

جاسازي و شناسايي تركيبات آلي

Presented by Dr. Esmail Vesali

Payam Noor University, Zanzan Branch

راهنمای طلبی
تست طلبی
بیک طلبی




انتشارات طلایی
پویندگان دانشگاه



www.bookgolden.com

فصل اول

بررسی مقدماتی

راهنمای طلایی 
تست طلایی 
بیک طلایی 

انتشارات طلایی
پویندگان دانشگاه



www.bookgolden.com

بررسی مقدماتی

نمونه‌ای که به عنوان مجهول در اختیار شما قرار می‌گیرد باید از جهات زیر مورد بررسی قرار گیرد.

• حالت فیزیکی (جامد یا مایع)

• رنگ

• بو

• سوختن

حدود 0/1 گرم از نمونه را در یک کروزه چینی و شعله را به لبه کروزه نزدیک کنید و قابلیت اشتغال جسم (در شعله کم) ملاحظه کنید. سپس شعله را به مقدار بیشتر به آن نزدیک کنید سپس از مشاهدات موارد زیر را نتیجه‌گیری نمایید.

- اشتغال پذیری و نوع سوختن (قابلیت انفجار). شعله زرد یا دوده‌ی نشانه آروماتیک یا آلیفاتیک اشباع نشده است. -شعله زرد و فاقد دوده مربوط به هیدروکربن آلیفاتیک است. شعله بی‌رنگ یا آبی دلیل بر وجود اکسیژن است. وجود اکسیژن زیاد در ترکیب، شعله را کم یا مانع اشتعال می‌شود.
- بوی گاز و بخارات متصاعد شده. شعله زرد همراه بوی دی‌اکسید گوگرد نشانه وجود گوگرد در جسم است.

• در صورتیکه ترکیب جامد است وضعیت ذوب و تغییر حالت آن

• باقیمانده سوختن

چنانچه پس از سوختن ترکیب، باقیمانده یی در کروزه موجود باشد، بگذارید به دمای عادی برسد و بعد یک قطره اب مقطر به آن بیافزایید و با کاغذ تورنسل PH (اسید، بازی) آنرا امتحان نمایید، قلیایی بودن محلول، دلیل بر وجود نمک سدیم یا فلز دیگر است. سپس یک قطره کلریدریک اسید رقیق به آن اضافه کنید، گازی متصاعد می شود؟

چنانچه سیم پلاتینی در آزمایشگاه موجود بود، آنرا به محتویات کروزه آغشته نمایید و در شعله بگیرید، چنانچه ترکیب دارای فلز باشد رنگ شعله بر حسب نوع فلز تغییر می کند.

بایل اشتاین – انتهای یک سیم را به صورت دایره کوچکی درآورید و روی شعله حرارت دهید تا شعله فقط رنگ خود را داشته باشد و هیچ رنگی ظاهر نشود. سپس سیم را بگذارید به دمای عادی برسد. سپس آنرا با نمونه آغشته کرده روی شعله حرارت دهید. رنگ سبز دلیل بر حضور هالوژن در ترکیب است. این آزمایش با جواب مثبت آزمایش نقره نیترات تأیید می شود.

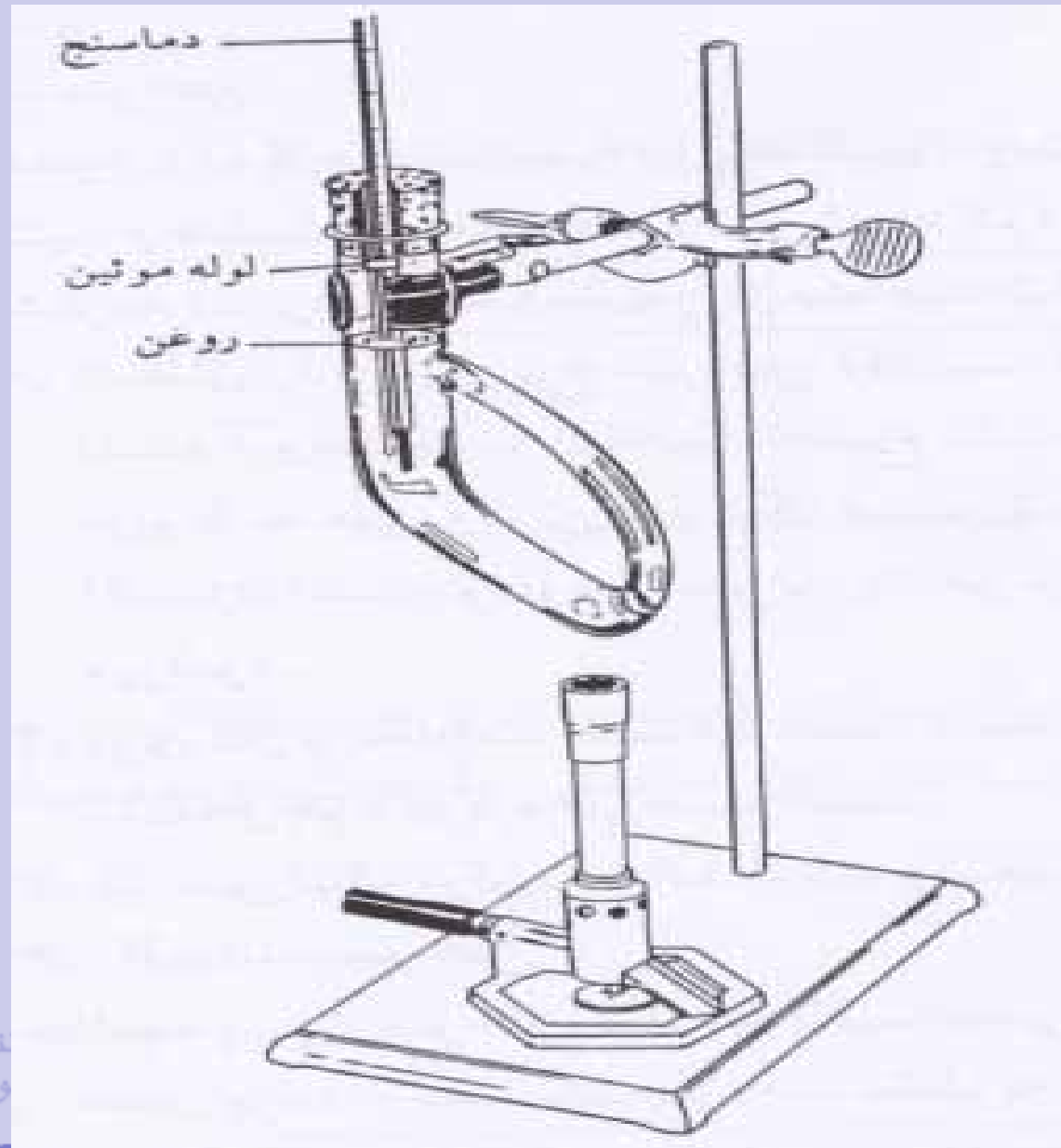


تعیین ثابتهای فیزیکی

تعیین دمای ذوب (MP)

در مورد نمونه های جامد دمای ذوب باید تعیین شود. در آزمایشگاه آلی (1) با چگونگی انجام این آزمایش آشنا شدید. به منظور یادآوری، تصاویر مربوط به این آزمایش در زیر آورده شده است. چنانچه در آزمایشگاه دستگاه موجود باشد معمولاً ساده تر و دقیق تر انجام می شود (برای یادآوری، به تصویر نوعی دستگاه توجه نمایید). متذکر می گردد چنانچه دماهی اندازه گیری شده با اعداد موجود در جداول تفاوت داشت (بیش از 2-3 درجه)، در اینصورت ترمومتر باید تصحیح شود. (آزمایشگاه آلی (1))



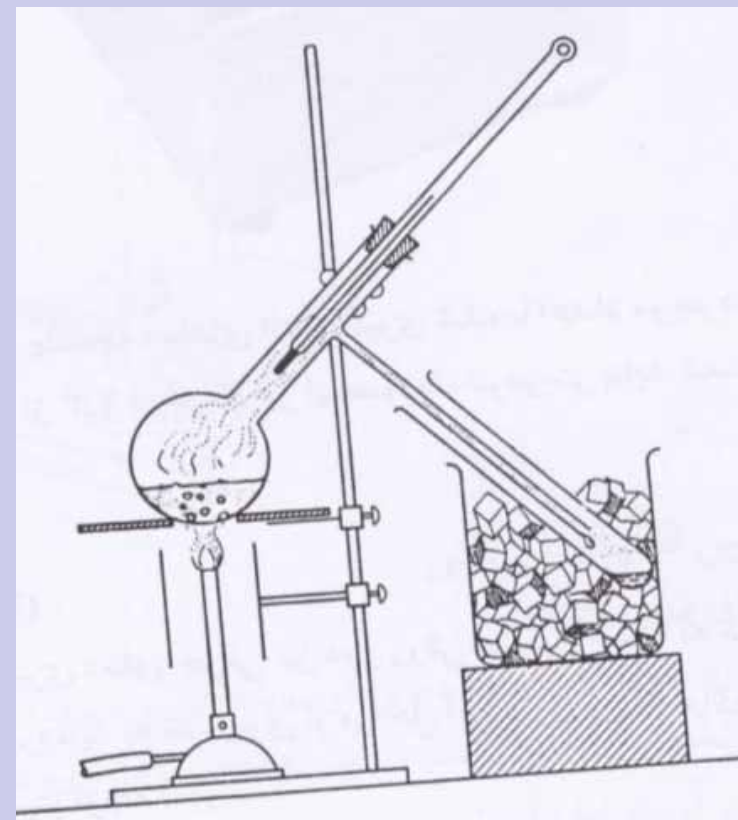


دمای جوش (BP)

برای اندازه گیری دمای جوش نیز دور روش مرسوم است که در آزمایشگاه آلی (1) آنها را بکار برده اید به تصاویری از مراحل این دو روش که برای یادآوری در اینجا آورده شده است توجه نمایید.

الف- روش میکرو: در این روش 2-3 قطره از مایع لازم است.

ب- روش تقطیر: که مقدار زیادی از نمونه را باید در یک بالن ریخت و دمای جوش را در حال تقطیر شدن مایع اندازه گیری می شود.



3- تعیین جرم ملکولی به روش (Rast)

چنانچه تهیه مشتق برای یک نمونه با اشکال مواجه شد، برای تعیین جرم ملکولی از طریق کاهش نقطه ذوب d -کامفر می توان استفاده کرد.

یک لوله آزمایش تمیز و خشک و کوچک به ابعاد (8 * 50 mm) را بطور دقیق وزن نمایید. و بعد 50 میلی گرم از نمونه را در لوله آزمایش بریزید و دوباره لوله آزمایش با نمونه را دقیقاً توزین نمایید. سپس 1/5 گرم کامفر را در لوله ریخته و مجدداً لوله آزمایش را وزن کنید. بعد لوله آزمایش را به سرعت روی شعله ملایم حرارت دهید تا ذوب شود و یک مایع زلال بدست آید (نباید به مدت طولانی حرارت داد). بگذارید لوله آزمایش به دمای عادی برسد و سپس محتویات لوله را روی یک شیشه ساعت تمیز بریزید. سپس آنرا به صورت پودر در آورده و با استفاده از یک لوله موئین نقطه ذوب را بدست آورید. ارتفاع پودر در لوله موئین نباید بیش از یک میلی متر باشد. و دماسنج باید تا 180° را نشان دهد و تقسیم بندی آن تا 0/1 درجه باشد. نقطه ذوب کامفر را هم جداگانه بدست آورید. تفاوت دو دمای ذوب، مقدار کاهش نقطه کامفر بوسیله ترکیب به کار رفته است.

. اکنون جرم ملکولي ترکیب را از رابطه زیر بدست مي آورید.

$$M = \frac{39/7 \times w \times 1000}{\Delta \times W}$$

w= وزن ترکیب

W= وزن کامفر



Δ = کاهش نقطه ذوب

گاهی اوقات ممکن است به دلیل تجمع ملکولهاي نمونه حل شده و یا تجزیه شدن آنها در دماي محلول کامفر ° (140+76)، جرم ملکولي صحیح حاصل نشود. در چنین مواردی از حلالهاي دیگر که کاهش نقطه انجماد مولي آنها قابل ملاحظه است می توان استفاده کرد. در جدول زیر مجموعه یی از آنها گرد آوری شده است.

حلال	M.P C°	کاهش مولي (K)
کامفن	49	31/08
سیکلوهگزان	6/5	20
سیکلوپنتادکانون	65/6	21/3
تتراهیدروتیوفین 1 و 1- دي اکسان	27	66
تری برموفنول	96	20/4

فصل دوم

آزمایشهای انحلال پذیری

راهنمای طلایی 
تست طلایی
بیک طلایی 

انتشارات طلایی
پویندگان دانشگاه



www.bookgolden.com

فصل دوم

(1-2) آزمایشهای انحلال پذیری

آزمایش های حلالیت برای هر مجهولی باید انجام شود و در شناسایی گروه عامل اصلی مجهول و پی بردن به وزن ملکولی تقریبی ملکول از اهمیت ویژه یی برخوردار است. حلالهای رایج آزمایشهای حلالیت عبارتند از:

آب مقطر، محلول 5% هیدروکلریک اسید، محلول 5% سدیم هیدروکسید، محلول 5% سدیم بی کربنات و سولفوریک اسید غلیظ.

نمودار (1-2) خلاصه آزمایشهای حلالیت و نحوه نتیجه گیری را نشان می دهد. در آزمایشهای حلالیت، باید «محلول» بودن یک نمونه را بتوانید تشخیص دهید. شرایط انجام آزمایش را با دقت مراعات کنید تا نتیجه آن صحیح باشد، برای این آزمایش حدود 0/1 گرم از نمونه جامد یا 0/2 میلی لیتر از نمونه مایع را به سه میلی لیتر حلال اضافه می کنند. سپس مخلوط را به شدت تکان می دهند و در دمای اطاق می گذارند. اگر کاملاً حل شده بود، «محلول» گفته می شود. البته این نسبت نمونه و حلال را می توان به صورت کوچکتر هم مورد آزمایش قرار داد.

1- روش کار

3 میلی لیتر از حلال را در یک لوله آزمایش کوچک ریخته و 0/2 میلی لیتر از نمونه مایع (یا 0/1 گرم از نمونه جامد) را به آن اضافه می کنیم. سپس با زدن ضربه بوسیله انگشتها آنرا مخلوط می کنیم و پس از مدتی چنانچه از نمونه مایع یا جامد اثری دیده نشود انحلال صورت گرفته است. اشتباهی که در آزمایش انحلال رایج است بکار بردن مقدار زیاد نمونه یا حجم زیادی از حلال است. لازم به تذکر است که ترکیبات جامد برای حل شدن باشد بصورت پودر نرم باشند و برای حل شدن آنها چند دقیقه وقت لازم است. بنابراین ترکیباتی که بصورت بلورهای درشت است باید ساییده شود تا بصورت پودر نرم ریزی برای انحلال مورد استفاده قرار گیرند. در مواردی که هوای آزمایشگاه خیلی سرد است، فقط چند لحظه حرارت دادن روی شعله بسیار ملایم اشکال ندارد. وقتی ترکیب رنگی است، محلول انهم غالباً رنگی است.

با استفاده از دستور العمل بالا، حلالیت مجهول را باید در حلالهای آب، 5% NaOH، 5% NaHCO₃ و 5% HCL و سولفوریک اسید غلیظ، H₂SO₄ آزمایش کنید. و گروه عاملی آنرا تا حدودی شناسایی کنید که این شناسایی با آزمایشهای مراحل بعد تأیید می شود. با سولفوریک اسید، ممکن است تغییر رنگ در محلول چنانچه مجهول جامد شما در هیچ کدام از حلالهای حل نشد. ممکن است ترکیب معدنی باشد. برای حذف این احتمال، انحلال پذیری مجهول را در یک حلال آلی نظیر اتر بررسی نمایید.

2- انحلال پذیری در اتر

- در بین ترکیباتی که یونیزه نمی شوند، انتهائیکه دارای یک گروه عاملی هستند معمولاً در اتر حل می شوند. آنهایی که بیش از یک گروه عاملی دارند انحلال پذیری کمتری در اتر دارند و حلالیت آنها در آب افزایش می یابد.

3- انحلال پذیری در فسفریک اسید (غلیظ)

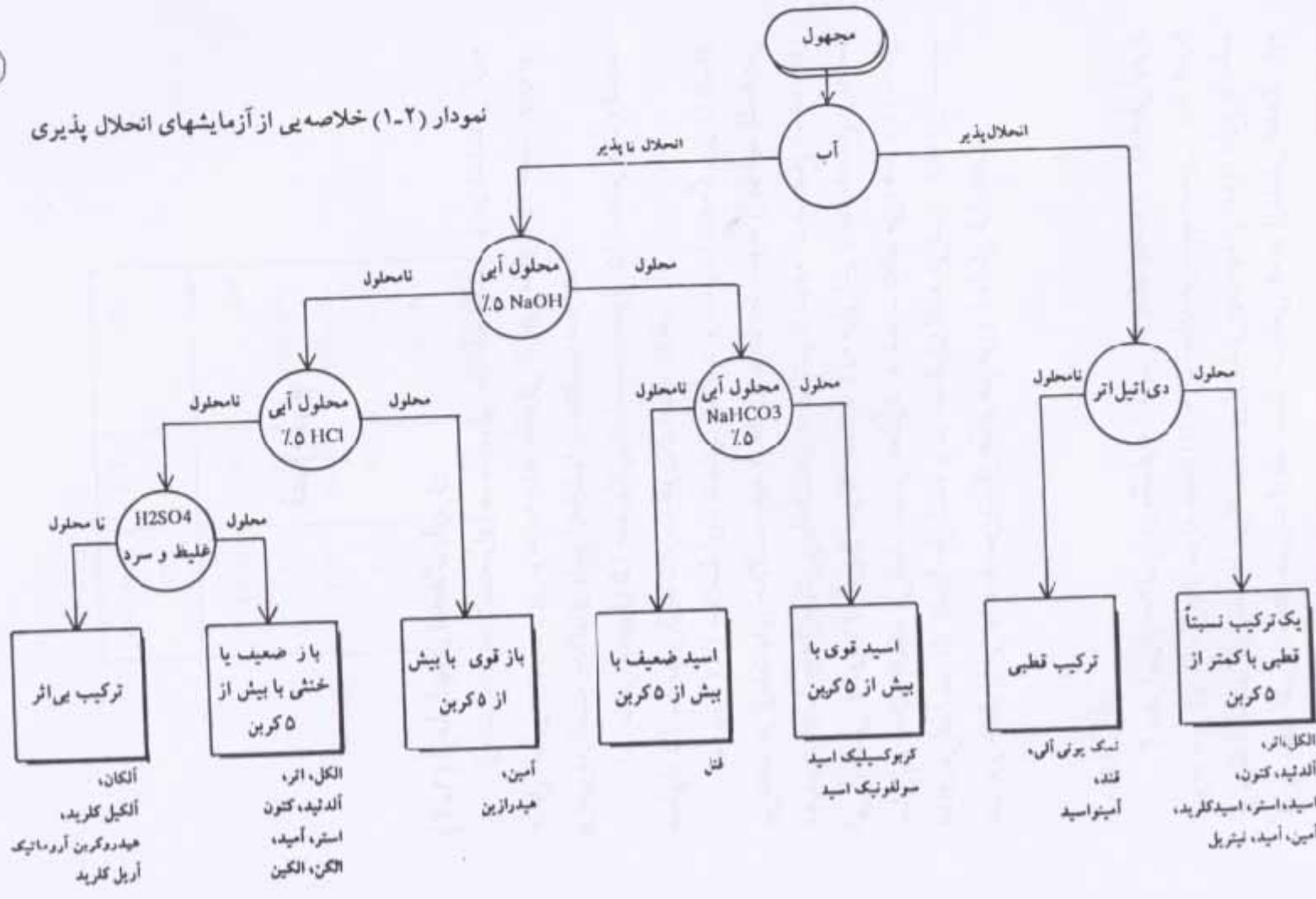
- فسفریک اسید غلیظ (85%) به عنوان حلال از این مزیت برخوردار است که پدیده هایی نظیر ایجاد گرما و تغییر رنگ که در مورد سولفوریک اسید سرد و غلیظ قابل رؤیت است برای آن کمتر دیده می شود. الکلها، آلدهیدها، متیل کتونها، کتونهای حلقوی و استرهایی که کمتر از 9 کربن دارند در فسفریک اسید 85% حل می شود.

چنانچه ترکیب در آب حل شود، PH محلول آبی را با کاغذ PH یا کاغذ تورنسل (لیموس) بسنجید. ترکیبات محلول در آب معمولاً در تمام حلالهای آبی حل می شوند، اگر ترکیبی فقط به مقدار جزئی در آب محلول بود، امکان دارد در حلالهای آبی دیگر بیشتر حل شود، برای مثال یک کربوکسیلیک اسید ممکن است در آب خیلی کم حل شود، اما در محلول باز رقیق به خوبی محلول باشد.

4- ترکیبات بی اثر

ترکیباتی که در سولفوریک اسید غلیظ یا حلالهای دیگر حل نمی شود ترکیبات بی اثر می گویند، الکانها، ترکیبات آروماتیک ساده و الکیل هالیدها مثالهایی از این نوع ترکیبات هستند.

نمودار (۱-۲) خلاصه‌ی از آزمایشهای انحلال پذیری



فصل سوم

آزمایشهای شناسایی هالیدها، گروه نیتر و
عناصر I، Br، Cl، S و N

فصل سوم

آزمایشهای شناسایی هالیدها، گروه نیترو و عناصر I، Br، Cl، S و N
جدول (1-3) آزمایشهای مربوط به شناسایی هر یک از موارد فوق را نشان می دهد:
جدول (1-3): آزمایشهای مربوط به طبقه بندی ترکیبات هترو اتم دار

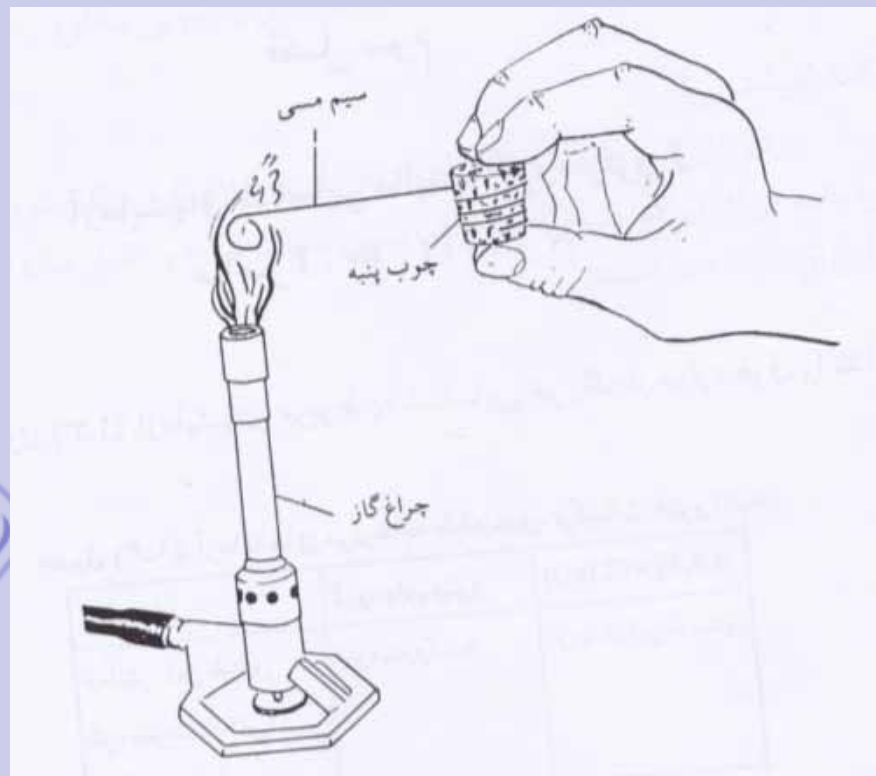
جدول (1-3): آزمایشهای مربوط به طبقه بندی ترکیبات هترو اتم دار

هالیدها	گروههای نیترو	عناصر I، Br، Cl، S و N
آزمایش بایل اشتاین آزمایش نقره نترات (الکلی) سدیم یدید در استون	فروهیدروکسید	ذوب قلیایی با سدیم



(1-3) آزمایش‌های طبقه بندی 1- آزمایش بایل اشتاین

انتهای یک سیم مسی را به صورت دایره کوچکی در آورید و قشمت دایره‌ی شکل سیم را روی شعله چراغ بنسن حرارت دهید. سپس بگذارید در دمای آزمایشگاه سرد شود. بعد آنرا در نمونه مجهول وارد کنید (تا حلقه به مجهول آغشته شود). و دوباره روی شعله حرارت دهید. ابتدا خود جسم می‌سوزد و بعد از سوختن چنانچه در شعله رنگ سبز ایجاد شد دلیل بر وجود هالوژن است و نتیجه این تست همیشه باید با آزمایش نقره نیترات تأیید شود. زیرا حتی ناخالصی‌هایی ناشی از مقادیر جزئی هالوژن نیز، همین رنگ سبز را ایجاد می‌کند. همچنین نمونه‌هایی که به سرعت تبخیر می‌شوند (فرار هستند) و ممکن است قبل از گرم شدن کامل سیم مسی و تجزیه شدن، تبخیر شوند از این روش نتیجه‌ی روشنی برایشان حاصل نخواهد شد.



2- آزمایش نقره نیترات (الکلی)

یک قطره از مجهول در صورتی است که مایع است و یا 5 قطره از محلول غلیظ اتانولی مجهول اگر به حالت جامد است در لوله آزمایش بریزید و به آن 2 میلی لیتر محلول نیترات نقره اتانولی (2%) اضافه نمایید. چنانچه واکنشی مشاهده نشد، برای پنج دقیقه در دمای معمولی آزمایشگاه قرار دهید. چنانچه تغییری ایجاد نشد محلول را به وسیله حمام بخار حرارت دهید. اگر رسوب تشکیل شد، به مخلوط 2 قطره نیتریک اسید 5% اضافه نمایید و مخلوط کنید و دقت نمایید که رسوب حل می شود یا خیر؟ کربوکسیلیک اسیدها هم با افزودن نقره نیترات رسوب می دهند که سبب نتیجه گیری اشتباه در این مرحله از آزمایش می شوند، اما رسوب آنها با افزودن نیتریک اسید حل می شود، در صورتیکه نقره هالیدها در نیتریک اسید حل نمی شوند.

3- سدیم یدید در استون

در یک لوله آزمایش تمیز و خشک 0/2 میلی لیتر از مجهول بریزید و سپس 2 میلی لیتر از سدیم یدید 15 % در استون به آن اضافه کنید. و زمان را یادداشت کنید و بعد از 5 دقیقه چنانچه رسوب تشکیل نشد لوله آزمایش را در حمام 50° قرار دهید. دمای حمام نباید از 50 درجه بیشتر شود، در غیر اینصورت استون تبخیر می شوند. بعد از 6 دقیقه لوله آزمایش را از حمام درآورید و بگذارید به دمای اتاق برسد و به نتیجه واکنش توجه نمایید که رسوب تشکیل شده است؟ هالیدهای فعال بعد از سه دقیقه رسوب می دهند، هالیدهای با فعالیت متوسط در اثر گرم کردن رسوب می دهند و هالیدهای غیر فعال پس از گرم کردن هم واکنش انجام نمی دهند و رسوب تشکیل نمی شود.

توجه نمایید که رسوب تشکیل شده است؟ هالیدهای فعال بعد از سه دقیقه رسوب می دهند، هالیدهای با فعالیت متوسط در اثر گرم کردن رسوب می دهند و هالیدهای غیر فعال پس از گرم کردن هم واکنش انجام نمی دهند و رسوب تشکیل نمی شود.

4- فروهیدروکسید

1/5 میلی لیتر از محلول تازه تهیه شده فروآمونیم سولفات (5%) را در یک لوله آزمایش کوچک بریزید و حدود 10 میلی گرم از مجهول را هم به آن اضافه نمایید. محلول را خوب مخلوط نمایید و سپس ابتدا یک قطره سولفوریک اسید (N3) و بعد یک میلی لیتر پتاسیم هیدروکسید متانولی (N2) اضافه نمایید. در لوله را ببندید و به شدت آنرا تکان دهید. چنانچه معمولاً پس از یک دقیقه، رسوب قرمز مایل به قهوه بی تشکیل شود دلیل بر مثبت بودن نتیجه آزمایش تلقی می شود.

(2-3) ذوب قلیایی با سدیم (تجزیه عنصری)

انجام این آزمایش ضروری نیست و به عنوان تأیید بیشتر آزمایشهایی است که بر حضور هترو اتمهای نظیر نیتروژن، گوگرد و هالوژنها در مجهول، دلالت می کند.

بیش از انجام آزمایش به نکات اساسی زیر توجه نمایید:
همیشه فلز سدیم را با چاقو یا گیره بردارید و از تماس انگشتان دست با سدیم خودداری نمایید.
از تماس سدیم با آب اجتناب کنید.
سدیم اضافی که در آزمایش شرکت نکرده است در ظرفشویی نیاندازید، آنرا در مقادری 1- بوتانول یا اتانول قرار دهید.
در طول این آزمایش عینک ایمنی بزنید.

ذوب قلیایی با سدیم
قطعه کوچکی از فلز سدیم (باندازه یک عدس) را ببرید و در یک لوله آزمایش پیرکس خشک (10*75mm) بیاندازید. لوله را به گیره وصل کنید و آنرا روی چراغ گاز حرارت دهید (شعله ملایم) تا سطح فعال فلز سدیم نمایان شود و لایه رویی آن که ممکن است اکسید شده باشد از بین برود و بخارات حاصل از حرارت دادن سدیم (در حدود 1/3 طول لوله) مشاهده شود. احتمالاً در انتهای لوله یک نقطه قرمز درخشان ظاهر می شود. شعله را از زیر لوله خارج کنید و بلافاصله 2-4 قطره از مجهول و در صورتیکه جامد است حدود 10 میلی گرم از آنرا به داخل لوله آزمایش دقیقاً روی سدیم بریزید، مجهول روی دیواره های لوله آزمایش ریخته نشود. معمولاً پس از ریختن مجهول در لوله باید یک شعله ناگهانی و زود گذر یا یک انفجار کوچک ملاحظه شود که نشان دهنده انجام شدن واکنش به نحو مناسب است. اگر رویت نکردید لوله آزمایش را برای 1-0/5 دقیقه دیگر روی شعله زیاد حرارت دهید تا واکنش کامل شود.

لوله آزمایش را در دمای آزمایشگاه بگذارید سرد شود. سپس ده قطره متانول به آن اضافه کنید. افزودن الکل برای خنثی کردن سدیم اضافی است که احتمالاً در لوله آزمایش موجود است. با یک بهمزن شیشه‌ی چند بار مخلوط را کاملاً بهم بزنید. در یک بشر 10 میلی لیتر آب مقطر بریزید و سپس محتوی لوله آزمایش را با شکستن لوله، در بشر محتوی آب مقطر بریزید (معمولاً لوله آزمایشی که برای ذوب قلیایی با سدیم بکار می رود برای آزمایشهای دیگر مناسب نیست سطح و داخل آن خراب می شود). برای شکستن لوله آنرا با یک گیره و با زاویه مناسب در دهانه بشر بگیرید سپس با بهمزن شیشه‌ی بی به آن بزنید تا شکسته شود. محلول را خوب بهم بزنید و حرارت دهید تا به جوش آید. سپس آنرا با استفاده از کاغذ صافی و قیف صاف کنید. محلول صاف شده را برای آزمایشهای شناسایی نیتروژن، گوگرد و هالوژنها نگهدارید، به این محلول اولیه می گویند.

روش دیگر

برای مایعات فرار از روش بالا نمی توان استفاده کرد، زیرا این ترکیبات پیش از ترکیب شدن با سدیم تبخیر می شوند. برای این نوع ترکیبات 4-5 قطره از مایع خالص را در یک لوله آزمایش خشک و تمیز بریزید و آنرا به گیره وصل کنید. سپس با احتیاط یک قطعه کوچک فلز سدیم به آن بیافزایید. اگر واکنشی صورت گرفت کمی صبر کنید تا کاملاً انجام شود. سپس لوله آزمایش را بوسیله شعله حرارت دهید بعد از این مرحله نظیر روش قبلی آزمایش را ادامه دهید.

1- آزمایش نیتروژن

یک میلی لیتر از محلول اولیه را با استفاده از کاغذ PH و محلول سدیم هیدروکسید 10 % روی PH=13 تنظیم کنید، و 2 قطره محلول اشباع شده فرو آمونیوم سولفات و 2 قطره پتاسیم فلورید 30 % به آن اضافه نمایید. سپس با افزایش قطره قطره سولفوریک رسید 30 % اسیدی کنید تا هیدروکسید آهن حل شود. از افزایش اسید به مقدار زیادتر اجتناب کنید. اگر ترکیب نیتروژن دار باشد. رسوب آبی تیره (آبی پروس) مربوط به $\text{NaFe}_2(\text{CN})_6$ ملاحظه می شود و یا رنگ محلول آبی تیره است.

تهیه واکنشگر

5 گرم فروامونیوم سولفات را در 100 میلی لیتر آب حل کنید.

2- آزمایش گوگرد

یکی میلی لیتر از محلول اولیه را با استیک اسید، اسیدی کنید. و چند قطره محلول 1 % سرب استات به آن اضافه کنید. در صورت وجود گوگرد، رسوب سیاه سولفور سرب (Pbs) تشکیل می شود.



3- آزمایش های هالوژن



یونهای سیانید و سولفید برای این آزمایش به عنوان مزاحم هستند، بنابراین در صورت وجود این یونها باید آنها را از محیط حذف کرد. برای اینکار، محلول را با نیتریک اسید، اسیدی کنید و سپس برای مدت 2 دقیقه بجوشانید. با این عمل HCN و H₂S تشکیل شده از محیط خارج می شوند. بگذارید محلول سرد شود، سپس چند قطره محلول نقره نیترات 5% به آن اضافه کنید، توده حجیمی از رسوب نمایاننده وجود هالید و مثبت بودن نتیجه آزمایش است. کدورت کم در محلول نشانه مثبت بودن آزمایش نیست. نقره کلرید سفید رنگ است. نقره برومید مایل به سفید است. نقره یدید زرد رنگ است. نقره کلرید در محلول غلیظ آمونیوم هیدروکسید حل می شود، اما نقره برومید در محلول آمونیوم هیدروکسید غلیظ فقط کمی حل می شود.

4- تمایز بین کلرید، برمید و یدید

2 میلی لیتر از محلول اولیه را با سولفوریک اسید 10% اسیدی کنید سپس محلول را برای 2 دقیقه بجوشانید پس از سرد شدن محلول، حدود 0/5 میلی لیتر کربن تتراکلرید به آن اضافه کنید. سپس چند قطره آب کلر یا 4-2 میلی گرم کلسیم هیپوکلرید به آن اضافه کنید. اسیدی بودن محلول را بررسی کنید. پس از اطمینان از اسیدی بودن محلول، درب لوله آزمایش را ببندید و آنرا بشدت تکان دهید. سپس بگذارید لایه ها از هم جدا شود. وجود رنگ نارنجی تا قهوه یی در لایه کربن تتراکلرید نشان دهنده وجود برم است. رنگ بنفش نشان دهنده وجود ید است. چنانچه رنگی مشاهده نشود و یا رنگ زرد کم رنگ شود، دلیل بر حضور کلر است.

فصل چهارم

آزمایشهای طبقه بندی و تهیه مشتق

راهنمای طلایی 
تست طلایی
بیک طلایی 

انتشارات طلایی
پویندگان دانشگاه



www.bookgolden.com

فصل چهارم آزمایشهای طبقه بندی و تهیه مشتق

۱- آزمایشهای ترکیبات اشباع نشده
عناوین آزمایشهای اشباع نشده گی و آروماتیک بودن ترکیبات در جدول (1-4) ارائه شده است.

جدول (1-4) آزمایشهای طبقه بندی ترکیبات اشباع نشده

آروماتیک	اشباع نشده
آزمایش سوختن	برم در کربن تتراکلرید پتاسیم پر منگنات

(1-4) آزمایشهای طبقه بندی

1- برم در کربن تتراکلرید

به 50 میلی گرم از ترکیب جامد مجهول یا دو قطره از مجهول مایع در یک میلی لیتر کربن تتراکلرید (یا دی اکسان)، قطره قطره محلول برم در کربن تتراکلرید 2% (بصورت حجمی) اضافه کنید و مرتب مخلوط را تکان دهید، اضافه کردن برم را تا وقتی ادامه دهید که رنگ برم باقی بماند. در صورت اضافه کردن بیش از 5 قطره برم در یک دقیقه معمولاً دیگر رنگ برم زایل نمی شود و نتیجه آزمایش مثبت تلقی می شود. در صورتیکه اشباع نشدگی وجود داشته باشد قطرات اضافی از محلول برم، باقی می ماند. هیدروژن برومید متصاعد نمی شود و بصورت (مه) در دهانه لوله آزمایش دیده می شود وجود HBr را با استفاده از یک کاغذ لیتموس مرطوب می توان مورد بررسی قرار داد.

2- پتاسیم پرمنگنات (آزمایش بایر)

25 میلی گرم از مجهول جامد یا دو قطره از مجهول مایع را در 2 میلی لیتر آب یا اتانول 95% (از دی اکسان هم می توان استفاده کرد) حل می کنیم. سپس آهسته و قطره قطره محلول 1% پتاسیم پرمنگنات (وزن / حجم) را به آن اضافه می کنیم و هر بار مخلوط را تکان می دهیم. چنانچه رنگ بنفش زایل شود و رسوب قهوه یی منگنز دی اکسید تشکیل شود نتیجه آزمایش مثبت است. زمان انجام واکنش معمولاً یک دقیقه است و چنانچه از الکل به عنوان حلال استفاده شود نتیجه واکنش باید در کمتر از 5 دقیقه مورد بررسی قرار گیرد زیرا الکل به آهستگی شروه به اکسید شدن می نماید. از آنجا که محلولهای پرمنگنات وقتی مدتی از تهیه آنها گذشته باشد شروع به تجزیه شدن می کند، بنابراین وجود مقدار کمی رسوب باید مورد توجه قرار گیرد.

3- آزمایش شعله

مقدار کمی از ترکیب را بوسیله یک کاردک روی شعله چراغ بنسن بگیرید. زرد شدن شعله همراه با دوده اشباع نشده گی زیاد و یا امکان آروماتیک بدون ترکیب را نشان می دهد.

II- آلدیدها و کتونها

(2-4) آزمایشهای طبقه بندی و شناسایی

جدول (2-4) واکنشهایی را که این گروههای عاملی با آن شناسایی می شوند نشان می دهد.

جدول (2-4) آزمایشهای طبقه بندی و شناسایی آلدیدها و کتونها

آزمایشهای طبقه بندی	انحلال پذیری
آلدیدها و کتونها	اتر H_2SO_4 NaOH $NaHCO_3$ HCl
2 و 4- دی نیتروفنیل هیدرازین	(+) (+) (-) (-)
آلدید (فقط) متیل کتونها	$H_2O < C_5$ و برخی C_6 (+)
کرومیک اسید آزمایش یدوفرم	$> C_5$ (-)
واکنشگر تولنس	
ترکیباتیکه فرم انولی در آنها زیاد است	
آزمایش فریک کلرید	

غالب آلدیهدا و کتونها در واکنش با 4 و 2 دی نیتروفنیل هیدر از این رسوب نارنجی مایل به قرمز تشکیل می دهند، اما فقط آلدیهدا می توانند IV Cr و نقره (I) را کاهش دهند. این تفاوت واکنش پذیری به عنوان وجه تمایز بین آلدیهدا و کتونها است.

1- (2 و 4- دی نیتروفنیل هیدرازین)

یک قطره از مایع مجهول را در یک لوله آزمایش کوچک بریزید و یک میلی لیتر واکنشگر 2 و 4- دی نیتروفنیل هیدرازین به آن اضافه کنید. چنانچه مجهول جامد است حدود 10 میلی گرم از آنرا در حداقل مقدار اتانول (95%) یا دی اکسان حل کنید سپس واکنشگر را به آن بیافزایید، لوله آزمایش محتوی مخلوط را به شدت تکان دهید. غالب آلدیهدا و کتونها فوراً رسوبی به رنگ زرد تا قرمز تولید می کنند. اما برای بعضی ترکیبات برای تشکیل رسوب باید 15 دقیقه صبر کرد و یا به آرامی آنرا حرارت داد. تشکیل رسوب به منزله مثبت بودن این آزمایش است.

تهیه واکنشگر

3 گرم (2 و 4- دی نیتروفنیل هیدرازین) در 15 میلی لیتر سولفوریک اسید غلیظ بریزید. در یک بشر 20 میلی لیتر آب و 70 میلی لیتر اتانول 95% ریخته در حالیکه آنرا به شدت بهم زنید آهسته محلول 2 و 4- دی نیتروفنیل هیدرازین را به مخلوط آبی اتانول اضافه نمایید. بعد از مخلوط کردن محلول را روی کاغذ صافی چین دار صاف کنید. محلول صاف شده، معرف آماده برای واکنش است.

2- کرومیک اسید

یک قطره یا حدود 10 میلی گرم (اگر مجهول جامد است) از نمونه را در یک میلی لیتر استون (خالص برای واکنش) حل نمایید. چند قطره از واکنشگر کرومیک اسید اضافه کنید، بدین ترتیب که یک قطره اضافه کنید و بهم بزنید سپس قطره بعدی را اضافه کنید. چنانچه رسوب سبز رنگ تشکیل شود و رنگ نارنجی معرف از بین برود دلیل بر مثبت بودن نتیجه آزمایش است. برای آلدئیدهای آلیفاتیک (RCHO) محلول برای 5 ثانیه کدر می شود و پس از 30 ثانیه رسوب ظاهر می شود. آلدئیدهای آروماتیک (ArCHO) پس از (120 - 30) ثانیه رسوب می دهند. اما بعضی موارد تشکیل رسوب پس از زمان بیشتری رویت می شود. وقتی نتیجه آزمایش منفی است رسوب تشکیل نمی شود. اما، در بعضی موارد، رسوبی دیده می شود اما رنگ نارنجی معرف باقی می ماند.

در هنگام انجام این آزمایش، باید از خلوص استون اطمینان حاصل نمایید در غیر اینصورت با واکنشگر واکنش می دهد و نتیجه مثبت برای آن حاصل می شود. لذا قبل از انجام آزمایش به لوله آزمایش کوچکی که محتوی استون است چند قطره کرومیک اسید اضافه کنید و پس از مخلوط کردن 3-5 دقیقه صبر کنید. اگر بعد از این مدت واکنشی انجام نشده بود در اینصورت استون از خلوص کامل برخوردار است. چنانچه نتیجه آزمایش مثبت بود، از بطری استون دیگر استفاده کنید و یا در استون مقداری پتاسیم پرمنگنات بریزید و سپس تقطیر کنید و استون تقطیر شده را که خالص است برای آزمایش بکار ببرید.

تهیه واکنشگر

یک گرم کرومیک اسید (CrO_3) را در یک میلی لیتر سولفوریک اسید غلیظ حل کنید. سپس مخلوط را با دقت با 3 میلی لیتر آب رقیق نمایید.

این آزمایش در صورتی برای شناسایی آلدهید سودمند است که شناسایی گروه کربونیل آن به وسیله واکنشگر 2 و 4- دی نیترو فنیل هیدرازین تأیید شده باشد. الکلها به این واکنشگر پاسخ مثبت نمی دهند. اما به معرف کرومیک اسید جواب، مثبت می دهند.

3- آزمایش تولنس

غالب آلدهیدها با محلول نقره نترات آمونیاکی واکنش می دهند و نقره رسوب می کند (آئینه نقره یی). کتونهای معمولی به این واکنشگر جواب نمی دهند. واکنشگر باید بلافاصله قبل از مصرف تهیه شود. برای تهیه واکنشگر، یک میلی لیتر از محلول تولنس (A) را با یک میلی لیتر محلول تولنس (B) مخلوط می کنیم. رسوب نقره اکسید تشکیل می شود و سپس قطره قطره محلول آمونیاک را به مخلوط اضافه کنید تا رسوب اکسید نقره حل شود. اکنون واکنشگر برای انجام آزمایش را آماده است. یک قطره از آلدهید مایع یا 10 میلی گرم اگر آلدهید جامد است. در حداقل مقدار دی اکسان حل نمایند. این محلول را به 2 یا 3 میلی لیتر از واکنشگر که در لوله آزمایش کوچکی قرار دارد اضافه کنید. محلول را خوب مخلوط کنید. اگر رسوب نقره روی دیواره لوله تشکیل شد جواب آزمایش مثبت است. در بعضی موارد برای تشکیل رسوب نقره (آئینه نقره یی) لازم است لوله آزمایش را در حمام آب گرم قرار داد.

توجه

واکنشگر تولنس باید در هنگام مصرف تهیه شود و هر چه باقی می ماند باید بلافاصله همراه با آب زیاد و در ظرفشویی بریزید. چنانچه محلول نگهداری شود امکان تشکیل نقره فولمینات ($\text{Ag}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$) که ماده بسیار انفجار پذیری است، وجود دارد. بنابراین واکنشگر تولنس را هرگز نباید از قبل تهیه و نگهداری کرد.

تهیه واکنشگر

محلول A از حل کردن 3 گرم نقره نیترات در 30 میلی لیتر آب قابل تهیه است. محلول B، محلول سدیم هیدروکسید 10 % است.

4- آزمایش یدوفرم

این آزمایش برای شناسایی متیل کتونها و ترکیباتیکه در اثر شرایط واکنش اکسید شوند و به $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{O}$ تبدیل شوند، انجام پذیر است، گروههای $\text{CH}_3\text{CO}-$ ، CH_2CO ، CHI_2CO به آزمایش یدوفرم پاسخ مثبت می دهند. برای واکنش وجود یک هیدروژن فعال در اتصال به کربنی که فاقد ممانعت فضایی باشد لازم است. ترکیبات CH_3CHO ، CH_3COR ، CH_3CHOHR ، $\text{CO} - \text{R}$ ، $\text{CH}_2 - \text{CO} - \text{R}$ ، COCH_3 ، $\text{CH}_3\text{CO} - \text{COCH}_3$ نسبت به واکنش یدوفرم واکنش پذیری دارند و رسوب زرد یدوفرم تشکیل می دهند.

4 قطره از مجهول مایع یا 0/1 گرم از مجهول جامد با 3 میلی لیتر آب را در یک لوله آزمایش بزرگ (8/1*15mm) حل نمایید. چنانچه مجهول در آب حل نمی شود برای انحلال مجهول از 3 میلی لیتر دی اکسان به جای آب استفاده نمایید. و یک میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید 10 % به آن مخلوط اضافه کنید. سپس قطره قطره محلول ید - پتاسیم یدید در حالیکه بهم می زنید به مخلوط اضافه نمایید و بهم بزنید افزایش ید را تا وقتی که رنگ قهوه یی محلول باقی بماند ادامه دهید. رنگ ید اضافی را با اضافه کردن سود بصورت قطره قطره به همراه تکان دادن از بین ببرید. لوله را از آب پر کنید و بگذارید 15 دقیقه بماند. اگر ترکیب متیل کتون باشد یا در اثر شرایط اکسید کنندگی، ملکول به متیل کتون تبدیل شده باشد، رسوب زرد یدوفرم تشکیل می شود. برای تأیید تشکیل رسوب یدوفرم، رسوب را صاف کنید و پس از خشک کردن نقطه ذوب آنرا تعیین نمایید (نقطه ذوب یدوفرم 119-121 ° است) در صورت مصرف بیش از اندازه دی اکسان، یدوفرم را حل می نماید، افزایش آب به همین دلیل است.

تهیه واکنشگر

20 گرم پتاسیم یدید و 10 گرم ید را در 100 میلی لیتر آب حل نمایید.

5- آزمایش فریک کلرید

آلدهیدها و کتونهایی که فرم انولی در آنها زیاد است، به آزمایش فریک کلرید پاسخ مثبت می دهند. چند قطره از محلول 2/5 % آبی فریک کلرید به یک میلی لیتر از محلول آبی نمونه (محلول آبی نمونه باید حدود 1 تا 3 درصد وزنی) اضافه نمایید. برای مشاهده رنگ تشکیل شده، محلول را خوب مخلوط کنید. تشکیل رنگ معمولاً فوری است اما رنگ تشکیل شده تا مدت زیادی باقی نمی ماند. چنانچه نمونه جامد یا مایع در آب نامحلول بود، حدود 20 میلی گرم از نمونه جامد یا یک قطره از نمونه مایع را در یک میلی لیتر کلروفرم حل نمایید. یک قطره پیریدین و 3 تا 5 قطره از محلول 1 % (حجم / وزن) فریک کلرید در کلروفرم به آن اضافه نمایید. رنگ ایجاد شده به دلیل تشکیل کمپلکس با یون Fe(III) است.



(3-4) تهیه مشتقها

جدول های (1-4) و (2-4) بترتیب ثابتهای فیزیکی مشتقات آلهیدها و کتونها را نشان می دهد.

1- تهیه سمی کاربازون

0/5 میلی لیتر از محلول 2 مولار سمی کاربازید هیدروکلرید (یا 0/5 میلی لیتر از محلول سمی کاربازید که از حل کردن 1/11 گرم سمی کاربازید هیدروکلرید در 5 میلی لیتر آب تهیه شده است) را در لوله آزمایش کوچک بریزید. حدود یک میلی مول از ترکیب مجهول را به آن اضافه نمایید. اگر مجهول در محلول حل نشود و یا اگر محلول کدر باشد، برای حل شدن جامد قطره قطره متانول اضافه نمایید تا نمونه کاملاً حل شود و محلول زلال بدست آید. سپس با استفاده از یک پی پت موئین یکبار مصرف 10 قطره پیریدین اضافه کردن و مخلوط را روی حمام بخار به مدت 5 دقیقه گرم کنید، در پایان این مدت محصول به صورت بلور به چشم می خورد، رسوبها را روی بوختر صاف نمایید. چنانچه لازم بود آنرا با اتانول متبلور نمایید.

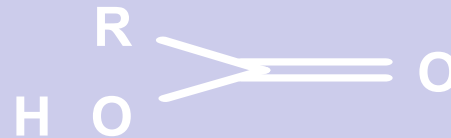
2- تهیه سمی کاربازون (به روش دیگر)

یک گرم سمی کاربازید هیدروکلرید و 1/5 گرم سدیم استات را در 5 میلی لیتر آب حل نمایید. سپس یک گرم مجهول را در 10 میلی لیتر اتانول حل کنید و سپس دو محلول را در ارلن مایر 50 میلی لیتر بریزید و مخلوط نمایید و برای 5 دقیقه روی حمام بخار گرم نمایید. بعد از حرارت دادن ارلن مایر را در حمام یخ قرار دهید و با یک بهمزن شیشه یی در دیواره ارلن خراش دهید تا تبلور شروع شود (ایجاد بلور با خراش در آزمایشگاه آلی (1) شرح داده شد)، رسوبات حاصل را روی بوختر صاف کنید و با اتانول متبلور نمایید.

3- (2 و 4- دي نيترو فنيل هيدرازون)

10 ميلي ليتر محلول 2 و 4- دي نيترو فنيل هيدرازين را در يك لوله آرمایش بریزید و حدود یک ميلي مول از ترکیب مجول را به آن اضافه نمایید. اگر مجهول بصورت جامد است باید ابتدار در حداقل مقدار اتانول 95% یا دي اکسان حل شود سپس به محتوي لوله آرمایش افزوده شود. چنانچه تبلور فوراً صورت نپذیرفت، به آرامي آنرا روي حمام بخار براي یک دقیقه گرم نمایید و بعد بگذارید تا محصول متبلور شود. محصول را که بصورت بلوري است روي قیف بوختر صاف نمایید.

III- کربوکسیلیک اسیدها



(4-4) آزمایشهای طبقه بندی و شناسایی

شناسایی این ترکیبات عمدتاً از طریق خصوصیات انحلال پذیری آنها صورت می پذیرد. ویژگی هایی که در شناسایی کربوکسیلیک اسیدها مورد استفاده قرار می گیرد در جدول (3-4) خلاصه شده است.

جدول (3-4) آزمایشهای طبقه بندی و شناسایی کربوکسیلیک اسیدها

آزمایشهای طبقه بندی	خصوصیات حلالیت
PH محلول آبی	اثر H_2SO_4 NaOH NaHCO_3 HCl
سدیم بی کربنات	(+) (+) (+) (+) (-)
نقره نیترات	(+) C6 >
معادل خنثی شدن	(-) C6 <

چنانچه ترکیب در آب انحلال پذیر باشد، به آسانی می توان PH محلول آبی آنرا بوسیله کاغذ PH بررسی کرد.
 اگر ترکیب اسید باشد، PH محلول پائین است.
 ترکیباتی که در آب نامحلول هستند باید در محلول اتانول و آب و یا متانول و آب حل شوند. ابتدا ترکیب را در الکل حل کنید و سپس به آن کم کم آب اضافه کنید تا کدر شود. با افزودن چند قطره الکل محلول زلال می شود و سپس PH آنرا امتحان کنید.

2- سدیم بی کربنات

مقدار کمی از ترکیب را در محلول آبی سدیم بی کربنات 10 % حل کنید. محلول را به دقت بررسی کنید. اگر ترکیب اسید باشد، تشکیل حبابهای کربن دی اکسید مشاهده می شود.
 0/2 گرم اسید را بدقت وزن نموده در یک ارلن مایر 125 میلی لیتر در 50 میلی لیتر آب یا محلول اتانول حل نمایید.



3- نقره نیترات اتانولي

یک قطره از مجهول یا چنانچه جامد است 5 قطره از محلول اتانولي غلیظ آن را به 2 ميلي لیتر از محلول نقره نیترات اتانولي 2 % اضافه کنید. اگر تا 5 دقیقه واکنشي انجام نشد. محلول را بوسیله حمام بخار حرارت دهید چنانچه رسوبي تشکیل شود، در اثر افزایش 2 قطره نیتريك اسید 5 %، رسوب کربوکسیلات نقره حل می شود.

4- معادل خنثي شدن N.E.

کربوکسیلیک اسیدها را به دلیل خاصیت اسیدی می توان با یک قلیاي استاندارد مورد سنجش قرار داد و معادل خنثي شدن آنرا محاسبه کرد. معادل خنثي شدن یا وزن معادل اسید در واقع وزن ملکولي اسید تقسیم بر تعداد عوامل اسید موجود در ملکول، n، است و به عبارت دیگر چنانچه معادل خنثي شدن را در تعداد گروههاي کربوکسیلیک اسید ضرب کنید وزن ملکولي اسید بدست می آید.



ممکن است برای حل کامل اسید لازم باشد مخلوط را گرم کرد. اسید را با استفاده از شناساگر فنول فتالین بوسیله محلول سدیم هیدروکسید با نرمالیتیه معلوم (N 1/0) تیتتر نمایید. معادل خنثي شدن از معادله زیر بدست می آید.

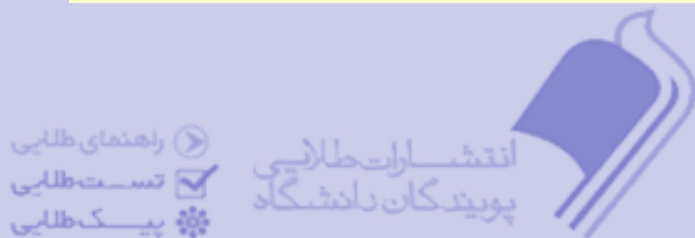
1000 * وزن اسید (گرم)

= معادل خنثي شدن

(نرمالیتیه NaOH) * V * N (میلی لیتر NaOH)

اگر اسید فقط یک گروه کربوکسیلی داشته باشد در اینصورت معادل خنثی شدن با وزن ملکولی اسید برابر است. چنانچه از اتانول 95% به عنوان حلال استفاده شود، شناساگر فنول فتالین نقطه پایان را دقیقاً نشان نمی دهد و باید از شناساگر برموتیمول آبی استفاده شود. هم چنین بعضی اسیدها را می توان در مخلوطی از دو حلال نظیر اتانول و بنزن یا اتانول و تولوئن مورد سنجش حجمی قرار داد. معادل خنثی شدن برای کارهای معمولی با تقریب $\pm 1\%$ محاسبه می شود. اما چنانچه نمونه به دقت تخلیص و خشک شده باشد با استفاده از یک روش خوب خطا را می توان به $\pm 0.3\%$ کاهش داد. اگر مقدار معادل خنثی شدن بدست آمده با مقادیر تنوری مطابقت نداشته باشد، پس از خشک کردن کامل دوباره مورد سنجش حجمی قرار داد.

برای اسیدهای فرار آلیفاتیک استخلاف نشده سبک ملکول یک تا شش کربنه از آزمایش تعیین ثابت دوکلاکس استفاده می شود. هم چنین برای تعیین خصوصیات استرهای که از چنین اسیدهایی مشتق شده اند ارزشمند است، می توان این اسیدها را از هیدرولیز چنین استرهایی نیز بدست آورد.



راهنمای طلایی
تست طلایی
بیک طلایی

www.bookgolden.com

(5-4) تهیه مشتقها

روشهای تهیه مشتق های کربوکسیلیک اسیدها مشتقهای کربوکسیلیک اسیدها معمولا آمیدهای مربوطه هستند. که ابتدا اسید کلرید اسید تهیه می شود و سپس اسید کلرید برای تهیه آمید مورد استفاده قرار می گیرد. جدول (3-4) ثابتهای فیزیکی کربوکسیلیک اسیدها و مشتقات آنها را نشان می دهد.

تهیه اسید کلرید

0/5 گرم اسید و 2 میلی لیتر تیونیل کلرید را در فلاسک کوچکی بریزید و با گذاشتن مبرد، مخلوط را برای 30 دقیقه روی حمام بخار رفلاکس نمایید. این عمل باید زیر هود انجام شود. سپس بگذارید مخلوط سرد شود و پس از آن برای تهیه از آمیدهای زیر مورد استفاده قرار گیرد.



2- تهیه آمید

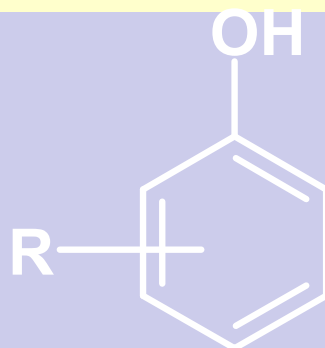
این واکنش باید در زیر هود انجام شود. مخلوط واکنش را در بشري که محتوي 10 ميلي ليتر آمونوم هيدروكسيد غليظ و بسيار سرد است بريزيد و بشدت بهم بزنييد. وقتي واكنش كامل شد، محصول را روي قييف بوخنر صاف كنيد و سپس آنرا با آب يا با مخلوط آب و اتانول متبلور نماييد.

3- تهیه آنيليد

يك گرم انيلين را در 25 ميلي ليتر بنزن حل نماييد و سپس با دقت به مخلوط واكنش اضافه نماييد. مخلوط حاصل را 5 دقيقه روز حمام بخار گرم كنيد سپس محلولي بنزني را در قييف جدا كننده بريزيد و بترتيب با 5 ميلي ليتر آب، 5 ميلي ليتر هيدروكلريك اسيد 5%، 5 ميلي ليتر سدیم هيدروكسيد 5% و در آخر با 5 ميلي ليتر آب شست و شو دهيد. لايه بنزني را جدا نموده و براي گرفتن رطوبت از آن (خشك كردن)، مقدار كمی سدیم سولفات بدون آب (ماده خشك كننده) در آن بريزيد. سپس لايه بنزن را از ماده خشك كننده جدا كنيد بدین ترتيب كه لايه بنزن را در يك بشر كوچك خشك بريزيد و در زیر هود روي حمام بخار بنزن آنرا تبخير نماييد. براي تخليص محصول آنرا با آب يا با مخلوط آب - اتانول متبلور نماييد.

4- تهیه P- تولويد

از روش تهیه آنيليد استفاده نماييد فقط به جاي انيلين P- تولويدين بكار ببريد.



(6-4) آزمایشهای طبقه بندی و شناسایی
 فنولها ترکیبات اسیدی هستند که قدرت اسیدی آنها از کربوکسیلیک اسیدها کمتر است این امر در مورد فنولهایی که دارای استخلافهای نیترو هستند صدق نمی کند. در جدول (4-4) آزمایشهایی که در شناسایی فنولها مورد استفاده قرار می گیرد گردآوری شده است.

جدول (4-4) آزمایشهای طبقه بندی و شناسایی فنولها

آزمایشهای طبقه بندی	خصوصیات حل شدن										
آنیون فنولات رنگی است فریک کلرید برم/آب	<table border="0"> <tr> <td>اثر</td> <td>H_2SO_4</td> <td>$NaOH$</td> <td>$NaHCO_3$</td> <td>HCl</td> </tr> <tr> <td>(+)</td> <td>(+)</td> <td>(+)</td> <td>(-)</td> <td>(-)</td> </tr> </table> <p>آب: بیشتر آنها نامحلول هستند، اما خود فنول و نیتروفنول در آب محلول هستند.</p>	اثر	H_2SO_4	$NaOH$	$NaHCO_3$	HCl	(+)	(+)	(+)	(-)	(-)
اثر	H_2SO_4	$NaOH$	$NaHCO_3$	HCl							
(+)	(+)	(+)	(-)	(-)							

محلول سدیم هیدروکسید

انحلال پذیری فنولها در محلول سدیم هیدروکسید، در مورد فنولهایی که امکان مزدوج شدگی در باز مزدوج (آنیون فنولات) آنها زیاد است، با رنگی شدن محلول همراه است. برای مشاهده رنگ، باید مقدار کمی از فنول را در محلول سدیم هیدروکسید 10% حل نمود. انحلال بعضی فنولها با رنگی شدن همراه نیست. و تعدادی از آنها نیز در محلول سدیم هیدروکسید نامحلول هستند و بصورت رسوب می باشند.

2- فریک کلرید

فنولهای محلول در آب

چند قطره محلول آبی فریک کلرید 2/5% به یک میلی لیتر محلول آبی و رقیق فنول (حدود 3-1% وزنی) اضافه نمایید. در مورد بیشتر فنولها رنگ قرمز تند، آبی، ارغوانی یا سبز ظاهر می شد. بعضی رنگها بصورت گذرا هستند و برای مشاهده رنگ باید محلول خوب همزده شود و مخلوط گرد رنگی شدن معمولاً فوری است. اما باید توجه داشت که رنگ محلول برای زمان زیادی پایدار نیست.

فنولهاي نامحلول در آب

بسياري از فنولها با روشي كه پيش از اين ذكر شد و به آزمايش فريك كلريد پاسخ مثبت نمي دهند و بايد آزمايش را بدین ترتيب انجام داد كه 20 ميلي گرم از فنول جامد يا يك قطره فنول مایع را در يك ميلي ليتر كلروفرم حل يا به حالت تعلیق درآورد و سپس يك قطره پيریدين و سه تا پنج قطره از محلول 1 % فريك كلريد (حجم/ وزن) در كلروفرم به آن اضافه نماييد.

3- برم / آب

محلول آبي 1 % از مجهول تهیه نماييد سپس به آن قطره قطره محلول آب برم اشباع شده اضافه نماييد و هر بار تکان دهید تا رنگ زایل شود. تشکیل رسوب به دليل توليد محصوص استخلاف شده است كه همزمان با از بين رفتن رنگ برم است به عنوان نتیجه مثبت براي اين آزمايش تلقي مي شود.

(7-4) تهیه مشتق ها

مشتقات فنولها اورتانها هستند که از واکنش فنول با ایزوسیانات تولید می شود. مشتق های دیگر برای فنولها 3 و 5- دی نیترو بنزوات و فنول برم دار شده است. در جدول (4-4) ثابتهای فیزیکی فنولها و مشتقات آنها گردآوری شده است.

1- α - نفتیل اورتان

0/5 گرم از فنول (کاملاً خشک) را در یک لوله آزمایش خشک بریزید و 0/5 میلی لیتر α - نفتیل ایزوسیانات به آن اضافه نمایید.

چند قطره پیریدین به عنوان کاتالیزور به مخلوط بیافزایید. اگر واکنش خود به خود صورت نگیرد، مخلوط را برای 5-10 دقیقه روی حمام بخار گرم نمایید. سپس لوله آزمایش را در بشر محتوی یخ قرار دهید و برای شروع تبلور با بهمزن شیشه یی خراش دهید. مایع روی رسوب تشکیل شده را جدا نمایید و در صورتیکه لازم است بلورها را روی بوختر صاف نمایید. برای تخلیص محلول را در 5-16 میلی لیتر لیگروئین داغ (اتر نفت) یا هگزان حل کنید و برای جدا کردن مواد ناخواسته و دی فنیل اوره که ممکن است موجود باشد محلول را صاف نمایید (قبلاً قیف را گرم کنید). محلول صاف شده را سرد کنید تا اورتان متبلور شود. سپس بلورها را روی قیف بوختر صاف نمایید.

2- (3 و 5- دي نيترو بنزوات)

فنولهاي مایع

0/5 گرم 3 و 5- دي نيترو بنزوييل كلريد را در 0/5 ميلي ليتر فنول حل نماييد و مخلوط را براي 5 دقيقه حرارت دهيد. بگذاريد محلول سرد شود و سپس 3 ميلي ليتر محلول سدیم کربنات 5 % و 2 ميلي ليتر آب به آن اضافه نماييد. مخلوط را بشدت بهم بزنيد و چنانچه جامدي در مخلوط موجود است خرد نماييد. محصول را روي بوختر صاف نماييد و با آب سرد بشوييد. براي تخليص آنرا بوسيله مخلوط حلال اتانول - آب متبلور نماييد.

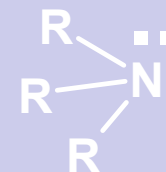
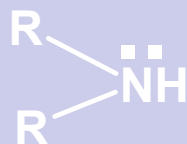
فنولهاي جامد

0/5 گرم فنول را در 3 ميلي ليتر پيريدين (خشک) حل نماييد و 0/5 گرم 3 و 5- دي نيترو بنزوييل كلريد به آن اضافه كنيد. مخلوط را براي 15 دقيقه رفلاكس نماييد. بگذاريد سرد شود و سپس آنرا به مخلوطي از 5 ميلي ليتر سدیم کربنات 5 % و 5 ميلي ليتر آب اضافه كنيد. سپس اين مخلوط را در حمام يخ بگذاريد و بشدت بهم بزنيد تا تمام محصول واكنش بصورت بلورهايي تشكيل شود. رسوبها را با بوختر صاف كنيد و با آب سرد بشوييد و براي تخليص آنرا با مخلوط حلال اتانول - آب متبلور نماييد.

3- بروموفنول

ابتدا چنانچه محلول برم آماده موجود نیست، باید آنرا از انحلال 0/75 گرم پتاسیم برومید در 5 میلی لیتر آب و سپس 0/5 گرم برم تهیه نمایید. 0/1 گرم فنول را در یک میلی لیتر متانول یا دی اکسان حل کنید و سپس یک میلی لیتر آب اضافه نمایید. حال یک میلی لیتر مخلوط برم دار کننده را به مایع فنول بیافزایید و مخلوط را بشدت بچرخانید سپس افزایش محلول برم دار کننده را قطره قطره و در حالیکه مخلوط را می چرخانید ادامه دهید، محلول برم دار کننده را تا وقتی که رنگ محلول برم باقی بماند باید اضافه کرده ثابت ماندن رنگ برم در محلول، نشانه پایان واکنش برم دار کردن است. سپس باید 3-5 میلی لیتر آب اضافه کرد و مخلوط را بشدت تکان داد رسوبها را روی قیف بوختر صاف نمایید و با آب بخوبی بشویید. برای تخلیص مشتق تهیه شده آنرا بوسیله مخلوط حلال متانول - آب متبلور نمایید.

V - آمینها



(8-4) آزمایشهای شناسایی

انحلال پذیری و ویژگی بازی آمینها بهترین راه شناسایی آنها ست. در جدول (5-4) خصوصیات و واکنشهایی که برای شناسایی آمینها مورد استفاده قرار می گیرد.

جدول (5-4) آزمایشهای طبقه بندی و شناسایی آمینها

آزمایشهای طبقه بندی	خصوصیات انحلال پذیری
PH محلول آبی	اثر H_2SO_4 NaOH $NaHCO_3$ HCl
آزمایش هینزبرگ	(+) (+) (+) (-) (-)
آزمایش نیترو اسید	(+) C6 > آب:
استیل کلرید	(-) C6 <

1- آزمایش هینزبرگ

0/1 میلی لیتر از آمین مایع یا 0/1 گرم از آمین جامد و 0/2 گرم پارا - تولوئن سولفونیل کلرید و 5 میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید 10 % را در یک لوله آزمایش کوچک بریزید. درب لوله را کاملاً ببندید و برای 3-5 دقیقه آنرا تکان دهید. سپس درب لوله را بردارید و در حالیکه آنرا تکان می دهید برای یک دقیقه بوسیله حمام بخار حرارت دهید. بعد لوله را بگذارید سرد شود و یک قطره از آنرا روی کاغذ PH قرار دهید چنانچه PH آن بازی نیست، مقدار بیشتری سدیم هیدروکسید اضافه نمایید تا به PH بازی برسد. چنانچه رسوب تشکیل شود، مخلوط بازی را با افزایش 5 میلی لیتر آب رقیق نمایید و خوب تکان دهید. اگر رسوب نامحلول باشد، ممکن است سولفون آمید دو استخلافی تشکیل شده باشد که در اینصورت آمین نوع دوم است. (توجه: رسوب نامحلول ممکن است پارا - تولوئن سولفونیل کلرید شد که در واکنش شرکت نکرده است). اگر بعد از رقیق کردن مخلوط رسوبی باقی نماند، یا اگر از ابتدا تشکیل نشده بود، به دقت به محلول هیدروکلریک اسید 5 % اضافه نمایید و با کاغذ لیتموس PH آن را برای اسیدی بودن بررسی کنید. اگر در این مرحله رسوب ایجاد شد، دلیل بر تشکیل سولفون آمید یک استخلافی است یعنی مجهول، آمین نوع اول است. اگر هیچگونه واکنشی انجام نشد، مجهول ممکن است آمین نوع سوم باشد. چنانچه نتایج حاصل از روش بالا واضح نبود می توانید به جای پارا - تولوئن سولفونیل از 0/2 میلی لیتر بنزن سولفونیل کلرید استفاده کنید. در صورت استفاده از این واکنشگر محصول جامد تشکیل نمی شود و محصول بصورت روغنی است.

2- نیترو اسید

0/1 گرم آمین را در 2 میلی لیتر اب حل کنید و به این محلول 8 قطره سولفوریک اسید غلیظ اضافه کنید، این مخلوط را در یک لوله آزمایش بزرگ نهیه نمایید و سپس در حمام یخ بگذارید دمای آن باید بین صفر تا 5 درجه باشد. در یک لوله آزمایش دیگر 2 میلی لیتر محلول آبی سدیم نیتريت 5 % بریزید و بگذارید سرد شود و در لوله آزمایش سوم 2 میلی لیتر محلول آبی سدیم هیدروکسید 10 % که 0/1 گرم بتا- نفتول در آن حل شده است بریزید و این لوله را هم در حمام یخ قرار دهید. محلول سدیم نیتريت سرد را قطره قطره به محلول آمین سرد شده اضافه نمایید و هر بار خوب بهم بزنید. با دقت به خروج گاز نیتروژن نگاه کنید. باید توجه داشته باشید گاز نیتروژن بی رنگ است اما گاز نیتروژن اکسید قهوه یی است. متصاعد شدن گاز نیتروژن در دمای 5 درجه و یا کمتر از آن نمایاننده آمین آلیفاتیک نوع اول (RNH_2) است. تشکیل روغن زرد رنگ یا رسوب نشان دهنده آمین نوع دوم است. آمینهای نوع سوم آلیفاتیک در شرایط معمولی با اسید نیترو واکنش نمی دهند و نیتروژن آمینهای نوع سوم آروماتیک با اسید نیترو واکنشی نمی دهد، اما بین Na - و حلقه آروماتیک، واکنش استخلافی الکترون دوستی انجام می شود.

اگر در 5 درجه خروج گاز مشاهده نشد و یا خروج گاز بسیار کم بود. نیمی از محلول را در یک لوله آزمایش بریزید و با آرامی آنرا حرارت دهید تا به دمای اطاق برسد. در این دما خروج حبابهای گاز نیتروژن قابل رؤیت است. که نشان دهنده آمین آروماتیک نوع اول (ArNH_2) است. به نصف دیگر محلول که باقیمانده است قطره قطره محلول β - نفتولدر سود اضافه نمایید. چنانچه رسوب قرمز رنگ تشکیل شود، قطعاً مجهول آمین آروماتیک نوع اول (ArNH_2) است.

3- PH محلول آبی

چنانچه ترکیب در آب محلول است، با حل کردن مقداری از آن در آب محلول آبی آنرا تهیه نمایید و PH آنرا با کاغذ PH بررسی نمایید. چنانچه ترکیب آمین باشد، بازی است و PH محلول آن بالا است. اگر ترکیب در آب نامحلول بود باید آنرا در محلول اتانول - آب و یا دی اکسان - آب حل کنید.

4- استیل کلرید

آمینها با واکنشگر استیل کلرید واکنش می دهند (با آزاد شدن گرما). 0/5 میلی لیتر از آمین را در یک لوله آزمایش کوچک بریزید و سپس با احتیاط 10 تا 15 قطره استیل کلرید را قطره قطره به آمین اضافه کنید، ایجاد حرارت و گاز هیدروژن کلرید نشان دهنده مثبت بودن نتیجه آزمایش است. چنانچه مخلوط آزمایش را با آب رقیق کنید، برای آمینه نوع اول و نوع دوم رسوب استامید تشکیل می شود. برای آمینهای نوع سوم چنین نتیجه بی مشاهده نمی شود.

(9-4) تهیه مشتق

سودمندترین مشتقات برای آمینهای نوع اول و دوم، استامید، بنزآمید و پارا - تولون سولفون آمید هستند. متداولترین مشتقی که برای آمینهای نوع اول و دوم و سوم می توان تهیه کرد نمک پیکریک اسید یعنی پیکرات آمین است. یکی از مفیدترین مشتقها برای آمین نوع سوم نمکهای نوع چهارم است که از ترکیب آمین با متیل یدید قابل تهیه است. در جدولهای (4-5)، (4-6) و (4-7) بتزیت ثابتهای فیزیکی برخی آمینها ی نوع اول، نوع دوم و نوع سوم و مشتقات آنها گردآوری شده است.

1- استامید

در یک ارلن مایر کوچک حدود یک میلی مول آمین و 0/5 میلی لیتر استیک ایندرید بریزید. مخلوط را برای 5 دقیقه حرارت دهید سپس 5 میلی لیتر آب به آن بیافزایید و محلول را بشدت بهم بزنید تا محصول بصورت رسوب ظاهر شود و استیک ایندرید اضافی هیدرولیز شود. چنانچه محصول بصورت بلور رسوب نشد با یک بهمزن شیشه یی دیواره ظرف را خراش دهید. با صاف کردن مخلوط روی قیف بوختر، بلورها را جدا نمایید و چند بار با محلول هیدروکلریک اسید 5 % سرد بشوید، سپس برای تخلیص آنرا با مخلوط حلال، متانول - آب متبلور نمایید.

برای آمینهای آروماتیک یا آنهایی که خصلت بازی زیاد ندارند، به عنوان حلال آنها و همچنین کاتالیزور واکنش باید از پیریدین استفاده شود. چنانچه از پیریدین استفاده شود، مخلوط باید مدت بیشتری (بیش از یک ساعت) حرارت داده شود و واکنش را در بالنی که مجهز به مبرد است رفلاکس نمود. بعد از رفلاکس، باید مخلوط واکنش را با 5 تا 10 میلی لیتر سولفوریک اسید 5 % استخراج نمود تا پیریدین آن جدا شود.

2- بنزآمید

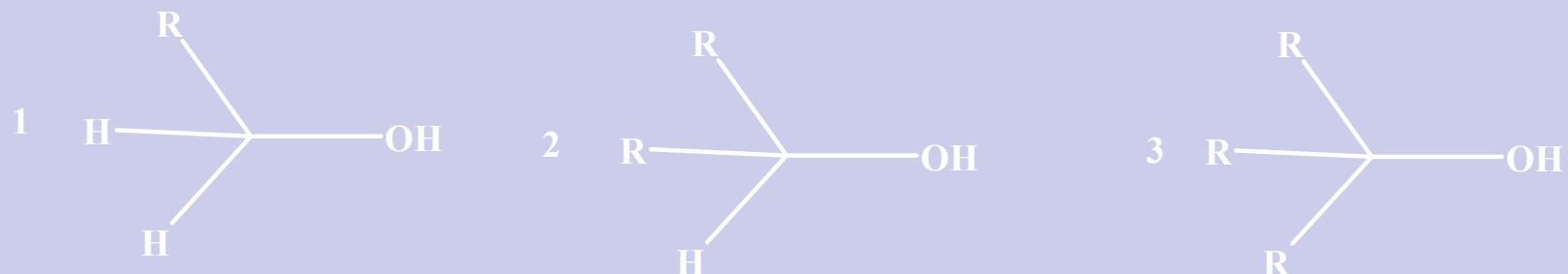
الف- در یک لوله آزمایش حدود یک میلی مول آمین و یک میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید 10 % بریزید و سپس 0/5 گرم بنزوئیل کلرید (یا پارا - نیتروبنزوئیل کلرید) به مخلوط بیافزایید. درب لوله را ببندید و مخلوط را برای 10 دقیقه بشدت تکان دهید. بعد از تکان دادن با افزایش هیدروکلریک اسید رقیق به مخلوط، PH آنرا به حد 7-8 برسانید. رسوب را روی قیف بوختر صاف کنید و آنرا با آب سرد کاملاً بشویید و برای تخلص از حلال مخلوط، اتانول - آب آنرا متبلور نمایید.

3- پیکرات

0/2 گرم مجهول را در 5 میلی لیتر اتانول حل کنید و سپس 5 میلی لیتر محلول اشباع شده پیکریک اسید در اتانول به آن اضافه نمایید. محلول را حرارت دهید تا به جوش آید و سپس بگذارید در دمای اطاق سرد شود. رسوبات را روی قیف بوختر صاف کنید و با کمی اتانول سرد آنرا بشویید.

4- متیوید

در یک لوله آزمایش بزرگ به حجم مساوی از آمین و متیل یدید (0/5 میلی لیتر از هر کدام) را مخلوط نمایید. مخلوط را برای چند دقیقه بگذارید بماند. سپس آنرا برای 5 دقیقه روی حمام بخار رفلکس نمایید. سپس نمونه را بگذارید سرد شود و متیوید در اثر سرد شدن متبلور می شود. اگر بلورها ظاهر نشد با بهمزن شیشه یی دیواره ظرف را خراش دهید. مخلوط با قیف بوختر صاف کنید و بلورها را جدا کنید و برای تخلیص آنها را با حلال اتانول یا اتیل استات متبلور نمایید.



(10-4) آزمايشهاي شناسايي و طبقه بندي

الكلهاي تركيباتي خنثي هستند. الكلهاي نوع اول و دوم و سوم را با انجام دو آزمايش لوکاس و کروميك اسيد مي توان اكسيده نمي شوند. الكلهاي نوع اول و دوم و سوم را با انجام دو آزمايش لوکاس و کروميك اسيد مي توان از يکديگر تشخيص داد. در جدول (6-4) ويژگيها و آزمايشهايي که براي شناسايي الكلها گردآوري شده است نشان مي دهد.

جدول (6-4) آزمايشهاي طبقه بندي و شناسايي الكلها

آزمايشهاي طبقه بندي	خصوصيات انحلال پذيري
استيل کلريد	اثر H_2SO_4 NaOH NaHCO_3 HCl
آزمايش لوکاس	(+) (+) (-) (-) (-)
آزمايش کروميك اسيد	(+) C6 > آب: (-) C6 <

1- استیل کلرید

حدود 0/5 میلی لیتر الکل را در یک لوله آزمایش کوچک بریزید و سپس با احتیاط 10-15 قطره استیل کلرید را قطره قطره به آن اضافه نمایید. ایجاد گرما و گاز هیدروژن کلرید به عنوان نتیجه مثبت برای این آزمایش تلقی می شود. گاهی اوقات افزایش آب سبب تشکیل رسوب استات می شود.

2- آزمایش لوکاس

2 میلی لیتر از واکنشگر لوکاس را در یک لوله آزمایش کوچک بریزید و سپس 3-4 قطره الکل به آن اضافه نمایید. در لوله را ببندید و بشدت تکان دهید. در مورد الکل های نوع سوم (3°) و بنزیلیک و آلیلیک فوراً محلول کدر می شود ذرات روغنی بتدریج از محلول آبی جدا شده و بصورت لایه روغنی که نامحلول جدا می شود. این لایه روغنی و نامحلول کیل هالید تولید شده است. الکل های نوع دوم پس از 2-5 دقیقه واکنش می دهند و محلول بصورت کدر در می آید. الکل های نوع اول در واکنشگر حل می شوند و محلول زلال است. برای انجام واکنش بعضی از الکل های نوع دوم باید مخلوط کمی حرارت داد. این آزمایش در مورد الکل های در واکنشگر لوکاس انحلال پذیری دارند انجام پذیر است و غالباً گفته می شود برای الکل هایی که بیش از شش کربن دارند این آزمایش پاسخ مثبت نمی دهند.

تهیه واکنشگر

10 میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ را در بشر بریزید و آن را در حمام یخ قرار دهید تا سرد شود. وقتی کاملاً سرد شد همانطور که در حمام یخ قرار دارد، در حالیکه بهم می زنید 16 گرم روی کلرید خشک را به اسید اضافه نمایید.

3- کرومیک اسید

یک قطره از الکل مایع یا حدود 10 میلی از الکل جامد را در یک میلی لیتر استون خالص (مخصوص واکنش) حل کنید. سپس یک قطره واکنشگر کرومیک اسید اضافه نمایید نتیجه واکنش در طول 2 ثانیه قابل رؤیت است. چنانچه الکل نوع اول یا نوع دوم باشد رنگ آبی مایل به سبز ظاهر می شود. در مورد الکلهای نوع سوم در طول دو ثانیه هیچ رنگی ظاهر نمی شود و محلول به رنگ نارنجی باقی می ماند. قبل از انجام آزمایش، برای اینکه از خلوص استون اطمینان حاصل نمایید، به یک میلی لیتر استون یک قطره کرومیک اسید بیافزایید، در صورت خالص بودن رنگ نارنجی واکنشگر باید حداقل 3 ثانیه پایدار باشد. اگر چنین نبود، برای انجام آزمایش از شیشه جدید استون (که برای اولین بار می شود) استفاده نمایید.

تهیه واکنشگر

یک گرم کرومیک اکسید را در یک میلی لیتر سولفوریک اسید غلیظ حل نمایید، سپس با دقت مخلوط را به 3 میلی لیتر آب اضافه نمایید.

(4-11) تهیه مشتق

رایجترین مشتق برای الکل‌های 3 و 5- دی نیترو بنزوات استرها و فنیل اورتانهاست و گاهی تهیه مشتق α - فنیل اورتانها نیز برای آنها مورد استفاده قرار می‌گیرد. در جدول (4-8) ثابت‌های فیزیکی برخی از الکلها و مشتقات آنها گردآوری شده است

1- (3 و 5- دی نیترو بنزوات)

الکل‌های مایع

0/5 گرم 3 و 5- دی نیترو بنزونیل کلرید را در 0/5 میلی لیتر الکل حل کنید و مخلوط را برای 5 دقیقه حرارت دهید. بگذارید مخلوط سرد شود. سپس 3 میلی لیتر محلول سدیم کربنات 5 % و 2 میلی لیتر آب به آن بیافزایید. مخلوط را به شدت بهم بزنید و هر جامدی را خرد نمایید. مخلوط را روی قیف بوختر صاف کنید و با آب سرد آنرا بشویید. برای تخلیص آنرا با مخلوط حلال، اتانول - آب متبلور نمایید.

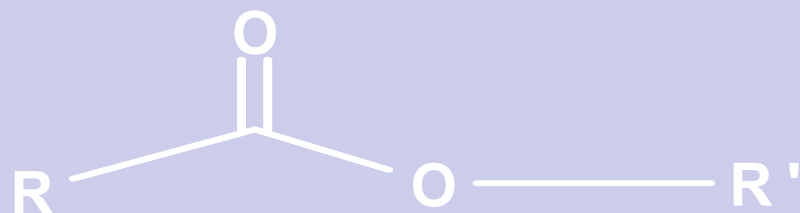


الکلهای جامد

0/5 گرم الکل را در 3 میلی لیتر پیریدین خشک حل نمایید و 0/5 گرم 3 و 5- دی نیترو بنزونیل کلرید به آن اضافه نمایید. مخلوط برای 15 دقیقه در حالیکه رفلاکس می شود حرارت دهید. سپس بگذارید مخلوط سرد شود بعد آنرا در محلولی از 5 میلی لیتر سدیم کربنات 5% و 5 میلی لیتر آب بریزید. محلول در حمام یخ بگذارید و بشدت بهم بزنید تا تمام محصول متبلور شود. مخلوط روی قیف بوختر صاف نمایید و بلورها را با آب سرد بشویید و برای تخلیص آنرا با مخلوط حلال، اتانول - آب متبلور نمایید.

2- فنیل اورتان

0/5 گرم الکل بدون آب (خشک) را در یک لوله آزمایش خشک بریزید و 0/5 میلی لیتر فنیل ایزوسیانات (یا α - نفتیل ایزوسیانات در صورت لزوم) به آن بیافزایید. اگر واکنش خود به خود صورت نپذیرفت مخلوط را به وسیله حمام بخار 5-10 دقیقه حرارت دهید. سپس لوله آزمایش را با قرار دادن در یک بشر محتوی یخ سرد نمایید و با یک بهمزن شیشه یی در دیواره لوله خراش دهید تا تبلور انجام شود. مایع را از روی جامد جدا کنید و یا اگر لازم است مخلوط را بوسیله قیف بوختر صاف نمایید. برای تخلیص بلورهای محصول را در 5-6 میلی لیتر لیگروئین (اتر نفت) داغ یا هگزان حل کنید و آنرا صاف نمایید (قیف را قبلاً گرم کنید) تا احتمالاً اگر دی فنیل اوره تشکیل شده جدا شود. صاف شده را سرد کنید و با خراش دادن دیواره ظرف بلورهای اورتان تشکیل می شود، آنها را بوسیله قیف بوختر صاف و جمع آوری نمایید.



(12-4) آزمایشهای شناسایی و طبقه بندی

استرها را به عنوان ترکیباتی که یک قسمت الکلی و یک قسمت اسیدی دارند می توان در نظر گرفت، واکنشها و آزمایشهای رایج برای شناسایی استرها در جدول (7-4) گردآوری شده است.

جدول (7-4) آزمایشهای طبقه بندی و شناسایی استرها

آزمایشهای طبقه بندی	خصوصیات انحلال پذیری
فریک هیدروکسامات	اثر H_2SO_4 NaOH NaHCO_3 HCl
هیدرولیز بازی	(+) (+) (-) (-) (-)
معادل صابونی شدن	آب: $\text{C}_4 >$ (+) $\text{C}_4 <$ (-)

1- فریک هیدروکسامات

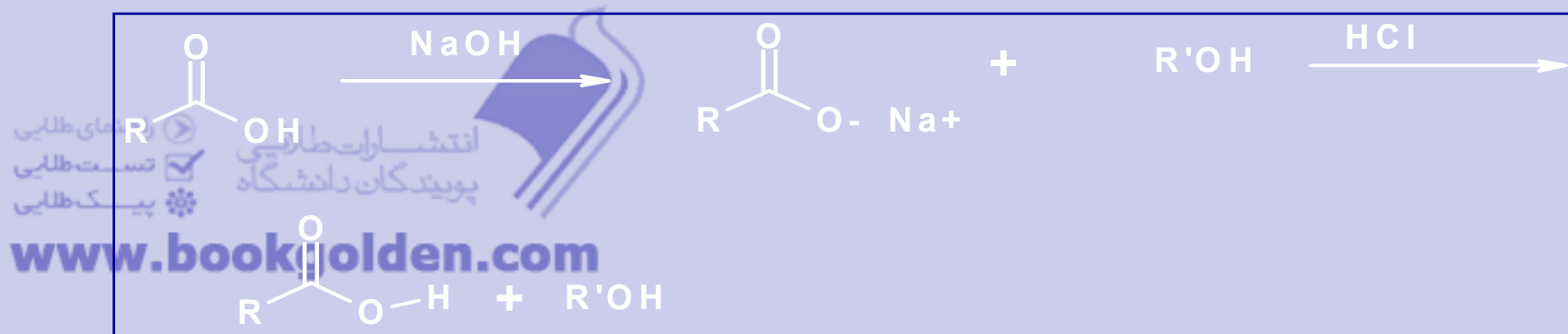
قبل از انجام آزمایش، باید ویژگی انولی شدن ترکیب در محلول اسیدی بررسی شود زیرا، در اینصورت آزمایش فریک کلرید دارای نتیجه مثبت است. برای اینکار یک قطره از مجهول مایع یا اگر جامد است چند دانه از بلورهای آنرا در یک میلی لیتر اتانول 95% حل نمایید و سپس یک میلی لیتر هیدروکلریک اسید نرمال به آن اضافه نمایید. حال یک یا دو قطره از محلول فریک کلرید 5% به آن اضافه کنید. اگر هر رنگی غیر از زرد مشاهده شد از آزمایش فریک هیدروکسامات نمی توانید برای این مجهول استفاده نمایید.

اگر مجهول خصوصیت انولی نشان نداد، در اینصورت بطریق زیر برای آزمایش عمل نمایید:
2 تا 3 قطره از استر مایع یا حدود 40 میلی گرم استر جامد را در مخلوطی از یک میلی لیتر هیدروکسیل آمین هیدروکلرید 0/5 نرمال (در اتانول 95% حل شده است) و 0/2 میلی لیتر هیدروکسید N 6 حل کنید.
مخلوط را برای چند دقیقه بجوشانید. محلول را سرد کنید و سپس 2 میلی لیتر هیدروکلریک اسید یک نرمال به آن اضافه کنید. اگر محلول کدر شد، 2 میلی لیتر اتانول 95% برای زلال شدن به آن بیافزایید. سپس یک قطره محلول فریک کلرید 5% به آن اضافه نمایید و به رنگی که ایجاد شده است توجه نمایید، اگر رنگ از بین رفت افزایش فریک کلرید را ادامه دهید تا رنگ پایدار باقی بماند. رنگ قرمز (فوشین) دلیل بر مثبت بودن آزمایش است.

2- هیدرولیز بازی

یک گرم از استر و 10 میلی لیتر از محلول آبی سدیم هیدروکسید 25% را در یک بالن بریزید. سنگ جوش در آن بیاندازید و با گذاشتن مبرد روی آن، مخلوط را حدود 30 دقیقه رفلکس نمایید. سپس از 30 دقیقه حرارت دادن را قطع کنید و توجه کنید چنانچه یا لایه روغنی (استر، از بین رفته است و بوی آن نیز به مشام نمی رسد معمولاً استرها بود مطبوعی دارند)، حرارت دادن کافی است. استرهایی که نقطه جوش پائین دارند (کمتر از 110°) چنانچه جزء الکلی آنها سبک ملکول باشد معمولاً در طول 30 دقیقه حل می شوند. اگر استر حل نشده بود مخلوط را برای 1-2 ساعت دیگر رفلکس نمایید.

بعد از این مدت باید لایه استری و بوی آن از بین رفته باشد و استر حل شده باشد. استرهایی با نقطه جوش بالاتر از 200 درجه معمولاً در طول این مدت هیدرولیز می شوند. ترکیبات باقی مانده بعد از گرما دادن طولانی، استرهای غیرفعال اند یا اینکه ترکیب اصولاً استر نیست. در مورد استرهای مشتق شده از اسیدهای جامد، اگر بخواهید، قسمت اسیدی را می توان پس از هیدرولیز محلول از طریق خنثی کردن آن با محلول هیدروکلریک اسید بازیابی کرد. این اسید رسوب می کند و یا می توان آنرا با اتر استخراج کرد. تعیین نقطه ذوب اسید اولیه به عنوان رهنمود ارزشمندی در فرآیند شناسایی مورد استفاده قرار می گیرد. با این روش استر به اجزاء تشکیل دهنده اش یعنی جزء اسیدی و جزء الکلی تبدیل می شود. چنانچه جزء الکلی استر سبک باشد همانطور که نمک اسید در محیط آبی محلول است استر نیز محلول است،



چنانچه استر در آب نامحلول بود براي هیدرولیز باید از محلول بازي الكلي استفاده شود. يعني محلول سدیم یا پتاسیم هیدروکسید متانولي یا اتانولي تهیه شود.

3- معادل صابوني شدن (S.E.)

براي تعیین معادل صابوني شدن، باید نرمالیتة محلول الكلي سدیم هیدروکسید مورد استفاده تعیین گردد.

الف- تهیه محلول الكلي سدیم هیدروکسید

8 گرم سدیم هیدروکسید را دقیقاً توزین کنید و در 250 میلی لیتر اتانول مطلق (خالص) حل کنید، بعد از اینکه کاملاً حل شد، 25 میلی لیتر آب اضافه نمایید. این محلول را با محلول هیدروکلریک اسید 0/25 نرمال استاندارد تیتر نمایید و نرمالیتة آنرا بدست آورید.

ب- تعیین معادل صابوني شدن

گرم استر را به دقت وزن کنید و داخل یک ارلن مایر 150 میلی لیتر بریزید. بوسیله R مورب 15 میلی لیتر از محلول سدیم هیدروکسید الكلي به استر اضافه کنید. سپس با قرار دادن یک مبرد، مخلوط را برای 1-1/5 ساعت رفلاکس کنید. پس از پایان مدت رفلاکس، بگذارید مخلوط در دمای آزمایشگاه سرد شود. سپس مبرد و رابط را با آب مقطر طوري بشویید که آب شست و شو داخل ارلن مایر شود. بعد 2-3 قطره از شناساگر فنول فتالین به مخلوط اضافه کنید و بوسیله هیدروکلریک اسید 0/25 نرمال استاندارد زیادی سود را تیتر کنید. از رابطه زیر معادل صابوني شدن را محاسبه نمایید.

معادل صابوني شدن =	گرم استر
	اكي والان باز مصرفي

$$S.E. = \frac{\text{وزن استر (گرم)}}{(V \times N) - (V' \times N')}$$

V حجم باز بر حسب لیتر
 V' حجم اسید بر حسب لیتر
 N نرمالیتة باز استاندارد
 N' نرمالیتة اسید استاندارد

از ضرب کردن S.E. در تعداد عوامل استري وزن ملكولي استر بدست مي آيد.



جدول (9-4) ثابتهای فیزیکی استرها و مشتقهای آنها نشان می دهد.

I - مشتقهای جزء اسیدی

1- تهیه N - بنزیل آمید

مخلوطی از یک گرم استر، 3 میلی لیتر بنزیل آمین و 0/1 گرم آمونیوم کلرید (پودر) را در یک لوله آزمایش پیرکس (فلاکس کوچک) که یک مبرد کوچک برای رفلاکس روی آن گذاشته اید، بریزید و برای یک ساعت رفلاکس نمایید. پس از این مدت، بگذارید مخلوط سرد شود و برای جدا کردن بنزیل آمین اضافی آنرا با آب بشویید و ضمن شستن با آب تبلور نیز شروع می شود. اغلب افزایش مقدار کمی محلول هیدروکلریک اسید رقیق تبلور را سرعت می بخشد. چنانچه اسید به مقدار زیاد اضافه شود، سبب انحلال N بنزیل آمید می شود. گاهی اوقات وجود استر که در واکنش شرکت نکرده مانع تبلور است، در اینصورت باید محلول را با آب در یک ظرف تبخیر ریخته و جوشاند تا استر تبخیر شود. آمید جامد را صاف کنید و با کمی اتر نفت سبک بشویید و با مخلوطی از آب - اتانول و یا استون - آب متبلور نمایید.

استر الکلهای سنگین تر از اتانول را بادی با 5 میلی لیتر متانول خالص و حدود 0/1 گرم سدیم برای 30 دقیقه حرارت داد و رفلاکس کرد تا حل شود. پس از رفلاکس متانول را تبخیر کرد و باقیمانده را مطابق دستورالعمل بالا با N - بنزیل آمین واکنش دهید.

2- تهیه اسید هیدرازید

یک گرم متیل یا اتیل استر و یک میلی لیتر هیدرازین هیدراته 85% را مخلوط نمایید و برای 15 دقیقه آنرا رفلاکس نمایید. سپس مقدار کافی اتانول مطلق از بالای مبرد اضافه کنید تا محلول زلال شود. بعد برای 2 ساعت محلول را حرارت دهید و رفلاکس نمایید. سپس الکل را تبخیر کنید و باقیمانده را سرد کنید. بلورهای هیدرازید را صاف کنید و آنرا از آب یا مخلوط آب - اتانول متبلور نمایید. استرهای سنگین تر باید ابتدا متانولیز شوند و سپس با هیدرازین واکنش دهند.




II - مشتق جزء الکلی

1- (الکیل - 3 و 5- دی نیترو بنزوات)

حدود 2 میلی لیتر استر 1/5 گرم 3 و 5- دی نیترو و بنزویک اسید را مخلوط کنید و به مخلوط 2 قطره سولفوریک اسید غلیظ اضافه نمایید. اگر نقطه جوش استر کمتر از 150° است مخلوط را به آرامی حرارت دهید و رفلاکس نمایید. چنانچه نقطه جوش استر بیشتر از 150° است مخلوط در یک حمام روغن در دمای 150° حرارت دهید و در تمام مدت مخلوط بهم زده شود (از بهمزن مغناطیسی یا مکانیکی و... استفاده نمایید). مدت رفلاکس 30-60 دقیقه است. در مواردی که 3 و 5- دی نیترو بنزویک اسید حل نشده است برای انحلال آن باید زمان رفلاکس 15 دقیقه بیشتر شود. سپس مخلوط را سرد کنید و 25 میلی لیتر اتر خالص اضافه نمایید و بعد محلول را دو بار و هر بار با 15 میلی لیتر محلول سدیم کربنات 5% بشوید با این شست و شو سولفوریک اسید و بنزویک اسید از محیط واکنش جدا می شوند. لایه اتری را با 10 میلی لیتر آب بشوید و سپس حلال را تبخیر کنید. باقیمانده (معمولاً روغنی است) را در 5 میلی لیتر اتانول جوشان حل کنید و سپس صاف کنید. به صاف شده قطره قطره آب اضافه کنید تا کدر شود. مخلوط را سرد کنید و بوسیله خراش دادن به دیواره ظرف بوسیله بهمزن شیشه‌ای تبلور را تسریع کنید.

فصل پنجم

مخلوط ها

راهنمای طلایی 
تست طلایی 
بیک طلایی 

انتشارات طلایی
پویندگان دانشگاه



www.bookgolden.com

جداسازی مخلوط ها و تلخیص و شناسایی اجزاء تشکیل دهنده یک مخلوط بخش مهمی از برنامه آزمایشگاه جداسازی و شناسایی ترکیبات آلی است و باید با استفاده از طرحی منطقی که بر اساس روشهای فیزیکی یا شیمیایی و یا غالباً تلفیقی از هر دو، انجام شود. در این فصل آزمایشهای مقدماتی مخلوط و روشهای نمونه برای جداسازی مخلوط های دو جزئی شرح داده شده است و جداسازی مخلوط هایی که از دو جزء بیشتر تشکیل شده اند بر اساس خصوصیات انحلال پذیری آنها در آب مورد بحث قرار گرفته است. مطالبی که در کتاب جداسازی و شناسایی آموخته اید، باید رهنمود شما در استنتاج و تفسیر آزمایشها باشد.



(5-1) آزمایشهای مقدماتی مخلوط

شناسایی اجزاء تشکیل دهنده یک مخلوط سپس از جداسازی آنها از یکدیگر به ندرت میسر است و فرآیند جداسازی وقتی بیشترین کارایی را دارد که اجزاء جدا شده کاملاً خالص باشند زیرا شناسایی نهایی اجزاء تشکیل دهنده مخلوط بوسیله تطبیقی از ثابتهای فیزیکی ترکیب اولیه و مشتقات آن می باشد، که از جدولها به دست می آید. آزمایشهای مقدماتی مخلوط چنانچه با دقت و توجه انجام پذیرد، انتخاب روش جداسازی را آسان می کند.

1- بررسی حالت فیزیکی: چنانچه مخلوط بصورت دو مایع غیر قابل امتزاج است بوسیله قیف جدا کننده آنها را تفکیک کنید و هر یک را جداگانه مورد بررسی قرار دهید و یا اگر به صورت جسم جامدی به حالت تعلیق یا راسب شده در مایع باشد، آنرا صاف کنید و جامد را با یک حلال بی اثر (اتر یا کلروفرم) بشوئید و سپس هر یک را بطور مجزا آزمایش نمایید.

2- بررسی انحلال پذیری در آب

3- در مورد مخلوط مایع: 2 میلی لیتر از آنرا در یک شیشه ساعت (پیرکس) یا बोته چینی درب دار ریخته حرارت دهید تا خشک شود، آیا باقیمانده دارد؟ در صورت وجود باقیمانده آزمایش شعله (گداختن) را انجام دهید. برای مخلوط جامد مستقیماً آزمایش شعله (گداختن) را انجام دهید.

4- در یک مخلوط مایع وجود آب از راههای زیر تعیین می شود:

الف) تعیین انحلال پذیری محلول با اتر

ب) سولفات مس خشک

ج) آزمایش تقطیر برای آب

آزمایش تقطیر برای آب بسیار با ارزش و مطمئن است و برای انجام آن به طریق زیر عمل می شود:

5 میلی لیتر از نمونه و 5 میلی لیتر تولوئن بدون آب در یک بالن تقطیر کوچک بریزید و دستگاه تقطیر را آماده

نمایید مخلوط را به آرامی حرارت دهید تا تقطیر شروع شود، به 2 میلی لیتر از مقطر 5 تا 10 میلی لیتر

تولوئن بدون آب اضافه کنید. چنانچه بصورت دو لایه باشد یا قطراتی در تولوئن به حالت تعلیق باشد مؤید

وجود آب می باشد و چنانچه فقط کدر باشد دلیل بر وجود آب به مقدار جزئی است.



5- پس از بررسی عدم وجود آب در مخلوط مایع، باید وجود یا عدم حضور حلال فرار در مخلوط مایع بررسی شود. بدین منظور 10 میلی لیتر از مخلوط را در یک بالن تقطیر 25 میلی لیتری بریزید و بالن را در یک بشر محتوی آب سرد قرار دهید و دستگاه تقطیر را آماده کنید، سپس بشر محتوی آب را حرارت دهید. هر مایعی که تقطیر شد باید جمع آوری کرده و به عنوان فرار تلقی گردد و مورد آزمایش قرار دهید و باقیمانده در فلاکس هم جداگانه بررسی شود.

هرگاه باقیمانده پس از تقطیر در آب محلول باشد، بهتر است حلال از آن جدا نشود، زیرا جداسازی بصورت کمی انجام نمی شود. اگر باقیمانده تقطیر جامد و محلول در آب باشد بهتر است تمام حلال جدا شود و باقیمانده و مقطر را جداگانه آزمایش کرد و اگر چنانچه باقیمانده در آب نامحلول باشد، در اینصورت حلال فرار را جدا می کنند و باقیمانده را به عنوان یک جزء نامحلول در آب مورد آزمایش قرار می دهند. باید توجه داشت چنانچه وجود آب در نمونه پس از تقطیر تأیید شود، جداسازی به این روش انجام نمی شود.

6- برای تعیین اسیدی بودن مخلوط، باید PH محلول مایه مخلوط یا مخلوط را با کاغذ لیتموس بسنجیم. اگر مخلوط خاصیت اسیدی داشته باشد، 5 میلی لیتر آنرا با محلول سدیم هیدروکسید 0/1 N تیترو می کنید تا مشخص شود مقدار قابل ملاحظه بی اسید در مخلوط وجود دارد یا اسیدیته، مربوط به مقادیر جزئی اسید است که احتمالاً از هیدرولیز استر حاصل شده است. تیتراسیون باید در محلول کاملاً سرد و با شناساگر فنول فتالین انجام شود و ظهور اولین رنگ صورتی به منزله نقطه پایان تلقی می شود.

7- 2 میلی لیتر از مخلوط را با هیدروکلریک اسید، اسیدی کنید و سپس محلول را سرد کنید و خروج گاز با تشکیل رسوب را مورد توجه قرار دهید. بعد سدیم هیدروکسید رقیق اضافه کنید و نتیجه را بررسی کنید.

8- 2 میلی لیتر از مخلوط را با سدیم هیدروکسید قلیایی کنید و جدا شدن روغن یا رسوب با متصاعد شدن گاز آمونیاک و یا هر تغییر رنگی را مورد توجه قرار دهید. بعد مخلوط را تا جوش حرارت دهید و سپس سرد کنید و رنگ آنرا با مخلوط اولیه مقایسه کنید، وجود استر از بوی آن مشخص می شود، اکنون هیدروکلریک اسید رقیق اضافه نمایید و نتیجه را مورد بررسی قرار دهید.

9- چنانچه مخلوط در آب انحلال پذیر نیست، انجام تجزیه عنصری لازم است. اما اگر آب یا مقادیر زیادی حلال فرار در مخلوط موجود باشد و یا مخلوط در آب محلول باشد تجزیه عنصری حذف می شود، اگر یکی از اجزاء متشکله مخلوط محلول در آب، جامد باشد باید روی جامد تجزیه عنصری انجام شود.



10- در صورت عدم وجود آب در مخلوط، آزمایشهای زیر باید انجام شود:
الف) فلز سدیم
ب) استیل کلرید

11- واکنشگرهای زیر را باید از نظر واکنش پذیری مخلوط به صورت محلول آبی یا بصورت تعلیق یا مخلوط اولیه مورد توجه و بررسی قرار داد.

الف) آب برمب) پتاسیم پرمنگناتج) محلول فریک کلریدد) محلول الکلی نقره نیتراته) فوشین - آلدهیدو) فنیل هیدرازین(یا 2 و 4- دی نیترو فنیل هیدرازین در این مرحله باید نتایج حاصل را مورد بررسی قرار داد و آنها را خلاصه کرد و اطلاعات مقدماتی برای طبقه بندی اجزاء مخلوط و شناسایی اولیه آنرا استنتاج کرد.



(2-5) روشهای نمونه جداسازی مخلوطهای دو جزئی

1- جداسازی مخلوط باز و ترکیب خنثی

برای مثال جداسازی مخلوطی از P - تولوئیدین ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$) و بنزوآنیلید ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_5$) که هر دو جامد است بررسی می‌کنیم: حلالی انتخاب کنید با آب قابل امتزاج نباشد و هر دو ترکیب را در خود حل کنید (نظیر کلروفرم)، و 5 گرم از مخلوط در حداقل حجم حلال حل کنید، سپس آنرا به یک قیف جدا کننده منتقل کنید و 50 میلی لیتر محلول آبی 2 مولار هیدروکلریک اسید اضافه کنید و کاملاً بهم بزنید تا مخلوط شود سپس چند دقیقه صبر کنید تا لایه آبی (بالایی) و لایه آلی (پائینی) جدا شوند. لایه کلروفرم را در قیف جدا کننده دیگری بریزید و دوباره با 50 میلی لیتر هیدروکلریک اسید استخراج نمایید و دوباره لایه آبی و آلی را جدا کنید و دو قسمت آبی را با هم مخلوط کنید و لایه های آلی را هم روی هم بریزید. جزء خنثی در محلول کلروفرم است و جزء بازی در محلول آبی هیدروکلریک اسید بصورت نمک هیدروکلرید است.

در لایه کلروفرمی کمی MgSO_4 بریزید (خشک کردن و گرفتن رطوبت جزئی) و پس از ده دقیقه صاف کنید و سپس حلال (کلروفرم) را با روش تقطیر یا اگر دستگاه تبخیر تحت فشار کم همراه با چرخش (Vacuum rotatory evaporator) در آزمایشگاه موجود است جدا نمایید. باقیمانده تقطیر را بگذارید خشک شود و نقطه ذوب آنرا اندازه بگیرید و برای تخلیص و بدست آوردن یک نقطه ذوب ثابت دوباره تبلور نمایید. این ترکیب به منزله یک ترکیب مجهول مجزا است که برای شناسایی آن باید مطابق آنچه که در فصلهای قبل شرح داده شده است عمل نمایید.

جزء بازي را كه در محلول اسيدي قرار دارد (هيدروكلريد) بوسيله محلول سدیم هيدروكسيد 5 مولار (حداقل حجم) قليايي نماييد. ظرف مخلوط را در حين قليايي كردن در حمام يخ و نمك قرار دهيد، زيرا امكان دارد باز جدا شده به صورت جامد را سبب شود كه به سهولت مي توان آنرا صاف نمود، اگر رسوب ايجاد نشد، بايد مخلوط قليايي آبي را دو بار و هر بار با 50 ميلي ليتر كلروفرم استخراج نماييم و سپس دو لايه كلروفرمي را در يك ظرف ريخته و با استفاده از $MgSO_4$ براي ده دقيقه رطوبت آن گرفته شود. سپس كلروفرم را مانند جزء خنثي بوسيله تقطير يا تبخير جدا مي كنيم جسم را مي گذاريم خشك شود و نقطه ذوب مي گيريم و براي تخليص و نقطه ذوب رقيق تبلور مجدد مي كنيم، اکنون بصورت يك جسم خالص مورد شناسايي قرار مي گيرد.

تغييرات ممكن

استخراج مستقيم مخلوط جامد با هيدروكلريك اسيد (100 ميلي ليتر) يكي از تغييراتي است كه مي شود در اين روش ايجاد كرد و جزء خنثي را با صاف كردن جدا نمود، باز را به طريقي كه در بالا توضيح داده شد از محلول اسيدي مي توان جدا كرد. اين تغيير در صورتي موفقيت آميز است كه جزء بازي در محلول هيدروكلريك اسيد رقيق به آساني حل شود (نظير پارا تولوندين). براي بازهاي خيلي ضعيف ممكن است بيش از دو بار استخراج با محلول هيدروكلريك اسيد رقيق لازم باشد و اگر جزء خنثي آلوده شدگي جزيي را بوسيله باز نشان دهد، استخراج با اسيد بايد بيش از دو بار انجام شود.

2- جداسازی مخلوط اسید و ترکیب خنثی

جداسازی مخلوط بنزونیك اسید (C_6H_5COOH) و بنزوفنون ($C_6H_5COC_6H_5$) از یکدیگر، هر دو ترکیب جامد هستند.

ابتدا یک حلال آلي که با آب قابل امتزاج نباشد ولي مخلوط در آن حل شود انتخاب می کنیم (نظیر کلروفرم) و 5 گرم مخلوط را در کلروفرم (حداقل حجم) حل می کنید و محلول را در قیف جدا کننده بریزید. سپس دو بار و هر بار با 50 میلی لیتر محلول آبي سدیم هیدروکسید M 2 استخراج کنید. لایه پائینی کلروفرم است که جزء خنثی در آن حل شده است. دو لایه آبي حاصل از دو بار استخراج را روی هم بریزید، لایه آبي حاوی نمک سدیم جزء اسیدی است.

جزء خنثی را طبق روش اول که شرح داده شد جدا کنید. برای جداسازی جزء اسیدی محلول آبي را در حمام یخ و نمک قرار دهید به دقت با هیدروکلریك اسید غلیظ اسیدی کنید. چنانچه اسید راسب شود صاف نمایید و پس از گرفتن نقطه ذوب برای تخلیص آنرا متبلور کنید. چنانچه اسید رسوب نکرد محلول را دو بار و هر بار با 50 میلی لیتر کلروفرم استخراج کنید و سپس برای خشک کردن مقدار کمی در آن $MgSO_4$ بریزید و 10 دقیقه صبر کنید، سپس صاف کنید و حلال را از روش تقطیر یا تبخیر با دستگاه بازیابی کنید. نقطه ذوب جسم را پس از تبلور مجدد تعیین نمایید و جزء مجهول مجزا و خالص را شناسایی نمایید.

تغییرات ممکن

اگر بدانیم جزء اسیدی یک کربوکسیلیک اسید است می توانیم آنرا با محلول آبی Na_2CO_3 استخراج نماییم؛ ضمن اسیدی کردن محلول احتیاط کنید، چون معمولاً مقدار زیادی CO_2 آزاد می شود. می توان مستقیماً جزء اسیدی را همان مخلوط اولیه استخراج کرد که در اینصورت لازم است در کلروفرم حل شود. اما با کمک حلال جداسازی تمیزتری امکان پذیر می گردد.

3- جداسازی مخلوط فنول و کربوکسیلیک اسید

جداسازی مخلوطی از فنول ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) و بنزویک اسید ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)، هر دو جامد هستند. این روش بر مبنای (1) واکنش پذیری فنولهای ساده (انحلال پذیری آنها) با محلول آبی رقیق سدیم هیدروکسید است. (2) فنولها با NaHCO_3 واکنش پذیری ندارند، در حالیکه کربوکسیلیک اسیدها با هر دو واکنش پذیر هستند، می باشد و در مورد فنولهایی که قدرت اسیدی شان زیاد است نظیر نیتروفنولها موفقیت آمیز نیست.

5 گرم از مخلوط را در حداقل حجم سدیم هیدروکسید 2 M حل کنید و آنرا در حمام یخ قرار دهید، سپس تا حد اشباع شدن گاز CO_2 (یا CO_2 جامد اضافه کنید) از آن عبور دهید. در صورتیکه فنول راسب شد آنرا صاف کنید، اما معمولاً رسوب نمی کند و باید محلول را دو بار و هر بار با 50 میلی لیتر کلروفرم استخراج نمود.

لایه کلروفرم را که حاوی فنول است کمی MgSO_4 اضافه کنید و مدت 10 دقیقه صبر کنید تا رطوبت آن گرفته شود. حلال را بوسیله تقطیر یا تبخیر جدا نمایید. باقیمانده تقطیر فنول است که یک مجهول مجزا می باشد و آنرا شناسایی نمایید.

با اسیدی کردن لایه آبی، کربوکسیلیک اسید را مطابق روش مشروح در قسمت دوم جداسازی کنید.

تغییرات ممکن

این جداسازی را می توان از انتها شروع کرد، یعنی ابتدا مخلوط اولیه را با محلول رقیق آبی NaHCO_3 استخراج نمود، اما غالب فنولها در تمام محیط های آبی محلول هستند، در این مرحله اضافه کردن کلروفرم (حلال) برای استخراج لازم است و سبب جداسازی فنول بطور مطلوب و تمیز می گردد.

4- جداسازی مخلوط ترکیب قطبی و ترکیب غیرقطبی

جداسازی مخلوط گلوکز ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) از بنزانیلید که هر دو جامد هستند. این روش بر اساس انحلال پذیری ترکیبات قطبی در حلالهای قطبی و برعکس آن یعنی ترکیبات غیرقطبی در حلالهای غیرقطبی استوار است. البته ندرتاً مواردی وجود دارد که اجزاء یک مخلوط را به حد کافی از نظر قطبی بودن با هم تفاوت داشته باشند که بتوان بوسیله استخراج با حلال جداسازی مطلوبی را انجام داد؛ یکی از این موارد گلوکز و بنزانیلید است که گلوکز به آسانی در آب محلول است و بنزانیلید در آب نامحلول است.

5 گرم از مخلوط را در 20 میلی لیتر آب بریزید و بهم بزنید تا جزء انحلال پذیر حل شود، سپس ترکیب نامحلول را صاف کنید و تبلور مجدد نمایید و به عنوان یک ترکیب مجهول شناسایی کنید. ترکیبات دیگر محلول در آب مونوساکاریدها و دی ساکاریدها هستند، اما بازیابی آنها از محلول مشکل است، حتی اگر برای جداسازی آنها از محلول آبی شان از تبخیر همراه با چرخش استفاده شود در پایان تبخیر به صورت شربتی شکل هستند که تبلور مجدد آنها به طور رضایت بخش امکان پذیر نیست.

تغییرات ممکن

جداسازی را می توان از انتها انجام داد یعنی جزء غیرقطبی را با حلال مناسب استخراج کنید (نظیر هگزان، دی اتیل اتر، بنزن کلروفرم و...). راه دیگر این است که هر دو حلال (آب و کلروفرم) را از هر یک 50 میلی لیتر در یک قیف جدا کننده بریزید و مخلوط را به حلالهای موجود در قیف اضافه کنید و تکان دهید و سپس از یکدیگر جدا نمایید و جداسازی را مطابق آنچه در بالا گفته شد ادامه دهید مثالهای دیگر در مورد اجسام دوتایی، جدا کردن انیلین از بنزن که با استفاده از محلول هیدروکلریک اسید، انیلین به ملح هیدروکلریک تبدیل می شود که در آب محلول است، پس با تشکیل نمک می توان آنها را از هم جدا کرد. جدا کردن بنزآلدهید از بنزن نیز بر اساس تشکیل نمک و استفاده از محلول سدیم بیسولفیت انجام می شود از مخلوط کردن 3 میلی لیتر اتانول و 12 میلی لیتر محلول آبی 40% سدیم بیسولفیت تشکیل شده است چنانچه رسوب در واکنشگر موجود باشد باید آنرا صاف نمود و بعد مورد استفاده قرار داد). نمک بیسولفیت در آب محلول است که پس از جداسازی می توان با تجزیه نمک های مربوطه ترکیب اصلی را بدست آورد. برای جدا کردن آمینهای نوع اول و نوع سوم از تفاوت قطبی بودن آنها بهره می بریم بدین ترتیب که آمین نوع اول را به استامید یا بنزآمید مربوطه که خنثی است تبدیل می کنند و آمین نوع سوم را بوسیله محلول هیدروکلریک اسید رقیق استخراج می کنند و جدا می کنند و امید باقی می ماند و سپس امید را هیدرولیز می کنند و آمین اولیه حاصل می شود. آمینهای نوع اول و دوم را بوسیله آزمایش هینزبرگ می توان از یکدیگر جدا نمود.

(3-5) جداسازی مخلوطهای سه جزیی و بیشتر

برای جداسازی مخلوط هایی که اجزاء تشکیل دهنده آنها از دو جزء بیشتر است، معمولاً به دو دسته انحلال پذیر در آب و نامحلول در آب تقسیم بندی می شوند.

1- مخلوط های انحلال ناپذیر در آب

برای جدا کردن اجزاء مخلوطهای نامحلول در آب به روش زیر عمل می شود: 25 تا 50 گرم مخلوط را با 75 میلی لیتر اتر مخلوط نموده و چنانچه در محلول ترکیبات نامحلول باقی مانده باشد، محلول را صاف می کنیم رسوبات باقی مانده روی کاغذ صافی را با اتر بشویید و به محلول اتری صاف شده بیافزایید. باقیمانده (1) را کنار بگذارید. محلول اتری (1) را سه بار و هر بار با 30 میلی لیتر محلول هیدروکلریک اسید 5 % استخراج نمایید. چنانچه آمین بصورت نمک هیدروکلرید جامد در حین استخراج تشکیل شد، محلول هیدروکلریک اسید را باید با آب رقیق نمود تا نمک حاصله در آن حل شود.

محلولهای آبی (هیدروکلریک اسیدی حاصل استخراج لایه اتری) استخراج شده را در یک ظرف بریزید، محلول (2) و سپس با محلول سدیم هیدروکسید قلیایی نمایید و مخلوط حاصل را چندین بار و هر بار با 25 میلی لیتر اتر استخراج نمایید لایه اتر، محلول (3)، را جدا کنید و رطوبت آنرا با استفاده از سدیم سولفات حذف کنید، سپس اتر را تقطیر کنید، باقیمانده ترکیب باقی است.

محلول (3) را پس از استخراج با اتر، با دقت بوسیله استیک اسید خنثی می کنیم. چنانچه رسوبی ملاحظه شد بوسیله صاف کردن آنرا جدا می کنیم، اما بهتر است که محلول را 4-5 بار و هر بار بوسیله 25 میلی لیتر اتر استخراج کنید. تا هر نوع ترکیب بی اثر جدا شود.

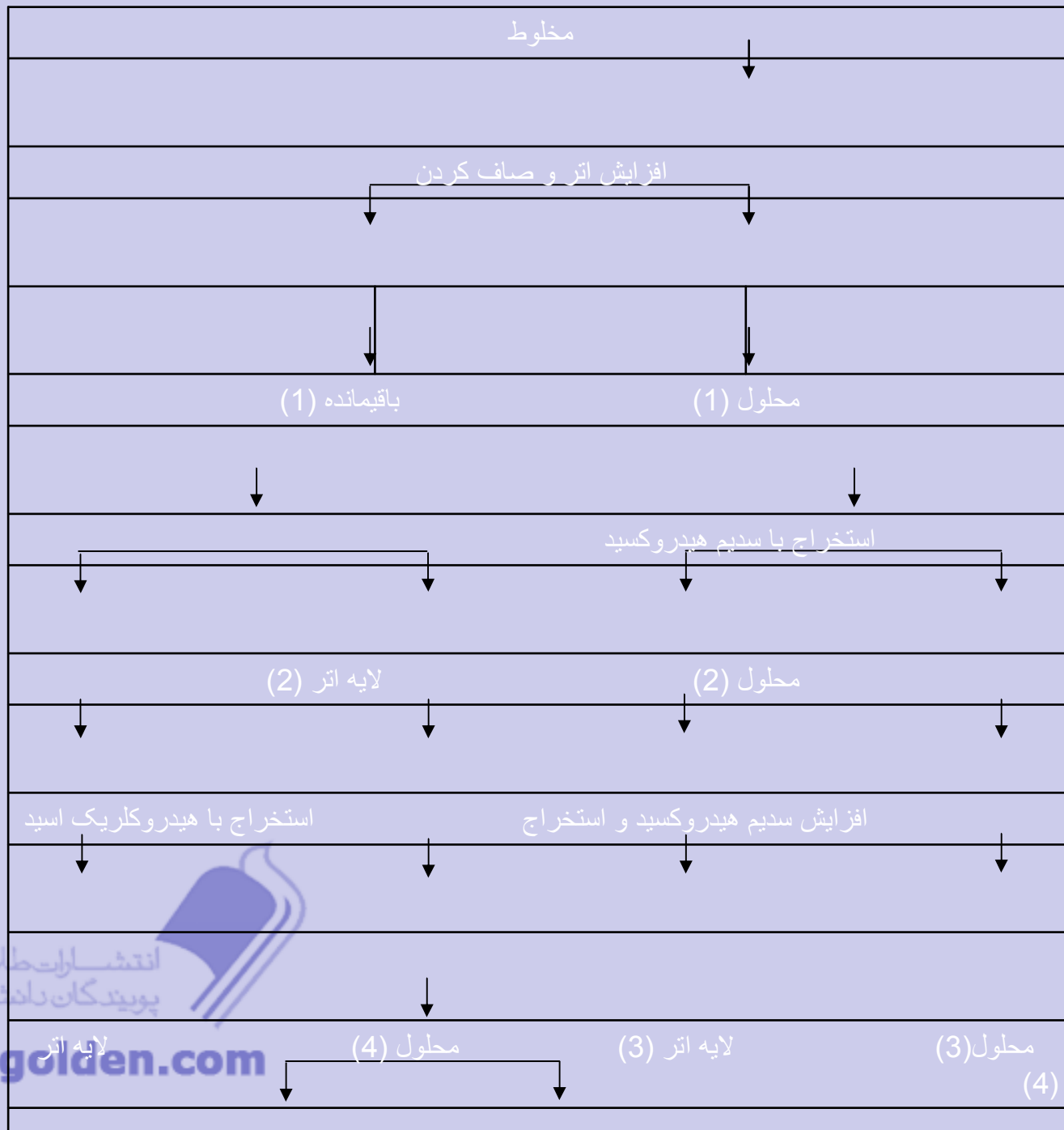
لایه اتر (2) را که از استخراج بوسیله هیدروکلریک اسید حاصل شده بود، سه بار و هر بار با 30 میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید 5% استخراج کنید و در صورتیکه امولسیون صابونی تشکیل شد مقدار بیشتری آب و کمی الکل اضافه کنید تا دو لایه از یکدیگر جدا شوند.

بوسیله سدیم سولفات رطوبت لایه اتر (4) را بگیرید و سپس اتر را تقطیر کنید، باقیمانده تقطیر ترکیبات خنثی است. با استفاده از واکنشگرهای طبقه بندی باید مشخص شود که این باقیمانده بصورت مخلوط است یا یک ترکیب خالص. غالباً این باقیمانده به جداسازی بیشتری نیاز دارد که معمولاً از تقطیر بوسیله بخار آب استفاده می شود. اگر آلدئید موجود باشد بوسیله محلول سدیم بیسولفیت می توان آنرا استخراج کرد و با افزایش اتر جداسازی بعدی آسان می شود. اگر باقیمانده مایع باشد و جداسازی شیمیایی ممکن نباشد، می توان بوسیله تقطیر جزء به جزء جداسازی را انجام داد.



محلول سدیم هیدروکسید (4)، سرد کنید و سپس با کربن دی اکسید آنرا اشباع کنید. هر اسید ضعیفی را بوسیله چند بار استخراج با اتر می توان جدا کرد، لایه اتر (5)، برای جدا کردن هر جزء حل شده در اتر، محلول را در حالیکه بهم می زنید چند دقیقه روی حمام گرم نمایید. سپس اسیدی کنید و سرد کنید، و اسیدهای قویتر را اگر جامد باشد بوسیله صاف کردن و در غیر اینصورت بوسیله استخراج با اتر می توان جدا کرد. با این روش مخلوطی از کلروبنزن، دی متیل انیلین، بتا- نفتول و انیزآلدهید را می توانید جدا کنید. حذف هر یک از این مواد همراه با حذف مرحله مربوط به جدا کردن ترکیب مورد نظر است و جایگزین ترکیب دیگر چنانچه از نظر خصوصیات مشابه باشد، استفاده از این روش را امکان پذیر می سازد نمودار (1-5) خلاصه روش جداسازی ذکر شده را نشان می دهد.





2- مخلوط هاي محلول در آب

اگر تمام اجزاء تشکیل دهنده مخلوط در آب انحلال پذیر باشد، برای جداسازی آن از روش تقطیر با بخار آب استفاده می شود. اما باید توجه داشت که این روش فقط در مورد مخلوطهایی که اجزاء تشکیل دهنده آن مناسب باشد و با یکدیگری واکنش پذیری نداشته باشند می توان مورد استفاده قرار داد.

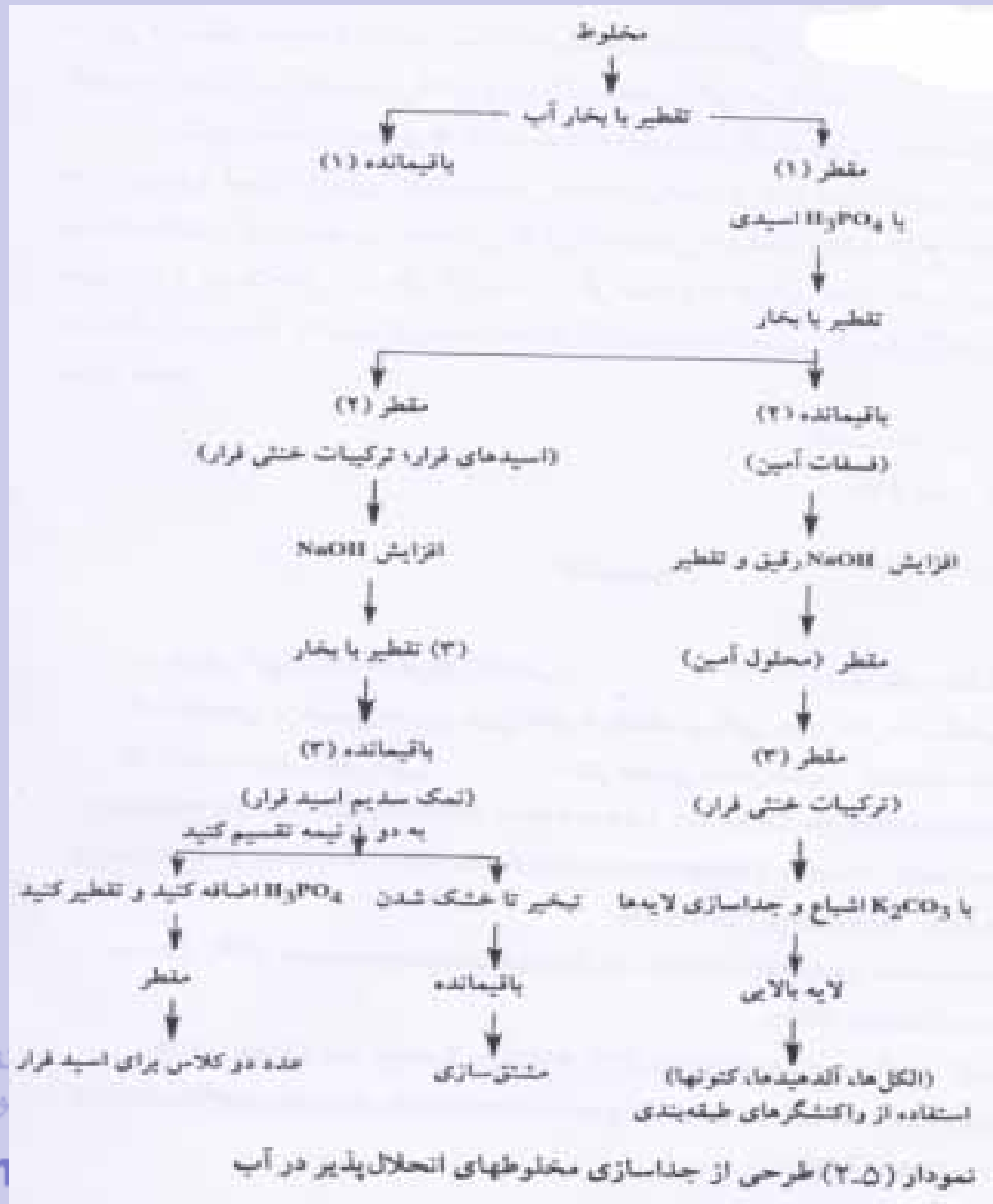
1- حدود 50 میلی لیتر از مخلوط را در یک بالن ته گرد بریزید و دستگاه را برای تقطیر با بخار آب آماده نمایید. با عبور بخار از بالن حدود 50-60 میلی لیتر مقطر (1) را جمع آوری کنید. باقیمانده (1) را در یک ظرف تبخیر قرار دهید و روی حمام بخار حرارت دهید تا آب آن تبخیر شود. گاهی اوقات مقدار جزئی آب در باقیمانده (1) را با کاهش فشار سیستم از آن جدا می کنند (از تبخیر کننده چرخان با فشار کم نیز می توان استفاده کرد). باقیمانده جامد یا مایع باید مورد بررسی و آزمایش قرار گیرد.

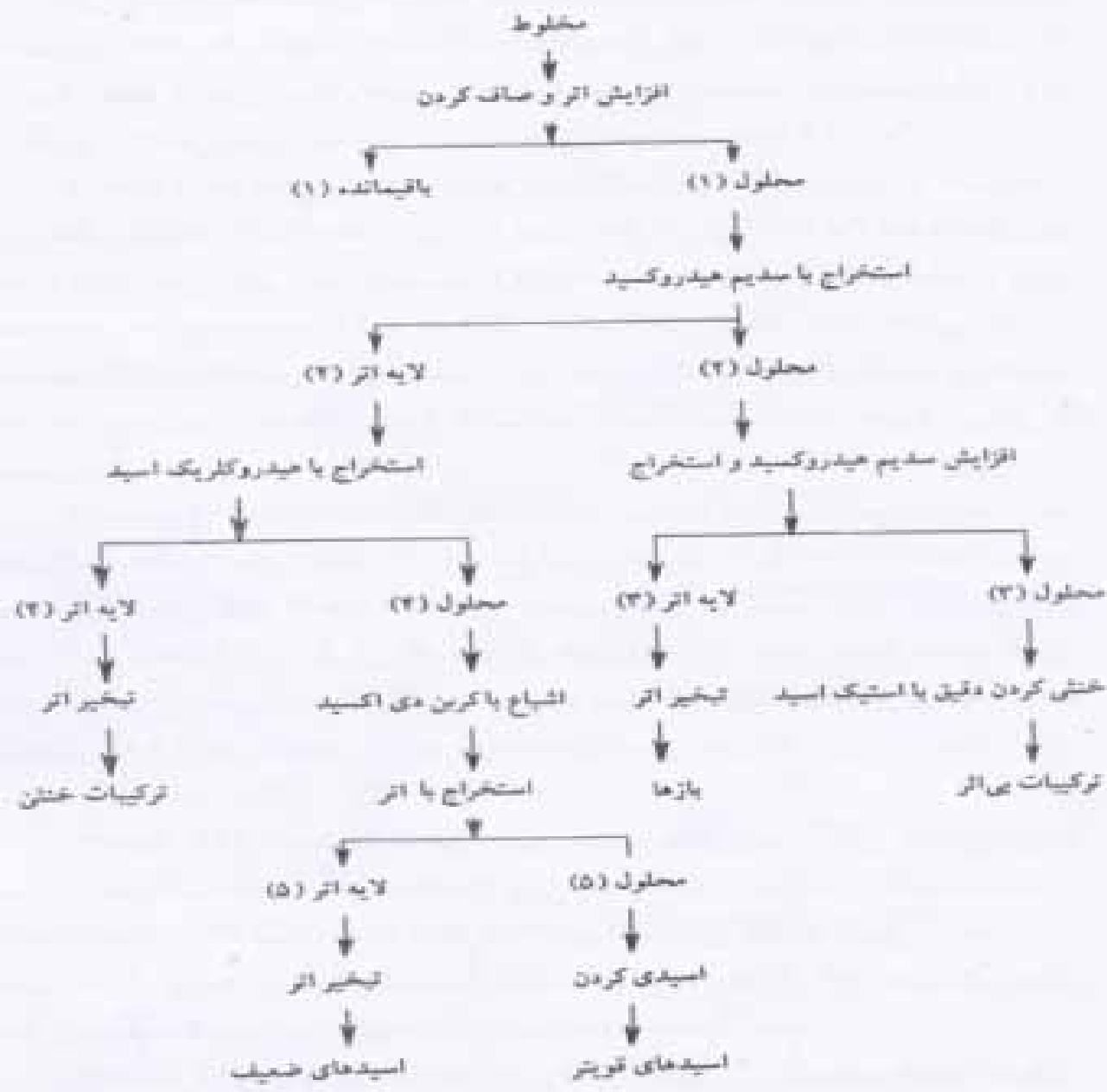
2- مقطر (1) را بوسیله فسفریک اسید، اسیدی کنید و سپس با بخار آب تقطیر کنید 40-50 میلی مقطر (2) را جمع آوری نمایید. باقیمانده (2) فسفات آمین است. آنرا قلیایی کنید تا آمین آزاد شود و سپس آمین را تقطیر کنید. اگر آمین فرار باشد آمین (مقطر) را در ظرفی که محتوی هیدروکلریک اسید است جمع آوری نمایید و در اینصورت هیدروکلریک آمین در ظرف موجود است. برای جدا کردن آمینهایی که فراریت کمتری دارند (از محلول آبی) می توان از پتاسیم کربنات استفاده کرد.

3- مقطر (2) را بوسیله محلول رقیق سدیم هیدروکسید کمی قلیایی کنید و سپس با بخار آب تقطیر نمایید 40-30 میلی مقطر (3) را جمع آوری کنید و محتوی بالن، باقیمانده (3) است که با فسفریک اسید، اسیدی کنید و سپس با بخار آب تقطیر نمایید و بعد از نظر اینکه اسید فرار است مورد آزمایش قرار دهید. نیم دیگر محلول را برای تهیه مشتق مورد استفاده قرار دهید.

4- مقطر (3) از ترکیبات خنثی فرار نظیر الکلها، آلدهیدها و کتونها تشکیل شده است. جدا کردن این ترکیبات از محلول آبی، بوسیله اشباع کردن محلول آبی با پتاسیم کربنات امکان پذیر است و سپس با استفاده از واکنشگرهای آزمایشهای طبقه بندی وجود یکی از آنها (یا هر سه نوع ترکیبات) مورد شناسایی قرار می گیرد. اگر فقط یکی از ترکیبات موجود بود، مایع را تقطیر نمایید، نقطه جوش آنرا تعیین کنید و مشتقات مربوطه را سنتز کنید. نمودار (2-5) خلاصه روش جداسازی ذکر نشده را نشان می دهد.







نمودار (۱-۵) طرح جداسازی مخلوطهای نامحلول در آب




نکات مهم

باید توجه داشت که در اولین تقطیر با بخار آب، نمک آمین اسیدهای ضعیف (نظیر انیلین استات) ممکن است کاملاً هیدرولیز شود بطوری که اسید و باز هر دو مقطر موجود باشند. نمک اسیدهای قوی (مثل آنیلین هیدروکلرید) در اثر تقطیر با بخار آب تغییر نمی کنند و در بالن تقطیر باقی می مانند.

چنانچه استر در مخلوط باشد امکان هیدرولیز آن در روش جداسازی وجود دارد. وجود استر از بوی آن تشخیص داده می شود و یا بوسیله تغییر بوی آن در مرحله هشتم آزمایشهای مقدماتی قابل تشخیص است و یا در طرح جداسازی تغییرات و اصلاحاتی در نظر گرفت و اگر مخلوط دارای جزء اسیدی نباشد، مخلوط را بوسیله پتاسیم کربنات اشباع نکنید و جداسازی را روی لایه بالایی آن انجام دهید.

الحمد لله رب العالمین
و سلام علی آل یاسین



راهنمای طلایی 
تست طلایی 
پیک طلایی 

انتشارات طلایی
پویندگان دانشگاه



www.bookgolden.com