

به نام خدا



تجزیه کیفی عنصری

گزارش کار آزمایشگاه جداسازی و شناسایی ترکیبات آلی

استاد مربوطه: جناب آقای دکتر بهنیا فر

تهیه کنندگان:

بهرام حاج علی افضلی

نعمت شریف زاده

موضوع آزمایش: تجزیه عنصری (ذوب قلیایی توسط سدیم)

هدف از انجام آزمایش: جداسازی و شناسایی عناصر موجود در یک ترکیب آلی

تئوری آزمایش:

در شناسایی ترکیبات آلی شیمیدان کمتر به یک جسم خالص برخورد می کند بلکه اکثراً 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 تقریباً 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 جز از 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 حالیت

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

(۶) تهیه مشتق ها

این روش بسیار با ارزش است. با این روش معمولاً 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 مستقیماً جواب نمی دهند. ولی اگر جسم آلی مجهول با سدیم مذاب ذوب شود در اکثر موارد طوری ترکیب می شود که N و S و X آن به یونهای CN و S و CNS تبدیل می شود. پس از آنکه سدیم اضافی دقیقاً 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 تر از 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 بر اساس واکنش های یونی می باشند آنها را نمی توان مستقیماً 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 ۰.۱ 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.

معمولاً سدیم به مقدار اضافی به کار برده میشود. در غیر اینصورت اگر گوگرد و نیتروژن هر دو وجود داشته باشند. احتمالاً 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_4^-) 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 قبلاً ذکر شده است بر اثر اکسیداسیون به وسیله هوا در محیطهای قلیایی گرم به

مقدار کافي يونهاي فريک تشکيل ميشود بنابر اين نيازي به افزايش يون فريک نيست، افزايش مقدار کمي محلول رقيق فلئوريد پتاسيم ممکن است به تشکيل آبي پروس در محلول که به آساني قابل صاف شدن است کمک نمايد (Fe^{3+}) با F- توليد FeF_6^{3-} ميکند که پايدار است و باعث خارج شدن Fe^{3+} از محيط عمل ميشود.

گوگرد به صورت يون سولفيد را ميتوان به وسيله استات سرب و استيک اسيد و يا به وسيله پلمبيت سدیم (محلول قليايي استات سرب) به صورت رسوب سولفيد سرب (PbS) سياه رنگ تشخيص داد.

براي تشخيص يونهاي هالوژن (Cl, Br, I) از اثر محلول نيترات نقره در محيط اسيد نيتريکي استفاده ميشود در اين صورت هاليد نقره به صورت رسوب حاصل ميشود.

بخش عملي (ذوب قليايي)

احتياط: (به هنگام کار عينک محافظ فراموش نشود) در یک لوله آزمايش کاملاً خشک (حدود ۱۵۰ در ۱۲ ميليتر غير پيرکس) یک تکه سدیم کوچک تمیز به ابعاد تقريبي ۴ ميليتر بيندازيد (سدیم را به وسيله کاردک تمیز و خشک برداريد) و لوله را با گيره بگيريد و ته لوله را با شعله کوتاه به ملايمت حرارت دهيد تا سدیم در داخل لوله ذوب شده و به صورت دود سفيد در آيد و بخارات تا ارتفاع حدود ۲ سانتي متر بالا رود، سپس لوله را از شعله دور کرده و به آن چند ذره جسم جامد (حدود ۲۰ ميلي گرم) يا حدود سه قطره مایع مورد آزمايش (ترجیحاً طی چند نوبت) طوري اضافه کنید که مستقيماً در ته لوله و بر روي دود سفيد سدیم ريخته شود (دقت کنید ممکن است انفجار کوچکی رخ دهد بنابر اين اين آزمايش را حتماً زیر هود و تحت نظر مرئي آزمايشگاه انجام دهيد) و بعد بتدریج لوله را تا سرخ شدن گرم کنید (احتياط: موقع حرارت دادن، دهانه لوله را به طرف خود يا فرد ديگري نگرید) سپس لوله داغ را داخل یک بشر کوچک حاوي ۱۰ ميلي ليتر آب مقطر وارد کنید تا بشکند. مخلوط را تا جوش حرارت داده و سپس صاف کنید محلول صاف شده بايد زلال و قليايي باشد. در صورتیکه تيره باشد، احتمالاً تجزيه ناقص بوده و ذوب قليايي بايد دوباره تکرار شود.

روش ديگر استفاده از لوله آزمايش پيرکس است. در اين روش مطابق بالا عمل کنید اما پس از ذوب قليايي اجازه دهيد لوله سرد شود و سپس ۳ الي ۴ ميلي ليتر متانول به آن اضافه کنید تا سدیم اضافي را تجزيه کند سپس بر روي آن آب مقطر بريزيد تا نصف لوله پر شود و براي چند دقيقه به ملايمت بجوشانيد. سپس مخلوط را صاف نموده و بر روي محلول آزمايشات زير را انجام دهيد.

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 ($\text{PH}=13$) رسوب یا رنگ آبی پروس دلیل بر وجود نیتروژن است. افزودن ۱ میلی لیتر محلول ۵٪ فلئورید 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 نترات 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 نترات نقره

اگر در ساختمان ماده آلی نیتروژن یا گوگرد حضور داشته باشد با افزایش نترات نقره به محلول اسیدی تهیه شده از ذوب قلیایی علاوه بر هالید نقره، رسوب سفید AgCN یا رسوب Ag_2S 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.

وسایل آزمایش:

لوله پیرکس- چراغ بونزن- عینک- سدیم- گیره چوبی- اتانول- کاغذ صافی- سولفات فرو- اسید سولفوریک- بشر- لوله آزمایش- اسید استیک- استات سرب- اسید نیتریک- نیترات نقره

روش کار:

در يك لوله آزمایش پیرکس کاملاً تمیز و خشك يك تکه کوچک سدیم (حدود ۵ میلی متر یا به اندازه دانه عدس) بیندازید لوله را با گیره چوبی بگیرید و با استفاده از عینک ایمنی انتهای لوله را روی شعله چراغ گاز گرم کنید تا بخارات سفید از آن متصاعد شود. لوله را از شعله دور کنید و حدود ۲۰ میلی گرم از ترکیب آلی را، درون لوله آزمایش، دقیقاً بر روی سدیم بریزید و آن را به مدت دو دقیقه گرم کنید. سپس لوله را از شعله دور کنید و ۲ میلی لیتر اتانول به آن اضافه کنید زمانی که حباب ها تمام شد مایع را به وسیله کاغذ صافی صاف می کنیم. محلول صاف شده را به سه قسمت تقسیم می کنیم.

برای شناسایی N به بشر حاوی ماده مورد نظر کمی سولفات فرو اضافه کرده و حرارت می دهیم تا به جوش آید بشر را از روی حرارت برداشته و زیر هواکش چند قطره اسید سولفوریک می افزایم ماده تغییری نمیکنند در نتیجه N ندارد.

برای شناسایی S مقدار اسید استیک را به محلول صاف شده داخل لوله می افزایم تا اسیدی شود. سپس چند قطره استات سرب به آن اضافه می کنیم رسوب در لوله مشاهده نمی شود در نتیجه S نداریم.

شناسایی هالوژن به لوله حاوی ماده مورد نظر اسید نیتریک اضافه کرده تا کاملاً اسیدی شود سپس چند قطره نیترات نقره اضافه می کنیم رسوب سفید CI در مایع ایجاد می شود.

بحث و نتیجه گیری:

می توان از طریق جوشاندن مایع مورد نظر در یک مایع دیگر با نقطه جوش بالا دمای جوش آن را اندازه گیری و محاسبه کرد.