله سولفات مس انیدر را آبی می‌نماید.



در این آزمایش توجه داشته باشید که از حرارت دادن شدید لوله افقی خودداری نمائید زیرا این امکان وجود دارد که سراسر لوله بشدت گرم شده و بخار آب تولید شده نتواند در قسمت‌های سرد لوله مایع و جذب سولفات مس انیدر گردد.

طرز شناختن اکسیژن در مواد آلی

شناخت اکسیژن در مواد آلی به علت وجود آن در هوا مشکل است اما می‌توان جسم آلی را در ظرفی خالی از هوا بشدت حرارت داد و وجود قطرات آب در قسمت‌های سرد ظرف دلیل بر وجود اکسیژن است.

وسایل و مواد لازم: لوله آزمایش، میله شیشه‌ای، اتانول، تتراکلریدکربن، ید.

روش کار

در دو لوله آزمایش بترتیب ۴ میلی‌لیتر از الکل و تتراکلریدکربن ریخته و تکه کوچکی از ید را به داخل هر یک اضافه و آن را به هم بزنید و تغییر رنگ را در هر یک بررسی و به سئوالات زیر پاسخ دهید.

۱- علت قهوه‌ای رنگ شدن ید در الکل چیست؟

۲- نوع حل شدن ید را در تتراکلریدکربن و بنزن مشخص نمائید؟

اگر ترکیب جامد باشد کمی از آن را در چند میلی لیتر حلال آلی بدون اکسیژن حل می‌کنیم سپس آزمایش را انجام می‌دهیم.

شناسایی هالوژن‌ها

هالوژن موجود در یک جسم آلی را می‌توان به یکی از سه روش زیر شناسایی نمود:

روش اول

وسایل و مواد لازم: انبر، سیم مسی روکش دار، کلرید استیل، برمید اتیل، یدوفرم.

یک تا دو سانتی‌متر از روکش مفتول مسی را بردارید و آن را از این قسمت روی شعله قرار دهید تا رنگی در شعله ایجاد نشود سپس مفتول مسی را در جسم مورد آزمایش فرو برده تا مقداری از آن به نوک میله مفتول بچسبد و با قرار دادن آن بالای شعله چراغ بونزن و تولید رنگ زرد مایل به سبز وجود کلر و در صورت آبی شدن، وجود برم و ید را می‌توان اثبات نمود. این روش چندان قابل قبول نبوده زیرا وجود ذراتی از اسید کلریدریک در هوای آزمایشگاه باعث اشتباه خواهد شد.

روش دوم

وسایل لازم: لوله آزمایش، گیره چوبی، قیف شیشه‌ای ساده، ارلن، بشر.

مواد لازم: الکل معمولی، فلز سدیم، ماده آلی هالوژن‌دار، کاغذ صافی، نیترات نقره ۰/۱ نرمال، محلول آمونیاک.

در یک لوله آزمایش بزرگ و مقاوم ۵ تا ۶ میلی‌لیتر الکل معمولی را با تکه کوچکی (به اندازه دانه گندم) از فلز سدیم همراه ۰/۱ گرم تا ۰/۲ گرم از جسم آلی ریخته و آن را به ملایمت حرارت دهید. هیدروژن تولید شده هالوژن را از جسم آلی جدا کرده و ماده حاصل با الکلات (ترکیب الکل و سدیم) ترکیب شده و هالوژن موجود بصورت نمک معدنی هالوژن‌دار یا ترکیب یونی در می‌آید به عنوان مثال اگر جسم به کار رفته کلروفرم یا تری‌کلرومتان باشد واکنش‌های انجام یافته بصورت زیر است.



و در صورت وجود هالوژن برم و ید، نمک تولید شده NaBr یا NaI خواهد بود. ماده حاصل از عمل حرارت دادن را با آب مقطر رقیق و پس از صاف کردن چند قطره اسید نیتریک رقیق و سپس محلول نیترات نقره بیفزائید رسوب سفید وجود کلر و رسوب زرد محلول در آمونیاک برم و نامحلول در آمونیاک ید را اثبات می‌کند.



روش سوم

وسایل لازم: لوله سدیم فیوژن، گیره فلزی، بشر، ارلن، قیف شیشه‌ای ساده، کاغذ صافی.

مواد لازم: جسم آلی هالوژن‌دار، فلز سدیم یا پتاسیم، محلول نیترات نقره، اسید نیتریک رقیق.

یک میلی‌لیتر از جسم آلی یا ۰/۵ گرم از جامد را در داخل لوله سدیم فیوژن ریخته و روی آن قطعه کوچکی از فلز سدیم یا پتاسیم را افزوده و ابتدا به آرامی و سپس بشدت حرارت دهید تا ته لوله کاملاً "سرخ گردد و در همان حال آن را در بشری از آب مقطر وارد تا لوله شکسته و

محتویات آن در آب حل گردد و پس از صاف کردن و افزودن چند قطره اسید نیتریک رقیق و نیترات نقره وجود هالوژن را مشابه حالت پیش در رسوب‌های تولید شده بررسی نمائید (در این آزمایش جسم آلی فاقد گوگرد است).

شناسایی گوگرد و ازت

این طریقه را می‌توان جهت تشخیص گوگرد و ازت با هم یا به تنهایی به کار برد.
وسایل لازم: لوله سدیم فیوژن، گیره فلزی، بشر، ارلن، قیف ساده، کاغذ صافی.
مواد لازم: اسید استیک، استات سرب، کلرید فریک، تیواوره، فلز سدیم یا پتاسیم، اسید کلریدریک رقیق، سولفید آمونیوم.

روش کار

مقدار ۰/۵ گرم تیواوره را در یک لوله سدیم فیوژن با تکه کوچکی از فلز سدیم یا پتاسیم بشدت حرارت دهید تا مشابه آزمایش قبل ته لوله سرخ و در همان حال آن را در یک بشر آب مقطر وارد تا لوله شکسته و محتویات آن در آب محلول گردند و پس از صاف کردن آن را دو قسمت نمائید.

الف - شناسایی گوگرد

قسمت اول را با اسید استیک کاملاً اسیدی و سپس روی آن محلول استات سرب اضافه کنید رسوب سیاه‌رنگ سولفید سرب دلیل بر وجود گوگرد در جسم آلی است.



ب - شناسایی ازت

به قسمت دوم کمی سولفید آمونیوم افزوده و آن را بجوشانید و بگذارید تا به آرامی سرد و سپس چند قطره بسیار کوچک اسید کلریدریک رقیق را جهت از بین بردن سولفید آمونیوم زیادی اضافه نموده و آن را کمی گرم نمائید تا گوگرد تولید شده از این عمل به هم پیوسته و بتوان آن را صاف نمود و سپس بر روی محلول کلرید فریک اضافه و رنگ قرمز خونی دلیل بر وجود ازت در جسم آلی است و علت آن تشکیل یون کمپلکس $[\text{SCNFe}]^{++}$ است در این آزمایش توجه داشته باشید که اگر اسید کلریدریک رقیق را بیشتر از حد مورد نیاز اضافه کنید سولفوسیانید تشکیل شده تجزیه و رنگ قرمز ظاهر نمی‌گردد.
 سوال - فرمول ترکیب سولفوسیانید سدیم یا پتاسیم را با کلرید فریک بنویسید.

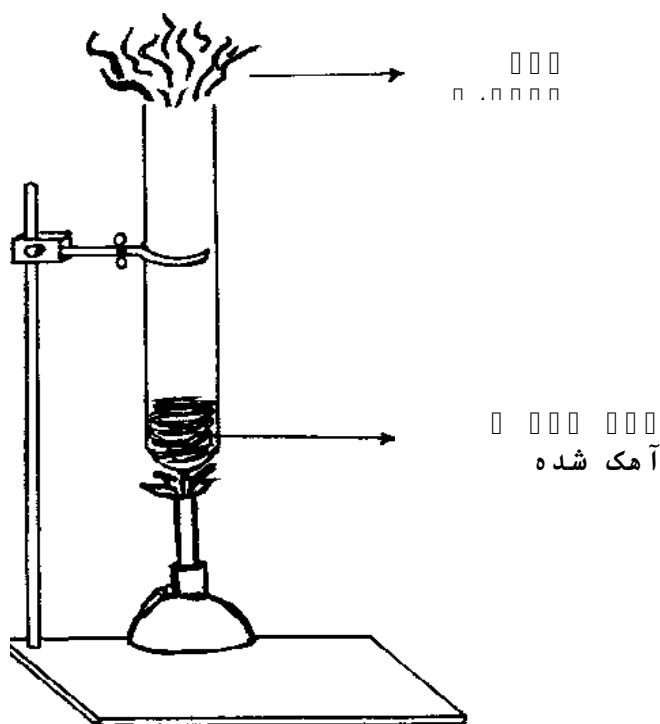
طرز شناختن ازت در اجسام آلی بدون گوگرد

برای شناختن ازت در مواد آلی بدون گوگرد از دو روش آمونیاکی و سیانید کردن استفاده می‌شود.

روش آمونیاکی

وسایل و مواد لازم: لوله آزمایش بزرگ و مقاوم، پایه و گیره، کاغذ تورنسل، آهک، سود، استامید.

مقدار کمی اوره یا استامید را با مخلوطی از آهک و سود به نام آهک سده در لوله مقاوم حرارت دهید و وجود گاز آمونیاک را از روی بوی تند و تیز آن یا کاغذ تورنسل قرمز مرطوب که آبی می‌شود یا شیشه‌ای از اسید کلریدریک غلیظ که تولید دود سفید نشادر می‌نماید شناسایی نمائید (شکل ۲-۷).



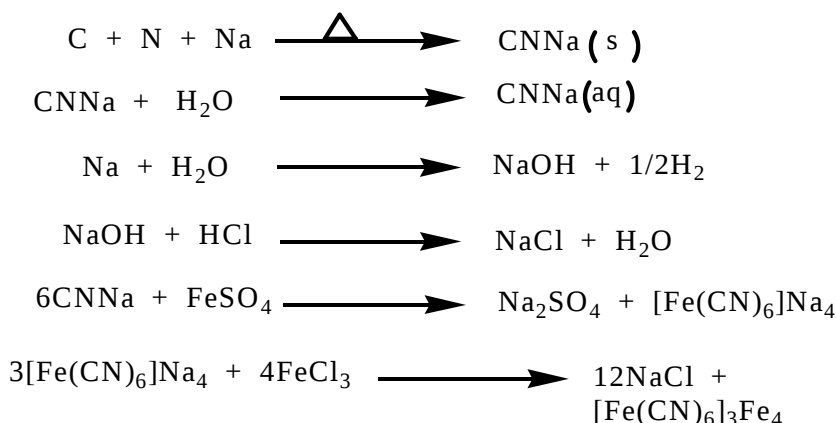
شکل ۲-۷

روش سیانید کردن

وسایل لازم: لوله سدیم فیوژن، گیره فلزی، بشر، ارلن، کاغذ صافی، قیف ساده.

مواد لازم: اسید کلریدریک رقیق، سولفات فرو، کلرید فریک، فلز سدیم یا پتاسیم، جسم آلی ازتدار.

مقدار ۰/۵ گرم اوره را در یک لوله سدیم فیوژن ریخته و روی آن تکه کوچکی از فلز سدیم یا پتاسیم اضافه و ابتدا آن را به آرامی و سپس به شدت حرارت دهید تا ته لوله کاملاً "سرخ گردد و در همان حال آن را در یک بشر آب مقطر وارد تا لوله شکسته و سیانید به صورت محلول و سدیم یا پتاسیم اضافی نیز به صورت سود یا پتاس در آید و سپس محلول را صاف کرده و روی آن چند قطره محلول سولفات فرو و کلرید فریک اضافه و آن را بجوشانید و پس از سرد شدن چند قطره اسید کلریدریک رقیق افزوده و در صورت وجود ازت رسوب آبی تیره یا آبی پروس تشکیل و چنانچه رنگ سبز مشاهده گردد امکان دارد ازت در جسم آلی موجود بوده اما آزمایش به طریق صحیح انجام نشده باشد. فرمول واکنش‌های انجام یافته را می‌توان بصورت زیر نشان داد.



طرز تشخیص فسفر در ماده آلی غیر فرار

وسایل لازم: بوته چینی، مثلث نسوز، سه پایه، ارلن، کاغذ صافی.

مواد لازم: نیترات پتاسیم، کربنات سدیم، اسید نیتریک رقیق، مولیبدات آمونیوم، کازئین شیر گاو یا زرده تخم مرغ.

۰/۵ گرم از ماده آلی فسفردار را با ۲ گرم نیترات پتاسیم و ۲ گرم کربنات سدیم در یک کپسول چینی بشدت حرارت دهید تا مخلوط ذوب گردد.

در این عمل نیترات پتاسیم اکسیژن از دست داده و فسفر آن گرفته و به نمک فسفات تبدیل می‌گردد که پس از سرد شدن کپسول محتویات آن را با آب مقطر رقیق و محلول

حاصل را در یک ارلن صاف کنید و افزایش اسید نیتریک رقیق را قطره قطره تا زمانی که محلول جوش می‌زند ادامه دهید و سپس روی آن معرف مولیبدات آمونیوم را که دارای چند قطره اسید نیتریک است اضافه کنید رسوب زرد متبلور فسفومولیبدات آمونیوم با فرمول $12\text{MoO}_3, (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ دلیل بر وجود فسفر در جسم آلی است.

فصل هشتم

تهیه استیلن

تهیه استیلن و بررسی خواص آن

هدف: تهیه استیلن و بررسی برخی واکنش‌های آن

در دسته هیدروکربن‌های اشباع نشده آلیفاتیک غیر از آلکن‌ها، آلکین‌ها نیز قرار می‌گیرند. اولین عضو این خانواده استیلن به فرمول C_2H_2 است که نسبت به آلکن هم کربن خود اتیلن، ۲ اتم هیدروژن کمتر دارد.

این گاز در طبیعت موجود نیست ولی از سوختن ناقص مواد آلی مثلاً "نفت به دست می‌آید، گازی است بی‌رنگ، از هوا سبک‌تر است. اگر خالص باشد، بی‌بوست. استیلن ناخالص، به علت وجود H_2S و PH_3 در آن، بوی سیر می‌دهد، به مقدار کم در آب حل می‌شود. در استون به خوبی انحلال‌پذیر است به طوری که در تجارت برای حمل و نقل آن از محلول استیلن در استون که تحت فشار 10 kg/cm^2 در ظرف‌های فولادی پر شده است، استفاده می‌شود. استیلن را به سهولت می‌توان مایع کرد ولی مایع آن با کمترین ضربه منفجر می‌شود و بدین جهت نباید آن را مایع کرد.

از گرمای سوختن گاز استیلن در اکسیژن که حدود $3000^\circ C$ است، برای ذوب، بریدن و جوش دادن فولاد در صنعت استفاده می‌شود. از آن در تهیه کائوچوی مصنوعی (نوعی پلاستیک معروف به P.V.C) و همچنین ماده اولیه سنتز تعداد زیادی از مواد مهم آلی از جمله اسید استیک استفاده می‌شود. در آزمایشگاه آن را از اثر آب بر کربید کلسیم که بهتر است استیلید کلسیم نامیده شود، به دست می‌آورند.



برای از بین بردن گازهای بدبو مانند PH_3 و H_2S که از تجزیه فسفیدها و سولفیدهای موجود در کربید کلسیم ناخالص به دست می‌آید، باید گازها را از ظرف محلول سولفات مس عبور داد.

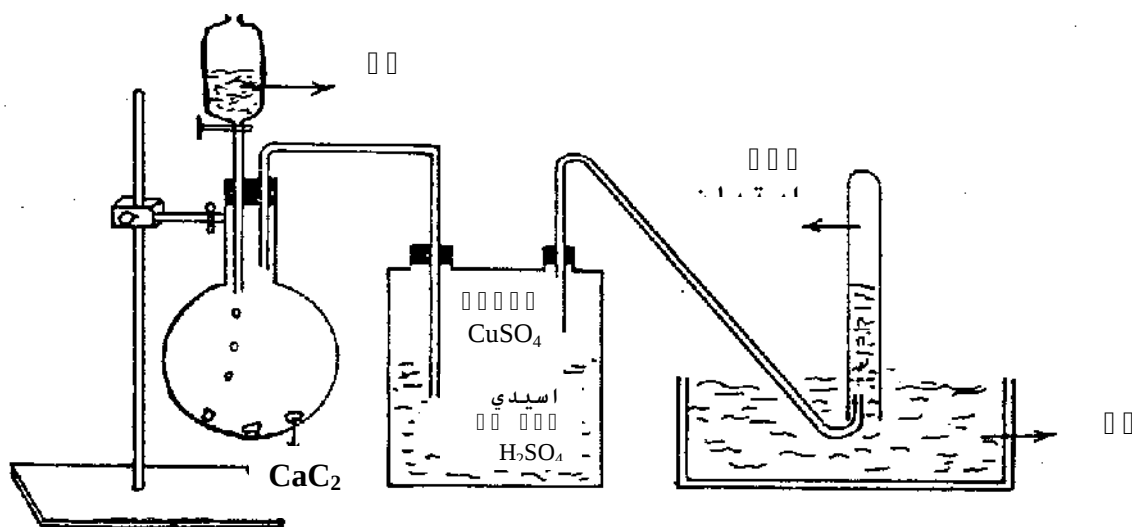
وسایل لازم: شاخک گیره بالن، پایه، بالن ته گرد ۲۵۰ میلی‌لیتری، قیف شیردار، لوله شیشه‌ای باریک، تشتک، ۶ عدد لوله آزمایش متوسط، شیشه دو دهانه، در پلاستیکی دو سوراخه، دو عدد در لاستیکی یک سوراخه.

مواد لازم: کربید کلسیم، نیترات نقره ۰/۱ مولار، محلول آمونیاک، کلرید مس (I)، محلول سولفات مس یک مولار، محلول پرمنگنات پتاسیم ۰/۰۱ مولار اسیدی، اسید سولفوریک رقیق.

روش کار

قبل از تهیه استیلن محلول‌های نیترات نقره آمونیاکی و کلرید مس (I) آمونیاکی، پرمنگنات پتاسیم را آماده کنید.

دستگاهی مانند شکل (۸-۱) سوار کنید. دو یا سه تکه کوچک کربید کلسیم را به داخل بالن اضافه کنید و به وسیله باز کردن شیر قیف، قطره قطره آب بر روی آن بیفزایید. با شدید شدن واکنش، افزایش آب را قطع کنید. گاز استیلن تولیدی (پس از عبور از محلول سولفات مس (II) اسیدی داخل شیشه دو دهانه برای جذب ناخالصی‌ها PH_3 و H_2S) را به وسیله لوله رابط به زیر آب داخل تشتک انتقال دهید. لوله آزمایش معمولی را از آب پر کنید به وسیله چوب پنبه (یا کف دست) مسدود و به طور واژگون در آب تشتک فرو برید و در زیر آب در آن را باز کنید. لوله گاز استیلن را به داخل دهانه لوله آزمایش واژگون هدایت کنید و پس از خالی شدن آب آن، در همان حالت در زیر آب تشتک، در لوله را به وسیله چوب پنبه محکم ببندید و به این طریق شش لوله آزمایش را که قبلاً "شماره‌گذاری کرده‌اید، از گاز استیلن پر کنید و برای آزمایش‌های زیر به کار ببرید.



شکل ۸-۱

توجه: لوله اول را به علت وجود هوای همراه گاز استیلن کنار بگذارید، چون استیلن با هوا در اثر شعله منفجر می‌شود.

شناسایی استیلن به وسیله محلول نیترات نقره آمونیاکی و کلرید مس (I) آمونیاکی (تفاوت استیلن و اتیلن)

تهیه محلول نیترات نقره آمونیاکی: ۲ml نیترات نقره ۰/۱ مولار را در یک لوله آزمایش تمیز بریزید و به آن با قطره‌چکان محلول آمونیاک رقیق (۴N) اضافه کنید. رسوب قهوه‌ای رنگی تشکیل می‌شود. سپس اضافه کردن قطره‌های محلول آمونیاک را تا انحلال رسوب ادامه دهید. (از ریختن محلول آمونیاک اضافی پس از انحلال رسوب خودداری کنید).

تهیه محلول کلرید مس (I) آمونیاکی: مقدار کمی، در حدود ۰/۱ گرم کلرید مس (I) را در یک لوله آزمایش تمیز بریزید و به آن با قطره‌چکان محلول آمونیاک رقیق (۴N) اضافه کنید تا رسوب در آمونیاک حل شود.

الف- در لوله محتوی گاز استیلن شماره ۲ را باز و به آن ۲ml نیترات نقره آمونیاکی اضافه کنید و با بستن دهانه لوله بوسیله چوب پنبه، لوله را تکان دهید. رسوب سفید ایجاد شده استیلید نقره است. معادله واکنش را بنویسید و نوع واکنش را مشخص کنید. استیلیدهای فلزی مانند استیلیدهای نقره و مس را پس از تهیه در ظرف مخصوص بریزید زیرا خشک شده آن‌ها بر اثر گرما با شعله منفجر می‌شوند.

ب- در لوله گاز استیلن شماره ۳ را باز و به آن ۲ ml از کلرید مس آمونیاکی اضافه کنید و مشابه آزمایش قبل عمل کنید. رنگ رسوب و فرمول معادله واکنش را بنویسید.

ج- در لوله گاز استیلن شماره ۴ را باز و به آن ۵ml محلول رقیق اسیدی پرمنگنات پتاسیم ۰/۰۱ مولار اضافه کنید و پس از بستن در لوله آن را تکان دهید. آیا رنگ محلول پرمنگنات پتاسیم زایل می‌شود؟ در صورت زایل شدن رنگ پرمنگنات پتاسیم معادله واکنش را بنویسید.

د- لوله گاز شماره ۵ را که از نبودن هوا در آن اطمینان دارید در یک پارچه مرطوب بپیچید و با باز کردن در لوله با احتیاط کبریت مشتعلی را به آن نزدیک کنید. استیلن با شعله دوددار و روشنی می‌سوزد. معادله واکنش سوختن کامل استیلن را بنویسید.

توجه: بر اثر نزدیک کردن شعله به مخلوط گاز استیلن و هوا، سوختن با انفجار همراه است.

فصل نهم

کروماتوگرافی

کروماتوگرافی یکی دیگر از روش‌های جداسازی و خالص‌سازی در شیمی آلی است که اغلب برای خالص‌سازی مواد جامد آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. لغت کروماتوگرافی از کلمات کروما به معنی رنگ و گرافین به معنی نوشتن گرفته شده است. این لغت اولین بار توسط یک گیاه‌شناس روسی به نام تسویت (Tswet) به کار برده شد. او رنگدانه‌های گیاهی را با همین روش جدا نمود.

اساس کروماتوگرافی بر پایه اختلاف جذب اجزای یک مخلوط روی فاز ساکن و اختلاف حلالیت آن اجزاء در فاز متحرک استوار می‌باشد. کروماتوگرافی شامل عبور یک فاز سیال از میان یک فاز جامد ساکن می‌باشد. در این حال فاز ساکن اجزای آن را بطور انتخابی خارج می‌کند. این خروج یک عمل تعادلی است و مولکول‌های اجزاء دوباره داخل فاز متحرک می‌شوند. هنگامی که ثابت تعادل پخش (توزیع) دو یا چند جزء در این دو فاز با هم متفاوت باشند، اجزای مربوط در فاز متحرک از هم تفکیک می‌شوند. هر چه فاز ساکن یک جزء را محکم‌تر جذب کرده باشد کمتر توسط فاز متحرک حرکت می‌کند و در مقابل جزء دیگر که با شدت کمتری جذب شده است راحت‌تر حرکت می‌کند. بنابراین بطور متوسط مولکول‌های اجزایی که با شدت کمتر جذب شده‌اند، نسبت به مولکول‌های دیگر با سرعت بیشتری از روی فاز ساکن می‌گذرند.

همان طور که ذکر شد در کروماتوگرافی، مواد انتقال یافته بر روی جسم جاذب (فاز ساکن)، بر حسب تفاوت در میزان جذب آن‌ها، دما و نوع ماده جاذب، به بستر جذب کننده می‌چسبند. سپس حلال در اثر نیروی گرانش زمین (ثقل) از بالا به پایین و یا بر حسب خاصیت موئینگی از پایین به بالا از جسم جاذب عبور می‌کند و فاز متحرک را تشکیل می‌دهد. همزمان با عبور حلال از جسم جاذب، اجزای مختلف مخلوط با نسبت‌های متفاوت در آن حل شده و در سطح بستر گسترش می‌یابند. سرعت حرکت هر یک از مواد بستگی کامل به درجه حلالیت آن‌ها در حلال، میزان جذب آن‌ها بر روی جسم جاذب و دما دارد.

کروماتوگرافی انواع گوناگونی دارد از جمله کروماتوگرافی گازی، کروماتوگرافی ستونی، کروماتوگرافی کاغذی، کروماتوگرافی لایه نازک و غیره.

ساده‌ترین نوع آن کروماتوگرافی کاغذی است که در ادامه به توضیح راجع به آن می‌پردازیم. در این نوع کروماتوگرافی، ابتدا مخلوط مواد حل شده (Sohutes) را بر روی یک بستر از جنس کاغذ که امکان دارد دارای جسم جاذب نیز باشد منتقل می‌کنند. ماده جاذب در صورت لزوم به صورت یک لایه نازک سطح کاغذ را می‌پوشاند. به هر حال این ماده یا بستر کاغذ به فاز ساکن

(Stationary phase) معروف است. در اکثر موارد به عنوان فاز ایستا از آب، که خود به خود روی رشته‌های سلولز وجود دارد، استفاده می‌شود. به عنوان یک آزمایش با استفاده از کروماتوگرافی کاغذی کاتیون فلزات واسطه را از مخلوط آن‌ها جدا و شناسایی می‌کنند. محلول هر کاتیون و محلول مجهول را به صورت لکه‌هایی بر روی کاغذ قرار داده و محل آن‌ها را علامت می‌گذارند. پس از خشک شدن لکه‌ها، لبه پایین کاغذ را در داخل مخلوطی از حلال‌های مناسب قرار می‌دهند. حلال بنابر خاصیت موئینگی از کاغذ بالا می‌رود. آب موجود در حلال به هنگام بالا رفتن از کاغذ جذب گروه‌های هیدروکسیل مولکول‌های سلولز کاغذ شده و فاز ساکن را تشکیل می‌دهد، اما حلال‌های دیگر چون غیرقطبی یا کمتر قطبی هستند، خاصیت جذب آن‌ها روی کاغذ کمتر است و با سرعت‌های مختلف و بیشتر از سرعت آب (فاز ساکن) از کاغذ بالا می‌روند و فاز متحرک را می‌سازند. اجزای مختلف مخلوط بتدریج همراه این دو فاز از کاغذ بالا می‌روند و در نهایت هر یک از اجزاء همراه با فازی که بیشتر در آن محلول است استخراج می‌شود. جسمی که حلالیت آن در فاز متحرک بیشتر است با سرعت بیشتری همراه آن فاز بالا می‌رود و در فاصله‌ای دورتر از لکه اولیه ظاهر می‌شود. جسمی که حلالیت آن در فاز متحرک کمتر است همراه آن فاز کندتر حرکت می‌کند و نزدیک‌تر به لکه اولیه ظاهر می‌شود. بنابراین اجزای مخلوط در فواصل معینی از لکه اولیه قرار می‌گیرند و به این ترتیب از یکدیگر جدا می‌شوند. در یک زمان معین نسبت فاصله‌ای که جسم از مبدا طی می‌کند به فاصله‌ای که حلال از مبدا طی می‌کند را فاکتور بازداری نسبی یا بطور خلاصه R_f گویند.

$$R_f = \frac{\text{فاصله طی شده بوسیله}}{\text{فاصله طی شده توسط}}$$

مقادیر R_f می‌تواند برای شناسایی اجسام مختلف به کار رود، اما از آنجا که مقدار R_f برای هر جسم تابع نوع حلال، دما و جنس کاغذ است، اغلب بطور معمول در حین کروماتوگرافی، بر روی هر کروماتوگرام مواد شناخته شده را نیز حرکت می‌دهند.

روش دیگری که در کروماتوگرافی برای شناسایی اجزای جدا شده از یک مخلوط به کار می‌رود استفاده از واکنشگرهای ظهور است. از ترکیب واکنشگرهای ظهور با هر جسم رنگ مشخصی ظاهر می‌شود.

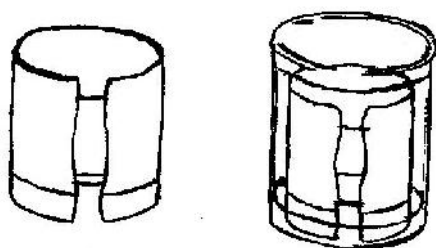
مقدار متوسط R_f برای بعضی از کاتیون‌ها در جدول زیر آمده است. البته باید توجه داشت که مقادیر R_f بستگی به نوع کاغذ و شرایط آزمایش دارد، در نتیجه بهتر است از یک کروماتوگرام مرجع استفاده شود.

کاتیون	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
فاکتور بازداری	۰/۹۹	۰/۷۸	۰/۶۴	۰/۴۵	۰/۰۶

روش کار

یک قطعه کاغذ کروماتوگرافی به ابعاد ۱۱*۱۹ سانتی‌متر بردارید. با مداد خطی به فاصله ۲ سانتی‌متر از لبه کاغذ و موازی با لبه رسم کنید. این خط را به ۷ قسمت مساوی تقسیم نموده و با مداد علامت بگذارید (شش قطعه). به کمک لوله موئین بر روی ۵ نقطه اول از محلول ۰/۱ مولار هر کاتیون بطور جداگانه لکه‌گذاری نمایید. (هر نقطه برای یک کاتیون خالص) بر روی نقطه ششم هم از مجهول لکه بگذارید و اجازه دهید تا لکه‌ها کاملاً خشک شوند. در فاصله خشک شدن لکه‌ها محلول کروماتوگرافی را آماده کنید. ۱۰ میلی‌لیتر محلول HCl ۶ مولار را همراه با ۳۵ میلی‌لیتر ۲- بوتانول یا ۱۰ میلی‌لیتر HCl ۷ مولار را همراه با ۳۵ میلی‌لیتر استون در یک بشر ۶۰۰ میلی‌لیتری ریخته و روی آن را با یک شیشه ساعت بپوشانید تا فضای ظرف کروماتوگرام از بخارات حلال کاملاً اشباع شود.

پس از آنکه لکه‌ها بر روی کاغذ بطور کامل خشک شدند، کاغذ را لوله کنید تا لبه‌های ۱۱ سانتی‌متری آن‌ها با هم مماس شوند. سپس با یک ماشین دوخت لبه‌ها را از قسمت بالا و پایین به یکدیگر بدوزید. کاغذ لوله شده را در داخل ظرف کروماتوگرام طوری آویزان کنید که کاغذ با بدنه‌های بشر تماس پیدا نکند. حاشیه دو سانتی‌متری کاغذ باید طوری در حلال قرار گیرد که سطح حلال به نقاط لکه‌گذاری شده نرسد. دهانه بشر را با یک ورق آلومینیومی یا شیشه ساعت بپوشانید.



یک یقه ساخت یک

هنگامی که حلال به حدود یک سانتی‌متری بالای کاغذ رسید آن را از بشر بیرون بیاورید و با دقت خطی مماس با مرز پیشروی حلال رسم کنید. سپس کاغذ را در فضای آزمایشگاه خشک

کنید. بسیاری از کاتیون‌ها با توجه به رنگشان بدون نیاز به محاسبه R_f و واکنشگر ظهور قابل تشخیص هستند. برای ظاهر کردن کاتیون‌هایی که بدون استفاده از واکنشگر ظهور قابل تشخیص نیستند، کاغذ کروماتوگرام را به مدت چند دقیقه در زیر هود در بالای بشری که حاوی آمونیاک ۶ مولار است قرار دهید تا تعداد دیگری از لکه‌ها ظاهر شوند. اگر باز هم لکه‌ای ظاهر نشود کمی از محلول Na_2S ۰/۱ مولار را با یک ذره‌پاش (در زیر هود) به تمام کاغذ کروماتوگرام بپاشید تا محل کاتیون‌ها مشخص گردد.

برای محاسبه R_f فاصله مرکز پیشروی هر جسم (مرکز لکه ظاهر شده) تا خط مبدا را اندازه بگیرید و در رابطه قرار دهید.

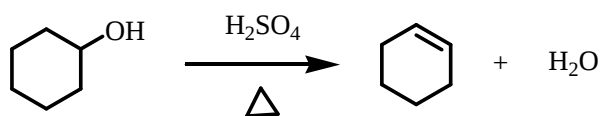
سوال

- ۱- علت تفاوت R_f های به دست آمده با R_f های داخل جدول چیست؟
- ۲- اگر R_f دو کاتیون مختلف یکسان باشند، چگونه آن‌ها را از یکدیگر تشخیص می‌دهید؟ اگر همین دو کاتیون را بخواهیم به کمک کروماتوگرافی از یکدیگر جدا کنیم، چه عملی باید صورت گیرد؟

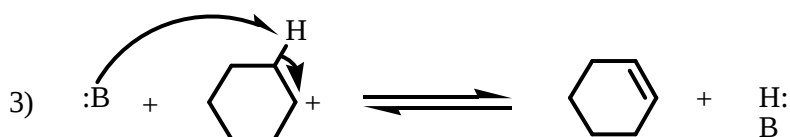
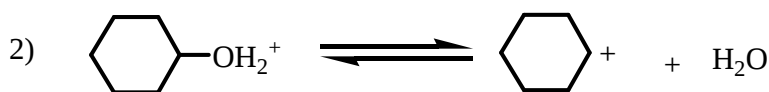
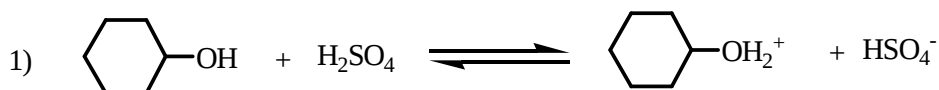
فصل دهم

سنتز سیکلوهگزن

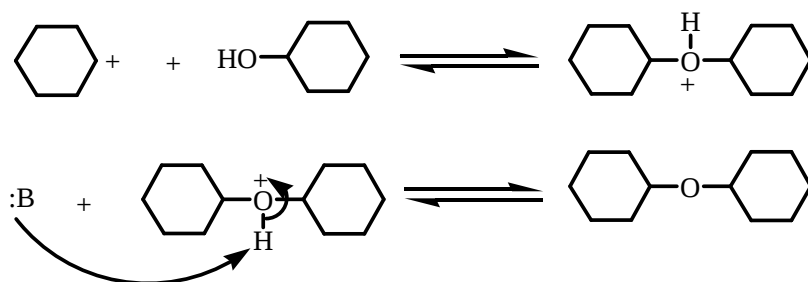
آبگیری از الکل‌ها با اسید کاتالیز می‌شود معمولاً" این واکنش‌ها را می‌توان از نظر مکانیسم در دسته واکنش‌های حذفی نوع E_1 قرار داد. ولی در الکل‌های نوع اول، به علت ناپایداری نسبی یون‌های کربوکاتیون نوع اول بسیاری از آن‌ها به روش E_2 آب خود را از دست می‌دهند و در عمل مولکول آب یا الکل به صورت باز عمل می‌کند. در آبگیری از نوع E_1 کلیه مراحل واکنش برگشت‌پذیر است و در شرایط عمل آلکن می‌تواند دوباره آب جذب کند و به الکل تبدیل شود. برای کامل شدن واکنش حذفی می‌توان آلکن را در هنگام تشکیل از مخلوط تقطیر کرد. با این عمل تعادل به طرف راست رفته و بازده آلکن به حداکثر می‌رسد. سیکلوهگزانول در مجاورت کاتالیزور اسید آبگیری شده و محصول سیکلوهگزن را تولید می‌کند. در طی سنتز سیکلوهگزن محصول فرعی دی سیکلوهگزیل اتر نیز به دست می‌آید. عموماً "ناخالصی‌های همراه محصول در یک واکنش عبارت خواهند بود از مواد اولیه‌ای که به طور کامل واکنش نداده‌اند، محصولات دیگر غیر از محصول اصلی (مثلاً آب در سنتز سیکلوهگزن) و محصولات واکنش‌های رقابتی.



مکانیسمی که برای این واکنش می‌توان در نظر گرفت شامل مراحل زیر است:



باز در اینجا می‌تواند مولکول آب، سیکلوهگزanol یا HSO_4^- باشد. واکنش رقابتی که به عنوان واکنش فرعی می‌تواند صورت گیرد عبارت است از واکنش بین سیکلوهگزیل کاتیون با سیکلوهگزanol.



در طی این واکنش محصول ناخالص بصورت آزنوتروپ با آب خارج می‌شود، با شستشو دادن آن با آب، اسید خارج شده احتمالی، از مخلوط جدا می‌شود که برای خارج نمودن باقیمانده اسید ابتدا مخلوط را با محلول سدیم کربنات شستشو می‌دهند و سپس با آب تا سدیم کربنات اضافی هم از مخلوط جدا گردد. حال دو فاز آبی و آلی را به کمک قیف جداکننده از یکدیگر جدا نموده و مقدار جزئی آب همراه فاز آلی را به کمک مواد جاذب مثل کلرید کلسیم جدا می‌کنند. اگر ترکیب کاملاً خالص مورد نیاز باشد، استفاده از تقطیر ساده الزامی خواهد بود.

روش کار

در یک بالن تقطیر ۱۰۰ میلی‌لیتری مقدار ۲۱/۲ میلی‌لیتر (۲۰ گرم، ۰/۲ مول) سیکلوهگزanol و دو تا سه دانه سنگ جوش بریزید. به آرامی ۵ میلی‌لیتر فسفریک اسید ۸۵ درصد اضافه کرده و بخوبی مخلوط نمایید. بر روی بالن یک سیستم تقطیر ساده سوار کنید. بالن را به کمک شعله چراغ بونزن به آرامی حرارت داده بنحوی که دمای ماده تقطیر شده همواره زیر ۹۵ درجه سانتی‌گراد باشد. ماده تقطیر شده را که شامل فاز آبی و آلی می‌شود، به یک قیف جداکننده منتقل نموده، فاز آبی را جدا کنید. فاز آلی را با ۱۵ میلی‌لیتر آب، سپس ۱۵ میلی‌لیتر محلول سدیم کربنات ۱۰ درصد و مجدداً ۱۵ میلی‌لیتر آب شستشو دهید (پس از هر شستشو فاز آبی را جدا نموده و دور بریزید).

فاز آلی را در یک ارلن کوچک ریخته و حدود ۲ گرم کلرید کلسیم بدون آب به آن اضافه نمایید. ارلن را حدود ۱۰ دقیقه به حال خود گذارده و گاهی تکان دهید تا فاز آلی کاملاً خشک شده و مقادیر جزئی آب جذب کلرید کلسیم گردد. ترکیب به دست آمده تقریباً خالص است، اما جهت خلوص بیشتر باید آن را تقطیر نمود. نقطه جوش سیکلوهگزول در فشار اتمسفر

۸۵ درجه سانتی‌گراد است. بازده واکنش را محاسبه کنید. (دانسیته سیکلوهگزن ۰/۸ گرم بر میلی‌لیتر است).

فصل یازدهم

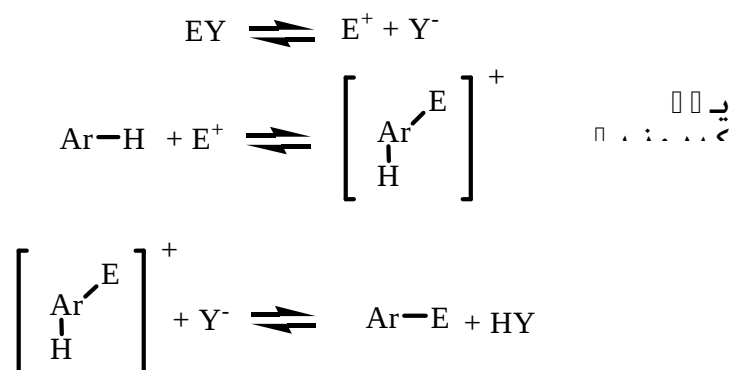
واکنش‌های جانشینی الکترون‌خواهی آروماتیک (S_E2)

برخلاف ترکیبات غیراشباع آلیفاتیک که واکنش‌های اضافی الکترون‌خواهی انجام می‌دهد ترکیبات آروماتیک واکنش‌های جانشینی الکترون‌خواهی انجام می‌دهد تا خاصیت آروماتیکی خود را حفظ کند. بنزن و دیگر ترکیبات آروماتیک به عنوان یک منبع الکترون برای معرف‌های شیمیایی با کمبود الکترون عمل می‌کند. واکنش‌های جانشینی الکترون‌خواهی آروماتیک در برگیرنده نیترو کردن، سولفونه کردن، هالوژنه کردن، واکنش‌های فریدل کرافت و غیره می‌باشد. این واکنش‌ها برای سنتز انواع مشتقات هیدروکربن‌های آروماتیک به کار می‌رود. معادله شیمیایی عمومی زیر این واکنش‌ها را تشریح می‌کند:



که در آن ArH ترکیب آروماتیک و E⁺ یک الکتروفیل مانند R⁺, RCO⁺, NO₂⁺ و غیره می‌باشد. در مورد هیدروکربن‌های آروماتیک کم فعال، معمولاً لازم است که به کمک کاتالیزورهای اسیدی مانند اسیدهای لوئیس معدنی و یا حتی اسیدهای کربوکسیلیک واکنش را کاتالیز کنند.

مکانیسم عمومی برای واکنش‌های جانشینی الکترون‌خواهی مانند زیر می‌باشد:

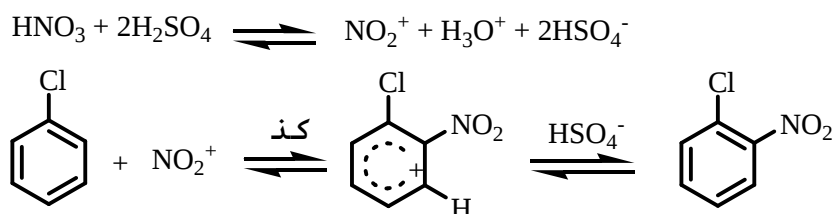


این واکنش دو مرحله دارد که در آن مرحله‌ی تولید یون کربونیم مرحله‌ی تعیین کننده سرعت می‌باشد. برای بسیاری، اما نه همه، حالت‌های واکنش دو مولکولی بوده و اغلب به نام واکنش S_E2 نامیده می‌شود:

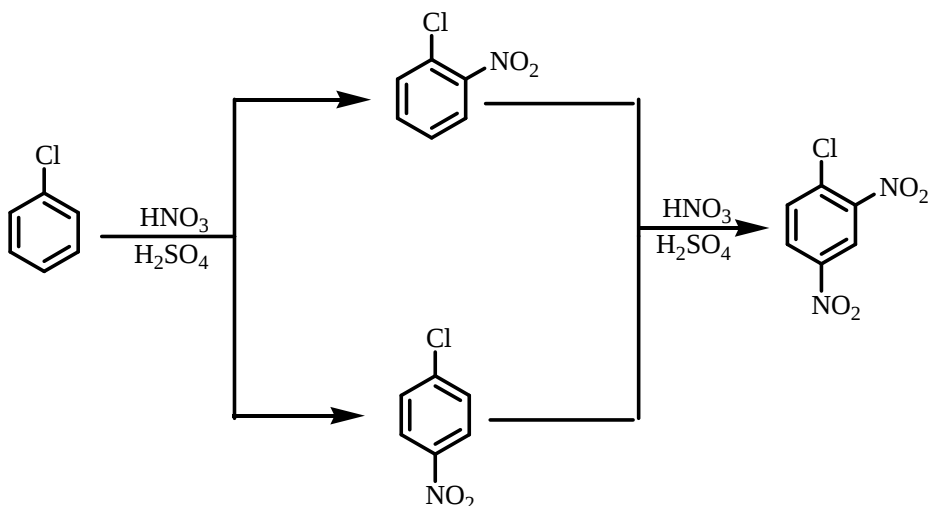
$$\text{Rate} = k [\text{ArH}] [\text{E}^+]$$

به عنوان مثال از واکنش‌های جانشینی آروماتیک می‌توان مکانیسم نیترو کردن کلروبنزن را تشریح کرد.

نیترو کردن



ماهیت استخلاف موجود بر روی حلقه آروماتیک محل استخلاف دوم را مشخص می‌کند. تمام گروه‌های فعال کننده و هالوژن‌ها استخلاف بعدی را به سوی محل ارتو و پارا هدایت می‌کند. این گروه‌ها چنانچه حمله الکترون‌خواه در محل‌های ارتو و پارا باشد، حالت واسطه را پایدارتر می‌کند. کلیه گروه‌های غیرفعال کننده به استثنای هالوژن‌ها هدایت کننده به وضعیت متا می‌باشد چون که حمله الکترون‌خواه در موقعیت متا پایدارترین حالت واسطه را خواهد داشت.



در مرحله اول، اتم کلر گروه نیترو را به محل‌های ارتو و پارا هدایت می‌کند. در مرحله دوم ترکیبی از اثر هدایت کنندگی ارتو-پارای کلر و اثر هدایت کنندگی متای گروه نیترو موجب تشکیل ۴،۲- دی نیترو کلروبنزن می‌شود. به دلیل اثر غیر فعال کنندگی قوی گروه نیترو وارد کردن استخلاف دوم خیلی مشکل‌تر و در برخی از موارد ناممکن می‌باشد.

سنتز ۴،۲- دی نیترو کلروبنزن

روش کار

مواد شیمیایی: کلروبنزن، نیتریک اسید غلیظ، سولفوریک اسید غلیظ، اتانول ۹۵ درصد.

وسایل لازم: ارلن، بشر، ارلن بوخنر، قیف بوخنر و حمام بخار.

پانزده میلی‌لیتر سولفوریک اسید غلیظ را با احتیاط به ۵ میلی‌لیتر نیتریک اسید غلیظ در یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری اضافه کنید. محلول را روی حمام بخار حرارت داده و سپس ۳ گرم (۲ میلی‌لیتر یا ۰/۰۲۷ مول) کلروبنزن به آن بیافزایید و حرارت دادن مخلوط را به مدت ۲۰ دقیقه ادامه داده و گاه محتویات ارلن را خوب بچرخانید چون کلرو بنزن در محیط اسیدی خوب حل نمی‌شود. مخلوط واکنش را به آرامی روی ۵۰ گرم یخ خرد شده در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته و خوب هم بزنید محصول به صورت جسم جامد زرد رنگی جدا می‌شود. همزدن را آنقدر ادامه دهید تا هیچ ماده روغنی شکلی در بشر وجود نداشته باشد. جسم جامد را با قیف بوخنر صاف کرده و آن را با آب بشویید.

هنگام کار کردن با محصول احتیاط کرده و از تماس آن با پوست و یا تنفس بخار

آن پرهیزید.

محصول را از اتانول ۹۵ درصد (حدود ۴۰ میلی‌لیتر) دوباره متبلور کنید. محصول متبلور شده را روی قیف بوخنر صاف کنید. ۴،۲- دی نیترو کلروبنزن خالص را همراه با کاغذ صافی روی یک شیشه ساعت قرار داده تا در دمای اتاق کاملاً خشک شود. محصول را وزن کرده، بازده آن را محاسبه و نقطه ذوب آن را اندازه بگیرید.