



تبلور مجدد Crystallization

هدف آزمایش: خالص سازی نمونه های ناخالص

مقدمه:

تبلور مجدد یکی از ضروری ترین و مفید ترین روش هایی است که با آن می توان مواد ناخالص را تخلیص نمود. در تبلور یک ماده به صورت بلور از سایر مواد جدا می شود. بدین صورت که در طی این عمل مولکول های متبلور شده یک ماده، تمایل بیشتری برای پیوستن به بلورهای همجنس خود دارند و به همین علت دور یکدیگر تجمع یافته و به شکل کریستال از سایر مواد جدا میشوند.

عمل تبلور را می توان با سرد کردن ماده به زیر نقطه انجماد، حل کردن نمونه در حلال و همچنین به روش گداز انجام داد. به طور کلی در این عمل ساختار بلورین جسم جامد را در اثر گداز یا انحلال به طور کامل از بین برده و بعد می گذارند تا بلور های ماده طوری تشکیل شود که ناخالصی ها در قسمت مذاب باقی بماند. مبنای روش گداز اختلاف نقطه ذوب است. این روش از کاربرد کمتری برخوردار است، چرا که در این روش معمولاً بلورها در مجاورت ماده روغنی نسبتاً چسبنده ای تشکیل می شوند و جدا کردن آنها مشکل است.

تئوری:

در تبلور مجدد به روش انحلال معمولاً حلالی را انتخاب می کنند که در آن ناخالصی ها به ویژه در محلول سرد بیشتر از جسمی که خالص می شود محلول باشند. چنانچه عمل به درستی انجام شود بلورهای حاصل نسبت به مواد اولیه خالص تر خواهند بود.



تبلور مجدد به روش انحلال شامل زیر است :

۱. انتخاب حلال مناسب
۲. انحلال جسم مورد تخلیص در نقطه جوش حلال یا نزدیک به آن
۳. صاف کردن محلول داغ برای جدا کردن ناخالصیهای نامحلول
۴. سرد کردن تدریجی محلول تا کامل شدن تشکیل بلور
۵. جدا کردن بلورها از محلولی که در آن شناور هستند (صاف کردن)
۶. شستشوی بلورها برای خارج کردن محلولی که به آنها آغشته است
۷. خشک کردن بلورها

• انتخاب حلال مناسب : یک حلال مناسب باید شرایطی داشته باشد که بتوان از آن در تبلور مجدد استفاده کرد:

الف. حلال مناسب حلالی است که در سرما حل نکند ولی در گرما قسمت اعظم یا تمام ماده را حل کند.

ب. ناخالصی ها باید بطور کامل غیرقابل حل و یا کاملاً قابل حل در حلال گرم و سرد باشند.

ج . حلال باید نقطه جوش پایین داشته باشد و به آسانی تبخیر شود .

د. حلال و ماده حل شونده نباید وارد واکنش شیمیایی شوند.

ه. سمی و آتشگیر نباشد.

و. ارزان باشد.

دو روش در تبلور مجدد وجود دارد:

۱. روش استفاده از یک حلال

۲. روش استفاده از دو حلال : گاهی برای تبلور یک نمونه خالص ، حلال مناسبی یافت نمی‌شود. در این حالت از مخلوط

حلال ها استفاده می‌شود. انتخاب این دو حلال به این صورت است که یک حلال نمونه را به آسانی در خود حل می-

کند (سرما) و حلال دیگر اصلاً نمونه را حل نمی‌کند یا این که به سختی حل می‌کند. در این روش ابتدا حلالی را که

نمونه در سرما در آن به خوبی حل می‌شود، اختیار نموده و نمونه را کامل در آن حل کرده و سپس کمی حرارت می‌دهیم

آنگاه حلال دیگر را که نمونه در آن حل نمی‌شود ولی با حلال اول امتزاج پذیر است انتخاب و آهسته و قطره قطره به

مخلوط داغ حلال ۱ و نمونه اضافه می‌شود تا این که مخلوط کدر شود. کدر شدن نشانه تشکیل بلورهاست. سپس از



حلال اول داغ به مخلوط اضافه می‌کنیم به اندازه ای که مخلوط دوباره شفاف شود یعنی بلورها مجدداً در حلال اول حل شوند. آنگاه دوباره از حلال دوم به مخلوط اضافه و کارراتکرار و تکرار می‌کنیم تا دیگر کدورت با اضافه شدن حلال اول از بین نرود یعنی محلول حالت اشباع را پیدا نموده و همان گونه که سرد می‌شود بلورها ظاهر می‌شوند به عبارت دیگر حلال دوم قدرت انحلال حلال واسط را کم می‌کند. هنگامی که به حد انحلال برسد نمونه حل شده شروع به آزاد شدن می‌کند و کریستال‌ها ظاهر می‌شوند. مخلوط حلال‌های متداولی که در این روش استفاده می‌شوند در جدول زیر نشان داده شده‌اند.

جفت حلال‌های متداول برای تبلور مجدد	
اتر - استون	متانول - آب
اتر - اتر نفت	اتانول - آب
بنزن - لیگروئین	استون - آب
متیلن کلرید - متانول	استیک اسید - آب
دیوکسان - آب	اتر - متانول

روش کار:

روش تک‌حلالی:

- اولین کار در تبلور، انتخاب حلال مناسب است. ماده ای که استفاده می‌کنیم بنزوتیک اسید است که برای آزمون حل پذیری و تشخیص حلال مناسب، حلال‌هایی را مورد بررسی قرار می‌دهیم. عبارت‌اند از اتانول، متانول، استون، آب.
- در این مرحله باید حل‌پذیری ماده مورد نظر را در حلال سرد و گرم بررسی کرد. بهتر است که این کار با مقدار کم حلال صورت گیرد و در صورت حل نشدن کامل جسم مقدار بیشتری حلال اضافه کرد. در ضمن همراه با حرارت دادن باید محلول را بهم زد. همان‌طور که گفته شد حلالی مناسب است که در دمای محیط ماده را حل نکند و در اثر گرما ماده را حل نماید. در این قسمت حلال مناسب را تعیین می‌کنیم.
- در این مرحله محلول را به حال خود گذاشته تا سرد شود تا مواد خالص به صورت بلور از مواد ناخالص که بصورت محلول‌اند جدا شوند. اگر محلول سریع سرد شود بلورهای کوچک ایجاد می‌شوند که سطح زیادی دارند و جذب سطحی ناخالصی‌ها را تسهیل می‌کنند.
- جدا کردن و شستشوی بلورها: برای خالص‌سازی نهایی و جدا کردن بلورها از محلول آن را در قیف بوختر می‌ریزیم.
- بلورهای حاصل را که روی کاغذ صافی هستند خشک می‌کنیم. سپس آن را وزن می‌کنیم و وزن کاغذ صافی را کم کرده و بهره را به دست می‌آوریم.



روش دو حلالی:

- در این روش به اندازه نوک اسپاتول استانیلید در لوله آزمایش ریخته ، سپس قطره قطره به آن حلال اتانول که دردمای اتاق ماده را حل می کند اضافه می کنیم.
- در حین اضافه کردن حلال اول لوله آزمایش حاوی استانیلید را در حمام آب گرم چندثانیه قرار داده و دوباره قطره قطره اتانول را اضافه می کنیم تا کاملاً ماده حل شود. (علت استفاده از حمام آب گرم این است که ماده در حداقل حلال حل شود).
- سپس قطره قطره به محلول آب اضافه کرده تا بلورها تشکیل شوند.

نتایج کار:

<u>حل پذیری در دمای اتاق</u>	<u>حل پذیری در اثر گرم کردن</u>	<u>حلال</u>
		استون
		اتانول
		متانول
		آب

حلال مناسب:

	وزن بلورهای خالص شده
	بهره

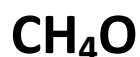


Acetone



Hazards	
MSDS	External MSDS
GHS pictograms	
GHS signal word	DANGER
GHS hazard statements	H225, H319, H336
GHS precautionary statements	P210, P261, P305+351+338
EU Index	606-001-00-8
EU classification	
R-phrases	R11, R36, R66, R67
S-phrases	(S2), S9, S16, S26

Methanol



Hazards ^[4]	
MSDS	External MSDS
EU Index	603-001-00-X
EU classification	
R-phrases	R11, R23/24/25, R39/23/24/25
S-phrases	(S1/2), S7, S16, S36/37, S45



Ethanol

Hazards ^[5]	
MSDS	External MSDS
R-phrases	R11
S-phrases	(S2), S7, S16
Flash point	16 °C (61 °F; 289 K)
Autoignition temperature	365 °C (689 °F; 638 K)
LD ₅₀	7060 mg/kg (oral, rat) ^[4]

Acetanilide

Reduced labelling (≤ 125 ml)

Hazard pictograms



Signal word
Warning





نقطه ذوب (m.p) Melting point

هدف آزمایش: تعیین نقطه ذوب جامدات به روش میکروبی

تئوری ذوب

یکی از شاخص های خلوص و شناسایی ترکیبات آلی جامد، نقطه ذوب آن هاست. از این رو می توان با استفاده از نقطه ذوب یک ماده را شناسایی کرد.

نقطه ذوب دمایی است که در آن ماده جامد به مایع تبدیل می شود، یا به عبارتی دمایی که در آن فشار بخار مایع با جامد برابر می شود. در اثر جذب انرژی، آرایش منظم ذرات در یک ترکیب جامد و بلوری به آرایش نامنظم (حالت مایع) تبدیل می شود که به این عمل **ذوب** می گویند. پدیده ذوب وقتی روی می دهد که انرژی گرمایی بر نیروهای بین مولکولی که ذرات را در حالت جامد نگه می دارند غلبه کند. زمانی که یک جامد در اثر گرما ذوب می شود، با پدیدار شدن مایع، بین مایع و جامد حالت تعادل برقرار می شود و ادامه گرما باعث تبدیل جامد به مایع می شود. دمای ذوب یک جسم خالص در طول عمل ذوب ثابت می ماند؛ به عبارت دیگر، اگر به مخلوط مایع و جامد یک جسم خالص گرما بدهیم تا وقتی که تمام جامد به مایع تبدیل نشود دمای جسم بالا نمی رود.

وجود ناخالصی در یک ماده، نقطه ذوب آن را پایین می آورد و مخلوط دو ماده، دارای نقطه ذوب پایین تر از هر کدام از دو ماده اولیه است.

بازه ذوب دمایی است که ترکیب شروع به مایع شدن می کند تا دمایی که به طور کامل مایع می شود، که این بازه دمایی نقطه ذوب ماده مورد نظر است.

نقطه ذوب و یا بازه ذوب از دو راه شاخص خلوص است: ۱- هر چه ماده خالص تر باشد نقطه ذوب آن بیشتر می شود. ۲- هر چه نمونه خالص تر باشد بازه ذوبش کوچکتر است. اضافه کردن ناخالصی به یک نمونه خالص باعث کم شدن نقطه ذوب نمونه می شود که این نقصان نقطه ذوب به مقدار ناخالصی بستگی خواهد داشت.

دمای ذوب را عمدتاً به دو طریق زیر تعیین می کنند:

۱- **با استفاده از تیل:** که حاوی گلیسرین یا پارافین و... است و نمونه از طریق لوله موئین به همراه دماسنج داخل تیل قرار گرفته و نقطه ذوب نمونه اندازه گیری می شود. در اندازه گیری نقطه ذوب با لوله موئین از گرم کن های گوناگونی استفاده می شود. این گرم کن ها می توانند یک بشر ساده که محتوی مایعی با نقطه جوش بالاست باشد. (در مواردی که نقطه ذوب مواد بالاتر از نقطه جوش آب است به جای حمام آب از حمام روغن استفاده می شود.)



۲- دستگاههای اندازه گیری دقیق میکروسکوپی: در این روش مقدار کمی از نمونه به آرامی در دستگاهی مخصوص مجهز به دماسنج، گرما داده می شود (منبع گرمایی، سیم پیچ یا حمام است) در این دستگاه یک عدسی بزرگ نمایی تعبیه شده است. دو نقطه معمولاً گزارش می شود. اولین نقطه زمانی است که اولین قطره مایع در میان بلورها تشکیل می شود و دومین نقطه زمانی است که تمام بلورها ذوب و مایع شفاف حاصل می شود. در نتیجه نقطه ذوب به صورت گسترده ای از دما گزارش می شود. نقطه ذوب یک بلور خالص یکی از خواص فیزیکی آن ماده است. از آنجا که فشار بخار جامد در مقایسه با فشار بخار مایع بسیار کم و ناچیز است، لذا نقطه ذوب با تغییر فشار تغییر نمی کند و ثابت است. (البته در حد معقول)

وسایل و مواد مورد نیاز

لوله موین ، دماسنج ، بشر ، نخ ، گیره و چراغ بونزن

روش کار

مقدار کمی از ترکیب جامد را در شیشه ساعت به کمک اسپاتول بسایید و به صورت پودر نرمی در آورید .

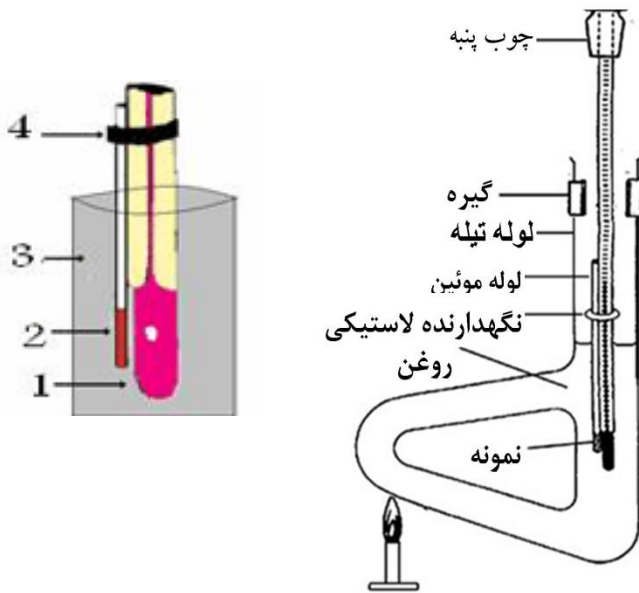


در ابتدا انتهای یک طرف لوله های موین را که از دو طرف باز است روی شعله می بندیم. سپس طرف دیگر لوله موین را در پودر ماده جامد فرو کرده (حدود ۳ میلی متر) و انتهای لوله را چند بار روی میز می زنیم تا تمام پودر در انتهای لوله قرار گیرد. همچنین می توانید یک لوله شیشه ای را که ابتدا و انتهای آن باز است به طور عمودی روی میز قرار دهید و لوله موین را از سمت انتهای بسته در آن رها کنید.

سپس لوله را با نخ به یک دماسنج می بندیم. دماسنج را به پایه آویزان می کنیم و آن را درون حمام روغن قرار می دهیم. (توجه: نمونه را روی شعله مستقیم قرار نمی دهیم زیرا روی شعله هم ماده یکنواخت گرم نشده هم ممکن است ماده سوخته و تجزیه شود.)



حمام روغن را به آهستگی با شعله گرم می‌کنیم، وقتی ماده جامد شروع به ذوب شدن کرد تا زمانی که ماده کاملاً ذوب شود دما را یادداشت می‌کنیم.



حمام روغن می‌تواند پارافین یا وازلین یا گلیسرین باشد.

یک نکته کاربردی:

اگر دمای ذوب یک ترکیب شناخته شده معمولاً دو لوله موئین حاوی ترکیب را آماده می‌کنند. با لوله موئین اول نقطه ذوب را به سرعت اندازه می‌گیرند، سپس دمای حمام را تا حدود 30°C کاهش می‌دهند و با استفاده از لوله موئین دوم نقطه ذوب را به آرامی و با دقت تعیین می‌کنند.

نتیجه گیری:

دمای ذوب هر ماده بلوری خالص، یک خاصیت فیزیکی آن ماده است و می‌توان از آن برای شناسایی یک ترکیب استفاده کرد. به طور کلی افزایش تدریجی و پی در پی ناخالصی به یک ماده خالص سبب می‌شود به نسبت مقدار ناخالصی افزوده شده نقطه ذوب کاهش یابد.

برای این آزمایش نقطه ذوب دو ماده جامد معلوم را به دست آورده و از روی نقطه ذوب استاندارد مواد، نقطه ذوب ماده مجهول را شناسایی کنید. این کار را برای دو ماده معلوم نفتالین و استانیلید و ماده مجهول انجام دهید.



الف) نقطه ذوب مواد معلوم و تعیین خلوص

نام ماده	طول بازه ذوب	آیا خالص است؟
نفتالین		
استانیلید		

ب) شناسایی مجهول از بین مواد معلوم

طول بازه ذوب	آیا خالص است؟	نام ماده مجهول

نام ماده	دمای ذوب ($^{\circ}\text{C}$)
۴-نیتروتولوئن	۵۴/۵
نفتالن	۸۰/۵
استانیلید	۱۱۴
وانیلین	۸۱ تا ۸۳
بنزوئیک اسید	۱۲۲
آسپیرین	۱۳۸ تا ۱۴۰



Acetanilide



Reduced labelling (≤ 125 ml)

Hazard pictograms



Signal word
Warning

Naphthalene

Flammability of the Product: Flammable



GHS pictograms	 [9]
GHS signal word	Danger
GHS hazard statements	H228, H302, H351, H410 ^[9]
GHS precautionary statements	P210, P273, P281, P501 ^[9]
EU classification	



استخراج ساده و مرکب

هدف آزمایش: جداسازی مواد مخلوط

تئوری استخراج

استخراج روشی است برای جداسازی که مستلزم انتقال جسمی از یک فاز به فاز دیگر می‌باشد. در بعضی مواقع لازم است برای بازیابی یک جسم آلی از محلول آبی از راه‌هایی غیر از تقطیر استفاده شود. یکی از این راه‌ها تماس دادن محلول آبی با یک حلال امتزاج ناپذیر با آب است. اگر حلال خاصیت جداسازی داشته باشد بیشتر مواد آلی از فاز آبی به فاز آلی (حلال امتزاج ناپذیر با آب) انتقال پیدا می‌کند. روش استخراج مایع - مایع در جدا کردن ترکیبات آلی از مخلوط مصرف بسیار زیادی دارد. یکی از خواص حلال که برای استخراج به کار برده می‌شود این است که حل‌پذیری آن در آب و یا هر ماده دیگری که جسم آلی را در خود حل کرده کم باشد و یا بهتر از آن اینکه اصلاً حل نشود. همچنین باید فرار باشد تا به راحتی بتوان آن را از ترکیب یا ترکیبات آلی استخراج شده، تقطیر نمود. با توجه به مطالب فوق جسم استخراج شونده باید در حلال استخراج کننده به خوبی حل شود و حل‌پذیری در این حلال خیلی بیشتر از آب باشد. ضمناً حلال استخراج کننده نباید هیچ نوع واکنشی با آب یا مواد قابل استخراج بدهد. مهمترین حلالی که در استخراج استفاده می‌شود دی اتیل اتر است که توانائی حل کردن تعداد زیادی از ترکیبات را در خود دارد. دی اتیل اتر نسبت به اکثر ترکیبات بی اثر بوده و به راحتی به وسیله یک تقطیر ساده از مخلوط بازیابی می‌شود. اما اشکال مهم آن این است که آتش گیر بوده و خیلی زود در هوا محترق می‌شود.

از نظر کمی پخش یک جسم بین دو حلال امتزاج ناپذیر را بر حسب ضریب پخش بیان می‌کنند.

بدیهی است برای این که A در یکی از دو مایع امتزاج ناپذیر کاملاً حل شود، باید مقدار K (ضریب پخش) بی نهایت یا صفر باشد. عملاً هیچ یک از این دو مقدار به دست نمی‌آید با این حال تا زمانی که مقدار K بزرگتر از ۱ و حجم حلال S برابر یا بزرگتر از حلال S' باشد مقدار جسم در حلال S بیشتر خواهد بود. یکی دیگر از نتایج قانون پخش (معادله بالا) این است که چنانچه برای جدا کردن جسم از محلول S' باید جمعاً حجم معینی از حلال S به کار رود، می‌توان نشان داد که انجام چند استخراج متوالی با قسمتهایی از آن حجم بهتر از یک استخراج با تمام آن حجم است. مثلاً در استخراج محلول آبی بوتیریک اسید، مقدار اسیدی که به کمک دو استخراج متوالی با قسمتهای ۵۰ میلی لیتری اتر به دست می‌آید، بیشتر از اسیدی است که به کمک یک استخراج با ۱۰۰ میلی لیتر اتر خارج می‌شود. با این حال سه استخراج متوالی با قسمتهای ۳۳ میلی لیتری بهتر خواهد بود. با این حال حدی وجود دارد که پس از آن دیگر استخراج اضافی بهره قابل ملاحظه ای ندارد. ضمناً واضح است هرچه ضریب پخش بزرگتر باشد تعداد استخراج مکرری که برای جدا کردن کامل جسم لازم است کمتر می‌شود.



هنگام انتخاب حلال جهت استخراج یک جزء از محلول باید چند اصل کلی را به خاطر سپرد.

(۱) حلال استخراج با حلال محلول اصلی باید امتزاج ناپذیر باشند.

(۲) حلال انتخابی باید برای جزء مورد نظر مناسب ترین ضریب پخش و برای ناخالصیها یا اجزای دیگر ضرایب نامناسبی داشته باشد.

(۳) پس از استخراج باید بتوان حلال را به آسانی از جسم حل شده جدا کرد. معمولاً حلال را با تقطیر جدا می کنند.

هنگامی که یکی از حلالها آب باشد، ضرایب پخش اسیدها و بازهای آلی به مقدار زیادی تحت تاثیر pH قرار می گیرد. اسید آلی که در pH برابر با ۷ در آب نامحلول باشد ممکن است در محلول آبی رقیق سدیم هیدروکسید یا سدیم بی کربنات کاملاً حل شود. در چنین حالی خروج پروتون از اسید، باز مزدوج مربوط را ایجاد می کند و این باز به علت خاصیت یونی خود در آب که حلالی قطبی است بیشتر حل می شود.

به همین روش باز آلی که در pH برابر با ۷ در آب نامحلول باشد، ممکن است در محیط اسیدی (pH کمتر از ۷) مانند هیدروکلریک اسید کاملاً حل شود. در این حالت افزایش حل پذیری به علت پروتون دار شدن باز آلی به وسیله اسید آبی و ایجاد اسید مزدوج قطبی است که در آب بیشتر محلول است.

بنابراین اسیدها و بازهای آلی را می توان به طور انتخابی از حلالهای آلی غیر قطبی مانند دی کلرومتان، بنزن، اتر و غیره به کمک استخراج با محلول آبی که pH مناسبی داشته باشد جدا کرد. با خنثی کردن محلول آبی می توان اسید یا باز آلی اولیه را دوباره از آن به دست آورد. افزایش باز آبی به محلول اسیدی باعث ازاد شدن باز آلی می شود، در حالی که افزایش اسید آبی به محلول بازی، اسید آلی را آزاد می کند.

برای انجام استخراج محلول را در قیف جداکننده می ریزند (توجه کنید شیر بسته باشد) و به آن مقداری حلال استخراجی اضافه می کنند (قیف نباید بیش از سه چهارم پر شود). دهانه بالای قیف جدا کننده را با در لاستیکی یا سنباده ای که اکثر قیفها دارا هستند می بندند. هنگام تکان دادن قیف آن را به نحو مناسبی که مسئول آزمایشگاه به شما نشان خواهد داد، نگه می دارند.

قیف و محتویات آن را به شدت تکان می دهند تا دو مایع امتزاج ناپذیر تا حد ممکن با هم تماس پیدا کنند. منظور از این تکان آن است که سطح تماس دو حلال افزایش بیشتری یابد تا جسم در زمان کمتری در بین آن ها پخش شود و به حالت تعادل برسد. باید هر چند ثانیه قیف را برگرداند (شیر به طرف بالا) و با احتیاط شیر آن را باز کرد تا گاز قیف خارج شود و فشاری که در آن ایجاد شده از بین برود. این عمل به ویژه هنگامی که حلالی با نقطه جوش کم به کار می رود و یا یک محلول اسیدی با سدیم بی کربنات استخراج می شود (گاز CO₂ آزاد می شود) اهمیت پیدا می کند. در صورتی که این کار انجام نشود ممکن است در قیف و محتویات آن به شدت به بیرون پپرد. پس از تکان دادن کافی (حدود ۲ دقیقه تکان شدید) برای آخرین بار گاز قیف را خارج



می کنند و آن را در روی حلقه ای قرار می دهند و می گذارند تا لایه ها از هم جدا شوند. پس از آن لایه پایینی را به دقت از راه شیر به داخل ظرفی ریخته و دو فاز مایع را از هم جدا می کنند.

قاعدتاً فازها طوری جدا می شوند که حلال سنگین تر در قسمت پایین قرار می گیرد. بنابراین، آگاهی از چگالی حلال های مصرفی برای تشخیص فازها مفید است. با وجود این، چنین امری بدون خطا نیست زیرا ممکن است ماهیت و غلظت جسم حل شده طوری باشد که چگالی نسبی دو حلال را معکوس کند.

روش کار استخراج ساده:

مرحله 1: 25 mL آدیپیک اسید راباپیت 25 برداشته و در ارلن ریخته و به آن فنول فتالین اضافه می کنیم. درون بورت سود $1/4$ مولار ریخته، شیر بورت راباز نموده تا قطره قطره سود وارد ارلن شود. این کار را تا مشاهده تغییر رنگ ادامه می دهیم. حجم سود مصرفی را با V_1 نمایش می دهیم.

مرحله 2: 25 mL آدیپیک اسید راباپیت 25 میلی لیتری برداشته و درون دکانتور می ریزیم. با استوانه مدرج 30 mL آنرا به دکانتور اضافه می کنیم. درپوش دکانتور را گذاشته با کف دست درب دکانتور را گرفته و آن را تکان می دهیم. بعد از کمی هم زدن شیر دکانتور را باز کرده تا بخار به وجود خارج شود. (5 بار تکان دکانتور را تکان داده و زیرهود بخارها را خالی می کنیم).

زمانی که دو فاز شفاف شود استخراج کامل شده است. فاز آلی را درون ظرف پسماند ریخته و فاز آبی را درون ارلن می ریزیم و 2 قطره فنول به آن می زنیم و با سود $1/4$ مولار تیتر می کنیم. حجم سود مصرفی را با V_2 نمایش می دهیم.

مرحله 3: 25 mL آدیپیک اسید رابا پیپت 25 میلی لیتری برداشته و درون دکانتور می ریزیم. با استوانه مدرج 15 mL آنرا به دکانتور اضافه می کنیم. مانند مرحله قبل هم زده و فاز آبی را جدا می کنیم و دوباره در دکانتور ریخته و دوباره 15 mL آنرا اضافه کرده و هم زده و فاز آلی را درون ظرف پسماند ریخته و فاز آبی را درون ارلن ریخته و 2 قطره فنول به آن می زنیم و با سود $1/4$ مولار تیتر می کنیم. حجم سود مصرفی را با V_3 نمایش می دهیم.



نتایج کار:

حجم سود مصرفی
V_1
V_2

روش کار استخراج مرکب:

ابتداسه لوله آزمایش را شسته و در درون آن گذاشته تا خشک شوند. 10 mL تولوئن در لوله آزمایش حاوی مجهول ریخته و همزده و به دکانتور منتقل می کنیم. دوباره 10 mL تولوئن در لوله آزمایش ریخته (برای اینکه کل مجهول از لوله شسته شود) و به دکانتور انتقال می دهیم. حال به دکانتور 3 mL هیدروکلریک اسید ۶ مولار اضافه کرده و هم زده (آرام هم می زنیم). باین کار اسید با آنیلین موجود در دکانتور واکنش داده و آنیلین را به فاز آلی به فاز آبی می برد. در فاز آلی اسید و جسم خنثی باقی می ماند. فاز آبی حاصل را کنار می گذاریم و بقیه آزمایش را با فاز آلی ادامه می دهیم. به فاز آلی در دکانتور 3 mL سود ۶ مولار اضافه کرده تا با اسید موجود واکنش دهد و تشکیل سدیم بنزوات داده و وارد فاز آبی شود. بدین ترتیب اسید و باز جدا می شوند و نفتالین در فاز آبی ما باقی می ماند تنها نفتالین است. به این فاز آلی 5 mL نمک سیر شده اضافه کرده تا کلیه نمک های باقی مانده در فاز آلی به فاز آبی منتقل شود. فاز آبی را در ظرف پسماند ریخته و فاز آلی ما حاوی نفتالین می باشد که در لوله آزمایش بزرگ تحویل داده می شود.



به فاز آبی حاوی نمک بازی آنیلین قطره قطره سود اضافه کرده تا محیط قلیایی شود (نمک آنیلین به آنیلین تبدیل می شود). سپس به آن 10 mL تولوئن اضافه کرده و در دکانتور می ریزیم. در اینجا آنیلین از فاز آبی به آلی منتقل شده و فاز آلی در لوله آزمایش کوچک تحویل داده می شود.

به فاز آبی حاوی نمک بنزوات، قطره قطره اسید اضافه کرده تا محیط اسیدی شود (نمک بنزوات به بنزوئیک اسید تبدیل می شود). به آن 10 mL تولوئن اضافه کرده و در دکانتور می ریزیم. در اینجا بنزوئیک اسید از فاز آبی به آلی منتقل شده و فاز آلی در لوله آزمایش کوچک تحویل داده می شود.

نتایج کار:

وزن بنزوئیک اسید استخراج شده

وزن آنیلین استخراج شده

وزن نفتالین استخراج شده



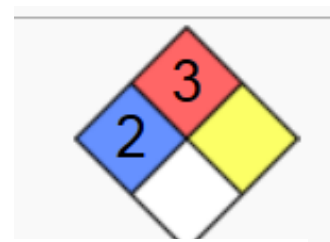
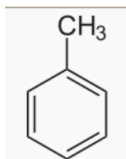
Naphthalene

Flammability of the Product: Flammable



GHS pictograms	
GHS signal word	Danger
GHS hazard statements	H228, H302, H351, H410 ^[9]
GHS precautionary statements	P210, P273, P281, P501 ^[9]
EU classification	

Toluene



Signal Word

Danger

Hazard Statements

H225
H312

Highly flammable liquid and vapour.
Harmful in contact with skin.



Hydrochloric acid

HCl



Hazard pictograms



Signal word
Danger

Hazard statements

H314 Causes severe skin burns and eye damage.

Precautionary statements

P280 Wear protective gloves/ protective clothing/ eye protection/ face protection.

P301 + P330 + P331 IF SWALLOWED: rinse mouth. Do NOT induce vomiting.

P305 + P351 + P338 IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing.

P309 + P310 IF exposed or if you feel unwell: Immediately call a POISON CENTER or doctor/physician.

Aniline

C₆H₅NH₂

Hazards	
MSDS	External MSDS
EU classification	Toxic (T) Carc. Cat. 3 Muta. Cat. 3 Dangerous for the environment (N)
R-phrases	R23/24/25 R40 R41 R43 R48/23/24/25 R68 R50
S-phrases	(S1/2) S26 S27 S36/37/39 S45 S46 S61 S63
NFPA 704	
Flash point	70 °C (158 °F; 343 K)



Benzoic acid

$C_7H_6O_2$

Hazards	
MSDS	JT Baker
GHS pictograms	[7]
GHS signal word	Danger
GHS hazard statements	H318, H335 [7]
GHS precautionary statements	P261, P280, P305+351+338 [7]
EU Index	Not listed
EU classification	Xi
R-phrases	R37, R41
S-phrases	S26, S39
Main hazards	Irritant
NFPA 704	
Flash point	121.5 °C (250.7 °F; 394.6 K) [6]
Autoignition temperature	571 °C (1,060 °F; 844 K) [6]
LD ₅₀	1700 mg/kg (rat, oral)

Sodium hydroxide

$NaOH$

Hazards	
MSDS	External MSDS
GHS pictograms	
EU Index	011-002-00-6
EU classification	C
R-phrases	R35
S-phrases	(S1/2), S26, S37/39, S45
NFPA 704	
LD ₅₀	40 mg/kg (mouse, intraperitoneal) [6]



نقطه جوش (b.p) Boiling point

هدف آزمایش: تعیین نقطه جوش مایعات با استفاده از روش نیمه میکروبی

مقدمه: یکی از روش های شناسایی ترکیبات آلی تعیین خواص فیزیکی آن هاست.

مهمترین خواص فیزیکی عبارت اند از نقطه جوش (bp)، نقطه ذوب (mp)، ضریب شکست نور (n) و چگالی (d).

ممکن است چند ترکیب از نظر یک یا دو خاصیت فیزیکی ثابتهای یکسانی داشته باشند ولی بسیار اتفاقی خواهد بود که بیش از یک ترکیب در تمام این خواص ثابتهای یکسانی نشان دهد. بنابراین به نظر می رسد که جدول ثابتهای فیزیکی برای تشخیص ماده بسیار مفید باشد. به علاوه با مشاهده نقطه جوش یا ذوب ممکن است اطلاعاتی در مورد جسم مورد مطالعه به دست آید. خواص دیگر مانند رنگ، بو و شکل بلور نیز استفاده می شوند. در این آزمایش، نحوه تعیین نقطه جوش مایعات با استفاده از روش نیمه میکروبی را فرا می گیریم.

تئوری نقطه جوش

مولکولهای مایع می توانند در هر دمایی از سطح مایع جدا شده، تبخیر و وارد فاز گازی شوند. زمانی که یک مایع در ظرف سر بسته ای قرار گیرد مولکولهای مایع به صورت بخار از سطح مایع جدا می شوند و مولکولهای بخار به داخل مایع باز می گردند. سرانجام حالت تعادلی ایجاد می شود که در آن سرعت مولکولهایی که از سطح مایع خارج می شوند با سرعت مولکولهایی که به داخل مایع باز می گردند برابر می شود. مولکولهای موجود در فاز بخار فشاری را اعمال می کنند که به نام فشار بخار مایع نامیده می شود. فشار بخار یک مایع معین به دمای آن بستگی داشته و مقدار آن در دمای معین مقدار ثابتی است. چنانچه دمای یک مایع را تا نقطه ای بالا ببریم که در آن فشار بخار مایع دقیقاً برابر فشار محیط (جو) شود مایع شروع به جوشیدن می کند.



نقطه جوش یک مایع دمایی است که در آن دما، فشار بخار مایع برابر فشار جوّ شود .

اگر فشار جوّ کاهش یابد دمای لازم برای رساندن فشار بخار به فشار جوّ نیز کاهش می یابد.

بنابراین نقطه جوش خیلی بیشتر از نقطه ذوب نسبت به تغییرات فشار جو حساس است.

چون نقطه جوش به عنوان یک عامل مشخصه شناسایی اجسام به کار می رود، لازم است فشاری که در آن نقطه جوش تعیین شده قید شود.

هرچه مولکول بزرگتر باشد انرژی جنبشی بیشتری لازم است تا به مولکول ها اجازه خروج از مایع را بدهد و بنابراین نقطه جوش افزایش می یابد.

یکی از راه های تعیین نقطه جوش مایعات، استفاده از روش تقطیر است اما در مواردی که مقدار کافی از مایع در دسترس نیست نمی توان این روش را برای اندازه گیری نقطه جوش به کار برد .

روش کار:

در این روش از لوله آزمایشی به قطر داخلی ۵ میلی متر و طول تقریبی ۱۲ سانتیمتر استفاده می شود.

۱. حدود ۱ الی ۲ میلی لیتر از مایع مورد نظر را به درون لوله آزمایش می ریزیم.
۲. یک طرف لوله موئینی را با استفاده از شعله حرارت داده و مسدود می کنیم.
۳. سپس لوله موئینی را که یک انتهای آن مسدود شده است به طور واژگون از انتهای باز آن به وسیله نخ یا نوار لاستیکی به دماسنج می بندیم. همانگونه که در تعیین نقطه ذوب عمل کردیم، انتهای لوله و دماسنج باید در یک سطح باشند .



۴. این مجموعه را در حمام گلیسرین قرار می دهیم و به آرامی گرم می کنیم.
۵. پس از مدتی، حبابی از انتهای لوله مویین خارج شده، دمای اولین حباب خارج شده را یادداشت می کنیم (T_1).
۶. بعد از مدتی، جریان منظم و یکنواختی از حباب هوا از انتهای لوله مویین خارج می شود (به صورت مسلسل وار) عدد دماسنج را یادداشت می کنیم (T_2).
۷. با قطع کردن گرما ملاحظه می شود جریان حباب هوا قطع و به دنبال آن مقداری از مایع وارد لوله مویین می شود. در این لحظه عدد دماسنج را می خوانیم و ثبت می کنیم (T_3).

نام ماده	نقطه جوش $^{\circ}\text{C}$
تولون	۱۱۰/۶
سیکلوهگزان	۸۰/۷۴
استون	۵۶
متانول	۶۴/۷
اتانول	۷۸/۳۷
اتیل استات	۷۷/۱



نتایج کار:

T_3	T_2	T_1	
			ماده معلوم:.....
			ماده مجهول

نام ماده مجهول:



Ethyl Acetate

C₄H₈O₂

Flammability of the Product: Flammable.

Auto-ignition Temperature: 426.67°C (800°F)

Flash Points: CLOSED CUP: -4.4°C (24.1°F). (TAG) OPEN CUP: 7.2°C (45°F) (Cleveland).

Flammable Limits: LOWER: 2.2% UPPER: 9%

Products of Combustion: These products are carbon oxides (CO, CO₂).

Fire Hazards in Presence of Various Substances:

Highly flammable in presence of open flames and sparks, of heat. Slightly flammable to flammable in presence of oxidizing materials, of acids, of alkalis. Non-flammable in presence of shocks.

Explosion Hazards in Presence of Various Substances:

Risks of explosion of the product in presence of static discharge: Not available. Slightly explosive in presence of heat. Non-explosive in presence of shocks.

Fire Fighting Media and Instructions:

Flammable liquid, soluble or dispersed in water. SMALL FIRE: Use DRY chemical powder. LARGE FIRE: Use alcohol foam, water spray or fog.

Special Remarks on Fire Hazards:

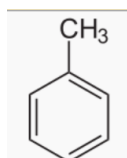
Vapor may travel considerable distance to source of ignition and flash back. When heated to decomposition it emits acrid smoke and irritating fumes.

Special Remarks on Explosion Hazards:

The liquid produces a vapor that forms explosive mixtures with air at normal temperatures. Explosive reaction with lithium tetrahydroaluminate.



Toluene



Signal Word

Danger

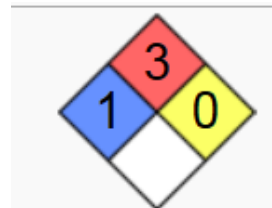
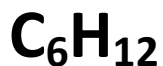
Hazard Statements

H225
H312

Highly flammable liquid and vapour.
Harmful in contact with skin.

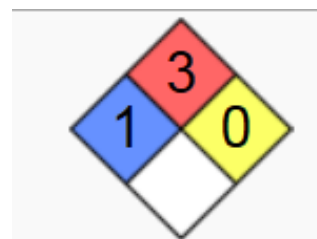






Cyclohexane



Hazards	
MSDS	External MSDS
EU classification	Flammable (<i>F</i>) <i>Harmful</i> (<i>H</i>) Dangerous for the environment (N) Severe eye irritant, may cause corneal clouding
R-phrases	R11, R38, R65, R67, R50/53
S-phrases	(S2), S9, S16, S25, S33, S60, S61, S62

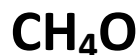
Acetone



Hazards	
MSDS	External MSDS
GHS pictograms	 
GHS signal word	DANGER
GHS hazard statements	H225, H319, H336
GHS precautionary statements	P210, P261, P305+351+338
EU Index	606-001-00-8
EU classification	 F  Xi
R-phrases	R11, R36, R66, R67
S-phrases	(S2), S9, S16, S26



Methanol



Hazards ^[4]	
MSDS	External MSDS
EU Index	603-001-00-X
EU classification	 F  T
R-phrases	R11 , R23/24/25 , R39/23/24/25
S-phrases	(S1/2) , S7 , S16 , S36/37 , S45

Ethanol

Hazards ^[5]	
MSDS	External MSDS
R-phrases	R11
S-phrases	(S2) , S7 , S16
Flash point	16 °C (61 °F; 289 K)
Autoignition temperature	365 °C (689 °F; 638 K)
LD ₅₀	7060 mg/kg (oral, rat) ^[4]



تقطیر

هدف آزمایش: جداسازی مایعات تشکیل دهنده محلول با توجه به میزان اختلاف دمای جوش آن ها

مبانی نظری تقطیر

روشهای مختلفی برای جداسازی مواد اجزای سازنده یک محلول وجود دارد که یکی از این روشها فرایند تقطیر است. در روش تقطیر جدا کردن اجزای یک مخلوط، با توجه به اختلاف نقطه جوش آنها انجام می گیرد. تقطیر، در واقع، جداسازی فیزیکی برشهای نفتی است که اساس آن، اختلاف در نقطه جوش هیدروکربنهای مختلف است. هر چه هیدروکربن سنگینتر باشد، نقطه جوش آن زیادتر است و هر چه هیدروکربن سبکتر باشد، زودتر خارج می شود.

تقطیر در عمل به دو روش زیر انجام می گیرد و روش اول شامل تولید بخار از طریق جوشاندن یک مخلوط مایع، سپس چگالش بخار، بدون اینکه هیچ مایعی مجدداً به ظرف تقطیر باز گردد. در نتیجه هیچ مایع برگشتی وجود ندارد. در روش دوم قسمتی از بخار مایع شده به ظرف تقطیر باز می گردد و به صورتی که این مایع برگشتی در مجاورت بخاری که به طرف چگالنده می رود قرار می گیرد. هر کدام از این روشها می توانند پیوسته یا ناپیوسته باشند.

تقطیر، معمولترین روشی است که برای تخلیص مایعات به کار می رود. در این عمل مایع را با گرم کردن تبخیر می کنند و بخار مربوطه را در ظرف جداگانه ای متراکم می کنند و محصول تقطیر را به دست می آورند. چنانچه ناخالصیهای موجود در مایع اولیه فرار نباشند، در باقی مانده تقطیر به جا می ماند و تقطیر ساده جسم را خالص می کند. در صورتی که ناخالصیها فرار باشند، تقطیر جزء به جزء احتیاج خواهد بود.

چنانچه ناخالصی های موجود در مایع اولیه فرار نباشد در باقیمانده تقطیر به جا می ماند و تقطیر ساده نمونه را خالص می کند. در صورتیکه فرار باشند تقطیر جز به جز نیاز خواهد بود. اگر فقط یک ماده فرار بوده و اختلاف نقطه جوش این ماده با ناخالصی های موجود در آن زیاد باشد (حدود 30°C) می توان برای جدا کردن این ماده از ناخالصی ها از تقطیر ساده استفاده کرد. از تقطیر ساده معمولاً در جداسازی مخلوط مایعاتی استفاده می شود که نقطه جوشی در محدوده 40°C تا 150°C دارند زیرا در دمای بالاتر از 150°C بسیاری از ترکیبات آلی تجزیه می شوند و در دمای جوش کمتر از 40°C مقدار زیادی از مایع در ضمن تقطیر هدر می رود.

در تقطیر مخلوطی ازدو یا چند جسم فشاربخار کل تابعی از فشار بخار هر یک از اجزا و کسر مولی آن است. بر اساس قانون راول فشار بخار جزیی یک ترکیب فرار در یک محلول ایده آل با حاصل ضرب فشار بخار در کسر مولی آن برابر است. بنابراین در بخار موجود بر سطح دو یا چند جز محلول فرار ذرات کلیه اجزا شرکت کننده در محلول یافت می شود. رابطه بین فشار بخار کل (Pt) با فشار جزیی (Pi) و کسر مولی اجزا (Xi) به صورت زیر است:



$$...+P_t = P_a X_a + P_b X_b + P_c X_c$$

اگر در محلولی شامل دو ماده شیمیایی فرار یک جز دارای فشار بخار بیشتری از جز دیگر باشد بخار حاصل از آن در مقایسه با مایع دارای درصد بیشتری از جسم فرارتر خواهد بود.

سنگ جوش دارای حفرات ریزی است که در آن مولکولهای هوا حبس شده اند. با قرار گرفتن این دانه های سنگ جوش در محلول حباب ها از سطح آنها بیرون آمده و از جوشیدن انفجاری و تاخیر در جوش جلوگیری می نماید.

انواع تقطیر:

تقطیر ساده: به عنوان مثال هنگامیکه ناخالصی غیر فراری مانند شکر به مایع خالصی اضافه می شود فشار بخار مایع تنزل می یابد. علت این عمل آن است که وجود جز غیر فرار به مقدار زیادی غلظت جز اصلی فرار را پایین می آورد یعنی دیگر تمام مولکولهایی که در سطح مایع موجودند مولکولهای جسم فرار نیستند و بدین ترتیب قابلیت تبخیر مایع کم می شود .

تقطیر در خلا :

با توجه به اینکه نقطه جوش مواد سنگین نفتی نسبتا بالاست و نیاز به دما و انرژی بیشتری دارد، و از طرف دیگر ، مقاومت این مواد در برابر گرمای بالا کمتر است و زودتر تجزیه می گردند، لذا برای جدا کردن آنها از خلا نسبی استفاده می شود. در این صورت مواد دمای پایین تر از نقطه جوش معمولی خود به جوش می آیند. در نتیجه ، تقطیر در خلا ، دو فایده دارد: اول این که به انرژی و دمای کمتر نیاز است، دوم اینکه مولکولها تجزیه نمی شوند. امروزه در بیشتر موارد در عمل تقطیر ، از خلا استفاده می شود. یعنی این که: هم تقطیر جزء به جزء و هم تقطیر آبی را در خلا انجام می دهند.

تقطیر به کمک بخار آب :

در این روش بخار آب را در دستگاه تقطیر وارد می کنند در این صورت بی آنکه خلاءای ایجاد شود، اجزای محلول در دمای کمتری تبخیر می شوند. این مورد معمولا در زمانی انجام می شود که در نقطه جوش آب ، فشار بخار اجزای جدا شونده بالا باشد تا به همراه بخار آب از مخلوط جدا شوند .

غالباً به کمک تقطیر با بخار آب می توان ترکیبات آلی فراری را که با آب مخلوط نمی شوند یا تقریباً با آن غیر قابل اختلاط هستند تفکیک و تخلیص کرد. در این روش مخلوط آب و جسم آلی با هم تقطیر می شوند. عمل تقطیر یک مخلوط غیر قابل امتزاج ناپذیر در صورتی که یکی از اجزا آب باشد تقطیر با بخار آب نامیده می شود.

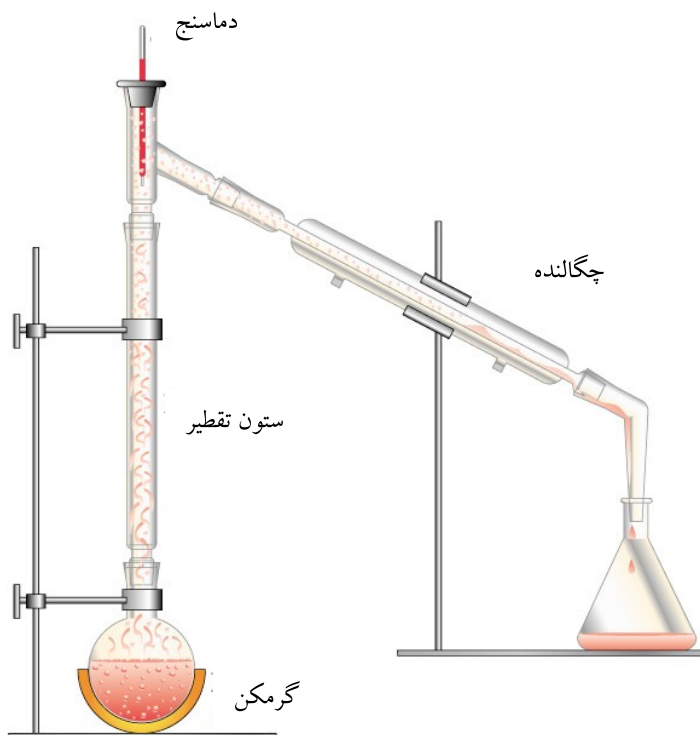


تقطیر جزء به جزء :

اجزای سازنده محلول شامل دو یا چند فرار را که از قانون راتول پیروی می کنند، می توان با فرایند تقطیر جزء به جزء از هم جدا کرد. طبق قانون راتول ، فشار بخار محلول برابر با مجموع اجزای سازنده آن است و سهم هر جزء برابر با حاصلضرب کسر مولی آن جزء به جزء در فشار بخار آن در حالت خاص است. در تقطیر محلولی از A و B ، غلظت A در بخاری که خارج شده و

مایع می شود، بیش از غلظت آن در مایع باقی مانده است. با ادامه عمل تقطیر ، ترکیب درصد اجزا در بخار و مایع دائما تغییر می کند و این در هر نقطه عمومیت دارد. با جمع آوری مایعی که از سرد شدن بخار حاصل می شود و از تقطیر مجدد آن و با تکراری پی در پی این عمل ، سرانجام می توان اجزای سازنده مخلوط اصلی را به صورتی واقعا خالص به دست آورد .

از نظر سهولت در اینجا فقط محلولهای ایده آل دو تایی را که محتوی دو جز فرار R و S باشند در نظر می گیریم . محلول ایده ال به محلولی اطلاق می شود که در آن اثرات بین مولکولهای متجانس مشابه با اثرات بین مولکولهای غیر متجانس باشد. گرچه فقط محلولهای ایده ال به طور کامل از قانون راتول پیروی می کنند ولی بسیاری از محلولهای آلی به محلول های ایده آل نزدیک هستند.



ستونهای تقطیر جز به جز :

این ستونها انواع متعددی دارد ولی در تمام آنها خصلت های مشابهی وجود دارد . این ستونها مسیر عمودی را به وجود می آورند که باید بخار در انتقال از ظرف تقطیر به چگالنده از آن بگذرد. این مسیر به مقدار قابل ملاحظه ای از مسیر دستگاه تقطیر ساده طولیل تر است. هنگام انتقال بخار از ظرف تقطیر به بالای ستون مقداری از بخار متراکم می شود. چنانچه قسمت پایین این ستون نسبت به قسمت بالای آن در دمای بیشتری نگه داری شود مایع متراکم شده و در حالی که به پایین ستون می ریزد دوباره به طور جزئی تبخیر می شود . بخار متراکم نشده همراه بخاری که از تبخیر مجدد مایع متراکم شده حاصل می شود در داخل ستون بالاتر می رود و از یک سری تراکم و تبخیر می گذرد. این اعمال باعث تقطیر مجدد مایع می شود و به طوریکه در هر یک از مراحل فاز بخاری که به وجود می آید نسبت به جز فرارتر غنی تر می شود. ماده متراکم شده ای که به پایین ستون می ریزد در مقایسه با بخاری که با آن در تماس است در هر یک از مراحل نسبت جزئی که فراریت کمتری دارد غنی تر می شود . در شرایط ایده آل بین فازهای مایع و بخار در سراسر ستون تعادل برقرار می شود و فاز بخار بالایی تقریبا به طور کامل از جز



فرارتر تشکیل می شود و فاز مایع پایینی نسبت به جزیی که فراریت کمتری دارد غنی تر می شود. مهم ترین شرایطی که برای ایجاد این حالت لازم است عبارت اند از:

۱. تماس کامل و مداوم بین فازهای بخار و مایع در ستون
۲. حفظ افت مناسبی از دما در طول ستون
۳. طول ستون
۴. اختلاف کافی در نقاط جوش اجزای مخلوط مایع

چنانچه دو شرط اول کاملاً مراعات شود می توان با یک ستون طویل ترکیباتی که اختلاف کمی در نقطه جوش دارند به طور رضایت بخش از هم جدا کرد زیرا طول ستون مورد لزوم و اختلاف نقاط جوش اجزا با هم نسبت عکس دارند. معمولترین راه ایجاد تماس لازم در بین فازهای مایع آن است که ستون با مقداری ماده بی اثر مانند شیشه یا سرامیک یا تکه های فلزی به اشکال مختلف که سطح تماس وسیعی را فراهم می کند پر شود. یکی از راه های بسیار موثر ایجاد این تماس بین مایع و بخار آن است که نوار چرخانی از فلز یا تفلون که با سرعت زیادی در داخل ستون بچرخد به کار رود. مزیت این ستون نسبت به ستون های پر شده ای که قدرت مشابهی دارند نگهداشتن مقدار ماده کمتری در داخل ستون است (منظور از این نگهداری مقدار مایع و بخاری است که برای حفظ شرایط تعادل در داخل ستون لازم است).

روش کار تقطیر جزء به جزء :

- ۱- گرمکن را روی بالابر قرار داده، سپس بالن را با گیره به پایه وصل کرده، درون بالن مجهول سنگ جوش انداخته و ستون تقطیر را روی آن سوار می کنیم، سپس سه راهی و چگالنده و دوراهی را به آن متصل می کنیم. یک جک و یک استوانه مدرج را در انتهای دستگاه می گذاریم.
- ۲- دماسنج را پس از سوار کردن دستگاه، روی سه راهی می گذاریم. سپس گرمکن را روشن می کنیم.
- ۳- اولین قطره ای را که در انتهای دوراهی تشکیل می شود یادداشت کرده و هر ۵ میلی لیتر تقطیر دما خوانده شود. اگر حرارت کم باشد پس از اتمام ماده اول یک افت دمایی ۱ تا ۲ درجه ایجاد می شود در غیر اینصورت کاهش دما دیده نمی شود.
- ۴- با مشاهده کاهش دما یا تغییر رنگ مایع تقطیر شده، استوانه مدرج انتهای دستگاه را تغییر می دهیم.
- ۵- در کل تا ۴۰ میلی لیتر تقطیر انجام می دهیم.
- ۶- حجم مایع اول که از تقطیر به دست آمد را گزارش می کنیم.



نتایج آزمایش:

V_{mL}	اولین قطره	۵	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵	۳۰	۳۵	۴۰
t°									

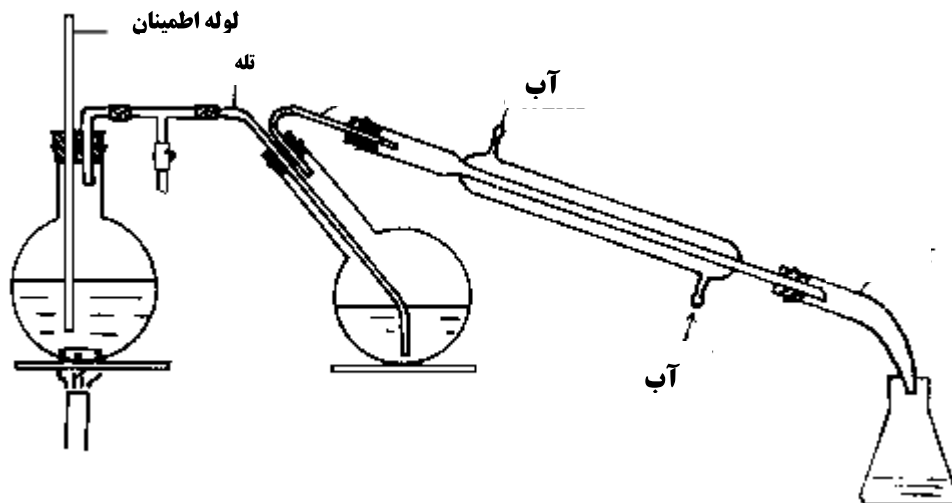
حجم مایع اول که تقطیر شد
(V_{mL})
.....

روش کار تقطیر با بخار آب:

- ۱- بالن ته صاف را تا $3/4$ آب می ریزیم. روی سه پایه قرار می دهیم. با گیره بالن را به پایه متصل می کنیم.
- ۲- تله را از یک طرف به بالن آب و از طرف دیگر به بالن حاوی مجهول وصل می کنیم. (تله مانع عبور بخار سرد به ظرف مجهول می شود.)

۳- قسمت بالای چگالنده به بالن مجهول و قسمت پایین آن به ظرف جمع آوری متصل

می کنیم.





- ۴- شعله را روشن کرده و بالن حاوی آب را گرم می کنیم.
- ۵- انتهای تله باز است که بخارهای سرد خارج شوندوقتی بخارها داغ شد، با گیره انتهای تله را می بندیم. (چون ورود بخارهای سرد به بالن مجهول باعث افزایش آب در بالن مجهول می شود).
- ۶- تقطیر را تا جایی ادامه می دهیم که
- بالن حاوی مجهول تک فازی شود
 - دما کمی افت پیدا کند.
 - قطرات حاصل از تقطیر دیگر شیری نباشند و شفاف باشند.
- ۷- مایع حاصل از تقطیر را درون ظرف سرریز کرده تا اگر مقداری از فاز آبی وارد محصول شده را جدا کنیم.
- ۸- در این آزمایش فاز پایین فاز آبی و فاز بالایی فاز آلی است. که در پایان حجم فاز آلی را به مسئول آزمایشگاه گزارش می دهیم.

نتایج کار:

.....	حجم فاز آلی حاصل از تقطیر (V_{mL})
-------	---



کروماتوگرافی

هدف آزمایش :

مبانی نظری کروماتوگرافی:

پر کاربردترین و مدرن ترین شیوه جداسازی و شناسایی مخلوط های آلی روش کروماتوگرافی است. در این روش جداسازی مخلوط دو یا چند ترکیب مختلف (برخی موارد یون ها) توسط پخش آن ها بین دو فاز یکی ساکن و دیگری متحرک انجام می-پذیرد. لذا انواع مختلفی از کروماتوگرافی بنا بر ماهیت دو فاز موجود است، از جمله جامد-مایع (ستون- TLC لایه نازک - کاغذی) و مایع-مایع و گاز-مایع. در تمام روش های کروماتوگرافی اصول روش مانند استخراج مایع است و اساس این روش ها بر مبنای حالیت ها و جذب های متفاوت مواد توسط دو فاز ذکر شده استوار است.

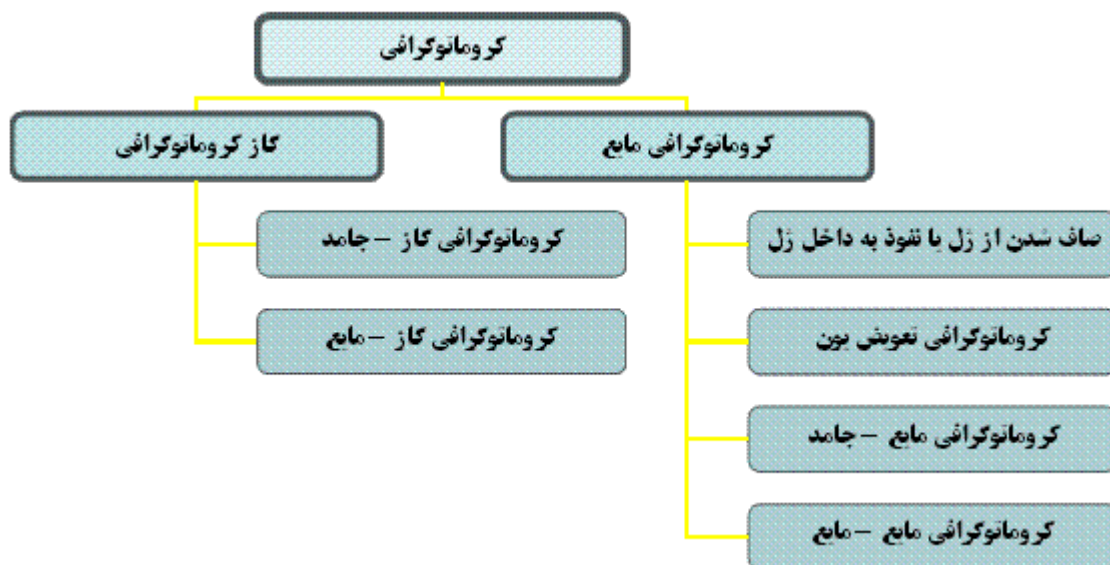
کروماتوگرافی (chromatography)، در زبان یونانی chroma یعنی رنگ و grophein یعنی نوشتن است. اولین روش های کروماتوگرافی در سال ۱۹۰۳ بوسیله میخائیل سوئت ابداع و نامگذاری شد. او از این روش برای جداسازی مواد رنگی استفاده کرد.

مارتین و سینج در سال ۱۹۵۲ به پاس اکتشافاتشان در زمینه کروماتوگرافی جایزه نوبل دریافت کردند. کروماتوگرافی متکی بر حرکت نسبی دو فاز است ولی در کروماتوگرافی یکی از فازها بدون حرکت است و فاز ساکن نامیده می شود و دیگری را فاز متحرک می نامند. اجزای یک مخلوط به وسیله جریانی از یک فاز متحرک از داخل فاز ساکن عبور داده می شود. جداسازی ها بر اساس اختلاف در سرعت مهاجرت اجزای مختلف نمونه استوارند.

مزیت روش های کروماتوگرافی در این است که تنها مقدار بسیار کمی از مخلوط برای تجزیه لازم است به این دلیل روش های تجزیه ای مربوط به جداسازی مواد کروماتوگرافی می توانند در مقیاس میکرو و نیمه میکرو انجام گیرند. روش های کروماتوگرافی ساده سریع و وسایل مورد لزوم آنها ارزان هستند. مخلوط های پیچیده را می توان نسبتا به آسانی به وسیله این روش ها به دست آورد.



با توجه به نوع فاز متحرک می توان کروماتوگرافی را به ۲ دسته کلی گاز کروماتوگرافی و کروماتوگرافی مایع تقسیم کرد:



کروماتوگرافی ۴ نوع مهم دارد که بر اصول توصیف شده بالا متکی هستند.

این انواع عبارتند از:

۱- کروماتوگرافی گازی (کروماتوگرافی تفکیکی گاز مایع)

۲- کروماتوگرافی ستونی

۳- کروماتوگرافی لایه نازک (TLC)

۴- کروماتوگرافی کاغذی

کروماتوگرافی ستونی

در کروماتوگرافی ستونی جسم بین فاز های مایع و جامد پخش می شود. فاز ساکن جسم جامدی است و این جسم اجزای مایعی را که از آن می گذرد به طور انتخابی در سطح خود جذب می کند و آن ها را جدا می کند. اثر هایی که باعث جذب سطحی می شوند همان اثر هایی هستند که موجب جذب در مولکول ها می شوند. این اثر ها عبارتند از: جاذبه الکترواستاتیکی، ایجاد کمپلکس، پیوند هیدروژنی، نیروی واندروالس و غیره.

برای جدا کردن یک مخلوط با کروماتوگرافی ستونی، ستون را با جسم جامد فعالی (فاز ساکن) مانند آلومینا یا سیلیکاژل پر



می کنند و کمی از نمونه مایع را روی آن می گذارند. نمونه ابتدا در بالای ستون جذب می شود. سپس حلال استخراج کننده ای را در داخل ستون جریان می دهند. این فاز مایع متحرک، اجزای مخلوط را با خود می برد. ولی به علت نیروی جاذبه انتخابی فاز جامد، اجزای مربوط می توانند با سرعت های مختلفی به طرف پایین ستون حرکت کنند. ترکیبی که با نیروی کمتری جذب فاز ساکن شود سریعتر خارج می شود زیرا که درصد مولکولی آن در فاز متحرک از ترکیبی که با نیروی زیادتری جذب فاز ساکن می شود.

اجزای تفکیک شده را می توان مجدداً به دو روش به دست آورد:

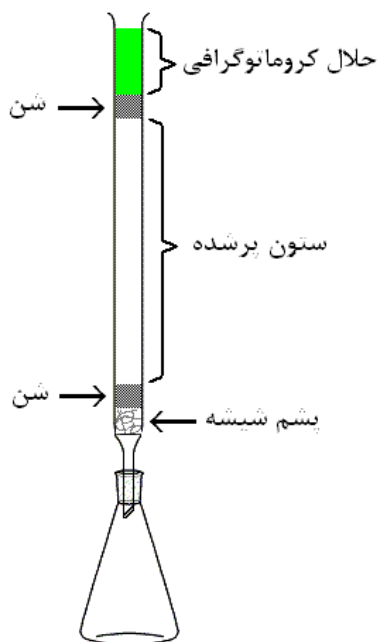
۱- مواد جامد ستون را می توان خارج کرد و قسمتی از آن را که حاوی باند مورد نظر است برید و با حلال مناسب استخراج کرد.

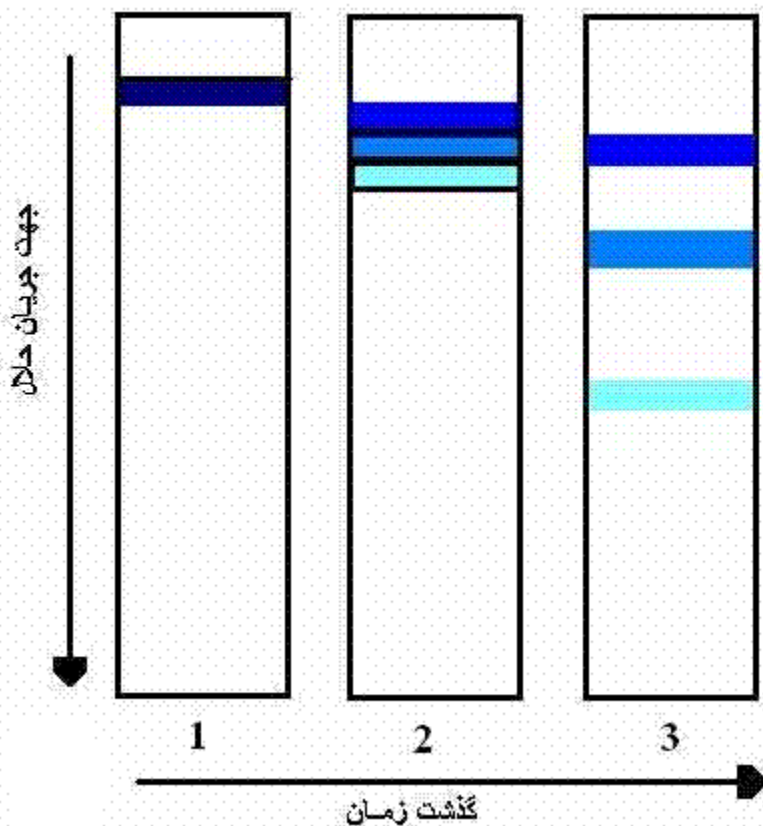
۲- چون باند ها با زمان های مختلفی خارج می شوند می توان آنقدر حلال را از ستون عبور داد تا باند ها از انتهای آن خارج شوند و در ظرف جداگانه ای بریزند.

معمولاً روش دوم کاربرد بیشتری دارد.

در مورد اجسام رنگین می توان باند هایی را که به طرف پایین ستون می آیند مستقیماً مشاهده کرد.

اما در مورد اجسام بی رنگ نمی توان تغییرات را مستقیماً مشاهده کرد. با این حال بسیاری از اجسام در هنگام تابش نور فرابنفش (ultraviolet) یا به اختصار UV، فلوئورسانس پیدا می کنند و در چنین مواردی از این خاصیت جهت مشاهده باند ها استفاده می شود.





معمولاً برای پی بردن به جریان عمل کروماتوگرافی ستونی حجم های کوچک و ثابتی (مثلاً ۲۵ میلی لیتر) از محلول استخراج شده را جمع آوری می کنند. سپس حلال آن ها را تبخیر می کنند تا بینند جسمی در آن ها وجود دارد یا خیر. گرچه ممکن است یک جسم در چند ظرف پخش شود، ولی اگر حجم هر جزء نسبتاً کم گرفته شود (مثلاً کمتر از ۱۰٪ حجم ستون) معمولاً باند های مختلف در ظروف مختلف جمع آوری می شوند. روش دیگری که برای پی بردن به وضع تفکیک مناسب است آن است که محلول استخراج شده در فاصله زمانی مختلف با کروماتوگرافی لایه نازک مورد بررسی قرار گیرد.

تعدادی از جاذب های جامدی که عموماً مصرف می شوند عبارتند از: آلومینا، سیلیکاژل، فلورسین، زغال چوب، منیزیم اکسید، کلسیم کربنات، نشاسته و شکر. معمولاً شیمیدان های آلی از آلومینا، سیلیکاژل و فلورسین بیشتر استفاده می کنند.

آلومینا (Al_2O_3) ترکیب قطبی بسیار فعالی است که قدرت جذب زیادی دارد و به سه صورت موجود است: خنثی، شسته شده با اسید و شسته شده با باز. آلومینای بازی برای ترکیب های اسیدی و آلومینای اسیدی برای ترکیب های بازی قدرت تفکیک خوبی نشان می دهد. در ترکیب هایی که به شرایط اسیدی و بازی حساسیت دارند و واکنش شیمیایی دارند باید از آلومینای خنثی استفاده کرد. آلومینا با قطبیت زیادی که دارد ترکیب های قطبی را به شدت جذب می کند و در نتیجه ممکن است استخراج آن



ها از ستون را مشکل کند. فعالیت (قدرت جذب) آلومینا را می توان با افزایش کمی آب کاهش داد، درجه فعالیت آلومینا با درصد وزنی آب موجود مشخص می شود.

سیلیکا ژل و فلورسین هم قطبی هستند ولی قطبیت آن ها از آلومینا کمتر است.

برای اینکه جاذب های جامد نیروی مؤثرتری داشته باشند، باید اندازه ذرات آن ها یکنواخت و سطح مخصوص آن ها زیاد باشد. چنین سطحی باعث تسریع تعادل جسم در دو فاز می شود. این حالت در ایجاد باندهای باریک اهمیت دارد.

در تعیین شرایط یک تجربه کروماتوگرافی باید به ماهیت فاز مایع (حلال) مصرفی توجه کرد. حلال نیز می تواند در جسم جامد جذب شود و به این وسیله برای جذب مواضع جذبی که در سطح جامد وجود دارند، با جسم حل شده رقابت کند. چنانچه حلال قطبی تر باشد و شدیدتر از اجزای مخلوط جذب شود، تقریباً تمام اجزاء در فاز مایع متحرک باقی می مانند و تفکیکی که در ضمن تجربه صورت می گیرد ناچیز خواهد بود. در نتیجه برای این که تفکیک خوب انجام شود باید قطبیت حلال استخراجی به طور قابل ملاحظه ای کمتر از اجزای مخلوط باشد. به علاوه باید اجزای مخلوط در حلال حل شوند، زیرا در غیر این صورت اجزا به طور دائم در فاز ساکن ستون جذب می شوند و در آن باقی می مانند. قدرت استخراجی حلال های مختلف (یعنی توانایی آن ها در انتقال یک جسم معین به پایین ستون) به ترتیب زیر از بالا به پایین زیاد می شود:

- ۱- هگزان
- ۲- کربن تتراکلرید
- ۳- تولوئن
- ۴- بنزن
- ۵- دی متیل کلروکتان
- ۶- کلروفرم
- ۷- اتیل اتر
- ۸- اتیل استات
- ۹- استون
- ۱۰- پروپانول
- ۱۱- اتانول
- ۱۲- متانول
- ۱۳- آب



در یک کروماتوگرافی ستونی ساده نمونه را در بالای ستون می گذارند و در طول تفکیک از حلال واحدی استفاده می کنند. بهترین حلال انتخابی، حلالی است که بیشترین فاصله را در باند ها ایجاد کند. چون احتمالاً بهترین حلال در اثر تجربه بدست می آید، گاهی راحتتر است که در انتخاب حلال برای کروماتوگرافی ستونی از روش کروماتوگرافی لایه نازک استفاده شود.

تعداد زیادی از تجربه های کروماتوگرافی لایه نازک را می توان با استفاده از حلال های مختلف، در زمان نسبتاً کوتاهی انجام داد. معمولاً بهترین حلال یا مخلوط حلالی که به این روش به دست می آید برای کروماتوگرافی ستونی مناسب است.

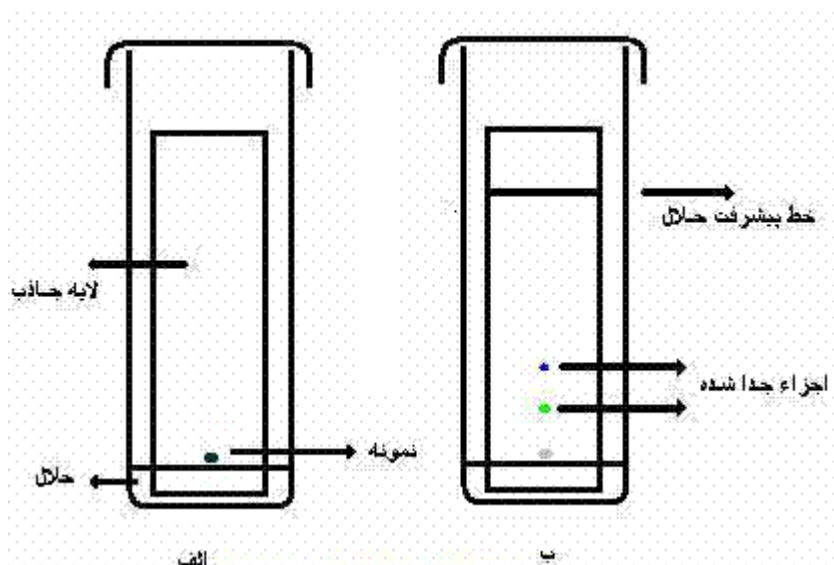
معمولاً از روشی که به استخراج تدریجی (یا جزء به جزء) معروف است استفاده می شود. در این روش برای ظهور کروماتوگرام از یک سری حلال هایی استفاده می کنند که قطبیت آن ها مرتباً رو به افزایش می رود. در شروع با یک حلال غیر قطبی (معمولاً هگزان) ممکن است یک باند به طرف پایین ستون حرکت کند و از آن خارج شود و در این حال باند های دیگر در نزدیکی ابتدای ستون باقی بمانند. سپس حلالی که قطبیت آن اندکی بیشتر است به کار می برند.

در حالت ایده آل باید یک باند دیگر خارج شود و در این حال بقیه باند ها در عقب آن باقی بمانند. چنانچه قطبیت حلال یکباره زیاد بالا رود، ممکن است تمام باند هایی که باقی مانده اند یکباره از ستون خارج شوند. بنابراین باید در هر مرحله قطبیت حلال به مقدار کم و با قاعده معینی افزایش یابد. بهترین راه انجام این کار آن است که از حلال های مخلوط استفاده شود و تعویض کامل حلال چندان مناسب نیست.

ستونی که خوب پر نشود اجزاء را هم خوب تفکیک نمی کند. جسم پر شده باید همگن باشد و در آن هوای محبوس یا حباب بخار وجود نداشته باشد.

کروماتوگرافی لایه نازک (Thin Layer Chromatography (TLC)

کروماتوگرافی لایه نازک یک روش مقدماتی برای آنالیز سریع کیفی است. کروماتوگرافی لایه نازک نوعی کروماتوگرافی جذبی جامد - مایع است و اصول آن مانند کروماتوگرافی ستونی است. ولی در این مورد جسم جاذب جامد را به صورت یک لایه نازک در روی یک قطعه شیشه یا پلاستیک محکم یا ورق آلومینیومی پخش می کنند. یک قطره از محلول نمونه یا مجهول را در نزدیکی لبه صفحه می گذارند و صفحه را همراه مقدار کافی از حلال استخراج کننده در ظرفی قرار می دهند. مقدار حلال باید آنقدر باشد که فقط به سطح زیر لکه برسد (شکل الف). حلال به طرف بالای صفحه می رود و اجزاء مخلوط را با سرعت های متفاوت با خود می برد. در نتیجه ممکن است تعدادی لکه روی صفحه ظاهر شود. این لکه ها روی یک خط عمود بر سطح حلال ظرف قرار می گیرند. (شکل ب)



این روش کروماتوگرافی بسیار آسان است و به سرعت هم انجام می شود. این روش برای تفکیک اجزاء یک مخلوط بسیار مفید است و همچنین می توان از آن برای تعیین بهترین حلال استخراج کننده جهت کروماتوگرافی ستونی استفاده کرد.

در TLC می توان از همان مواد جامد که در کروماتوگرافی ستونی استفاده می شود استفاده کرد و در این میان سیلیکا و آلومینا بیشتر به کار می رود. معمولاً جسم جاذب را با مقدار کمی از ماده نگهدارنده مانند گچ شکسته بندی، کلسیم سولفات و یا نشاسته مخلوط می کنند تا جسم جاذب چسبندگی لازم را پیدا کند و به صفحه بچسبد. صفحه ها را می توان قبل از مصرف تهیه کرد و یا از ورقه های پلاستیکی آماده که در بازار موجود است استفاده نمود.

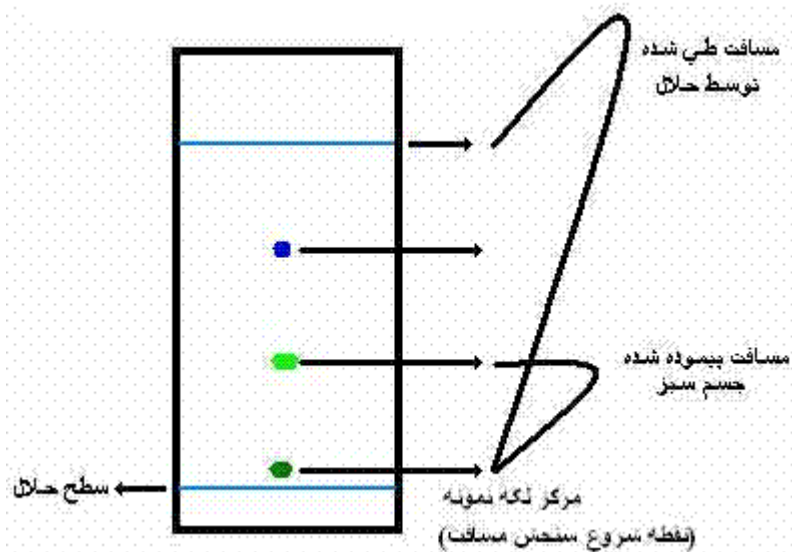
یکی از مزایای مشخص TLC آن است که احتیاج به مقدار بسیار کمی از نمونه دارد. در بعضی موارد می توان تا مقدار ۹ الی ۱۰ گرم را تشخیص داد. اما ممکن است اندازه نمونه تا ۵۰۰ میکرو گرم برسد. در نمونه های زیاد می توان از تجربه های تهیه ای استفاده کرد. در این تجربه ها لکه های مختلف را می تراشند و با یک حلال مناسب می شویند (استخراج می کنند). و برای شناسایی (از طریق طیف سنجی) به کار می برند.

تشخیص لکه های رنگین در روی کروماتوگرام آسان است و برای تعیین محل لکه های اجسام بی رنگ روش های متعددی وجود دارد. برای مثال می توان با تابش نور ماوراء بنفش به صفحه محل لکه، ترکیب هایی را که خاصیت فلورسانس دارند مشخص کرد. به روش دیگر می توان جسم جاذب را با ماده فلورسانس دار بی اثر دیگری مخلوط کرد. هنگامی که نور ماوراء بنفش به این صفحه بتابد، لکه اجسامی که نور ماورای بنفش را جذب می کنند ولی خاصیت فلورسانس ندارند در زمینه فلورسانس دار صفحه به صورت تیره رنگ ظاهر می شوند.



در بسیاری موارد دیگر، از معرف های آشکارساز دیگری استفاده می کنند. این معرف ها را می توان بر روی کروماتوگرام پاشید و لکه ها را ظاهر کرد. سولفوریک اسید، که بسیاری از ترکیبات آلی را به ذغال تبدیل می کند و محلول پتاسیم پرمنگنات نمونه هایی از معرف های آشکار ساز هستند که به این روش مصرف می شوند. ید نیز معرف آشکار ساز دیگری است که مصرف می شود. در این مورد صفحه را در ظرفی می گذارند که محیط آن از بخار ید اشباع باشد. بسیاری از ترکیبات آلی ید را جذب می کنند و لکه آن ها روی کروماتوگرام رنگین (معمولاً قهوه ای) می شود.

در شرایط معین سرعت حرکت ترکیب نسبت به سرعت پیشرفت حلال (Rf) خاصیت مشخصی از ترکیب است. برای تعیین این مقدار مسافتی را که جسم از خط شروع تا وسط لکه را طی کرده است اندازه می گیرند و آن را به مسافتی که حلال پیموده تقسیم می کنند. این مسافت را با خط شروع یکسانی می سنجند.



مسافت طی شده توسط لکه

$$R_f = \frac{\text{مسافت طی شده توسط لکه}}{\text{مسافت طی شده توسط حلال}}$$

مسافت طی شده توسط حلال



روش کار:

- ۱- کاغذ TLC را برداشته و از پایین کاغذ به اندازه ۱/۵ سانت بالا رفته و خطی افقی با مداد رسم می نمایم.
- ۲- از خط افقی کشیده شده ۵ سانت بالا رفته و خط افقی بعدی را می کشیم.
- ۳- لوله موئین را از وسط سر شعله گرفته و آن را کشیده تا نصف شود و سر آن باریک گردد.
- ۴- سر باریک لوله موئین را در جوهر زده و لکه ای از این جوهر را در وسط خط افقی اول که بر روی کاغذ TLC کشیده ایم، می گذاریم.
- ۵- از آنجا که حلال مناسب برای جوهر ترکیبی از آب و اتانول است، در این قسمت باید نسبتی از این دو حلال که بهتر بتواند این دو لکه را جدا کند را پیدا نمایم. بنابراین نسبت های ۵۰٪ به ۵۰٪ و ۸۰٪ به ۲۰٪ و ۲۰٪ به ۸۰٪ از حلال های آب و اتانول را تهیه کرده و در تانک های TLC می ریزیم.
- ۶- سپس کاغذ های TLC را درون تانک ها قرار داده و با شیشه ساعت درب ظرفها را می بندیم که نسبت حلال ها تغییر نکنند.
- ۷- حلال قطره جوهر را با خود به سمت بالا برده و نقطه های رنگی از هم جدا می شوند.
- ۸- از بین این سه حلال، حلالی مناسب است که فاصله نقاط رنگی جدا شده در آن بیشتر باشد.
- ۹- حال حلال مناسب را به مسئول آزمایشگاه گزارش داده و R_f نقطه های رنگی را گزارش می دهیم.