

به نام خدا

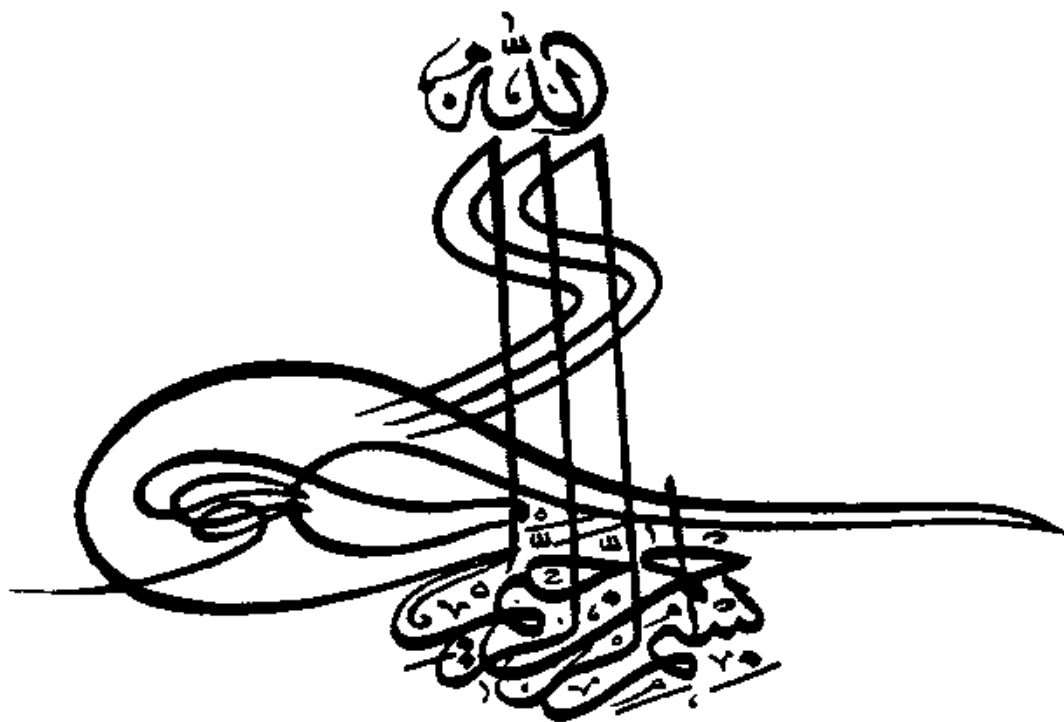


دانشگاه کاشان

دانشکده‌ی شیمی - گروه شیمی آلی

دستور کار  
آزمایشگاه جداسازی و  
شناسایی ترکیب‌های آلی

جواد صفری



## فهرست

۶۹	هیدرات‌های کربن (قندها)	۴	مقررات آزمایشگاه
۷۲	کربوکسیلیک‌اسیدها	۵	مقدمه
۷۳	انیدریداسیدها	۵	چگونگی گزارش مجهول
۷۴	آمین‌ها	۸	آزمون‌های مقدماتی
۷۷	آمینواسیدها	۸	حالت فیزیکی
۷۹	ترکیب‌های نیترودار	۱۰	تعیین ثابت‌های فیزیکی
۸۱	استرها	۱۰	تعیین دمای ذوب
۸۵	جداسازی مخلوط‌های آلی	۱۲	تعیین دمای جوش
۸۵	آزمون‌های مقدماتی	۱۷	تعیین جرم حجمی
۸۶	جداسازی مخلوط‌های محلول در آب	۱۸	تعیین گردش نوری
جداسازی مخلوط‌های نامحلول در آب، محلول در اتر		۲۱	شناسایی کیفی عناصر
۸۸		۲۱	شناسایی هیدروژن
۹۱	جداسازی مخلوط‌های دوتایی	۲۱	شناسایی کربن
۹۱	جداسازی بر اساس تشکیل نمک	۲۱	ذوب ترکیب‌های آلی با سدیم
۹۳	جداسازی به‌وسیله‌ی تقطیر با بخار آب	۲۲	شناسایی گوگرد
۹۳	روش کار جداسازی با مخلوط‌های دوتایی	۲۳	شناسایی نیتروژن
روش کار جداسازی مخلوط‌های سه‌تایی و چهارتایی		۲۴	شناسایی هالوژن‌ها
۹۴		۲۶	دسته‌بندی ترکیب‌های آلی بر اساس حلالیت
۹۴	جداسازی مخلوط ترکیب‌های محلول در آب	۲۶	حلالیت
۹۷	جداسازی مخلوط ترکیب‌های نامحلول در آب	۲۶	قطبیت و حلالیت
۹۹	ضمیمه‌ی شماره‌ی ۱	۲۷	اثر نیروی بین مولکولی
۱۴۸	ضمیمه‌ی شماره‌ی ۲: هشدارهای R و S	۲۹	اثر شاخه زنجیر در حلالیت
۱۵۲	فهرست منابع	۲۹	حلالیت در آب، اسیدهای بازی و آبی و اتر
		۳۱	حلالیت اسید و باز
		۳۱	اثر ساختار بر روی قدرت اسیدی و بازی
		۳۳	مروری در رفتار حلالیت
		۳۸	آزمون‌های حلالیت
		۴۰	شناسایی ترکیب‌های آلی
		۴۴	ترکیب‌های غیر اشباع
		۴۸	ترکیب‌های آروماتیک
		۵۰	آلکیل و آریل‌هالیدها
		۵۳	الکل‌ها
		۶۰	فنل‌ها
		۶۴	آلدهیدها و کتون‌ها

### مقررات آزمایشگاه جداسازی و شناسایی ترکیب‌های آلی

۱. سرساعت مقرر به آزمایشگاه وارد شوید.
۲. بدون روپوش وارد آزمایشگاه نشوید.
۳. در صورت غیبت در آزمایشگاه، نمره‌ی آن جلسه صفر در نظر گرفته می‌شود.
۴. از گذاردن هرگونه وسیله‌ی شخصی از قبیل خودکار، دفتر یادداشت و روپوش در آزمایشگاه خودداری کنید.
۵. به نکته‌هایی که در رابطه با انجام آزمایش به شما تذکر داده می‌شود، توجه ویژه‌ای مبذول دارید.
۶. کارکردن با مواد شیمیایی را شوخی نگیرید.
۷. از دهانه‌ی لوله‌ای که در حال جوشیدن است، هیچ‌گاه به درون لوله نگاه نکنید و دهانه‌ی لوله را نیز به طرف دیگران نگه ندارید.
۸. هیچ‌گاه محلول اتری را در مکانی که شعله‌ی آتش به چشم می‌خورد، تبخیر نکنید.
۹. هیچ وقت در شیشه‌ی اتر و حلال‌های قابل اشتعال را باز نگذارید.
۱۰. محلول سیانور را با پی‌پت نکشید و همیشه برای برداشتن، از بورت استفاده کنید.
۱۱. اثر سوزندگی فنل را بر پوست بدن، با مالش آمونیاک بر طرف کنید.
۱۲. چنانچه اسیدی به دهان یا بدن شما رسید، آن را با سدیم‌بی‌کربنات یا آب آهک، فوراً بی‌اثر کنید.
۱۳. در این قبیل موارد و سایر موارد، فوراً به مسؤل آزمایشگاه مراجعه کنید.
۱۴. محتویات لوله‌های آزمایش و ظرف‌های دیگر را در دست‌شویی داخل هود بریزید.
۱۵. آزمایشگاه را جدی بگیرید. هرگز در آزمایشگاه با دوستان خود شوخی نکنید.
۱۶. هر دانشجو باید به‌طوری که مزاحم دیگری نشود، به کار آزمایشگاهی بپردازد.
۱۷. در مواقع ضروری حتماً از عینک ایمنی استفاده کنید.
۱۸. هنگام کارکردن با مواد شیمیایی، از دستکش ایمنی استفاده کنید.
۱۹. هنگام بروز حادثه (از قبیل آتش‌سوزی، تماس بدن با مواد سمی و سوزنده) خود را نبازید.
۲۰. رعایت نکات ایمنی از اصول اولیه در آزمایشگاه است.
۲۱. به دوستان خود گوشزد نمایید که وقتی مشغول آزمایش هستید، به سراغ شما نیایند؛ زیرا نظم آزمایشگاه مختل و وقت شما گرفته می‌شود.
۲۲. برای رسیدن به نتیجه‌ای درست و دقیق، مرتب و تمیزکار باشید.
۲۳. قبل از شروع هر آزمایش، آزمون گرفته می‌شود.
۲۴. گزارش کارهای آزمایشگاه جداسازی و شناسایی مواد آلی، در پایان هر جلسه تحویل گرفته می‌شود. با توجه به این‌که هر گونه عذری در رابطه با عدم تحویل گزارش کار، پذیرفته نبوده و گزارش کارها به شما برگردانده نمی‌شود.
۲۵. هنگام ترک آزمایشگاه، باید میز کار خود را تمیز و شیشه‌های محتوی مواد را در جای خود بگذارید.
۲۶. نظم و نظافت، نشانه‌ی شخصیت شما است.

### تقسیم‌بندی نمره‌ها در آزمایشگاه

۲۰ نمره	۱- امتحان هر جلسه
۴۰ نمره	۲- مجموع مجهول‌هایی که تحویل می‌گیرید
۴۰ نمره	۴- امتحان پایانی آزمایشگاه

$20 = 100 \div 5$  نمره

گزارش کار باید دارای ویژگی‌های زیر باشد:

- ۱- ثبت مشاهدات
  - ۲- ذکر دلایل مشاهدات
  - ۳- مرتب‌بودن گزارش کار
- در پایان انجام آزمایش، گزارش کار تحویل گرفته می‌شود.

## ۱- مقدمه

اگرچه در دنیای پرشتاب علم، به‌خصوص در وادی پرهیجان شیمی، تهیه‌ی ترکیب‌های جدید و مورد نیاز بشر، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد، اما شناسایی یک ترکیب، گواه بر موفقیت در تهیه‌ی آن است. امروزه روش‌های فیزیکی مانند: تبلور مجدد، انواع تقطیر، تصعید، انواع کروماتوگرافی و... در کنار پیشرفت‌هایی که به تکامل روش‌های دستگاهی منجر شده، علم جداسازی و شناسایی مواد را روبه پیشرفت و ترقی سوق داده است. به‌طوری که با اندکی مهارت، دقت و شکیبایی نتایج خوبی حاصل می‌شود.

پیشرفت‌های شگرف در زمینه‌ی شیمی آلی نظری، تهیه‌ی واکنشگرهای جدید و تکوین و پیدایش دستگاه‌های پیشرفته‌ی جداسازی و شناسایی مواد، هم‌چنان روندی روبه رشد دارد. به‌طوری که شیمیدان‌ها در پژوهش‌های خود باز هم از تسهیلات بیش‌تر و دقیق‌تری برخوردار خواهند بود. در این مسیر پیشرفت هرچه با گام‌های استوارتری حرکت کنیم، آینده‌ای روشن را برای آیندگان ترسیم خواهیم کرد.

درس جداسازی و شناسایی ترکیب‌های آلی، روش‌های مناسبی را برای شناخت یک ترکیب ارائه می‌کند. بخش مهمی از این هدف در آزمایشگاه انجام می‌شود. بنابراین دانشجویان گرامی برای موفقیت بیش‌تر، باید آموخته‌های نظری خود را با دقت در بوته‌ی آزمایش بگذارند. در آزمایشگاه باید نتایج را به دقت مشاهده و تفسیر کرد. سپس با یک بررسی استدلالی و قانونمند، نتایج درست را گزارش نمود. نکته‌ی مهم دیگر این‌که موارد ایمنی در آزمایشگاه را رعایت نمایید تا آزمایشگاه محیطی سبز برای شکوفایی اندیشه‌های شما باشد.

### ۱-۱- چگونگی گزارش مجهول

پس از شناسایی مجهول، باید نتایج بر روی فرم ویژه‌ای گزارش شود. نمونه‌ای از این فرم که باید برای هر مجهول، توسط دانشجو پر شده و تحویل داده شود، در زیر آورده شده است.

نام:.....

ترکیب مورد نظر: n - بوتیل‌الکل

شماره‌ی مجهول: ۲۰

مجهول شماره: III

تاریخ:.....

۱- نتایج بررسی‌های فیزیکی:

الف) حالت فیزیکی: مایع (ب) رنگ ندارد (ج) بو دارد  
د) آزمایش سوزاندن: با شعله‌ی آبی‌رنگ می‌سوزد و باقی‌مانده ندارد.

۲- ثابت‌های فیزیکی:

دمای ذوب مشاهده‌شده: .....

دمای جوش مشاهده شده: ۱۱۴ - ۱۱۷

دمای جوش تصحیح‌شده: ۱۱۵ - ۱۱۶

تعیین چگالی نسبی (sp.gr): ۰٫۸۱۲۴<sup>۲۰</sup>

تعیین ضریب شکست  $n_D^{۲۰} = ۱٫۳۹۸۸$

۳- بررسی کیفی عناصر

فلوئور، کلر، برم، ید، نیتروژن، گوگرد و فلزات را ندارد.

۴- آزمون حلالیت

H <sub>2</sub> O	NaOH ۵ درصد	NaHCO <sub>3</sub> ۵ درصد	HCl ۵ درصد	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
+					

با کاغذ تورنسل و فنل‌فتالین در محلول آبی پاسخ نمی‌دهد.

گروه حلالیت: .....

۵- آزمون‌های طبقه‌بندی کردن اولیه

شناساگر	نتایج	نتیجه‌ی گرفته‌شده برای وجود گروه عاملی
دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین	رسوب ندارد	گروه کربونیل ندارد.
استیل کلرید	واکنش - حرارت - بوی میوه	گروه هیدروکسیل دارد.
سریک‌نیترات	رنگ قرمز	گروه هیدروکسیل دارد.
شناساگر لوکاس	در شناساگر حل شده، لایه‌ی روغنی مجزا ندارد.	به‌طور احتمال الکل نوع اول است.

گروه عاملی که توسط این آزمایش نشان داده می‌شود، الکل است، به‌طور احتمال الکل نوع اول نیز می‌باشد.

۶- نتایج طیف‌بینی

نوع طیف و حلال	پیام‌های مهم نشان داده‌شده	نتیجه (وجود عامل)
IR در $\text{CCl}_4$	$3600, 3300 \text{ cm}^{-1}$	-OH
	(خیلی پهن) $1025 \text{ cm}^{-1}$	-OH

۷- بررسی ابتدایی منابع

ترکیب‌های احتمالی	دمای ذوب یا جوش (درجه‌ی سانتی‌گراد)	پیشنهاد برای انجام آزمون‌های عملی بیش‌تر
ایزوبوتیل‌الکل	۱۰۸	
متیل‌ایزوپروپیل‌کربینول	۱۱۳	یک الکل نوع دوم باید به آزمون یدوفرم پاسخ دهد.
۳- پنتانول	۱۱۶	
n- بوتیل‌الکل	۱۱۷	
۲- پنتانول	۱۱۹	متیل‌کربینول نوع دوم باید به آزمون یدوفرم پاسخ دهد.
متیل‌ترشیو - بوتیل‌کربینول	۱۲۰	

۸- طبقه‌بندی بیش‌تر و آزمون‌های ویژه

شناساگر	نتایج	استفاده از نتایج
آزمون یدوفرم	رسوب نمی‌دهد	متیل‌کربینول نوع دوم نیست.

۹- ترکیب‌های احتمالی

نام	مشتق‌های مفید و دمای ذوب آن‌ها (درجه‌ی سانتی‌گراد)		
	۵،۳ - دی‌نیتروبنزوات	آلفا- نفتیل‌اورتان	فنیل‌اورتان
n - بوتیل‌الکل	۶۴	۷۱	۶۱
ایزوبوتیل‌الکل	۸۶	۱۰۴	۸۶
۳- پنتانول	۹۷	۷۱	۴۹

۱۰- مشتق‌های تهیه‌شده

نام مشتق	دمای ذوب مشاهده‌شده	دمای ذوب گزارش‌شده
۵،۳ - دی‌نیتروبنزوات	۶۲ - ۶۳	۶۴
آلفا- نفتیل‌اورتان	۶۸ - ۶۹	۷۱
فنیل‌اورتان	۵۷ - ۵۹	۶۱

۱۱- جدول‌های مورد استفاده:

(۱) جدول‌های موجود در شراینر

(۲) Merck Index

نمونه‌ای از فرمی که دانشجو باید تحویل دهد:

۱- بررسی فیزیکی <sup>۱</sup>		جامد	مایع	رنگ	بو	سوختن با شعله‌ی آبی بدون دوده	سوختن همراه دوده	باقی مانده
۲- ثابت‌های فیزیکی <sup>۲</sup>		دمای جوش مشاهده شده		دمای جوش تصحیح شده		دمای ذوب		
۳- آزمون‌های حلالیت <sup>۳</sup>		آب	اتر	NaOH ۵درصد	NaHCO <sub>3</sub> ۵ درصد	HCl ۵ درصد	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> غلیظ	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> غلیظ
<p>با کاغذ pH چه پاسخی می‌دهد؟..... با فنل فتالئین چه پاسخی می‌دهد؟.....                      اگر ترکیب جزء کربوکسیلیک اسیدهای قوی است، اکی‌والان آن چه قدر است؟                      گروه حلالیت.....</p>								
۴- بررسی کیفی عناصر <sup>۴</sup>		کربن	گوگرد	نیتروژن	کلر	برم	ید	فلوئور
۵- آزمون‌های طبقه‌بندی کردن <sup>۵</sup>		شناساگر		نتایج (رسوب، بو، رنگ، حرارت)			چه عامل یا گروهی در مجهول وجود دارد	
		-۱ -۲ -۳						
۶- آزمون‌های ویژه (برای طبقه‌بندی و شناخت پیش‌تر)								
۷- با مقایسه‌ی دمای جوش.... یا دمای ذوب... با منبع علمی، باید جسم .... باشد.								
۸- تهیه‌ی مشتق <sup>۶</sup>		نام مشتق		دمای ذوب مشتق				
۹- نتایج طیف‌بینی <sup>۷</sup>		نوع طیف و حلال		پیام‌های مهم نشان داده شده			نتیجه‌ی وجود عامل	

- 1- Physical Examination
- 2- Physical Constant
- 3- Solubility Tests
- 4- Elemental Analysis
- 5- Preliminary- Classification Tests
- 6- Preparation of Perivative
- 7- Spectroscopic Results

## ۲- آزمون‌های مقدماتی

چنانچه آزمون‌های مقدماتی با زیرکی و دقت انجام شود، در مقایسه با قسمت‌های دیگر می‌تواند با زحمت کم‌تر، اطلاعات بیش‌تری را در اختیار بگذارد. آزمایش‌کننده در ابتدا باید مطمئن شود که جسم مجهول از یک ترکیب تشکیل شده است. در صورتی که از چند ترکیب تشکیل شده، باید آن را از هم جدا کرده، سپس به شناسایی آن اقدام نماید.

## ۲-۱- حالت فیزیکی

حالت فیزیکی جسم، از نظر جامد، مایع و گاز بودن، باید مشخص شود. برای مثال تنها با مشاهده‌ی حالت بلوری در جسم مجهول، قسمت زیادی از تمام گروه‌های آلی از نظر دور می‌شوند؛ زیرا اغلب آن‌ها در درجه حرارت معمولی مایع هستند.

## ۲-۲- رنگ

رنگ ماده‌ی اولیه و همچنین اگر تغییر رنگی در اثر تعیین دمای جوش پیش آمد، باید به دقت مورد توجه قرار گیرد. رنگ برخی از ترکیب‌ها در اثر وجود ناخالصی در آن‌ها می‌باشد. به‌طور معمول این ناخالصی‌های رنگی، بر اثر اکسیدشدن ملایم ترکیب آلی به‌وسیله‌ی اکسیژن هوا تولید می‌شود. برای مثال آنیلین به رنگ قهوه‌ای قرمز است؛ اما نمونه‌ی تازه تقطیرشده‌ی آن بی‌رنگ است.

بسیاری از مایعات و جامدات رنگی هستند؛ زیرا در ساختار مولکولی آن‌ها، گروه‌های رنگ‌زا حضور دارد. بسیاری از ترکیب‌های نیترو، کینون‌ها، ترکیب‌های آزو، کربوکاتیون‌های پایدار، کربانیون‌ها و ترکیب‌هایی با سیستم‌های مزدوج زیاد، رنگی می‌باشند. برای مثال ۲،۱- نفتوکینون، قرمز و ارتو- نیتروآنیلین، فنانتروکینون و آلیزارین به رنگ نارنجی و متا- دی‌نیتروبنزن زردرنگ می‌باشد.

## ۲-۳- بو

بوی بسیاری از ترکیب‌های آلی در تشخیص جسم کمک زیادی می‌نماید. این حالت به‌خصوص در مواردی اهمیت پیدا می‌کند که وزن مولکولی جسم کم باشد. بوی برخی از ترکیب‌ها، حتی وقتی مقدار کمی از آن‌ها در فاصله‌ی به‌نسبت زیادی موجود باشد، قابل توجه و گاهی شگفت‌انگیز است. در استشمام اجسام مجهول احتیاط کنید؛ زیرا برخی از اجسام نه‌تنها نامطبوع هستند، بلکه غشای مخاطی را تحریک کرده یا به شدت سمی می‌باشند.

بسیاری از ترکیب‌ها از خود بوی ویژه‌ای دارند. این امکان وجود ندارد که بوها را به روش دقیق توضیح داد، اما دانشجو باید با بوی ترکیب‌های معمولی آشنا باشد. مرکاپتان‌ها، پنتامتیلن‌دی‌آمین و نظایر آن بوی نامطلوب هیدروژن‌سولفید دارند. بنزآلدئید، نیتروبنزن و بنزونیتریل همگی بوی بادام تلخ دارند. استر الکل‌های آلیفاتیک بوی میوه دارند؛ برای مثال ایزوآمیل‌استات بوی شبیه موز دارد. کتون‌های رده‌ی پایین، آلدئیدها، هیدروکربن‌های هالوژن‌دار بوی شیرین بی‌حس کننده دارند. ایزونیتریل‌ها بوی شیرین ناگوار، اسیدهای چرب رده پایین، مانند فرمیک‌اسید و استیک‌اسید دارای بوی شدید، پروپیونیک‌اسید بوی ناگوار عرق‌مانند، بوتیریک‌اسید بوی کره‌ی فاسدشده و اسیدهای با تعداد کربن بیش‌تر بوی بزمی می‌دهند. هیدروکربن‌ها نیز بوهای متفاوت دارند. تولوئن، هگزان، ایزوپرن و نفتالن بوهای قابل تشخیص از یک‌دیگر دارند.

## ۲-۴- آزمایش سوزاندن

حدود ۰ گرم از جسم جامد و حدود دو قطره از جسم مایع را در نوک قاشقک (اسپاتول) قرار داده، چگونگی پدیده‌های شرح داده‌شده را مشاهده کنید:



۱- قابلیت اشتعال و طبیعت شعله

۲- اگر ترکیب جامد است، آیا ذوب می‌شود؟ روش ذوب‌شدن چگونه است؟

۳- پدیدارشدن بخار آب در اثر سردکردن بخارهای حاصل از سوختن و شناسایی آزادشدن گازهای دیگر.

۴- باقی‌مانده‌ی پس از سوزاندن: اگر باقی‌مانده‌ای پس از سوزاندن مشاهده شد، بگذارید قاشقک سرد شود. یک قطره آب اضافه کنید و محلول را با کاغذ pH امتحان کنید. قلیایی‌بودن محلول نشانه‌ی نمک سدیم (یا فلز دیگر) است. شعله‌ی زرد با دوده، دلالت بر جسم آروماتیک یا ترکیب آلیفاتیک دارد که زیاد غیر اشباع می‌باشد. شعله‌ی زرد و بدون دوده نشانه‌ی هیدروکربن‌های آلیفاتیک است. وجود اکسیژن در جسم، شعله را بی‌رنگ (یا آبی) می‌کند. وجود اکسیژن زیاد قابلیت اشتعال را کم می‌نماید یا مانع اشتعال می‌شود. وجود هالوژن نیز چنین اثری را دارد. بوی مشخص گوگردی اکسید ( $SO_2$ ) دلالت بر وجود گوگرد دارد.

الکن‌ها: با شعله‌ی روشن و به سرعت می‌سوزند (مانند بسیاری از ترکیب‌های آلیفاتیک)

آنیلین: با شعله‌ی پر دود می‌سوزد و تولید ابری از دود می‌کند.

۲،۱- دی‌برمواتان: نمی‌سوزد تا زمانی که جسم به صورت بخار در آمده و بخار آن داغ شود. در این صورت با شعله‌ای به مقدار جزئی دوددار می‌سوزد. نمونه‌ای از این ترکیب‌های هالوژن‌دار، کلروفرم، هیدرات کلرال و کربن‌تتراکلرید است (توجه: دی‌و فرم بر اثر حرارت دود غلیظی از ید ایجاد می‌کند).

سدیم‌بنزوات: به سختی می‌سوزد و سدیم‌کربنات ( $Na_2CO_3$ ) به جا می‌گذارد. پس از سردشدن کروزه، به آن کمی آب مقطر افزوده، با کاغذ لیتموس امتحان کنید. آبی‌رنگ می‌شود و اگر اسید به آن بیفزایید می‌جوشد و کربن‌دی‌اکسید متصاعد می‌شود. جسم مورد آزمایش نمونه‌ای از نمک‌های قلیایی کربوکلیسیک اسید است.

استون‌سدیم‌بی‌سولفیت: تقریباً غیر قابل اشتعال است و باقی‌مانده‌ی بی‌رنگی به نام سدیم‌سولفیت و سولفات به جا می‌گذارد. باقی‌مانده را به یک لوله‌ی آزمایش منتقل کرده، به آن هیدروکلریک اسید اضافه کنید. گاز گوگردی‌اکسید متصاعد می‌شود که می‌توان وجود آن را به‌وسیله‌ی کاغذ آغشته به محلول پرمنگنات مشخص کرد.

قند معمولی: ذوب می‌شود، تیره می‌گردد. سپس زغال شده، سرانجام می‌سوزد. به هنگام سوختن بوی قند سوخته می‌دهد. چنین تغییرهایی به‌وسیله‌ی مونو و دی‌ساکاریدها مشاهده می‌شود.

تارتاریک اسید و تارتارات‌ها، سیترات‌ها و لاکتات‌ها سیاه شده، بوی قند سوخته می‌دهند. انواع زیادی از ترکیب‌ها، بدون آن که ذوب شوند، سیاه می‌گردند؛ مانند: نشاسته، اکسامید، سولفونیک اسیدها و ....

لازم به یادآوری است که باید بین کربن باقی‌مانده که ممکن است به سختی به‌طور کامل بسوزد و باقی‌مانده‌ی غیر فرار واقعی مانند فلزات و اکسید آن‌ها فرق گذاشت.

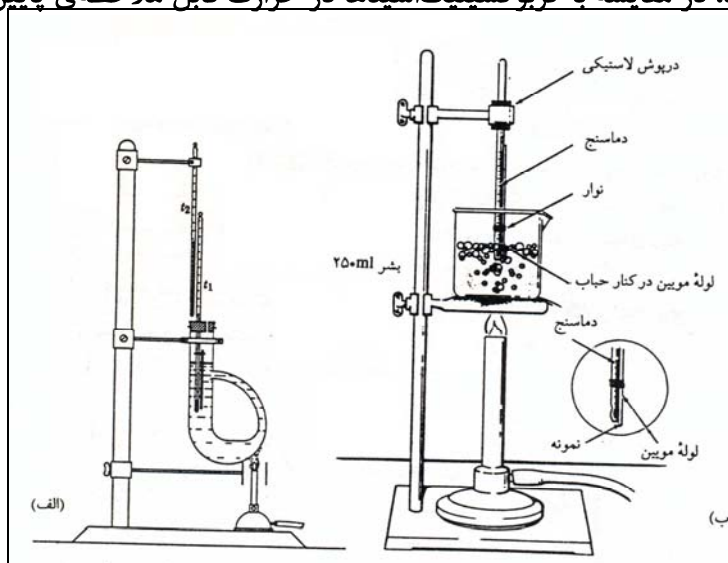
توجه: آزمایش سوزاندن را به هیچ عنوان در فضای آزمایشگاه انجام ندهید. این آزمایش را فقط در زیر هود و با توجه به این که اطراف شما حلال آتش‌گیر وجود ندارد، انجام دهید.

## ۳- تعیین ثابت‌های فیزیکی

مدت‌ها است که ویژگی‌های فیزیکی مانند دمای ذوب، دمای جوش ضریب شکست نور و جرم حجمی برای شناسایی و تشخیص ترکیب‌های آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند. 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 ویژگی‌ها، ثابت‌های یکسانی نشان دهد. بنابراین به نظر می‌رسد که جدول ثابت‌های فیزیکی برای تشخیص جسم بسیار مفید است. با مشاهده‌ی دمای ذوب یا جوش ممکن است اطلاعاتی درباره‌ی خلوص جسم مورد مطالعه نیز به دست آید. یکی از دلایل خالص بودن جسم، ثابت ماندن دمای جوش یا دمای ذوب در درجه حرارت معین است؛ یعنی اگر حدود نوسان دمای جوش یک مایع از دو درجه تجاوز نمود، نباید آن را به حساب آورد. در صورتی که جسم خالص نباشد، برای تعیین ثابت‌های فیزیکی، باید آن را خالص نمود. برای خالص‌سازی مایعات از فرایند تقطیر و برای جامدات از تبلور مجدد استفاده می‌شود.

## ۳-۱- تعیین دمای ذوب

دمای ذوب یک ماده، دمایی است که در آن جسم جامد با مذابش در حال تعادل است. اجسام خالص دمای ذوب دقیقی دارند. ناخالصی‌های جزئی دمای ذوب را به طور قابل ملاحظه‌ای پایین می‌آورند. افزون بر این، دامنه‌ی ذوب بزرگ‌تری مشاهده می‌شود (بزرگ‌تر از یک). از این واقعیت هم‌چنین برای تطابق دو ماده با دمای ذوب یکسان استفاده می‌شود. برای این منظور مقدار مساوی از دو جسم را با هم خوب می‌سایند. اگر دمای ذوب مخلوط تغییر نکند، بنابراین یک ماده بیش‌تر وجود ندارد. اگر دمای ذوب کم شود، مربوط به دو ماده‌ی مختلف است. در ترکیب‌های ایزومورف (هم‌ریخت) با وجود تفاوت‌های شیمیایی، اختلافی در دمای ذوب مشاهده نمی‌شود. بسیاری از اجسام آلی به هنگام ذوب، تخریب می‌شوند که اغلب با تغییر رنگ و تصاعد گاز همراه است. این دمای تخریب به‌طور کلی دقیق نیست؛ هم‌چنین تابع سرعت حرارت‌دادن (حرارت‌دادن سریع‌تر، دمای تخریب را بالاتر می‌برد) است و به‌طور دقیق تکرارپذیر نمی‌باشد. بین دمای ذوب و ساختار یک ماده، روابطی وجود دارد. می‌توان پیش‌بینی کرد که اجسام با مولکول‌های متقارن در دمای بالاتر ذوب می‌شوند (نسبت به آن‌هایی که ساختاری با تقارن کم‌تر دارند). برای مثال  $n$  - پارافین‌ها دمای ذوب بالاتری از ایزوپارافین‌ها با همان تعداد کربن دارند. در ترکیب‌های ایزومر فضایی ترکیب ترانس، اغلب دمای ذوب بالاتری را دارا می‌باشد. برای مثال دمای ذوب مالئیک‌اسید (سیس)  $130$  درجه‌ی سانتی‌گراد و فوماریک‌اسید (ترانس)  $300$  درجه‌ی سانتی‌گراد است. دمای ذوب با درجه‌ی تجمع یک ترکیب افزایش می‌یابد. به این دلیل استرها که قابلیت تشکیل پیوندهای هیدروژنی ندارند، در مقایسه با کربوکسیلیک‌اسیدها در حرارت قابل ملاحظه‌ی پایین‌تری ذوب می‌شوند.



شکل ۱: اندازه‌گیری دمای ذوب (الف) با استفاده از لوله‌ی تیل (ب) با استفاده از حمام روغن

### ۳-۱-۱- اندازه‌گیری دمای ذوب

نمونه‌ی کاملاً خشک و ساییده‌شده را در انتهای بسته‌ی یک لوله‌ی موئین به قطر دو میلی‌متر جای دهید. برای این منظور، مقدار کمی از نمونه را در یک شیشه‌ی ساعت کوچک بریزید و با انتهای یک لوله‌ی آزمایش تمیز آن را بسایید تا به شکل پودر درآید. چند بار نوک باز لوله‌ی موئین را آهسته به داخل جسم جامد بزنید. با برگرداندن لوله و زدن انتهای بسته‌ی لوله بر روی یک سطح محکم، جسم جامد را به انتهای بسته‌ی لوله هدایت نمایید. جسم باید در لوله متراکم شود؛ بهترین راه انجام این کار آن است که در خاتمه، لوله‌ی موئین را از درون یک لوله‌ی شیشه‌ای توخالی عمودی بلند، روی یک سطح سخت رها کنید تا پودر از قسمت بالای لوله به ته آن انتقال یابد.

نمونه باید به اندازه‌ای باشد که پس از عمل تراکم لوله‌ی موئین را تا عمق ۲ - ۳ میلی‌متر پر کند. لوله‌ی موئین را به وسیله‌ی نخ به دماسنج متصل کنید. نمونه باید در مجاورت حباب دماسنج باشد. دماسنج را در داخل حمام (آب، گلیسرین، روغن یا پارافین) قرار دهید. به آرامی درجه حرارت مایعی را که باید گرم شود، بالا ببرید (حدود دو درجه‌ی سانتی‌گراد در دقیقه). درجه‌ای را که ابتدا فرایند ذوب مشاهده و درجه‌ای را که آخرین قسمت جامد ذوب می‌شود، ملاحظه نمایید و این درجه‌ها را به‌عنوان حدود تغییرات ذوب جسم یادداشت کنید. چون به این روش، باید برای رسیدن به دمای ذوب جسم جامدی که در حرارت بالا ذوب می‌شود، زمان زیادی صرف گردد؛ بهتر است که دو نمونه از جامد مورد نظر را تهیه نمایید؛ نمونه‌ی اول را به سرعت گرم کنید و دمای ذوب تقریبی آن را اندازه بگیرید. پس از آن بگذارید تا مایع گرم خنک شود و به ۱۰ - ۱۵ درجه پایین‌تر از دمای ذوب تقریبی برسد. سپس لوله‌ی دوم را داخل کنید و دوباره مایع حمام را تا دمای ذوب جسم به آرامی حرارت دهید.

### ۳-۱-۲- پرسش‌های مربوط به تعیین دمای ذوب

۱- خطاهایی را که ممکن است باعث دمای ذوب مشاهده‌شده برای یک ترکیب خالص شود، توضیح دهید:

الف) دمای ذوب پایین‌تر از مقدار واقعی

ب) دمای ذوب بالاتر از مقدار واقعی

ج) گسترش دامنه‌ی ذوب

۲- دانشجویی دمای ذوب یک ترکیب بلوری سفیدرنگ را ۱۱۱-۱۱۲ درجه‌ی سانتی‌گراد به دست آورد. برای دقت بیشتر، بعد از سردشدن، با همان لوله‌ی موئین، دمای ذوب آن جسم را اندازه‌گیری کرد و دمای ذوب را ۱۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد گزارش نمود. رفتار نمونه‌ی سردشده‌ای را که دوباره دمای ذوب آن اندازه‌گیری شد، توجیه کنید.

۳- الف) چرا دمای ذوب یک ماده‌ی ناخالص به‌طور معمول کم‌تر از دمای ذوب ماده‌ی خالص آن است؟

ب) آیا دمای ذوب یک جسم بلوری با همان جسم به‌صورت پودر شده متفاوت است؟

ج) اگر جسمی در هنگام ذوب شدن تجزیه گردد، آیا دمای ذوب نشان‌داده شده صحیح است؟

د) سرعت حرارت‌دادن بسیار زیاد چه تأثیری روی دمای ذوب دارد؟

۴- دانشجویی دمای ذوب یک جسم مجهول را ۱۳۳ درجه‌ی سانتی‌گراد به‌دست آورده است. لیکن بر اساس اطلاعاتی که جدول زیر در اختیار او قرار می‌دهد، چندین ماده در این حدود دمای ذوب قرار دارد. این دانشجو با چه شیوه‌ای به پاسخ صحیح خواهد رسید؟

ترکیب	دمای ذوب (درجه‌ی سانتی‌گراد)
ترانس سینامیک‌اسید	۱۳۳
بنزوئین	۱۳۳
مالئیک‌اسید	۱۳۰
اوره	۱۳۳

۵- هر کدام از موارد زیر چه تأثیری در دمای ذوب دارد؟

الف) قطر زیاد لوله‌ی موئین مورد استفاده

ب) قطر بسیار کم لوله‌ی موئین مورد استفاده

ج) وجود حباب‌های هوا در بین مواد موجود در لوله‌ی مویین

د) وجود ناخالصی در ماده‌ی مورد استفاده

۶- درستی یا نادرستی عبارت‌های زیر را توضیح دهید:

الف) همیشه ناخالصی، دمای ذوب ترکیب‌ها را پایین می‌آورد.

ب) دمای ذوب آلی یک جسم آلی متبلور، همیشه دلالت بر یک ترکیب واحد خالص می‌کند.

ج) اگر مقداری از ترکیب A به ترکیب X اضافه شود و دمای ذوب X پایین بیاید، باید X با A یکسان باشد.

د) اگر مقداری از ترکیب A به ترکیب X اضافه شود و دمای ذوب X پایین بیاید، نمی‌توانند X با A یکسان باشد.

۷- دمای ذوب سدیم کلرید (۸۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) و دمای ذوب بنزوکائین (۹۱-۹۲ درجه‌ی سانتی‌گراد) است. اگر

مخلوطی از بنزوکائین و ۱۰ درصد سدیم کلرید وجود داشته باشد، دمای ذوب آن‌ها چه تغییری می‌کند؟

۸- دو دانشجو با داشتن مجهول‌های یکسان توسط دو دستگاه، دو دمای ذوب یکی ۱۲۰-۱۲۱ و دیگری ۱۲۸-۱۲۹ را

گزارش می‌کنند. چگونه ممکن است بدون استاندارد نمودن دستگاه‌ها، یکسان بودن دو نمونه‌ی مجهول برای آن‌ها

مشخص شود؟

۹- دو ترکیب X و Y دارای دمای ذوب یکسان و مشخصی هستند. ترکیب مجهول Z مشکوک به داشتن ساختاری

یکسان با X و Y است. روشی برای تعیین Z بیان کرده، دلیل خود را توضیح دهید؟

۱۰- چه ثابت‌های فیزیکی به غیر از دمای ذوب و دماهای ذوب مخلوط را می‌توان برای شناسایی یک جامد آلی به کار

برد؟

### ۳-۲- تعیین دمای جوش

فشار بخار مایعات، بر اثر گرم شدن آن‌ها زیاد می‌شود؛ تا حدی که فشار بخار مایع برابر با فشار هوا می‌شود. در این حالت

مایع شروع به جوشیدن می‌کند. این دما را دمای جوش مایع می‌نامند. به‌طور معمول دمای جوش در فشار ۷۶۰

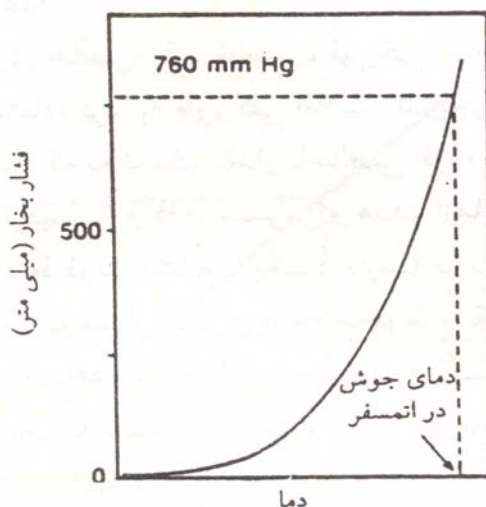
میلی‌متر جیوه (یک اتمسفر) اندازه‌گیری می‌شود. هرگونه تغییر در فشار، سبب تغییر در دمای جوش می‌شود. با کاهش

فشار دمای جوش نیز پایین می‌آید؛ زیرا انرژی گرمایی کم‌تری برای برقراری تعادل بین فشار بخار مایع و فشار هوا (که

کم شده است) لازم است. فشار بخار به درجه حرارت بستگی دارد. با توجه به منحنی فشار بخار بر حسب دما برای آب

(شکل ۲)، آب در دمای انجمادش فشار بخار کمی دارد (۴ - ۶ میلی‌متر جیوه)؛ ولی با افزایش درجه حرارت، فشار بخار

نیز افزایش می‌یابد.



شکل ۲: منحنی فشار بخار یک مایع بر حسب دما

دمای جوش مایع در فشار یک اتمسفر را دمای جوش استاندارد یا نرمال آن مایع می‌نامند. برای مثال ۱۰۰ درجه‌ی

سانتی‌گراد، دمای جوش استاندارد یا نرمال آب می‌باشد. در صورتی که فشار استاندارد از ۷۶۰ میلی‌متر جیوه کم‌تر باشد،

جوشش در دمای پایین‌تری صورت می‌گیرد؛ چون دمای جوش متناسب با فشار است. چنانچه دمای جوش در فشار دیگری (به جز ۷۶۰ میلی‌متر جیوه) تعیین شده باشد، باید فشار ذکر شود. برای پی‌بردن به مقدار این ارتباط، جدول ویژه‌ای به نام نوموگراف<sup>۱</sup> وجود دارد که در صورت نیاز می‌توان از استفاده کرد.

اکنون مایعی را در نظر بگیرید که در یک درجه حرارت معین در ظرف سرگشاده‌ای قرار دارد و مولکول‌های لایه‌ی بخار در بالای مایع می‌توانند از محوطه‌ی ظرف خارج شوند. بخاری که در بالای این نمونه است، از مولکول‌های هوا و نمونه تشکیل شده است. طبق قانون فشارهای جزئی دالتون، فشار کل خارجی در بالای مایع برابر با فشار بخار تعادل آن در درجه حرارت معین است. اگر درجه حرارت بالا رود، تعداد مولکول‌های نمونه در فضای که در بالا و نزدیک مایع است افزایش می‌یابد و در نتیجه مقداری از هوا جابه‌جا می‌شود. در درجه حرارت بالا، فشار جزئی نمونه درصد بیش‌تری از فشار کل را تشکیل می‌دهد. با زیاد شدن درجه حرارت، این فرایند ادامه می‌یابد تا فشار بخار تعادل با فشار خارجی برابر شود و در این حال تمام هوا به‌طور کامل از ظرف خارج می‌شود. تبخیر باعث جابه‌جا شدن مولکول‌های گازی نمونه خواهد شد. بنابراین فشار بخار تعادل نمونه، یک حد نهایی دارد که به‌وسیله‌ی فشار خارجی معین می‌شوند. در این حد سرعت تبخیر مقدار زیادی افزایش می‌یابد.

عوامل مؤثر بر دمای جوش به‌طور خلاصه عبارت است از:

- ۱ - فشار وارد بر سطح مایع که با دمای جوش نسبت مستقیم دارد.
- ۲ - جرم مولکولی که در مورد هر دسته از ترکیب‌ها با افزایش جرم مولکولی، دمای جوش نیز افزایش می‌یابد.
- ۳ - ایجاد پیوندهای بین مولکولی مانند پیوند هیدروژنی که سبب افزایش دمای جوش می‌گردد.
- ۴ - استخلاف اتم یا گروه‌های اتمی به‌جای هیدروژن، سبب افزایش دمای جوش می‌گردد.
- ۵ - وجود شاخه در ترکیب‌ها، به‌طور معمول سبب کاهش دمای جوش نسبت به ترکیب بدون شاخه می‌گردد.
- ۶ - اثر ناخالصی‌ها روی دمای جوش به شدت تابع نوع ماده‌ی آلوده‌کننده است. اگر باقی‌مانده‌ی حلال‌های زود فرآر موجود باشند، اثرهای قابل ملاحظه‌ای مشاهده می‌شود. برعکس اضافه‌کردن ماده‌ای با همان دمای جوش (در حالت ایده‌آل) هیچ تأثیری ندارد. اغلب مقدار جزئی ناخالصی روی دمای جوش کم‌تر از دمای ذوب اثر می‌گذارد.

### ۳-۲-۱- تصحیح دمای جوش

دمای جوش، یک ثابت فیزیکی مشخص است که در شناسایی مایعات استفاده‌ی زیادی دارد. اگرچه ناخالصی موجود، موجب کاهش یا افزایش دمای جوش مشاهده‌شده‌ی مایع می‌گردد، اما اندازه‌گیری دمای جوش برای تخمین خلوص مایع به دلیل وابستگی آن با تغییرات فشار و حساسیت متناوب هر مایع نسبت به ناخالصی، در مقایسه با نقش اندازه‌گیری دمای ذوب جامد برای تخمین خلوص آن، ناچیز و از اهمیت کم‌تری برخوردار است.

به دلیل وابستگی شدید دمای جوش با فشار محیط در اندازه‌گیری دمای جوش، فشار محیط نیز باید ثبت گردد. دمای جوش مایعات در متون شیمی در فشار ۷۶۰ میلی‌متر جیوه گزارش می‌شود؛ بنابراین لازم است تا با توجه به میزان اختلاف فشار نسبت به فشار استاندارد دمای جوش اندازه‌گیری‌شده تصحیح شود. پژوهشگرانی که در آزمایشگاه‌های مناطق مرتفع که فشار کم‌تری نسبت به سطح دریا دارند، کار می‌کنند، مجموعه‌ای از روش‌های تقریبی به منظور تصحیح دمای جوش تجربی یافته‌اند. این شیوه‌ها با تقطیر تعدادی از ترکیب‌ها با دماهای جوش معین حاصل شده است. از اختلاف بین دمای جوش ثبت‌شده در متون شیمی و دمای جوش مشاهده‌شده، میزان تصحیح به‌دست آمده است. جدول ۱ مقدار تصحیح دمای جوش مایعات را به ازای ۱۰ میلی‌متر جیوه اختلاف فشار نشان می‌دهد. هرچه اختلاف فشار بیش‌تر شود، میزان تقریب افزایش می‌یابد. انحراف جزئی از فشار ۷۶۰ میلی‌متر جیوه (برای مثال ۵ میلی‌متر جیوه) در کارهای معمولی قابل صرف‌نظر کردن است. برای مثال اگر دمای جوش ترکیب در ۷۰۰ میلی‌متر جیوه برابر ۵ درجه‌ی سانتی‌گراد باشد، میزان تصحیح در دمای جوش را حساب کنید؟

## ۳-۲-۲- تغییرات دمای جوش به ازای تغییرات کم فشار

مایعات تجمع‌پذیر	مایعات غیر تجمع‌پذیر	دمای جوش بر حسب درجه‌ی سانتی‌گراد	دمای جوش بر حسب درجه‌ی کلوین
۰٫۳۲۰	۰٫۳۸	۵۰	۳۲۳
۰٫۳۷	۰٫۴۴	۱۰۰	۳۷۳
۰٫۴۲	۰٫۵۰	۱۵۰	۴۲۳
۰٫۴۶	۰٫۵۶۰	۲۰۰	۴۷۳
۰٫۵۶	۰٫۶۸۰	۳۰۰	۵۷۳
۰٫۶۵	۰٫۷۹۰	۴۰۰	۶۷۳
۰٫۷۶	۰٫۹۱۰	۵۰۰	۷۷۳

جدول ۱: میزان تصحیح دمای جوش به ازای هر ۱۰ میلی‌متر جیوه اختلاف فشار

ابتدا دمای جوش مشاهده‌شده را به درجه‌ی کلوین تبدیل کنید. اگر مایع تجمع‌پذیر (آسوسیه) باشد، تقسیم بر ۱۰۲۰ (به ازای هر ۱۰ میلی‌متر جیوه) نمایید. برای مایعات غیرتجمع‌پذیر (غیر آسوسیه) تقسیم بر ۸۵۰ (به ازای هر ۱۰ میلی‌متر جیوه) کنید

$$\frac{۵۰ + ۲۷۳}{۱۰۲۰} = ۰٫۳۱۶ = ۰٫۳۲ \quad \frac{۵۰ + ۲۷۳}{۸۵۰} = ۰٫۳۸$$

پس عدد حاصل را (بر حسب تجمع‌پذیربودن یا تجمع‌پذیرنبودن) در  $\frac{۱۰۷۰۰ - ۷۶۰}{۱۰}$  ضرب می‌کنیم تا میزان تصحیح دمای جوش حاصل گردد.

(میزان تصحیح به‌ازای ۱۰ میلی‌لیتر اختلاف فشار)  $\times (۱۰۷۰۰ - ۷۶۰) =$  میزان تصحیح در دمای جوش

(۰٫۳۸ یا ۰٫۳۲)  $\times ۶ =$  میزان تصحیح در دمای جوش

با استفاده از مثال و جدول ۱، نتیجه می‌گیریم که به‌طور کلی، میزان تصحیح به‌ازای هر میلی‌متر جیوه اختلاف فشار، معادل  $۱ \times ۱۰^{-۴}$  برای مایعات تجمع‌پذیر و  $۱٫۲ \times ۱۰^{-۴}$  برای مایعات غیر تجمع‌پذیر، دمای جوش ماده برحسب کلوین می‌باشد. بنابراین برای انحراف‌های بیش از ۲۰ میلی‌متر جیوه نسبت به فشار ۷۶۰ میلی‌متر جیوه، می‌توان دمای جوش نرمال را توسط دو فرمول زیر به‌دست آورد. برای مایعات غیرتجمع‌پذیر از فرمول:

$$t = t_{\text{مشاهده‌شده}} + ۰٫۰۰۰۱۲ (۷۶۰ - P) \times (t + ۲۷۳) \quad (t \text{ تصحیح‌شده})$$

برای مایعات تجمع‌پذیر از قبیل آب، الکل‌ها و کربوکسیلیک‌اسیدها که دارای پیوند هیدروژنی هستند، از فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$t = t_{\text{مشاهده‌شده}} + ۰٫۰۰۰۱ (۷۶۰ - P) \times (t + ۲۷۳) \quad (t \text{ تصحیح‌شده})$$

در فشار ۷۵۰ میلی‌متر جیوه دمای جوش بنزن  $۷۹٫۷$  درجه‌ی سانتی‌گراد مشاهده شده است. دمای تصحیح‌شده یا دمای جوش نرمال بنزن از رابطه‌ی مربوط به مایعات غیرتجمع‌پذیر محاسبه می‌شود:

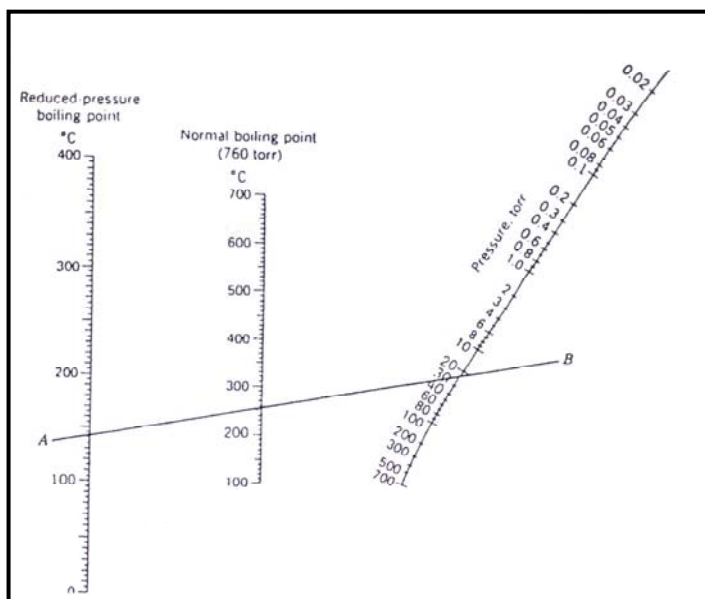
$$t = ۷۹٫۷ + ۰٫۰۰۰۱۲ (۷۶۰ - ۷۵۰) \times (۲۷۳ + ۷۹٫۷) = ۸۰٫۱۱ \quad \text{سانتی‌گراد}$$

مثال دیگر آن‌که متیل‌آنترانیلات (۲-آمینومتیل‌بنزوات با طعم انگور) تحت فشار ۷۶۰ میلی‌متر جیوه در  $۲۵۶$  درجه‌ی سانتی‌گراد، ولی در  $۱۵$  میلی‌متر جیوه در  $۱۳۵٫۵$  درجه‌ی سانتی‌گراد به جوش می‌آید.

یک روش مفید برای پیش‌بینی دماهای جوش در فشار کاهش‌یافته این است که در بالای  $۲۵$  میلی‌متر جیوه به‌ازای هر بار نصف‌شدن فشار، دمای جوش به اندازه‌ی  $۲۵$  درجه‌ی سانتی‌گراد کاهش می‌یابد و در پایین  $۲۵$  میلی‌متر جیوه به‌ازای هر بار نصف‌شدن فشار، دمای جوش به اندازه‌ی  $۱۰$  درجه‌ی سانتی‌گراد کاهش می‌یابد. به‌وسیله‌ی این روش می‌توان پیش‌بینی کرد که متیل‌آنترانیلات در فشار  $۳۸۰$  میلی‌متر جیوه، باید حدود  $۲۳۱$  درجه‌ی سانتی‌گراد و یا در فشار  $۳۴$  میلی‌متر جیوه حدود  $۱۳۱$  درجه به جوش آید  $(۱۳۱) = (۵ \times ۲۵) - ۲۵۶$ ، عدد  $۵$  حاصل پنج‌بار نصف‌کردن فشار است. ولی مشاهده می‌شود که این پیش‌بینی به‌طور کامل دقیق نیست. برای یک تخمین خوب می‌توان از نمودار استفاده

کرد. نوموگراف نموداری است که معادله‌ای سه متغیره را با استفاده از سه مقیاس نشان می‌دهد. به طوری که یک خط مستقیم، سه مقیاس را طوری قطع می‌کند که مقادیر به دست آمده برای سه متغیر در معادله صدق کند. در واقع با رسم یک خط راست در این نمودار مقدار متغیر وابسته را از متغیر مستقل می‌یابیم. اکنون دمای جوش متیل‌آنترانیلات در ۲۴ میلی‌متر جیوه را با استفاده از نوموگراف پیدا می‌کنیم.

برای این کار خط (A-B) را روی نوموگراف رسم کنید تا مقیاس عمودی، دمای جوش نرمال در ۲۵۶ درجه سانتی‌گراد و منحنی خمیده (متغیر مستقل) را در ۲۴ میلی‌متر جیوه قطع نماید. این خط افقی در ۱۴۲ درجه سانتی‌گراد مقیاس عمودی دمای جوش در فشار کاهش یافته را قطع می‌کند.



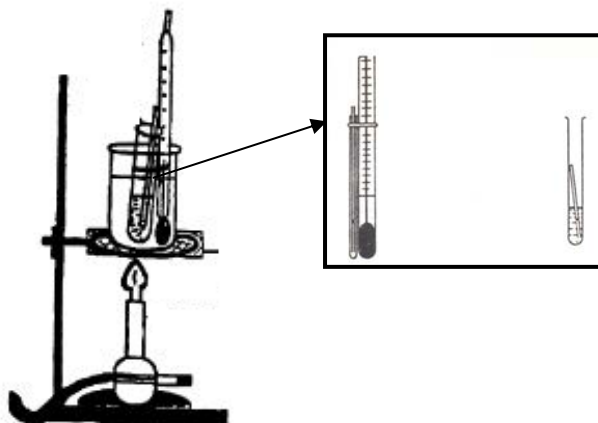
شکل ۳: منحنی نوموگراف

جهت تخمین هر یک از موارد زیر می‌توانیم از نوموگراف استفاده کنیم:

- ۱ - تعیین دمای جوش در فشار کاهش یافته توسط دمای جوش نرمال
  - ۲ - تعیین دمای جوش نرمال توسط دمای جوش در فشار کاهش یافته
  - ۳ - تعیین دمای جوش در فشار کاهش یافته از یک دمای جوش دیگر در فشار کاهش یافته، به وسیله یافتن یک دمای جوش نرمال واسط.
- نوموگراف‌ها برای مایعاتی که پیوند هیدروژنی ندارند، کاربرد بهتری دارد.

### ۳-۲-۳- تعیین دمای جوش به روش میکرو (لوله‌ی موئین یا سیوولوبوف)<sup>۱</sup>

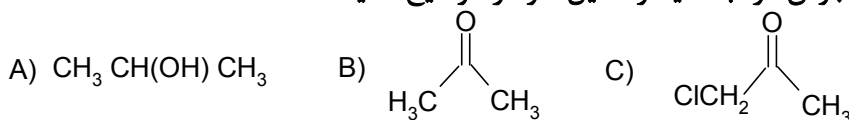
لوله‌ی موئینی که یک طرف آن توسط شعله مسدود شده، به وسیله‌ی نخ به یک دماسنج ببندید، به طوری که مخزن جیوه‌ی آن برابر دهانه‌ی باز لوله‌ی موئین باشد. سپس دماسنج را به نحوی داخل لوله‌ی آزمایش محتوی یک میلی‌لیتر مایع مورد نظر آویزان نمایید که مخزن جیوه‌ی آن داخل مایع قرار گرفته، ولی به انتهای لوله‌ی آزمایش متصل نباشد. سپس لوله‌ی آزمایش محتوی مایع و دماسنج را در حمام روغن یا پارافین قرار داده، به آرامی حرارت دهید. در نزدیکی دمای جوش مایع، از دهانه‌ی لوله‌ی موئین حباب خارج می‌شود. چند لحظه حرارت را قطع نموده تا درجه‌ی دماسنج در دمای ثابت قرار گیرد. دوباره حرارت بدهید تا مایع کمی بجوشد. در این حالت که به سرعت حباب‌ها از دهانه‌ی لوله‌ی موئین خارج می‌شوند. حرارت را قطع کنید؛ در این حالت سرعت خروج حباب‌ها کم می‌شود. لحظه‌ای که آخرین حباب از دهانه‌ی لوله‌ی موئین خارج و قبل از این که مایع وارد لوله‌ی موئین شود، درجه‌ی دماسنج، دمای جوش را نشان می‌دهد. جهت اطمینان، آزمایش را چند بار تکرار کنید. ولی در هر مرحله‌ی آزمایش لوله‌ی موئین را عوض کنید.



شکل ۴: تعیین دمای جوش به روش میکرو

### ۳-۲-۴- پرسش‌های مربوط به تعیین دمای جوش

- ۱- الف) به منظور تعیین دمای جوش به روش میکرو، دمای دقیق چه هنگامی خوانده می‌شود؟ بحث کنید.  
 ب) هر یک از این موارد چگونه بر دمای جوش اثر می‌گذارد؟ جرم مولکولی، استخلاف و ناخالصی غیرفرار  
 ۲- مایعات زیر را به ترتیب افزایش دمای جوش مرتب کنید و دلایل خود را توضیح دهید:



۳- دمای جوش مایعی در کنار دریا ۲۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد است. اگر فشار به یک پنجم کاهش یابد، دمای جوش چه تغییری می‌کند؟

۴- هریک از موارد زیر را به طور مختصر توضیح دهید:

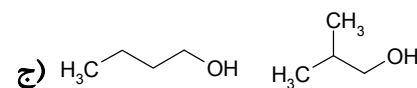
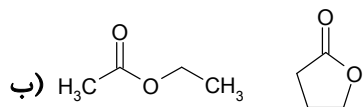
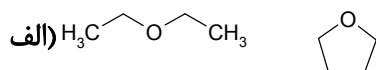
- الف) تغییر فشار روی دمای جوش مایع تجمع‌پذیر تأثیر بیش‌تری دارد یا غیر تجمع‌پذیر؟  
 ب) چگونه دمای زیر ۴۰- و بالای ۳۶۰ درجه را تعیین می‌کنید؟

۵- در انتخاب منبع حرارتی در اندازه‌گیری دمای ذوب و جوش مواد گوناگون، چگونگی و شرایط انتخاب نوع حمام (آب، پارافین، روغن و سولفوریک‌اسید) را با ذکر دلیل توضیح دهید.

۶- دانشجویی قصد داشت دمای جوش یک مایع مجهول را اندازه‌گیری نماید. در هنگام انجام آزمایش، در حالی که مایع مجهول داخل لوله‌ی آزمایش در حال جوشیدن بود، هیچ حبابی از انتهای لوله‌ی مویین خارج نمی‌شد. این نتیجه را توجیه کنید.

۷- یک مایع مشخصی در دمای ثابتی می‌جوشد؛ آیا می‌توان گفت به دلیل ثابت‌بودن دمای جوش، این مایع خالص است؟ توضیح دهید.

۸- کدام جفت از ترکیب‌های زیر، دمای جوش بالاتری دارد؟



۹- یک دانشجو می‌خواهد دمای جوش مایعی را که تقریباً بالا است، به‌دست آورد. دمای تقطیر مشاهده‌شده در نوسان است. دلیل آن را توجیه کنید و راه‌کاری پیشنهاد نمایید.

۱۰- چه ثابت‌های فیزیکی به غیر از دمای جوش می‌توان برای شناسایی یک مایع آلی به‌کار برد؟



### ۳-۳-۳- تعیین جرم حجمی و وزن مخصوص

قبل از ظهور روش‌های طیف‌بینی و طیف‌سنجی، جرم حجمی (دانسیته) مهم‌ترین خاصیت فیزیکی مایعات به‌شمار می‌رفت. در بیش‌تر کتاب‌های قدیمی برای تشخیص یک مایع از جرم حجمی استفاده شده است. تعیین جرم حجمی بسیار آسان است و هم‌اکنون نیز از آن استفاده می‌شود.

#### ۳-۳-۱- جرم حجمی<sup>۱</sup>

جرم حجمی (دانسیته یا چگالی)، یعنی مقدار جسم در واحد حجم

$$d = \frac{\text{حجم}}{\text{جرم}}$$

در سیستم متریک واحد جرم حجمی برای مایعات و جامدات گرم بر میلی‌لیتر و برای گازها گرم بر لیتر می‌باشد. از آن‌جا که جرم حجمی تابع عکسی از درجه حرارت است، به همین دلیل برای تعیین جرم حجمی، باید درجه حرارت ذکر شود. برای بیش‌تر ترکیب‌های آلی، جرم حجمی با افزایش یک درجه حرارت، به اندازه‌ی ۳-۱×۱۰ گرم بر میلی‌لیتر کاهش می‌یابد.

#### ۳-۳-۲- وزن مخصوص<sup>۲</sup>

وزن مخصوص (چگالی نسبی یا جرم ویژه) که با جرم حجمی ارتباط دارد و در بیش‌تر موارد با آن اشتباه می‌شود، عبارت است از: نسبت وزن حجم مشخص از مایع به وزن آبی با همان حجم (عبارت است از نسبت جرم حجمی یک ترکیب به جرم حجمی آب).

$$\text{وزن مخصوص (بدون بعد)} = \frac{d \text{ مجهول}}{d \text{ آب}} = \frac{W \text{ مجهول} / V \text{ مجهول}}{W \text{ آب} / V \text{ آب}} =$$

$$\frac{V \text{ مجهول} = V \text{ آب}}{V \text{ مجهول} = V \text{ آب} = V \text{ چگالی نسبی}} >$$

$$\text{وزن مخصوص} = \frac{d \text{ مجهول}}{d \text{ آب}} = \frac{W \text{ مجهول}}{W \text{ آب}} \rightarrow d \text{ مجهول} = \frac{W \text{ مجهول}}{W \text{ آب}} \times d \text{ آب}$$

در سیستم متریک جرم حجمی و وزن مخصوص از نظر عددی یکسان هستند. (اگر جرم حجمی آب در چهار درجه‌ی سانتی‌گراد اندازه‌گیری شود، در این درجه حرارت جرم حجمی آب یک است، از نظر عملی نیز در ۳۹۸ درجه‌ی سانتی‌گراد، جرم حجمی آب ۱۰۰۰۰۰۰ گرم بر میلی‌لیتر است) بنابراین زمانی که جرم حجمی فقط با وزن مخصوص گزارش می‌شود، درجه حرارت نیز ذکر می‌گردد. برای مثال، وزن مخصوص سیکلوهگزان، در مقایسه‌ی نسبت جرم حجمی سیکلوهگزان در ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و جرم حجمی آب در ۴ درجه‌ی سانتی‌گراد مقدار ۰٫۷۷۹۱ گزارش شده است.

#### ۳-۳-۳- جرم حجمی و ساختار مولکولی

جرم حجمی یک ماده را می‌توان به‌وسیله‌ی وزن اتمی اتم‌های تشکیل‌دهنده‌ی آن ماده به‌دست آورد هرچه وزن اتمی زیادتر باشد، جرم حجمی نیز افزایش می‌یابد. مایعات آلی جرم حجمی بین ۰٫۸ تا ۱٫۱ در دمای اتاق دارند. هیدروکربن‌های حلقوی آلیفاتیک، هیدروکربن‌های اشباع‌شده و نشده، هیدروکربن‌های اتری غیر حلقوی آلیفاتیک و اکثر آمین‌ها جرم حجمی بین ۰٫۸ تا ۰٫۹ دارند. دیدها و برمیدها دارای جرم حجمی بیش‌تر از ۱٫۱ هستند، در حالی

1 density

2 Specific gravity

که آلکیل کلریدها جرم حجمی کم‌تر از یک دارند. ترکیب‌هایی که جرم حجمی بزرگ‌تر از ۱٫۲ دارند، به‌طور معمول دارای یک اتم برم یا ید و دو یا سه اتم کلر می‌باشند. ترکیب‌هایی که دو یا چند گروه عاملی دارند، ترکیب‌هایی با نیروهای بین مولکولی به‌نسبت زیادی هستند که جرم حجمی آن‌ها بزرگ‌تر از یک می‌باشد.

### ۳-۳-۳- روش اندازه‌گیری جرم حجمی یک مایع

جرم حجمی میزان واقعی غلظت ماده است و به‌طور معمول آن را در ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد برحسب گرم در میلی‌لیتر گزارش می‌دهند. جرم حجمی یک مایع را با استفاده از ظرف کوچکی که چگالی‌سنج<sup>۱</sup> (یا بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری) نامیده می‌شود، اندازه‌گیری می‌کنند. حجم بالن حجمی یا چگالی‌سنج به‌طور دقیق معلوم است. برای اندازه‌گیری جرم حجمی، چگالی‌سنج را به دقت وزن کرده، آن را با مایعی که باید جرم حجمی آن تعیین شود، پر می‌کنند. پس از آن که چگالی‌سنج و محتویات آن به ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد (یا درجه‌ی دیگری که مورد نظر است) رسید، در صورت لزوم حجم محتویات آن را دوباره تنظیم می‌نمایند. در این حال آن را دوباره وزن می‌کنند. به این ترتیب وزن دقیق جسمی که حجمش معلوم است، به‌دست می‌آید. از تقسیم وزن (گرم) بر حجم (میلی‌لیتر)، جرم حجمی محاسبه می‌شود.

### ۳-۳-۴- اندازه‌گیری جرم حجمی جامدات

اندازه‌گیری جرم حجمی جامدات به روش شناورسازی انجام می‌شود. در این عمل جرم حجمی جامد را از روی جرم حجمی مایعی که با آن معادل است، تعیین می‌کنند. در این مایع، جسم بلوری به حالت تعلیق باقی می‌ماند؛ یعنی به طرف بالا یا پایین نمی‌رود. برای به‌دست‌آوردن این مایع، ابتدا مایع مناسب A را پیدا می‌کنند که در آن بلور به طرف بالا می‌رود (جرم حجمی مایع از جرم حجمی بلور بیش‌تر است). سپس مایع دیگری مانند B را پیدا می‌کنند که در آن بلور به طرف پایین برود. باید در نظر داشت مایعاتی مناسب هستند که جسم جامد در آن‌ها نامحلول باشد. آنگاه از A و B مخلوطی می‌سازند که در آن بلور به حالت تعلیق باقی بماند. در خاتمه جرم حجمی این مخلوط مایع را که با جرم حجمی جامد برابر است، اندازه می‌گیرند.

### ۳-۴- تعیین گردش نوری (پلاریمتری)

تابش الکترومغناطیسی (شامل نور) از میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی نشری تشکیل شده است. از نظر مکانیک موجی یک شعاع نوری مرکب از دو صفحه‌ی موجی الکتریکی مغناطیسی است که نسبت به هم زاویه‌ی ۹۰ درجه دارند. نور معمولی نامنظم است و چنانچه برای سهولت فقط امواج الکتریکی را در نظر بگیریم، این امواج در صفحه‌هایی که عمود بر جهت انتشار هستند، در تمام زاویه‌های ممکن قرار دارند.

وقتی نوری از بلورهای گوناگون عبور می‌کند، شبکه‌ی برخی از این بلورها قادر هستند نوری را که دارای نوسان‌های معین می‌باشد، از خود عبور دهند و بقیه‌ی آن‌ها را حذف کنند. هنگامی که نور از چنین بلوری می‌گذرد، ارتعاش‌های آن تنها در یک سطح معین قرار می‌گیرد؛ چنین نوری را نور تک‌فام (پلاریزه) می‌نامند و سطحی را که این ارتعاش‌ها در آن رخ می‌دهد، سطح ارتعاش نور تک‌فام نامیده می‌شود. در نور تک‌فام مسطح هر شعاعی، صفحه‌ی موج الکتریکی خود را در موازات صفحه‌ی مربوط به شعاع‌های دیگر قرار می‌دهد؛ در حالی که سطح عمود بر آن را سطح قطبیده می‌نامند.

روش تجزیه‌ی گردش نوری مبتنی بر نور تک‌فام است. مولکول‌های نامتقارن از نظر نوری فعال هستند؛ یعنی هنگامی که نور تک‌فام (قطبیده) از آن‌ها می‌گذرد، صفحه‌ی این نور را می‌چرخانند. این پدیده‌ی می‌توان چنین توجیه کرد:

چگالی الکترونی در مولکول نامتقارن، پخش نامتقارنی دارد. هنگامی که نور تک‌فام از مولکول می‌گذرد، جزء الکتریکی آن به صورت نامتقارن تحت تأثیر الکترون‌های مولکول قرار می‌گیرد. در نتیجه صفحه‌ی نور تک‌فام از حول محور انتشار خود منحرف می‌شود. هر جسمی که چنین اثری در نور تک‌فام بگذارد، فعال نوری نامیده می‌شود. مولکول متقارن

(مولکولی که بر تصویر آینه‌اش قابل انطباق است) از نظر نوری فعال نیست؛ زیرا نور هنگام عبور از آن به‌طور متوسط با پخش الکترونی متقارنی برخورد می‌کند و از این‌رو تغییری نمی‌کند.

انانتیومرها در محیط متقارن از نظر خواص شیمیایی و ثابت‌های فیزیکی به‌جز در چرخش نور تک‌فام یکسان می‌باشند. بر طبق قرارداد، وقتی از نمونه به شعاع نورانی نگاه کنیم، چرخشی که در جهت عقربه‌های ساعت یا به طرف راست باشد، چرخش مثبت و چرخشی که در جهت عکس عقربه‌های ساعت باشد، چرخش منفی نامیده می‌شود. در صورتی که نمونه‌ی مورد مطالعه مخلوطی از دو انانتیومر به مقدار مساوی باشد، چرخش یک جزء به‌وسیله‌ی چرخش جزء دیگر که از نظر قدر مطلق یکسان، ولی از نظر جهت مخالف است، خنثی می‌شود و نتیجه‌ی چرخشی که مشاهده می‌شود، صفر است. چنین مخلوطی را راسمیک می‌نامند. برای آن‌که در مخلوط انانتیومرها، چرخش نور تک‌فام مشاهده شود، باید یکی از اجزای آن زوج، نسبت به جزء دیگر به مقدار بیش‌تری وجود داشته باشد.

زاویه‌ی چرخشی که مشاهده می‌شود، به چند عامل بستگی دارد: ماهیت ترکیب، غلظت (در محلول) یا جرم حجمی (مایع خالص)، طول نمونه‌ای که نور باید از آن عبور کند (طول مسیر)، دما، حلال و طول موج نور، غلظت یا جرم حجمی و طول مسیر نمونه اهمیت زیادی دارند؛ زیرا این عوامل تعداد متوسط مولکول‌های فعال نوری را که شعاع نوری از آن‌ها عبور می‌کند، تعیین می‌کنند. مقدار چرخش، نتیجه‌ی اثرهای متوالی است و چنانچه نور به‌طور متوسط از تعداد زیادتری مولکول فعال عبور کند، قدر مطلق چرخش حاصل بزرگ‌تر می‌شود.

بهتر است که چرخش نوری به صورت ثابت فیزیکی جسم فعال ارایه شود. بنابراین به جای زاویه‌ی چرخش مشاهده‌شده، چرخش ویژه را گزارش می‌دهند. چرخش ویژه به کمک معادله‌ی زیر از تقسیم چرخش مشاهده‌شده بر غلظت واحد و طول مسیر به‌دست می‌آید.

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{l \times c} \quad \text{برای محلول‌ها}$$

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{l \times d} \quad \text{برای مایعات خالص}$$

$[\alpha]$  = چرخش ویژه (درجه)

$\alpha$  = چرخش مشاهده شده (درجه)

$l$  = طول مسیر (دسی‌متر)

$c$  = غلظت (محلول، گرم بر میلی‌لیتر حلال)

$d$  = جرم حجمی (خالص، گرم بر میلی‌لیتر)

برای مشخص کردن متغیرهای دیگری که این چرخش به آن‌ها بستگی دارد، دما و طول موج به‌کاررفته را در علامت چرخش ویژه به ترتیب به صورت بالاوند و زیروند قرار می‌دهند و حلال مصرفی را بعد از مقدار عددی و جهت چرخشی ویژه در داخل پرانتز می‌گذارند؛ برای مثال  $[\alpha]_{490}^{25} + 23.4(\text{CH}_3\text{OH})$ . به عنوان منبع نور از لامپ سدیمی که در ۵۸۹ نانومتر (خط سدیم) نور می‌دهد، استفاده می‌شود. در این صورت به‌جای مقدار عددی طول موج علامت  $D$  را قرار می‌دهند. برای مثال  $[\alpha]_D^{25} - 15.2(\text{H}_2\text{O})$

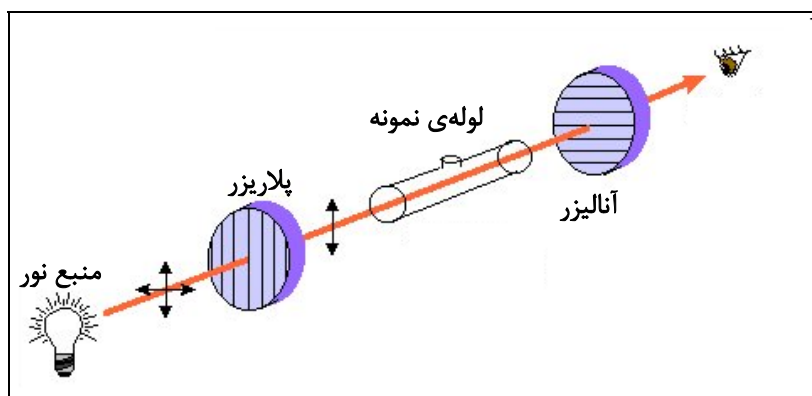
### ۳-۴-۱- دستگاه پلاریومتر (قطبش‌سنج)

دستگاهی که برای اندازه‌گیری تأثیر محلول‌ها بر روی نور تک‌فام به‌کار می‌رود به پلاریومتر موسوم است. یک پلاریومتر یا قطبش‌سنج از قسمت‌های زیر تشکیل شده است:

۱- منبع تولید نور تک‌فام که نور در یک منشور نیکول قطبی می‌شود.

۲- پلاریزور (قطبی‌کننده) و آنالیزور (تجزیه‌کننده) منشورهایی با صفحه‌هایی از مواد معدنی مختلف هستند که به شکل مخصوص بریده شده‌اند. مهم‌ترین نمونه منشور نیکول است که از سنگ اسپات ایسلند<sup>۱</sup> ساخته شده است. موقع ورود یک شعاع نور معمولی به این منشور، نور تک‌فام شده، پس از عبور از آن در یک سطح ارتعاش می‌کند.

۳- لوله‌ی نمونه که بین پلاریزور و آنالیزور قرار می‌گیرد.



شکل ۵: قسمت‌های دستگاه پلاریومتر (قطبش‌سنج)

برای کار کردن با این نوع پلاریومتر، ابتدا آنالیزور را در خاموشی کامل قرار داده، سپس لوله‌ی دارای محلول نمونه را در دستگاه می‌گذارند. به علت چرخش سطح قطبیده به‌وسیله‌ی این محلول، میدان روشن می‌شود. دوباره آنالیزور را می‌چرخانند تا محیط خاموش شود. در این حالت زاویه‌ی دوران آنالیزور برابر با زاویه‌ی چرخش سطح قطبیده است.

### روش کار

۲٫۵ گرم از مجهول داده‌شده را با دقت کامل وزن نموده، در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری بریزید. کمی آب مقطر در بالن بریزید. مجهول داخل بالن حجمی را در آب مقطر حل کنید و بر اثر افزایش آب مقطر، سطح محلول را به خط نشانه برسانید. در بالن را ببندید و تکان دهید تا محلول یکنواختی حاصل گردد (در صورتی که جسم در آب غیر قابل حل باشد، از الکل یا کلروفرم یا هر حلال مناسب دیگر استفاده کنید). محلول حاصل باید شفاف باشد؛ در غیر این صورت محلول باید صاف شود و بعد مورد استفاده قرار گیرد.

اکنون باید دستگاه را به‌وسیله‌ی آب مقطر استاندارد نمود. در ابتدا لوله‌ی نمونه را از داخل پلاریومتر بیرون آورده، به‌طور عمودی نگه دارید. در لوله را در حالی که دهانه‌ی آن را در کف دست خود قرار داده‌اید، طوری باز کنید که قرص شیشه‌ای روی زمین نیفتد و نشکند. لوله‌ی نمونه را از آب مقطر پر کنید تا سطح فوقانی آن به شکل منحنی درآید. چند لحظه صبر کنید تا حباب‌ها به‌طور کامل خارج شود. سپس قرص شیشه‌ای را فوراً روی آن قرار دهید تا محلول اضافی ریخته شود و حباب هوا در محلول وجود نداشته باشد. دهانه‌ی لوله را ببندید و با کاغذ صافی یا دستمال کاغذی آن را خشک کنید. لوله‌ی نمونه را در دستگاه پلاریومتر قرار دهید و درپوش آن را بگذارید. منبع تابش را روشن کنید. حال از محل چشمی به پلاریومتر نگاه کنید. مشاهده خواهید کرد که صفحه‌ی پلاریومتر از دو بخش تاریک و روشن تشکیل شده است. اکنون صفحه‌ی پلاریومتر را در جهت راست و یا چپ بچرخانید تا دو حالت روشنایی دایره‌ی یکنواخت شود. یکی یکنواختی کاملاً روشن که مد نظر نیست، دیگری یکنواخت تاریک‌مانند که مورد نظر است.

عددی که اکنون توسط دستگاه خوانده می‌شود (عددی نزدیک صفر) به عنوان نقطه‌ی صفر دستگاه تلقی می‌شود. این عمل را سه بار تکرار کنید و از اعداد خوانده‌شده میانگین بگیرید. اکنون آب مقطر داخل لوله‌ی نمونه را خالی کرده، دو مرتبه با کمی از محلول مجهولی که تهیه کرده‌اید، کر دهید و بعد آن را از محلول مجهول به‌طور کامل پر نمایید. سپس قرص شیشه‌ای را طوری روی آن قرار دهید تا محلول اضافی ریخته شود و حباب هوا در محلول وجود نداشته باشد. دهانه‌ی لوله‌ی نمونه را ببندید و با کاغذ صافی یا دستمال کاغذی آن را خشک کنید و در دستگاه پلاریومتر قرار دهید. درپوش آن را بگذارید. منبع تابش را روشن کنید. حال از محل چشمی به پلاریومتر نگاه کنید. مشاهده خواهید کرد که صفحه‌ی پلاریومتر از دو بخش تاریک و روشن تشکیل شده است. سپس صفحه‌ی پلاریومتر را در جهت راست و چپ بچرخانید تا روشنایی صفحه به حالت اولیه (وضعیت صفر) برگردد. اگر برای یکنواخت کردن صفحه‌ی روشنایی، صفحه‌ی متحرک پلاریومتر را در جهت عقربه‌ی ساعت چرخانید، نمونه‌ی داخل پلاریومتر را راست‌بر و اگر در خلاف جهت عقربه‌ی ساعت چرخانید، آن را چپ‌بر نور تک‌فام می‌نامند. پس از مشخص کردن چپ‌بری یا راست‌بری جسم، اندازه‌ی زاویه‌ی چرخش را یادداشت کنید. این عمل را سه مرتبه تکرار کنید و از اعداد خوانده‌شده میانگین بگیرید. چرخش واقعی مجهول، اختلاف بین نقطه‌ی صفر (آب مقطر) و عدد به‌دست‌آمده (مربوط به مجهول) می‌باشد. حال با استفاده از زاویه‌ی چرخش ( $\alpha$ )، مقدار چرخش مخصوص ( $[\alpha]_D^t$ ) را محاسبه کنید.

#### ۴- شناسایی کیفی عناصر در ترکیب‌های آلی

در شناسایی یک مجهول آلی، قبل از آن که آزمون‌های شناسایی عوامل شیمیایی قابل اجرا باشد، باید عناصر تشکیل‌دهنده ماده‌ی آلی شناخته شوند؛ به همین دلیل باید عناصر موجود در ترکیب آلی از حالت کووالانسی به حالت یونی درآیند تا آزمون‌های عملی و ساده برای شناسایی آن‌ها قابل اجرا باشد. تمامی ترکیب‌های آلی دارای کربن هستند و اغلب آن‌ها، به‌جز ترکیب‌هایی که تمام هیدروژن‌های آن‌ها با هالوژن جانشین شده است، هیدروژن دارند. دیگر عناصر تشکیل‌دهنده عبارت است از: نیتروژن، گوگرد، فلور، کلر، برم، ید، اکسیژن، فسفر، آرسنیک، بور، سیلیسیم و برخی از فلزات.

#### ۴-۱- شناسایی هیدروژن

۱۰ گرم از ترکیب آلی را با ۵ یا ۱ گرم پودر مس‌اکسید (CuO) مخلوط کرده و به آرامی حرارت دهید. هیدروژن موجود در ترکیب آلی در قسمت‌های سرد لوله‌ی آزمایش، به قطرات آب تبدیل می‌شود که به خوبی قابل مشاهده است.

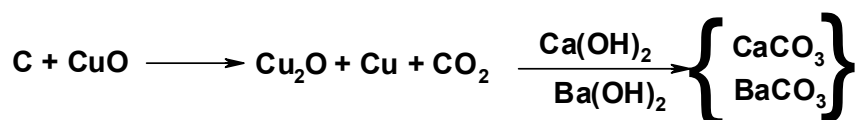


#### ۴-۲- شناسایی کربن

الف) این قسمت بر مبنای کاهش مولیبدن‌تری‌اکسید (MoO<sub>3</sub>) زرد به مولیبدنوم آبی (Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) به‌وسیله‌ی ترکیب‌های آلی بنا شده است. بنابراین ترکیب‌های احیاکننده مانند نمک‌های آمونیوم و سولفیت‌ها نباید در محیط عمل حضور داشته باشند.

#### روش کار

چند میلی‌گرم از نمونه را در ته لوله‌ی آزمایش بریزید و بر روی آن مقداری پودر مولیبدن‌تری‌اکسید اضافه نمایید. قسمت بالایی لوله را با شعله‌ی کم به مدت ۱-۲ دقیقه حرارت دهید. ایجاد منطقه‌ای به رنگ آبی در سطح تماس بین نمونه و اکسید زرد، نشانه‌ی حضور کربن در این ترکیب است.  
ب) اساس این آزمون بر مبنای واکنش‌های زیر است.



#### روش کار

حدود ۰٫۶ گرم از یک ترکیب آلی را با ۵ یا ۱ گرم پودر مس‌اکسید خشک به‌طور یکنواخت مخلوط کنید. مخلوط را بلافاصله در یک لوله‌ی آزمایش که توسط چوب‌پنبه پلاستیکی سوراخ‌داری بسته شده، بریزید. از وسط چوب‌پنبه پلاستیکی، لوله‌ی خمیده‌ای عبور دهید و سردیگر آن را وارد یک لوله‌ی آزمایش که در آن آب آهک یا آب باریت ریخته شده، وارد کنید. لوله‌ی محتوی مخلوط مس‌اکسید و ماده‌ی آلی را گرم کنید و کم‌کم درجه حرارت را بالا ببرید تا محتوی لوله سرخ شود. کدرشدن محلول آب آهک یا آب باریت دلیل بر وجود کربن در نمونه می‌باشد.

#### ۴-۳- ذوب ترکیب‌های آلی با سدیم (تکلیس با سدیم)

اگر جسم آلی ناشناخته، با سدیم ذوب شود، در اکثر موارد طوری ترکیب می‌شود که نیتروژن، گوگرد و هالوژن به یون‌های سیانید (CN<sup>-</sup>)، سولفید (S<sup>2-</sup>) تیوسیانید (SCN<sup>-</sup>) و هالید (X<sup>-</sup>) تبدیل می‌شود. پس از آن که سدیم اضافی به دقت از بین برده شد، محلول آبی محتوی این یون‌ها را با استفاده از روش‌های موجود در شیمی معدنی شناسایی می‌کنند. واکنش انجام‌شده بین سدیم و ترکیب‌های آلی به قرار زیر است.



این واکنش، یک واکنش اکسید و احیاء است. که فلز سدیم اکسید شده و اتم‌های ناجور احیا شده‌اند. در ضمن باید از اضافه کردن مایعاتی که دارای مقادیر قابل توجهی آب هستند، به سدیم ذوب‌شده خودداری کرد؛ زیرا آب با سدیم به شدت وارد عمل می‌شود.

### روش کار

در یک لوله‌ی شیشه‌ای نازک که یک طرف آن را به‌وسیله‌ی حرارت بسته‌اید، یک تکه‌ی بسیار کوچک سدیم (که توسط کاغذ صافی خشک کرده‌اید) قرار دهید. لوله را با شعله‌ی یک چراغ گاز کوچک به آرامی گرم کنید. سپس لوله را از شعله دور کنید. با احتیاط مقدار کمی (۲ تا ۳ قطره از مایع یا معادل آن از جامد) از مجهول را به‌طور مستقیم در روی سدیم مذاب بریزید؛ نگذارید نمونه به کناره‌های لوله بریزد. لوله را به مدت دو دقیقه حرارت دهید. سپس لوله را از شعله دور کنید. دوباره مقدار بسیار کمی از سدیم را اضافه نموده و حرارت بدهید. برای مرتبه‌ی دوم مجهول اضافه کنید. این عمل را سه مرتبه تکرار نمایید.

باید حتماً عینک ایمنی به چشم بزنید و صورت خود را از دهانه‌ی لوله دور نگهدارید؛ زیرا برخی از اجسام با سدیم مذاب به شدت یا به صورت انفجاری واکنش می‌دهند.

اکنون انتهای لوله را به مدت سه دقیقه به شدت حرارت دهید. سپس لوله را از شعله دور کنید و بگذارید سرد شود. حدود نیم میلی‌لیتر اتانول اضافه کنید تا سدیم اضافی داخل لوله با الکل ترکیب شده و از بین برود. پس از آن که الکل از جوشش افتاد و خروج گاز هیدروژن به پایان رسید، لوله‌ی شیشه‌ای را به ملایمت حرارت دهید تا الکل به‌طور کامل تبخیر شود. ممکن است ضمن حرارت‌دادن، دهانه‌ی لوله مشتعل شود که این امر در نتیجه‌ی ذوب قلیایی تأثیری نخواهد داشت.

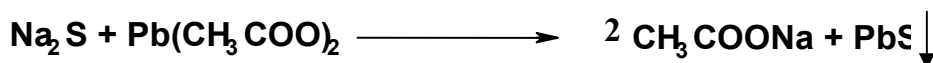
پس از تبخیر الکل، لوله را به مدت دو دقیقه حرارت دهید. در این حالت آن را در یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری که دارای ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر است، بیندازید تا لوله بشکند، اگر لوله نشکست، آن را با پنس فلزی تمیز از داخل بشر برداشته و در روی میز آزمایش بر روی کاغذ تمیزی قرار دهید و به‌وسیله‌ی یک گیره‌ی فلزی، با احتیاط بشکنید. سپس تمام آن را در همان بشر حاوی آب مقطر بیندازید. مخلوط را چند دقیقه بجوشانید و بگذارید سرد شود. مخلوط حاصل را صاف نمایید و بر روی محلول صاف شده، آزمون‌های شناسایی عناصر را انجام دهید.

تذکر و احتیاط: به هنگام ذوب قلیایی، هنگامی که مقداری از مخلوط را اضافه کردید، اگر انفجاری مشاهده کردید. از ادامه‌ی ذوب قلیایی خود داری کنید. زیرا ماده‌ی مورد آزمایش ممکن است شامل نیتروآلکان‌ها، نیتروآروماتیک‌ها، آزیدهای آلی، املاح دی‌آزونیوم، بعضی از پلی‌هالیدهای خطی مانند کلروفرم و کربن‌تتراکلرید باشد. بنابراین قبل از فرایند ذوب قلیایی، باید آن را احیا نمود. برای این منظور نیم گرم از جسم مجهول را در یک لوله‌ی آزمایش بریزید و به آن ۵ میلی‌لیتر استیک‌اسید بدون آب و ۵ ر ۰ گرم پودر روی اضافه کنید و به ملایمت بجوشانید. پس از آن که بیش‌ترین مقدار روی وارد واکنش شد، آن را آن‌قدر حرارت دهید تا به‌طور کامل خشک شود. سپس بر روی این مخلوط جامد، آزمون ذوب قلیایی با سدیم را مطابق روش گفته‌شده انجام دهید.

### ۴-۴- شناسایی گوگرد

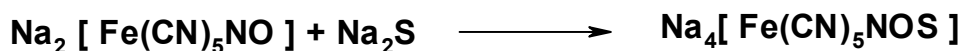
الف) به وسیله‌ی شناساگر سرب‌استات  $(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2)$ :

به یک میلی‌لیتر از محلول زیر صافی، آن‌قدر استیک‌اسید ۱۰ درصد اضافه کنید تا محیط اسیدی شود (با کاغذ pH امتحان کنید) سپس چند قطره سرب‌استات ۵ درصد بیفزایید. تشکیل رسوب قهوه‌ای مایل به سیاه، وجود گوگرد را مشخص می‌کند.



(ب) به وسیله‌ی شناساگر سدیم‌نیتروپروساید:

به یک میلی‌لیتر از محلول قلیایی زیر صافی، ۳-۴ قطره از محلول آبی دو درصد دی‌سدیم‌پنتاسیانونیتروزیل فرات (III) اضافه کنید. ایجاد رنگ آبی تا قرمز مایل به بنفش حضور گوگرد را نشان می‌دهد.

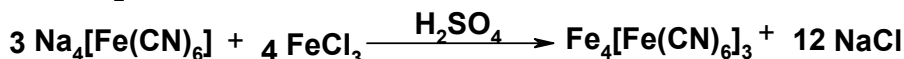
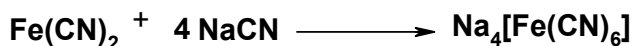
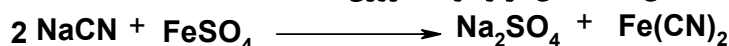


سدیم‌نیتروپروساید

سدیم‌تیونیتروپروساید

#### ۴-۵- شناسایی نیتروژن

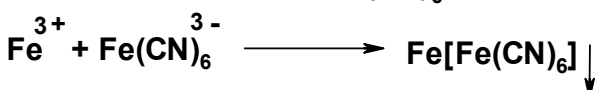
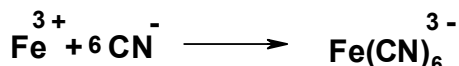
الف) یک میلی‌لیتر از محلول زیر صافی را در یک لوله‌ی آزمایش ریخته و به آن محلول سدیم‌هیدروکسید ۱۰ درصد اضافه کنید تا pH به حدود ۱۳ برسد. چند قطره پتاسیم‌فلوئورید ۳۰ درصد و ۵-۶ قطره محلول اشباع فروآمونیم سولفات  $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2)$  اضافه نموده، به آرامی یک دقیقه بجوشانید. سه قطره  $\text{FeCl}_3$  ۵ درصد اضافه کنید. مخلوط را به آرامی به مدت یک دقیقه بجوشانید. سپس قطره‌قطره سولفوریک‌اسید ۳۰ درصد بیفزایید تا هیدروکسیدهای آهن حل گردد. محلول یا رسوب آبی تشکیل شده دلیل بر وجود نیتروژن است.



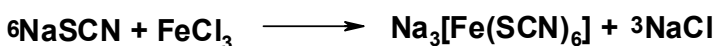
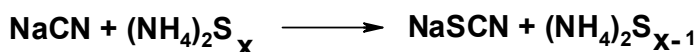
آبی پروس

چنانچه رنگ سبز یا آبی مایل به سبز ایجاد گردد، نشانه‌ی ضعیفی بر وجود نیتروژن است. در این‌گونه مواقع محلول باید صاف شود؛ چنانچه رنگ آبی بر روی کاغذ صافی مشاهده شد، می‌توان حضور نیتروژن را نتیجه گرفت.

نکته: علت اضافه کردن پتاسیم‌فلوئورید، خارج کردن یون آهن (III) حاصل از اکسیدشدن آهن (II) به صورت کمپلکس  $\text{FeF}_6^{3-}$  می‌باشد و در صورتی که یون آهن (III) در محیط وجود داشته باشد، رسوب فریک‌فری‌سیانید قهوه‌ای  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  تشکیل می‌شود که رنگ آبی پروس را تیره می‌کند. در نهایت رنگ سبز یا سبز تیره مشاهده می‌شود.



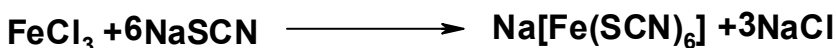
(ب) سه قطره محلول آمونیم‌پلی‌سولفید را به دو میلی‌لیتر محلول حاصل از ذوب قلیایی اضافه کنید. محلول را بر روی حمام بخار تبخیر کنید. ۵ میلی‌لیتر محلول هیدروکلریک‌اسید ۵ درصد بیفزایید. محلول را گرم و صاف نمایید. به محلول صاف‌شده، چند قطره محلول ۵ درصد فریک‌کلرید اضافه کنید. رنگ قرمز ایجادشده، نماینده‌ی نیتروژن موجود در محلول است.



#### ۴-۶- شناسایی نیتروژن و گوگرد

اگر در یک ترکیب آلی هر دو عنصر نیتروژن و گوگرد وجود داشته باشد، پس از ذوب قلیایی مقداری سدیم‌تیوسیانیید (NaSCN) ایجاد می‌شود. با استفاده از این ترکیب پی به وجود ازت و گوگرد می‌بریم.

روش کار: دو میلی‌لیتر از محلول زیر صافی را توسط هیدروکلریک‌اسید رقیق اسیدی کرده، به آن چند قطره محلول آبی  $\text{FeCl}_3$  ۵ درصد بیفزایید. ایجاد رنگ قرمز خونی دلیل بر وجود این دو عنصر در جسم است.

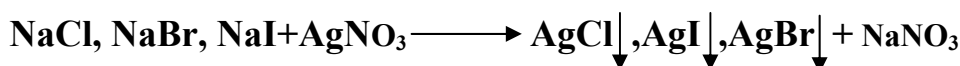


قرمز خونی

## ۴-۷- شناسایی هالوژن‌ها

## ۱- اثر نقره‌نیترات

۲۰ میلی‌لیتر از محلول زیر صافی را با نیتریک‌اسید ۱۰ درصد اسیدی کنید. سپس چند دقیقه‌ای به ملایمت بجوشانید تا یون‌های سولفید، سیانید و کربنات به صورت  $\text{H}_2\text{S}$ ،  $\text{HCN}$  و  $\text{CO}_2$  از محیط عمل خارج شود. پس از سرد کردن، چند قطره محلول نقره‌نیترات ۰٫۱ مولار اضافه کنید؛ تشکیل رسوب سنگین نشانه‌ی حضور کلر، برم یا ید است. نقره کلرید سفید، نقره برمید زرد و نقره یدید زرد است. اگر فقط کدروی جزئی مشاهده شد، نشانه‌ی حضور ناخالصی در ترکیب است. اگر به رسوب حاصل یک میلی‌لیتر محلول رقیق آمونیاک اضافه کنید، رسوب نقره کلرید به‌طور کامل حل، نقره برمید کمی حل و نقره یدید حل نمی‌شود.

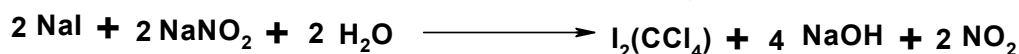


## ۲- تشخیص برم و ید و کلر به تنهایی

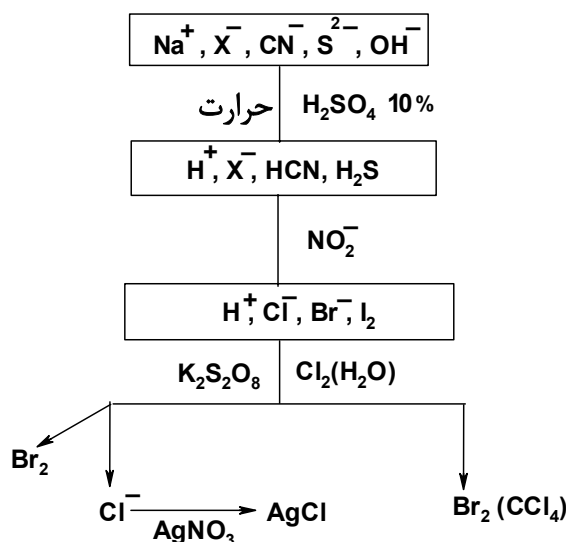
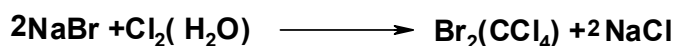
یک میلی‌لیتر از محلول حاصل از ذوب قلیایی را با نیتریک‌اسید ۱۰ درصد اسیدی کنید و بجوشانید. سپس به آن چند قطره نقره‌نیترات بیفزایید؛ اگر رسوب سفید داد، محلول دارای کلر است. اگر رسوب زرد رنگ داد، به یک میلی‌لیتر از محلول ذوب قلیایی سه میلی‌لیتر آب کلر تازه (آب ژاول) و یک قطره سولفوریک‌اسید غلیظ اضافه نمایید. حدود یک میلی‌لیتر کربن‌تتراکلرید نیز به آن بیفزایید؛ اگر لایه‌ی قهوه‌ای تشکیل شد، برم و اگر لایه‌ی بنفش‌رنگ ایجاد کرد، در محلول ید وجود دارد.

## ۳- تشخیص کلر، برم و ید در مجاورت یک‌دیگر

حدود ۱۰ میلی‌لیتر از محلول زیر صافی حاصل از ذوب قلیایی را به وسیله‌ی سولفوریک‌اسید ۱۰ درصد اسیدی کنید. به مدت چند دقیقه بجوشانید. سپس محلول را سرد کنید. نیمی از محلول را در یک لوله‌ی آزمایش بریزید و به آن نیم میلی‌لیتر کربن‌تتراکلرید بیفزایید. چند قطره محلول سدیم‌نیتريت اضافه کنید؛ ظاهر شدن رنگ بنفش در لایه‌ی کربن‌تتراکلرید نشانه‌ی حضور ید در ترکیب مورد آزمایش است

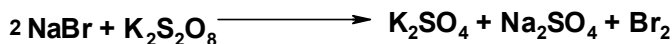
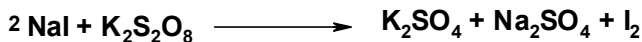


اگر ید وجود دارد، به محلول باقی‌مانده از ۱۰ میلی‌لیتر فوق، سدیم‌نیتريت به مقدار کافی اضافه کنید. ید آزاد شده را به وسیله‌ی کربن‌تتراکلرید استخراج نمایید. پس از استخراج کامل ید، محلول باقی‌مانده را به مدت چند دقیقه بجوشانید و سرد کنید. به یک میلی‌لیتر از این محلول نیم میلی‌لیتر کربن‌تتراکلرید و دو قطره آب کلر تازه تهیه‌شده اضافه کنید. رنگ قهوه‌ای نشانه‌ی حضور برم در جسم مورد آزمایش است





به محلول باقی‌مانده‌ی اولیه، آب مقطر اضافه کنید تا حجم آن به ۶۰ میلی‌لیتر برسد. ۲۰ میلی‌لیتر سولفوریک‌اسید رقیق و نیم گرم پتاسیم‌پرسولفات ( $K_2S_2O_8$ ) را به آن بیفزایید. این محلول را به مدت پنج دقیقه بجوشانید. سپس آن را سرد کنید. پس از سرد کردن به آن محلول نقره‌نیترات بیفزایید. تشکیل رسوب سفید نشانه‌ی حضور کلر در جسم مورد آزمایش است.



#### ۴- تشخیص کلر در حضور نیتروژن، گوگرد، برم و ید

حدود ۱۰ میلی‌لیتر از محلول صاف‌شده‌ی اصلی را با نیتریک‌اسید ۱۰ درصد اسیدی کنید. محلول را بجوشانید تا هیدروژن‌سیانید خارج گردد. سپس آن را سرد کرده و به مقدار کافی محلول ۰٫۱ مولار نقره‌نیترات اضافه کنید تا تمام هالوژن‌ها به صورت هالید نقره رسوب کند. رسوب را جدا کنید. اگر گوگرد و نیتروژن هر دو در ساختار جسم حضور داشته باشد، باید رسوب هالیدهای نقره به‌دست‌آمده را، پس از جدا کردن، با ۳۰ میلی‌لیتر نیتریک‌اسید مخلوط کنید و به مدت ۱۰ دقیقه بجوشانید تا تیوسیانات موجود در مخلوط هالیدهای نقره حذف گردد. مخلوط را با ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر رقیق و صاف کنید. سپس رسوب هالیدهای نقره را با ۲۰ میلی‌لیتر محلول یک درصد سدیم‌هیدروکسید به مدت دو دقیقه بجوشانید. مخلوط را صاف کرده، با نیتریک‌اسید ۱۰ درصد آن را اسیدی کنید. به آن محلول نقره‌نیترات اضافه نمایید. تشکیل رسوب سفید نشانه‌ی حضور کلر در ترکیب مورد آزمایش است.

#### ۴-۸- پرسش‌های مربوط به شناسایی کیفی عناصر

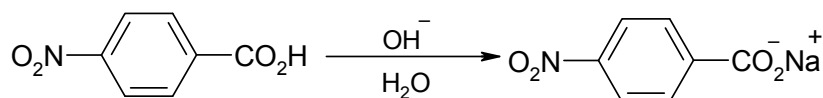
- ۱- یکی از راه‌های شناسایی نیتروژن در روش ذوب قلیایی، تشکیل کمپلکس آبی پروس است. در موارد زیر کمپلکس آبی‌رنگ دیده نمی‌شود. این واقعیات را توجیه کنید:
  - الف) محلول اشباع فروآمونیم‌سولفات ( $(Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ ) برای مدتی در محیط بماند.
  - ب) علاوه بر نیتروژن، ید در نمونه وجود داشته باشد و مقدار نیتروژن نسبت به ید کم باشد.
  - ج) به جای سولفوریک‌اسید رقیق، اسید غلیظ به‌کار رود.
  - د) برای اسیدی کردن محلول، از هیدروکلریک‌اسید استفاده شود.
- ۲- دانشجویی در مجهول خود کلر را گزارش می‌کند؛ در حالی که کلر وجود نداشته است. سه مورد اشتباهی را که امکان دارد این دانشجو انجام داده باشد، بیان نمایید.
- ۳- یک ترکیب مجهول بعد از ذوب قلیایی، بر روی آن آزمون‌های زیر انجام شد. این ترکیب چه گروه‌هایی دارد:
  - الف) در حضور سدیم‌نیتروپروساید هیچ رنگی تولید نکرد.
  - ب) بعد از افزایش سولفوریک‌اسید و جوشاندن، در حضور کربن تتراکلرید و سدیم‌نیتريت رنگ بنفش مشاهده شد.
- ۴- تجزیه‌ی عنصری یک ترکیب بلوری به فرمول  $C_8H_8O_2$  ماده‌ای را با درصد کربن زیاد نشان می‌دهد. ولی دمای ذوب بسیار پایینی دارد. چه مرحله‌ای در نوبلور کردن باعث این تجزیه‌ی غلط شده است؟
- ۵- چرا محلول فرسولفات در آزمون شناسایی نیتروژن باید تازه و سیر شده باشد؟ چرا فلئور در سدیم مذاب توسط نقره‌نیترات شناسایی نمی‌شود؟ یک روش برای شناسایی آن پیشنهاد کنید.
- ۶- علت عدم استفاده از هیدروکلریک‌اسید به جای استیک‌اسید در آزمون شناسایی اختصاصی گوگرد را بنویسید.
- ۷- الف) علت افزایش پتاسیم‌فلئورید ( $KF$ ) در آزمون آبی پروس برای شناسایی نیتروژن چیست؟
  - ب) در آزمون آبی پروس، چرا pH محلول زیر صافی باید برابر ۱۳ باشد؟
- ۸- پس از ذوب قلیایی جسم آلی مجهول با سدیم، در تشخیص هالوژن‌ها با نقره‌نیترات، ابتدا محلول را با نیتریک‌اسید رقیق جوشانده می‌شود. چرا؟
- ۹- ظرف‌های شیشه‌ای بدون برچسب یکسان و با حجم مساوی دارای مواد ذکرشده‌ی قسمت‌های الف، ب و ج در اختیار شما قرار گرفته است. چگونه آن‌ها را از یک‌دیگر تشخیص می‌دهید (اجازه‌ی چشیدن و بو کردن مواد را ندارید)؟
  - الف) تتراکلرید کربن - دی‌اتیل اتر
  - ب) نرمال پنتان - نئوپنتان
  - ج) سینامیک‌اسید (دمای ذوب ۱۳۳ درجه‌ی سانتی‌گراد) - اوره (دمای ذوب ۱۳۳ درجه‌ی سانتی‌گراد)

## ۵- دسته‌بندی ترکیب‌های آلی بر اساس حلالیت

## ۵-۱- حلالیت

وقتی ماده‌ای در حلالی حل می‌گردد، یون‌ها یا مولکول‌های آن جدا شده، در بین مولکول‌های حلال پراکنده می‌شوند. در هنگام انحلال، مشابه با ذوب جامد و تبخیر مایع، برای غلبه بر نیروهای بین یونی و یا بین مولکولی که یون‌ها یا مولکول‌های حلال و جسم حل‌شونده را اتصال می‌دهند، باید انرژی به کار برده شود. انرژی لازم برای شکستن پیوند بین ذرات جسم حل‌شونده (و نیز حلال) با انرژی آزادشده توسط تشکیل پیوندهای جدید بین مولکول‌ها یا یون‌های حلال و جسم حل‌شونده تأمین می‌گردد. اگر جمع انرژی‌های لازم برای شکستن پیوندهای اولیه در جسم حل‌شونده و حلال، بزرگ‌تر از مجموع انرژی‌های آزادشده از تشکیل پیوندهای ایجادشده بین حلال و جسم حل‌شونده باشد، ماده در حلال حل نخواهد شد. از آنجا که مولکول‌های غیر قطبی یا کم قطبی با پیوندهای ضعیفی در کنار یک‌دیگر قرار گرفته‌اند، اجسام از همین نوع می‌توانند در آن‌ها حل شوند؛ چون لازم به شکستن پیوندی قوی بین مولکول‌های جسم یا مولکول‌های حلال نیست. برای مثال بنزن در اتر حل می‌شود؛ زیرا انرژی آزادشده از تشکیل پیوند اتر - بنزن برای غلبه بر پیوندهای بنزن - بنزن و اتر - اتر کافی است. با توجه مشابه، اجسام یونی یا قطبی در حلال‌های قطبی حل می‌شوند. قطبی‌بودن زیاد (ثابت دی‌الکتریک ۸۰) و تشکیل پیوند هیدروژنی، آب را حلال بسیار مناسبی برای نمک‌ها (ترکیب‌های یونی) و اجسام قطبی و حلال نامناسبی برای مواد غیر قطبی ساخته است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، مشابه در مشابه حل می‌شود.

حلالیت ترکیب‌های آلی به دو دسته تقسیم می‌گردد: اول حلالیتی که انجام واکنشی مثل واکنش اسید و باز عامل پیش‌برنده است. مثل:



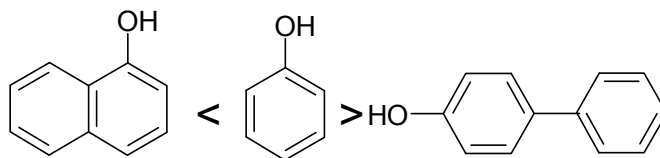
دوم: حلالیتی که امتزاج ساده موجب آن است. مثل حل شدن دی‌اتیل‌اتر در کربن‌تتراکلرید. اولین نوع حلالیت برای تشخیص گروه‌های عاملی و دومی جهت انتخاب حلال برای تبلور مجدد، انجام واکنش‌های شیمیایی یا تجزیه‌ی طیفی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

## ۵-۲- قطبیت و حلالیت

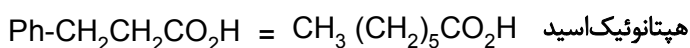
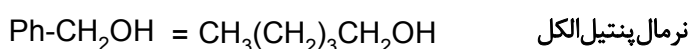
هنگامی که یک جسم حل شد، مولکول‌ها یا یون‌های آن به‌طور کم و بیش نامنظم در میان حلال پراکنده می‌شود. برای مثال در بلور سدیم کلرید، فاصله‌ی متوسط بین یون‌های سدیم و کلر ۸٫۲ آنگستروم (Å) است. در محلول یک مولار، یون‌های سدیم و کلر به فاصله‌ی حدود ۱۰ آنگستروم از یک‌دیگر قرار می‌گیرند. مشکل پراکنده‌شدن چنین یون‌هایی به‌وسیله‌ی دمای ذوب بالا (۸۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) و دمای جوش (۱۴۱۱ درجه‌ی سانتی‌گراد) سدیم کلرید نشان داده می‌شود. آب با ثابت دی‌الکتریک ۸۰، جداسازی یون‌های سدیم و کلر را آسان می‌نماید و به آسانی سدیم کلرید را حل می‌کند. در صورتی که اتر (با ثابت دی‌الکتریک ۴٫۴) یا هگزان (با ثابت دی‌الکتریک ۱٫۹) حلال‌های فوق‌العاده ضعیفی برای نمک‌هایی از این نوع می‌باشند.

شاید انتظار داشته باشیم که توانایی حل‌شدن و ثابت دی‌الکتریک باید موازی یک‌دیگر باشند. این مطلب به‌طور کامل صحت ندارد؛ ثابت دی‌الکتریک بالا برای حلال یا یون لازم بوده، اما کافی نیست. برای مثال هیدروژن‌سیانید با ثابت دی‌الکتریک ۶٫۱، حلال ضعیفی برای نمک‌هایی مانند سدیم کلرید است. عامل اصلی که مسؤول مؤثر بودن آب و حلال‌های هیدروکسیل‌دار دیگر است، توانایی آن‌ها برای تشکیل پیوند هیدروژنی می‌باشد. ثابت دی‌الکتریک بالا و توانایی پیوند هیدروژنی آب باعث می‌شود که آب حلال مناسبی برای نمک‌ها و حلال ضعیفی برای مواد غیر قطبی باشد. در آب خالص مولکول‌ها به طریقی جهت داده می‌شوند که مراکز مثبت و منفی بر روی یک‌دیگر قرار گیرند. برای این که یک ماده‌ی غیرقطبی مانند بنزن در آب حل شود، باید بارهای غیر مشابه را در محیطی با ثابت دی‌الکتریک پایین از یک‌دیگر جدا کرد. پس باید حلال قطبی به آسانی اجسام قطبی و حلال غیر قطبی، اجسام غیر قطبی را در خود حل نماید. بنابراین می‌توان به‌طور خلاصه بیان داشت که مشابه، مشابه را حل می‌کند.

از آنجایی که مولکول‌های آلی دارای دو قسمت قطبی و غیر قطبی می‌باشند، ممکن است انتظار داشت که انحلال، بستگی به تعادل بین دو قسمت دارد. همان طوری که قسمت هیدروکربن مولکول افزایش می‌یابد، انحلال آن‌ها در آب کاهش و در اتر افزایش می‌یابد. تغییر مشابهی در حلالیت هنگامی که تعداد حلقه‌های آروماتیکی در مولکول افزایش می‌یابد، مشاهده می‌گردد. آلفا- نفتول و پارا- هیدروکسی‌بی‌فنیل کم‌تر از فنل حل می‌شوند.



رادیکال فنیل وقتی که به عنوان جایگزین در اسیدهای آلیفاتیک، الکل‌ها، آلدهیدها و ترکیب‌های مشابه موجود باشد، بر روی حلالیت، اثری معادل با رادیکال آلیفاتیکی چهار اتم کربن دارد. برای مثال بنزیل‌الکل، تقریباً حلالیتی برابر با آمیل‌الکل نرمال دارد و هیدرو سینامیک‌اسید حلالیت مشابه هپتانوئیک‌اسید دارد.



### ۳-۵- اثر نیروهای بین مولکولی بر روی حلالیت

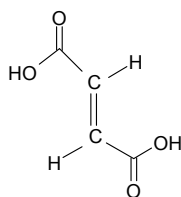
حلالیت یک ماده، مقدار تعادل بین ماده‌ی خالص و محلول خود می‌باشد. پس چنین تعادلی نه تنها تحت تأثیر متقابل حلال - محلول، بلکه تحت تأثیر نیروهای بین مولکولی در محلول خالص نیز قرار می‌گیرد. این نیروها مستقل از قطبیت یا خواص دیگر حلال می‌باشد. قدرت نسبی آن‌ها را ممکن است از مقایسه‌ی دمای ذوب و جوش تخمین زد؛ زیرا مراحل ذوب جامد یا جوش مایع، شامل جدا کردن مولکول‌ها از یکدیگر می‌باشد که تا اندازه‌ای به جدا کردن آن‌ها که ممکن است در محلول انجام شده، بستگی دارد. دمای ذوب و انحلال دی‌کربوکسیلیک‌اسیدها عکس یکدیگر هستند.

حلالیت دی‌کربوکسیلیک‌اسید در آب HO<sub>2</sub>C-(CH<sub>2</sub>)<sub>x-2</sub>-CO<sub>2</sub>H

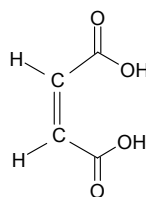
تعداد اتم کربن فرد (X)	دمای ذوب (درجه‌ی سانتی‌گراد)	حلالیت بر حسب گرم در ۱۰۰ گرم H <sub>2</sub> O در ۲۵ درجه	تعداد اتم کربن زوج (X)	دمای ذوب (درجه‌ی سانتی‌گراد)	حلالیت بر حسب گرم در ۱۰۰ گرم H <sub>2</sub> O در ۲۵ درجه
مالونیک (۳)	۱۳۵	۷۳٫۵	اکسالیک (۲)	۱۸۹	۹٫۵
گلوটারیک (۵)	۹۷	۶۴	سوکسینیک (۴)	۱۸۵	۶٫۸
			آدیپیک (۶)	۱۵۳	۲
پیملیک (۷)	۱۰۳	۵	سوبریک (۸)	۱۴۰	۰٫۱۶
آزلوئیک (۹)	۱۰۶	۲۴٫	سباسیک (۱۰)	۱۳۳	۰٫۱

جدول ۲: حلالیت دی‌کربوکسیلیک‌اسید در آب

جدول ۲ نشان می‌دهد که هر عضو، با داشتن تعداد اتم کربن زوج از هر یک از اسیدهای قبل یا بعد از خود (با عدد اتم کربن فرد)، دمای ذوب بالاتری را نشان می‌دهد. در نتیجه نیروهای شبکه‌ای داخل مولکولی در ترکیب‌هایی با تعداد اتم کربن زوج، بیش‌تر از ترکیب‌هایی است که تعداد اتم کربن فرد دارند. از آنجایی که محدودیت انحلال برای جامدات ۳٫۳ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب در نظر گرفته می‌شود، بنابراین آدیپیک‌اسید (با داشتن شش اتم کربن) در آب نامحلول بوده، ولی پیملیک‌اسید (با داشتن هفت اتم کربن) در آب حل می‌گردد. دمای ذوب بالا و انحلال پایین در ایزومرهای مالئیک‌اسید (سیس) و فوماریک‌اسید (ترانس) مشاهده می‌شود. فوماریک‌اسید در ۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تصعید شده و در آب نامحلول است. مالئیک‌اسید در ۱۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد ذوب شده و در آب حل می‌شود. در میان ایزومرهای سیس و ترانس، به‌طور معمول ایزومر سیس محلول‌تر است.

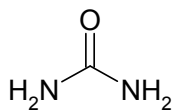


فوماریک‌اسید (ایزومر E)

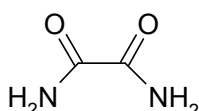


مالئیک‌اسید (ایزومر Z)

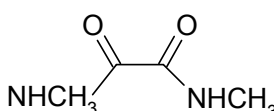
به‌طور مشابه، در مواد چندریخت<sup>۱</sup> مانند بنزوفنون، ماده‌ای که دمای ذوب پایین‌تری دارد، بیش‌تر حل می‌شود. دی‌آمیدهای دی‌کربوکسیلیک‌اسیدها، گروه دیگری از ترکیب‌هایی هستند که در آن‌ها دمای ذوب، شاخص بارزشی از نیروهای موجود در بلور است. اوره (دمای ذوب ۱۳۲ درجه‌ی سانتی‌گراد) در آب حل می‌شود؛ از سوی دیگر، اتان‌دی‌آمید (اگزالیک‌اسیددی‌آمید) با دمای ذوب خیلی بالا (۴۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد)، انحلالی کمی را در آب دارا می‌باشد. جایگزینی گروه‌های متیل به‌جای اتم‌های هیدروژن در گروه آمید، باعث پایین‌آمدن دمای ذوب (کاهش پیوند هیدروژنی بین مولکولی) و افزایش انحلال در آب می‌شود.  $N,N'$ -دی‌متیل‌دی‌آمید و مشتق  $N,N',N,N'$ -تترامتیل آن در آب حل می‌شود.



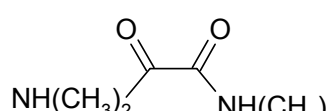
m.p = ۱۳۲



m.p = ۴۲۰

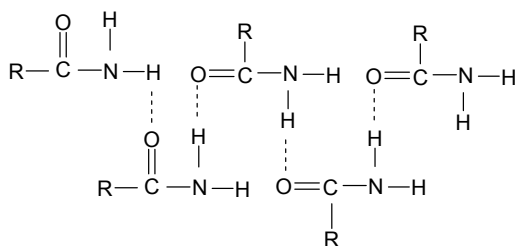


m.p = ۲۱۷



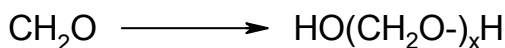
mp = ۸۰

آمیدهای نوع  $RCONHR$  و  $RCONH_2$  از قانون عمومی ترکیب‌هایی که در مرز قرار دارند و دارای حدود ۵ اتم کربن می‌باشند، پیروی می‌کنند. در هر حال  $N,N'$ -دی‌آلکیل‌آمیدها ( $RCONR_2$ ) پایین‌تر از آمیدهای استخلاف‌نشده ذوب می‌شوند و در آب نیز محلول‌تر هستند. محدودیت انحلال در حد ۹ تا ۱۰ اتم کربن وجود دارد. پیشنهاد می‌شود آمیدهایی که گروه  $-CONH_2$  را دارند، به علت این پدیده که آن‌ها ممکن است هم به عنوان قبول‌کننده و هم دهنده در پیوندهای هیدروژنی شرکت کنند، با یک‌دیگر نیز پیوند دارند (شکل ۵). چنین ارتباطی برای آمیدهای  $N,N'$ -دو استخلافی  $RCONR_2$  امکان‌پذیر نیست. بنابراین همان طوری که دمای ذوب پایین و انحلال بالاتر آن‌ها نشان می‌دهد، در هم‌رفتن آن‌ها امکان ندارد.



شکل ۵: پیوندهای هیدروژنی در آمیدها

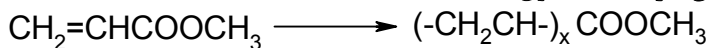
به طور کلی افزایش در وزن مولکولی در جامدات، به افزایش نیروهای بین مولکولی می‌انجامد. بسیاری (پلیمرها) و ترکیب‌هایی با وزن مولکولی بالا، انحلال پایین در آب و اثر را نشان می‌دهند. بنابراین فرمالدهید در آب محلول و پارا-فرمالدهید نامحلول است.



محلول در آب

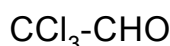
نامحلول در آب

متیل‌آکریلات در آب محلول بوده، ولی بسپار (پلیمر) آن در آب نامحلول است.



متیل‌آکریلات

گلوکز در آب محلول، ولی بسیار آن یعنی نشاسته، گلیکوژن و سلولز در آب نامحلول هستند. بسیاری از آمینواسیدها در آب محلول می‌باشند، ولی بسیاری از آنها به وجود می‌آیند، نامحلول هستند. تمایل برخی از ترکیب‌ها مانند پروتئین‌ها، دکسترین‌ها و نشاسته‌ها جهت تشکیل کلویدهای به هم چسبیده ممکن است، همراه کننده باشد. روش دیگر افزایش وزن مولکولی، با هالوژن‌دار کردن ترکیب‌ها صورت می‌پذیرد. به طور معمول این عمل باعث کاهش انحلال در آب می‌شود. در نتیجه برخی از ترکیب‌های محلول در آب، هنگامی که توسط هالوژن جایگزین می‌شوند، به ترکیب‌های نامحلول در آب تبدیل می‌گردند. برخی از ترکیب‌های اکسیژن‌دار تمایل به تشکیل هیدرات دارند که به حلالیت آن‌ها در آب کمک می‌کند. پایداری هیدرات‌ها، عاملی برای تعیین حلالیت آن‌ها در آب و اثر می‌باشد. از جمله این ترکیب‌ها، می‌توان کلرال را نام برد که حلالیت زیادی به علت تشکیل هیدرات در آب دارد.



کلرال



هیدرات کلرال

#### ۴-۵ - اثر شاخه زنجیر بر روی حلالیت

از بررسی اثر شاخه‌ی زنجیر هیدروکربن، می‌توان دمای جوش سری‌های همولوگ پایین‌تر را پیش‌بینی کرد؛ مانند هیدروکربن‌ها و الکل‌ها که شاخه‌ای شدن، نیروهای بین مولکولی را پایین آورده و در نتیجه جاذبه‌ی بین مولکولی را کاهش می‌دهد. بنابراین ترکیبی که شاخه‌ی زنجیر دارد، از ترکیب هم‌ردیف خود که راست زنجیر است، بیش‌تر حل می‌شود. این یک قانون کلی است و به ویژه برای ترکیب‌های آلیفاتیک ساده مفید می‌باشد. به عنوان مثال، انحلال ترکیب ایزو به مقدار زیادی با ایزومر نرمال آن تفاوت داشته، نزدیک به عضو پایین‌تر سری همولوگ در جدول است. اثرهای شاخه‌ی زنجیر در جدول ۳ نشان داده شده است. به طور کلی، از دو ترکیب ایزومر، ترکیبی که بالاترین شاخه را دارد، بیش‌تر حل می‌شود.

انواع ترکیب‌ها	فرمول	محلول	مرز	نامحلول
اسیدها	$\text{RCO}_2\text{H}$	پیوالیک (C۵)	ایزووالریک (C۵)	n - والریک (C۵)
اسیدکلریدها	$\text{RCOCl}$	ایزوبوتیریل (C۴)	n-بوتیریل (C۴)	
الکل‌ها	$\text{ROH}$	نتوپنتیل (C۵)	۲-متیل-۳-بوتانول (C۵)	n-آمیل (C۵)
آمیدها	$\text{RCONH}_2$	ایزوبوتیرآمید (C۴)	n - بوتیرآمید (C۴)	
استرها	$\text{RCO}_2\text{R}$	ایزوپروپیل استات (C۵)	n - پروپیل استات (C۵)	
کتون‌ها	$\text{RCOR}$	ایزوپروپیل متیل (C۵)	متیل نرمال پروپیل (C۵)	
نیتریل‌ها	$\text{RCN}$	--	ایزوبوتیرونیتریل (C۴)	نرمال بوتیرونیتریل (C۴)

جدول ۳: حلالیت انواع ترکیب‌های آلی در آب

طرز قرار گرفتن گروه عاملی در زنجیر کربن، بر روی حلالیت اثر می‌گذارد؛ برای مثال ۳ - پنتانول از ۲ - پنتانول محلول‌تر است که آن هم به نوبه‌ی خود از n - پنتانول بیش‌تر حل می‌شود. به طور کلی هر چه ساختار جمع‌وجورتر باشد (فضای کم‌تری از محیط را اشغال کند) حلالیت بیش‌تر است. البته در صورتی که این مقایسه بر روی نوع یکسانی از الکل‌ها انجام گیرد.

#### ۵-۵ - حلالیت در آب، اسیدهای و بازهای آبی و اثر

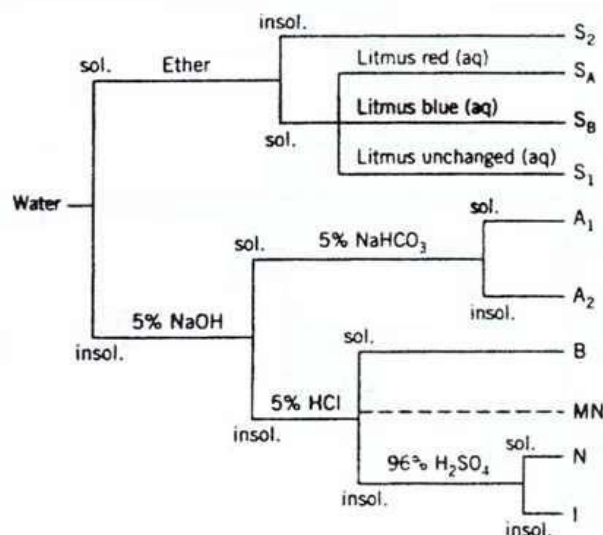
با مطالعه‌ی رفتار حلالیت مواد در آب، محلول ۵ درصد سدیم هیدروکسید، ۵ درصد سدیم بی‌کربنات، ۵ درصد هیدروکلریک اسید و سولفوریک اسید سرد و غلیظ، به سه نوع اطلاعات در مورد اجسام شناخته می‌توان پی برد: اول وجود گروه عاملی را می‌توان نتیجه گرفت. چنانچه یک جسم میزان جزیی در آب حل شود، نشان‌دهنده‌ی وجود یک گروه عاملی به نسبت قطبی می‌باشد (توجه داشته باشید که هیدروکربن‌ها در آب نامحلول هستند). دوم حلالیت در حلال‌های معین، ما را به اطلاعات اختصاصی‌تر درباره‌ی گروه عاملی راهنمایی می‌کند. به عنوان مثال بنزوئیک اسید که در حلال قطبی مانند آب نامحلول است، در محلول رقیق سدیم هیدروکسید به بنزوات سدیم تبدیل

شده، به راحتی در آب حل می‌شود. بنابراین در مواردی مشابه، حل شدن یک ماده‌ی نامحلول در آب و محلول در سدیم‌هیدروکسید، نشانه‌ی قابل اعتمادی برای گروه‌های عاملی اسیدی است. بالاخره گاهی اوقات نتیجه‌گیری خاصی را در مورد وزن مولکولی مجهول می‌توان حاصل نمود. در سری ترکیب‌های مشابه تک‌عاملی، اعضایی که حدود ۵ کربن کم‌تر دارند، در آب حل می‌شوند؛ در حالی که ترکیب‌های بزرگ‌تر در آب نامحلول می‌باشند.

هر ترکیبی ابتدا برای حلالیت، در آب امتحان می‌شود. دقت کنید در حلالیت در آب، به ماده‌ای که حدود سه گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر حلال، حل شود، محلول گفته می‌شود (توجه داشته باشید که در منابع گوناگون، تعریف‌های مختلفی از محلول و نامحلول شده است). هنگامی که حلالیت در اسید و باز ۵ درصد مورد نظر باشد، لازم نیست که مجهول به میزان سه درصد یا مقدار دلخواه در حلال حل شود؛ بلکه چنانچه مقادیر قابل توجهی بیش‌تر نسبت به آنچه که در آب حل شده، در این حلال نیز حل شود، این افزایش حلالیت پاسخ مثبت مورد نظر برای گروه عاملی اسیدی یا بازی است. اسیدهای قوی و ضعیف (گروه‌های  $A_1$  و  $A_2$ ) با حل شدن اسیدهای قوی در محلول ۵ درصد سدیم‌بی‌کربنات تمیز داده می‌شوند. ترکیب‌هایی که خواص بازی دارند، با حل شدن در محلول ۵ درصد هیدروکلریک‌اسید شناخته می‌شوند (گروه B).

بسیاری از ترکیب‌هایی که نسبت به محلول ۵ درصد هیدروکلریک‌اسید بی‌اثر هستند، در برابر حلال‌های اسیدی قوی چون سولفوریک‌اسید غلیظ یا فسفریک‌اسید ۸۵ درصد همانند باز عمل می‌کنند. ترکیب‌هایی که دارای اتم‌های گوگرد و نیتروژن با زوج الکترون‌های غیر پیوندی می‌باشند، در محیط‌های اسیدی قوی حل می‌شوند و اطلاعات بیش‌تری از این طریق حاصل نمی‌شود. به این دلیل هنگامی که تجزیه‌ی عنصری، حضور اتم گوگرد یا نیتروژن را در ساختار ترکیب نشان داد، به آزمون‌های حلالیت بیش‌تری به‌جز آزمایش‌های اسیدی یا بازی بودن آن محیط آبی نیاز نیست. ترکیب‌هایی که دارای اتم نیتروژن یا گوگرد بوده و در محیط اسیدها و بازهای آبی خنثی هستند، در گروه MN قرار می‌گیرند. بیش‌تر ترکیب‌های خنثی در آب که دارای اکسیژن می‌باشند، به عنوان بازهای قوی در سولفوریک‌اسید غلیظ هستند. حلالیت یا هر گونه شاهده‌ی، دلیل بر واکنش با این محیط و نشان‌دهنده‌ی حضور اتم اکسیژن یا گروه عاملی فعال هیدروکربنی مثل پیوند اولفینی یا حلقه‌ی آروماتیک که به آسانی سولفون می‌شود، می‌باشد. این‌گونه ترکیب‌ها در گروه N قرار می‌گیرند. برای تشخیص بیش‌تر، از فسفریک‌اسید ۸۵ درصد استفاده می‌شود. گروه  $N_1$  در فسفریک‌اسید حل می‌گردد. لیکن گروه  $N_2$  فقط در سولفوریک‌اسید حل شده، در فسفریک‌اسید حل نمی‌شود. ترکیب‌هایی که در سولفوریک‌اسید نیز حل نمی‌شوند، در گروه I (ترکیب‌های بی‌اثر) قرار می‌گیرند.

رفتار حلالیتی ترکیب‌های محلول در آب، اطلاعات بیش‌تری راجع به حضور گروه‌های عاملی اسیدی یا بازی نمی‌دهد؛ اما این اطلاعات را باید با آزمایش محلول آبی آن‌ها با کاغذ لیتموس (یا کاغذ pH) به‌دست آورد. البته رفتار یک اسید در محلول ۵ درصد هیدروکلریک‌اسید و رفتار باز در محلول ۵ درصد سدیم‌هیدروکسید نیز باید مورد امتحان قرار گیرد؛ چرا که ممکن است مولکول دارای هر دو گروه عاملی باشد (گروه‌های  $A_1$ -B و  $A_2$ -B).



شکل ۶: دسته‌بندی ترکیب‌های آلی بر اساس حلالیت

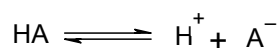
<b>S<sub>2</sub></b>	نمک اسیدهای آلی (RSO <sub>3</sub> Na و RCOONa)، نمک هیدروکلرید آمین‌ها که جرم مولکولی کم داشته باشند (RNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> Cl)، آمینواسیدها (R-CH-COO <sup>-</sup> )، ترکیب‌های چند عاملی مثل کربوهیدرات (قندها)، ترکیب‌های شامل چند گروه هیدروکسی، اسیدهای چند عاملی و....
<b>S<sub>A</sub></b>	کربوکسیلیک اسیدهای تک‌عاملی با ۵ کربن یا کم‌تر، سولفونیک اسیدهای آروماتیک (ArSO <sub>3</sub> H) <b>Water Soluble Acids</b>
<b>S<sub>B</sub></b>	آمین‌های تک‌عاملی دارای شش کربن یا کم‌تر مانند دی‌اتیل‌آمین <b>Water Soluble Bases</b>
<b>S<sub>1</sub></b>	الکل‌های تک‌عاملی، آلدئیدها، کتون‌ها، استرها، نیتریل‌ها، آمیدها دارای پنج کربن و کم‌تر <b>Water Soluble neutral Compounds</b>
<b>A<sub>1</sub></b>	اسیدهای آلی قوی، کربوکسیلیک اسیدهای با بیش از شش کربن، فنل‌ها با گروه‌های الکترون‌کشنده‌ی استخلاف‌شده در ناحیه‌ی ارتو یا پارا، بتا-دی‌کتون‌ها <b>Strong Acids</b>
<b>A<sub>2</sub></b>	اسیدهای آلی ضعیف، فنل‌ها، انول‌ها، اکسیم‌ها، ایمیدها، سولفون‌آمیدها، تیوفنل‌ها همه با بیش از ۵ کربن، بتا-دی‌کتون‌ها، ترکیب‌های نیترو که هیدروژن آلفا دارند. <b>Weak Acids</b>
<b>B</b>	آمین‌های آلیفاتیک دارای هشت کربن یا بیش‌تر، آنیلین‌ها که فقط یک گروه فنیل متصل به نیتروژن باشد، برخی از اکسی‌اترها <b>Basic Compounds</b>
<b>N<sub>1</sub></b>	الکل‌ها، آلدئیدها، متیل‌کتون‌ها، کتون‌های حلقوی، استرها با بیش از پنج کربن و کم‌تر از نه کربن و دارای یک گروه عاملی، اترها با کم‌تر از هشت کربن، اپوکسیدها <b>Neutral Polar Compounds</b>
<b>N<sub>2</sub></b>	الکن‌ها، آلکین‌ها، اترها، برخی ترکیب‌های آروماتیک (به‌خصوص با گروه‌های فعال‌ساز) کتون‌ها (به‌جز مواردی که در گروه N <sub>1</sub> آمده است)، پلی‌آلکیل‌بنزن‌ها.
<b>MN</b>	ترکیب‌های خنثی متفرقه شامل نیتروژن یا گوگرد، دارای پنج کربن یا بیش‌تر از قبیل نیتروبنزن، بنزنیتریل، بنزآمید، استانیلید، برخی از آمین‌ها <b>Micellaneaus - Neutral Compounds</b>
<b>I</b>	هیدروکربن‌های اشباع‌شده، هالوآلکان‌ها، آریل‌هالیدها، دی‌آریل‌اترها، ترکیب‌های غیر فعال آروماتیک، استرها و برخی از کتون‌ها <b>Inert Compounds</b>

جدول ۴: دسته‌بندی ترکیب‌های آلی با توجه به حلالیت آن‌ها

## ۵-۶- حلالیت اسید و باز

### ۵-۶-۱- اثر ساختار بر روی قدرت اسیدی و بازی

آیا جسم مجهول نامحلول در آب، در اسید یا باز رقیق حل می‌شود؟ در درجه‌ی اول بستگی به قدرت اسیدی یا بازی تقریبی آن دارد. بنابراین باید عواملی را که باعث پایداری آنیون در ترکیب آلی و موقعیت تعادل که بیش‌تر به طرف راست خواهد بود، مورد بررسی قرار دهیم:

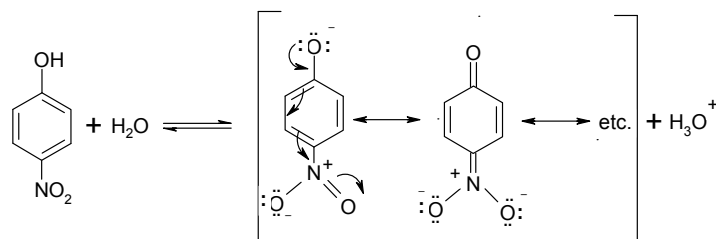


$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

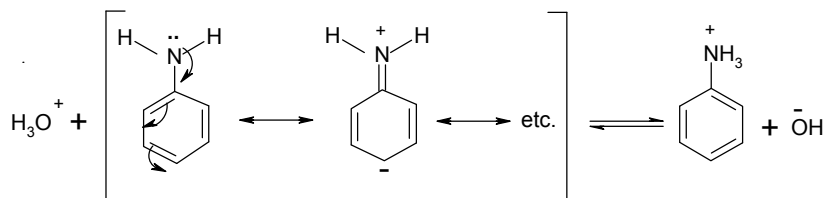
آنچه که مسلم است با افزایش  $K_a$ ، مقدار  $pK_a$  کاهش خواهد یافت. برای بررسی اغلب سازوکارهای آلی، دو اثر الکترونی و فضایی که قدرت اسیدی و بازی را کنترل می‌کنند، دارای اهمیت زیادی می‌باشند.

الف - اثرات الکترونی: پژوهش‌های وسیعی درباره‌ی تطابق کمی ساختار با قدرت اسیدی یا بازی ترکیب‌های آروماتیک با جایگزینی در متا و پارا انجام شده است. این اثرات در درجه‌ی اول الکترونی بوده و دلیل تجربی مهمی در تطابق با طبیعت انتقال چنین اثرهای الکترونی به محل واکنش از مواضع متا یا پارای حلقه‌ی بنزن در دسترس می‌باشد. تطابق کمی هم‌چنین برای ثابت تفکیک اسیدها در سری‌های آلیفاتیکی در آن‌ها نه تنها اثرهای قطبی مهم، بلکه اثرهای فضایی نیز که باید به حساب آورده شود، وجود دارند. بیش‌تر کربوکسیلیک اسیدهای آلی در آب در ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد ثابت تفکیکی برابر  $10^{-6}$  یا بیش‌تر دارند. از این‌رو به آسانی در محلول ۵ درصد سدیم‌هیدروکسید حل می‌شوند.

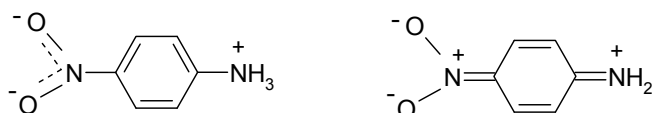
از سری دیگر فنل‌ها، از آن جایی که به‌طور معمول قدرت اسیدی کم‌تری دارند (ثابت تفکیک فنل حدود  $10^{-10}$  می‌باشد) در محلول باز قوی سدیم‌هیدروکسید حل می‌شوند، ولی در محلول رقیق سدیم‌بی‌کربنات نامحلول هستند (ثابت تفکیک اول کربونیک‌اسید برابر  $4 \times 10^{-7}$  می‌باشد). اعمال گروه‌های جایگزین ممکن است بر روی قدرت اسیدی اثر زیاد بگذارند؛ بنابراین ارتو و پارا - نیتروفنل، ثابت‌های تفکیکی برابر  $6 \times 10^{-8}$  دارند. اضافه کردن دو گروه نیترو مانند مورد ۴،۲ - دی‌نیتروفنل، قدرت اسیدی را به چنان مقداری افزایش می‌دهد که ترکیب در محلول رقیق سدیم‌بی‌کربنات حل می‌شود. افزایش قدرت اسیدی فنل با جایگزینی گروه نیترو، مدیون پایداری آنیون فنوکسید با توزیع نسبی بار منفی بر روی گروه نیترو است.



اثر مشابه تقویت قدرت اسیدی را هنگامی که هالوژن در ساختار فنل وارد می‌شود، می‌توان مشاهده کرد. حضور یک اتم برم در موقعیت ارتو، قدرت اسیدی فنل را در حدود  $30$  برابر و یک اتم برم در موقعیت پارا، قدرت اسیدی فنل را در حدود پنج برابر افزایش می‌دهد. پس تعجب‌آور نیست که  $6,4,2$  - تری‌برموفنل اسید قوی‌تری است و در محلول سدیم‌بی‌کربنات حل شود. اثر القایی برم به مقدار زیادی مسؤول پایداری آنیون تری‌برموفنوکسید می‌باشد. واضح است که همان احتمال برای پایداری رزونانس که در آنیون‌های نیتروفنوکسید است، وجود ندارد. اثر الکترونی مشابهی قدرت بازی آمین‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بنابراین آمین‌های آلیفاتیک در محلول آبی ثابت‌های آب‌کافتی حدود  $10^{-1}$  تا  $10^{-4}$  دارند که زیاد با ثابت آب‌کافت (هیدرولیز) آمونیاک ( $10^{-5}$ ) تفاوت ندارند. در آنیلین  $K_B = 5 \times 10^{-5}$  می‌باشد. اثر حلقه‌ی فنیل باعث پایداری آمین آزاد سمت چپ تعادل در اثر رزونانس می‌شود. هم‌چنین گروه فنیل به صورت القایی خاصیت بازی نیتروژن را کاهش می‌دهد.



تعجب‌آور نخواهد بود که جایگزینی فنیل دوم قدرت بازی را کاهش دهد، به‌طوری که حتی نتوان قدرت بازی آن را در آب اندازه‌گیری کرد. بنابراین، دی‌فنیل‌آمین در محلول رقیق هیدروکلریک‌اسید نامحلول است. جایگزینی گروه نیترو بر روی حلقه‌ی فنیلی آنیلین، قدرت بازی را کاهش می‌دهد، زیرا پایداری نیتروآمین با مشارکت ساختار زیر با هیبرید رزونانس آمین است و نه اسید مزدوج.



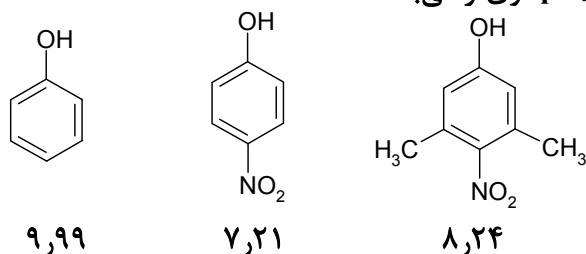
ب - اثرات فضایی: فنل‌ها با جایگزینی در موقعیت ارتو، حلالیت خود را در محلول‌های قلیایی به مقدار زیادی از دست می‌دهند. حتی اصطلاح کریپتوفنل را نیز جهت تأکید این رفتار به کار برده‌اند. برای حل کردن چنین فنل‌هایی (با مزاحمت فضایی)، از قلیای کلایزن (۳۵ درصد پتاسیم‌هیدروکسید در متانول - آب) استفاده کرده‌اند. یک مثال افراطی جهت این کار  $6,4,2$  - تری‌ترشیو - بوتیل‌فنل است که در محلول آبی سدیم‌هیدروکسید یا قلیای کلایزن حل نمی‌شود. می‌توان آن را با سدیم در آمونیاک مایع به نمک سدیم تبدیل کرد.  $6,4,2$  - تری‌ترشیو - بوتیل‌آنیلین یک رفتار غیر معمول مشابهی را نشان می‌دهد. این آنیلین (با مزاحمت فضایی)، چنان باز ضعیفی است که  $pK_a$  اسید مزدوج برای اندازه‌گیری در محلول آبی بسیار پایین است.  $6,2$  - دی‌ترشیو - بوتیل‌پیریدین هم به‌طور قابل ملاحظه‌ای از نظر بازی



ضعیف‌تر از دی‌متیل‌پیریدین مربوطه است. پیشنهاد شده است که ضعیف‌شدن قدرت بازی در اثر مزاحمت فضایی ایجاد شده (زمانی که پرتون به اتم نیتروژن اضافه می‌شود) می‌باشد. اما محتمل به نظر می‌رسد که عدم انحلال ۶،۲ - دی‌ترشیو - بوتیل فنوکسید و یون‌های آمونیوم با مزاحمت فضایی که در بالا مورد بررسی قرار گرفت، به‌طور عمده متعلق به تداخل فضایی با حلال‌پوشی یون‌ها باشد. مزاحمت فضایی ممکن است قدرت اسیدی کربوکسیک‌اسیدها را افزایش یا کاهش دهد؛ برای مثال جایگزینی گروه‌های آلکیل روی اتم کربن آلفای استیک‌اسید تمایل به کاهش قدرت اسیدی دارد.

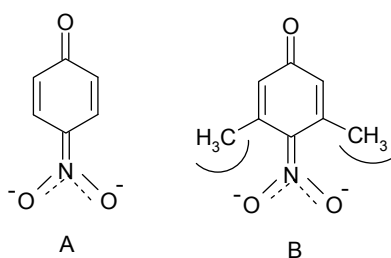
از سری دیگر ترکیب‌های جایگزین‌شده، ارتو- بنزوئیک‌اسید به مقدار قابل ملاحظه‌ای از ایزومرهای پارای مربوطه قوی‌تر می‌باشد. احتمال دارد که استخلاف‌ها باعث خارج کردن گروه کربوکسیل از سطح حلقه می‌شود؛ در نتیجه ناپایداری اسید از آنیون آن بیش‌تر است.

مورد آخر، مثال دیگری از نوع دوم اثر فضایی است که مهم می‌باشد و به عنوان ممانعت فضایی رزونانس در نظر گرفته می‌شود. به عنوان مثال، اگرچه پارا- نیتروفلنل به اندازه‌ی ۲٫۸ واحد  $pK_a$  قوی‌تر از فنل است، ولی ۵٫۳- دی‌متیل -۴- نیتروفلنل تنها حدود ۱٫۶ واحد  $pK_a$  قوی‌تر می‌باشد.



$pK_a$  در ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد

بخشی از اثر دو گروه متیل در کاهش قدرت اسیدی نیتروفلنل، اثرهای الکترونی است؛ اما به نظر می‌رسد که بخش اصلی آن، در اثر ممانعت فضایی رزونانس در آنیون باشد. بنابراین ساختار A در شکل زیر، جهت شرکت قابل ملاحظه در هیبرید احتیاج دارد که هم‌سطح یا نزدیک هم‌سطح گروه نیترو و حلقه‌ی آروماتیک قرار گیرد. از چنین هم‌سطحی در اثر وجود گروه‌های متیل در یون B جلوگیری می‌شود.



## ۶-۷- مروری در رفتار حلالیت

### ۱- انحلال در آب

از آن جایی که آب ترکیبی قطبی است، حلال ضعیفی برای هیدروکربن‌ها می‌باشد. اتصالات اولفینی و استیلنی یا ساختارهای بنزوئیدی، اثر چندانی بر روی قطبیت ندارند. بنابراین هیدروکربن‌های غیر اشباع یا آروماتیکی تفاوت چندانی با پارافین‌ها از نظر حلالیت در آب ندارند. اعمال اتم‌های هالوژن قطبیت را به مقدار قابل توجهی تغییر نمی‌دهد، بلکه باعث افزایش وزن مولکولی می‌شود. به همین علت همیشه از انحلال در آب فاصله می‌گیرند. از سری دیگر، نمک‌ها فوق‌العاده قطبی می‌باشند و آن‌هایی که در این قسمت بررسی می‌شوند، به عنوان محلول در آب در نظر گرفته می‌شوند. ترکیب‌های دیگری بین این دو حد قرار دارند؛ در این مورد الکل، استرها، اترها، اسیدها، آمین‌ها، کتون‌ها و آلدهیدها توضیح داده می‌شوند.

همان طوری که انتظار می‌رود، اسیدها و آمین‌ها به‌طور معمول از ترکیب‌های خنثی محلول‌تر هستند. آمین‌ها حلالیت بالای غیر معمول خود را، مدیون تمایل آن‌ها به تشکیل پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب می‌باشند. این موضوع در انطباق با این واقعیت است که حلالیت آمین‌ها با کاهش قدرت بازی آن‌ها کاهش می‌یابد. هم‌چنین این مشاهده را که

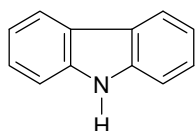
بسیاری از آمین‌های نوع سوم در آب سرد بیش از آب گرم حل می‌شوند، توضیح می‌دهد. در درجه حرارت‌های پایین‌تر، هیدرات وجود داشته و حل می‌شود، در صورتی که در درجه حرارت‌های بالاتر، هیدرات ناپایدار بوده و انحلال اندازه‌گیری شده، مربوط به آمین آزاد است.

اترها، استرها، کتون‌ها، آلدئیدها، الکل‌ها، نیتریل‌ها، اسیدها و آمین‌های یک عاملی را می‌توان از نظر حلالیت در آب با یکدیگر مقایسه کرد. در بیش‌تر سری‌های همولوگ از این نوع، محدوده‌ی بالای انحلال در آب، برای عضوهای تا حدود پنج کربن است. این پدیده یک اصل کلی را نشان می‌دهد که هر چه تشابه ساختاری بین محلول و حلال بیش‌تر شود، انحلال افزایش می‌یابد. به علت طبیعت قطبی آب، ترکیب‌ها انحلال خود را مدیون گروه‌های قطبی هستند که ممکن است در ساختار آن‌ها وجود داشته باشد. همان طوری که کربن سری‌های همولوگ افزایش می‌یابد، قسمت هیدروکربن (غیر قطبی) مولکول افزایش می‌یابد؛ در صورتی که عامل قطبی دست‌نخورده باقی می‌ماند. به این ترتیب حلالیت در حلال‌های قطبی مانند آب کاهش می‌یابد. علت این‌که محدوده‌ی بالای انحلال در آب، برای بسیاری از گروه‌های عاملی شبیه به هم هستند، ناحیه‌ی ویژه (عضوی که پنج اتم کربن دارد) در این چند سری که به محدوده‌ی بالای انحلال در آب می‌رسد، به‌طور کامل توسط نسبت‌های دلخواهی از حلال و محلول برای استفاده در این شمای جداسازی تعیین می‌شود.

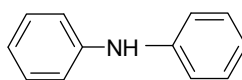
تمایل برخی از ترکیب‌های اکسیژن‌دار به تشکیل هیدرات، به انحلال در آب کمک می‌کند. بنابراین پایداری این هیدرات‌ها عامل مهمی است که انحلال در آب و اثر را تعیین می‌کند. استرهای با وزن مولکولی پایین مانند استرهای فرمیک یا پیرویک‌اسید، در درجه حرارت معمولی در آب، آب‌کافت (هیدرولیز) می‌شوند. این پدیده در محلول آبی با کاغذ لیتموس مشخص می‌شود.

## ۲- انحلال در هیدروکلریک‌اسید رقیق

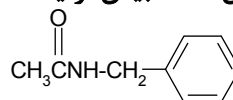
آمین‌های آلیفاتیک نوع اول، دوم و سوم با هیدروکلریک‌اسید نمک تشکیل می‌دهد. بنابراین آمین‌های آلیفاتیک به آسانی در هیدروکلریک‌اسید رقیق محلول می‌شوند. گروه‌های آریل قدرت بازی اتم نیتروژن را کاهش می‌دهند. آمین‌های آروماتیک نوع اول گرچه بازی ضعیف‌تر از آمین‌های آلیفاتیک نوع اول هستند، ولی در هیدروکلریک‌اسید رقیق حل می‌شوند، دی‌آریل‌آمین‌ها و تری‌آریل‌آمین‌ها در آن حل نمی‌شوند. دی‌فنیل‌آمین و کربازول محلول نیستند. هم‌چنین آریل‌آلکیل‌آمین‌ها که بیش از یک گروه آریل نداشته باشند، حل می‌شوند.



کربازول

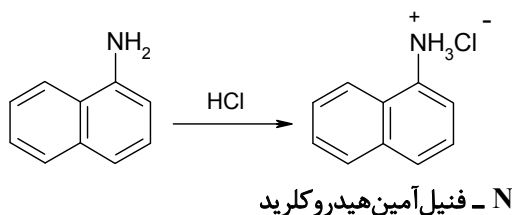


دی‌فنیل‌آمین



N - بنزیل‌استامید

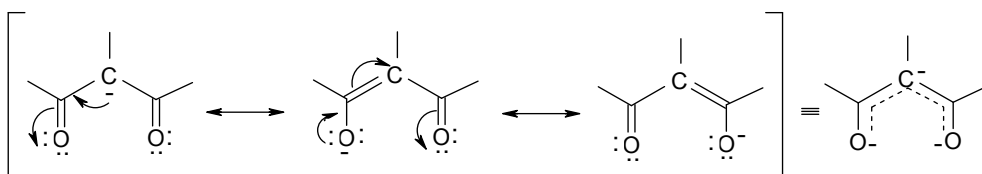
آمیدهای دو استخلافی ( $RCONR_2$ ) که وزن مولکولی بالاتر از آنچه که برای حل‌شدن در آب لازم است، دارند، در محلول رقیق هیدروکلریک‌اسید حل می‌شوند. این رفتار در مقابل آمیدهای ساده ( $RCONH_2$ ) که ترکیب‌هایی خنثی هستند، قرار می‌گیرد. بیش‌تر آمیدهای یک استخلافی ( $RCONHR$ ) هم خنثی هستند. در هر حال N-بنزیل‌استامید بازی است. باید توجه کرد که آمین‌ها ممکن است با هیدروکلریک‌اسید ۵ درصد ترکیب شده، هیدروکلریدهای نامحلول ایجاد کنند. ترکیب‌هایی از این نوع ممکن است نامحلول به نظر برسند؛ به عنوان مثال، برخی از آریل‌آمین‌ها مانند آلفا-نفتیل‌آمین، هیدروکلریدهایی را تشکیل می‌دهند که به مقدار کم در هیدروکلریک‌اسید رقیق حل می‌شود. با گرم کردن مختصر مخلوط و رقیق کردن آن با آب، ممکن است بتوان محلول را تحت تأثیر قرار داد. ظاهر شدن جامد نشان می‌دهد که آیا آمین تحت تأثیر قرار گرفته است یا نه. به منظور تصمیم در موارد مشکوک جامد را باید جدا کرده، دمای ذوب آن را با ترکیب اصلی مقایسه نمود. آزمون هالوژن با نقره‌نیترات الکلی، نشان می‌دهد که آیا هیدروکلریک‌اسید تشکیل می‌شود یا نه.



دسته‌ی دیگری از ترکیب‌های بازی ممکن است در اتر حل شده و در اثر مجاورشدن محلول بازی اتر با هیدروکلریک اسید ۵ درصد، در ناحیه‌ی دو لایه (فاز)، جامدی مشاهده گردد که دلیل بر وجود آمین است. تعداد کمی از ترکیب‌های اکسیژن دار که در اثر برخورد با هیدروکلریک اسید، نمک‌های اکسونیوم ایجاد می‌کنند، بازی هستند.

### ۳- انحلال در محلول‌های رقیق سدیم هیدروکسید و سدیم بی‌کربنات

کربوکسیلیک اسیدها، سولفونیک اسیدها، سولفینیک اسیدها، فنل‌ها برخی از انول‌ها، ایمیدها، ترکیب‌های نیترویی نوع اول و دوم، مشتق‌های آریل سولفونیل آمین‌های نوع اول، آریل سولفون آمیدها، استخلاف نشده، اکسیم‌ها، تیوفنل‌ها و بسیاری از انواع ترکیب‌های کم‌تر اشباع، در محلول‌های رقیق سدیم هیدروکسید حل می‌شوند. از تمام آن‌ها تنها سه گروهی اولی که در بالا ذکر شدند، در محلول‌های رقیق سدیم بی‌کربنات حل می‌شوند. آلدهیدها و کتون‌ها جهت ترکیب با محلول‌های قلیایی آبی به اندازه‌ی کافی اسیدی بوده، آنیون‌هایی را می‌سازند که به عنوان واکنش‌های حد واسط در واکنش‌هایی مانند تراکم آلدولی به کار گرفته می‌شوند. آن‌ها اسیدهای خیلی ضعیفی جهت انحلال (به مقدار اندازه‌گیری) در محلول سدیم هیدروکسید می‌باشند. مانند استواستیک و مالونیک استر، در ۱،۳- دی‌کتون‌ها قدرت اسیدی به مقدار زیادی افزایش می‌یابد؛ زیرا به پایداری آنیون، افزوده شده و در آن بار منفی می‌تواند بر روی دو اتم اکسیژن و همان طور اتم کربن توزیع شود.



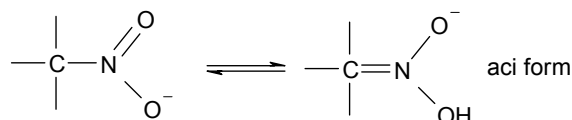
ترکیب‌های مورد بحث، در جدول ۵ آمده است:

نام ترکیب	فرمول عمومی	گروه حلالیت
کربوکسیلیک اسید	$\text{RCO}_2\text{H}$	A <sub>1</sub>
سولفونیک اسید	$\text{RSO}_3\text{H}$	A <sub>1</sub>
سولفینیک اسید	$\text{RSO}_2\text{H}$	A <sub>1</sub>
انول	$\text{>C=C-OH}$	A <sub>2</sub>
ایمید	$\text{>C(=O)N-C(=O)>$	A <sub>2</sub>
ترکیب‌های نیترو	$\text{>C-NO}_2$	A <sub>2</sub>
آرن سولفون آمیدها	$\text{ArSO}_2\text{NHR}$	A <sub>2</sub>
ترکیب‌های بتا - دی‌کربونیل	$\text{>C(=O)CH}_2\text{C(=O)>$	A <sub>2</sub>
اکسیم‌ها	$\text{>C=N-OH}$	A <sub>2</sub>

جدول ۵: گروه‌های حلالیت انواع اسیدهای آلی

اگرچه بتا - دی‌کربونیل‌ها تا حدودی به اندازه‌ی فنل اسیدی هستند، اما سرعت انتقال پروتون از کربن ممکن است خیلی آهسته انجام گیرد. سرعت انحلال چنین موادی ممکن است چنان آهسته باشد که در باز نامحلول به نظر آید. حتی یک گروه نیترو کافی است که قدرت اسیدی را به اندازه‌ی بالا ببرد که آن را قابل حل در محلول رقیق سدیم‌هیدروکسید بسازد.

ترکیب‌های نیترو یک شکل توتومری به نام ایسی<sup>۱</sup> دارند که از لحاظ قدرت اسیدی تا حدودی شبیه کربوکسیلیک‌اسیدها می‌باشند.  $K_a$  شکل ایسی نیترو اتان برابر  $10^{-9} \times 5 \times 3$  دارد. حضور یک گروه نیترو، آن قدر قدرت اسیدی یک ترکیب را افزایش می‌دهد که موجب حل شدن آن در سدیم‌هیدروکسید ۵ درصد می‌شود.

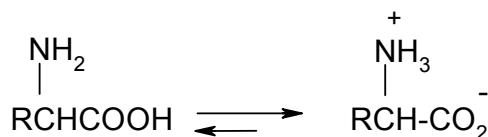


همان طور گروه  $\text{-CO-CH}_2\text{-CO-}$  اسیدی است. آمیدها و گروه ایمیدی  $\text{-CO-NH-CO-}$  در محلول رقیق سدیم‌هیدروکسید محلول و در محلول سدیم‌بی‌کربنات نامحلول هستند. حتی گروه پارا - نیترو فنل یا گروه  $\text{R-SO}_2$  عامل  $\text{-CO-NH-}$  را در محلول آبی، کمی اسیدی می‌کند. بنابراین پارا - نیترو استانیلید و سولفون‌آمیدها ( $\text{RSO}_2\text{NH}_2$ ) در محلول سدیم‌هیدروکسید محلول می‌باشند و در سدیم‌بی‌کربنات حل نمی‌شوند. اکسیم‌ها که دارای گروه هیدروکسیل متصل به اتم نیتروژن می‌باشند، رفتار انحلالی مشابهی را نشان می‌دهند.

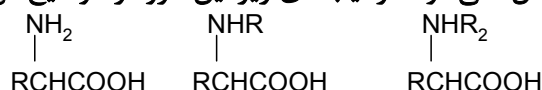
استرهای دارای پنج یا شش کربن که به‌طور کامل در آب محلول می‌باشند، ممکن است در اثر تکان دادن مداوم در محلول سدیم‌هیدروکسید، آب کافت شوند. محلول قلیایی را نباید حرارت داد و باید انحلال یا عدم انحلال آن را، پس از یک یا دو دقیقه ثبت کرد. اسیدهای چرب که دوازده اتم کربن یا بیش‌تر دارند، با محلول‌های قلیایی به آهستگی عمل کرده، نمک‌هایی ایجاد می‌کنند که همان صابون‌ها هستند. محلول زیاد روشن نیست، اما دارای ذرات معلق کلوییدی است که با تکان دادن کف می‌کند (وقتی این رفتار مشاهده شد، به آسانی قابل تشخیص است). برخی از نمک‌های سدیم فنل که در آن‌ها جایگزینی زیاد صورت گرفته است، در محلول سدیم‌هیدروکسید نامحلول می‌باشند. این خاصیت را ممکن است با کوشش در حل کردن مقدار باقی‌مانده در آب تشخیص داد. برخی از فنل‌ها که در آب زیاد نامحلول هستند، ممکن است در اثر آب کافت رسوب کنند و در محلول قلیایی نامحلول به نظر برسند.

#### ۴- انحلال ترکیب‌های آمفوتر

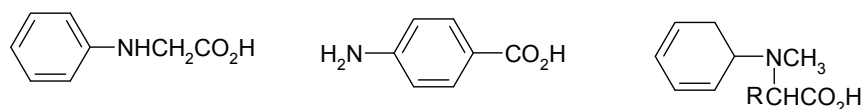
ترکیب‌هایی که هم گروه اسیدی و هم گروه بازی دارند، آمفوتر نامیده می‌شوند. آمینواسیدهایی با وزن مولکولی پایین، بیش‌تر به شکل نمک‌های دوقطبی وجود دارند که در آب محلول و در اتر نامحلول می‌باشند ( $S_2$ ).



آمینواسیدها در آب محلول هستند و ممکن است در مقابل کاغذ pH خنثی به نظر برسند. ترکیب‌های آمفوتر نامحلول در آب، می‌توانند هم به عنوان باز و هم به عنوان اسید ضعیف یا قوی عمل کنند که این ویژگی، بستگی به قدرت بازی نسبی گروه آمین دارد؛ زیرا خصلت بازی قدرتی را که در آن گروه اسیدی با تشکیل نمک داخلی خنثی شده، نشان می‌دهد. اگر گروه آمین تنها استخلاف‌های آلیفاتیکی را حمل کند، ترکیب در هیدروکلریک‌اسید و سدیم‌هیدروکسید حل شده، ولی در سدیم‌بی‌کربنات حل نمی‌شود. ترکیب‌های زیر این گروه را توضیح می‌دهند:



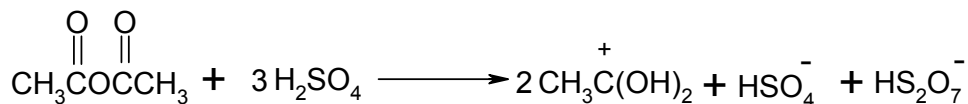
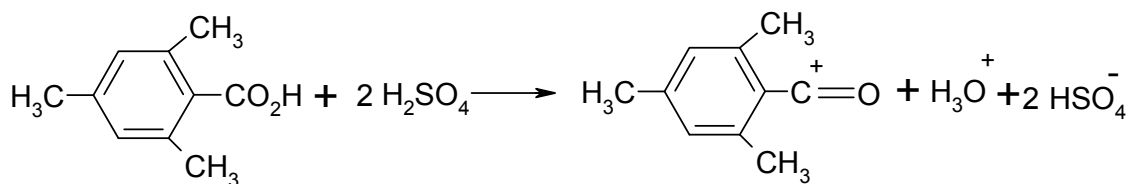
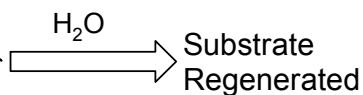
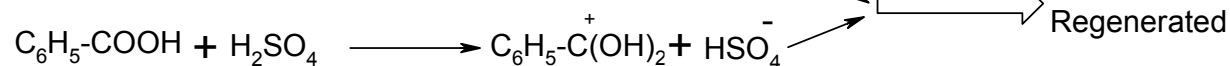
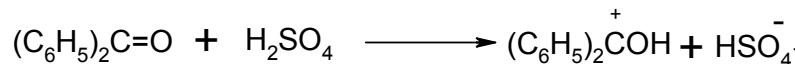
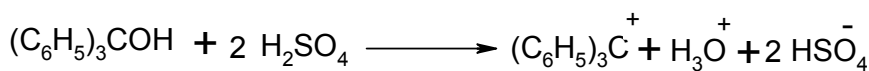
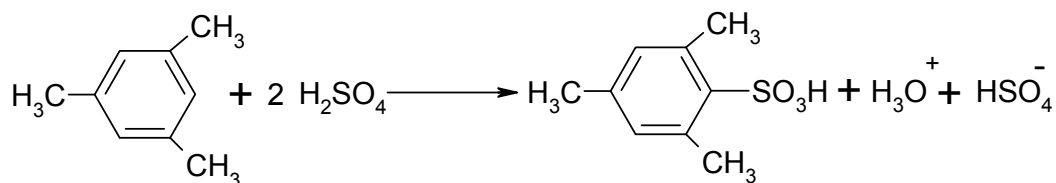
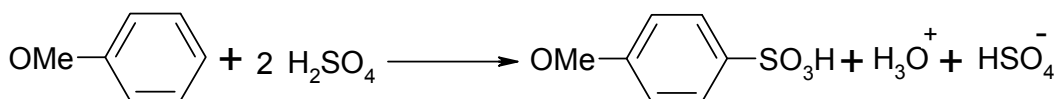
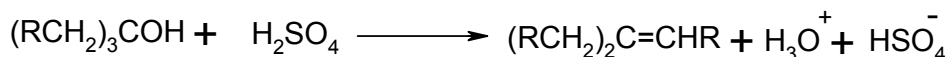
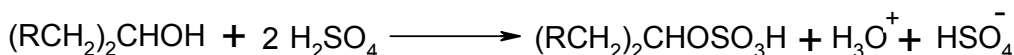
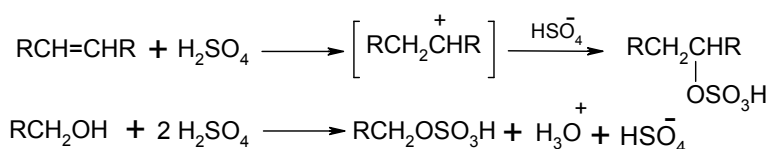
حضور گروه آریل بر روی اتم نیتروژن، قدرت بازی را کاهش می‌دهد، به طوری که چنین ترکیب‌هایی حتی در محلول سدیم بی‌کربنات حل می‌شوند. ترکیب‌های زیر چنین حالتی را از خود نشان می‌دهند:



اگر دو گروه آریل به اتم نیتروژن متصل شود، ترکیب دیگر بازی نبوده، بلکه به سادگی مانند اسید قوی عمل می‌کند

### ۵- انحلال در سولفوریک اسید سرد و غلیظ

این حلال را برای ترکیب‌های خنثی و غیر محلول که هیچ عنصری به غیر از کربن، هیدروژن و اکسیژن نداشته باشند، به کار می‌برند. اگر جسم غیر اشباع باشد، به آسانی سولفونه می‌شود و اگر دارای گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار باشد، در سولفوریک اسید سرد و غلیظ حل می‌شود. در موارد زیر حل شدن در سولفوریک اسید همراه با واکنش‌هایی نظیر سولفونه شدن، بسپارش (پلیمریزاسیون)، آب‌گیری یا اضافه شدن سولفوریک اسید به پیوندهای اولفینی یا استیلنی می‌باشد؛ اما در اکثر موارد یون‌هایی ایجاد می‌شوند که می‌توان با افزودن و رقیق کردن با آب یخ، جسم حل شده را خارج کرد. در زیر برخی از این واکنش‌ها توضیح داده شده است:



آبی که پس از تشکیل سولفات استر ایجاد می‌شود، به‌وسیله‌ی سولفوریک‌اسید غلیظ به یون هیدرونیوم تبدیل می‌گردد. پارافین‌ها، سیکلوفارافین‌ها و مشتق‌های هالوژن‌دار آن‌ها در سولفوریک‌اسید نامحلول هستند. هیدروکربن‌های ساده‌ی آروماتیک و مشتق‌های هالوژن‌دار آن‌ها تحت این شرایط سولفونه نشده، در نتیجه در آن نامحلول می‌باشند. جایگزینی دو گروه آلکیل یا بیش‌تر در هسته‌ی بنزن اجازه می‌دهند که ترکیب به آسانی سولفونه شده، در نتیجه پلی‌آلکیل‌بنزن‌ها در سولفوریک‌اسید به آسانی حل می‌شوند. به همین دلیل مزیتیلن و ایزودورن در سولفوریک‌اسید حل می‌شوند. در برخی از مواقع جسم حل‌شده، ممکن است به چنان طریقی وارد عمل شود که محصول نامحلول را ایجاد کند. تعداد کمی از اترها با وزن مولکولی بالا مانند فنیل‌اترها در درجه حرارت معمولی آن‌قدر سولفونه‌شدن را به‌کندی انجام می‌دهند که ممکن است حل نشوند.

بسیاری از الکل‌های نوع دوم و سوم به‌وسیله‌ی سولفوریک‌اسید غلیظ آب از دست داده، اولفین‌هایی را ایجاد می‌کنند که عمل بسپارش را انجام می‌دهند. بسپارهای ایجادشده در سولفوریک‌اسید سرد و غلیظ نامحلول بوده، در نتیجه یک لایه‌ی مشخصی را در بالای اسید ایجاد می‌کنند. بنزیل‌الکل و محصول‌های استخلافی در سولفوریک‌اسید غلیظ حل و سپس متراکم می‌شوند و رسوب‌های پرتقالی‌رنگ را ایجاد می‌نمایند.

## ۵-۸- آزمون‌های حلالیت

### ۱- حلالیت در آب

۰٫۱ میلی‌لیتر (دو قطره) از مایع یا ۰٫۱ گرم از جامد مجهول را در یک لوله‌ی آزمایش بریزید. سه میلی‌لیتر آب را کم‌کم به آن بیفزایید و پس از هر افزایش به شدت آن را تکان دهید. دقت کنید که درجه حرارت آن در دمای اتاق محفوظ بماند. اگر تمام ترکیب حل شد، آن را محلول یادداشت کنید. برای افزایش سرعت انحلال، ترکیب‌های جامد را به صورت پودر درآورید.

اگر جامدی در آب یا اتر نامحلول به نظر برسد، می‌توان آن را به ملایمت حرارت داد. اگر در این صورت حل شود، باید محلول را دوباره سرد کرد تا به دمای اتاق برسد. ضمن سردکردن باید آن را تکان داد تا از پدیده‌ی سیرشدگی (فوق اشباعی) جلوگیری شود. در چنین حالتی بهتر است یک ذره‌ی جامد اولیه را به محلول سرد آن اضافه نمود. اگر باز هم رسوب نداد، آن را محلول یادداشت کنید. در وزن ماده‌ی جامد باید دقت نمود (۰٫۱ گرم با دقت ۰٫۱۰ گرم یعنی ۰٫۱ ± گرم).

وقتی که مایع مجهول بی‌رنگ باشد، تشخیص دو لایه مشکل است. در این صورت لوله‌ی آزمایش را به شدت تکان دهید. اگر مخلوط کدر یا به صورت امولسیون شد، نشانه‌ی عدم انحلال جسم در آب است و اگر شفاف باشد، نشانه‌ی انحلال در آب است. در موارد نادری که دو لایه‌ی بی‌رنگ دارای ضریب شکست یکسان باشند، هر چه هم دقت شود، تشخیص لایه‌ی دوم مشکل است.

برای ترکیب‌های محلول در آب، خواص اسید و باز به‌وسیله‌ی کاغذ pH تعیین می‌شود. ترکیب‌هایی که  $pK_a$  کم‌تر از ۸ دارند، در گروه  $S_A$  و ترکیب‌هایی که  $pK_b$  کم‌تر از ۹ دارند، در گروه  $S_B$  قرار می‌گیرند. فنل‌هایی که  $pK_a$  حدود ۱۰ دارند، دارای خاصیت اسیدی خیلی ضعیف ( $pH=5$ ) می‌باشند. بنابراین آمین‌های آروماتیک مانند آنیلین (با  $pK_b$  برابر ۹٫۴) بازهای خیلی ضعیف هستند و در محلول‌های آبی، لیتموس را به رنگ آبی در می‌آورند.

### ۲- حلالیت در اتر

از نظر مقدار جسم حل‌شونده و حلال مانند حلالیت در آب عمل شود.

### ۳- حلالیت در محلول‌های آبی اسید یا باز

مقادیر را از نظر حل‌شونده و حلال همانند حلالیت در آب به‌کار ببرید. جهت انحلال جسم در هیدروکلریک‌اسید ۵ درصد یا سدیم‌هیدروکسید ۵ درصد یا سدیم‌بی‌کربنات ۵ درصد، پس از مخلوط‌کردن جسم و حلال، آن را به شدت

تکان دهید. در این صورت اگر جسم حل نشده در آن وجود داشت، آن را جدا کنید. محلول آبی را با اسید یا باز خنثی نمایید. در این حالت جدا شدن مجهول اولیه یا حتی ایجاد کدری در محلول زلال جدا شده، نشانه‌ی مثبت بودن آزمون حلالیت است. در آزمون حلالیت در محیط‌های اسیدی و بازی از حرارت دادن مخلوط باید اجتناب نمود. زیرا ممکن است سبب آب‌کافت جسم مورد آزمایش شود. در ضمن در آزمون حلالیت در چنین محیط‌هایی تکان دادن مخلوط نباید بیش از یک تا دو دقیقه به طول انجامد.

#### ۴- حلالیت در اسید غلیظ (سولفوریک‌اسید و فسفریک‌اسید)

از نظر مقدار جسم حل‌شونده و حلال همانند آب عمل کنید. ولی به‌جای آب از سولفوریک‌اسید غلیظ یا فسفریک‌اسید غلیظ استفاده کنید. وقتی از سولفوریک‌اسید به عنوان حلال استفاده می‌نمایید، بهتر است ۳ میلی‌لیتر از آن را در لوله‌ی آزمایش کاملاً خشک بریزید و ضمن تکان دادن، جسم مجهول را اضافه کنید. در این محیط گاهی واکنش‌هایی صورت می‌گیرد که توجه به آن ضروری است. در چنین حالتی، تولید حرارت، تغییر رنگ، تشکیل رسوب یا خروج گاز را یادداشت کنید. زیرا این مشاهدات شما را در مراحل بعدی تشخیص راهنمایی خواهند کرد.

آزمایش را بر روی نمونه‌های معلوم انجام دهید و جدولی مانند جدول ۶ تهیه کرده، نتایج خود را بنویسید. سپس گروه حلالیت هر یک را مشخص نمایید و نتایج را در جدولی به صورت + (حل شدن)، - (عدم انحلال)، ± (مرز یا مشکوک) مشخص کنید.

نام	فرمول	H <sub>2</sub> O	NaOH	NaHCO <sub>3</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	گروه
کاتشول		+						S <sub>1</sub>
ارتو- کرزول		-	+	-				A <sub>2</sub>
n - هگزان		-	-	-	-	-	-	I
استوفنون		-	-	-	-	+	+	N <sub>1</sub>
آلیل‌استات		±	±	±	±	+	+	S <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>

جدول ۶: نمونه‌ی جدول برای آزمون حلالیت

## ۶- شناسایی ترکیب آلی

شناسایی ترکیب آلی شامل آزمون‌های طبقه‌بندی کردن، تعیین دمای ذوب یا جوش، انحلال و رفتار آن در مقابل شعله می‌باشد. با توجه به این اطلاعات و مواردی مربوط به رنگ، حالت فیزیکی و بو، این امکان به دست می‌آید که یک‌سری از ابهام‌هایی را که درباره‌ی نوع گروه‌های عاملی (که به‌طور احتمال وجود دارد) است، برطرف کنیم. مرحله‌ی بعدی در شناسایی، به دست آوردن اطلاعات ویژه درباره‌ی حضور یا عدم حضور گروه‌های عاملی معمولی می‌باشد. برای این منظور تعدادی از اثرکننده‌هایی را که برای دسته‌بندی کردن لازم است، باید انتخاب کرد. در هر یک از آزمون‌های موجود در این قسمت، روش‌هایی برای استفاده از شناساگری که ممکن است در شناسایی گروه‌های عاملی مؤثر باشد، داده شده است. برخی از این شناساگرها برای یک گروه عاملی ویژه هستند؛ زیرا هر یک از آزمون‌ها، محدودیت‌هایی دارند. در نتیجه لازم است قبل از این که دسته‌بندی مطمئنی جهت آن‌ها در نظر گرفته شود، چند تا از روش‌های شناسایی برای آن‌ها انجام گیرد. در هر حال برای هر مجهول نیازی به استفاده از همه‌ی شناساگرها نیست؛ انجام چنین کاری موجب گمراهی می‌شود.

### ۶-۱- ترکیب‌های اسیدی محلول در سدیم‌بی‌کربنات

کربوکسیلیک‌اسیدها، سولفونیک‌اسیدها و برخی از فنل‌های استخلاف‌شده، بیش‌تر در این طبقه قرار می‌گیرند. اغلب هیچ آزمون دیگری برای گروه عاملی وجود ندارد و بهترین روش این است که برخی احتمال‌ها را پیش‌بینی کرده، مشتق مربوط به آن‌ها را تهیه کنیم. با استفاده از ثابت‌های فیزیکی دیگر مانند معادل خنثی شدن، می‌توان اطلاعات ارزشمندی به دست آورد. اسیدکلریدها و انیدریدها با وزن مولکولی کم که ممکن است در طول مدت آزمون حلالیت آب‌کافت شده و به عنوان اسید عمل کنند، می‌توانند به‌وسیله‌ی تبدیل ساده‌ی خود به آنیلیدها مشخص شوند. فنل‌ها را می‌توان در این طبقه‌بندی به‌وسیله‌ی آزمون‌های مخصوصی که گفته می‌شود، تشخیص داد.

### ۶-۲- ترکیب‌های اسیدی ضعیف

فنل‌ها معمولی‌ترین نوع این طبقه می‌باشند. آن‌ها را می‌توان به‌وسیله‌ی آزمون استیل‌کلرید، آب برم، سربک‌آمونیم‌نیترات، نیترواسید، احیا پرمنگنات و فریک‌کلرید مشخص کرد.

### ۶-۳- ترکیب‌های چند عاملی

اسیدهای چندعاملی و هیدروکسی‌اسیدها را می‌توان با به دست آوردن معادل خنثی شدن آن‌ها مشخص کرد. قندها که در اثر سوختن بوی کارامل ایجاد می‌کنند، باید آن‌ها را به‌وسیله‌ی محلول بندیکت و شناساگر تولنس مشخص نمود. اگر آزمون برای قند مثبت بود، باید چرخش نوری آن را معین کرد. پلی‌هیدروکسی‌الکل‌ها و کتوالکل‌ها را توسط واکنش با هالواسیدها، هیدروکسیل‌آمین، فنیل‌هیدرازین، ۲،۴-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین یا پریدیک‌اسید مشخص می‌کنند. آمینواسیدها را ممکن است از آزمون با نیترواسید مشخص نمود. گروه کربونیل در آلدئیدها و کتون‌ها به عنوان گروه عاملی است که در این طبقه قرار گرفته و آزمون‌های مطمئنی برای آن‌ها در دسترس می‌باشد. هریک از آلدئیدها یا کتون‌ها به آزمون‌های هیدروکسیل‌آمین، ۲،۴-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین و فنیل‌هیدرازین پاسخ مثبت می‌دهند. نتایج را می‌توان برای تعیین اختلاف بین آلدئید و کتون با آزمون‌های کرومیک‌انیدرید، فوشین، محلول بندیکت، شناساگر تولنس یا سدیم‌هیپویدیت کامل کرد. الکل‌ها را ممکن است به‌وسیله‌ی استیل‌کلرید، بنزوییل‌کلرید، کرومیک‌انیدرید یا سدیم شناسایی کرد. اگر این آزمون مثبت باشد، اطلاعات بیش‌تر را ممکن است با آزمون لوکاس، پریدیک‌اسید، آزمون یدوفرم یا سربک‌نیترات به دست آورد. استرها را با آزمون هیدروکسامیک‌اسید یا به‌وسیله‌ی آب‌کافت با محلول سدیم‌هیدروکسید شناسایی می‌کنند. سپس برای آن‌ها معادل صابونی شدن را به دست می‌آورند. انیدریدها و هالواسید با آنیلین عمل کرده، آنیلید می‌دهند که به‌وسیله‌ی قلیا آب‌کافت می‌شوند. اسیدی را که ایجاد می‌شود ممکن است با مراجعه به معادل خنثی شدن شناسایی کرد. به‌طور معمول در غیاب آزمون‌های مثبت برای گروه‌های عاملی دیگر، اثرها را مورد بررسی قرار می‌دهند که ممکن است با شکستن آن به‌وسیله‌ی هیدرویدیک‌اسید و اگر آروماتیک باشد به‌وسیله‌ی برم‌دارشدن آهسته‌ی آن شناسایی کرد.



#### ۴-۶- ترکیب‌های خنثی دارای نیتروژن

آب‌کافت با سدیم‌هیدروکسید داغ، آمیدها، آمیدهای استخلاف‌شده، نیتریل‌ها و برخی از آمین‌های آروماتیک استخلاف‌شده را با آزاد کردن آمونیاک یا آمین، به اسید یا فنل تبدیل می‌کند. گروه‌های نیترو را ممکن است با به‌کار بردن فروهیدروکسید یا روی و آمونیوم‌کلرید شناسایی کرد.

#### ۵-۶- ترکیب‌های بازی

آمین‌های بازی نوع اول، دوم و سوم را به‌وسیله‌ی آزمون‌های هینزبرگ، نیتروآسید یا نیتروپروساید می‌توان مشخص کرد. آریل آمین‌ها هم به آسانی برم‌دار می‌شوند.

#### ۶-۷- ترکیب‌های محلول در آب

ترکیب‌های محلول در آب مشکلات ویژه‌ای دارند؛ زیرا اسیدهای ضعیف (مانند فنل‌ها) و بازهای ضعیف (مانند آمین‌های آروماتیک) را نمی‌توان با شناساگرهایی مانند کاغذ pH مشخص نمود. وقتی که این مواد در مخلوط موجود باشند، رفتار آن‌ها در جداسازی توسط تقطیر با بخار آب، اغلب حضور اسید ضعیف یا گروه بازی را نشان می‌دهد. علاوه بر آلدئیدها، کتون‌ها، الکل‌ها، فنل‌ها، اترها، استرها، آمین‌ها، اسیدها و ترکیب‌های یک‌عاملی با وزن مولکولی پایین، ترکیب‌های یک‌عاملی دیگر با گروه‌های عاملی پیچیده‌تر و ترکیب‌های محلول در آب با چند گروه‌ها عاملی، احتیاج به بحث ویژه‌ای دارد.

#### ۶-۶-۱- نمک‌های کربوکسیلیک‌اسیدها

اگر محلول نمک کربوکسیلیک‌اسید را اسیدی کنند، به کربوکسیلیک‌اسید تبدیل می‌شود. اگر اسید در محلول آبی حل شود، ممکن است آن را به‌وسیله‌ی استخراج با اتر یا کلروفرم جدا کرد و پس از صاف کردن شناسایی نمود.

#### ۶-۶-۲- نمک‌های سولفونیک‌اسیدها

نمک سولفونیک‌اسید را با فسفرپنتاکلرید به کلرید مورد نظر تبدیل می‌کنند. سولفونیل‌کلرید را هنگامی که با آمونیوم‌هیدروکسید ترکیب کنند، سولفون‌آمید ایجاد می‌شود. پس از خالص کردن آمید و تعیین دمای ذوب آن، می‌توان ترکیب‌های احتمالی را حدس زد.

#### ۶-۶-۳- نمک‌های آمین

از اضافه کردن قلیا به نمک‌های آمین، آمین آزاد می‌شود و مورد بررسی قرار می‌گیرد. اگر آزمون‌های وابسته به آمین به‌طور مستقیم بر روی نمک آمین انجام شود، مناسب‌تر است.

#### ۷-۷- ترکیب‌های بی‌اثر

هالوژن‌های فعال را می‌توان به‌وسیله‌ی نقره‌نیترات یا آزمون سدیم یدید شناسایی کرد. سولفوریک‌اسید دودکننده را می‌توان برای تشخیص هسته‌های آروماتیک (بدون توجه به این‌که هالوژن موجود باشد یا نه) به‌کار برد. تراکم یا آزوکسی‌بنزن یا کلروفرم در حضور آلومینیوم‌کلرید جهت تشخیص حلقه‌های آروماتیک استفاده می‌شود.

#### ۶-۸- غیر اشباع بودن

آزمون مربوط به پیوندهای دوگانه یا سه‌گانه را ممکن است برای تمام ترکیب‌ها به‌جز آن‌هایی که به‌وسیله‌ی سولفوریک‌اسید غلیظ تحت تأثیر قرار نمی‌گیرند، به‌کار برد.

## ۹-۶- ترکیب‌های هالوژن‌دار

هم آزمون نقره‌نیترات الکلی و هم سدیم‌یدید در استون را می‌توان جهت به‌دست‌آوردن اطلاعات درباره‌ی فعالیت هالوژن‌ها به‌کار برد. به پیشنهادهای عمومی زیر توجه کافی مبذول دارید:

هر آزمون را با دقت زیاد طوری انجام دهید که مطمئن باشید اگر آن را تکرار نمایید، به همان نتیجه می‌رسید. آزمون‌ها قابلیت اعتماد متفاوتی دارند و ممکن است در آزمون‌های متفاوت برای یک گروه، پاسخ‌های یکنواختی به‌دست نیاید؛ در چنین مواردی قضاوت را باید در جایی که امکان دارد، بیش‌تر از روی آزمون‌هایی که اعتماد بیش‌تری به آن‌ها است، به‌دست آورد. به همین دلیل مفید خواهد بود که آزمون‌های مربوط به یک گروه عاملی را همراه با یک‌دیگر بنویسید و سپس تفسیر کنید. یک آزمایش مثبت خوب ممکن است از چندین آزمایش منفی مربوط به آن با ارزش‌تر باشد.

## ۱۰-۶- پرسش‌های مربوط به حلالیت

۱- ترکیب‌های زیر را بر اساس افزایش حلالیت در آب بنویسید و دلیل خود را شرح دهید. گروه حلالیت هر یک از آن‌ها را مشخص نمایید.

الف) متانول، ایزوپروپیل‌الکل، اتانول، ۱- بوتانول

ب) بوتان، ۴،۱- بوتان‌دی‌ال، ۱- بوتانول

ج) ۱- بوتانول، ۲- متیل-۲- پروپانول، ۲- بوتانول

د) آمونیوم‌بوتانوئیت، ۳- پنتانول، بنزآلدئید، تری‌متیل‌آمین

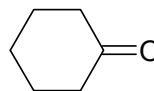
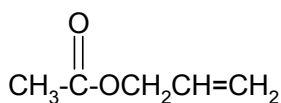
۲- هر یک از ترکیب‌های زیر در چه گروه حلالیتی قرار می‌گیرند؟

الف)  $CS_2$

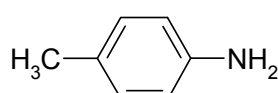
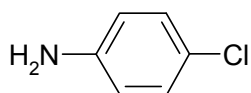
$CH_3(CH_2)_3CH_3$

$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$

ب)  $CH_3CHNO_2CH_2CH_3$



ج)



۳- ترکیب‌های زیر را بر اساس قدرت بازی آن‌ها در محلول آبی هیدروکلریک اسید رقیق مرتب کنید. دلیل انتخاب خود را شرح دهید.

الف)  $CH_3(CH_2)_4NH_2$

ب)

ج)  $Ph_2NH$

۴- موارد زیر کدام لایه (لایه‌ی پایین یا بالا) را نسبت به آب در فرایند استخراج خواهند داشت؟ اتر، کلروفرم، هگزان نرمال و بنزن.

۵- در حلالیت ترکیب‌های گوناگون:

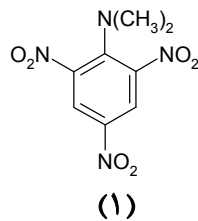
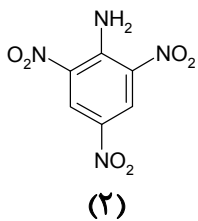
الف) افزایش تعداد حلقه‌های آروماتیک چه تأثیری در حلالیت جسم در سولفوریک اسید می‌گذارد؟

ب) چرا کلرال در آب حل می‌شود؟

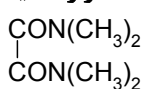
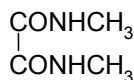
ج) برای حل شدن یک ترکیب غیر قطبی مانند بنزن در یک حلال دیگر، این حلال چه ویژگی‌هایی باید داشته باشد؟

د) گروه حلالیت  $(Ph)_2NCH_2OH$  چیست؟ چرا؟

۶- قدرت بازی ترکیب (۲)  $4 \times 10^6$  مرتبه بیش‌تر از ترکیب (۱) است، ولی این مقدار مربوط به گروه متیل نیست. علت قدرت بازی زیاد ترکیب (۲) را بیان نمایید.

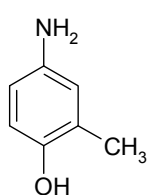
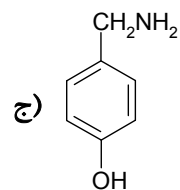
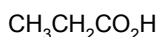
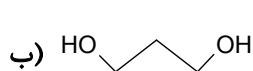
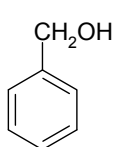
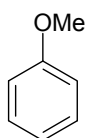
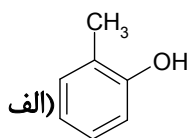


۷- علت ترتیب حلالیت و دمای ذوب در ترکیب‌های زیر را مورد بحث قرار دهید.



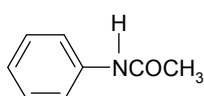
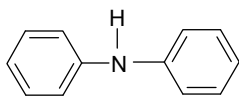
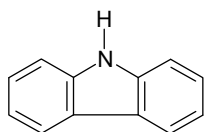
→ افزایش حلالیت  
→ کاهش دمای ذوب

۸- چگونه می‌توان ترکیب‌های زیر را از یکدیگر شناسایی کرد؟



۹- حلالیت آلکن‌ها، الکل‌ها و کتون‌های بیش از پنج کربن در سولفوریک‌اسید سرد و غلیظ از چه نوعی (با نوشتن فرمول) است؟

۱۰- حلالیت ترکیب‌های زیر در هیدروکلریک‌اسید چگونه است؟

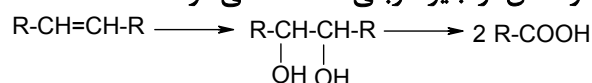


## ۷- ترکیب‌های غیر اشباع

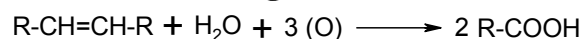
آلکن‌ها و آلکین‌ها دو گروه از ترکیب‌های غیراشباع معمولی هستند که گروه عاملی آن‌ها به ترتیب پیوند دوگانه و سه‌گانه‌ی کربن - کربن است. برای تهیه‌ی مشتق جامد ترکیب‌های آلیفاتیک غیر اشباعی که گروه عاملی دیگر ندارند، راه ساده و مستقیمی در دست نیست. واکنش با پتاسیم‌پرمنگنات و برم در کربن‌تتراکلرید انجام می‌شود. پاسخ مثبت با بی‌رنگ‌شدن شناساگر مشخص می‌گردد.

## ۷-۱- محلول پتاسیم پرمنگنات (آزمون بایر)

محلول پتاسیم‌پرمنگنات به‌وسیله‌ی ترکیب‌هایی که دارای پیوند اتیلنی و استیلنی هستند، بی‌رنگ می‌شود. این آزمون به نام آزمون بایر برای ترکیب‌های غیر اشباع کاربرد دارد. در محلول آبی سرد و رقیق از اثر پرمنگنات بر اولفین، گلیکول حاصل می‌شود. اگر مخلوط واکنش را حرارت دهند، بر اثر پیشرفت واکنش، زنجیر کربنی شکسته می‌شود.



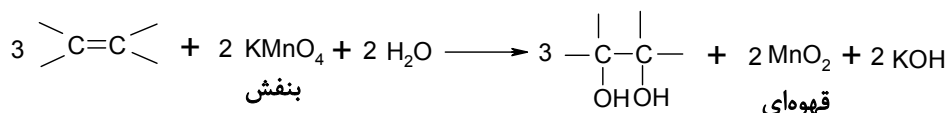
به‌طور معمول پیوندهای استیلنی بر اثر اکسیدشدن شکسته شده و منجر به تشکیل اسید می‌شوند.



سرعت بی‌رنگ‌شدن پرمنگنات بستگی به حالت ترکیب آلی دارد. اگر ترکیب مورد آزمایش، خیلی نامحلول باشد، لازم است آن را به صورت پودر در آورده و مخلوط واکنش را چندین دقیقه به شدت تکان داد یا آن را در حلالی که خودش بر پرمنگنات اثر نداشته باشد، حل نمود. تعداد کمی از الفین‌های چهار استخلافی مانند ترکیب‌های زیر:



با برم در کربن‌تتراکلرید و یا با محلول پتاسیم‌پرمنگنات به سختی پاسخ می‌دهند. (پاسخ منفی است). بررسی واکنش نشان می‌دهد که ضمن پیشرفت واکنش، محیط شروع به قلیایی‌شدن می‌کند:



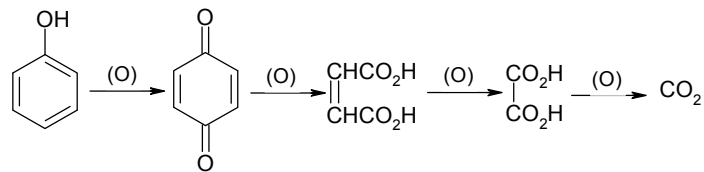
نباید از محلول به شدت قلیایی استفاده شود؛ زیرا در این صورت ماهیت این آزمون تغییر می‌کند. به عنوان مثال در محلول سدیم کربنات، حتی استون نیز به این آزمون پاسخ مثبت می‌دهد. در اغلب موارد رسوب منگنز دی‌اکسید مشاهده نمی‌شود. رنگ بنفش به تدریج تغییر کرده و به قرمز قهوه‌ای تبدیل می‌گردد.

هر چند از پرمنگنات در محیط خنثی استفاده می‌شود، ولی استفاده از روی پرمنگنات، باعث تولید روی‌هیدروکسید می‌شود که خیلی کم‌محلول است و از نظر عملی محلول خنثی باقی می‌ماند. هم‌چنین می‌توان از پتاسیم‌پرمنگنات در حضور منیزیم‌سولفات استفاده نمود؛ در این حالت یون هیدروکسیل به صورت منیزیم‌هیدروکسید نامحلول رسوب می‌کند.

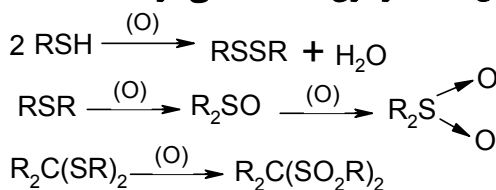
برای ترکیب‌های غیر اشباع، آزمون بایر بر آزمون برم در کربن‌تتراکلرید برتری دارد. ترکیب‌های کربونیل‌دار که محلول برم را بی‌رنگ می‌کنند، به‌طور معمول به آزمون بایر پاسخ منفی می‌دهند. استون مثال خوبی در این مورد است؛ اگرچه این جسم محلول برم را به سرعت بی‌رنگ می‌کند، ولی می‌توان به عنوان حلال در آزمون بایر به کار گرفت. آلدئیدها به آزمون بایر پاسخ مثبت می‌دهند، اما بسیاری از آن‌ها از جمله بنزالدهید و فرمالدهید محلول برم را بی‌رنگ نمی‌کنند. فرمیک‌اسید و استرهایش که دارای گروه  $\text{-CH=O}$  می‌باشند، پرمنگنات را بی‌رنگ می‌کنند.

الکل‌ها ترکیب‌های دیگری هستند که محلول پرمنگنات را بی‌رنگ می‌کنند، ولی بر برم اثری ندارند. الکل‌های خالص به آسانی به آزمون پاسخ نمی‌دهند؛ ولی آن‌ها اغلب دارای ناخالصی‌هایی هستند که به آسانی اکسید می‌شوند. انواع دیگری از ترکیب‌ها نیز که دارای مقدار کمی ناخالصی هستند، ممکن است محلول پرمنگنات را بی‌رنگ نمایند؛ به این دلیل بی‌رنگ کردن یک یا دو قطره از محلول پرمنگنات را همیشه نمی‌توان به عنوان پاسخ مثبت تلقی کرد.

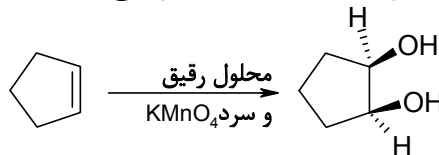
فنل‌ها و آریل‌آمین نیز محلول پرمنگنات را بی‌رنگ می‌کنند و بر اثر اکسیدشدن به کینون تبدیل می‌شوند. این ترکیب‌ها بر اثر پیشرفت اکسایش به وسیله‌ی شناساگر اضافی، باز هم اکسید می‌شوند و یک سری محصول‌های اکسایش از جمله مالئیک‌اسید، اگزالیک‌اسید و کربن‌دی‌اکسید را تولید می‌کنند.



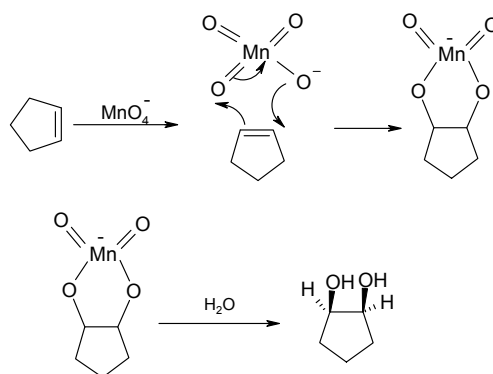
ترکیب‌های گوگرددار آلی که در آن‌ها گوگرد به حالت احیاشده (با درجه‌ی اکسایش کم) وجود دارد، پرمنگنات را احیا کرده و خود اکسید می‌شوند. مرکاپتان‌ها به دی‌سولفید، و تیواترها و تیوکتال‌ها به سولفون‌ها اکسید می‌شوند.



اکسایش ترکیب‌های گوگرددار در محیط اسیدی آسان‌تر صورت می‌گیرد. اگر در تجزیه‌ی عنصری، حضور گوگرد تشخیص داده شد، ۰٫۱ گرم از ترکیب را در دو میلی‌لیتر استیک‌اسید بدون آب (گلاسیال) حل کرده و قطره قطره محلول رقیق پتاسیم‌پرمنگنات اضافه کنید. اگر رنگ ارغوانی پرمنگنات ناپدید گشت، احتمال حضور گروه عاملی گوگردار اکسیدشدنی می‌باشد. وقتی که گوگرد به صورت سولفون‌ها، آلکیل‌سولفات‌ها یا سولفونیک‌اسیدهای استخلاف‌نشده حضور داشته باشد، محلول پرمنگنات را احیا نمی‌کند. سولفات‌های استخلاف‌شده معمولی مانند ترکیب‌های آلدهید و کتون بی‌سولفیت و فنولیک سولفونیک‌اسیدها پرمنگنات را احیا می‌کنند. گلیکول‌های تشکیل‌شده از اکسیدشدن الفین‌ها، دارای ایزومر سین می‌باشند.



گلیکول‌ها در هنگام اکسیدشدن به وسیله‌ی پرمنگنات، تشکیل یک استر حلقوی منگنز به عنوان حد واسط می‌دهند که از این نظر شباهت به اکسیدشدن به وسیله‌ی پریدیک‌اسید را دارند که در بخش الکل‌ها توضیح داده شده است.



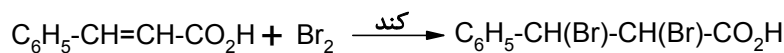
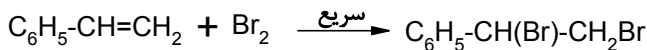
### روش کار

به یک میلی‌لیتر آب، ۰٫۱ گرم (۰٫۲ میلی‌لیتر) ترکیب مجهول اضافه کنید. ضمن تکان دادن لوله‌ی آزمایش به آن قطره قطره محلول دو درصد پتاسیم‌پرمنگنات بیفزایید. محلول قهوه‌ای پاسخ مثبت است. آزمایش را بر روی نمونه‌های معلوم انجام دهید و نتایج را گزارش نمایید. محتویات لوله‌ی آزمایش را در دست‌شویی داخل هود بریزید تا سلامتی شما در خطر نیفتد. اگر رنگ پرمنگنات تا یک دقیقه از بین نرفت، آن را به مدت ۵ دقیقه به حال خود بگذارید و گاه‌گاهی به شدت تکان دهید. انجام واکنش جزئی، نشانه‌ی مثبت بودن واکنش نیست؛ بلکه به دلیل حضور ناخالصی است. اگر برای ۰٫۱ گرم جسم بیش از دو قطره از محلول دو درصد پرمنگنات مصرف شد، نشانه‌ی مثبت بودن واکنش است.

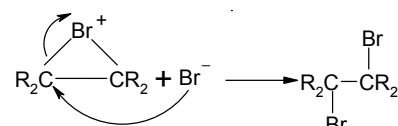
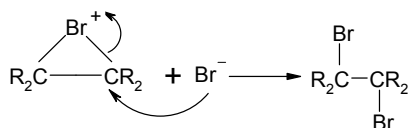
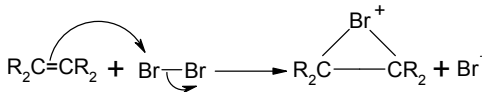
اگرچه در برخی موارد برای ترکیب‌های نامحلول در آب، استون بیش از اتانول به کار گرفته می‌شود، ولی گزارش شده است که اولفین‌های خالص در استون پاسخ منفی و در اتانول پاسخ مثبت می‌دهند. در محیط خنثی، اتانول در مدت حدود پنج دقیقه با محلول رقیق پتاسیم‌پرمنگنات در دمای اتاق واکنش نمی‌دهد. پتاسیم پرمنگنات در محلول آبی استیک‌اسید جهت تشخیص الکل‌های ساده نوع اول، دوم و سوم از یک‌دیگر به کار گرفته می‌شود. در شرایط این واکنش الکل‌های نوع اول و دوم وارد واکنش می‌شوند، ولی الکل‌های نوع سوم پاسخ نمی‌دهند. بنابراین می‌توان به جای استون و اتانول، از ترشیو - بوتیل‌الکل به عنوان حلال در آزمون بایر استفاده کرد.

### ۷-۲- محلول برم در کربن تتراکلرید

این شناساگر در تشخیص پیوند اتیلنی و استیلنی کاربرد وسیعی دارد. این آزمون کامل‌کننده‌ی آزمون پتاسیم‌پرمنگنات است. کربن تتراکلرید حلال خوبی برای برم و بسیاری از ترکیب‌های آلی می‌باشد. ولی هیدروبرمیک‌اسید را در خودش حل نمی‌کند. آزادشدن هیدرو برمیک‌اسید انجام یک واکنش جانشینی را تأیید و انجام یک واکنش افزایشی را رد می‌کند. در تشخیص ساختار غیر اشباعی به‌وسیله‌ی برم در کربن تتراکلرید دو مورد امکان اشتباه وجود دارد؛ اول آن که به کربن پیوند دوگانه یا سه‌گانه، گروه‌های الکترون‌کشنده متصل باشد. در این صورت واکنش خیلی کند است، به‌طوری که به نظر می‌آید واکنش انجام نمی‌شود.

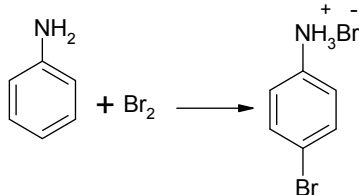


پاسخ مثبت برای واکنش غیر اشباعی آن است که رنگ برم بدون متصاعدشدن هیدروبرمیک‌اسید (HBr) ناپدید گردد. برای مشخص کردن هیدروبرمیک‌اسید، کاغذ تورنسل مرطوبی را در دهانه‌ی لوله‌ی آزمایش قرار دهید، اگر رنگ کاغذ تورنسل قرمز شد، نشانه‌ی پاسخ منفی است. در آزمون کیفی وقتی از برم استفاده می‌شود، کربن تتراکلرید را به عنوان حلال انتخاب می‌کنند. سازوکار واکنش در این حلال پیچیده است، واکنش به‌وسیله‌ی مقادیر بسیار جزیی از آب یا اسید به شدت کاتالیز می‌شود. در حلال قطبی مانند آب، متانول یا استیک‌اسید، واکنش در دو مرحله انجام می‌شود؛ در مرحله‌ی اول اولفین با برم ترکیب شده، یون برمونیوم ایجاد می‌کند. در مرحله‌ی دوم یون برمونیوم با یون برمید ترکیب شده، محصول به‌دست می‌آید. از آنجایی که یون برمونیوم با عکس‌شدن آرایش فضایی کربن می‌شکند، اتم‌های برم در دو جهت مخالف نسبت به پیوند دوگانه به آن اضافه می‌شوند. استخلاف‌هایی که موجب پایداری یون برمونیوم می‌شوند، سرعت واکنش را زیاد می‌کنند. در صورتی که کم‌کننده‌های پایداری یون مثبت، از انجام واکنش جلوگیری می‌کند.

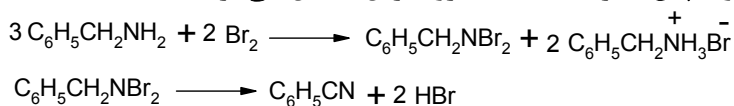


به عنوان مثال جانشینی یک گروه آلکیل بر روی یکی از اتم‌های کربن (الفین‌هایی از نوع  $\text{RCH=CH}_2$ ) سرعت واکنش را در محلول استیک‌اسید ۳۰-۴۰ بار افزایش می‌دهند. بی‌رنگ‌شدن برم همراه با متصاعدشدن هیدروبرمیک‌اسید، نشانه‌ی انجام واکنش جانشینی است که مخصوص بسیاری از ترکیب‌ها می‌باشد. برخی از این ترکیب‌ها عبارت است از: انول‌ها، بسیاری از فنل‌ها و ترکیب‌های قابل انولیزه‌شدن. به نظر می‌رسد که متیل‌کتون‌ها فعال‌تر از سایر کتون‌ها باشند، ولی مانند سایر ترکیب‌های کربونیل‌دار تأثیر القایی مثبت دارند. زیرا هیدروبرمیک‌اسید آزادشده به عنوان کاتالیزگر مرحله‌ی انولی‌شدن برم‌دار کردن عمل می‌کند. استرهای ساده به این آزمون پاسخ نمی‌دهند. اتیل‌استواتات محلول برم

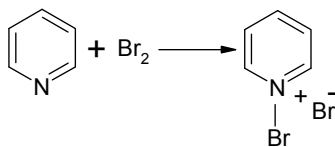
را به سرعت بی‌رنگ می‌کند، ولی اتیل‌مالونات ممکن است حدود یک دقیقه وقت نیاز داشته باشد. تعدادی از ترکیب‌هایی که دارای گروه متیلن فعال هستند و در دمای اتاق محلول برم را بی‌رنگ نمی‌کنند، در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به این آزمون به آسانی پاسخ می‌دهند. از بین این مواد می‌توان پروپانال و سیکلوهپتان را نام برد. آریل‌اترها رفتاری مشابه دارند. بنزیل‌سیانید حتی در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، ممکن است نیاز به چند دقیقه وقت داشته باشد. در آمین‌های آروماتیک، اولین مول هیدروبرمیک اسید تشکیل شده آزاد نمی‌شود، بلکه با عامل آمین وارد واکنش شده، آن را به نمکش تبدیل می‌کند. به این دلیل این نوع ترکیب‌ها دانشجو را به اشتباه می‌اندازد.



بنزیل‌آمین در واکنش با برم غیر معمول عمل می‌کند و این واکنش به آسانی صورت می‌گیرد. در این واکنش استخلاف اتم‌های هیدروژن بر روی اتم نیتروژن انجام می‌شود و سپس تجزیه شده، به بنزونیتریل تبدیل می‌گردد.



کلیه‌ی آمین‌های آلیفاتیک، برم را بی‌رنگ می‌کنند. برخی از آمین‌های نوع سوم مانند پیریدین بر اثر ترکیب با برم تشکیل پربرامید می‌دهند:



### روش کار

در یک لوله‌ی آزمایش نیم میلی‌لیتر کربن‌تتراکلرید بریزید. حدود ۰٫۱ گرم از جامد یا ۰٫۱ میلی‌لیتر (دو قطره) از مایع مجهول را به لوله‌ی آزمایش بیفزایید. قطره قطره از محلول دو درصد برم در کربن‌تتراکلرید اضافه کنید. بی‌رنگ شدن بیش از دو قطره محلول برم در کربن‌تتراکلرید بدون خروج هیدروبرمیک اسید، نشانه‌ی پاسخ مثبت غیر اشیاعی است. توجه داشته باشید با محلول برم با احتیاط کامل و با دستکش ایمنی کار کنید و محتویات لوله‌ی آزمایش را در دست‌شویی داخل هود بریزید و هود را روشن کنید.

### ۷-۳- پرسش‌های مربوط به ترکیب‌های غیر اشیاع

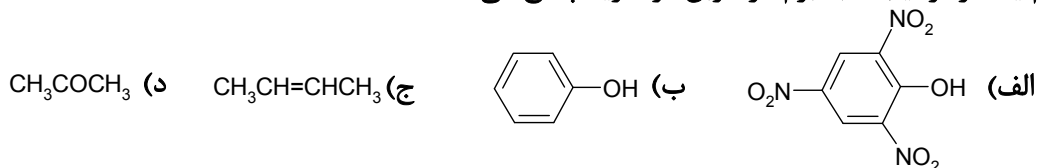
۱- مواردی را که موجب نتیجه‌گیری اشتباه برای ترکیب‌های غیر اشیاع در آزمون برم در کربن‌تتراکلرید می‌شود، بیان نمایید.

۲- آیا بنزن و تولوئن با برم در کربن‌تتراکلرید واکنش می‌دهند؟ چرا؟

۳- الف) چرا دی‌متیل‌مالئات ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ) برم را به آهستگی بی‌رنگ می‌کند؟

ب) چرا فوماریک‌اسید با برم در کربن‌تتراکلرید واکنش نمی‌دهد؟

۴- کدام یک از ترکیب‌ها به برم در کربن‌تتراکلرید پاسخ می‌دهند؟



۵- چه گروه‌های عاملی به هر دو آزمون پرمنگنات و برم در کربن‌تتراکلرید پاسخ می‌دهند؟

۶- کدام یک از آزمون‌ها برای تشخیص پیوندهای چندگانه بهتر است؟

- ۷- برای چه نمونه‌هایی بهتر است که هر دو آزمون به کار برده شود؟
- ۸- به دلیل فعال بودن حلقه‌ی آروماتیک در آریل‌اترها، این ترکیب‌ها برم در کربن‌تتراکلرید را بی‌رنگ می‌کنند. چگونه این رفتار را از آزمون مربوط به پیوندهای دوگانه و سه‌گانه تمیز می‌دهید؟
- ۹- پیوندهای دوگانه و سه‌گانه به‌جز دو آزمون پرمنگنات و برم در کربن‌تتراکلرید، چگونه شناسایی می‌شوند؟
- ۱۰- واکنش زیر را کامل کنید و اثر پرمنگنات بر روی پیوندهای سه‌گانه را توضیح دهید؟



## ۸- ترکیب‌های آروماتیک

اگر نتایج آزمون‌های شیمیایی نشان دادند که نمونه‌ی مورد بررسی دارای ویژگی آروماتیک است، در این صورت می‌توان آزمون‌های گوناگونی برای شناسایی این دسته از ترکیب‌های آلی به کار برد. گاهی با مواردی مواجه می‌شویم که برای شناسایی لازم است گروه عاملی جدیدی را روی حلقه‌ی آروماتیک جایگزین نموده، یا باید گروه‌های عاملی موجود بر روی حلقه به گونه‌ای تغییر داده شوند که بتوانیم این ترکیب‌ها را بهتر را شناسایی کنیم. اگر مولکول مورد بررسی، خود دارای گروه عاملی فعالی باشد (اسیدها، آمین‌ها، کربونیل و...)، می‌توان بسته به نوع گروه عاملی آزمون‌های مربوط به آن‌ها را انجام داد.

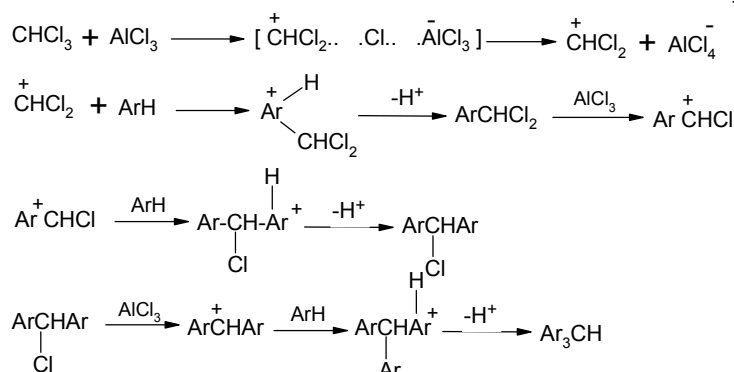
### ۸-۱- کلروفرم و آلومینیوم کلرید

این آزمون نیز برای اثبات حلقه‌ی آروماتیک است و باید فقط در مورد ترکیب‌هایی انجام شود که در سولفوریک‌اسید غلیظ نامحلول می‌باشند. در این آزمون، ترکیب آروماتیک در مجاورت کاتالیزگر آلومینیوم کلرید بدون آب با کلروفرم ترکیب می‌شود. رنگی که در این واکنش ظاهر می‌شود، اغلب برای یک ترکیب آروماتیک معین اختصاصی است. ولی ترکیب‌های آلیفاتیک با این آزمایش رنگ ناچیزی می‌دهند. یا رنگی ایجاد نمی‌کنند. در جدول ۷ فهرست چند نمونه‌ی مشخص داده شده است:

رنگ	نوع ترکیب
نارنجی تا قرمز	بنزن و همدریف‌های آن
نارنجی تا قرمز	آریل‌هالیدها
آبی	نفتالن
بنفش	بی‌فنیل
ارغوانی	فنانترن
سبز	آنتراسن

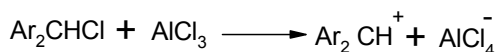
جدول ۷: رنگ حاصل از واکنش ترکیب آروماتیک با آلومینیوم کلرید

این رنگ‌ها اغلب با گذشت زمان تغییر می‌کنند و در خاتمه به محلول‌های قهوه‌ای‌رنگ تبدیل می‌شوند. کربن‌تتراکلرید هم رنگ‌های مشابهی می‌دهد و به جای کلروفرم می‌توان از آن استفاده کرد. این واکنش بین هیدروکربن‌های کلردار و آروماتیک رخ می‌دهد و به واکنش فریدل - کرافت معروف است. این آلکیل‌دار کردن که به‌وسیله‌ی آلومینیوم کلرید ( $AlCl_3$ ) کاتالیز می‌شود، در سه مرحله انجام می‌گیرد:

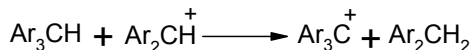




کلریدهای جزئی استخلاف‌شده مانند  $Ar_2CHCl$  یا  $ArCHCl_2$  ممکن است با آلومینیوم کلرید وارد واکنش شوند و تولید مونو یا دی‌آریل کاتیون نمایند.



این کاتیون‌ها یون هیدرید را از تری‌آریل‌متان، جذب کرده و تولید تری‌آریل کاتیون پایدار می‌کنند.



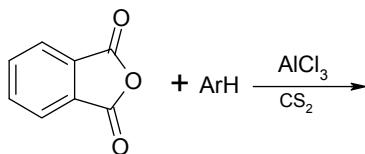
این رنگ‌ها در اثر تشکیل کاتیون‌هایی مانند تری‌فنیل‌متیل ( $Ar_3C^+$ ) که در محلول به صورت نمک‌های  $AlCl_4^-$  باقی می‌مانند، به وجود می‌آیند. چنین یون‌هایی پررنگ هستند؛ زیرا بار آن‌ها به مقدار زیادی در سه حلقه‌ی آروماتیک پخش می‌شود. پاسخ مثبت بسیار مفید است، ولی اگر پاسخ منفی باشد، باز هم احتمال ساختار آروماتیک وجود دارد؛ زیرا فعالیت برخی از اجسام به حدی کم است که به آسانی در معرض واکنش‌های فریدل - کرافت قرار نمی‌گیرند. در آریل‌هالیدها به سختی نتیجه‌ی مثبت به‌طور مستقیم به‌دست می‌آید و بهترین شواهدی که نشان‌دهنده‌ی وجود آن‌ها باشد، به روش‌های غیر مستقیم مربوط می‌شود. تجزیه‌ی عنصری وجود هالوژن را مشخص می‌کند. در صورت منفی‌بودن آزمون نقره‌نیترات و هم‌چنین آزمون سدیم‌یدید در استون، احتمال زیاد دارد که ترکیب یک وینیل‌هالید یا یک هالید آروماتیک باشد. این دو ترکیب در برابر نقره‌نیترات و سدیم‌یدید فعالیت بسیار کمی دارند. به کمک آزمون آلومینیوم کلرید-کلروفرم، می‌توان وینیل‌هالید را از هالید آروماتیک تشخیص داد.

### روش کار

در یک لوله‌ی آزمایش که نزدیک به حالت افقی نگه‌داشته شده، ۰٫۱ گرم آلومینیوم کلرید بدون آب بریزید و حرارت دهید تا تصعید شود و به ۳ تا ۴ سانتی‌متری انتهای لوله برسد. لوله را تا حدی سرد نمایید که دست را نسوزاند. سپس ۰٫۱ گرم از جسم جامد مجهول یا دو قطره از جسم مایع را از جدار لوله اضافه کنید و دو یا سه قطره کلروفرم بیفزایید. ظهور یک رنگ واضح (از قرمز تا آبی) در محل تماس نمونه و کلروفرم با آلومینیوم کلرید دلالت بر حلقه‌ی آروماتیک دارد.

### ۸-۲- پرسش‌های مربوط به ترکیب‌های آروماتیک

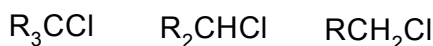
- ۱- چرا در مجاورت کاتالیزگر آلومینیوم کلرید، تترآریل‌متان‌ها تشکیل نمی‌شوند؟
- ۲- آزمون فریدل - کرافت برای کدام گروه از ترکیب‌ها از نظر حلالیتی مناسب است؟
- ۳- واکنش زیر را کامل کنید:



- ۴- چند روش دستگاهی برای شناسایی ترکیب‌های آروماتیک را شرح دهید.
- ۵- محدودیت‌های آزمون فریدل - کرافت چیست و چگونه می‌توان اصلاح کرد؟

## ۹ - آلکیل و آریل هالیدها

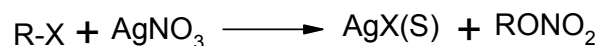
هالوژن ممکن است به عنوان استخلاف در ترکیب‌های آلی وجود داشته باشد. به جز برخی ترکیب‌های پرفلوئور، فقط هیدروکربن‌های هالوژن‌دار در گروه حلالیت I قرار می‌گیرند. آزمون‌های سدیم‌یدید در استون و نقره‌نیترات الکلی برای تمایز بین آلکیل‌هالیدها از آریل‌هالیدها و نیز دسته‌بندی آلکیل‌هالیدها مورد استفاده قرار می‌گیرد. علاوه بر این اغلب آریل‌هالیدها به آزمون‌های مربوط به تشخیص ساختار آروماتیک نیز پاسخ مثبت می‌دهند.



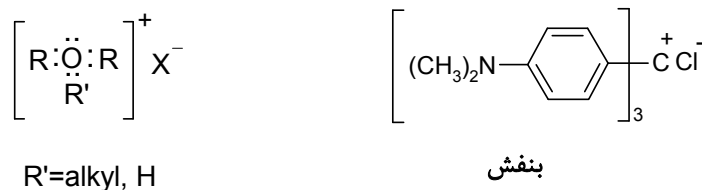
آزمون سدیم‌یدید در استون  $\longrightarrow$  افزایش فعالیت ( $S_N2$ )  
 آزمون نقره‌نیترات الکلی  $\longrightarrow$  کاهش فعالیت ( $S_N1$ )

هالیدهایی که با سدیم‌یدید در استون واکنش می‌دهند از طریق واکنش  $S_N2$  و آن‌هایی که با نقره‌نیترات الکلی وارد عمل می‌شوند، از طریق واکنش  $S_N1$  پیش می‌روند. سدیم‌یدید در استون، یون یدید ایجاد می‌کند که یک عامل جابه‌جاکننده و یک هسته‌دوست بسیار خوبی است. اما استون حلال یونیزه‌کننده‌ی بسیار ضعیفی می‌باشد. بنابراین، این شناساگر تمایل به انجام واکنش  $S_N2$  دارد. از سوی دیگر یون نیترات یک عامل هسته‌دوست ضعیف بوده، ولی اتانول تا حدودی یک حلال یونیزه‌کننده است و نقره با قدرتی که برای جذب هالوژن خارج‌شده دارد، به مقدار زیادی به انجام یونیزه‌شدن کمک می‌کند. پس این شناساگر، تمایل به انجام واکنش  $S_N1$  دارد.

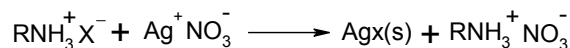
## ۹-۱ - محلول اتانولی نقره‌نیترات



این شناساگر برای دسته‌بندی ترکیب‌های هالوژن‌دار مورد استفاده قرار می‌گیرد. بسیاری از ترکیب‌های هالوژن‌دار آلی با نقره‌نیترات، تولید نقره‌هالید نامحلول می‌نمایند. سرعت این واکنش بیان‌کننده‌ی درجه‌ی واکنش‌پذیری هالوژن در ترکیب هالوژن‌دار می‌باشد. این اطلاعات در تعیین ساختار مولکول مفید است. اغلب هالیدهای واکنش‌پذیر، یونی می‌باشند. از بین ترکیب‌های آلی، نمک آمین‌ها، هالواسیدها، معمول‌ترین آن‌ها می‌باشند  $[RNH_3]^+ X^-$ . البته مواردی که کم‌تر با آن‌ها مواجه می‌شویم، نمک‌های اکسونیوم و نمک‌های کربونیوم می‌باشند که یون هالوژن دارند.



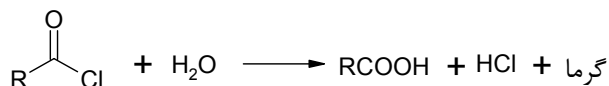
محلول‌های آبی این نمک‌ها با افزودن محلول آبی نقره‌نیترات، به سرعت تولید رسوب نقره‌هالید می‌کنند. خلاصه‌ای از نتایجی که آزمون محلول الکلی نقره‌نیترات انتظار می‌رود، عبارت است از:  
 الف) ترکیب‌هایی که در آب محلول هستند و با محلول آبی نقره‌نیترات، فوراً تولید رسوب می‌کنند؛ عبارتند از:  
 ۱ - نمک آمین‌ها، هالواسیدها



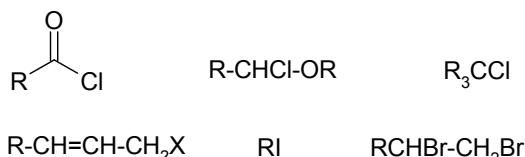
۲ - کربونیوم‌هالیدها

۳ - نمک‌های اکسونیوم

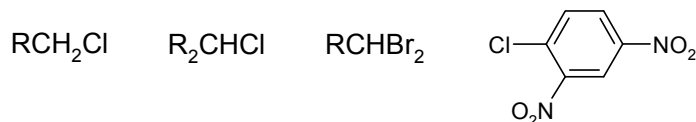
۴ - اسیدکلریدهای با وزن مولکولی کم. بسیاری از این ترکیب‌ها به‌وسیله‌ی آب، آب‌کافت شده و تولید یون هالید می‌کند. سولفونیل‌هالیدها در این دسته قرار می‌گیرند.



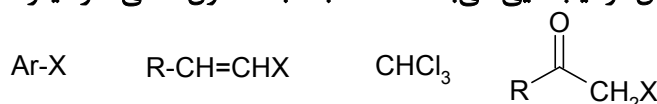
ب) ترکیب‌های نامحلول در آب: بسته به رفتاری که با محلول الکلی نقره‌نیترات دارند به سه گروه تقسیم می‌شوند:  
 ۱ - گروه اول: ترکیب‌هایی که در دمای معمولی، فوراً رسوب می‌دهند.



۲ - گروه دوم: شامل ترکیب‌هایی که در دمای معمولی آهسته واکنش می‌دهند و یا اصلاً واکنش نمی‌دهند؛ ولی در دماهای بالا به آسانی تولید رسوب می‌کنند.



۳ - گروه سوم: این دسته شامل ترکیب‌هایی می‌باشد که نسبت به محلول الکلی نقره‌نیترات در گرما نیز بی‌اثر هستند.



### روش کار

سه قطره از ترکیب هالوژن‌دار را به یک میلی‌لیتر از محلول اتانولی دو درصد نقره‌نیترات اضافه کنید. اگر پس از پنج دقیقه در دمای اتاق واکنشی صورت گرفت، مخلوط را حرارت دهید. تا به جوش آید. توجه کنید آیا رسوبی تشکیل می‌شود؟ اگر رسوبی تشکیل شد، رنگ آن را یادداشت کنید. به این مخلوط دو قطره محلول نیتریک‌اسید ۵ درصد بیفزایید. اگر رسوب حل شد، آن را یادداشت کنید. هالیدهای نقره در نیتریک‌اسید رقیق نامحلول هستند؛ ولی نمک‌های نقره اسیدهای آلی قابل حل می‌باشند. توجه داشته باشید که محتویات لوله‌ی آزمایش را در دست‌شویی داخل هود بریزید تا فضای آزمایشگاه آلوده نگردد.

اگر در آزمایش بر روی مجهول، مقدار نقره‌هالید تشکیل شده نسبت به مقدار مجهول به‌کار رفته ناچیز باشد، یا ترکیب شما هالید بی‌اثر ولی آلوده به مقداری ناخالصی فعال می‌باشد و یا ترکیب هالوژن‌داری است که با نقره‌نیترات به آهستگی وارد عمل می‌شود، برای تمایز این دو حالت از یک‌دیگر، رسوب را صاف کرده، به محلول زیر صافی، محلول اتانولی نقره‌نیترات اضافه کنید. اگر بعد از مدتی رسوب نقره‌هالید تشکیل نشود، دلیل این است که جسم مجهول بر نقره‌نیترات بی‌اثر است؛ ولی آلوده به ناخالصی‌های فعال می‌باشد. اگر با گذشت زمان رسوب نقره‌هالید ظاهر شود، یعنی جسم مجهول دارای هالوژن می‌باشد، ولی نسبت به نقره‌نیترات آهسته عمل می‌کند.

### ۲-۹- سدیم یدید در استون

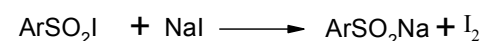
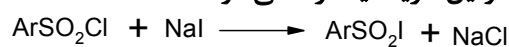
اساس این آزمون بر این واقعیت بنا شده که سدیم کلرید و سدیم برمید، در استون خیلی کم حل می‌شوند. ترتیب واکنش‌پذیری هالیدهای ساده چنین است: "نوع سوم > نوع دوم > نوع اول." برمیدهای نوع اول در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد در مدت سه دقیقه با سدیم‌یدید ایجاد رسوب می‌کنند و حال آن‌که کلریدها در این دما تشکیل رسوب نمی‌دهند و برای انجام واکنش باید تا ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد حرارت داده شوند. برمیدهای نوع دوم و سوم در ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد واکنش می‌دهند، ولی کلریدهای نوع سوم در این مدت تقریباً پاسخ نمی‌دهند و به یک یا دو روز زمان نیاز دارند.

در واکنش با سدیم‌یدید در استون، سیکلوپنتیل کلرید از نظر سرعت واکنش قابل قیاس با کلریدهای نوع دوم زنجیره‌ای است و حال آن‌که سیکلوهگزیل کلرید به مقدار قابل ملاحظه‌ای آهسته‌تر عمل می‌کند. بنابراین سیکلوهگزیل کلرید و برمید، بورنیل کلرید و ترکیب‌های مشابه آن، در دمای ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و مدت شش دقیقه چندان واکنشی با سدیم‌یدید نمی‌دهند. این کندی سرعت در سیکلوهگزیل مربوط به هندسه‌ی ویژه‌ای است که در حلقه‌ی سیکلوهگزان در مرحله‌ی عبور وجود دارد.

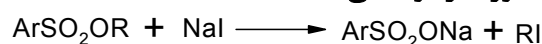
بنزیل‌هالیدها ( $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{X}$ ) و آلیل‌هالیدها ( $-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{X}$ ) نسبت به سدیم‌یدید در استون به شدت واکنش‌پذیر می‌باشند و رسوب سدیم هالید در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد در مدت سه دقیقه تشکیل می‌شود. اگرچه به نظر

می‌رسد که تری‌فنیل‌متیل‌کلرید در ترکیب با شناساگر سدیم‌یدید در استون در واکنش جانشینی از ممانعت بالایی برخوردار است، ولی معلوم شده که از بنزیل‌کلرید خیلی کندتر عمل می‌کند. واکنش یک واکنش جانشینی ساده برای تشکیل تری‌تیل‌یدید نیست؟ با توجه به رنگ ید مشاهده‌شده، در تفسیر آزمون‌های کیفی از این قبیل نیاز به دقت بیش‌تری دارد. باید به خاطر داشت که اعضای یک دسته از ترکیب‌های مورد بررسی، در مقابل یک شناساگر مشترک ممکن است به چند طریق وارد واکنش شوند که برای هر نوع واکنش، اثر ساختار بر روی واکنش‌پذیری، ممکن است متفاوت باشد. اگرچه گزارش شده است که پیکریل‌کلرید در ترکیب با پتاسیم‌یدید در اتانول تولید پیکریل‌یدید می‌کند، ولی در ترکیب با پتاسیم‌یدید در محیط اسیدی مانند استیک‌اسید جوشان یا حتی در استون حاوی مقداری استیک‌اسید و در دمای اتاق، تولید تری‌نیتروبنزن و ید می‌کند.

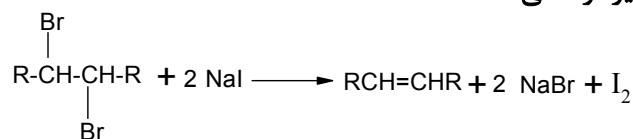
ترکیب‌های پلی‌برمو، مانند: برموفرم و ۱،۱،۲،۲-تترابرمواتان با سدیم‌یدید در ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد واکنش می‌دهند و ضمن تولید رسوب، ید آزاد می‌کنند. کربن‌تترابرمید در ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد وارد واکنش می‌شود. سولفونیل‌کلریدها و برمیدها، فوراً تولید رسوب کرده، ید آزاد می‌کنند. از اثر سدیم‌یدید بر سولفونیل‌کلرید، ید آزاد می‌شود.



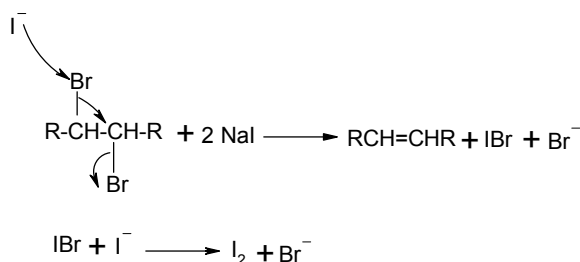
بنزن سولفونیل‌کلرید، تولید ۶۰ درصد بنزن سولفینات، ۲۷ درصد دی‌فنیل‌دی‌سولفون و ۱۰ درصد تیوسولفینات می‌کند. آلکیل سولفونات‌ها هم تولید سدیم‌سولفونات‌های مربوطه را به صورت رسوب می‌کنند.



اگر حتی یکی از گروه‌ها در سولفونیک‌استر شامل هالوژن باشد، چنین واکنشی رخ می‌دهد. ترکیب‌های ۱،۲-دی‌کلرو و ۱،۲-دی‌برمو افزون بر تولید رسوب سدیم‌کلرید یا برمید، ید نیز آزاد می‌کنند.



مراحل واکنش:



مقایسه‌ی نتایج حاصل از اتیلن‌هالیدها در ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد به صورت رسوب، به شرح زیر می‌باشد:



آریل‌هالیدها مانند کلروبنزن و برموبنزن از نظر واکنش جایگزینی هالوژن خیلی کندتر از آلکیل‌هالیدها عمل می‌کنند.

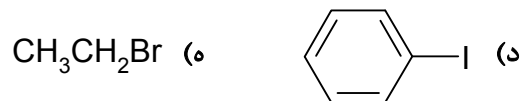
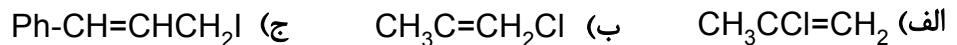
### روش کار

در یک لوله‌ی آزمایش یک میلی‌لیتر از محلول سدیم‌یدید در استون بریزید و به آن دو قطره از ترکیب کلر یا برم‌دار بیفزایید. چنانچه ترکیب جامد باشد، حدود ۵۰ میلی‌گرم آن را در حداقل مقدار استون حل کنید و این محلول را به شناساگر اضافه نمایید. لوله‌ی آزمایش را تکان دهید و بگذارید برای سه دقیقه در دمای معمولی بماند. آیا رسوبی تشکیل می‌شود؟ در صورتی که پس از سه دقیقه تغییری حاصل نشد، مخلوط را در یک بشر آب در ۵۰ درجه‌ی

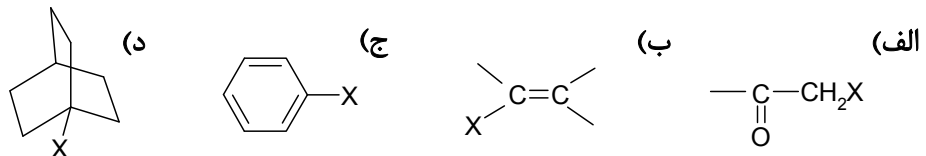
سانتی‌گراد گرم کنید. پس از شش دقیقه گرم کردن، آن را به دمای معمولی برسانید. آیا رسوبی تشکیل می‌شود؟ گاهی پس از مخلوط کردن شناساگرها رسوب فوراً تشکیل می‌شود؛ این حالت فقط در صورتی پاسخ مثبت را نشان می‌دهد که رسوب پس از تکان دادن و پس از گذشت سه دقیقه باز هم به حال خود باقی بماند. نتایج را به دقت مشاهده کرده و گزارش نمایید. محتوی لوله‌های آزمایش را در دست‌شویی داخل هود ریخته، شیر آب را باز کنید.

### ۹-۳- پرسش‌های مربوط به آلکیل و آریل‌هالیدها

۱- الف) ترتیب کاهش فعالیت ترکیب‌های زیر را در واکنش با نقره‌نیترات بنویسید.



ب) کدام یک از ترکیب‌های زیر به آزمون نقره‌نیترات الکلی پاسخ می‌دهند و کدام پاسخ نمی‌دهند؟ با ذکر دلیل توضیح دهید.



۲- چرا ترکیب‌هایی از نوع  $\text{ClCH}_2\text{OR}$  در واکنش با نقره‌نیترات فعال هستند؟

۳- چرا بنزیل کلرید از سیکلوهگزیل‌متیل کلرید فعال‌تر است؟

۴- الف) چرا وینیل و آریل‌هالیدها به آزمون نقره‌نیترات الکلی پاسخ نمی‌دهند؟

ب) برای شناسایی آلکیل کلرید چه آزمونی مناسب است؟

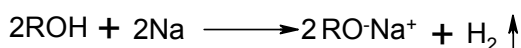
۵- ترتیب رسوب‌دادن هالیدهای زیر با سدیم‌یدید در استون چگونه است؟



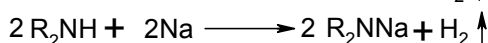
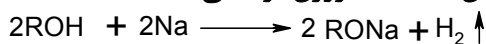
### ۱۰- الکل‌ها

#### ۱۰-۱- تشخیص هیدروژن فعال

از اثر سدیم تازه بریده‌شده بر الکل، گاز هیدروژن آزاد (مواظب باشید، محیط بدون آب باشد) و نمک الکل تشکیل می‌شود. سرعت آزاد شدن گاز هیدروژن به ساختار الکل بستگی دارد و به طور کامل متغیر است. هر چه گروه آلکیل در الکل بزرگ‌تر شود، شدت اثر آن بر سدیم کاهش می‌یابد.



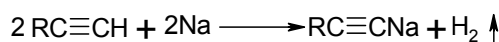
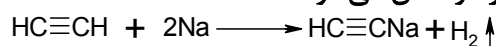
اگر بخواهید این آزمون را بر روی ترکیب‌های جامد یا خیلی گرانبه (ویسکوز) انجام دهید، باید آن‌ها را در یک حلال بی‌اثر مانند لیگروئین یا بنزن حل کنید و سپس به آن سدیم اضافه نمایید. این شناساگر در مورد ترکیب خنثی اهمیت دارد، چون مشخص می‌کند آیا در ساختار آن، هیدروژنی که به آسانی قابل جایگزینی باشد، وجود دارد؟ گروه‌های عاملی شامل اتم هیدروژن متصل به اکسیژن، نیتروژن یا گوگرد با سدیم وارد واکنش شده، هیدروژن آزاد می‌کند.



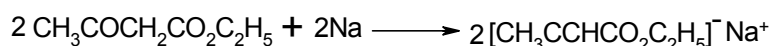
این آزمون برای الکل‌هایی که دارای جرم مولکولی متوسط می‌باشند و دارای ۳-۸ اتم کربن هستند، بسیار مفید است. الکل‌های سبک‌تر بدون آب، کم‌تر در دسترس هستند. وجود مقادیر بسیار کم رطوبت در یک ترکیب، موجب پاسخ

مثبت به این آزمون می‌شود. الکل‌های سنگین‌تر از هشت کربن با سدیم به آهستگی عمل می‌کنند و متصاعدشدن گاز هیدروژن چندان محسوس نیست. بنابراین این آزمون در مورد آن‌ها ارزش چندانی ندارد. اگر سدیم در هوای مرطوب بریده شود، در سطح خود جذب رطوبت می‌نماید. در نتیجه حتی اگر در حلال بدون آب هم قرار داده شود (حتی در ترکیب‌های بی‌اثری مانند بنزن)، بر اثر ترکیب‌شدن با رطوبت جذب‌شده، تولید گاز هیدروژن می‌کند.

اتم‌های هیدروژن متصل به کربن، توسط فلزها جایگزین نمی‌شوند؛ مگر آن‌که پیوند کربن - هیدروژن مورد نظر در مجاورت گروه‌های عاملی باشد و در نتیجه چنین پیوندی را ضعیف کند و اتم‌های هیدروژن فعال شوند. ترکیب‌هایی با گروه متیلن فعال مانند استیلن یا استیلنی‌های یک‌استخلافی، با سدیم وارد واکنش می‌شوند.



در اغلب موارد، هیدروژن تولیدشده از این واکنش، قابل مشاهده نیست؛ زیرا به محض تشکیل با گروه غیر اشباع وارد واکنش می‌شود. گروه متیلن مجاور یک گروه فعال‌کننده یا بین دو گروه فعال‌کننده، دارای هیدروژنی می‌باشد که ممکن است با سدیم وارد واکنش شود. در این‌جا نیز مشاهده‌ی گاز هیدروژن مشکل است؛ زیرا به محض تشکیل با گروه‌های غیر اشباع ترکیب اولیه وارد واکنش می‌شود.

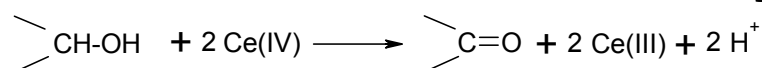


گروه‌های متیل فعال در برخی از ترکیب‌ها مانند استون و استوفنون حضور دارند؛ گروه متیل با سدیم وارد واکنش شده، مشتق سدیم‌کتون و مخلوطی از محصول‌های ناشی از کاهیده‌شدن و واکنش‌های تراکمی ایجاد می‌کنند. به عنوان مثال استون با سدیم تولید سدیم‌استونید، سدیم‌ایزوپروکساید، سدیم‌پیناکولات، مزیتیل‌اکسید و فرون می‌کند. بنابراین فلز سدیم، شناساگر مناسبی برای تشخیص وجود هیدروژن فعال ترکیب‌هایی است که توانایی تولید یون‌های هیدروژن را در یک حلال قطبی ندارند. واضح است که لزومی ندارد تا از سدیم جهت تشخیص اسیدها استفاده نمود.

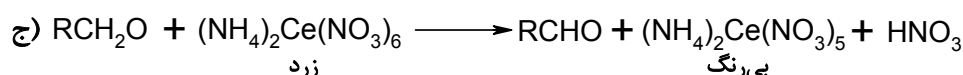
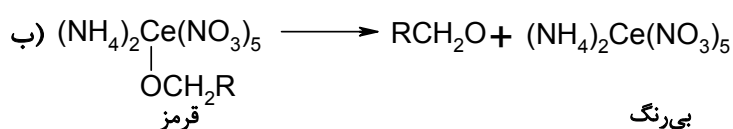
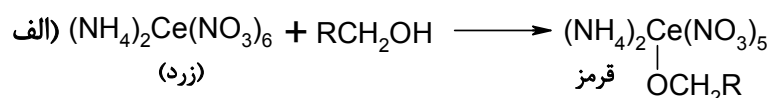
### روش کار

در یک لوله‌ی آزمایش کاملاً خشک، یک میلی‌لیتر از الکل مورد نظر را بریزید و به آن یک تکه‌ی بسیار کوچک سدیم اضافه کنید. چه مشاهده می‌کنید؟ همین آزمایش را با استون نیز انجام دهید.

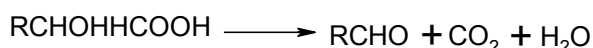
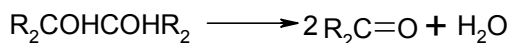
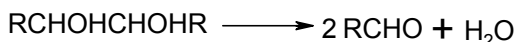
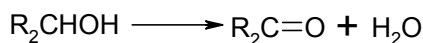
### ۱۰-۲- اکسایش توسط سربیک آمونیوم‌نیترات



این شناساگر که محلولی از آمونیوم‌هگزانیترات‌وسرات در نیتریک‌اسید رقیق می‌باشد، زردرنگ است. وقتی با ترکیب‌هایی که دارای گروه‌های هیدروکسی‌الکی می‌باشند، مجاور گردد، تشکیل کمپلکس قرمز رنگ می‌دهد. این شناساگر با الکل‌های نوع اول، دوم و سوم تا ۱۰ کربن و هم‌چنین با تمام گلیکول‌ها، پلی‌اول‌ها، کربوهیدرات‌ها، هیدروکسی‌اسیدها، هیدروکسی‌آلدهیدها و هیدروکسی‌کتون‌ها پاسخ مثبت می‌دهد (محلول به رنگ قرمز در می‌آید). کمپلکس قرمز نشان‌دهنده‌ی تشکیل حدواسط اکسیدشدن الکل‌ها، به‌وسیله‌ی محلول سربیم (IV) و سپس از بین‌رفتن این رنگ قرمز و بی‌رنگ‌شدن محلول نشانه‌ی اکسایش الکل کئوردینه‌شده و احیای کمپلکس رنگی سربیم (IV) به کمپلکس بی‌رنگ سربیم (III) می‌باشد. خلاصه‌ی واکنش‌های انجام‌شده برای الکل‌های نوع اول عبارت است از:



سرعت مراحل اکسایش (ب) و (ج) به ساختار ترکیب هیدروکسیل‌دار بستگی دارد. جدول صفحه‌ی بعد (جدول ۸) زمان لازم برای احیای کمپلکس قرمز رنگ سریم (IV) به کمپلکس بی‌رنگ سریم (III) در ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و در شرایط ذکر شده را مشخص کرده است. محصول اکسایش سایر ترکیب‌های هیدروکسیل‌دار عبارت است از:



از بین ترکیب‌های مونوهیدروکسیل‌دار ساده، متانول شدیدترین رنگ قرمز را می‌دهد. هرچه وزن مولکولی الکل‌ها افزایش می‌یابد، شدت رنگ کم‌تر می‌شود و به قرمز متمایل به قهوه‌ای گرایش می‌یابد. فرمالین (فرمالدهید ۴۰ درصد) نیز به سبب داشتن متانول به عنوان ناخالصی، تولید رنگ قرمز می‌کند. استالدهید نیز اغلب به دلیل داشتن ۲- هیدروکسی‌بوتانول (استالدول) ( $CH_3CHOHCH_2CHO$ ) تولید رنگ قرمز می‌کند. از طرفی این آلدئیدها می‌توانند در محلول آب به صورت هیدرات شوند و دی‌ال‌های مجاور تشکیل دهند. این ترکیب‌ها ممکن است نمونه‌هایی باشند که اکسید می‌شوند.

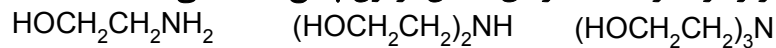
زمان	زمان	دی‌الها، تری‌آلها... و پلی‌الها	هیدروکسی‌کیتونها
۱۵ ثانیه	۵ ثانیه	پیناکل	۳- هیدروکسی-۲- بوتانن
۱۰ ثانیه	۳۸ ثانیه	مانیتل	۳- متیل-۳- هیدروکسی-۲- بوتانن
	۱ دقیقه	۳و۲- بوتان دی‌ال	
	۱۰ دقیقه	گلیسرول	<b>الکل‌های نوع اول</b>
۶ دقیقه	۱۵ دقیقه	پروپیلن گلیکول	آلیل الکل
۱/۲ ساعت	۳ ساعت	دی‌اتیلن گلیکول	متیل سلوسالو
۳/۶ ساعت	۵ ساعت	اتیلن گلیکول	۱- پروپانول
۴ ساعت	۱ ساعت	۴و۱- بوتان دی‌ال	بنزیل الکل
۴/۱ ساعت	۳۶ دقیقه	۴و۱- بوتین دی‌ال	۱- بوتانول
۴/۱ ساعت	۳ دقیقه	۴و۱- بوتن دی‌ال	۲- متیل-۱- پروپانل
۵ ساعت			۱- هپتانل
۵/۵ ساعت		<b>کربوهیدراتها</b>	اتانل
۷ ساعت	۱ دقیقه	گلوکز	متانول
۷ ساعت	۳۰ ثانیه	فروکتوز	۲- متیل-۱- بوتانل
۱۲ ساعت	۱ دقیقه	گالاکتوز	۱- دکانل
	۵ دقیقه	لاکتوز	
	۸ ساعت	مالٹوز	<b>الکل‌های نوع دوم</b>
۳/۷ ساعت	۱۲ ساعت	ساکاروز	سیکلو هگزانول
۶ ساعت		سلولز (قرمز نیست - غیر محلول)	۲- پروپانل
۹ ساعت		نشاسته (قرمز نیست - غیر محلول)	۲- بوتانل
۱۷ ساعت			۲- پنتانول
۱۶ ساعت			۲- دکانل
۱۲ ساعت		<b>هیدروکسی اسیدها</b>	دی‌فنیل‌کاربینول
		اسید لاکتیک	$CO_2 + 15$ ثانیه
		اسید مالیک	$CO_2 + 20$ ثانیه
		اسید تارتاریک	$CO_2 + 1$ دقیقه
		اسید ماندلیک	$CO_2 + 1$ دقیقه
		اسید سیتریک	$CO_2 + 1$ دقیقه
۴۸ ساعت >			<b>الکل‌های نوع سوم</b>
۴۸ ساعت >			ترشری بوتیل الکل
۳۶ ساعت			ترشری پنتیل الکل
			۳- متیل-۳- هیدروکسی-۱- بوتین

جدول ۸: زمان لازم برای احیای سریم (IV)

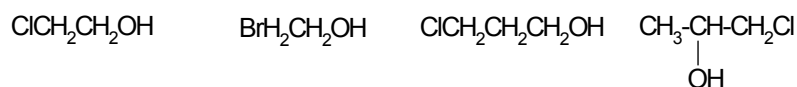
آزمون‌های منفی از طریق ظاهر نشدن کمپلکس قرمز رنگ و حفظ رنگ زرد شناساگر نشان داده می‌شود. تمام آلدئیدهای خالص، کتون‌ها، اسیدهای اشباع‌شده و غیر اشباع، اترها، استرها، اسیدهای دوعاملی و سه‌عاملی خالص به

این آزمون پاسخ منفی می‌دهند (رنگ قرمز ایجاد نمی‌کنند). اسیدهای دوعاملی اگزالیک و مالونیک رنگ قرمز ویژه ایجاد نمی‌کنند و پاسخ منفی می‌دهند، ولی رنگ زرد محلول سریم (IV) را از طریق کاهیده شدن به سریم (III) بی‌رنگ تبدیل می‌کنند. فنل‌ها رنگ قرمز ویژه‌ای ایجاد نمی‌کنند؛ ولی به صورت محلول در دی‌اکسان، اکسید شده، رنگ قهوه‌ای یا سیاه تولید می‌کند.

آمین‌های آلیفاتیک بازی سبب تشکیل رسوب سفید سریم هیدروکسید می‌شوند. اگر آمین‌ها را در نیتریک‌اسید رقیق حل کرده (تشکیل نیترات‌آمین) و این محلول را با شناساگر سریم مخلوط کنند، رنگ قرمز تشکیل نمی‌شود (به شرط آن‌که گروه الکلی در ساختار آمین شرکت نداشته باشد). اگر در یک آمین علاوه بر گروه عاملی آمین، عامل الکلی نیز حضور داشته باشد، در این صورت محلول این ترکیب‌ها در نیتریک‌اسید رقیق، رنگ قرمز به وجود می‌آورد. به عنوان مثال محلول ترکیب‌های زیر در نیتریک‌اسید رقیق به این آزمون پاسخ مثبت می‌دهند:



الکل‌های هالوژن‌دار نیز به این آزمون پاسخ مثبت می‌دهند؛ مانند:



الکل‌های خیلی نامحلول با وزن مولکولی بالا مانند: ۱- هگزادکانول، تری‌فنیل‌متانول، یا بنزوپیناکول حتی در محلول دی‌اکسان با شناساگر سریم واکنش نمی‌دهند و رنگ قرمز به وجود نمی‌آورند. وقتی الکل‌های بلندزنجیر (۱۲-۱۸ کربن) به محلول آمونیوم‌هگزانیتراتوسرات در استونیتریل اضافه شود و تا دمای جوش ۸۲ درجه‌ی سانتی‌گراد گرم شوند، پاسخ آزمون مثبت خواهد بود.

## روش کار

### ۱- برای ترکیب‌های محلول در آب

به نیم میلی‌لیتر از شناساگر آمونیوم‌هگزانیتراتوسرات، ۵ قطره از مایع مجهول یا ۰٫۲ گرم از جامد مجهول را بیفزایید. آن را خوب مخلوط کنید. اگر رنگ زرد شناساگر در محلول به قرمز تغییر پیدا کرد، پاسخ مثبت است. دقت نمایید تا چه زمانی شروع به بی‌رنگ شدن می‌کند؛ اگر تا ۱۵ دقیقه تغییر رنگ نداد، آن را به مدت چند ساعت حتی یک شب به حال خود بگذارید. هم‌چنین اگر حباب‌های کربن‌دی‌اکسید متصاعد می‌شود، آن را یادداشت کنید. در پایان محتویات لوله‌های آزمایش را در دست‌شویی داخل هود بریزید و شیر آب را چند لحظه‌ای باز نگهدارید.

### ۲- برای ترکیب‌های نامحلول در آب

یک میلی‌لیتر از دی‌اکسان را به نیم میلی‌لیتر شناساگر اضافه کنید و به آن ۲-۳ قطره از مایع مجهول (۰٫۱-۰٫۲ گرم از جامد مجهول) بیفزایید. آن را خوب مخلوط کنید و مشاهدات خود را همانند قسمت ۱ یادداشت نمایید.

### ۱۰-۳- کرومیکانیدرید (کرمیم‌تری‌اکسید، شناساگر جونز)

این آزمون حضور گروه هیدروکسی را بر روی کربنی که حداقل دارای یک اتم هیدروژن یا به بیان دیگر قابل اکسایش است، نشان می‌دهد. این آزمون یک روش سریع برای تمایز الکل‌های نوع اول و دوم از نوع سوم می‌باشد. الکل‌های نوع اول و دوم بدون هیچ‌گونه محدودیتی به لحاظ جرم مولکولی پاسخ مثبت به این آزمون می‌دهند (حتی کلسترول  $(\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O})$ ). اگرچه آلدئیدها به این آزمون پاسخ مثبت می‌دهند، اما تمایز آن‌ها از الکل‌ها به روش‌های دیگر به راحتی امکان‌پذیر است. اولفین‌ها، استیلنی‌ها، آمین‌ها، اترها و کتون‌ها به شرط آن‌که خالص باشند، در مدت دو ثانیه به این آزمون پاسخ منفی می‌دهند (انول‌ها به این آزمون پاسخ مثبت می‌دهند و فنل‌ها محلول تیره ایجاد می‌کنند).

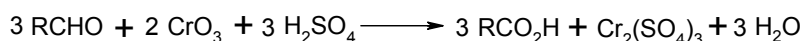




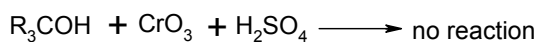
الکل نوع اول                      قرمز نارنجی                      آبی تا سبز تیره



الکل نوع دوم



آلدهید



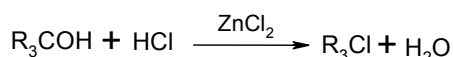
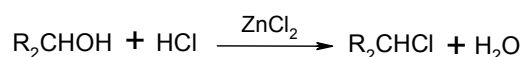
الکل نوع سوم

### روش کار

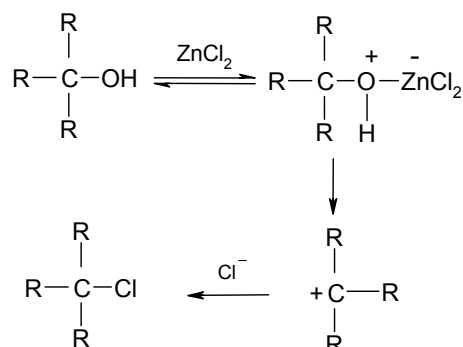
در یک لوله‌ی آزمایش دو قطره مایع مجهول (۱۰ گرم از جامد مجهول) و سپس دو قطره از شناساگر کرومیک‌انیدرید (شناساگر جونز) اضافه کنید. نتیجه‌ی آزمایش را که در حدود چند ثانیه حاصل می‌شود، یادداشت کنید. الکل‌های نوع اول و دوم به این آزمون پاسخ مثبت می‌دهند و تولید یک سوسپانسیون به رنگ سبز تا آبی می‌کنند. الکل‌های نوع سوم پاسخ نمی‌دهند و محلول نارنجی باقی می‌ماند. به تغییراتی که پس از گذشت دو ثانیه ایجاد می‌شود، نباید توجهی کرد. توجه داشته باشید که با کرومیک‌اسید با احتیاط کامل کار کنید. در صورت امکان از دستکش ایمنی در آزمایشگاه استفاده نمایید و در پایان آزمایش، محتویات لوله‌ی آزمایش را در دست‌شویی داخل هود بریزید.

### ۱۰-۴- شناساگر لوکاس (ZnCl<sub>2</sub>/HCl)

این آزمون اغلب اطلاعات مفیدی در مورد دسته‌بندی الکل‌ها می‌دهد. اگر گروه هیدروکسی الکل به کربنی وصل باشد که کاتیون پایدار ایجاد نماید، به این آزمون پاسخ مثبت می‌دهد. الکل‌های نوع اول مانند اتانول به این شناساگر پاسخ نمی‌دهند.

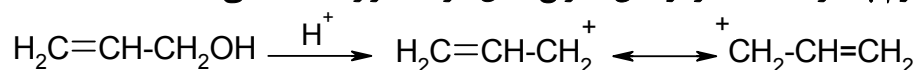


سازوکار واکنش به شرح زیر است:



پاسخ مثبت آزمون لوکاس (هیدروکلریک‌اسید - روی کلرید) مربوط به تشکیل آلکیل کلرید به صورت لایه‌ی مایع دوم است، بنابراین آزمون لوکاس را فقط در مورد الکل‌هایی باید به کار گرفت که در شناساگر لوکاس محلول باشند؛ زیرا در صورت نامحلول بودن، خود الکل با شناساگر تشکیل دو لایه خواهد داد و پاسخ مشخصی نمی‌دهد. بنابراین شناساگر لوکاس را برای الکل‌های تک‌عاملی کوچک‌تر از شش کربن و مولکول‌های چندعاملی معمولی می‌توان به کار گرفت. واکنش الکل‌ها با هالواسیدها، یک واکنش جانشینی است که در آن گونه‌های فعال، اسیدهای مزدوج الکل (ROH<sub>2</sub><sup>+</sup>) می‌باشند که موجب پدید آمدن هالیدهای آلی مربوطه می‌شوند و شبیه واکنش جانشینی هالیدهای آلی و ترکیب‌های مربوط به آن با نقره‌نیترات و یون یدید می‌باشند. فعالیت این واکنش‌ها بستگی به ساختار ترکیب مورد واکنش دارد. بنابراین الکل‌های نوع اول حتی در حضور هیدروکلریک‌اسید واکنش محسوسی نمی‌دهند (البته در دمای معمولی). یون کلرید برای انجام واکنش جانشینی یک هسته‌دوست خیلی ضعیف است و از طرف دیگر یون کربونیوم نوع اول برای

مهیا کردن یک حد واسط در سازوکار یون کربونیوم خیلی ناپایدار است. هیدروژن‌برمید و هیدروژن‌یدید که به ترتیب آنیون‌های هسته‌دوست فعال‌تری هستند، با الکل‌های نوع اول فعال‌تر عمل می‌کنند. این ترتیب فعالیت هسته‌دوست در حلال‌های هیدروکسیل‌دار می‌باشد. الکل‌های نوع سوم با هیدروکلریک‌اسید غلیظ طوری سریع عمل می‌کنند که آلکیل‌هالید مربوطه در دمای اتاق در همان چند ثانیه‌ی اول، به صورت محلول شیری‌رنگ و سپس لایه‌ی روغنی ظاهر می‌گردد. با افزایش روی کلرید به هیدروکلریک‌اسید، اسیدیته‌ی محیط نیز افزایش می‌یابد ( $ZnCl_2$  یک لوئیس‌اسید قوی است و در نتیجه سرعت واکنش نیز بیش‌تر می‌شود). این واکنش یک واکنش جایگزینی هسته‌دوستی همانند آنچه که در مورد الکل‌های نوع اول صورت می‌گیرد، نیست؛ بلکه از طریق تشکیل یون کربونیوم حد واسط آن می‌باشد. آلکیل‌الکل اگرچه یک الکل نوع اول است، ولی به دلیل تولید یون کربونیوم پایدار با شناساگر لوکاس، سریع عمل کرده، حرارت ایجاد می‌کند.



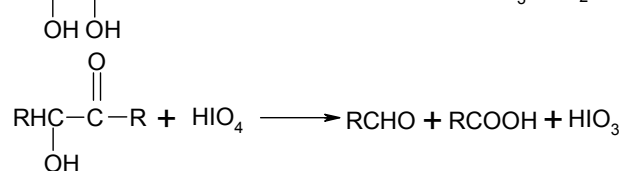
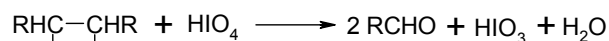
آلیل کلرید بر اثر رقیق‌شدن مخلوط به‌وسیله‌ی آب یخ جدا می‌شود. الکل‌های نوع دوم از نظر سرعت واکنش حد واسط بین الکل‌های نوع اول و سوم می‌باشند. اگر چه الکل نوع دوم با هیدروکلریک‌اسید غلیظ تنها (بدون حضور  $ZnCl_2$ ) واکنش قابل ملاحظه‌ای نمی‌دهد، ولی در حضور روی کلرید واکنش آن تا حدودی سریع است. در حدود ۵ دقیقه کدری ظاهر می‌شود و پس از ده دقیقه لایه‌ی آلکیل کلرید قابل تشخیص است.

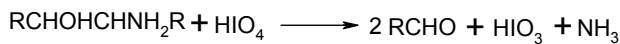
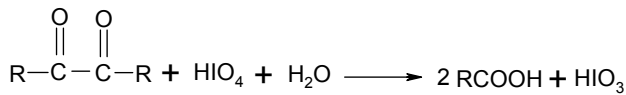
### روش کار

نیم میلی‌لیتر الکل‌های مورد نظر را در لوله‌ی آزمایش بریزید و به هر کدام سه میلی‌لیتر هیدروکلریک‌اسید اضافه کرده، خوب هم بزنید. بنزیل‌الکل و الکل نوع سوم به راحتی محلول شیری‌رنگ می‌دهند و آلکیل کلرید به صورت لایه‌ی روغنی روی محلول قرار می‌گیرد. ۲- پنتانول و الکل نوع اول پاسخ نمی‌دهند. سپس به این دو لوله دو گرم روی کلرید ( $ZnCl_2$ ) بدون آب اضافه کرده، خوب هم بزنید. اگر تغییری مشاهده نشد، آن را کمی حرارت دهید. ۲- پنتانول محلول شیری می‌دهد؛ ولی الکل نوع اول پاسخ نمی‌دهد.

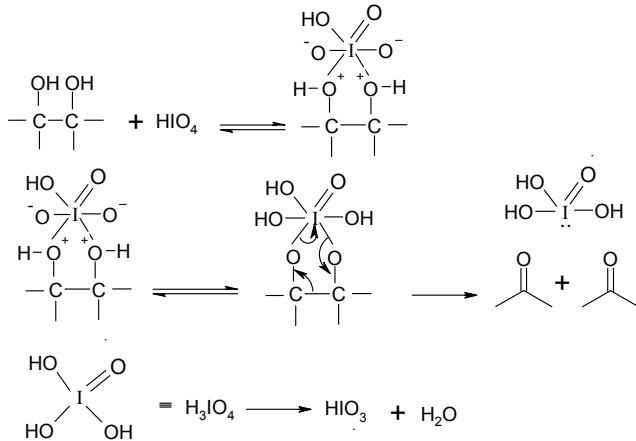
### ۱۰-۵- اثر پریدیک‌اسید بر دی‌ال‌ها و ترکیب‌های مشابه

پلی‌الکل‌ها با ساختار (-COH-COH-) ویژگی خاصی نشان می‌دهند که شیمی آن‌ها با شیمی الکل‌های معمولی متفاوت است. شناسایی به طریق شیمیایی و تهیه‌ی مشتق، روش مناسبی برای تشخیص ساختار آن‌ها می‌باشد. این روش، به‌خصوص برای تشخیص پلی‌ال‌هایی از نوع کربوهیدرات‌ها از ترکیب‌های مربوطه مناسب است. پریدیک‌اسید، خاصیت اکسیدکنندگی انتخابی بر روی ۲،۱- گلیکول‌ها، آلفا- هیدروکسی‌آلدهیدها، آلفا- هیدروکسی‌کتون‌ها، ۲،۱- دی‌کتون‌ها، آلفا- هیدروکسی‌اسیدها و آلفا- آمینوالکل‌ها دارد. سرعت واکنش در ترکیب‌های مذکور به ترتیب کاهش می‌یابد. تحت شرایط فوق آلفا- هیدروکسی‌اسیدها گاهی پاسخ منفی می‌دهند. ترکیب‌های بتا- دی‌کربونیل و دیگر ترکیب‌های دارای متیلن فعال نیز واکنش می‌دهند. مقدار شناساگر و نیتریک‌اسید باید به‌طور دقیق استفاده شود. در این آزمون نقره‌پدات در نیتریک‌اسید رقیق خیلی کم حل می‌شود، در صورتی که نقره‌پدات خیلی محلول است. اگر مقدار نیتریک‌اسید خیلی زیاد باشد، نقره‌پدات رسوب نخواهد کرد. الفین‌ها، الکل‌های نوع دوم، ۳،۱- گلیکول‌ها، کتون‌ها و آلدهیدها تحت شرایط فوق با پریدیک‌اسید واکنش نمی‌دهند. آزمون پریدیک‌اسید برای ترکیب‌های محلول در آب مفیدتر است. به واکنش‌های زیر با پریدیک‌اسید توجه کنید:





سازوکار اکسایش دی‌اول‌های مجاور به شرح زیر است:

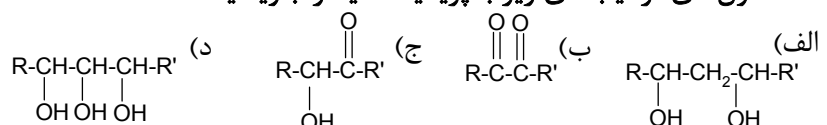


### روش کار

دو میلی‌لیتر از شناساگر پریدیک‌اسید را در یک لوله‌ی آزمایش بریزید و یک قطره (نه بیش‌تر) نیتریک‌اسید غلیظ به آن بیفزایید و خوب تکان دهید. سپس یک قطره از مایع مجهول یا یک بلور کوچک از جامد مجهول را به آن بیفزایید و آن را به مدت ۱۰-۱۵ ثانیه خوب تکان دهید. سپس ۱-۲ قطره از محلول ۵ درصد آبی نقره‌نیترات را به آن اضافه کنید. تشکیل فوری رسوب سفید نقره‌یدات نشان می‌دهد که ترکیب آلی مورد آزمایش، اکسید شده و در اثر این عمل پریدات به یدات تبدیل شده است که نشانه‌ی پاسخ مثبت آزمون می‌باشد. تشکیل نشدن رسوب یا ظهور یک رسوب قهوه‌ای که بر اثر تکان دادن مخلوط در آن حل شود، نشان‌دهنده‌ی پاسخ منفی است. در مورد پلی‌ال‌های نامحلول در آب، جهت سهولت واکنش، می‌توان به محیط دی‌اکسان اضافه کرد. آزمایش‌های لازم را انجام داده، نتایج را گزارش کنید.

### ۱۰-۶- پرسش‌های مربوط به الکل‌ها

- ۱- برای خالص کردن ۱- برموهگزان آغشته به ۱- هگزانول چه باید کرد؟
- (ب) ۱- اکتانول از ۲- اکتانول را چگونه تشخیص می‌دهید؟
- ۲- چرا سدیم جاذب آب در تهیه‌ی n - هگزان بدون آب استفاده می‌شود؛ ولی برای تهیه‌ی n - بوتانول بدون آب کاربرد ندارد؟
- ۳- الف) چه دلیلی برای رفتار آلایل‌الکل و ۱- پروپانول در آزمون لوکاس دارید؟ (ب) در مورد تفاوت بنزایل‌الکل و ۱- پنتانول توضیح دهید.
- ۴- اثر سدیم بر بنزوئیک‌اسید، فنل، اکسیم، نیترومتان و بنزن‌سولفون‌آمید را پیش‌بینی کنید. چرا هرگز این آزمون برای این ترکیب‌ها استفاده نمی‌شود؟
- ۵- ایراد اساسی بر سدیم فلزی به عنوان یک شناساگر برای دسته‌بندی چیست؟
- ۶- محصول‌های مورد انتظار از واکنش ۳- فنیل - ۱- پروپانول و  $CrO_3$  بدون آب را بنویسید؛ در صورتی که:
  - الف) الکل به واکنشگر اکسیدکننده افزوده شود.
  - ب) اکسنده به الکل اضافه شود.
  - ۷- سازوکار اکسایش الکل‌ها با کروم (VI) را بنویسید.
  - ۸- محصول‌های ترکیب‌های زیر با پریدیک‌اسید را بنویسید.



## ۱۱ - فنل‌ها

برای تشخیص گروه هیدورکسی فنلی، می‌توان از چند آزمایش استفاده کرد:

۱- شناساگر سریک‌نیترات

۲- محلول فریک کلرید

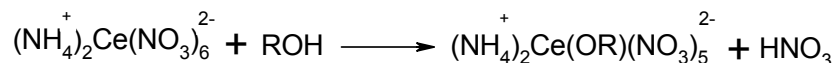
۳- آزمون لیبرمن

۴- آب برم

آزمون حلالیت نیز شواهد مقدماتی را در اختیار می‌گذارد؛ زیرا فنل‌ها در محلول سدیم‌هیدروکسید حل می‌شوند؛ ولی به‌طور معمول در محلول سدیم‌بی‌کربنات نامحلول می‌باشند. البته فنل‌هایی که گروه‌های بسیار الکترون‌گاتیو مانند: ۴،۲-تری‌برموفنل و ۴،۲-دی‌نیتروفنل دارند، اسیدهای قوی‌تری هستند و ممکن است در سدیم‌بی‌کربنات حل شوند.

## ۱۱-۱- شناساگر سریک‌نیترات

الکل‌ها و فنل‌ها می‌توانند در آنیون کمپلکس سرات به جای یون نیترات بنشینند و در نتیجه رنگ زرد محلول را به قرمز تبدیل کنند.



الکل‌ها و فنل‌هایی که بیش از ده اتم کربن نداشته باشند، پاسخ مثبت می‌دهند. الکل‌ها محلول قرمز رنگی ایجاد می‌کنند. فنل‌ها در محلول آبی رسوب قهوه‌ای تا قهوه‌ای مایل به سبز می‌دهند و در دی‌اکسان محلول قرمز تا قهوه‌ای به وجود می‌آید. آمین‌های آروماتیک ممکن است با این شناساگر اکسید شوند. در این عمل ایجاد رنگ پاسخ مثبت است.

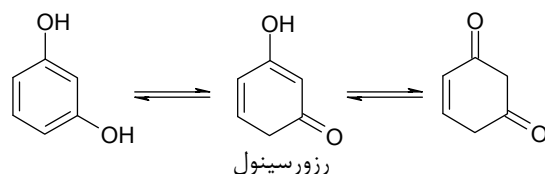
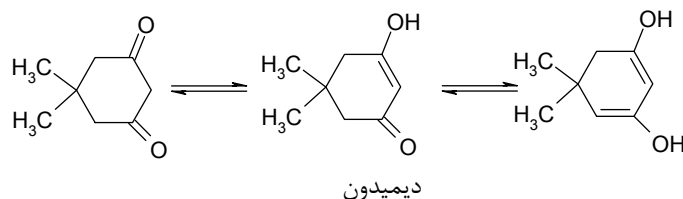
## روش کار

حدود ۲۰ میلی‌گرم از جسم جامد یا یک قطره از جسم مایع مجهول را در ۱-۲ میلی‌لیتر آب حل کنید و به آن نیم میلی‌لیتر شناساگر سریک‌آمونوم‌نیترات بیفزایید. مخلوط را تکان دهید و به رنگ آن توجه کنید. چنانچه جسم مجهول، در آب نامحلول باشد، قبل از افزایش نیم میلی‌لیتر شناساگر، آن را در یک میلی‌لیتر دی‌اکسان حل کنید.

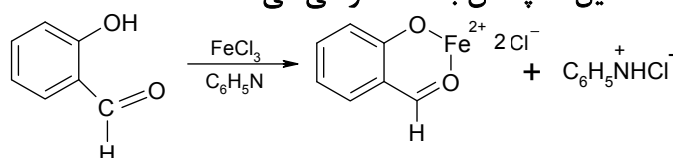
## ۱۱-۲- شناساگر فریک کلرید

بیش‌تر فنل‌ها و انول‌ها با فریک کلرید ترکیب می‌شوند و کمپلکس‌های رنگی می‌دهند. رنگ‌های حاصل یکسان نیستند. این رنگ‌ها نه تنها به ماهیت فنل یا انول بستگی دارد، بلکه به نوع حلال، غلظت و مدت واکنش نیز مربوط می‌شود. برخی از فنل‌ها که در محلول آبی یا الکل رنگ نمی‌دهند، در محلول کلروفرم به‌خصوص پس از افزایش یک قطره پیریدین رنگین می‌شوند. ماهیت کمپلکس‌های رنگین مشخص نشده است؛ این کمپلکس‌ها ممکن است نمک‌های فریک فنوکسیدی باشند که با جذب نور مرئی به حالت تحریک‌شده‌ای می‌رسند که در آن الکترون‌ها در سرتاسر سیستم مزدوج آلی و اتم‌های آهن جابه‌جا می‌شوند. ایجاد رنگ، فنل‌ها و انول‌ها را مشخص می‌کند. با وجود این در بسیاری از آن‌ها رنگی ایجاد نمی‌گردد؛ بنابراین پاسخ منفی فریک کلرید بدون اطلاعات دیگری که مؤید آن باشد (برای مثال آزمون‌های سریک‌نیترات و آب برم) چندان ارزشی ندارد. الکل‌ها، اترها، آلدهیدها، اسیدها، کتون‌ها، هیدروکربن‌ها و مشتق‌های هالوژن‌دار به این آزمون پاسخ نمی‌دهند (یعنی بی‌رنگ، زرد کم‌رنگ، یا محلول‌های خرمایی‌رنگ). ترکیب‌های فنلی که به این آزمون پاسخ نمی‌دهند، پیکریک‌اسید، ۶،۲-دی‌ترشیوبوتیل‌فنل، فنل سولفونیک‌اسید، نفتول سولفونیک‌اسید، هیدروکینون، dl - تیروزین، پارا- هیدروکسی‌فنیل گلايسین و پارا- هیدروکسی‌بنزوئیک‌اسید می‌باشد. پارا- هیدروکسی‌بنزوئیک‌اسید رنگ زرد قابل تشخیصی می‌دهد (که پاسخ منفی محسوب می‌شود) و حال آن‌که سالیسیلیک‌اسید رنگ بنفش می‌دهد. استرهای پارا- هیدروکسی‌بنزوئیک‌اسید تولید رنگ ارغوانی و پارا- هیدروکسی‌بنزآلدهید تولید رنگ ارغوانی بنفش می‌کند. جالب توجه است که ۵،۵- دی‌متیل - ۳،۱- سیلکوهگزامیون

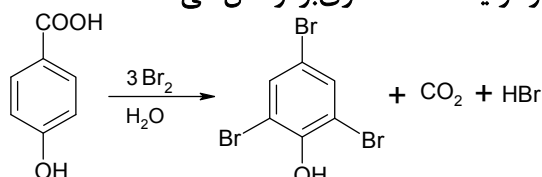
تولید رنگ ارغوانی زیبایی می‌نماید. فنل، رزورسینول، ارتو، متا و پارا- کروزل تولید رنگ بنفش - آبی می‌کند. کاتشول تولید رنگ سبز می‌نماید که به سرعت تیره‌رنگ می‌گردد. مشاهده می‌کنید که توتومری این ترکیب‌ها، شبیه توتومری در ساختار فنل‌ها می‌باشد.



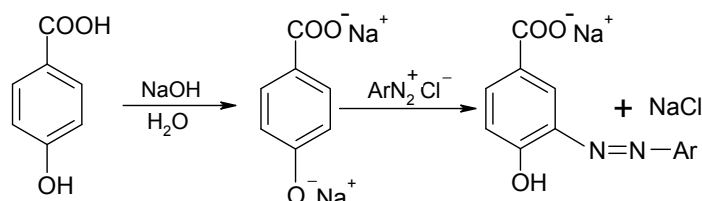
سالیسیل‌آلدهید با فریک‌کلرید تشکیل کمپلکس به شدت رنگی می‌دهد.



باید توجه کرد شناساگرهای گروه‌های عاملی عاری از خطا نیستند و در برخی موارد لازم است از شناساگر دوم یا سوم استفاده شود. برای مثال پارا - هیدروکسی‌بنزوئیک‌اسید با فریک‌کلرید پاسخ مثبت به گروه هیدروکسی فنل نمی‌دهد ولی با آب برم به آسانی پاسخ داده و تولید ۲،۴،۶ - تری‌برمو فنل می‌کند:



۲،۴،۶ - تری‌برمو فنل با آزمون فریک‌کلرید رنگ آبی تولید می‌کند. هم‌چنین محلول قلیایی پارا - هیدروکسی‌بنزوئیک‌اسید به آسانی با نمک دی‌آزونیوم تولید رنگ قرمز نارنجی می‌کند.



در محلول آبی و آبی - الکل، برخی از انول‌ها، اکسیم‌ها و هیدروکسامیک‌اسیدها با محلول آبی فریک‌کلرید، تولید کمپلکس‌های قرمز - قهوه‌ای می‌کنند. در صورتی که در کلروفورم بدون آب، این ترکیب‌ها تولید رنگ زرد یا محلول خرمایی‌رنگ می‌نمایند که با رنگ حاصل از فنل‌ها تفاوت دارد.

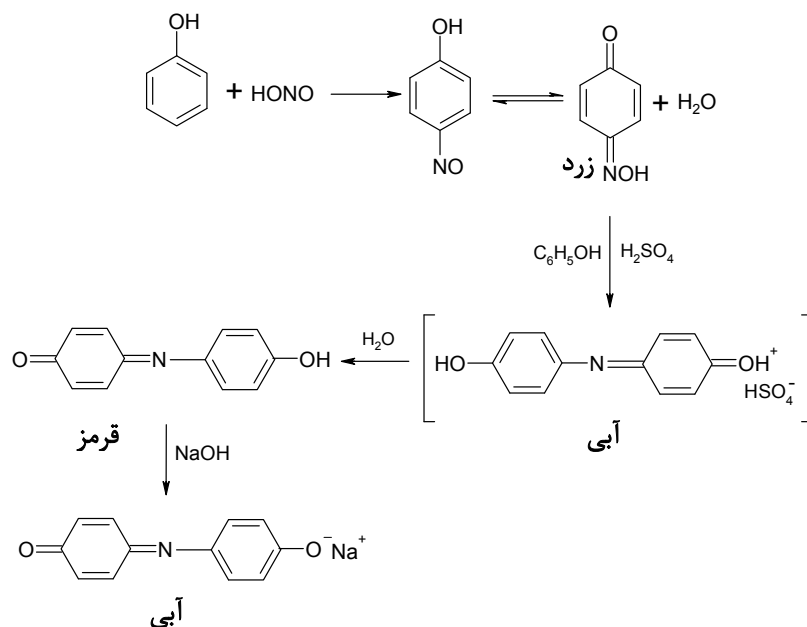
روش کار

مقدار ۱۰ گرم از جسم مجهول را در ۲ میلی‌لیتر آب حل کنید. چنانچه جسم در آب نامحلول باشد، آن را در مخلوطی از آب و اتانول حل نمایید و چند قطره از محلول آبی فریک‌کلرید ۵ درصد به آن بیفزایید؛ به تغییرات رنگ حاصل توجه کنید و نتایج را به دقت گزارش نمایید.

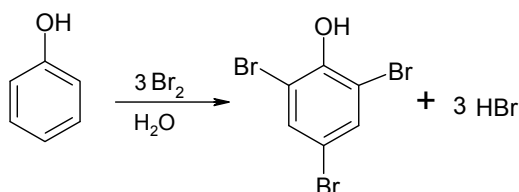
### ۱۱-۳- آزمون لیبرمن

به یک لوله‌ی آزمایش نیم گرم فنل و چند بلور سدیم‌نیتريت منتقل کنید. برای مدت چند ثانیه محتویات لوله‌ی آزمایش را به آرامی حرارت دهید و سپس آن را سرد کرده، دو میلی‌لیتر سولفوریک‌اسید غلیظ اضافه کنید و به آرامی

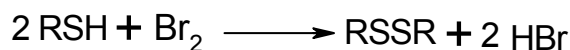
مخلوط نمایید. رنگ سبز یا آبی تیره ایجاد می‌گردد که با رقیق کردن آن با آب، به رنگ قرمز تبدیل می‌شود. چنانچه محلول را توسط سدیم‌هیدروکسید قلیایی کنید، رنگ سبز یا آبی دوباره ظاهر می‌گردد. گزارش شده است، نیتروفل‌ها و فنل‌هایی که نواحی ارتو و پارای آن‌ها استخلاف داشته باشد، به این آزمون پاسخ مثبت نمی‌دهند. حضور گروه‌های  $\text{-COOH}$ ،  $\text{-CHO}$  و  $\text{-COCH}_3$  بر روی حلقه، از انجام واکنش جلوگیری می‌کند. پس از انجام آزمایش نتایج را به دقت گزارش کنید. در پایان محتویات لوله‌های آزمایش را در دست‌شویی داخل هود بریزید.



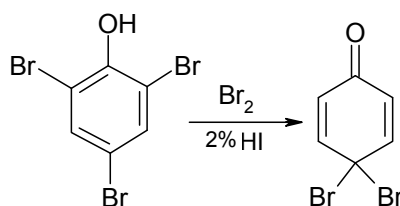
### ۱۱-۴- آب برم



اغلب فنل‌ها در برابر استخلاف‌های الکترون‌دوست بسیار فعال می‌باشند. از این رو با آب برم به آسانی برم‌دار می‌شوند. معلوم شده است که برم‌دار کردن بنزن و ارتو-نیتروآنیزول به وسیله‌ی آب برم، عامل برم‌دارکننده با یک سازوکار پیچیده عمل می‌کند. مرکاپتان‌ها به وسیله‌ی آب برم به آسانی به دی‌سولفید تبدیل می‌شوند.



برم‌دار کردن ترکیب‌ها در حلال‌های قطبی از طریق سازوکار یونی انجام می‌شود که سریع‌تر از واکنش در حلال‌های غیرقطبی مانند کربن تتراکلرید است. آب برم اضافی موجب تبدیل تری‌برموفنل به تترابرموفنل (۲،۴،۴،۶- تترابرمو سیکلوهگزادی‌اون) زرد رنگ می‌شود. تترابرموفنل حاصل بر اثر شست‌وشو با هیدرویدیک‌اسید ۲ درصد به آسانی به تری‌برموفنل تبدیل می‌شود.

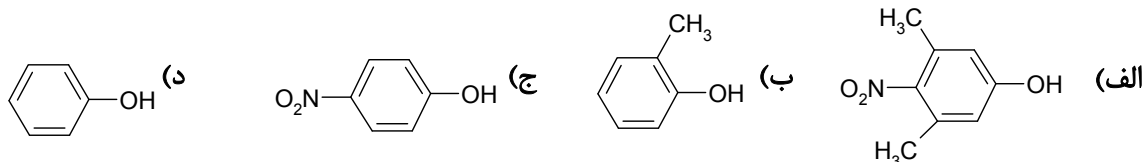


### روش کار

۴ قطره از مایع مجهول (۱۰ گرم جامد) و یک میلی‌لیتر آب مقطر را در لوله‌ی آزمایش ریخته، به آن قطره قطره آب برم اضافه کنید. بی‌رنگ شدن برم نشان‌دهنده‌ی مثبت بودن آزمایش است. در صورتی که ترکیب فنل معمولی باشد، رسوب سفید تری‌برمو فنل تولید می‌گردد.

### ۱۱-۵- پرسش‌های مربوط به فنل‌ها

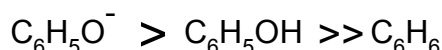
۱- ترتیب قدرت اسیدی فنل‌های زیر را توضیح دهید.



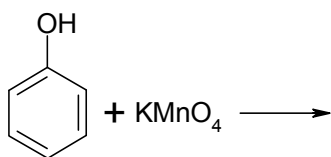
۲- در نیترودار کردن فنل، مخلوطی از دو ایزومر ارتو و پارا - نیترو فنل حاصل می‌شود. چگونه آن‌ها را جداسازی می‌کنید؟

۳- جایگزینی فلئور بر روی حلقه‌ی فنلی چه اثری بر روی قدرت اسیدی دارد؟

۴- ترتیب زیر را از لحاظ میل ترکیبی با برم الکترون دوست توضیح دهید.



۵- فنل‌ها با محلول پتاسیم‌پرمنگنات واکنش می‌دهند. محصول‌های واکنش زیر را بنویسید و معادله‌ی واکنش را موازنه نمایید.



۶- چرا دیمدون به آزمون فریک کلرید پاسخ مثبت می‌دهد؟

۷- چرا هیدروکینون با آب برم به جای رسوب سفید، رسوب سیاه‌رنگ می‌دهد؟

۸- چه نوع فنل‌هایی را می‌توان به‌طور کمی تیتر کرد؟

۹- فنل‌ها اغلب توسط اکسی‌استیک اسید شناسایی می‌شوند. روشی برای تهیه‌ی این مشتق ارائه دهید.

۱۰- در آزمون آب برم:

(الف) آیا ۲،۴،۶-تری‌برموآنیلین به آزمون آب برم پاسخ مثبت می‌دهد؟

(ب) آیا با حضور یک ماده‌ی رنگی، رنگ آب برم از بین برود؟

(ج) آیا برم در آب، آب‌کافت می‌شود؟

## ۱۲ - آلدهیدها و کتون‌ها

آزمون‌های زیر آزمون عمومی آلدهیدها و کتون‌ها می‌باشد؛ زیرا هم به آلدهید و هم به کتون پاسخ می‌دهد.

## ۱۲-۱-۴،۲- دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین

این آزمون از کلیه‌ی آزمون‌هایی که در مورد تشخیص آلدهید و کتون‌ها به کار گرفته می‌شود (اوسازون، سمی‌کاربازون، اکسیم و آریل‌هیدرازون‌های دیگر) مناسب‌تر است.



اغلب آلدهیدها و کتون‌ها، جامدهای نامحلول دی‌نیتروفنیل‌هیدرازون را تولید می‌کنند. رسوب ممکن است در ابتدا روغنی باشد که با ماندن، شروع به تبلور می‌نماید. البته تعدادی از کتون‌ها مانند ۲- دکانون، ۶- اندوکانون، و ترکیب‌های مشابه، تولید دی‌نیتروفنیل‌هیدرازون‌هایی روغنی می‌نمایند. اشکال دیگر در آزمون این است که برخی از مشتق‌های آلیل‌الکل در مجاورت این شناساگر اکسیده شده، به آلدهید یا کتون تبدیل می‌شوند و به این آزمون پاسخ مثبت می‌دهند. به عنوان مثال، ۴،۲- دی‌نیتروفنیل‌هیدرازون‌های ترکیب‌های کربونیل‌دار متعلق به سینامیل‌الکل، ۴- فنیل - ۳- بوتن - ۲- اول و ویتامین A، با بهره‌ی ۱۰-۲۵ درصد تولید می‌شوند. دی‌فنیل‌کربینول نیز با بهره‌ی کم به بنزوفنون دی‌نیتروفنیل‌هیدرازون تبدیل می‌شود. مشکل بزرگ‌تر از آنجا ناشی می‌شود که الکل‌ها بر اثر اکسایش به وسیله‌ی هوا، به آلدهید یا کتون تبدیل شوند و این آلدهید یا کتون اگر به همراه الکل به صورت ناخالصی وجود داشته باشد؛ در این صورت چنین الکل‌هایی تا حدودی به این آزمون پاسخ مثبت می‌دهند (بستگی به مقدار آلودگی دارد). در برخی موارد بر اثر دقت‌نکردن آزمایش‌کننده ۴،۲- دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین رسوب می‌کند و با رسوب ۴،۲- دی‌نیترو فنیل‌هیدرازون اشتباه می‌شود. دو راه‌کار برای رفع این اشتباه (به‌خصوص زمانی که مقدار رسوب کم است و آزمایش‌کننده به آن مشکوک است) وجود دارد؛ اول آن که باید با مقدار ماده‌ی اولیه‌ی قابل ملاحظه‌ای آزمایش را انجام داد و دوم آن که رسوب را جدا و خشک نموده، از آن دمای ذوب گرفت و با دمای ذوب دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین (۱۹۸ درجه‌ی سانتی‌گراد) مقایسه نمود.

در صورت لزوم باید هیدرازون به‌دست‌آمده را در یک حلال آلی به عنوان مثال در اتانول متبلور نمود. برای تبلور نباید از حلالی که دارای گروه کربونیل است، (مانند استون) استفاده کرد؛ زیرا هیدرازون دیگری تولید خواهد شد و رسوب را ناخالص‌تر خواهد کرد. رنگ ۴،۲- دی‌نیترو فنیل‌هیدرازون بستگی به ساختار آلدهید یا کتون دارد. ۴،۲- دی‌نیترو فنیل‌هیدرازون آلدهید یا کتونی که گروه کربونیل آن یا گروه عامل دیگر مزدوج نباشد، زرد است. اگر گروه آلدهید یا کتون با پیوند دوگانه کربن - کربن یا حلقه‌ی بنزن مزدوج شود، جذب حداکثر را به ناحیه‌ی مرئی تغییر مکان می‌دهد که به آسانی به وسیله‌ی طیف‌فرابنفش قابل تشخیص است. این جابه‌جایی هم‌چنین ممکن است موجب تغییر رنگ زرد به قرمز نارنجی شود. به‌طور کلی می‌توان تصور نمود که رنگ زرد دی‌نیتروفنیل‌هیدرازون مؤید غیر مزدوج بودن است. اما در تعبیر رنگ نارنجی یا قرمز باید احتیاط نمود؛ زیرا ممکن است رسوب آلوده با ناخالصی‌هایی از ۴،۲- دی‌نیترو فنیل‌هیدرازین قرمز نارنجی باشد. در شرایط مشکل برای تهیه‌ی ۴،۲- دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین باید از حلال‌هایی چون دی‌اتیلن‌گلیکول دی‌متیل‌اتر (دی‌گلایم)<sup>۱</sup>، اتیلن‌گلیکول مونومتیل‌اتر (گلایم)<sup>۲</sup>، دی‌متیل‌فرمامید<sup>۳</sup> و دی‌متیل‌سولفوکسید<sup>۴</sup> استفاده نمود. خارج کردن حلال‌های غیر فرار از رسوب مشکل است. گاهی به جای اتانول از متانول به عنوان حلال استفاده می‌شود. که به دلیل فرار بودن حلال تهیه‌ی رسوب خالص با اشکال مواجه می‌شود.

1 - diglyme  
2 - glyme  
3 - DMF  
4 - DMSO

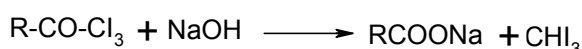
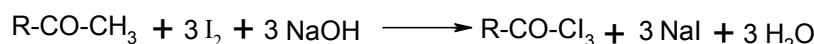
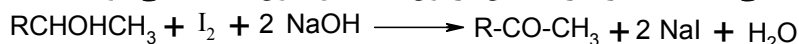


### روش کار

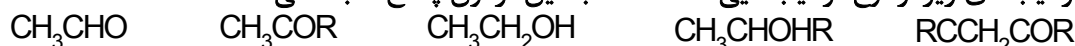
۲-۱ قطره از مایع مجهول یا همین مقدار جامد مجهول را در دو میلی‌لیتر متانول حل کنید و به آن یک میلی‌لیتر ۴،۲-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین اضافه کرده، خوب تکان دهید. اگر فوراً رسوبی ایجاد نشود، آن را ۱۵ دقیقه به حال خود بگذارید و نتایج را گزارش کنید. از ریختن رسوب در دست‌شویی خودداری کنید و با ۴،۲-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین با احتیاط آزمایش را انجام دهید.

### ۲-۱۱- آزمون یدوفرم

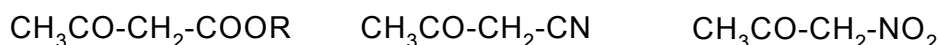
آزمون یدوفرم مخصوص متیل‌کتون‌ها و ترکیب‌هایی است که در شرایط این آزمون به متیل‌کتون اکسید می‌شوند.



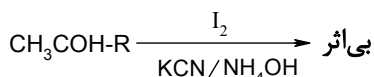
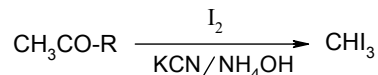
این آزمون برای ترکیب‌هایی که دارای گروه‌های  $\text{CH}_3\text{-CO-}$ ،  $\text{CH}_2\text{I-CO-}$  و  $\text{CH}_2\text{I-CO-}$  متصل به اتم هیدروژن یا کربنی باشد که هیدروژن خیلی فعال نداشته باشد و یا متصل به گروهی باشد که ممانعتی برایش ایجاد نکند، پاسخ مثبت می‌دهد. همچنین این آزمون به ترکیب‌هایی که با شناساگر وارد واکنش شده، ترکیبی ایجاد کند که شامل یکی از گروه‌هایی باشد که تولید یدوفرم می‌کند، پاسخ مثبت می‌دهد. برعکس، اگر ترکیب شامل یکی از گروه‌های مورد نیاز برای این آزمون باشد، ولی آن گروه قبل از یددارشدن کامل، بر اثر آب‌کافت شناساگر از بین برود، به آزمون پاسخ مثبت نمی‌دهد. ترکیب‌های زیر از نوع ترکیب‌هایی هستند که به این آزمون پاسخ مثبت می‌دهند:



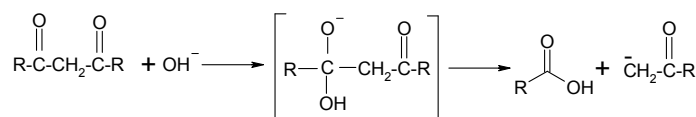
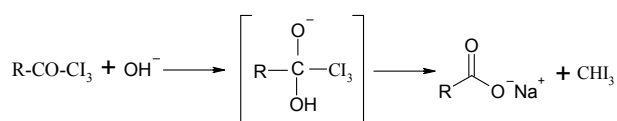
گروه **R**، می‌تواند رادیکال آلکیل یا آریل (به جز رادیکال‌های آریل دو استخلافی ارتو) باشد. اگر **R** بزرگ باشد، بر اثر ایجاد ممانعت فضایی از انجام این واکنش جلوگیری می‌کند. ترکیب‌های زیر به این آزمون پاسخ منفی می‌دهند. در چنین ترکیب‌هایی شناساگر، گروه استیل را خارج کرده و آن را به استیک‌اسید تبدیل می‌کند که در مقابل یددارشدن مقاومت می‌کند.



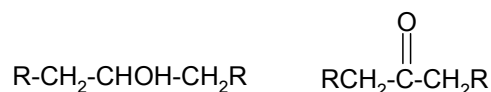
برای تشخیص متیل‌کتون از متیل‌کربینول از یک شناساگر اصلاح‌شده استفاده می‌شود. این شناساگر محلولی از یک گرم پتاسیم‌سیانید (این جسم بسیار سمی است و نباید با اسید مخلوط شود)، ۴ گرم ید و ۶ میلی‌لیتر محلول غلیظ آمونیوم‌هیدروکسید در ۵۰ میلی‌لیتر آب می‌باشد.



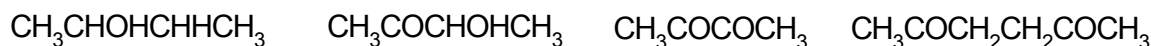
این شناساگر با متیل‌کتون‌ها تولید یدوفرم می‌کند، ولی بر متیل‌کربینول‌ها چنین اثری ندارد. شکستن تری‌هالوکتون‌ها به وسیله‌ی باز که مرحله‌ی دوم آزمون یدوفرم است، بستگی به واکنش عکس تراکم کلایزن دارد. در هر مورد واکنش به سبب پایداری اجزای آنیونی نهایی پیشرفت می‌کند.



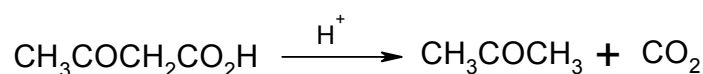
الکل‌های نوع دوم و کتون‌هایی با ساختارهای زیر، هر چند ممکن است هالوژن‌دار شوند (گروه متیلن مجاور به گروه کربونیل)، ولی تولید یدوفرم نمی‌کنند.



دی‌اتیل‌کتون تجارتي به مقدار جزئی به آزمون یدوفرم پاسخ می‌دهد که مربوط به ناخالصی ۲- پنتانون در آن است. الکل‌ها و کتون‌های دوعاملی از نوع ترکیب‌های زیر به آزمون یدوفرم پاسخ مثبت می‌دهند:



بتا - کتواسترها، یدوفرم تولید نمی‌کنند. ولی محلول قلیایی آن‌ها با سدیم‌هیپویدیت واکنش می‌دهند. استواستیک‌اسید ناپایدار است، محلول‌های اسیدی آن در آب تجزیه شده، کربن‌دی‌اکسید و استون می‌دهد. استون به آزمون یدوفرم پاسخ مثبت می‌دهد.



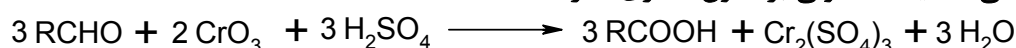
### روش کار

۴ قطره از مایع (۱۰ گرم از جامد) را در لوله‌ی آزمایش بریزید و به آن یک میلی‌لیتر آب بیفزایید. (در صورتی که ترکیب در آب نامحلول است، یک میلی‌لیتر دی‌اکسان اضافه کنید). آن را خوب تکان دهید تا جسم به‌طور کامل حل شود. سپس دو میلی‌لیتر سدیم‌هیدروکسید ۱۰ درصد و سپس محلول ید - پتاسیم‌یدید را قطره قطره در حالی که مخلوط را به خوبی هم می‌زنید، به آن اضافه کنید. ایجاد رسوب زرد چرکی با بوی ناخوشایند، علامت مثبت بودن آزمون است. برای اطمینان رسوب را جمع‌آوری و خشک نمایید و دمای ذوب آن را تعیین کنید. یدوفرم ( $\text{CHI}_3$ ) در ۱۱۹- ۱۲۱ درجه‌ی سانتی‌گراد ذوب می‌گردد.

## ۱۲-۳- آزمون‌های اختصاصی آلدهیدها

### ۱- شناساگر کرومیک‌انیدرید

آزمون کرومیک‌انیدرید، آزمون شیمیایی ساده‌ای برای آلدهیدها است (در بخش الکل‌ها توضیح داده شد). این شناساگر می‌تواند آلدهیدها را به آسانی اکسید کند؛ ولی بر کتون‌ها اثری ندارد.

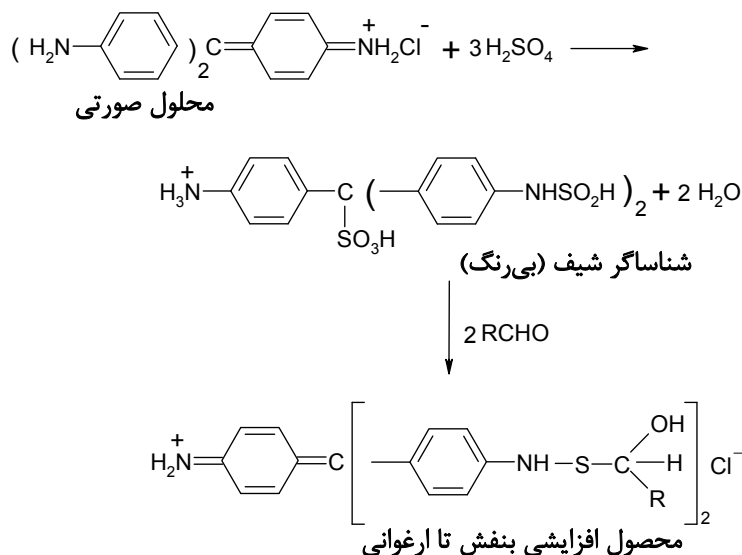


### روش کار

طبق روش توضیح داده شده در بخش الکل‌ها انجام گیرد.

## ۲- شناساگر فوشین - آلدهید (شیف)

شناساگر فوشین<sup>۱</sup> یک رنگ صورتی تری‌فنیل‌متان است که توسط سولفورواسید ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) به لوکوسولفونیک‌اسید<sup>۲</sup> بی‌رنگ تبدیل می‌شود. این فرایند بر اثر افزایش سولفورواسید به موقعیت‌های ۱ و ۶ هسته‌های کینوئیدی رنگی صورت می‌گیرد. این اسید با دو مول آلدهید ترکیب شده و کمپلکس افزایشی ناپایداری ایجاد می‌کند. این کمپلکس ناپایدار، یک مول سولفورواسید از دست داده، رنگ ارغوانی - بنفش ایجاد می‌کند که در مدت ده دقیقه گسترش می‌یابد.



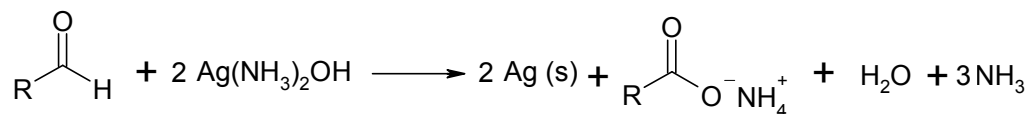
باید توجه داشت که این رنگ، با رنگ فوشین اولیه یکسان نیست. رنگی که از اثر آلدئید بر آن به دست می‌آید، رنگ صورتی روشن نیست؛ بلکه رنگ آبی متمایل به بنفش یا ارغوانی است. برخی از کتون‌ها و ترکیب‌های غیر اشباع با سولفورواسید ترکیب شده، رنگ صورتی فوشین را دوباره تولید می‌کنند. بنابراین تشکیل رنگ صورتی روشن، پاسخ مثبت برای آلدئیدها محسوب نمی‌شود. توجه: در این آزمون شناساگر نباید حرارت داده شود و محلول نباید قلیایی گردد. در آزمایش بر روی مجهول باید به‌طور هم‌زمان همین آزمایش بر روی یک آلدئید معلوم جهت مقایسه انجام گیرد.

### روش کار

به یک میلی‌لیتر از شناساگر فوشین در لوله‌ی آزمایش، یک قطره از مایع مجهول بریزید و خوب تکان دهید. به رنگی که در مدت ۳-۴ دقیقه تشکیل می‌شود، توجه نمایید. برای آلدئیدهای نامحلول در آب آن‌ها را در اتانول حل نموده، سپس شناساگر شیف را به آن بیفزایید.

### ۳- شناساگر تولنس (نقره‌نیترات آمونیاکی)

این آزمون بر مبنای اکسایش آلدئید و کاهش یون نقره ( $\text{Ag}^+$ ) به نقره‌ی فلزی که به صورت آینه‌ای بر دیواره‌ی لوله‌ی آزمایش قابل تشخیص است، انجام می‌گیرد. شناساگر باید لحظاتی قبل از مصرف تهیه شود؛ چون در اثر ذخیره‌سازی تجزیه شده، رسوب قابل انفجار نقره‌فولمینات ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ) یا نقره‌نیتريد ( $\text{Ag}_3\text{N}$ ) تشکیل می‌شود. در بعضی مواقع فلز به صورت رسوب گرانولی خاکستری یا سیاه تشکیل می‌شود؛ به ویژه اگر سطح شیشه به‌طور کامل تمیز نشده باشد. باید توجه داشت که آسیلوئین ( $\text{RCHOHCOR}$ )، دی‌فنیل‌آمین و آمین‌های آروماتیک دیگر به خوبی آلفا- نفتول و برخی از فنل‌های دیگر، به شناساگر تولنس پاسخ مثبت می‌دهند. همچنین آلفا- آلکوکسی و آلفا- دی‌آلکیل‌آمینوکتون‌ها به‌وسیله‌ی نقره‌نیترات آمونیاکی اکسید می‌شوند. علاوه بر این، هیدرات تری‌فلوئورواستالدئید (که پایدار است) به این آزمون پاسخ مثبت می‌دهد. این واکنش به‌وسیله‌ی فلز نقره کاتالیز می‌شود و اغلب در مدت چند دقیقه جواب می‌دهد.



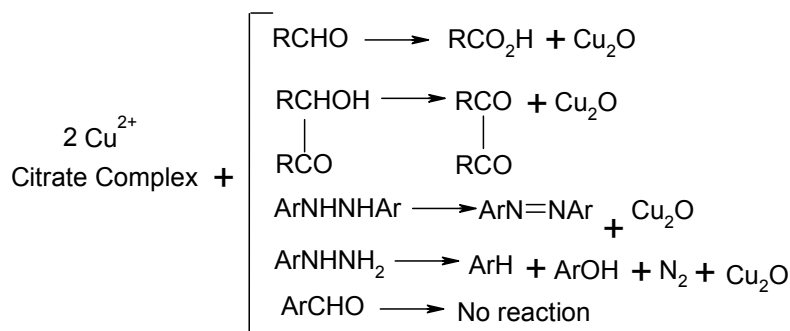
### روش کار

در یک لوله‌ی آزمایش تمیز، حدود یک میلی‌لیتر محلول ۵ درصد نقره‌نیتрат بریزید و یک قطره محلول سدیم‌هیدروکسید ۱۰ درصد اضافه کنید. سپس ضمن تکان دادن لوله‌ی آزمایش، به آن قطره قطره آمونیاک خیلی رقیق (محلول ۲ درصد) بیفزایید تا لحظه‌ای که نقره‌اکسید حل شود. به این محلول تازه تهیه‌شده، چهار قطره از مایع مجهول (یا ۰٫۱ گرم از جامد) اضافه کنید و آن را به حال خود بگذارید. در صورتی که در دمای اتاق واکنشی انجام نشد، آن را کمی گرم کنید (در حمام آب گرم) و نتایج را گزارش نمایید.

### ۴- محلول بندیکت

این آزمون مخصوص ترکیب‌هایی است که گوگرد ندارند. محلول بندیکت که شامل پیوند مس در آنیون کمپلکس است، یک عامل اکسیدکننده‌ی انتخابی می‌باشد. این شناساگر به جای فهلینگ برای قندهای احیاکننده به کار می‌رود (محلول فهلینگ خیلی قلیایی می‌باشد و حال آن‌که محلول بندیکت از نظر قلیایی ضعیف‌تر است). به‌وسیله‌ی محلول بندیکت می‌توان محلول ۰٫۱ درصد گلوکز در آب را تشخیص داد. رنگ رسوب ممکن است قرمز - زرد یا سبز مایل به زرد باشد که بستگی به طبیعت و مقدار عامل احیاکننده دارد.

محلول بندیکت به‌وسیله‌ی آلفا- هیدروکسی‌آلدهیدها، آلفا- کتو آلدهیدها و آلفا- هیدروکسی‌کتون‌ها احیا می‌شود. این شناساگر قادر نیست آلدهیدهای آروماتیک ساده را اکسید کند. مولکول‌هایی که گروه عاملی الکی (نوع اول، دوم، سوم یا گلیکول‌ها) یا فقط عامل کتونی دارند، به‌وسیله‌ی محلول بندیکت اکسید نمی‌شوند. مشتق‌های هیدرازین مانند فنیل‌هیدرازین و هیدرازوبنزن به‌وسیله‌ی این شناساگر اکسید می‌شوند. سیستم‌های آسان اکسیدشونده‌ی دیگر، مانند فنیل‌هیدورکسیل‌آمین و آمینوفنل نیز محلول بندیکت را احیا می‌کنند.



### روش کار

به محلول یا سوسپانسیونی از ۰٫۲ گرم ترکیب مجهول در ۵ میلی‌لیتر آب، محلول بندیکت اضافه کنید. دقت نمایید که آیا رسوب سبز مایل به زرد یا زرد تشکیل می‌شود؟ سپس مخلوط را حرارت دهید تا بجوشد. آیا در این صورت رسوب تشکیل می‌شود؟ در صورت تشکیل رسوب، رنگ آن چیست؟

### ۵- آزمون فهلینگ

شناساگر فهلینگ بر مبنای اکسایش ترکیب‌های آلی و کاهش یون مس (II) بوده و همانند شناساگر بندیکت عمل می‌کند.

### روش کار

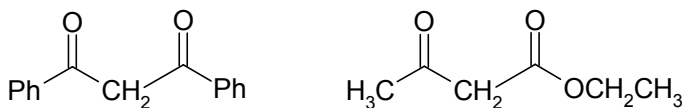
در یک لوله‌ی آزمایش، یک میلی‌لیتر شناساگر فهلینگ A و یک میلی‌لیتر شناساگر فهلینگ B را مخلوط کنید و به آن (نیم گرم یا دو قطره) از ترکیب را بیفزایید و در حمام آب، به مدت ۵ دقیقه حرارت دهید. چنانچه در آغاز رنگ آبی محلول کمرنگ شد و در نهایت رسوب زرد یا قرمز اکسید مس (I) ته‌نشین گردید، نشانه‌ی وجود گروه آلدهیدی در ساختار ترکیب می‌باشد. بنزآلدهید به این آزمون پاسخ نمی‌دهد.

۱۲-۴- پرسش‌های مربوط به آلدئیدها و کتون‌ها

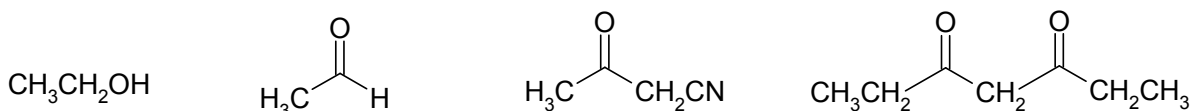
۱- چرا در آزمون سریک آمونیوم‌نیترات از استون به عنوان حلال نمی‌توان استفاده کرد؟

۲- کدام یک از ترکیب‌های زیر به آزمون یدوفرم پاسخ مثبت می‌دهد؟

(الف)



(ب)

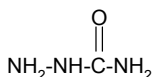


۳- به منظور شستن لوله‌ی آزمایش قبل از انجام آزمون یدوفرم، کدام یک از حلال‌های اتانول یا استون مناسب‌تر است؟ چرا؟

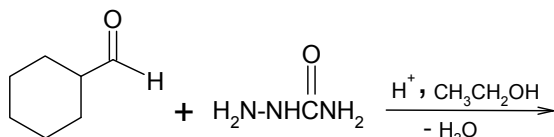
۴- چه کیفیت ساختاری مشترکی در الکل‌های نوع سوم و کتون‌ها وجود دارد؟ این ویژگی مشترک با چه شناساگری شناسایی می‌شود؟

۵- در صورتی که نمونه‌ای دارای هیدروژن فعال باشد، آیا این هیدروژن در آزمون تولنس شرکت می‌کند؟

۷- الف) در مولکول سمی‌کربازید دو گروه  $\text{NH}_2$  وجود دارد، ولی فقط یکی از آن‌ها در واکنش با آلدئید و کتون شرکت می‌کند. چرا؟



(ب) محصول واکنش زیر را بنویسید.



۸- انواعی از مشتق‌های آلدئیدها و کتون‌ها را نام ببرید. چگونه از این مشتق‌ها می‌توان در یافتن مجهول استفاده کرد؟

۹- الکل‌های نوع اول به آزمون یدوفرم پاسخ نمی‌دهند. کدام الکل نوع استثناء می‌باشد؟ چرا؟

۱۳ - هیدرات‌های کربن (قندها)

کربوهیدرات‌ها به‌طور عموم به آزمون‌های مربوط به آلدئیدها، کتون‌ها و الکل‌ها پاسخ مثبت می‌دهند. بنابراین باید برای شناسایی کربوهیدرات‌ها، چند تجربه‌ی قابل قبول را به‌کار برد. تقریباً تمام ساکاریدها به‌جز پلی‌ساکاریدهایی مانند نشاسته، سلولز و گلیکوژن در آب محلول می‌باشند. علت این امر آن است که کربوهیدرات‌ها ماهیت قطبی و چندعاملی دارند. همین عامل نیز باعث می‌شود که ساکاریدها در دی‌اتیل‌اتر که حلال تا حدودی غیر قطبی است، نامحلول باشند. در حالی که ترکیب‌های تک‌عاملی قطبی به‌طور عموم در اتر محلول هستند. این ویژگی در انحلال، راهنمای اولیه‌ی است که احتمال کربوهیدرات‌بودن ترکیب‌های مجهول را نشان می‌دهد.

افزون بر این، ساکاریدها تحت سولفوریک‌اسید غلیظ به شدت زغالی می‌شوند. افزایش یک یا دو قطره سولفوریک‌اسید غلیظ بر مقدار کمی از نمونه‌ی جامد مجهول و مشاهده‌ی حالت زغالی‌شدن گواه خوبی برای وجود کربوهیدرات است. برای تأیید می‌توانید آزمون‌های زیر را انجام دهید:

۱۳-۱- آزمون مولیش

اساس آزمون مولیش، واکنش معمولی است که در آن فورفورال و مشتق‌های آن، در شرایط اسیدی با دو مول آلفا- نفتول ترکیب می‌شوند و همان‌طور که در صفحه‌ی بعد نشان داده شده، کینوئیدی به رنگ بنفش تولید می‌کنند.

تمام واکنش‌های آلفا- نفتول نمونه‌هایی از جایگزینی الکترون‌دوستی آروماتیک هستند و در موقعیت پارای حلقه که با گروه هیدروکسی فنلی فعال شده، صورت می‌گیرند. پلی‌ساکاریدها در شرایط آزمون دست‌کم به‌طور جزئی آب‌کافت می‌شوند و مونوساکاریدهای حاصل، همراه با مونوساکاریدهای موجود دیگر، آب خود را از دست می‌دهند و به فورفورال یا ۵- هیدروکسی متیل فورفورال تبدیل می‌شوند. سولفوریک‌اسید غلیظ به عنوان کاتالیزگر اسیدی و شناساگر آب‌گیر مصرف می‌شود.

### روش کار

نیم گرم از آلفا- نفتول را در نیم میلی‌لیتر اتانول حل کرده، دو قطره از آن را در لوله‌ی آزمایش دیگری به ۴ میلی‌لیتر محلول قند (۱۰ گرم در ۵ میلی‌لیتر آب) اضافه کنید. در لوله‌ی آزمایش دوم، دو میلی‌لیتر سولفوریک‌اسید غلیظ ریخته، محلول قند را به آرامی از جداره‌ی لوله به آن بیفزایید؛ به‌گونه‌ای که محلول قند آلفا- نفتول، روی سطح اسید بدون آن که مخلوط گردد، شناور شود. به رنگی که در سطح تماس دو مایع حاصل می‌شود، توجه نمایید. رنگ ایجادشده از ترکیب مشتق فوران با آلفا- نفتول به‌وجود می‌آید.

### ۱۳-۲- آزمون بندیکت

یک میلی‌لیتر محلول قند (۱۰ گرم در یک میلی‌لیتر آب) را در یک لوله‌ی آزمایش تمیز بریزید و یک میلی‌لیتر شناساگر بندیکت بیفزایید و هم بزنید و آن را بجوشانید. نتایج را تفسیر کنید.

### ۱۳-۳- شناساگر تولنس

۳ میلی‌لیتر محلول قند را در یک لوله‌ی آزمایش قرار داده، طبق روش توضیح داده‌شده در بخش آلدئیدها آزمون را انجام دهید و نتایج را گزارش کنید.

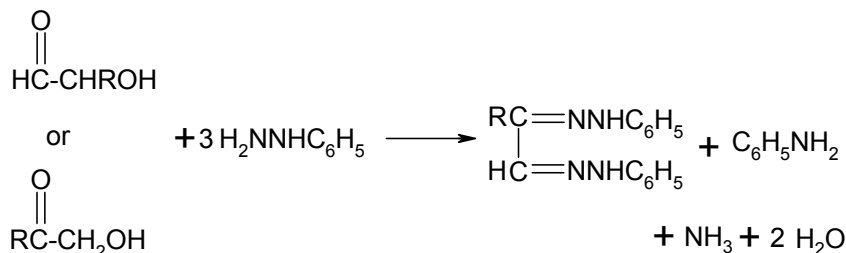
### ۱۳-۴- اکسایش به‌وسیله‌ی پریدات

طبق روش گفته‌شده در بخش الکل‌ها انجام می‌شود.

### ۱۳-۵- اوسازون<sup>۱</sup>

زمان لازم برای تشکیل اوسازون، اطلاعی ارزشمند، برای تمایز قندهای گوناگون از یک‌دیگر می‌باشد. چون دمای ذوب اوسازون‌ها به هم نزدیک است، باید شکل بلورها را در حضور یک فتومیکروگراف شناخته‌شده بررسی کرد.

### روش کار



توجه: فنیل‌هیدرازین ماده‌ای سمی است. از تماس با آن اجتناب کنید. در صورتی که پوست بدن آلوده شد، به سرعت با محلول رقیق استیک‌اسید و بعد با آب و صابون بشویید.

۲۰ گرم از هر یک از قندهای داده‌شده را در لوله‌های آزمایش جداگانه‌ای بریزید. در هر لوله‌ی آزمایش نیم میلی‌لیتر فنیل‌هیدرازین، نیم میلی‌لیتر استیک‌اسید بدون آب (گلاسیال) و دو میلی‌لیتر آب مقطر بریزید. هر چهار لوله‌ی آزمایش

را در بشر آب جوش قرار داده، زمان تشکیل رسوب را برای هر لوله‌ی آزمایش یادداشت کنید. برای جلوگیری از حالت سیرشدگی (فوق اشباع)، لازم است گاه‌گاهی آن‌ها را تکان دهید. بعد از تشکیل رسوب، لوله‌ها را از حمام آب جوش خارج نموده و در گوشه‌ای قرار دهید تا سرد شوند. بعد از سرد شدن مقدار کمی از مایع و بلور را روی یک شیشه ساعت بریزید و مایع را به‌وسیله‌ی جذب با کاغذ صافی طوری بردارید که بلورها انباشته نشوند و نشکنند. بلورها در روی شیشه ساعت باید به‌طور یکنواخت پخش شوند.

به تفاوت شکل در بلورها توجه کنید و شکل آن‌ها را در گزارش کار رسم نمایید. تشکیل محصول‌های روغنی، مربوط به اکسایش فنیل هیدرازین است؛ برای جلوگیری از تشکیل چنین محصول‌های مزاحمی، به آن نیم میلی‌لیتر از محلول اشباع سدیم‌بی‌سولفیت بیفزایید. برای شناسایی کامل، بلورها را صاف کرده، پس از خشک‌کردن، دمای ذوب بگیرید. جدول ۹ زمان‌های ته‌نشینی اوسازون را برای قندهای گوناگون از محلول داغ نشان می‌دهد.

قند	دمای تجزیه (درجه‌ی سانتی‌گراد)	چرخش ویژه (در آب در ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد)	زمان تشکیل اوسازون (دقیقه)	دمای ذوب اوسازون (درجه‌ی سانتی‌گراد)
glucose(hyd)	۹۰	+۴۸	۴-۵	۲۰۵
maltose(hyd)	۱۰۰	+۱۳۹	محلول	۲۰۶
D-Fructose	۱۰۵	-۹۲	۲	۲۰۵
D-mannose	۱۳۲	+۱۴	۰.۵	۲۰۵
D-xylose	۱۴۵	+۱۹	۷	۱۶۳
glucos(anhyd)	۱۴۶	+۵۳	۴-۵	۲۰۵
L-arabinose	۱۶۰	+۱۰۴	۱۰	۱۶۶
maltose(onhyd)	۱۶۵	+۱۳۹	محلول	۲۰۶
sucrose	۱۸۵	+۶۶	۳۰	۲۰۵
lactose	۲۰۳	+۵۵	محلول	۲۰۰d
cellobiose	۲۲۵	+۳۵	محلول	۱۹۸
D-galactose	۱۶۷	+۸۱	۱۵	۲۰۱

جدول ۹: برخی ویژگی کربوهیدرات‌ها

### ۱۳-۶- پرسش‌های مربوط به کربوهیدرات‌ها

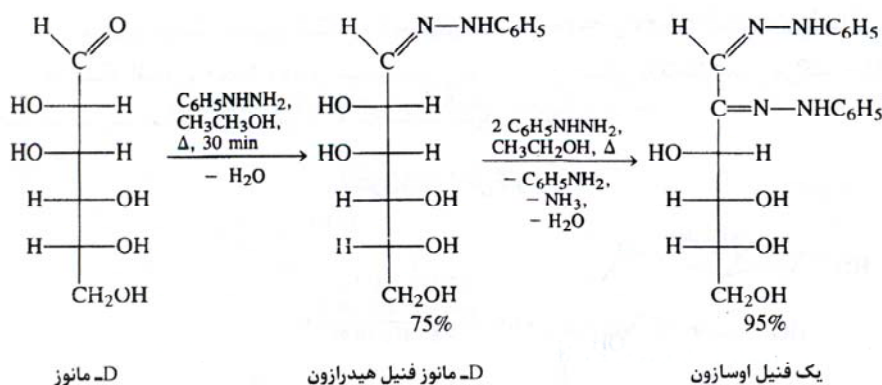
۱- چرا قندها به شناساگر فهلینگ و تولنس پاسخ مثبت می‌دهند، ولی به شناساگر فوشین و سدیم‌بی‌سولفیت پاسخ منفی می‌دهند؟

۲- چرا قندهایی که به شناساگر تولنس و فهلینگ پاسخ مثبت می‌دهند، به قندهای کاهنده معروف هستند؟

۲- چرا قندها به کربوهیدرات با فرمول عمومی  $C_n(H_2O)_n$  معروف می‌باشند؟

۳- چرا قندها به آزمون پریدیک‌اسید ( $HIO_4$ ) پاسخ مثبت می‌دهند؟

۴- سازوکار تشکیل فنیل اوسازون از D - مانوز را شرح دهید.



۵- چگونه اوسازون برای شناسایی قندها به کار می‌رود؟

## ۱۴ - کربوکلسیلیک اسیدها

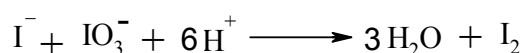
احتمال آن که یک ترکیب ناشناخته اسید باشد، از واکنش آن ترکیب با شناساگرهای اسید و باز (متیل قرمز کنگو، کاغذ pH، فنل‌فتالین) مشخص می‌گردد. اگر ترکیب در آب نامحلول باشد، در گروه حلالیت A<sub>1</sub> یا A<sub>2</sub> قرار می‌گیرد. برخی اسیدها به قدری ضعیف هستند که حل شدن آن‌ها در محلول قلیا نیز به کندی صورت می‌گیرد. اگرچه اسیدی بودن ترکیب، اثبات گروه عاملی کربوکسیل (-COOH) نیست (سولفونیک اسید و فنل‌ها نیز اسیدی می‌باشند)، با این وجود در مواردی که تردیدی در مورد اسیدی بودن ترکیب وجود دارد، روش‌های زیر برای تشخیص اسیدها و حتی اسیدهای ضعیف به کار می‌رود:

## ۱۴-۱- آزمون سدیم بی‌کربنات

به یک میلی‌لیتر محلول ۱۰ درصد سدیم بی‌کربنات در یک لوله‌ی آزمایش، مقدار کمی از ترکیب (۰٫۱ گرم یا ۴ قطره) را بیفزایید. ایجاد و خروج حباب‌های کربن دی‌اکسید (CO<sub>2</sub>)، نشانه‌ی اسیدی بودن ترکیب می‌باشد.

## ۱۴-۲- آزمون یدید - یدات

به ۰٫۱ گرم از مجهول در لوله‌ی آزمایش، دو میلی‌لیتر آب، دو قطره محلول دو درصد پتاسیم یدید و دو قطره محلول ۴ درصد پتاسیم یدات اضافه کرده، آن را به مدت یک دقیقه در حمام آب حرارت دهید. ۱-۴ قطره محلول یک درصد نشاسته را به محلول سرد شده بیفزایید. اگر ترکیب اسید باشد، رنگ آبی تیره ظاهر می‌گردد.



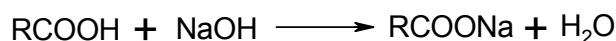
## ۱۴-۳- تعیین معادل خنثی‌سازی (N.E)

وزن مولکولی اسید را می‌توان از ضرب کردن معادل خنثی شدن اسید در تعداد گروه‌های اسیدی (ظرفیت اسید) به دست آورد.

معادل خنثی شدن × ظرفیت اسید = وزن مولکولی اسید

تغییر در محیط، حتی از آب خالص تا اتانول خالص، بر روی ثابت تفکیک اسید آلی و شناساگر تأثیر می‌گذارد. به این دلیل بهترین نتیجه زمانی حاصل می‌شود که در آب یا محلول آبی اتانول عمل شود و مقدار اتانول در محلول آبی در حدی باشد که اسید آلی به خوبی حل شود. در اتانول مطلق (یا اتانول ۹۵ درصد) در حضور شناساگر فنل‌فتالین نقطه‌ی خنثی تیز نخواهد بود. در چنین مواردی از برموتیمول به عنوان شناساگر باید استفاده کرد. اسیدها ممکن است در مخلوط اتانول و بنزن یا تولوئن به عنوان حلال تیترا شوند. در تعیین معادل خنثی شدن همیشه باید از شاهد استفاده نمود. شاهد از همان حلال به کار گرفته برای اسید آلی و با همان حجم و همان تعداد قطره‌های فنل‌فتالین می‌باشد. در کار معمولی معادل خنثی شدن مقادیر محاسبه شده باید در حدود  $\pm 1$  درصد بررسی شود. با استفاده از نمونه‌های به دقت خالص و کاملاً خشک شده و روش مناسب، می‌توان مقدار اشتباه را تا  $\pm 3$  درصد کاهش داد. برای به دست آوردن معادل خنثی شدن دقیق، نمونه باید خالص و بدون آب باشد. اگر مقدار به دست آمده برای معادل خنثی شدن با مقدار تجربی مطابقت نکند، باید آن را در حلال مناسبی نوبلور کرده و سپس بلور حاصل را به دقت خشک نمود. نمک‌های آمین اسیدهای قوی را می‌توان به همین روش تیترا نمود.

روش کار



حدود ۰٫۱ گرم از اسید را با ترازوی دقیق وزن نمایید (با ترازو با احتیاط کار کنید). آن را در یک ارلن تمیز در ۵۰-۱۰۰ میلی‌لیتر آب یا مخلوط آب و اتانول حل نمایید. در صورت لزوم مخلوط را کمی گرم کنید تا به طور کامل حل



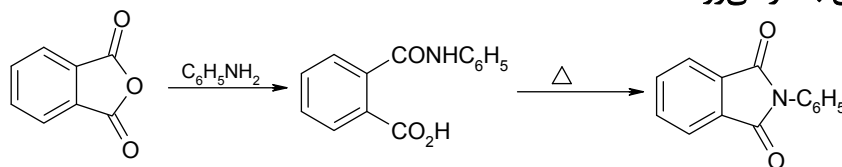
گردد. به آن ۲-۳ قطره محلول فنل فتالین بیفزایید و سپس به وسیله‌ی محلول سدیم هیدروکسید ۰.۱ نرمال که توسط اگزالیک اسید استاندارد شده، تیترا کنید. حجم سدیم هیدروکسید مصرفی را یادداشت کرده، سپس با استفاده از رابطه‌ی زیر، معادل خنثی شدن آن را تعیین کنید:

$$\text{معادل خنثی شدن} = \frac{10000 \times \text{وزن نمونه بر حسب گرم}}{\text{حجم سدیم هیدروکسید مصرفی بر حسب میلی لیتر}}$$

## ۱۵ - انیدریداسیدها

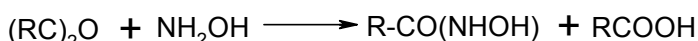
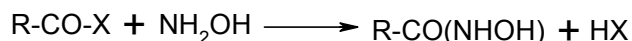
دسته‌بندی حلالیتی در مورد انیدریدها و اسیدهای بی‌فایده می‌باشد و حتی ممکن است موجب خطا گردد. این ترکیب‌ها به راحتی توسط آب به اسید مربوطه آب‌کافت (هیدرولیز) می‌شوند. بنابراین نتایج حاصل از آزمون حلالیت، به محصول‌های آب‌کافت مرتبط می‌شود. به این دلیل نتایج حاصل از حلالیت جسم ممکن است ما را به جهت نادرست هدایت کند. اسیدهای و انیدریدها با آمین‌هایی نظیر بنزین‌آمین، آنیلین و ترکیب‌های مشابه، آمید کم‌محلول در آب ایجاد می‌کنند. هم‌چنین این ترکیب‌ها در واکنش با الکل‌ها و فنل‌ها استر تولید می‌نمایند. چنانچه اسید حاصل از آب‌کافت اسیدهای و انیدریدها، جامد باشد خود به عنوان یک مشتق در جهت شناسایی ترکیب ناشناخته قابل استفاده است.

محصول واکنش الکل و اسیدهای دوعاملی یک دی‌استر است. اما محصول عمده و واکنش استری شدن بین انیدریداسیدهای دوعاملی و الکل‌ها، یک اسیداستر است. به عنوان مثال انیدریدفتالیک در حضور الکل، آلکیل هیدروژن‌فتالات تولید می‌کند. دی‌استر هنگامی ایجاد می‌گردد که واکنش در حضور مقادیر اضافی الکل و کاتالیزگر صورت گیرد. اسیدکلرید اسیدهای دوعاملی، با آنیلین اضافی در دمای معمولی، ایجاد دی‌آنیلید می‌کنند. لیکن واکنش انیدریدیک اسید دوعاملی با به‌کارگیری حرارت، باعث تشکیل N- فنیل‌امید مربوطه می‌گردد که به عنوان یک مشتق جهت شناسایی به‌کار می‌رود.



اسیدهای فرآر (با دمای جوش پایین) با بوی بد و ویژگی اشک‌آوری به خوبی قابل شناسایی هستند و افزون بر این، در حضور نقره‌نیترات اتانولی ایجاد رسوب می‌کنند.

## ۱۵-۱- آزمون فریک هیدروکسامات



هیدروکسامیک اسید در حضور یون آهن (III) در محلول اسیدی، ایجاد محلول فریک هیدروکسامات به شدت رنگی را می‌کند. اغلب رنگ این نمک‌ها قرمز متمایل به آبی است. اما گاهی رنگ قرمز تیره نیز ایجاد می‌کند، به‌خصوص اگر غلیظ باشد.

بسیاری از ترکیب‌های آلی را می‌توان به هیدروکسامیک اسید تبدیل نمود. بنابراین به‌طور مستقیم یا غیر مستقیم با این روش شناسایی می‌شوند. لازم به ذکر است که فریک کلرید با چند دسته از ترکیب‌های آلی، به ویژه فنل‌ها، محصول‌های رنگی ایجاد می‌کنند که برخی از آنان رنگی مشابه با رنگ ایجادشده توسط هیدروکسامیک اسید دارند. بنابراین لازم است تا ابتدا ترکیب مورد آزمایش به تنهایی با فریک کلرید به روش زیر آزمایش شود:

۰٫۱ گرم از ترکیب را در یک میلی‌لیتر اتانول حل کرده، یک میلی‌لیتر هیدروکلریک‌اسید یک نرمال به آن بیفزایید. سپس یک قطره محلول ۵ درصد فریک‌کلرید اضافه کنید. اگر مخلوط رنگی به‌جز رنگ زرد داشته باشد، نتایج حاصل از انجام آزمون هیدروکسامات باید با احتیاط و تردید تفسیر گردد.

### روش کار

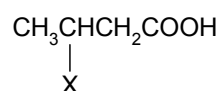
۰٫۱ گرم از ترکیب مورد آزمایش را به نیم میلی‌لیتر محلول یک نرمال هیدروکسیل‌آمین‌هیدروکلرید در الکل بیفزایید. سپس دو قطره هیدروکلریک‌اسید ۶ نرمال به مخلوط افزوده، دو دقیقه گرم کنید و سپس چند ثانیه بجوشانید. مخلوط را سرد کرده، یک قطره محلول ۵ درصد فریک‌کلرید اضافه کنید. تشکیل رنگ قرمز متمایل به آبی - بنفش نشانه‌ی مثبت‌بودن آزمون است. اگر رنگ محلول بیش‌تر متمایل به قرمز شد تا آبی، با افزایش قطره قطره هیدروکلریک‌اسید دو نرمال، pH محلول را تا حدود ۲-۳ تنظیم کنید. رنگ محلول به ارغوانی تغییر می‌کند.

### ۱۵-۱- پرسش‌های مربوط به کربوکسیلیک‌اسیدها و انیدریداسیدها

۱- معادل خنثی‌شدن اسیدی برابر با ۵۷ است. این اسید به برم در کربن‌تتراکلرید پاسخ منفی می‌دهد. ساختار ترکیب کدام است؟

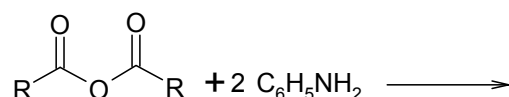
۲- اگر اسیدی به‌طور کامل خنثی نشود، معادل خنثی‌شدن محاسبه شده از مقدار واقعی کم‌تر است یا بیش‌تر؟

۳- استخلاف‌های کلر، فنیل و نیترو را بر کربن بتا در بوتانوئیک‌اسید از نظر قدرت اسیدی بررسی کنید و آن‌ها را از نظر کاهش قدرت اسیدی مرتب نمایید.



۴- چرا به‌طور معمول آسیل‌هالیدها از انیدریدها فعال‌تر هستند؟

۵- محصول واکنش زیر را بنویسید.



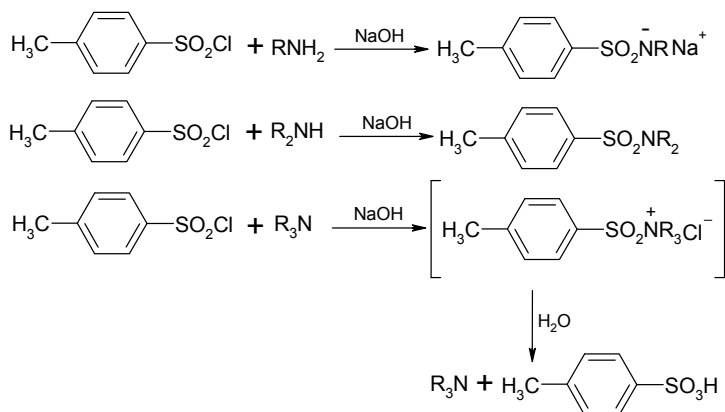
### ۱۶ - آمین‌ها

سه آزمون کیفی متداول برای آمین‌ها عبارت است از: آزمون هینزبرگ، نیتروپروساید و واکنش نیتروآسید. علاوه بر آزمون‌های مقدماتی حلالیت که می‌تواند دلالت بر وجود آمین داشته باشد، اگر آزمون‌های آمین‌ها با دقت انجام و آگاهانه تفسیر شوند، می‌توان آمین‌های نوع اول، دوم یا سوم را از یک‌دیگر متمایز کرد.

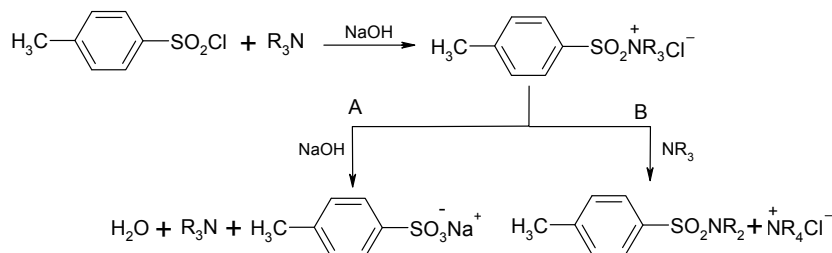
### ۱۶-۱- آزمون هینزبرگ

آمین‌های نوع اول یا دوم با بنزن‌سولفونیل‌کلرید یا پارا - تولوئن‌سولفونیل‌کلرید، تولید بنزن‌سولفون‌آمید استخلاف‌شده می‌کنند.

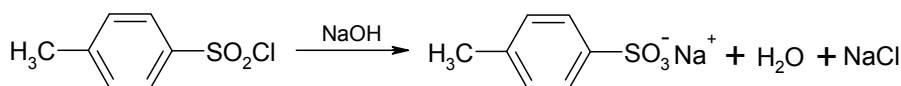
واکنش در مجاورت باز اضافی انجام می‌شود. چنانچه آمین نوع اول باشد، سولفون‌آمید حاصل که یک هیدروژن اسیدی آمیدی دارد، به‌وسیله‌ی باز به نمک سدیمی که اغلب محلول است، تبدیل می‌شود. آمین‌های نوع اول، در ترکیب با پارا- تولوئن‌سولفونیل‌کلرید مخلوط واکنش همگنی می‌دهند. با اسیدی‌کردن این محلول دوباره پارا- تولوئن‌سولفون‌آمید نوع اول نامحلول آزاد می‌شود. از طرف دیگر پارا- تولوئن‌سولفون‌آمید آمین‌های نوع دوم، هیدروژن اسیدی (آمیدو) ندارند و در نتیجه در اسید و هم‌چنین در باز نامحلول می‌باشند. بنابراین در واکنش آمین‌های نوع دوم مخلوط همگنی به‌دست می‌آید و لایه‌ی آلی روغنی یا رسوب جامدی ایجاد می‌شود. به این ترتیب تشخیص آمین‌های نوع اول از دوم، به اختلاف حلالیت مشتق پارا- تولوئن‌سولفون‌آمید آن‌ها مربوط می‌شود.



عکس‌العمل آمین‌های نوع سوم قدری متفاوت است؛ تحت شرایط آزمون هینزبرگ، پارا- تولوئن‌سولفونیل کلرید در فرایندهایی که در زیر نشان داده شده به سدیم‌پارا - تولوئن‌سولفونات تبدیل می‌شود و آمین نوع سوم باقی می‌ماند. چون آمین‌های نوع سوم تقریباً همیشه در محلول آبی سدیم‌هیدروکسید نامحلول هستند، مخلوط واکنش ناهمگن باقی می‌ماند. بهتر است جرم حجمی نسبی لایه‌ی روغنی و محلول مورد آزمایش مورد توجه قرار گیرد. به‌طور عموم، پارا- تولوئن‌سولفون‌آمیدها متراکم‌تر از مخلوط مورد آزمایش می‌باشند؛ در حالی که تراکم آمین‌ها کم‌تر است. لایه‌ی روغنی را پس از جداکردن، از نظر حلالیت در اسید آبی آزمایش می‌کنند، به‌طور معمول آزمون حلالیت، آمین نوع سوم را نشان می‌دهد.



آزمون باید به دقت دنبال شود تا پیچیدگی‌های ناشی از واکنش‌های جانبی آمین‌های نوع سوم یا پارا- تولوئن‌سولفونیل کلرید به حداقل برسد. همان طوری که در واکنش **B** نشان داده شده، محصول افزایشی اولیه می‌تواند با مولکول دیگری از آمین دوباره واکنش بدهد و پارا- تولوئن‌سولفون‌آمید، یک آمین نوع دوم را تولید کند. سرعت‌های نسبی رقابتی واکنش محصول افزایشی با یون هیدروکسید و با آمین به ویژه اگر از مصرف آمین اضافی اجتناب شود، واکنش **B** به حداقل می‌رسد. اگرچه تشکیل مقدار کمی از محصول نامحلول باعث این اشتباه می‌شود که آمین به غلط نوع دوم قلمداد شود. در آریل‌آمین‌های نوع سوم تشکیل محصول افزایشی که در واکنش نشان داده شده، چندان مشکلی ایجاد نمی‌کند. زیرا، این آمین‌ها به‌طور معمول در محلول مورد آزمایش نسبت به تری‌آلکیل‌آمین‌ها خیلی کم‌تر محلول و کم‌تر هسته‌دوست هستند. آب‌کافت رقابتی پارا- تولوئن‌سولفونیل کلرید با یون هیدروکسید باعث می‌شود که قسمت عمده‌ی آمین بازیابی شود.



### روش کار

در یک لوله‌ی آزمایش ۰٫۱ میلی‌لیتر (۰٫۱ گرم) آمین، ۰٫۲ گرم پارا- تولوئن‌سولفونیل کلرید و ۵ میلی‌لیتر محلول سدیم‌هیدروکسید ۱۰ درصد بیفزایید. درپوش لوله را گذاشته، به مدت ۳ تا ۵ دقیقه تکان دهید. درپوش را بردارید و لوله را به مدت یک دقیقه همراه با تکان دادن گرم کنید. اگر هیچ واکنشی صورت نگیرد، به‌طور احتمال ترکیب یک آمین نوع سوم است. اگر در محلول قلیایی رسوبی حضور داشته باشد، مخلوط واکنش را با ۵ میلی‌لیتر آب مقطر رقیق کرده، تکان دهید. اگر رسوب حل نشد، یک سولفون‌آمید  $\text{N}$  و  $\text{N}$  دو استخلافی حضور دارد. این نشان می‌دهد که ترکیب اولیه یک آمین نوع دوم است. اگر محلول شفاف است، آن را به دقت با هیدروکلریک‌اسید رقیق اسیدی نمایید. ایجاد رسوب سولفون‌آمید تک‌استخلافی نشان‌دهنده‌ی آمین نوع اول است.

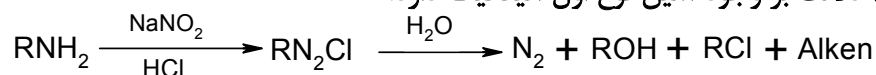
## ۱۶-۲- آزمون نیترواسید

این آزمون باید در ادامه و تأیید آزمون بنزن سولفونیل کلرید به کار رود.

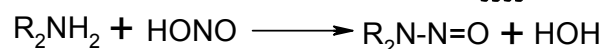
## روش کار

حدود ۵۰ میلی‌گرم از آمین آلیفاتیک جامد یا دو قطره از آمین آلیفاتیک مایع را در دو میلی‌لیتر هیدروکلریک‌اسید دو نرمال حل کنید. محلول را در حمام یخ به صفر تا ۵- درجه‌ی سانتی‌گراد برسانید. حدود ۵ قطره محلول آبی سرد سدیم‌نیتريت ۲۰ درصد به آن بیفزایید. محلول را بین صفر تا ۵- درجه‌ی سانتی‌گراد نگاه دارید.

الف) خروج فوری گاز بی‌رنگ (نیتروژن) دلالت بر وجود آمین نوع اول آلیفاتیک دارد.



ب) اگر نیتروژنی خارج نشود، ولی مایع نامحلول زرد یا نارنجی‌رنگ جدا شود، آزمایش نشان می‌دهد که آمین مجهول نوع دوم آلیفاتیک یا آروماتیک است. محصول رنگی یک ترکیب N- نیتروزو است.



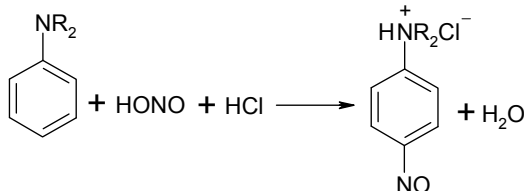
گاهی آمین‌های نوع سوم نیز مقدار کمی روغن زردرنگ می‌دهند. ولی چنین حالتی، تحت شرایط این آزمون عمومیت ندارد. تشکیل مقدار بسیار ناچیز از مایع زرد یا نارنجی‌رنگ را نباید به عنوان پاسخ قطعی آمین نوع دوم تلقی کرد.



ج) چون آمین‌های نوع اول آروماتیک، نمک‌های دی‌آزونیومی می‌دهند که در دمای پایین پایدار هستند، عدم خروج گاز، تشکیل نشدن روغن و زردنشدن محلول، ممکن است دلالت بر عدم وجود این گونه آمین‌ها داشته باشد (قسمت زیر را ببینید). در چنین حالتی، چند قطره از محلول سرد واکنش را به محلول سردی از ۰٫۵ میلی‌گرم بتا - نفتول در دو میلی‌لیتر سدیم‌هیدروکسید ۲ نرمال بیفزایید. تشکیل ترکیب رنگی آزو، با رنگ نارنجی تا قرمز، وجود آمین آروماتیک نوع اول را تأیید می‌کند.

د) سه لوله‌ی آزمایش برداشته، در هر سه چند قطره آمین آروماتیک نوع اول، دوم و سوم بریزید. سپس در هر سه لوله‌ی آزمایش آن قدر هیدروکلریک‌اسید غلیظ اضافه نمایید تا محلول شفاف به‌دست آید. به هر سه لوله مقداری سدیم‌نیتريت بیفزایید. آمین آروماتیک نوع اول محلول زردرنگ، آمین آروماتیک نوع دوم محلول قرمز رنگ و آمین نوع سوم، رسوب قرمز رنگ می‌دهد. به آمین آروماتیک نوع سوم سدیم‌هیدروکسید ۱۰ درصد اضافه کنید تا رسوب سبز رنگ تشکیل شود. به آمین آروماتیک نوع اول، بتا - نفتول بیفزایید تا رنگ قرمز ایجاد گردد.

ه) چنانچه در مخلوط سرد واکنش، رنگ زردی ظاهر شود، این حالت ممکن است دلالت بر وجود N=N- دی‌آلکیل‌آنیلینی داشته باشد که در موضع پارا استخلاف ندارد. مشتق پارا - نیتروزو سبزرنگ است ولی در محلول اسیدی نمک آن به رنگ زرد درمی‌آید. با خنثی کردن مخلوط باید محلول یا رسوب سبز رنگی به‌دست آید.



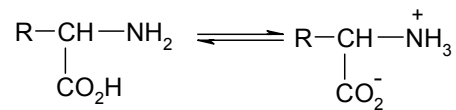
و) چنانچه واکنش قابل ملاحظه‌ای مشاهده نشود، آزمون دلالت بر آن دارد که جسم مجهول یک آمین آلیفاتیک نوع سوم است یا آمین آروماتیک نوع سوم است که در موضع پارا استخلافی دارد.

۱۶-۳- آزمون ریمینی<sup>۱</sup> برای آمین‌های آلیفاتیک نوع اول و دوم

به محلول یا سوسپانسیون (۱ گرم یا ۱-۲ قطره) آمین، در سه میلی‌لیتر آب، یک میلی‌لیتر استون خالص و سپس یک قطره محلول سدیم‌نیتروپروساید دو درصد بیفزایید. در حضور آمین‌های آلیفاتیک نوع اول و دوم، رنگ قرمز تا بنفش در طول ۱-۲ دقیقه ایجاد می‌گردد.

## ۱۷- آمینواسید

آمینواسیدها ترکیب‌هایی هستند که دارای عامل اسیدی و عامل آمینی می‌باشند. بنابراین به صورت یون دو قطبی وجود دارند.

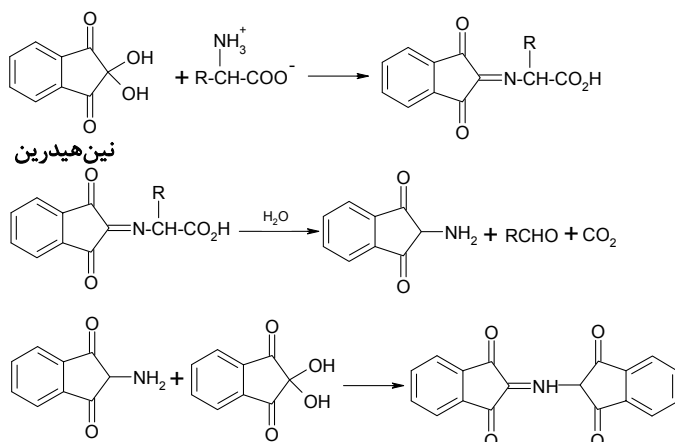


این ترکیب‌ها به هنگام ذوب تجزیه می‌شوند و دمای تجزیه‌ی دقیقی ندارند. آلفا- آمینواسیدها که در گیاهان و جانوران یافت می‌شوند و یا از آب‌کافت پروتئین‌ها نتیجه می‌شوند، دارای پیکربندی (کنفیگوراسیون) L می‌باشند و همه‌ی آن‌ها (به جز گلايسين) بر نور تک‌فام مؤثر هستند. بنابراین چرخش ویژه برای تشخیص آن‌ها، ثابت مناسبی است. افزون بر این، برخی آمینواسیدها، آزمون‌های رنگی اختصاصی دارند که می‌توان با استفاده از آن‌ها، آمینواسیدها را شناسایی کرد. یکی از آن‌ها آزمون نین‌هیدرین است.

### ۱۷-۱- آزمون نین‌هیدرین

آزمون نین‌هیدرین بسیار مهم است. نه فقط به عنوان یک آزمون کیفی، بلکه در تعیین کمی آمینواسیدها نیز به کار گرفته می‌شود. پرولین، هیدروکسی‌پرولین و پارا، متا، ارتو- آمینوبنزوئیک‌اسیدها، به سختی رنگ آبی می‌دهند یا بهتر است گفته شود که رنگ آبی نمی‌دهند؛ بلکه رنگ زرد تولید می‌کنند. نمک‌های آمونیوم پاسخ مثبت می‌دهند و برخی از آمین‌ها (آنیلین) رنگ نارنجی تا قرمز می‌دهند که پاسخ منفی می‌باشد. آمینواسید به‌طور معمول به‌وسیله‌ی باز، به مشتق نمک آمینوکربوکسیلات تبدیل می‌شود. این عمل باعث افزایش سرعت واکنش هسته‌دوستی گروه آمین آزاد می‌گردد.

به‌طور معمول مشتق جامد آمینواسیدها از واکنش بر عامل آمینی آن به‌دست می‌آید، از روش شوتن بومن مشتق بنزوئیل به‌دست می‌آید. اگر به جای بنزوئیل از استیل کلرید استفاده گردد، مشتق استیل حاصل می‌شود. فنیل‌ایزوسیانات با آمینواسیدها وارد واکنش شده، تولید فنیل‌اورتان‌های استخلافی مربوط را می‌کند. در آزمون هینزبرگ اگر از پارا- تولوئن‌سولفونیل کلرید استفاده شود، تعداد قابل ملاحظه‌ای از آمینواسیدها، مشتق‌های مناسبی می‌دهند. از اثر ۴،۲- دی‌نیتروفلوئور بنزن، آمینواسیدها، پتیدها و پروتئین‌ها تولید ۴،۲- دی‌نیتروآنیلین‌های N- استخلافی می‌شود. این مشتق‌های دی‌نیترو آریل‌ها به آزمون‌های رنگی با قلیا پاسخ می‌دهند. سازوکار تشکیل رنگ نین‌هیدرین با آلفا - آمینواسیدها به قرار زیر است:



### روش کار

۰٫۱ گرم از یک آلفا - آمینواسید را به محلولی از ۰٫۱ گرم نین‌هیدرین (۳،۲،۱- ایندین‌تری‌اون‌مونوهیدرات) در ۵ میلی‌لیتر آب اضافه کنید. مخلوط را به مدت ۱۵ تا ۳۰ ثانیه بجوشانید. رنگ آبی تا آبی - بنفش به‌وسیله‌ی آلفا - آمینو اسیدها و بتا - آمینواسیدها پاسخ مثبت محسوب می‌شود. رنگ‌های دیگر (زرد، نارنجی، قرمز) پاسخ منفی به حساب می‌آید.

۱۷-۲- پرسش‌های مربوط به آمین‌ها و آمینواسیدها

۱- سولفون‌آمیدهای آمین‌های نوع اول بزرگ، به مقدار کمی در پتاسیم‌هیدروکسید حل می‌شوند.

الف) در آزمون هینزبرگ ممکن است چه تصمیم اشتباهی درباره‌ی نوع آمین بگیرید؟

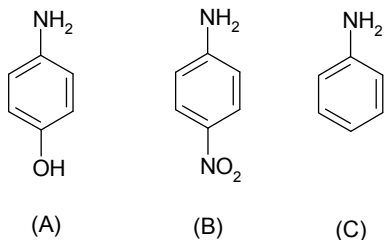
ب) برای جلوگیری از این اشتباه چه راه‌کاری را پیشنهاد می‌نمایید؟

۲-الف) چگونه آمین آروماتیک را از آمین آلیفاتیک بازشناسی می‌کنید؟

ب) N,N-دی‌متیل‌آنیلین با نیترواسید چه محصولی می‌دهد. واکنش مربوط به آن را بنویسید؟

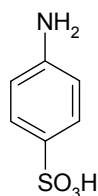
۳-الف) قدرت بازی آنیلین و پارا-نیتروآنیلین را با هم مقایسه نمایید.

ب) ترتیب افزایش قدرت بازی ترکیب‌های زیر چگونه است؟

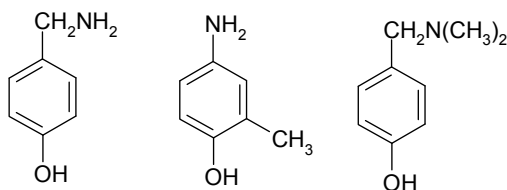


۴-الف) گروه حلالیت ترکیب مقابل چیست؟

ب) چرا این ترکیب در آب حل نمی‌شود؟



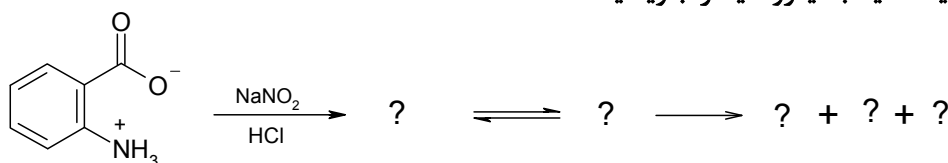
۵- ترکیب‌های زیر را چگونه از یک‌دیگر بازشناسی می‌کنید؟



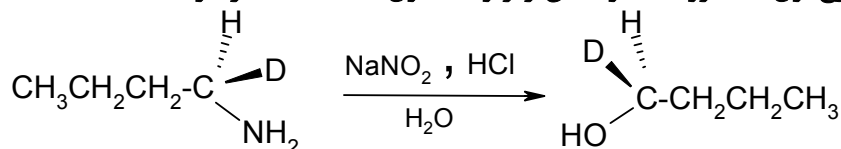
۶- ترکیبی به فرمول  $C_{16}H_{13}N$  با اسیدهای قوی معدنی تشکیل نمک می‌دهد. این نمک در آب، آب‌کافت می‌شود.

فرمول ساختار این ترکیب را بیابید.

۷- محصول‌های واکنش آنترانلیک‌اسید با نیترواسید را بنویسید.



۸- با توجه به سازوکار واکنش آمین‌های نوع اول با نیترواسید، واکنش زیر و محصول به‌دست‌آمده را توجیه نمایید.



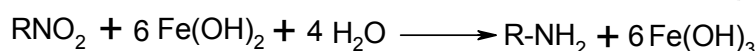
۹- چه تشابهی بین فنل و  $ArSO_2NH_2$  وجود دارد. توضیح دهید.

۱۰- با مراجعه به کتابخانه انواعی از آزمون‌های دیگری را که مخصوص آمینواسیدها می‌باشد، نام ببرید.

## ۱۸- ترکیب‌های نیترودار

گروه نیترو ( $\text{-NO}_2$ ) اغلب به صورت یک استخلاف در برخی از ترکیب‌های آروماتیک مثل اسیدها، آلدئیدها، کتون‌ها، اترها، هیدروکربن‌ها و... موجود است. به‌طور معمول ترکیب‌های نیترو (که دارای گروه فعال‌تر از  $\text{-NO}_2$  نباشند) در گروه حلالیتی MN قرار می‌گیرند. یک گروه پارا - نیتروفنیل، عامل  $\text{-CONH-}$  را به‌گونه‌ای می‌سازد که ترکیبی مثل پارا - نیترواستانیلید در محلول رقیق سدیم‌هیدروکسید حل می‌گردد؛ ولی در محلول بی‌کربنات نامحلول است. حضور گروه یا گروه‌های نیترو به‌طور مستقیم اثبات نمی‌شود، اما با ثابت‌های فیزیکی ترکیب و مشتق آن‌ها قابل تشخیص است. گروه نیترو را می‌توان کاهش داد و آمین حاصل را شناسایی نمود.

### ۱۸-۱- آزمون فروهیدروکسید



تشکیل رسوب قرمز قهوه‌ای تا قهوه‌ای نشانه‌ی پاسخ مثبت است. علت تشکیل این رنگ، اکسیدشدن فروهیدروکسید به فریک هیدروکسید، به‌وسیله‌ی ترکیب‌های نیترودار می‌باشد و خود به آمین احیا می‌شود. تشکیل رسوب سبز، نشانه‌ی پاسخ منفی است. در برخی موارد اکسایش جزئی، ممکن است موجب تیره‌رنگ‌شدن فروهیدروکسید گردد. تمام ترکیب‌های نیترو تا حدود ۳۰ ثانیه پاسخ مثبت می‌دهند. سرعت واکنش به قابلیت حل‌شدن آن بستگی دارد. برای مثال، پارا - نیتروبنزوئیک‌اسید که در شناساگر قلیایی محلول است، بسیار سریع به آزمون پاسخ می‌دهد، ولی آلفا - نیتروفتالن باید در حدود ۳۰ ثانیه خوب تکان داده شود. ترکیب‌های دیگری که قادر به اکسیدکردن فروهیدروکسید باشند، به این آزمون پاسخ مثبت می‌دهند؛ مانند: ترکیب‌های نیتروزو، کینون‌ها، هیدروکسیل‌آمین‌ها، آلکیل‌نیتريت‌ها و آلکیل‌نیترات‌ها. از این آزمون نمی‌توان برای ترکیب‌های خیلی رنگی استفاده نمود.

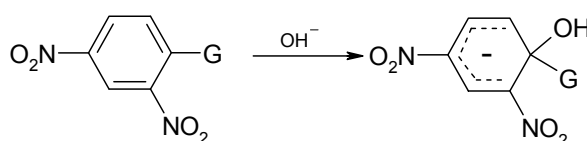
### روش کار

در یک لوله‌ی آزمایش یک بلور سدیم‌هیدروکسید، یک میلی‌لیتر الکل و ۰٫۱ گرم از ترکیب مورد نظر را ریخته و مخلوط کنید. در یک لوله‌ی آزمایش دیگر، دو میلی‌لیتر محلول فروآمونیم‌سولفات بریزید، محلول حاصل را به آرامی به لوله‌ی آزمایش قبلی منتقل نمایید. در آن را ببندید و هم بزنید. ایجاد رسوب قهوه‌ای تا قرمز پاسخ مثبت است.

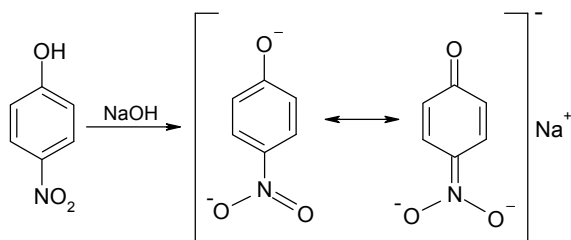
### ۱۸-۲- واکنش ترکیب‌های نیتروآروماتیک با سدیم‌هیدروکسید

در یک لوله‌ی آزمایش ۰٫۱ گرم ماده را به یک میلی‌لیتر استون اضافه کرده، در حالی که هم می‌زنید، دو میلی‌لیتر محلول ۱۰ درصد سدیم‌هیدروکسید بیفزایید.

ترکیب‌های مونو نیتروآروماتیک، هیچ‌گونه رنگی (یا رنگ زرد بسیار روشن) با این شناساگر ایجاد نمی‌کنند. اگر دو گروه نیترو بر روی یک حلقه قرار داشته باشد، رنگ ارغوانی متمایل به آبی حاصل می‌گردد. ۲،۱- دی‌نیتروبنزن رنگ قابل ملاحظه‌ای ایجاد نمی‌کند و ۴،۱- دی‌نیترو بنزن رنگ زرد متمایل به سبز ایجاد می‌کند. ترکیب‌های تری‌نیترو رنگ قرمز تندی در این شرایط ایجاد می‌کنند. حضور گروه آمین ( $\text{-NH}_2$  و  $\text{-NR}_2$ ) یا گروه هیدروکسی در مولکول از ایجاد رنگ قرمز یا ارغوانی ممانعت به عمل می‌آورد. ترکیب‌های پلی‌نیترو با ایجاد کمپلکس **Meisenheimer** منجر به ایجاد محلول رنگی می‌شود.



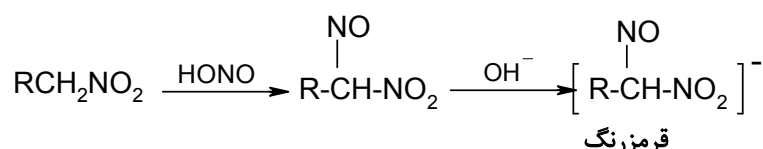
نیتروفنل با ایجاد آنیون فنوکسید مزدوج و پایدار، می‌تواند منبع ایجاد رنگ باشد. پارا - نیتروفنل‌ها رنگ زرد ایجاد می‌کنند و ارتو- فنل‌ها ایجاد رنگ نارنجی می‌نمایند.



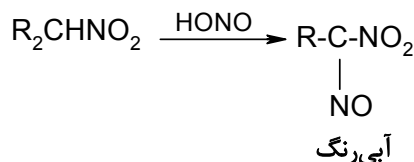
اگرچه بسیار از ترکیب‌ها در حضور سدیم‌هیدروکسید ایجاد رنگ می‌کنند، اما شدت رنگ و سرعت تشکیل آن در این آزمون برای نیتروفل‌ها مشخص است. نیتروزوفنل‌ها ایجاد رنگ سبز می‌کنند. ترکیب‌هایی که مثل ارتو- نیتروفل که با فریک‌کلرید ایجاد رنگ نمی‌کنند، به این آزمون پاسخ مثبت می‌دهند.

### ۱۸-۳- آزمون نیترواسید (دسته‌بندی نیتروپارافین‌ها)

اگرچه بسیاری از نیتروپارافین‌ها به اکسایش با فروهیدروکسید پاسخ می‌دهند، اما همه‌ی نیتروپارافین‌ها نسبت به آن فعال نیستند. برای مثال نیترومتان و ۲- نیتروپروپان نتایج مثبت می‌دهند. اما ۱- نیتروپروپان و نیترواتان تحت شرایط آزمون، به آن پاسخ منفی می‌دهند. واکنش نیترواسید بر نیتروپارافین در محیط قلیایی برای تمایز نیتروپارافین‌های نوع اول از دوم و سوم مورد استفاده قرار می‌گیرد. تحت شرایطی که آزمون در آن انجام می‌گردد، نیتروپارافینی نوع اول ایجاد نیتروزوئیک‌اسید می‌کند که محلول نمک اسید قرمز رنگ است.



نیترواسید با نیتروپارافین نوع دوم ایجاد پزدونیترو<sup>۱</sup> می‌نماید. این ترکیب‌ها در محلول آبی‌رنگ هستند. نیترواسید با نیتروپارافین‌های نوع سوم واکنش نمی‌کنند.



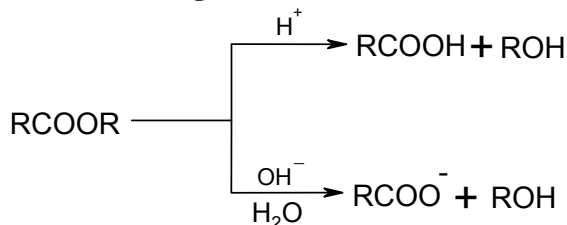
### روش کار

۵ قطره از نیتروپارافین را به دو میلی‌لیتر محلول سدیم‌هیدروکسید بیفزایید و بگذارید تا به مدت سه دقیقه بماند. یک میلی‌لیتر محلول ۱۰ درصد سدیم‌نیتريت اضافه کنید و سپس قطره قطره محلول ۱۰ درصد سولفوریک‌اسید بیفزایید؛ مقدار سولفوریک‌اسید نباید به اندازه‌ای باشد که مخلوط را به‌طور کامل خنثی سازد.



## ۱۹- استرها

استرهای آلی به‌طور معمول در حلال‌های آلی حل می‌شوند (گروه  $S_1$  و  $N_1$ ). استرهایی در آب حل می‌شوند که تعداد اتم‌های کربن آن ۵ و یا کمتر از ۵ باشد. نتایج حلالیت باید با احتیاط مورد بررسی قرار گیرد. زیرا استرها آب‌کافت (هیدرولیز) شده (اغلب به آسانی) و به کربوکسیلیک‌اسیدها و الکل‌ها تبدیل می‌شوند. محصول‌های چنین آب‌کافت‌هایی باید مورد بررسی قرار گیرد. بوی مطبوع استرها (گاهی نامطبوع) جهت تشخیص آن‌ها به‌کار گرفته می‌شود.



### ۱۹-۱- معادل صابونی شدن و عدد صابونی شدن استرها

معادل صابونی شدن در واقع وزن اکی‌والان استرها است. به بیان دیگر تعیین مقدار باز لازم برای واکنش با اسید حاصل می‌باشد. وزن مولکولی استر، مضرب صحیحی از معادل صابونی شدن استر است. صابونی شدن استرها توسط محلول آبی سدیم‌هیدروکسید به دلیل آن‌که اغلب استرها در آب نامحلول هستند، مناسب نیست. محلول‌هایی از پتاسیم‌هیدروکسید در دی‌اتیلن‌گلیکول، اتیلن‌گلیکول و مخلوطی از گلیکول‌مونواتیل‌اتر استفاده شده است. ثابت شده که محلولی از پتاسیم‌هیدروکسید در اتانول ۸۰ - ۹۰ درصد، متانول یا پروپانول، شناساگر صابونی کردن مفیدی (جز برای استرهای سنگین یا استرهایی که به هر دلیل به سختی آب‌کافت می‌شوند) می‌باشد. از آنجا که برخی استرها به راحتی تبخیر می‌شوند، بهتر است ابتدا محلولی از پتاسیم‌هیدروکسید را در یک بالن آماده کرده، سپس استر را بلافاصله پس از وزن کردن در آن حل نمود تا خطای ناشی از کاهش وزن استر در اثر تبخیر به حداقل برسد. استرهای مایع باید با اختلاف وزن حاصل، از شیشه‌ی قطره‌چکانی محتوی استر توزیع گردد.

### روش کار

۳ گرم پتاسیم‌هیدروکسید را در ۶۰ میلی‌لیتر الکل به‌طور کامل حل کنید و اجازه دهید تا چنانچه رسوبی موجود است، ته‌نشین گردد. با استفاده از یک پی‌پت‌حباب‌دار به هر یک از بالن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری، ۲۵ میلی‌لیتر از محلول الکلی پتاسیم‌هیدروکسید را اضافه نمایید. به یکی از بالن‌ها، نمونه‌ای از استر را که به دقت وزن کرده‌اید (حدود نیم گرم)، افزوده و از دیگری به عنوان شاهد استفاده کنید. هر دو محلول را به مدت دو ساعت تقطیر برگشتی کنید. سپس آن‌ها را سرد نمایید. ستون خنک‌کننده را توسط ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر به‌گونه‌ای بشویید که پساب شست‌وشو به درون بالن بریزد. هر یک از محلول‌ها را توسط محلول هیدروکلریک‌اسید استاندارد شده (در حدود نیم نرمال) در حضور شناساگر فنل‌فالتین خنثی (تیترا) کنید. اختلاف حجم اسید مصرف‌شده برای محلول حاوی استر و نیز محلول شاهد، مقدار پتاسیم‌هیدروکسید واکنش‌داده با استر (استر آب‌کافت شده به اسید) را نشان می‌دهد.

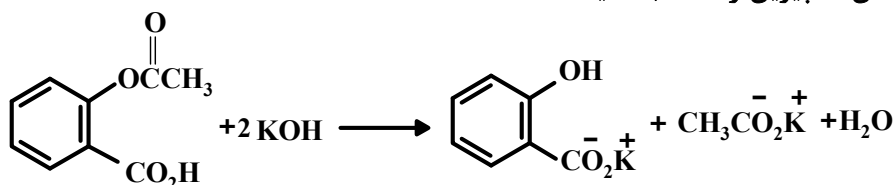
$$\text{معادل صابونی شدن} = \frac{\text{وزن استر (نمونه) میلی‌گرم}}{\text{تعداد وزن میلی‌اکی‌والان پتاسیم‌هیدروکسید}}$$

در صنعت استفاده از عدد صابونی شدن (اندیس صابون‌شدن) بیش‌تر از معادل صابون‌شدن مورد استفاده قرار می‌گیرد. عدد صابونی شدن تعداد میلی‌گرم‌های پتاسیم‌هیدروکسید لازم برای صابونی کردن یک گرم استر (چربی یا روغن) تعریف می‌گردد و به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{عدد صابونی شدن} = \frac{56 \times \text{تعداد میلی‌اکی‌والان پتاسیم‌هیدروکسید}}{\text{وزن استر (گرم)}}$$

به مثال زیر توجه کنید:

الف) عدد صابونی شدن آسپیرین را حساب کنید؟



$$\begin{array}{l} 180.17 \\ 1 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 2 \times 56.00 \\ X = 624 \end{array}$$

$X =$  عدد صابونی شدن آسپیرین خالص

ب) دانشجویی دو بالن را که یکی شاهد و دیگری دارای ۰.۲۲ گرم آسپیرین ناخالص می‌باشد، به مدت سه ساعت تقطیر برگشتی می‌کند. پس از تقطیر برگشتی، در صورتی که برای بالن شاهد ۲۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک‌اسید نیم نرمال و برای بالن حاوی آسپیرین ناخالص ۱۵.۶ میلی‌لیتر هیدروکلریک‌اسید نیم نرمال مصرف کند. عدد صابونی شدن آسپیرین ناخالص را یافته، درجه‌ی خلوص آن را تعیین کنید.

$$\begin{array}{l} 1000 \times 1N \\ (20 - 15.6) \times 0.5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 56.00 \\ X = 123.2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{گرم آسپیرین} \\ 0.22 \\ 1 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{میلی گرم KOH} \\ 123.2 \\ X = 56.0 \end{array}$$

$X =$  عدد صابونی شدن آسپیرین ناخالص

$$\text{درجه‌ی خلوص} = \frac{56.0}{624} \times 100 = 8.97\%$$

به روش زیر نیز می‌توان عدد صابونی شدن آسپیرین ناخالص را حساب کرد:

$$\text{عدد صابونی شدن} = \frac{(20 - 15.6) \times 0.5 \times 1000 \times 56}{0.22} = 56.0$$

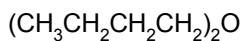
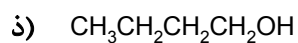
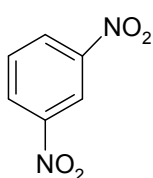
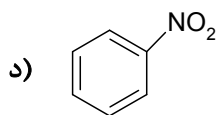
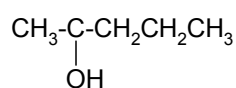
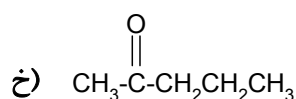
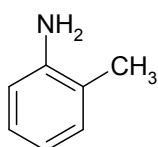
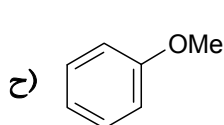
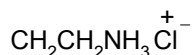
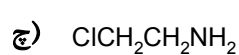
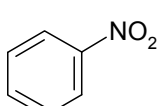
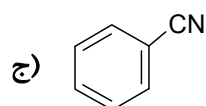
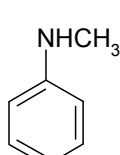
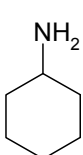
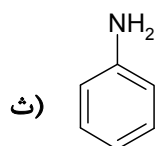
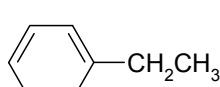
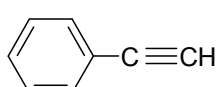
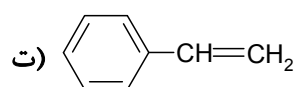
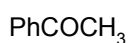
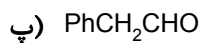
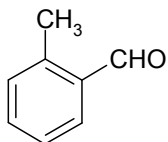
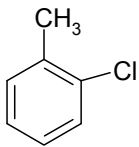
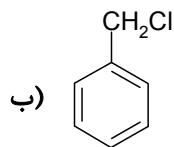
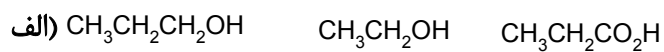
### ۱۹-۲- پرسش‌های مربوط به استرها

۱- چرا اتیل‌استرها در مقایسه با کربوکسیلیک‌اسیدهای مربوطه فرآتر هستند؟

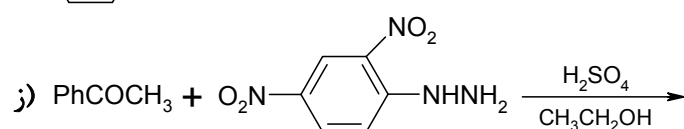
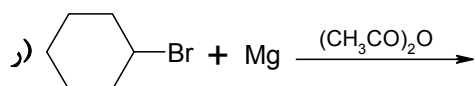
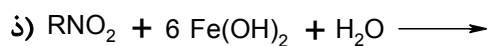
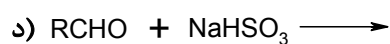
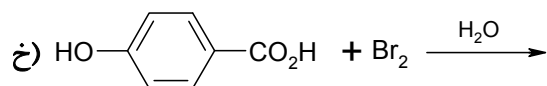
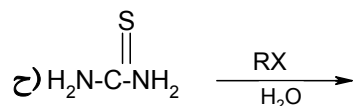
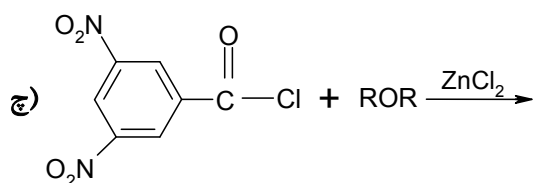
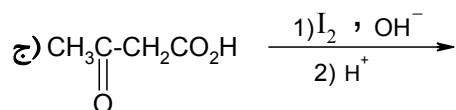
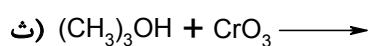
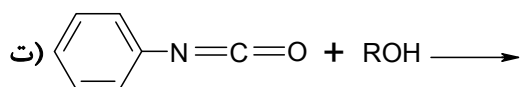
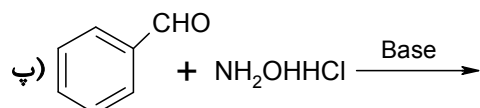
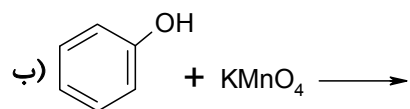
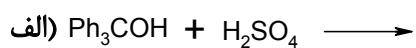
۲- سازوکار استری شدن یک کربوکسیلیک‌اسید را با متانولی که اکسیژن الکی آن ایزوتوپ  $^{18}\text{O}$  می‌باشد بنویسید.

## پرسش‌های تکمیلی شناسایی ترکیب‌های آلی

۱- آزمون شیمیایی ساده‌ای برای تشخیص هر مجموعه از ترکیب‌های زیر ارائه دهید.



۲- واکنش‌های زیر را کامل کنید و مورد استفاده‌ی هر کدام را در شناسایی ترکیب‌های آلی را شرح دهید.



## ۲۰- جداسازی مخلوط‌های آلی

برای شناسایی ترکیب‌هایی که در مخلوط وجود دارند، ابتدا لازم است با روشی مناسب آن‌ها را از هم جدا کرده، سپس به شناسایی آن‌ها پرداخت. انتخاب روشی مناسب برای جداسازی، نیاز به یک‌سری آزمون‌های مقدماتی دارد.

### ۲۰-۱- آزمون‌های مقدماتی

۱- حالت فیزیکی را یادداشت کنید. اگر جامدی است که به صورت سوسپانسیون در مایعی قرار دارد، به‌وسیله‌ی صاف کردن آن را جدا کرده، هر قسمت را جداگانه مورد آزمایش قرار دهید. اگر دو مایع غیر قابل امتزاج باشند، آن‌ها را به‌وسیله‌ی قیف جداکننده از هم جدا کرده، هر قسمت را جداگانه مورد آزمایش قرار دهید.

۲- قابلیت انحلال یا عدم انحلال آن را در آب مشخص کنید.

۳- اگر مخلوط مایع در اختیار شما قرار داده شد، دو میلی‌لیتر از آن را بر روی یک بوته‌ی چینی بریزید و تا خشک شدن، تبخیر نمایید. حضور یا عدم حضور باقی‌مانده‌ی جامد را یادداشت کنید. در صورتی که باقی‌مانده جامد به‌جا گذاشت، آزمایش سوختن را بر روی باقی‌مانده‌ی جامد انجام دهید. برای مخلوط‌های جامد آزمایش سوختن را به‌طور مستقیم به‌کار ببرید.

۴- در مخلوط‌های مایع، حضور یا عدم حضور آب را به روش‌های زیر مورد آزمایش قرار دهید:

الف) آزمون قابلیت امتزاج با اتر

ب) به‌وسیله‌ی مس‌سولفات بدون آب

ج) تقطیر برای اثبات حضور آب؛ آزمایش تقطیر مطمئن‌ترین روش برای تشخیص آب است.

روش کار: پنج میلی‌لیتر مخلوط مایع، پنج میلی‌لیتر تولوئن بدون آب و چند دانه سنگ جوش را در یک بالن تقطیر کوچک بریزید. مخلوط را به آرامی بجوشانید تا چند میلی‌لیتر محصول تقطیر به‌دست آید. حدود پنج تا ده میلی‌لیتر تولوئن بدون آب را به مایع حاصل از تقطیر بیفزایید. تشکیل دو لایه یا سوسپانسیون نشانه‌ی حضور آب در مخلوط مایع است.

۵- مقدار کمی از مخلوط را در آب حل کرده، به صورت سوسپانسیون درآورید. سپس به‌وسیله‌ی کاغذ تورنسل و فنل‌فتالین امتحان کنید؛ اگر مخلوط اسید تشخیص داده شد، پنج میلی‌لیتر از آن را به‌وسیله‌ی سدیم‌هیدروکسید (۰٫۰۱ نرمال تیترا کنید. برای این کار پنج میلی‌لیتر از مخلوط اولیه را قبل از تیترا کردن در مخلوط آب و یخ سرد کنید و سپس با سدیم‌هیدروکسید (۰٫۰۱ نرمال تیترا کنید (برای جلوگیری از آب‌کافت استری که ممکن است در مخلوط حضور داشته باشد). اولین ظهور رنگ صورتی در حضور شناساگر فنل‌فتالین نشانه‌ی پایان حجم‌سنجی (تیتراسیون) است. اگر مقدار سدیم‌هیدروکسید مصرفی قابل ملاحظه باشد، نشانه‌ی این است که اسید به مقدار جزئی از آب‌کافت استر موجود در مخلوط نتیجه شده است و موجب قرمز شدن کاغذ تورنسل آبی می‌گردد. نمی‌توان این اسید جزئی را یکی از اجزای مخلوط به حساب آورد.

۶- دو میلی‌لیتر از مخلوط را با هیدروکلریک‌اسید اسیدی کنید و محلول را سرد و متصاعد شدن گاز یا تشکیل رسوب را یادداشت کنید. سپس محلول رقیق سدیم‌هیدروکسید را بیفزایید و مشاهدات خود را یادداشت نمایید.

۷- دو میلی‌لیتر از مخلوط را با محلول سدیم‌هیدروکسید قلیایی کنید. جداسازی ماده‌ی روغنی، جامد شدن یا آزاد شدن آمونیاک و یا هر نوع تغییر رنگ را یادداشت نمایید. محلول حاصل را به سرعت حرارت دهید تا به جوش آید. سپس سرد کنید. بوی مخلوط را با بوی مخلوط اولیه مقایسه نمایید. حضور استر در مخلوط اولیه، سبب تغییر بو می‌شود. اکنون هیدروکلریک‌اسید رقیق اضافه کنید تا محیط اسیدی شود و نتیجه را یادداشت کنید.

۸- اگر مخلوط نامحلول در آب باشد، شناسایی مقدماتی باید انجام گیرد. اگر آب با مقدار زیادی مایع فرار در مخلوط اولیه محلول در آب وجود داشته باشد، شناسایی مقدماتی باید حذف گردد. اگر مخلوط محلول در آب دارای جامدی باشد، شناسایی مقدماتی لازم است.

۹- اگر مخلوط اولیه آب ندارد، آزمون‌های زیر را انجام دهید:

الف) اثر سدیم فلزی

ب) اثر استیل کلرید

۱۰- بر روی محلول آبی یا سوسپانسیون مخلوط اولیه در آب باید آزمون‌های زیر انجام گیرد:

الف) اثر آب برم

ب) اثر محلول پتاسیم پرمنگنات

ج) اثر محلول فریک کلرید

د) اثر محلول الکی نقره‌نیترات

ه) اثر شناساگر فوشین‌آلدهید

و) اثر فنیل‌هیدرازین

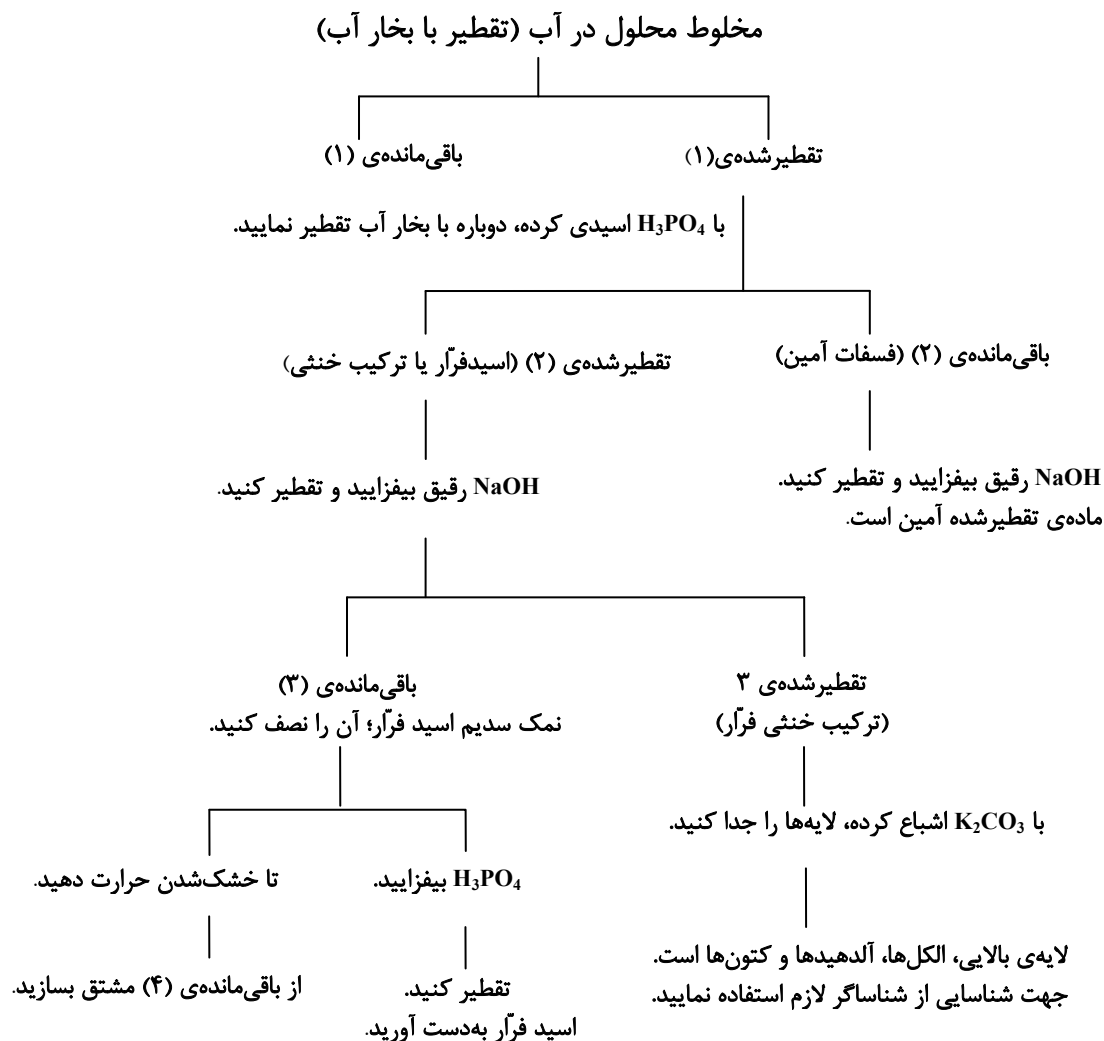
## ۲۰-۲- جداسازی مخلوط‌های محلول در آب

۱- ۵۰ میلی‌لیتر از مخلوط را در یک بالن ته‌گرد ۲۵۰ میلی‌لیتری بریزید و به آن ۱۵۰ میلی‌لیتر آب اضافه کنید. آن را به دستگاه تقطیر با بخار آب وصل کنید. در مسیر بخار یک تله‌ی بخار آب<sup>۱</sup> و لوله‌ی اطمینان<sup>۲</sup> قرار دهید. فرایند تقطیر با بخار آب را ادامه دهید. ۱۳۰ میلی‌لیتر محصول تقطیرشده‌ی (۱) را جمع‌آوری کنید. در این حالت تقطیر را قطع کرده، باقی‌مانده‌ی (۱) موجود در بالن را در یک بشر تمیز بریزید. بشر را روی حمام بخار آب قرار دهید تا آب به‌طور کامل بخار گردد. مقادیر جزئی آب را به‌وسیله‌ی تقطیر در خلأ حذف کنید. بر روی باقی‌مانده‌ی مایع یا جامد آزموی‌های مربوط به گروه S<sub>2</sub> را انجام دهید.

۲- محلول تقطیر (۱) را با فسفریک‌اسید اسیدی نموده، سپس به دستگاه تقطیر با بخار آب وصل کنید و فرایند تقطیر را ادامه دهید تا حدود ۱۰۰ میلی‌لیتر محصول تقطیر به‌دست آید. باقی‌مانده‌ی (۲) را با محلول سدیم‌هیدروکسید رقیق خنثی کنید و به آن ۴۰ میلی‌لیتر آب بیفزایید و به دستگاه تقطیر وصل نمایید. مقطره آمین محلول در آب می‌باشد.

۳- محصول تقطیر (۲) (مقطره) را به‌وسیله‌ی محلول رقیق سدیم‌هیدروکسید قلیایی کرده، با بخار آب تقطیر کنید. حدود ۷۰ میلی‌لیتر محصول تقطیر (۳) را جمع‌آوری کنید. باقی‌مانده‌ی (۳) (مواد داخل بالن) نمک سدیم‌اسید گروه S<sub>1</sub> می‌باشد. نصف آن را به‌وسیله‌ی فسفریک‌اسید اسیدی کرده، با بخار آب تقطیر کنید. نیمه‌ی دیگر از باقی‌مانده‌ی (۳) را جهت تهیه مشتق به‌کار ببرید.

۴- محلول تقطیر (۳) شامل ترکیب‌های خنثی، الکل‌ها، آلدهیدها و کتون‌ها می‌باشد. این ترکیب‌ها را می‌توان به‌وسیله‌ی محلول اشباع پتاسیم‌کربنات از آب جدا کرد و با استفاده از شناساگر (۱)، تعیین نمود که یکی یا همه‌ی این ترکیب‌های در آن حضور دارد. مایع را تقطیر و دمای جوش آن را یادداشت کنید و مشتقی از آن را تهیه نمایید. بحث و بررسی: باید به خاطر داشت که در اولین تقطیر با بخار آب، نمک‌های آمین‌اسیدهای ضعیف ممکن است تحت فرایند آب‌کافت قرار گرفته، در نتیجه هم‌اسید و هم‌باز در محصول تقطیر یافت می‌شود. نمک‌اسیدهای قوی تحت تأثیر بخار آب قرار نمی‌گیرد و در بالن تقطیر باقی می‌ماند.



گروه	نوع ترکیب	حلالیت	فرآریت تنها	فرآریت با بخار آب
S <sub>1</sub>	الکل‌ها، آلدئیدها، کتون‌ها، اسیدها، استرها، آمین‌ها، نیتریل‌ها، اسیدکلریدها که دارای وزن مولکولی کم باشند.	محلول در آب محلول در اتر	بسیاری از این ترکیب‌ها دمای جوش زیر ۱۰۰ درجه داشته و به آسانی تقطیر می‌شوند.	فرار با بخار آب
S <sub>2</sub>	الکل‌های چندعاملی، دی آمین‌ها، قندها، نمک آمین‌ها، نمک‌های فلزی، اسیدهای چندظرفیتی، هیدروکسی آلدئید، هیدروکسی کتون‌ها، اسیدها و آمینواسیدها.	محلول در آب غیرمحلول در اتر	فراریت کم، به جز در موارد استثنایی نمی‌توان آن‌ها را در فشار اتمسفر تقطیر نمود.	با بخار آب فرار نیست.
A <sub>1</sub>	اسیدهایی با وزن مولکولی زیاد، فنل‌هایی که با عوامل منفی استخلاف شده‌اند مانند: پیکریک اسید	غیر محلول در آب، محلول در سدیم هیدروکسید و سدیم بی‌کربنات	فرآریت کم	با بخار آب فرار نبوده، استثناء هم وجود دارد.
A <sub>2</sub>	فنل‌ها، سولفون‌آمید آمین‌های نوع اول، ترکیب‌های نوع اول و دوم نیتروآیمیدها و تیوفنل‌ها	غیر محلول در آب و سدیم بی‌کربنات، محلول در سدیم هیدروکسید	دمای جوش بالا و اکثراً تقطیر نمی‌شوند.	با بخار آب فرار نیست.
B	آمین‌هایی که بیش از یک گروه آریل متصل به نیتروژن ندارند، هیدرازین‌ها	غیر محلول در آب و سدیم هیدروکسید، محلول در هیدروکلریک اسید ۵ درصد	دمای جوش بالا	اکثر آن‌ها با بخار آب تقطیر می‌شوند.

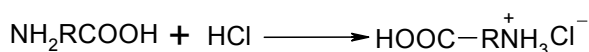
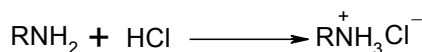
ترکیب‌های نیترو نوع سوم، آمیدها، آمین‌هایی با بنیان منفی استخلاف‌شده، سولفون آمید آمین‌های نوع دوم، ترکیب‌های آزو، آزوکسی و املاح سیانور، نیتريت، نترات، سولفات و فسفات هیدرو کربن‌های خطی و حلقوی.	غیر محلول در آب سدیم‌هیدروکسید و هیدروکلریک‌اسید ۵ درصد که دارای عناصر نیتروژن گوگرد و فسفر می‌باشند.	دمای جوش بالا، اکثراً تقطیر نمی‌شوند.	برخی با بخار آب تقطیر می‌شوند.	MN
الکل‌ها، آلدهیدها، کتون‌ها، و استرهای دارای کم‌تر از ۹ اتم کربن	نامحلول در آب، سدیم‌هیدروکسید رقیق، محلول در سولفوریک‌اسید و فسفریک‌اسید	دمای جوش بیش‌تر از ترکیب‌های S <sub>1</sub> ولی به‌طور معمول کم‌تر از ترکیب‌های N <sub>2</sub> دارند.	با بخار آب تقطیر می‌شوند.	N <sub>1</sub>
الکل‌ها، آلدهیدها، کتون‌ها، و استرهای دارای بیش از ۹ اتم کربن، ترکیب‌های غیر اشباع	نامحلول در آب، سدیم‌هیدروکسید، هیدروکلریک‌اسید، فسفریک‌اسید. ولی در سولفوریک‌اسید محلول است.	ترکیب‌هایی با دمای جوش بالا	به‌طور معمول با بخار آب فرار هستند.	N <sub>2</sub>
هیدروکربن‌های آروماتیک و آلیفاتیک و مشتق هالوژن‌دار آن‌ها	نامحلول در آب، سدیم‌هیدروکسید، هیدروکلریک‌اسید، فسفریک‌اسید و سولفوریک‌اسید.	فرار	فرار با بخار آب	I

جدول ۱۰: دسته‌بندی ترکیب‌های آلی بر حسب حلالیت و فراریت با بخار آب

## ۲۱-۳- جداسازی مخلوط‌های نامحلول در آب؛ محلول در اتر

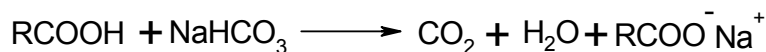
مخلوط داده‌شده (حدود ۳۰-۵۰ گرم) را در صورتی که جامد باشد، ابتدا به صورت پودر درآورید و در یک ارلن یا بشر تمیز بریزید. ۵۰ میلی‌لیتر اتر به آن بفرزاید و خوب تکان دهید. سپس آن را صاف کنید. محلول اتری زیر صافی را به یک قیف جداکننده ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل نمایید. ظرف حاوی مخلوط اولیه را با ۲۵۰ میلی‌لیتر دیگر از اتر شست‌وشو دهید و سپس صاف کنید. محلول زیر صافی را در همان قیف جداکننده بریزید. در صورتی که باقی‌مانده‌ی نامحلول داشته باشد، در همان ظرف اولیه نگاه‌دارید. محلول اتری داخل قیف جداکننده را لایه‌ی اتری شماره‌ی (۱) بنامید. محلول باقی‌مانده‌ی حل‌نشده را نیز با همین شماره مشخص کنید. در صورتی که جسم مجهول شما مایع باشد و در لایه‌ی اتری جسم نامحلول داشته باشد، با استفاده از قیف جداکننده از هم‌دیگر جدا و سپس شماره‌گذاری کنید.

این محلول اتری که به‌طور احتمال شامل ترکیب خنثی، اسید قوی، اسید ضعیف، باز آلی و ترکیب آمفوتر نامحلول در آب، ولی محلول در اتر می‌باشد، سه بار و هر بار با ۳۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک‌اسید ۵ درصد استخراج کنید. مدتی صبر کنید تا دو لایه از هم جدا گردد. سپس لایه‌ی آبی را در ارلن تمیزی بریزید. به لایه‌ی اتری داخل قیف جداکننده ۳۰ میلی‌لیتر دیگر هیدروکلریک‌اسید ۵ درصد اضافه کنید و مانند قبل خوب تکان دهید. سپس بگذارید دو لایه از جدا گردد. لایه‌ی آبی را به لایه‌ی قبلی بیفزایید. برای بار سوم نیز این عمل انجام داده و لایه‌ی زیری را به لایه‌ی آبی قبلی اضافه کنید. محلول اتری داخل قیف جداکننده را شماره‌ی (۲) بنامید. علت این‌که محلول آبی اولیه را شماره‌ی (۲) نامیدید، این است که با شماره‌ی لایه‌ی اتری یکسان نباشد. بر اثر عمل فوق بازهای آلی و ترکیب‌های آمفوتر به صورت نمک در آمده، از لایه‌ی اتری به لایه‌ی آبی منتقل می‌شوند؛ زیرا ترکیب‌های نمکی به دلیل یونی بودن در اتر نامحلول، ولی در آب محلول می‌باشند.



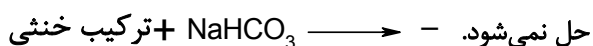


در لایه‌ی اتری به‌طور احتمال اسیدهای قوی، ضعیف و ترکیب‌های خنثی وجود دارد. برای جداکردن آن‌ها از یک‌دیگر محلول اتری داخل قیف جداکننده را سه بار و هر بار با ۳۰ میلی‌لیتر محلول ۵ درصد بی‌کربنات استخراج نمایید (روش کار همانند استخراج با هیدروکلریک‌اسید ۵ درصد است). هر بار لایه‌ی آبی را در ارلن شماره‌ی (۳) وارد کنید. از بین سه نوع ترکیب فوق (ترکیب احتمالی در لایه‌ی اتری) فقط اسید قوی با بی‌کربنات ترکیب شده، به صورت نمک در می‌آید که در لایه‌ی آبی (یعنی محلول آبی شماره‌ی ۳) قرار دارد.

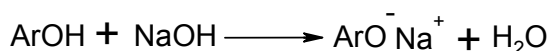


اسید قوی محلول در اتر  
نامحلول در آب

نمک اسید قوی نامحلول در اتر  
محلول در آب



در این حالت محلول اتری داخل قیف جداکننده را محلول اتری شماره‌ی ۳ بنامید. به‌طور احتمال این محلول شامل اسیدهای ضعیف و ترکیب‌های خنثی می‌باشد. برای جداکردن این دو نوع ترکیب از یک‌دیگر، محلول اتری داخل قیف جداکننده را سه بار و هر بار با ۳۰ میلی‌لیتر محلول ۵ درصد سدیم‌هیدروکسید استخراج کنید و لایه‌های زیری را در ارلن شماره‌ی (۴) جمع‌آوری کنید. در این استخراج اسید ضعیف احتمالی موجود در لایه‌ی اتری با سدیم‌هیدروکسید به صورت نمک نامحلول در اتر، ولی محلول در آب درآمده، در ارلن شماره‌ی ۴ جمع‌آوری کنید.



اسید ضعیف محلول در اتر  
و نامحلول در آب

نمک اسید ضعیف محلول در آب  
و نامحلول در اتر

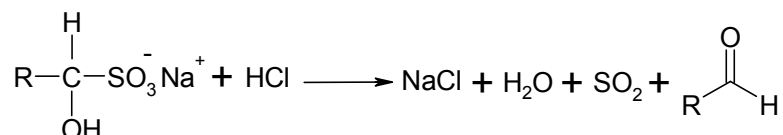


در این حالت لایه‌ی اتری را لایه‌ی اتری شماره‌ی (۴) بنامید که به‌طور احتمال شامل ترکیب‌های خنثی است. لایه‌ی اتری شماره‌ی (۴) را سه بار و هر بار با ۳۰ میلی‌لیتر محلول سدیم‌بی‌سولفیت استخراج نمایید و لایه‌ی زیری را در ارلن شماره‌ی (۵) جمع‌آوری کنید. در اثر این عمل آلدئیدها و کتون‌ها از لایه‌ی اتری به لایه‌ی آبی (۵) منتقل می‌شوند. حال لایه‌ی اتری (۵) داخل قیف جداکننده را سه بار و هر بار با ۳۰ میلی‌لیتر محلول اشباع کلسیم‌کلرید استخراج کنید تا الکل از لایه‌ی اتری به لایه‌ی آبی منتقل گردد. این محلول آبی را شماره‌ی (۶) بنامید که به‌طور احتمال الکل است. لایه‌ی اتری داخل قیف جداکننده را لایه‌ی اتری شماره‌ی (۶) بنامید که شامل ترکیب‌های خنثی غیر از آلدئید، کتون و الکل می‌باشد. محلول اتری شماره‌ی (۶) را در یک ظرف خشک و تمیز بریزید و به آن کمی سدیم‌سولفات بدون آب بیفزایید و خوب تکان دهید. پس از چند دقیقه آن را در ظرف تمیز و خشک دیگری صاف کرده، اتر آن را بر روی حمام بخار زیر هود تبخیر کنید. به‌محض آن‌که جوشش اتر برطرف شد، ظرف را از روی حمام بردارید تا جسم مجهول شما در صورتی که مایع بوده و دمای جوش آن پایین‌تر از آب باشد، خارج نگردد. اگر بعد از بخارشدن اتر، در ته ظرف جسمی مانده باشد (در صورتی که آب نباشد) و در سدیم‌هیدروکسید و هیدروکلریک‌اسید هم حل گردد. ترکیبی خنثی غیر از آلدئید کتون و الکل می‌باشد. همان‌طور که اشاره شد این پاسخ زمانی صحیح است که استخراج‌های قبلی به خوبی صورت گرفته باشد؛ در غیر این صورت اسیدهای قوی و ضعیف به‌طور کامل استخراج نشده، ممکن است در این لایه یافت شوند. شما می‌توانید با استفاده از آزمون‌های حلالیت جسم مانده در محلول‌های بی‌کربنات و سدیم‌هیدروکسید، پی به این امر ببرید و حتی ممکن است باز آلی و آسفوتر هم در صورتی که با هیدروکلریک‌اسید خوب استخراج نشده باشد، در این لایه یافت شود که برای اطمینان آزمون حلالیت جسم مانده از تبخیر اتر به‌وسیله‌ی محلول هیدروکلریک‌اسید ۵ درصد انجام می‌شود. بنابراین کارها را به دقت انجام دهید تا زحمت شما به هدر نرود.

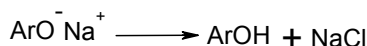
## یادآوری

مخلوط اولیه‌ی شما جامد یا مایع می‌باشد. در صورت مایع‌بودن ممکن است تمام اجزای مخلوط مایع یا محلول جامد در مایع باشد. در صورت جامد‌بودن مخلوط اولیه، دانشجو انتظار دارد که پس از تبخیر اتر، باقی‌مانده‌ی جامد داشته باشد (البته اگر جسم خنثی داشته باشد)؛ ولی گاهی مشاهده می‌گردد جسم مانده از تبخیر اتر، در حالی که هنوز بر روی حمام بخار قرار دارد، به صورت مایع می‌باشد. این امر شاید غیر منتظره به نظر برسد. اینجا است که دانشجو فکر می‌کند باقی‌مانده‌ی آب موجود در اتر به‌وسیله‌ی سدیم‌سولفات بدون آب به‌طور کامل جذب نشده است. برای اطمینان از این موضوع باید آن را از حمام خارج و سرد نمایید. اگر بر اثر سردکردن در زیر شیر آب سرد، جامد شود، معلوم می‌گردد باقی‌مانده ترکیب خنثی است. البته بهتر است آزمون حلالیت در سدیم‌هیدروکسید و هیدروکلریک‌اسید بر روی آن انجام گیرد. اما اگر بر اثر سردکردن جامد نشود و به‌خصوص مس‌سولفات بدون آب را (که سفید رنگ است) به صورت آبی (مس‌سولفات آب‌دار) درآورد، معلوم می‌شود که حدس دانشجو درست بوده، یعنی باقی‌مانده‌ی آب حذف شده و جسم خنثی ندارد.

از لایه‌ی آبی شماره‌ی (۴) که احتمال حضور الکل در آن است به‌وسیله‌ی کلسیم‌کلرید الکل را استخراج نمایید. لایه‌ی آبی شماره‌ی (۵) را که به‌طور احتمال دارای آلدهید و یا کتون است که با بی‌سولفیت ترکیب شده، اسیدی نموده، سپس آلدهید یا کتون آزاد شده را با اتر استخراج کنید. اتر را (پس از خشک‌کردن با سدیم‌سولفات بدون آب و صاف کردن)، تا مرحله‌ی خشک‌کردن تبخیر کنید.

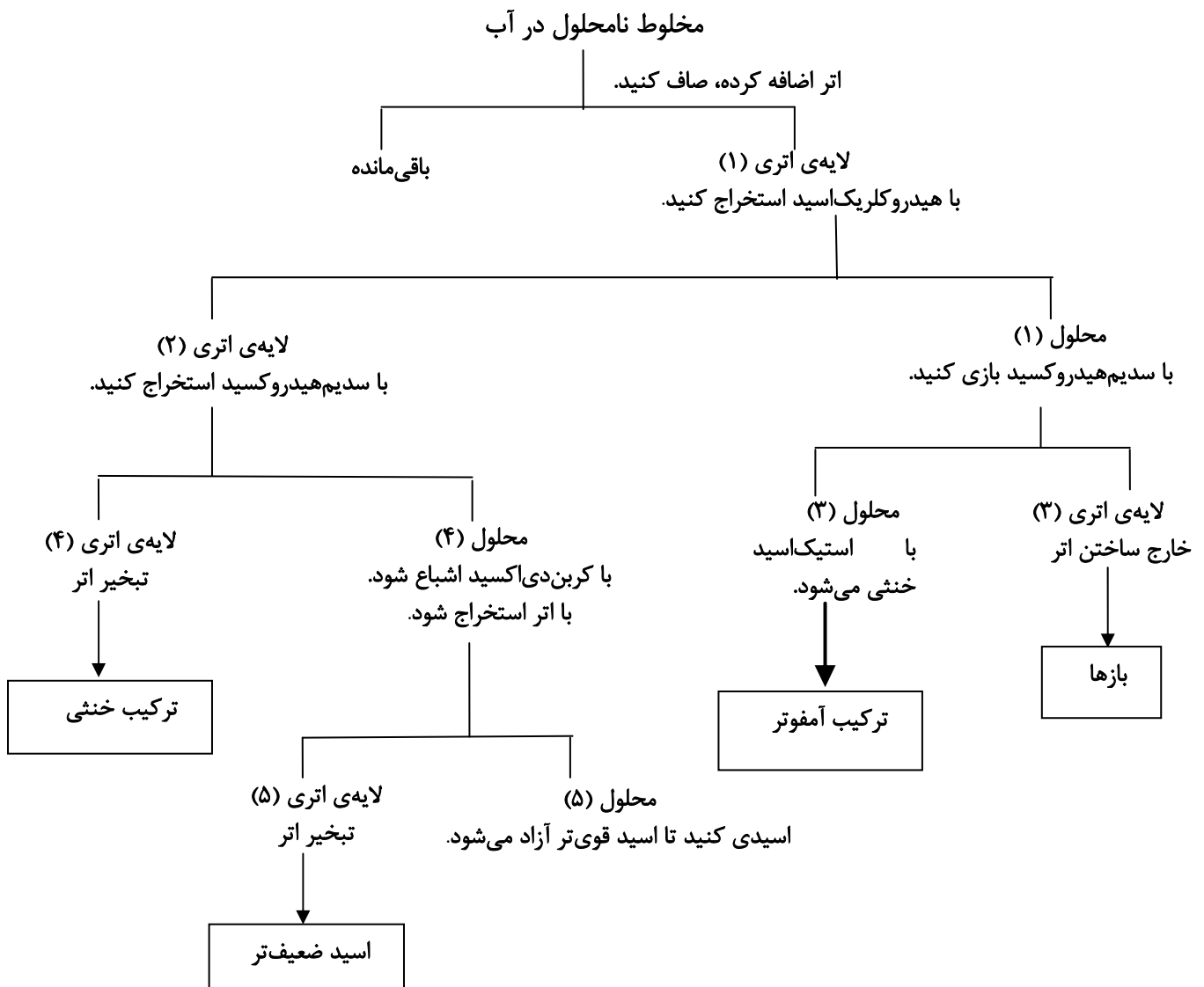


باقی‌مانده آلدهید یا کتون است؛ محلول آبی شماره‌ی (۴) را که ممکن است دارای نمک اسید ضعیف باشد، با هیدروکلریک‌اسید غلیظ اسیدی کنید. در صورت کدرشدن یا تشکیل رسوب، معلوم می‌شود که در مخلوط اولیه‌ی شما اسید ضعیف وجود دارد. آن را سرریز کنید.



نمک اسید ضعیف محلول در آب      اسید ضعیف نامحلول در آب  
و نامحلول در اتر                      و محلول در اتر

محلول آبی شماره‌ی (۲) را که ممکن است دارای نمک باز آلی و نمک ترکیب‌های آمفوتر باشد، به‌وسیله‌ی محلول ۱۰ درصد سدیم‌هیدروکسید قلیایی کنید تا بازها در صورت وجود داشتن آزاد گردند. در این حالت ترکیب‌های آمفوتر باز هم به صورت نمک در می‌آیند؛ زیرا ترکیب‌های آمفوتر هم در محیط اسیدی و هم در محیط قلیایی به صورت نمک در می‌آیند که در اتر نامحلول، ولی در آب محلول هستند (مانند آمینواسیدها). بازهای آلی فقط در محلول اسیدی به صورت نمک در می‌آیند که در اتر نامحلول می‌باشند. آن را سرریز کنید.



## ۴-۲۰- جداسازی مخلوط‌های دوتایی

### ۱- جداسازی بر اساس تشکیل نمک

در مواردی که یکی از مواد موجود در مخلوط خاصیت اسیدی یا بازی داشته باشد، می‌توان آن را به شکل نمک درآورده، از لایه‌ی آلی به لایه‌ی آبی انتقال داد. در مورد مخلوط‌های محلول در آب که به وسیله‌ی فرایند تقطیر با بخار آب از یکدیگر جدا می‌شوند، با افزودن اسید یا باز ترکیب مورد نظر را به صورت نمک در می‌آورند. به علت کم بودن فشار بخار نمک‌ها، با بخار آب تقطیر نشده و از بقیه‌ی مخلوط جدا می‌شوند. برای مخلوط ترکیب‌های نامحلول در آب می‌توان موارد زیر را بررسی کرد:

۱- مخلوط آنیلین و بنزن که هر دو در لایه‌ی آلی قرار دارند؛ با افزایش هیدروکلریک اسید رقیق (طی دو یا سه مرتبه) آنیلین به صورت نمک هیدروکلرید در لایه‌ی آبی رفته و از لایه‌ی آلی جدا می‌شود. در مرحله‌ی بعد با افزایش محلول سدیم هیدروکسید، آنیلین آزاد و از لایه‌ی آبی جدا می‌شود.

۲) جدانمودن مخلوط فنل و بنزن که با اضافه نمودن محلول سدیم هیدروکسید، فنل به صورت نمک سدیم فنات وارد لایه‌ی آبی می‌شود. پس از جدانمودن لایه‌ی آبی، به وسیله‌ی هیدروکلریک اسید از لایه‌ی آبی جدا می‌شود.

۳) جدانمودن مخلوط بنزآلدهید و بنزن که با افزایش محلول اشباع سدیم بی‌سولفیت، آلدهید به صورت بنزآلدهیدی سولفیت وارد لایه‌ی آبی می‌شود. پس از جدانمودن لایه‌ی آبی و افزایش سدیم هیدروکسید، بنزآلدهید آزاد و از لایه‌ی آبی جدا می‌گردد.

۴) جهت جدانمودن اسیدهای قوی از اسیدهای ضعیف می‌توان از محلول سدیم‌بی‌کربنات استفاده کرد. زیرا اسیدهای قوی با سدیم‌بی‌کربنات نمک تولید می‌کنند. ولی اسیدهای ضعیف نمی‌توانند با سدیم‌بی‌کربنات تولید نمک نمایند؛ برای مثال جهت جدانمودن بنزوئیک‌اسید و ارتو- کروزول، به آن محلول سدیم‌بی‌کربنات افزوده و پس از تکان دادن، اسید به صورت سدیم‌بنزوات وارد لایه‌ی آبی می‌شود. می‌توان هر دو را (بنزوئیک‌اسید و ارتو- کروزول) به‌وسیله‌ی سدیم‌هیدروکسید ۵ درصد به نمک آن‌ها تبدیل کرد و سپس با عبور کربن‌دی‌اکسید از محلول، سدیم‌بی‌کربنات ایجاد کرده و اسید ضعیف‌تر از کربونیک‌اسید از محلول خارج شود.

۵) جهت جدانمودن آمین‌های نوع اول از نوع سوم، استیل یا بنزیل‌دار کردن آمین‌های نوع اول مناسب است. سپس آمین نوع دوم را با افزایش هیدروکلریک‌اسید و استخراج نمک حاصل، از محلول آمید جدا می‌کنند. محلول آمید را به‌وسیله‌ی آب کافت به آمین تبدیل می‌کنند. با افزایش محلول سدیم‌هیدروکسید به نمک حاصل از آمین نوع سوم، دوباره آمین نوع سوم آزاد می‌گردد. برای مخلوط ترکیب‌های محلول در آب می‌توان مثال‌های زیر را مورد بررسی قرار داد:

۶) مخلوط استیک‌اسید و سیکلوهگزانون که با افزایش محلول رقیق سدیم‌هیدروکسید، اسید به نمک سدیم‌استات تبدیل می‌شود که با توجه به کم بودن فشار بخار نمک در صورت انجام فرایند تقطیر با بخار آب، فقط سیکلوهگزانون با بخار آب جدا می‌گردد. در مرحله‌ی بعد سیکلوهگزانون به‌وسیله‌ی تقطیر ساده از آب جدا می‌شود. به سدیم‌استات نیز فسفریک‌اسید افزوده می‌شود تا استیک‌اسید آزاد گردد و به‌وسیله‌ی تقطیر ساده، استیک‌اسید از آب جدا می‌شود.

۷) جهت جدانمودن مخلوط دی‌اتیل‌آمین و بوتیل‌الکل، با افزایش فسفریک‌اسید، آمین را به صورت نمک درآورده و به‌وسیله‌ی تقطیر با بخار آب، الکل را جدا می‌کنند. به نمک آمین محلول سدیم‌هیدروکسید افزوده و دی‌اتیل‌آمین آزاد شده را با فرایند تقطیر با بخار آب از محیط عمل خارج و با تقطیر ساده از آب جدا می‌نمایند.

## ۲- به‌وسیله‌ی تقطیر با بخار آب

نظر به این که وجود بیش از یک عامل قطبی در مولکول، ترکیب را غیر فرار می‌نماید، بنابراین به‌وسیله‌ی فرایند تقطیر با بخار آب، می‌توان ترکیب‌هایی با یک عامل قطبی را از ترکیب‌هایی که دارای دو یا چند عامل قطبی می‌باشند، جدا نمود. برای مثال اگر بخواهید مخلوط‌های استیک‌اسید و اگزالیک‌اسید، اتیل‌الکل و اتیلن‌گلیکول، بنزوئیک‌اسید و فتالیک‌اسید را توسط تقطیر با بخار آب جدا نمایید، در هر مخلوط ترکیب اولی با بخار آب تقطیر و ترکیب دومی با بخار آب تقطیر نشده و در محلول باقی می‌ماند. البته برخی از ترکیب‌های چندعاملی به علت وضعیت خاصی که دارند با بخار آب تقطیر می‌شوند. علت آن عدم قطبیت مولکول است که این خاصیت مربوط به ساختار مولکولی و داشتن شکل حلقوی به علت ایجاد پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی می‌باشد. هم‌چنین ایزومرهای ۲،۴،۶- دی‌استیل‌رزوسینول که اولی در ۹۱ درجه‌ی سانتی‌گراد ذوب و با بخار آب تقطیر می‌گردد و دومی در ۱۸۲ درجه‌ی سانتی‌گراد ذوب و با بخار آب تقطیر نمی‌شود.

جهت جدانمودن هیدروکربن‌های خطی از حلقوی با سولفوریک‌اسید دودکننده، به این صورت که هیدروکربن‌های خطی ترکیب نشده، در صورتی که هیدروکربن‌های حلقوی ترکیب و قسمت حلقوی سولفونیک‌اسید خیلی قطبی تبدیل و در آب حل می‌شود. سپس سولفونیک‌اسید حاصل با بخار آب بسیار گرم به ماده‌ی اولیه تبدیل می‌شود.

## ۲۰-۵- روش کار جداسازی مخلوط‌های دوتایی

### ۱- جداسازی یک باز از یک ترکیب خنثی

برای مثال مخلوطی از دو جامد پارا - تولوئیدین ( $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ ) و بنزانیلید ( $\text{PhCONHPh}$ ): ۵ گرم از مخلوط را در حداقل کلروفرم یا حلال مناسب دیگر حل کنید. این محلول را به قیف جداکننده منتقل نمایید و به آن ۵۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکلریک‌اسید دو مولار اضافه کنید و به‌شدت تکان دهید. سپس لایه‌ی آبی را از لایه‌ی آلی جدا کنید. لایه‌ی کلروفرمی را به قیف برگردانید و دوباره با ۵۰ میلی‌لیتر دیگر از محلول اسید استخراج کنید. دو لایه‌ی آلی را از هم جدا کرده و دو جزء آبی را با هم ترکیب کنید. حال جزء خنثی در محلول کلروفرمی و ترکیب بازی به شکل نمک هیدروکلرید در لایه‌ی آبی است. به منظور جداسازی جزء خنثی، محلول کلروفرمی را بر روی منیزیم‌سولفات بدون

آب به مدت ده دقیقه خشک و حلال را تبخیر کنید. باقی‌مانده را خشک کرده و دمای ذوب و پیام فروسرخ (طیف IR) آن را ثبت کرده، با طیف مخلوط مقایسه کنید. ماده را تا رسیدن به دمای ذوب ثابت متبلور ساخته، پس از آن با این ماده به عنوان یک ترکیب جدید مجهول رفتار کنید.

برای جداسازی جزء بازی، محلول اسیدی را به دقت بازی کنید. به منظور به حداقل رسانیدن حجم محلول آبی از محلول سدیم‌هیدروکسید ۵ مولار استفاده کنید. محلول قلیایی را دو بار و هر بار با ۵۰ میلی‌لیتر کلروفرم استخراج نمایید. لایه‌های کلروفرمی را جمع کرده و بر روی منیزیم‌سولفات بدون آب به مدت ۱۰ دقیقه خشک کنید. کلروفرم را به وسیله‌ی تقطیر جدا کنید. دمای ذوب و پیام فروسرخ باقی‌مانده را ثبت نمایید. این پیام را با پیام مخلوط مقایسه کنید. تا رسیدن به دمای ذوب ثابت، آن را متبلور نمایید و سپس این ماده را به عنوان مجهول جدید مورد شناسایی قرار دهید. این امکان وجود دارد که مخلوط جامد را به‌طور مستقیم در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکلریک‌اسید وارد نمایید که در نتیجه‌ی آن، جزء خنثی را می‌توان صاف کرد و سپس جزء بازی می‌تواند از محلول اسید، به روشی که در بالا آمده است، جدا شود.

## ۲- جداسازی یک اسید از یک ترکیب خنثی

برای مثال مخلوطی از دو ترکیب جامد بنزوئیک‌اسید و بنزوفنون یا دی‌فنیل‌کتون: ۵ گرم از مخلوط را در حداقل کلروفرم حل کنید. محلول را به یک قیف جداکننده منتقل نمایید. این محلول را دوبار با ۵۰ میلی‌لیتر سدیم‌هیدروکسید ۱۲ مولار استخراج کنید. لایه‌ی زیری (که دارای ماده‌ی خنثی است) را جدا و دو قسمت آبی را با هم جمع کنید. برای جداسازی جزء اسیدی محلول قلیایی را به دقت با سولفوریک‌اسید سه مولار اسیدی و در مخلوط یخ و نمک سرد کنید. جزء اسیدی با شکلی مناسب برای صاف کردن بلور می‌شود؛ در غیر این صورت مخلوط آبی را با کلروفرم (دو بار و هر بار ۵۰ میلی‌لیتر) استخراج کنید. مجموع لایه‌های کلروفرمی را بر روی منیزیم‌سولفات به مدت ده دقیقه خشک و حلال را تقطیر کنید. جامد را با دستیابی به دمای ذوب ثابت، متبلور و همانند یک ترکیب مجهول عمل کنید.

## تغییرات ممکن

اگر شناخته شده باشد که جزء اسیدی، کربوکسیلیک‌اسید است، آن را می‌توان با محلول سدیم‌کربنات استخراج کرد. در هنگام اسیدی کردن دقت کافی نمایید؛ زیرا مقادیر زیادی کربن‌دی‌اکسید همراه با کف زیاد آزاد می‌شود. حل کردن جزء اسیدی به‌طور مستقیم از مخلوط اولیه میسر است و به حل کردن در کلروفرم نیازی نیست. اما همواره جداسازی تمیزتری با کمک کلروفرم صورت می‌گیرد.

## ۳- جداکردن یک فنل از یک کربوکسیلیک‌اسید

برای مثال مخلوطی از دو ترکیب جامد فنل و بنزوئیک‌اسید: همان طور که بیان شد فنل با محلول آبی رقیق سدیم‌هیدروکسید واکنش می‌دهد (بنابراین در آن حل می‌شود)، اما با محلول رقیق آبی سدیم‌بی‌کربنات واکنش نمی‌دهد. در حالی که کربوکسیلیک‌اسیدها با هر دو واکنش می‌دهند. این کار با نیتروفنل‌های اسیدی‌تر به خوبی نتیجه‌بخش نیست. ۵ گرم از مخلوط را در حداقل سدیم‌هیدروکسید (۲ میلی‌لیتر) حل کنید. سپس مخلوط را در یخ سرد نمایید. پس از آن گاز کربن‌دی‌اکسید را به داخل آن وارد سازید (یا کربن‌دی‌اکسید جامد اضافه کنید) تا زمانی که از آن اشباع گردد. ممکن است صاف کردن فنل آزاد که به صورت جامد ظاهر می‌شود، مسیر باشد. اما به‌طور عمومی‌تر باید توسط کلروفرم (دو بار و هر بار ۵۰ میلی‌لیتر) استخراج شود. لایه‌ی آبی دارای نمک سدیم‌کربوکسیلیک‌اسید است. برای جداسازی فنل مجموع بخش‌های کلروفرمی را بر روی منیزیم‌سولفات و به مدت ۱۰ دقیقه خشک و حلال را با تقطیر بخار کنید. باقی‌مانده را به عنوان یک ترکیب مجهول جدید در نظر بگیرید. برای جداسازی کربوکسیلیک‌اسیدها، همانند آنچه که در قسمت (۲) آمده است، اقدام کنید.

## تغییرات ممکن

این جداسازی می‌تواند به صورت معکوس با استخراج مخلوط اولیه توسط محلول آبی سدیم‌بی‌کربنات نیز انجام شود. اما اغلب فنل‌ها به‌طور محسوس در محیط آبی محلول می‌باشند. افزایش کلروفورم در این مرحله برای جداسازی مؤثر فنل ضروری است.

## ۴- جداسازی یک ترکیب خنثی از یک ترکیب قطبی

برای مثال، مخلوطی از دو جامد گلوکز ( $C_6H_{12}O_6$ ) و بنزانیلید ( $PhCONHPh$ ): نکته‌ی کلی که این جداسازی بر آن استوار شده، این است که ترکیب‌های قطبی در حلال‌های قطبی و برعکس ترکیب‌های غیر قطبی در حلال‌های غیر قطبی محلول می‌باشند. به‌ندرت ممکن است تا اجزای یک مخلوط به‌قدر کافی در قطبیت متفاوت باشند تا اجازه‌ی یک جداسازی خوب توسط حلال میسر گردد. در مورد گلوکز و بنزانیلید قضیه این‌طور می‌باشد؛ زیرا گلوکز به مقدار زیاد در آب حل می‌شود و بنزانیلید در واقع در آب نامحلول است. ۵ گرم از مخلوط را در ۲۰ میلی‌لیتر آب پراکنده ساخته و تا هنگامی که جزء محلول به‌طور کامل در آب حل شود، هم بزنید. جزء نامحلول در آب را صاف کنید و آن را متبلور سازید. بازپس‌گیری جزء محلول در آب شامل مونوساکاریدها و دی‌ساکاریدها از محلول (مگر با استفاده از تبخیرکننده‌ی (روتاری) چرخان خیلی مشکل است.

## تغییرات ممکن

این جداسازی به‌طور معکوس با استخراج جزء غیرقطبی (مثل هگزان، دی‌اتیل‌اتر، بنزن، کلروفورم و ...) نیز می‌تواند انجام گیرد. در روش جایگزینی هر دو حلال را (برای مثال ۵۰ میلی‌لیتر از آب و کلروفورم) قیف جداکننده بریزید و مخلوط را به آن بیفزایید. هم‌زدن و جداکردن لایه‌ها را به شیوه‌ی معمول انجام دهید و اجزای را آن‌طور که در بالا طرح شده، جدا کنید.

## ۲۰-۶- روش کار جداسازی مخلوط‌های سه تایی و چهارتایی

در صورتی که مخلوطی بیش از دو ترکیب داشته باشد، از مجموع روش‌های ذکرشده می‌توان جهت جداکردن آن‌ها استفاده نمود. مخلوط‌ها از نظر حلالیت در آب به دو دسته تقسیم می‌شوند که در مورد هر دسته توضیح‌های مختصری داده خواهد شد. مخلوط‌های محلول در آب را به‌وسیله‌ی عمل تقطیر با بخار آب و مخلوط‌های غیر محلول در آب را به‌وسیله‌ی فرایند استخراج از یک‌دیگر جدا می‌نمایند.

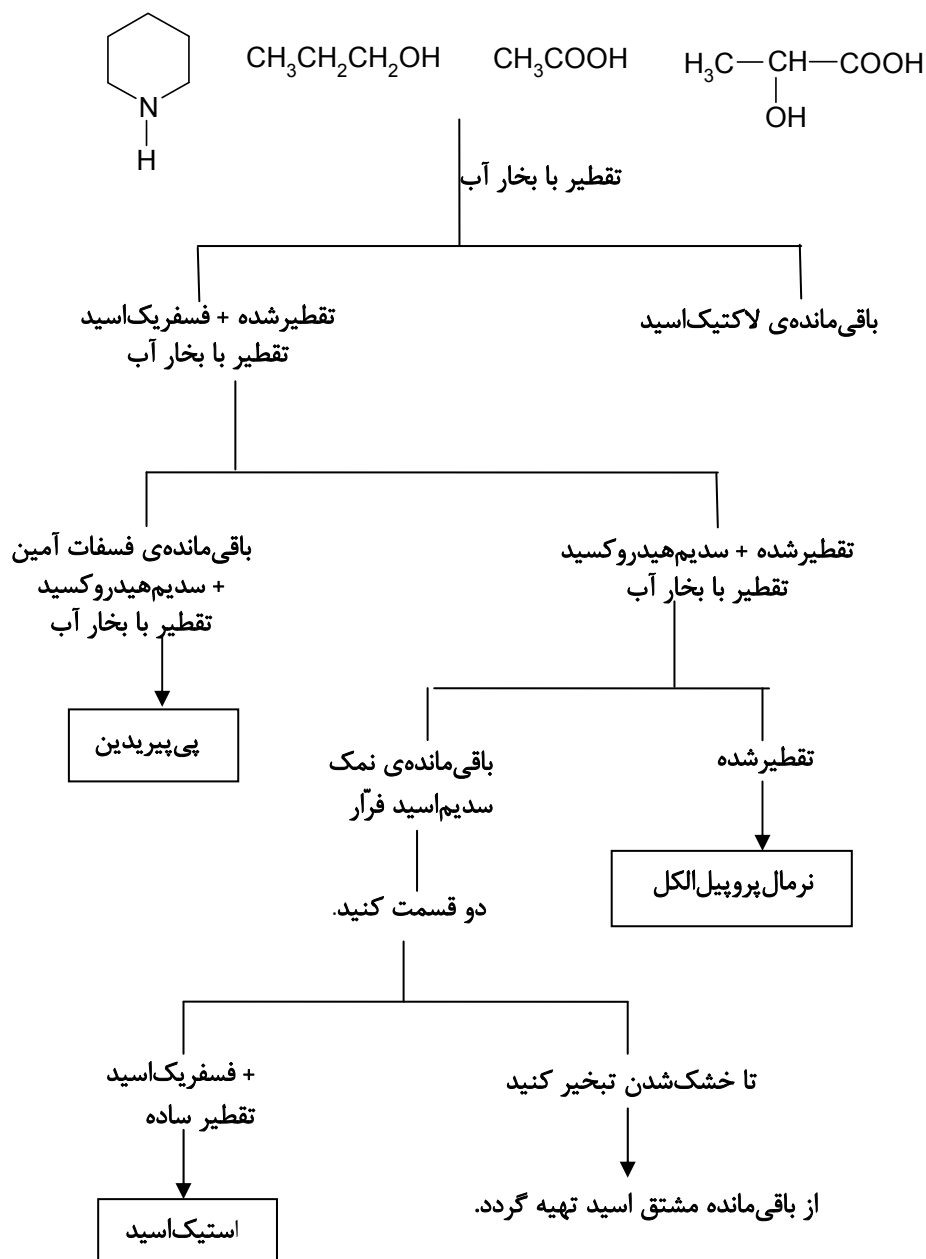
## ۱- جداسازی مخلوط ترکیب‌های محلول در آب

در استفاده از این روش، مخلوط باید به دقت انتخاب شود. هم‌چنین در افزایش محلول‌های اسیدی و قلیایی به مخلوط، باید دقت کرد که اجزای تشکیل‌دهنده‌ی مخلوط هنگام تقطیر با بخار آب با یک‌دیگر ترکیب نشده و یا با اسید و قلیای موجود در محیط، واکنش ندهند. برای مثال مخلوط لاکتیک‌اسید، استیک‌اسید، پی‌پیریدین و نرمال‌پروپیل‌الکل را در نظر بگیرید که تمام اجزای این مخلوط در آب حل می‌شوند. ۵۰ میلی‌لیتر از مخلوط را در بالن تقطیر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته، سپس دستگاه تقطیر را سوار نموده، لوله‌ی مخزن تولید بخار را پس از تولید بخار به داخل محلول قرار داده و حرارت منبع تولید بخار را طوری تنظیم نمایید که در هر ثانیه یک قطره تقطیر شود. فرایند تقطیر را تا زمانی ادامه دهید که دوسوم حجم مایع اولیه تقطیر شود. در ضمن در اواخر عمل تقطیر pH محلولی را که در حال تقطیر شدن است از نظر اسیدی و بازی کنترل نمایید تا مطمئن شوید که مواد یک‌عاملی فرار به‌طور کامل تقطیر شده است.

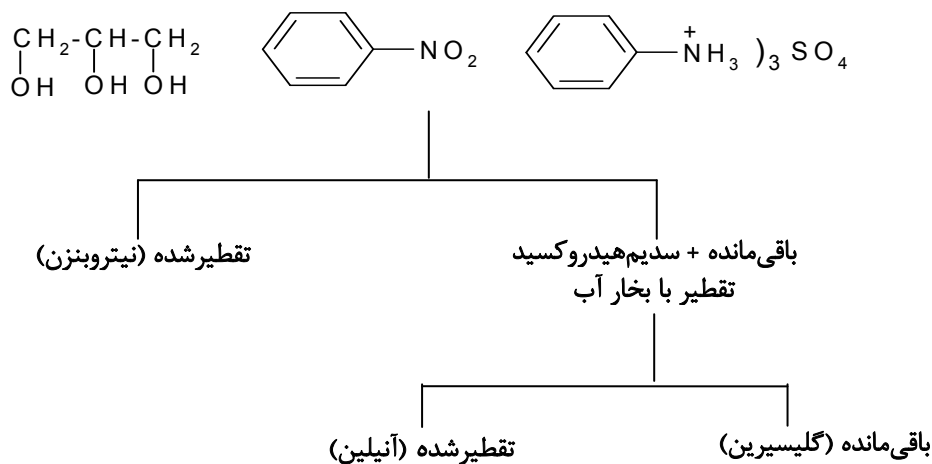
فرایند تقطیر را خاتمه دهید. در داخل بالن تقطیر ترکیب چندعاملی کم‌فرار باقی مانده (لاکتیک اسید) و بقیه‌ی اجزای محلول در ظرف گیرنده می‌باشد. البته هم باقی‌مانده و هم تقطیرشده همراه مقادیری آب می‌باشد. محلول تقطیرشده را به‌وسیله‌ی فسفریک‌اسید، اسیدی کنید. آمین موجود در مخلوط (پی‌پیریدین) به صورت نمک فسفات آمین درمی‌آید.

دوباره فرایند تقطیر با بخار آب را انجام دهید تا دو جزء فرآر دیگر تقطیر شود. نمک آمین به علت داشتن فشار بخار ناچیز تقطیر نمی‌شود. فرایند تقطیر را تا زمانی ادامه دهید که دوسوم حجم مایع اولیه تقطیر شود. دومرتبه محتویات بالن تقطیر را در ظرف دیگری بریزید و نام ترکیب مورد نظر را روی آن بنویسید و تقطیرشده‌ی قبلی را در بالن تقطیر ریخته، با سدیم‌هیدروکسید قلیایی کنید تا استیک‌اسید به نمک استات تبدیل شود. دوباره فرایند تقطیر را انجام دهید و تا زمانی ادامه دهید که دوسوم حجم مایع اولیه تقطیر شود. پس از پایان فرایند باقی‌مانده، نمک سدیم اسید فرآر و تقطیرشده، نرمال‌پروپیل‌الکل و یا ترکیب‌های مشابه فرآر دیگر مانند آلدهیدها و کتون‌ها می‌باشد. ترکیب باقی‌مانده و تقطیرشده همراه مقادیری آب می‌باشد. توضیح این‌که اگر حجم محتوی بالن تقطیر در هر مرحله از ۲۵۰ تا ۳۰۰ متجاوز گردد، به‌جای عمل تقطیر با مخزن بخار آب، می‌توان از آب داخل بالن تقطیر استفاده نمود. در این حال چهار جزء مخلوط از یک‌دیگر جدا شده، ولی هر یک را با روش‌های زیر باید خالص نمود:

آب همراه لاکتیک‌اسید (باقی‌مانده‌ی اولیه) را، به‌وسیله‌ی تقطیر ساده تا ۹۵ درجه‌ی سانتی‌گراد جدا و جسم را خالص نمایید. اگر هم نمک یک ترکیب باشد، اسید معدنی به بالن بیفزایید. اسید آلی یا آمین به صورت رسوب یا لایه‌ی روغنی جدا می‌گردد. نمک آمین موجود را به‌وسیله‌ی سدیم‌هیدروکسید قلیایی نموده، سپس با تقطیر ساده آمین را جدا نمایید (لایه‌ای که رنگ کاغذ pH را آبی می‌کند). نمک اسید را به‌وسیله‌ی فسفریک‌اسید، اسیدی نموده و با فرایند تقطیر ساده، اسید را جدا نمایید (لایه‌ای که رنگ کاغذ pH را قرمز می‌کند). می‌توان نمک اسید را دو قسمت کرده، قسمت اول را به روش فوق و قسمت دوم را تا خشک‌شدن تبخیر کنید و از آن، جهت تهیه‌ی مشتق اسید استفاده نمایید. نرمال‌پروپیل‌الکل را نیز با اشباع‌نمودن محلول آن به‌وسیله‌ی پتاسیم‌کربنات از حالت محلول خارج می‌گردد. در مورد برخی ترکیب‌های مشابه نیز می‌توان به‌وسیله‌ی فرایند تقطیر ساده، آب را از ترکیب فرآر مورد نظر جدا نمود.



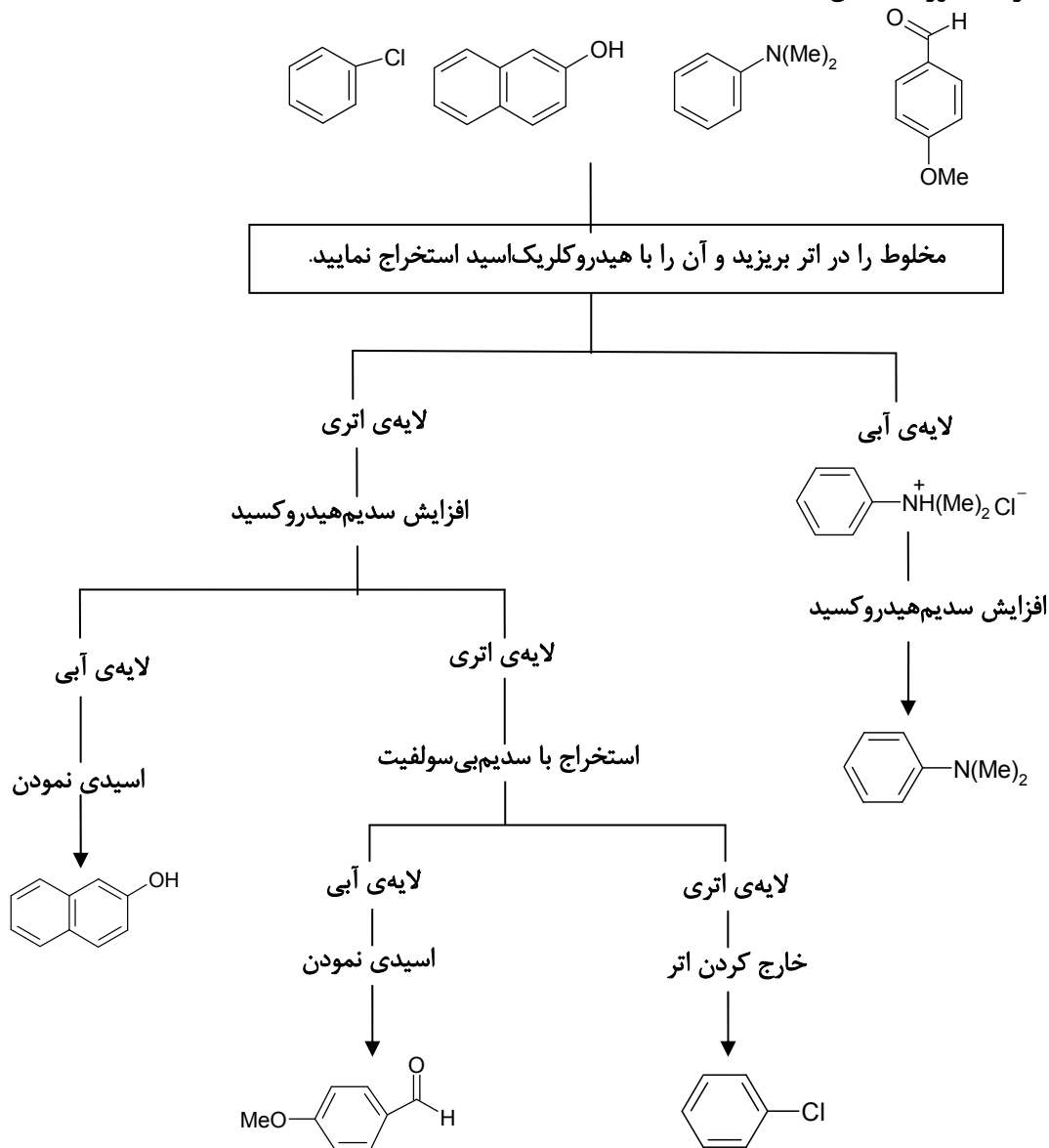
مثال دیگر از جداسازی مخلوط سه تایی به وسیله‌ی تقطیر با بخار آب:





## ۲- جداسازی مخلوط ترکیب‌های نامحلول در آب

برای مثال مخلوط کلروبنزن، دی‌متیل‌آنیلین، بتا- نفتول و آنیزآلدهید را در نظر بگیرید که تمام اجزای آن در آب غیر محلول می‌باشد. ۲۵ تا ۵۰ میلی‌لیتر از مخلوط را با ۷۵ میلی‌لیتر اتر مخلوط نموده، سپس هر نوع ترکیب باقی‌مانده را با کاغذ صافی جدا و با ۱۰ میلی‌لیتر اتر شسته و محلول حاصل از شست‌وشو را به قسمت اتری بیفزایید. در سه مرحله و هر بار ۳۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک‌اسید ۵ درصد، به محلول اتری اضافه کنید و در قیف جداکننده بریزید. پس از تکان دادن محتویات قیف، اجازه دهید لایه‌ها از هم جدا شوند. لایه‌ی آبی را که دارای نمک آمین می‌باشد، جدا کنید. با افزایش سدیم‌هیدروکسید، آمین آزاد می‌شود. در مرحله‌ی بعد با اضافه کردن سدیم‌هیدروکسید ۵ درصد، اسید ضعیف موجود در لایه‌ی اتری به نمک تبدیل شده، وارد لایه‌ی آبی شده و از مخلوط جدا می‌شود. با اسیدی نمودن با هیدروکلریک‌اسید ۵ درصد، دوباره اسید آزاد شده و توسط اتر استخراج می‌شود. اکنون لایه‌ی اتری باقی‌مانده در داخل قیف جداکننده را برای جدا نمودن آلدهید یا کتون، سه مرتبه توسط ۵۰ میلی‌لیتر سدیم‌بی‌سولفیت اشباع استخراج کنید. سپس لایه‌ی آبی را که دارای نمک بی‌سولفیت آلدهید و یا کتون است، توسط اسید یا باز، کتون یا آلدهید را آزاد نمایید. لایه‌ی اتری باقی‌مانده که دارای ترکیب خنثی (کلروبنزن) می‌باشد، به وسیله‌ی حمام ۴۵ درجه‌ی سانتی‌گراد اتر آن را تبخیر و ترکیب را به صورت خالص جدا نمایید.



۲۰-۷- پرسش‌های مربوط به جداسازی مخلوط‌ها

۱- چگونه می‌توان مخلوط‌های زیر را از یک‌دیگر جدا کرد؟

الف)  $C_6H_6$  و  $PhCHO$

ب)  $CH_3-C_6H_5-NH_2$  و  $C_6H_5-CO-NH-C_6H_5$

ج) استیک‌اسید و سیکلوهگزانون

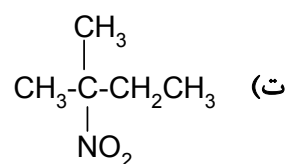
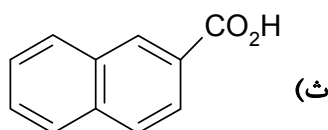
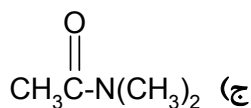
د)  $NaCl$  و  $PhCO_2Na$

۲- مخلوط زیر را از یک‌دیگر جدا کنید:

پ)  $CH_3(CH_2)_4NH_2$

ب)  $(CH_3CH_2CH_2CH_2)NH$

الف)  $(CH_3CH_2CH_2)_3N$



۳- مخلوط‌های زیر را بار روش معقول و کاربردی جداسازی نمایید:

الف)  $EtNH_2$

ب)  $Ph-NO_2$

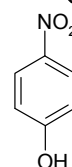
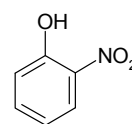
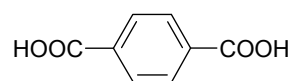
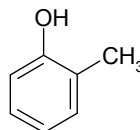
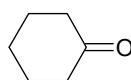
ج)  $Ph-NH_2$

د)  $CH_3CH=CHCOOH$

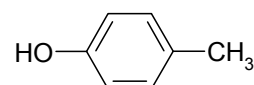
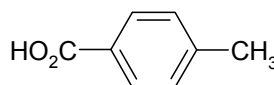
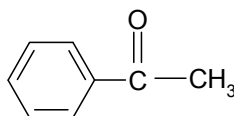
ه)  $CH_3CH_2OH$

و)  $CH_2OH-CH_2OH$

ز)

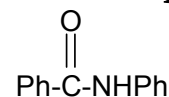


ه)



ط)

ث)  $C_6H_{12}O_6$



**Acids, Carboxylic (Liquids)**

Name of Acid	B.P.	Derivatives			
		Anilide	<i>p</i> -Toluide	<i>p</i> -Nitrobenzyl Ester	<i>p</i> -Bromophenacyl Ester
Thioacetic.....	93°	76°	130°		
Formic.....	101	47	53	31°	135°
Acetic.....	118	114	147	78	85
Acrylic.....	140	104	141		
Propionic.....	140	103	124	31	63
Propiolic.....	144d.				
Isobutyric.....	155	105	104		77
Methacrylic.....	163	87			
<i>n</i> -Butyric.....	163	95	72	35	63
Pivalic.....	164	129	120		76
Pyruvic.....	165d.	104	109		
Crotonic ( <i>cis</i> ).....	165d.	102	132		82
3-Butenoic acid.....	169	58			
Ethylmethylacetic.....	176	110	93		55
Isovaleric.....	176	109	109		68
Chloroacetic.....	185	134	120		105
$\alpha$ -Chloropropionic.....	186	92	124		
<i>n</i> -Valeric.....	186	63	70		75
2,2-Dimethylbutanoic.....	187	92	83		
Dichloroacetic.....	189	118	153		99
Diethylacetic.....	193	124	116	66	
Isocaproic.....	195	111	63		79
<i>dl</i> -2-Methylpentanoic.....	196	95	81		
3-Methylpentanoic.....	197	87	75		
Tiglic.....	198	77	76	64	68
$\alpha$ -Bromoisobutyric.....	200				
Methoxyacetic.....	203	58			
<i>n</i> -Caproic.....	205	95	75		72
$\alpha$ -Bromopropionic.....	205	99	125		
Ethoxyacetic.....	206		32		105
Bromoacetic.....	208	131	91	88	
2-Ethylpentanoic.....	209	94	129		
2-Methylhexanoic.....	210	98	85		
$\alpha$ -Bromo- <i>n</i> -butyric.....	217d.	98	92	49	
4-Methylhexanoic.....	218	77			
Heptanoic acid.....	224	71	80		72
$\alpha$ -Ethyl- <i>n</i> -caproic.....	224				
$\alpha$ -Bromoisovaleric.....	230				
Hexahydrobenzoic.....	232	142			
Dibromoacetic.....	234				
<i>n</i> -Caprylic.....	236	57	70		67
$\alpha$ -Bromo- <i>n</i> -caproic.....	240				
Levulinic.....	250d.	102	109	61	84
Pelargonic.....	253	57	84		68
$\alpha$ -Phenylpropionic.....	265				
Capric.....	270	62	78		67
Undecanoic.....	275d.	71	80		68
$\beta$ -Phenylpropionic.....	280	92		36	
Undecylenic.....	295				

## Acids, Carboxylic (Solids)

Name of Acid	M.P.	Derivatives			
		Anilide	Amide	<i>p</i> -Nitro-benzyl Ester	<i>p</i> -Bromo-phenacyl Ester
Oleic.....	16°	41°	76°		40°
Methacrylic.....	16	87	106		
<i>d</i> -Lactic.....	18	59	74		112
$\beta$ -Bromoisobutyric.....	22				
Thiobenzoic.....	24				
$\alpha$ -Bromopropionic.....	24	99	123		
Undecylenic.....	24		85		
Undecanoic.....	29	71	103		68
Hexahydrobenzoic.....	30	142	186		
Capric.....	30	62	108		67
Fluoroacetic.....	32		108		
Levulinic.....	33	102	108	61°	84
Pivalic.....	35	129	154		76
$\alpha$ -Methylhydrocinnamic.....	37		109		
2-Phenylbutyric.....	42		86		
$\beta$ -Chloropropionic.....	42		101		
Lauric.....	43	76	98		76
Tridecanoic.....	44	80	100		75
$\alpha$ -Bromoisovaleric.....	44		133		
Angelic.....	46	126	128		
Dibromoacetic.....	48		156		
$\beta$ -Phenylpropionic (Hydrocinnamic).....	48	92	82	36	104
$\alpha$ -Bromoisobutyric.....	49		148		
Bromoacetic.....	50	131	91	88	
Elaidic.....	51		93		65
$\gamma$ -Phenylbutyric.....	52		84		
Myristic.....	54	84	102		81
Trichloroacetic.....	57	94	141	80	
Margaric.....	60		106	49	83
$\beta$ -Bromopropionic.....	62				
Palmitic.....	62	90	106	42	86
Chloroacetic.....	63	134	120		105
Tiglic.....	64	77	76	64	68
$\alpha,\beta$ -Dibromopropionic.....	64		130		
Cyanoacetic.....	66	198	123		
Chaulmoogric.....	68	89	106		
Stearic.....	69	93	108		90
Crotonic ( <i>trans</i> ).....	72	118	160	67	96
Phenylacetic.....	76	117	154	65	89
Glycolic.....	79	96	120	107	142
$\alpha$ -Hydroxyisobutyric.....	79	136	98	80	
$\beta$ -Iodopropionic.....	82		101		
Iodoacetic.....	84	143	95		
$\alpha$ Benzoylbutyric.....	87		149		
Dibenzylacetic.....	89	155	128		
<i>o</i> -Benzoylbenzoic.....	90	195	165	100	
Citraconic.....	91	175	187d.	71	
Phenoxyacetic.....	96	99	101		148
Phthalaldehydic.....	97				
Glutaric.....	97	224	174	69	137
Homoveratric (anhydrous).....	99		147		

**Acids, Carboxylic (Solids)—Continued**

Name of Acid	M.P.	Derivatives			
		Anilide	Amide	<i>p</i> -Nitrobenzyl Ester	<i>p</i> -Bromophenacyl Ester
<i>meso</i> -Tartaric.....	140°		190°		
Suberic.....	140	187°	216	85°	144°
Furylacrylic.....	141		168		
<i>o</i> -Nitrophenylacetic.....	141		161		
$\beta$ -Naphthylacetic.....	142		200		
3-Nitrosalicylic.....	144		145		
Diphenylacetic.....	145	180	167		
<i>o</i> -Nitrobenzoic.....	146	155	174	112	107
Phthalonic (anhydrous).....	146	{ 176 (mono) 208 (di) }	{ $\alpha$ -179 $\beta$ -155 }		
<i>o</i> -( <i>p</i> -Tolyl)benzoic.....	146		176		
<i>p</i> -Hydroxyphenylacetic.....	148		167		
<i>o</i> -Bromobenzoic.....	150	141	155	110	
Benzilic.....	150	175	154	99	152
Adipic.....	152	235	220	106	154
<i>p</i> -Nitrophenylacetic.....	152		198		207
2,5-Dichlorobenzoic.....	153		155		
Citric.....	153		210d.	102	148
<i>m</i> -Bromobenzoic.....	155	146	155	105	
2,4,6-Trimethylbenzoic.....	155		188		
Salicylic.....	157	134	139	96	140
<i>m</i> -Chlorobenzoic.....	158	122	134	107	116
2,4-Dichlorobenzoic.....	160				
<i>o</i> -Iodobenzoic.....	162	142	184	111	110
$\alpha$ -Naphthoic.....	162	161	205		135
Thiosalicylic.....	163				
2,3-Dichlorobenzoic.....	164				
3,4-Dimethylbenzoic.....	164		130		
4-Nitrophthalic.....	165	192	200d.		
Itaconic.....	165d.	190	192 (di)	91	117
Mesitylenic.....	166		133		
Tricarballic.....	166	252	207d.		138
<i>dl</i> -Dibromosuccinic.....	167				
<i>dl</i> -Phenylsuccinic.....	167	222 (di)	211 (di)		
<i>d</i> - or <i>l</i> -Tartaric.....	169	180	195	163	216
3,5-Dinitrosalicylic.....	173	181	197		
<i>p</i> -Toluic.....	177	140	158	104	153
2,4-Cresotic.....	178				162
Acetylenedicarboxylic.....	179		294d.		
Veratric (anhydrous).....	181	166	164		
<i>p</i> -Fluorobenzoic.....	182		154		
4-Chloro-3-nitrobenzoic.....	182	131	156		
2,4-Dinitrobenzoic.....	183		203	142	158
Anisic.....	184	168	162	132	152
$\beta$ -Naphthoic.....	185	173	195		
Acetylanthranilic.....	185	167	171		
<i>d</i> -Camphoric.....	187	203	192	66	
Hippuric.....	187	208	183	136	151
<i>m</i> -Iodobenzoic.....	187		186	121	128
Succinic.....	188	226	242	88	211
3-Nitroanisic.....	190	163			

## Acids, Carboxylic (Solids)—Continued

Name of Acid	M.P.	Derivatives			
		Anilide	Amide	<i>p</i> -Nitrobenzyl Ester	<i>p</i> -Bromophenacyl Ester
<i>l</i> -Malic.....	100°	197°	{ 102° (mono) 156 (di) }	124°	179°
Citric (hydrated).....	100	199	210	102	148
<i>o</i> -Methoxybenzoic.....	100	131	128	.....	113
Oxalic (hydrated).....	101	257	419d.	204	242d.
<i>o</i> -Toluic.....	102	125	142	91	57
Pimelic.....	105	155	.....	.....	137
Azelaic.....	106	185	175	44	131
<i>m</i> -Toluic.....	110	125	97	86	108
Ethylmalonic.....	111	150	214	75	.....
Methylsuccinic.....	115	200	{ 165 (mono) 225 (di) }	.....	.....
<i>β</i> -Benzoylpropionic.....	116	150	125	.....	.....
<i>p</i> -Isopropylbenzoic.....	116	.....	133	.....	.....
<i>dl</i> -Tropic.....	117	.....	169	.....	.....
Benzylmalonic.....	117d.	217	225	119	.....
<i>dl</i> -Mandelic.....	118	151	133	124	.....
<i>m</i> -Nitrophenylacetic.....	120	.....	110	.....	.....
Benzoic.....	121	160	128	89	119
Trichlorolactic.....	124	164	145	.....	.....
Aconitic.....	125	{ 170d. (mono) 200d. (di) }	.....	.....	.....
Diethylmalonic.....	125	.....	224 (di)	91 (di)	.....
3-Nitrosalicylic (hydrated).....	125	.....	145	.....	.....
<i>o</i> -Benzoylbenzoic.....	126	195	165	100	.....
<i>γ</i> -Benzoylbutyric.....	127	.....	.....	.....	.....
2,4-Dimethylbenzoic.....	127	.....	179	.....	.....
Maleic.....	130	187	153	89	168
<i>o</i> -( <i>p</i> -Toluy)-benzoic.....	130	.....	.....	.....	.....
<i>dl</i> -Malic.....	131	.....	163 (di)	.....	.....
2,5-Dimethylbenzoic.....	132	.....	186	.....	.....
Furoic (Pyromucic).....	133	123	141	133	138
Sebacic.....	133	198	210	72	147
<i>d</i> - or <i>l</i> -Mandelic.....	133	.....	122	.....	.....
Cinnamic.....	133	153	147	116	145
<i>α</i> -Naphthylacetic.....	133	155	181	.....	.....
Malonic.....	133d.	224	170	85	.....
Acetonedicarboxylic.....	135d.	135	.....	.....	.....
Acetylsalicylic.....	135	136	138	90	.....
Methylmalonic.....	135d.	182	217	75	.....
Phenylpropionic.....	136	125	102	83	.....
Glutaconic ( <i>cis</i> ).....	136	135 (mono)	.....	.....	.....
Glutaconic ( <i>trans</i> ).....	138	{ 167 (mono) 228 (di) }	.....	.....	.....
2,6-Dichlorobenzoic.....	139	.....	202	.....	.....
<i>o</i> -Chlorobenzoic.....	140	114	139	106	106
<i>m</i> -Nitrobenzoic.....	140	153	142	141	132

**Acids, Carboxylic (Solids)—Continued**

Name of Acid	M.P.	Derivatives			
		Anilide	Amide	<i>p</i> -Nitrobenzyl Ester	<i>p</i> -Bromophenacyl Ester
Aconitic.....	191°	.....	250°d.	76°	186°
Dimethylmalonic.....	193 subl.	.....	269 (di)	84	.....
Protocatechuic.....	194d.	166°	212	188	.....
<i>m</i> -Nitrocinnamic.....	199	.....	196	174	173
2-Chloro-3,5-dinitrobenzoic.....	199	.....	.....	.....	.....
<i>m</i> -Hydroxybenzoic.....	201	155	170	106	176
3,5-Dinitrobenzoic.....	202	234	183	157	.....
Mesaconic.....	202	185	176	134	.....
<i>dl</i> -Tartaric.....	204	.....	226	147	.....
<i>p</i> -Coumaric.....	206	.....	194	.....	.....
Phthalic.....	206d.	169	149	155	153
<i>o</i> -Coumaric.....	207	.....	209d.	152	.....
Vanillic.....	207	.....	.....	140	.....
<i>p</i> -Hydroxybenzoic.....	213	202	162	198	191
$\beta$ -Resoreylic.....	213	127	222	189	.....
Mucic.....	213d.	.....	.....	310	225
<i>p</i> -Cyanobenzoic.....	214	179	.....	189	.....
Piperic.....	216	.....	.....	145	.....
3-Nitrophthalic.....	218	234	201	189	.....
2,4,6-Trinitrobenzoic.....	220d.	.....	264d.	.....	.....
2-Hydroxy-3-naphthoic.....	222	249	218	.....	.....
1-Hydroxy-2-naphthoic.....	226	.....	218	.....	.....
5-Nitrosalicylic.....	227	224	225	.....	.....
Methyliminodiacetic.....	227d.	.....	169	.....	.....
Diphenic.....	228	230	212	183	.....
Piperonylic.....	229	.....	169	.....	.....
<i>o</i> -Nitrocinnamic.....	240	.....	185	132	141
Gallic.....	240d.	207	245	.....	.....
Mesaconic.....	241	186 (di)	177 (di)	134	.....
<i>p</i> -Nitrobenzoic.....	241	217	201	168	137
<i>p</i> -Chlorobenzoic.....	242	194	179	129	.....
Tetrachlorophthalic.....	250d.	.....	.....	180	.....
<i>p</i> -Bromobenzoic.....	251	197	189	139	.....
Chelidonic.....	262	.....	.....	.....	.....
<i>p</i> -Iodobenzoic.....	265	210	217	141	147
<i>p</i> -Nitrocinnamic.....	285	.....	204	186	.....
Mellitic.....	288d.	.....	.....	.....	.....
Isophthalic.....	300	.....	280	215	186
Terephthalic.....	300	337	.....	263	225
Fumaric.....	302	314	266d. (di)	151	.....
Trimesic.....	350	120d.	365d.	.....	197

## Alcohols (Liquids)

Name of Compound	B.P.	Derivatives		
		$\alpha$ -Naphthyl-urethan	Phenyl-urethan	3,5-Dinitrobenzoate
Methyl alcohol.....	66°	124°	47°	107°
Ethyl alcohol.....	78	79	52	93
Isopropyl alcohol.....	83	106	88	122
<i>tert</i> -Butyl alcohol.....	83	101	136	142
3-Buten-2-ol.....	96			
Allyl alcohol.....	97	109	70	48
<i>n</i> -Propyl alcohol.....	97	80	51	74
<i>sec</i> -Butyl alcohol.....	99	97	65	75
<i>tert</i> -Pentyl alcohol.....	102	71	42	117
Isobutyl alcohol.....	108	104	86	86
Methylisopropylcarbinol.....	113	112	68	76
<i>n</i> -Butyl alcohol.....	116	71	63	64
Diethylcarbinol.....	116	71	48	97
2-Pentanol.....	119	76		61
2-Methyl-2-pentanol.....	121		239	72
Ethylene glycol monomethyl ether.....	125	113		
1-Chloro-2-propanol.....	127			83
3-Methyl-3-pentanol.....	128		50	
<i>sec</i> -Butylcarbinol.....	128	97		62
Ethylene chlorohydrin.....	129	101	51	92
Isopentyl alcohol.....	130	67	55	62
4-Methyl-2-pentanol.....	131	88	143	65
2-Chloro-1-propanol.....	132			76
Ethylene glycol monoethyl ether.....	135	67		
3-Hexanol.....	135			77
<i>n</i> -Pentyl alcohol.....	138	68	46	46
Cyclopentanol.....	140	118	132	115
Triethylcarbinol.....	142			
Acetoin.....	145			
Hydroxyacetone (Acetol).....	146			
2-Methyl-1-pentanol.....	148	76		51
2-Ethyl-1-butanol.....	149			51
2-Bromoethanol.....	150	86	76	
3-Heptanol.....	156			
Di- <i>n</i> -propylcarbinol.....	156	80		64
<i>n</i> -Hexyl alcohol.....	156	59	42	58
Cyclohexanol.....	160	128	82	112
2-Heptanol.....	160	54		49
Trimethylene chlorohydrin.....	161d.	76	38	77
2-Methylcyclohexanol.....	165	155	103	
Furfuryl alcohol.....	170	129	45	80
Ethylene glycol mono- <i>n</i> -butyl ether.....	171			



**Alcohols (Liquids)—Continued**

Name of Compound	B.P.	Derivatives		
		$\alpha$ -Naphthyl-urethan	Phenyl-urethan	3,5-Dinitrobenzoate
Pinacol.....	172°		215°	
4-Methylcyclohexanol.....	174	160°	125	130°
3-Methylcyclohexanol.....	175	122	96	
Diisobutylcarbinol.....	175			
<i>n</i> -Heptyl alcohol.....	176	62	68	47
1,3-Dichloro-2-propanol.....	176	115	73	129
Trimethylene bromohydrin.....	176d.	73		
2-Methyl-1,2-propanediol.....	178		141	
Tetrahydrofurfuryl alcohol.....	178		61	84
2-Octanol.....	179	63	114	32
2,2-Dibromoethanol.....	181			
Cyclohexylcarbinol.....	182	110		96
2,3-Dichloro-1-propanol.....	182	93	73	
2,3-Butanediol.....	183		201 (di)	
2-Ethyl-1-hexanol.....	184	61	34	
Propylene glycol.....	188		153	
Butyrolin.....	190			
<i>n</i> -Octyl alcohol.....	192	66	74	61
Diethylene glycol monomethyl ether.....	193			
5-Nonanol.....	194			
2-Methyl-2,4-pentanediol.....	196			
Ethylene glycol.....	197	176	157	169
Linalool.....	197	53	65	
2-Nonanol.....	198	56		43
Diethylene glycol monoethyl ether.....	202			
Methylphenylcarbinol.....	203	106	94	95
Benzyl alcohol.....	205	134	78	112
1,3-Butanediol.....	208	184		
2-Decanol.....	211	69		44
3-Chloro-1,2-propanediol.....	215d.			
<i>n</i> -Nonyl alcohol.....	215	65	62	52
Trimethylene glycol.....	216	164	137	164
Benzyl dimethylcarbinol.....	216			
<i>m</i> -Tolylcarbinol.....	217	116		
Methyl- <i>p</i> -tolylcarbinol.....	219		96	
$\beta$ -Phenylethyl alcohol.....	219	119	79	108
2,3-Dibromo-1-propanol.....	219		77	( $\alpha,\beta$ -Dibromopropionic acid 64)
Ethylphenylcarbinol.....	219	102		
1,3-Dibromo-2-propanol.....	219d.		84	
<i>dl</i> - $\alpha$ -Terpineol.....	221	152	113	79
Citronellol.....	222			( $\beta$ -Methylacilpic acid 89)

**Alcohols (Liquids)—Continued**

Name of Compound	B.P.	Derivatives		
		$\alpha$ -Naphthyl-urethan	Phenyl-urethan	3,5-Dinitrobenzoate
Isopropylphenylcarbinol.....	224°	117°	.....	.....
Geraniol.....	229	47	.....	62°
Diethylene glycol mono- <i>n</i> -butyl ether.....	231	.....	.....	.....
<i>n</i> -Decyl alcohol.....	231	71	60°	57
3-Phenylpropanol.....	237	.....	45	92
Pentamethylene glycol.....	238	147 (di)	164 (di)	.....
Undecyl alcohol.....	243	.....	62	.....
Diethylene glycol.....	245	.....	.....	149
Ethylene glycol monophenyl ether.....	245	.....	.....	.....
<i>o</i> -Methoxybenzyl alcohol.....	247	136	.....	.....
Cinnamyl alcohol.....	250	114	90	121
Glycerol.....	290d.	191	180	(Tribenzoate 76)
Benzohydrol.....	297	136	140	141

**Alcohols (Solids)**

Name of Compound	M.P.	$\alpha$ -Naphthyl-urethan	Phenyl-urethan	Miscellaneous
Acetoin.....	15°	.....	.....	Phenylosazone.... 243d.
Cyclohexanol.....	16	128°	82°	3,5-Dinitrobenzoate 112°
Trichloroethyl alcohol.....	19	120	87	.....
Lauryl alcohol.....	24	80	74	3,5-Dinitrobenzoate 60
<i>p</i> -Methoxybenzyl alcohol.....	25	.....	94	Anisic acid..... 184
<i>m</i> -Nitrobenzyl alcohol.....	27	.....	.....	.....
2,4-Hexadien-1-ol.....	31	.....	79	3,5-Dinitrobenzoate 85
Cinnamyl alcohol.....	33	114	90	3,5-Dinitrobenzoate 121
Pinacol.....	35	.....	215	<i>s</i> -Tetramethyl-dichloroethane... 160
$\alpha$ -Terpineol.....	35	147	112	3,5-Dinitrobenzoate 78
<i>o</i> -Tolylcarbinol.....	36	.....	79	.....
Myristyl alcohol.....	39	.....	71	4'-Iodobiphenylurethan..... 146
<i>dl</i> -Fenchyl alcohol.....	39	149	104	<i>p</i> -Nitrobenzoate... 109
(-)-Menthol.....	42	128	111	Benzoate..... 55

**Alcohols (Solids)—Continued**

Name of Compound	M.P.	$\alpha$ -Naphthyl-urethan	Phenyl-urethan	Miscellaneous
Pinacol hydrate . . .	46°			
Cetyl alcohol . . . . .	50	82°	73°	3,5-Dinitrobenzoate 66°
Neopentyl alcohol . . .	53	100	144	
Piperonyl alcohol . . .	58		102	
<i>p</i> -Tolylcarbinol . . .	60			
1,2-Diphenyl-ethanol . . . . .	67			
Benzohydrol . . . . .	69	136	140	Benzoate . . . . . 88
Erythritol . . . . .	72			
<i>o</i> -Nitrobenzyl alcohol . . . . .	74			
2,2,2-Tribromoethyl alcohol . . .	80			
Phenacyl alcohol . . .	86			<i>p</i> -Nitrobenzoate . . . 129
<i>o</i> -Hydroxybenzyl alcohol . . . . .	87			
<i>p</i> -Nitrobenzyl alcohol . . . . .	93			
(+)-Sorbitol . . . . .	98			Acetate . . . . . 99
Terpinol . . . . .	102			Hydrochloride . . . . . 50
Terpinol hydrate . . .	117			Hydrochloride . . . . . 50
Benzoin . . . . .	133	140	165	(See ketones)
Sitosterol . . . . .	137			Acetate . . . . . 127
(-)-Cholesterol . . .	148	160	168	Benzoate . . . . . 150
Triphenylcarbinol . . .	162			Triphenylmethane . . . 92
Ergosterol . . . . .	165			Acetate . . . . . 180
(+)-Mannitol . . . . .	166		303	Hexaacetate . . . . . 120
Benzopinacol . . . . .	186			
Dulcitol . . . . .	189			
(+)-Borneol . . . . .	208	132	138	<i>p</i> -Nitrobenzoate . . . 137
Inositol . . . . .	225			Hexaacetate . . . . . 216
Pentaerythritol . . . .	253			Tetraacetate . . . . . 84

### Aldehydes (Liquids)

Name of Compound	B.P.	Derivatives				
		Oxime	Semi-carba- zone	Phenyl- hydra- zone	2,4-Dini- trophenyl- hydra- zone	<i>p</i> -Nitro- phenyl- hydra- zone
Formaldehyde.....	-21°	Liq.	169°	Liq.	166°	182°
Arcetaldehyde.....	21	47°	162	{ 63° } { 99 }	{ 147 } { 168 }	129
Propionaldehyde.....	50	40	{ 89 } { 154 }	Liq.	154	124
Glyoxal.....	50	178	270	180	328	311
Acrolein.....	52	.....	171	52 *	165	.....
Isobutyraldehyde.....	64	.....	125	Liq.	182	132
$\alpha$ -Methylacrolein.....	73	.....	198	74 *	206	.....
<i>n</i> -Butyraldehyde.....	74	.....	104	Liq.	122	92
Pivalaldehyde.....	75	41	190	.....	209	119
Isovaleraldehyde.....	92	48	107	Liq.	123	101
$\alpha$ -Methyl- <i>n</i> -butyralde- hyde.....	93	.....	103	.....	120	.....
Chloral.....	98	56	.....	.....	131	.....
<i>n</i> -Valeraldehyde.....	103	52	.....	.....	106	.....
Crotonaldehyde.....	103	119	199	56	190	184
$\alpha$ -Ethyl- <i>n</i> -butyralde- hyde.....	116	.....	96	.....	134	.....
Paraldehyde.....	124	.....	.....	.....	.....	.....
<i>n</i> -Caproaldehyde.....	128	51	106	.....	104	.....
<i>n</i> -Heptaldehyde.....	156	57	109	.....	108	73
Furfural.....	161	{ 89 } { 74 }	202	97	229	.....
Hexahydrobenzalde- hyde.....	162	91	173	.....	.....	.....
$\alpha$ -Ethyl- <i>n</i> -caproalde- hyde.....	163	.....	254d.	.....	121	.....
1,2,3,6-Tetrahydro- benzaldehyde.....	165	76	154	.....	.....	163
Caprylaldehyde.....	171	60	101	.....	106	80
Bromal.....	174	115	.....	.....	.....	.....
Benzaldehyde.....	179	35	222	158	237	.....
Pelargonaldehyde.....	185	64	100	.....	100	.....
5-Methylfurfural.....	187	{ <i>syn</i> 112 } { <i>anti</i> 52 }	211	148	212	.....
Phenylacetaldehyde.....	194	103	156	58	121	.....
Salicylaldehyde.....	196	57	231	142	252d.	.....
<i>m</i> -Tolualdehyde.....	199	60	213	84	211	.....
<i>o</i> -Tolualdehyde.....	200	49	208	101	195	.....
<i>p</i> -Tolualdehyde.....	204	{ 79 } { 110 }	221	114	239	.....
Citronellal.....	206	Liq.	82	.....	77	.....
<i>o</i> -Chlorobenzaldehyde.....	208	75	225	86	207	.....
<i>m</i> -Chlorobenzaldehyde.....	208	70	228	134	256	.....
Capraldehyde.....	209	69	102	.....	104	.....
Phenoxyacetaldehyde.....	215d.	95	145	86	.....	.....
Hydrocinnamaldehyde.....	224	94	127	.....	149	.....
Citral.....	228d.	Liq.	164	.....	116	.....
<i>m</i> -Methoxybenzalde- hyde.....	230	.....	233d.	76	.....	171
<i>m</i> -Bromobenzaldehyde.....	236	72	205	141	.....	.....
Anisaldehyde ( <i>p</i> -Methoxy- benzaldehyde).....	247	{ $\alpha$ -45 } { $\alpha'$ -64 } { $\beta$ -133 }	210	120	254d.	.....
Cinnamaldehyde.....	252	138	215	168	255d.	.....
Veratric aldehyde.....	285	95	177	121	265	.....

### Aldehydes (Solids)

Name of Compound	M.P.	B.P.	Derivatives			
			Oxime	Semi-carba- zone	Phenyl- hydra- zone	2,4-Dini- trophenyl- hydra- zone
Palmitaldehyde.....	34°	.....	88°	109°	.....	108°
α-Naphthaldehyde.....	34	292°	90	221	80°	.....
Phenylacetaldehyde.....	34	195	99	156	63	121
o-Iodobenzaldehyde.....	37	206	108	206	79	.....
Piperonal.....	37	263	110	230	100	266d.
o-Methoxybenzaldehyde...	38	245	92	215	.....	253
Stearaldehyde.....	38	.....	89	119	.....	110
o-Aminobenzaldehyde.....	40	.....	135	.....	221	.....
o-Nitrobenzaldehyde.....	44	.....	102	256	156	250d.
Lauraldehyde.....	45	238	78	106	.....	106
p-Chlorobenzaldehyde.....	47	214	110	230	127	270
Chloral hydrate.....	53	.....	56	90d.	.....	131
2,3-Dimethoxybenzalde- hyde.....	54	285	99	231	138	264d.
Phthalaldehyde.....	56	.....	.....	.....	191	.....
p-Bromobenzaldehyde.....	57	.....	{ syn 157 anti 111 }	228	113	.....
m-Iodobenzaldehyde.....	57	.....	62	226	155	.....
m-Nitrobenzaldehyde.....	58	.....	120	246	124	293d.
Veratraldehyde.....	58	285	05	177	121	265
β-Naphthaldehyde.....	60	.....	156	245	206d.	270
2,4-Dimethoxybenzalde- hyde.....	69	.....	106	.....	.....	.....
2,4-Dichlorobenzaldehyde..	71	.....	136	.....	.....	.....
Vanillin.....	80	285d.	117	229	105	271d.
Phenylglyoxal.....	{ 91 }	hydrate {	{ α 129 di 168 }	α 217d.	di 152	.....
m-Hydroxybenzaldehyde..	105	.....	88	199	131	260d.
p-Nitrobenzaldehyde.....	106	.....	129	221	159	320d.
Metalddehyde.....	115	.....	.....	.....	.....	.....
p-Hydroxybenzaldehyde...	115	.....	72	224	177	280d.
Terephthalaldehyde.....	116	245	200	.....	{ 154 di 278 }	.....
dl-Glyceraldehyde.....	142	.....	.....	160d.	di 132	167
Protocatechualdehyde.....	154	.....	157	230d.	175	275d.
3,5-Dihydroxybenzalde- hyde.....	157	.....	.....	223	.....	.....

**Amines—Primary (Liquids)**

Name of Compound	B.P.	Benzene-sulfonamide	Benzamide	<i>p</i> -Toluenesulfonamide	Phenylthiourea
Methylamine . . . . .	-6°	30°	80°	75°	113°
Ethylamine . . . . .	19	58	71	63	106
Isopropylamine . . . . .	33	26	.....	.....	101
<i>tert</i> -Butylamine . . . . .	46	.....	134	.....	120
<i>n</i> -Propylamine . . . . .	49	36	84	52	63
Allylamine . . . . .	56	39	.....	64	98
<i>sec</i> -Butylamine . . . . .	63	70	76	55	101
Isobutylamine . . . . .	69	53	57	78	82
<i>n</i> -Butylamine . . . . .	77	.....	42	.....	65
Isopentylamine . . . . .	95	.....	.....	65	102
<i>n</i> -Pentylamine . . . . .	104	.....	.....	.....	69

**Amines—Primary (Liquids)**

Name of Compound	B.P.	Benzene-sulfonamide	Acetamide	Benzamide	<i>p</i> -Toluenesulfonamide	Phenylthiourea
Ethylenediamine . . . . .	116°	168°	172°	249°	160°	102°
1,2-Diaminopropane . . . . .	120	.....	139	192	103	.....
<i>n</i> -Hexylamine . . . . .	128	96	.....	40	.....	77
Cyclohexylamine . . . . .	134	89	104	149	.....	148
1,3-Diaminopropane . . . . .	136	96	126	147	148	.....
<i>n</i> -Heptylamine . . . . .	155	.....	.....	.....	.....	75
1,4-Diaminobutane . . . . .	160	.....	.....	.....	.....	168
2-Hydroxyethylamine . . . . .	171	.....	.....	.....	.....	135
1,5-Diaminopentane . . . . .	178	119	.....	.....	.....	148
<i>n</i> -Octylamine . . . . .	180	.....	.....	.....	.....	.....
Aniline . . . . .	183	112	114	160	103	154
Benzylamine . . . . .	184	88	60	105	116	156
$\alpha$ -Phenylethylamine . . . . .	185	.....	57	120	.....	.....
<i>p</i> -Fluoroaniline . . . . .	188	.....	152	185	.....	.....
$\beta$ -Phenylethylamine . . . . .	198	69	114	116	.....	135
<i>o</i> -Toluidine . . . . .	199	124	112	143	108	136
<i>m</i> -Toluidine . . . . .	203	95	65	125	114	94
<i>l</i> -Menthylamine . . . . .	205	.....	145	156	.....	135
<i>o</i> -Chloroaniline . . . . .	207	129	87	99	105	156
4-Amino-1,3-dimethylbenzene . . . . .	212	128	133	192	.....	133

**Amines—Primary (Solids)—Continued**

Name of Compound	M.P.	B.P.	Benzenesul- fonamide	Acetyl Derivative	Benzamide	<i>p</i> -Toluenesul- fonamide	Phenylthio- urea
4-Amino-3,5-dichloro- toluene . . . . .	60°						
2,3-Diaminotoluene . . . . .	61	255°					
<i>p</i> -Iodoaniline . . . . .	62			183°	222°		153°
<i>m</i> -Phenylenediamine . . . . .	63	283	194°	191	240	172°	
<i>p</i> -Amino- <i>N</i> -methylacet- anilide . . . . .	63						
2,4-Dichloroaniline . . . . .	63	245	128	145	117	126	
3-Aminopyridine . . . . .	64	252		133	119		
2,5-Diaminotoluene . . . . .	64			120			
<i>p</i> -Tolylhydrazine . . . . .	65			121	146		
<i>p</i> -Bromoaniline . . . . .	66	245d.	134	167	204	101	148
1,8-Diaminonaphthalene . . . . .	67						
Pseudocumidine . . . . .	68	235	136	161	167		
<i>p</i> -Chloroaniline . . . . .	70	232	121	179	192	95	152
<i>o</i> -Nitroaniline . . . . .	71		104	92	94		142
2-Chloro-3,5-diamino- toluene . . . . .	73			228			
4-Nitromesidine . . . . .	75		163	191	169		
4-Aminodiphenylamine (anhydrous) . . . . .	75			158	203		
4-Amino-5-nitro-1,3- dimethylbenzene . . . . .	76			173	185		
4-Amino-2-nitrotoluene . . . . .	77		160	148	172	164	145
2,4,6-Trichloroaniline . . . . .	77	262		204	174		
3,5-Dibromo-4-amino- toluene . . . . .	78			183			
2,4-Dibromoaniline . . . . .	79			146	134	134	
2,4-Diaminophenol . . . . .	79d.						
2-Aminodiphenylamine . . . . .	80						
3-Amino-6-chlorotoluene . . . . .	83	241		91			
2,6-Dibromoaniline . . . . .	83			210			
2,4-Diaminochlorobenzene	88			170 (mono) 243 (di)	178	{ 215 (di)	
Ethyl <i>p</i> -aminobenzoate . . . . .	89			110	148		
3,4-Diaminotoluene . . . . .	89	265					
2-Methyl-6-nitroaniline . . . . .	91			157	167		

## Amines—Primary (Solids)

Name of Compound	M.P.	B.P.	Benzensul- fonamide	Acetyl Derivative	Benzamide	<i>p</i> -Toluenesul- fonamide	Phenylthio- urea
Ethyl anthranilate. . . . .	13°	265°d.	92°	61°	98°	.....	.....
2-Amino-1,4-dimethyl- benzene. . . . .	15	215	138	139	140	119°	.....
<i>m</i> -Bromoaniline. . . . .	18	251	.....	87	136	.....	97°
Phenylhydrazine. . . . .	19	243	148	128	168	151	172
Methyl anthranilate. . . . .	24	260d.	107	101	100	.....	.....
Isoduridine. . . . .	24	255	.....	211	.....	.....	.....
4-Amino-3-bromotoluene. .	26	240	.....	117	149	.....	154
1,4-Diaminobutane. . . . .	27	159	.....	137 (di)	177 (di)	.....	.....
<i>m</i> -Iodoaniline. . . . .	27	.....	.....	119	157	128	.....
5-Chloro-2-aminotoluene. .	29	241	.....	140	.....	.....	.....
3-Aminobiphenyl. . . . .	30	.....	.....	148	.....	.....	.....
<i>o</i> -Bromoaniline. . . . .	31	250	.....	99	116	.....	146
<i>as</i> -Diphenylhydrazine. . . .	34	.....	.....	184	192	.....	.....
<i>p</i> -Amino- <i>N</i> -methylaniline. .	36	258	.....	63	165	.....	.....
<i>ar</i> -Tetrahydro- $\beta$ -naph- thylamine. . . . .	38	275	.....	107	.....	.....	.....
5-Chloro-4-amino-1,2-di- methylbenzene. . . . .	40	.....	.....	.....	148	.....	.....
<i>p</i> -Amino- <i>N,N</i> -dimethyl- aniline. . . . .	41	262	.....	130	228	.....	.....
2-Amino-6-methylpyridine	41	.....	.....	90	90	.....	.....
1,6-Diaminohexane. . . . .	42	.....	154 (di)	.....	155 (di)	.....	.....
2,4'-Diaminobiphenyl. . . .	45	363	.....	202	278	.....	.....
<i>p</i> -Toluidine. . . . .	45	200	120	153	158	117	141
2-Aminobiphenyl. . . . .	45	299	.....	119	86	.....	.....
4-Amino-1,2-dimethyl- benzene. . . . .	49	226	118	99	.....	154	.....
2,5-Dichloroaniline. . . . .	50	251	.....	132	120	.....	.....
$\alpha$ -Naphthylamine. . . . .	50	300	167	159	160	157	165
2-Amino-3,5-dichloro- toluene. . . . .	50	.....	.....	186	.....	.....	.....
4-Aminobiphenyl. . . . .	53	302	.....	171	230	.....	.....
2-Aminopyridine. . . . .	56	.....	.....	.....	165	.....	.....
<i>o</i> -Iodoaniline. . . . .	56	.....	.....	109	139	.....	.....
<i>n</i> -Butyl <i>p</i> -aminobenzoate .	56	.....	.....	.....	.....	.....	.....
<i>p</i> -Anisidine. . . . .	57	243	95	127	154	114	154
2-Amino-5-bromotoluene. .	59	.....	.....	156	.....	.....	.....



**Amines—Primary (Solids)—Continued**

Name of Compound	M.P.	B.P.	Benzenesul- fonamide	Acetyl Derivative	Benzamide	<i>p</i> -Toluenesul- fonamide	Phenylthio- urea
4-Amino-3,5-dichloro- toluene . . . . .	60°						
2,3-Diaminotoluene . . . . .	61	255°					
<i>p</i> -Iodoaniline . . . . .	62			183°	222°		153°
<i>m</i> -Phenylenediamine . . . . .	63	283	194°	191	240	172°	
<i>p</i> -Amino- <i>N</i> -methylacet- anilide . . . . .	63						
2,4-Dichloroaniline . . . . .	63	245	128	145	117	126	
3-Aminopyridine . . . . .	64	252		133	119		
2,5-Diaminotoluene . . . . .	64			120			
<i>p</i> -Tolylhydrazine . . . . .	65			121	146		
<i>p</i> -Bromoaniline . . . . .	66	245d.	134	167	204	101	148
1,8-Diaminonaphthalene . . . . .	67						
Pseudocumidine . . . . .	68	235	136	161	167		
<i>p</i> -Chloroaniline . . . . .	70	232	121	179	192	95	152
<i>o</i> -Nitroaniline . . . . .	71		104	92	94		142
2-Chloro-3,5-diamino- toluene . . . . .	73			228			
4-Nitromesidine . . . . .	75		163	191	169		
4-Aminodiphenylamine (anhydrous) . . . . .	75			158	203		
4-Amino-5-nitro-1,3- dimethylbenzene . . . . .	76			173	185		
4-Amino-2-nitrotoluene . . . . .	77		160	148	172	164	145
2,4,6-Trichloroaniline . . . . .	77	262		204	174		
3,5-Dibromo-4-amino- toluene . . . . .	78			183			
2,4-Dibromoaniline . . . . .	79			146	134	134	
2,4-Diaminophenol . . . . .	79d.						
2-Aminodiphenylamine . . . . .	80						
3-Amino-6-chlorotoluene . . . . .	83	241		91			
2,6-Dibromoaniline . . . . .	83			210			
2,4-Diaminochlorobenzene	88			{ 170 (mono) 243 (di) }	178	{ 215 (di) }	
Ethyl <i>p</i> -aminobenzoate . . . . .	89			110	148		
3,4-Diaminotoluene . . . . .	89	265					
2-Methyl-6-nitroaniline . . . . .	91			157	167		

## Amines—Primary (Solids)—Continued

Name of Compound	M.P.	B.P.	Benzenesul- fonamide	Acetyl Derivative	Benzamide	<i>p</i> -Toluenesul- fonamide	Phenylthio- urea
3-Aminoquinoline . . . . .	94°			172°			
<i>p,p'</i> -Diaminodiphenyl- methane . . . . .	94			228			
2-Methyl-3-nitroaniline . . .	95			158			
6-Chloro-2,4-dibromo- aniline . . . . .	95			227	192°		
1,2-Diaminonaphthalene . .	95			234	291		
2,4-Diiodoaniline . . . . .	96				181		
Semicarbazide . . . . .	96			165	225		
8-Nitro-1-naphthylamine . .	97		194°	191			
2-Amino-4-methylpyridine	98		103	114			
4-Chloro-1-naphthylamine	98			184			
2,4-Diaminotoluene . . . . .	99	280°	178	224	224	192°	
<i>o</i> -Phenylenediamine . . . . .	102	256	185	185	301	201	
2,6-Diaminotoluene . . . . .	105			203 (di)			
<i>p</i> -Aminoacetophenone . . . .	106	295	128	167	205	203	
<i>p</i> -Bromophenylhydrazine . .	106						
2-Amino-4-nitrotoluene . . .	107		172	150			
<i>N</i> -Phenyl- $\beta$ -naphthylamine	108			93	148		
$\beta$ -Naphthylamine . . . . .	112	300	102	132	162	133	129°
<i>m</i> -Nitroaniline . . . . .	114	284	136	155	155	138	160
4-Bromo-8-nitro-1-naph- thylamine . . . . .	116			202			
4-Amino-3-nitrotoluene . . .	116		102	96	148	166	
2,4,6-Tribromoaniline . . . .	119	300		127 (di) 232 (mono)	198		
5-Nitro-1-naphthylamine . .	119		183	220			
1,4-Diaminonaphthalene . .	120			303	280		
<i>m</i> -Aminophenol . . . . .	122			101 (di) 148 (mono)	153	157	156
4-Amino-6-nitro-1,3- dimethylbenzene . . . . .	123		149	159	200		
<i>p</i> -Aminobenzophenone . . . .	124			153	152		
<i>p</i> -Aminoazobenzene . . . . .	125	360		144			
1-Nitro-2-naphthylamine . .	126		156	124		159	
Benzidine . . . . .	127	400	232	317	352	243	

**Amines—Primary (Solids)—Continued**

Name of Compound	M.P.	B.P.	Benzenesul- fonamide	Acetyl Derivative	Benzamide	p-Toluenesul- fonamide	Phenylthio- urea
<i>o</i> -Tolidine.....	129°	.....	.....	314°	265°	.....	.....
2-Amino-5-nitrotoluene...	130	.....	158°	198	174	174°	.....
3-Amino-6-nitrotoluene...	135	.....	.....	102	.....	.....	.....
Bianisidine.....	135	.....	.....	242	236	.....	.....
<i>p</i> -Acetophenetidine.....	138	.....	.....	.....	.....	.....	.....
2,6-Dinitroaniline.....	138	.....	.....	197	.....	.....	.....
<i>p</i> -Phenylenediamine.....	140	267°	247	304	300	266	.....
2-Amino-5-nitro-1,4- dimethylbenzene.....	142	.....	162	166	.....	.....	.....
2-Amino-5-nitronaphthalene	144	.....	.....	186	182	.....	.....
1-Amino-2-nitronaphthalene	144	.....	.....	199	175	.....	.....
1-Aminophenanthrene.....	146	.....	.....	220	.....	.....	.....
<i>p</i> -Nitroaniline.....	147	.....	139	210	199	191	.....
4-Aminoquinoline.....	154	.....	.....	178	.....	.....	.....
<i>p</i> -Nitrophenylhydrazine...	157d.	.....	.....	205	193	.....	.....
<i>p</i> -Aminoacetanilide.....	162	.....	.....	304	.....	.....	.....
4-Amino-3,5-dinitrotoluene	166	.....	.....	.....	.....	.....	.....
2,7-Diaminonaphthalene..	166	.....	.....	261 (di)	267 (di)	.....	.....
Picramic acid.....	168	.....	.....	201	220	.....	.....
4-Amino-2,6-dinitrotoluene	169	.....	.....	.....	.....	.....	.....
5-Amino-2-hydroxytoluene	173	.....	.....	{ 103 (di) 179 (mono) }	194	.....	.....
<i>o</i> -Aminophenol.....	174	.....	141	201	182	139	146°
2,4-Dinitroaniline.....	180	.....	.....	120	202	219	.....
<i>p</i> -Aminophenol.....	184d.	.....	125	{ 150 (di) 168 (mono) }	234	.....	150
2,4,6-Trinitroaniline (Picramide).....	190	.....	211	230	196	.....	.....
1,5-Dinitro-2-naphthyl- amine.....	191	.....	.....	201	.....	182	.....
Dinitromesidine.....	194	.....	.....	275	.....	.....	.....
1-Amino-4-nitronaphthalene	195	.....	158	190	224	185	.....
2,4-Dinitrophenylhydrazine	198d.	.....	.....	197	206	.....	.....
4,4'-Diaminostilbene.....	226	.....	.....	312	.....	.....	.....
<i>m</i> -Aminoacetanilide.....	279	.....	.....	191	.....	.....	.....
2-Aminoanthraquinone....	302	.....	271	257	228	304	.....

**Amines—Secondary (Liquids)**

Name of Compound	B.P.	Benzene-sulfonamide	Benzamide	<i>p</i> -Toluenesulfonamide	Phenylthiourea
Dimethylamine . . . . .	7°	47°	41°	79°	135°
<i>N</i> -Methylethylamine . . . . .	35				
Diethylamine . . . . .	55	42	42	60	34
Diisopropylamine . . . . .	86				
Pyrrolidine . . . . .	89			123	
Piperidine . . . . .	105	93	48	96	101

**Amines—Secondary (Liquids)**

Name of Compound	B.P.	Benzene-sulfonamide	Acetamide	Benzamide	<i>p</i> -Toluenesulfonamide	Phenylthiourea
Di- <i>n</i> -propylamine . . . . .	110°	51°				69°
Diallylamine . . . . .	111					
<i>dl</i> -2-Methylpiperidine . . . . .	116			45°	55°	
<i>dl</i> -3-Methylpiperidine . . . . .	126					
Morpholine . . . . .	130	118		75	147	136
Diisobutylamine . . . . .	139	55	86°			113
Di- <i>n</i> -butylamine . . . . .	160					86
<i>N</i> -Methylbenzylamine . . . . .	185				95	
Diisoamylamine . . . . .	187					72
Methylaniline . . . . .	192	79	102	63	94	87
<i>N</i> -Ethylbenzylamine . . . . .	199				50	
<i>N</i> -Ethylaniline . . . . .	205		54	60	87	89
Di- <i>n</i> -pentylamine . . . . .	205					72
<i>N</i> -Methyl- <i>m</i> -toluidine . . . . .	206		66			
<i>N</i> -Methyl- <i>o</i> -toluidine . . . . .	207		55	66	120	
<i>N</i> -Methyl- <i>p</i> -toluidine . . . . .	208	64	83	53	60	89
<i>N</i> -Isopropylaniline . . . . .	213		39			
<i>N</i> -Methyl- <i>o</i> -chloroaniline . . . . .	214					
<i>N</i> -Ethyl- <i>p</i> -toluidine . . . . .	217	66		40	70	
<i>N</i> -Ethyl- <i>o</i> -toluidine . . . . .	218	62		72	75	
<i>N</i> -Ethyl- <i>m</i> -toluidine . . . . .	221			72		
4- <i>N</i> -Methylamino-1,3-dimethylbenzene . . . . .	221					
<i>N</i> -Isobutylaniline . . . . .	231					
Tetrahydroisoquinoline . . . . .	233	154	46	129		

**Amines—Secondary (Liquids)**

Name of Compound	B.P.	Benzene-sulfonamide	Benzamide	<i>p</i> -Toluenesulfonamide	Phenylthiourea
Dimethylamine . . . . .	7°	47°	41°	79°	135°
<i>N</i> -Methylethylamine . . . . .	35				
Diethylamine . . . . .	55	42	42	60	34
Diisopropylamine . . . . .	86				
Pyrrolidine . . . . .	89			123	
Piperidine . . . . .	105	93	48	96	101

**Amines—Secondary (Liquids)**

Name of Compound	B.P.	Benzene-sulfonamide	Acetamide	Benzamide	<i>p</i> -Toluenesulfonamide	Phenylthiourea
Di- <i>n</i> -propylamine . . . . .	110°	51°				69°
Diallylamine . . . . .	111					
<i>dl</i> -2-Methylpiperidine . . . . .	116			45°	55°	
<i>dl</i> -3-Methylpiperidine . . . . .	126					
Morpholine . . . . .	130	118		75	147	136
Diisobutylamine . . . . .	139	55	86°			113
Di- <i>n</i> -butylamine . . . . .	160					86
<i>N</i> -Methylbenzylamine . . . . .	185				95	
Diisoamylamine . . . . .	187					72
Methylaniline . . . . .	192	79	102	63	94	87
<i>N</i> -Ethylbenzylamine . . . . .	199				50	
<i>N</i> -Ethylaniline . . . . .	205		54	60	87	89
Di- <i>n</i> -pentylamine . . . . .	205					72
<i>N</i> -Methyl- <i>m</i> -toluidine . . . . .	206		66			
<i>N</i> -Methyl- <i>o</i> -toluidine . . . . .	207		55	66	120	
<i>N</i> -Methyl- <i>p</i> -toluidine . . . . .	208	64	83	53	60	89
<i>N</i> -Isopropylaniline . . . . .	213		39			
<i>N</i> -Methyl- <i>o</i> -chloroaniline . . . . .	214					
<i>N</i> -Ethyl- <i>p</i> -toluidine . . . . .	217	66		40	70	
<i>N</i> -Ethyl- <i>o</i> -toluidine . . . . .	218	62		72	75	
<i>N</i> -Ethyl- <i>m</i> -toluidine . . . . .	221			72		
4- <i>N</i> -Methylamino-1,3-dimethylbenzene . . . . .	221					
<i>N</i> -Isobutylaniline . . . . .	231					
Tetrahydroisoquinoline . . . . .	233	154	46	129		

**Amines—Secondary (Solids)—Continued**

Name of Compound	M.P.	B.P.	Benzenesul- fonamide	Acetyl Derivative	Benzamide	p-Toluenesul- fonamide	Phenylthio- urea
<i>N</i> -Phenyl- $\alpha$ -naphthyl- amine.....	62°	335°	.....	115°	152°	.....	.....
<i>m</i> -Nitro- <i>N</i> -ethylaniline.....	65	.....	.....	89	.....	.....	.....
<i>N</i> -Methyl- <i>m</i> -nitroaniline..	66	.....	83°	95	156	.....	.....
<i>N</i> - <i>p</i> -Tolyl- $\alpha$ -naphthylamine	79	.....	83	124	140	.....	.....
Di- <i>p</i> -tolylamine.....	79	330	.....	85	125	.....	.....
4-( <i>N</i> -Methylamino)-3- nitrotoluene.....	84	.....	.....	64	.....	.....	.....
<i>p</i> -Hydroxy- <i>N</i> -methyl- aniline.....	85	.....	.....	{ 240 (mono) 97 (di) }	175	.....	.....
<i>o</i> -Hydroxy- <i>N</i> -methyl- aniline.....	87	.....	.....	150	150	.....	.....
<i>N</i> -Ethyl- <i>p</i> -nitroaniline.....	96	.....	.....	118	98	107°	.....
<i>p</i> -Tolyl- $\beta$ -naphthylamine..	103	.....	.....	85	139	.....	.....
Piperazine.....	104	140	282	134	191	173	.....
<i>N</i> -Ethyl-2,4-dinitroaniline	113	.....	.....	.....	.....	.....	.....
<i>p</i> -Nitro- <i>N</i> -methylaniline..	152	.....	120	153	111	.....	.....
<i>N</i> -Methyl-2,4-dinitroaniline	176	.....	.....	.....	.....	.....	.....
Carbazole.....	243	351	.....	69	98	.....	.....

**Amines—Tertiary (Liquids)**

Name of Compound	B.P.	Addition Compounds with			
		Chloro- platinic Acid	Methyl <i>p</i> -Tol- uene- sulfonate	Methyl Iodide	Pic- ric Acid
Trimethylamine.....	3°	242°d.	.....	230°d.	216°
Triethylamine.....	89	.....	.....	.....	173
Pyridine.....	116	241	139°	117	167
$\alpha$ -Picoline.....	129	195d.	150	230	169
$\beta$ -Dimethylaminoethyl alcohol.....	133	.....	.....	.....	96
2,6-Dimethylpyridine.....	143	.....	.....	233	168
$\beta$ -Picoline.....	143	.....	.....	.....	150
$\gamma$ -Picoline.....	143	.....	.....	.....	167
3-Chloropyridine.....	149	.....	.....	.....	135
Tri- <i>n</i> -propylamine.....	153	.....	.....	.....	116
Triallylamine.....	155	.....	.....	.....	.....
2,4-Lutidine.....	159	.....	.....	113	180
2,5-Dimethylpyridine.....	160	.....	.....	.....	169
$\beta$ -Diethylaminoethyl alcohol	161	.....	.....	.....	.....
2,3-Dimethylpyridine.....	164	.....	.....	.....	188
2-Chloropyridine.....	166	.....	120	.....	.....
3-Bromopyridine.....	170	.....	156	165	.....
2,4,6-Collidine.....	172	.....	.....	.....	155
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>o</i> -toluidine..	185	193d.	.....	210	122
<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamine..	185	192	.....	179	.....
Dimethylaniline.....	193	173d.	161	228d.	163
2-Bromopyridine.....	194	.....	127	.....	.....
3-Ethyl-4-methylpyridine..	196	205d.	.....	.....	150
<i>N</i> -Ethyl- <i>N</i> -methylaniline..	201	.....	.....	125	134
<i>N,N</i> -Diethyl- <i>o</i> -toluidine....	206	.....	.....	224d.	180
<i>o</i> -Chloro- <i>N,N</i> -dimethyl- aniline.....	207	.....	.....	.....	.....
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>p</i> -toluidine..	210	.....	85	219	127
Tri- <i>n</i> -butylamine.....	211	.....	.....	186	105
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>m</i> -toluidine..	212	.....	.....	177	.....
<i>N,N</i> -Dimethylmesidine.....	213	.....	.....	.....	.....
<i>N,N</i> -Diethylaniline.....	218	.....	.....	102	142
<i>N,N</i> -Dimethylpseudocumi- dine.....	220	.....	.....	.....	.....

## Amines—Tertiary (Liquids)—Continued

Name of Compound	B.P.	Addition Compounds with			
		Chloro- platinic Acid	Methyl <i>p</i> -Tol- uene- sulfonate	Methyl Iodide	Pic- ric Acid
<i>N,N</i> -Diethyl- <i>p</i> -toluidine . . . . .	229°	.....	.....	184°	.....
<i>p</i> -Chloro- <i>N,N</i> -dimethyl- aniline . . . . .	230	.....	.....	.....	.....
<i>N,N</i> -Diethyl- <i>m</i> -toluidine . . . . .	231	.....	.....	.....	97°
Quinoline . . . . .	239	218°	126°	[ 72 (hy- drated) 133 (an- hyd.) ]	203
Isoquinoline . . . . .	240	263d.	163	159	222
<i>dl</i> -Nicotine . . . . .	242	.....	.....	.....	218
<i>N,N</i> -Di- <i>n</i> -propylaniline . . . . .	245	.....	.....	156	.....
Triisooamylamine . . . . .	245	.....	.....	.....	125
Quinaldine . . . . .	247	226	161	195	191
Tri- <i>n</i> -amylamine . . . . .	257	.....	80d.	.....	.....
6-Methylquinoline . . . . .	258	.....	154	219	229
3-Bromo- <i>N,N</i> -dimethyl- aniline . . . . .	259	.....	.....	.....	259
<i>N,N</i> -Di- <i>n</i> -butylaniline . . . . .	261	.....	180	.....	125
Lepidine(4-Methylquinoline) . . . . .	263	.....	.....	174	212
2,4-Dimethylquinoline . . . . .	264	229	.....	.....	194
2-Phenylpyridine . . . . .	269	.....	.....	.....	.....
<i>N,N</i> -Dimethyl- $\alpha$ -naphthyl- amine . . . . .	272	.....	.....	.....	145
6-Bromoquinoline . . . . .	278	.....	.....	273	217
<i>N</i> -Methyldiphenylamine . . . . .	296	.....	.....	.....	.....
2,4,6-Tribromo- <i>N,N</i> - dimethylaniline . . . . .	301	.....	.....	.....	.....
<i>N,N</i> -Dimethyl- $\beta$ -naphthyl- amine . . . . .	305	.....	.....	.....	.....
6-Methoxyquinoline . . . . .	305d.	.....	.....	.....	.....
<i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -methylaniline . . . . .	306	.....	.....	164	103
<i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -ethylaniline . . . . .	312d.	.....	.....	161	117



**Amines—Tertiary (Solids)**

Name of Compound	M.P.	B.P.	Addition Compounds with		
			Methyl <i>p</i> -Toluene- sulfonate	Methyl Iodide	Picric Acid
Isoquinoline . . . . .	24°	240°	163°	159°	222°
6-Methoxyquinoline . . . . .	28	305d.			
<i>p</i> -Bromo- <i>N,N</i> -diethylaniline	34	270			
<i>N,N</i> -Ethylbenzylaniline . . . . .	34				120
2-Chloroquinoline . . . . .	38	267			122
7-Methylquinoline . . . . .	39	252			237
6-Chloroquinoline . . . . .	41	262	143	248	
<i>N,N</i> -Dimethyl-2-naphthyl- amine . . . . .	47				206
2-Bromoquinoline . . . . .	49			210	
8-Methoxyquinoline . . . . .	50	283		160	143
<i>p</i> -Bromo- <i>N,N</i> -dimethyl- aniline . . . . .	55	264		185	
2,6-Dimethylquinoline . . . . .	60	265	175	237	178
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>m</i> -nitro- aniline . . . . .	60	285		205	119
<i>N</i> -Phenylpyrrole . . . . .	61	234			
$\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl . . . . .	69				158
<i>N,N</i> -Dibenzylaniline . . . . .	70	300d.		135	131d.
<i>p</i> -Dimethylaminobenzalde- hyde . . . . .	73				
8-Hydroxyquinoline . . . . .	75	266		143d.	204
<i>p</i> -Hydroxy- <i>N,N</i> -dimethyl- aniline . . . . .	76			201	
<i>N,N</i> -Diethyl-2,4-dinitro- aniline . . . . .	80				
<i>N,N</i> -Diethyl- <i>p</i> -nitrosoaniline	84				
<i>m</i> -Hydroxy- <i>N,N</i> -dimethyl- aniline . . . . .	85	268		182	
<i>p</i> -Nitroso- <i>N,N</i> -dimethyl- aniline . . . . .	87				140
<i>N,N</i> -Dimethyl-2,4-dinitro- aniline . . . . .	87				
Tribenzylamine . . . . .	91	380		184	190

## Amines—Tertiary (Solids)—Continued

Name of Compound	M.P.	B.P.	Addition Compounds with		
			Methyl <i>p</i> -Toluene- sulfonate	Methyl Iodide	Picric Acid
Acridine . . . . .	108°			224°	208°
3,5-Dibromopyridine . . . . .	112	222°	219°	274	
Antipyrine . . . . .	113				
<i>p</i> -Dimethylaminoazoben- zene . . . . .	117			174	
Triphenylamine . . . . .	127				
Methyleneaminoacetonitrile	129				
6-Nitroquinoline . . . . .	149			245	
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>p</i> -nitroaniline	163				
6-Nitroquinaldine . . . . .	164				
<i>p,p'</i> -Bis(dimethylamino)- benzophenone . . . . .	174			105	156
6-Hydroxyquinoline . . . . .	193				236
2-Hydroxyquinoline . . . . .	199				
Hexamethylenetetramine . . . . .	280		205	190	

**Carbohydrates and Glycosides\***

Name of Compound	Decomposition Point	Specific Rotation in Water at 20°	Time Required for Osazone Formation (Min.)	Derivatives	
				Osazone	Acetate
Raffinose (hydrated)	80°	+104.5			99°
β-Melibiose (hydrated)	85	+129.5		178°	
Glucose (hydrated)	90	+ 47.7	4 to 5	205	{ 132 (β) 112 (α)
D-Ribose	95	- 21.5		166	
Maltose (hydrated)	100	+129.0		206	158
Levulose (D-Fructose)	104	- 92.0	2	205	{ 109 (β) 70 (α)
L-Rhamnose	105	+ 9.4		182	
L-Lyxose	105	+ 13.5		163	
Raffinose (anhydrous)	119	+123			99
D-Mannose	132	+ 14.1	0.5	205	
dl-Glyceraldehyde	142 †			132	{ (dimeride) 154 141
D-Xylose	145	+ 18.7	7	163	
Glucose (anhydrous)	146	+ 52.8	4 to 5	205	{ 132 (β) 112 (α)
Melezitose	147	+ 88			
L-Arabinose	160	+104	10	166	
L-Sorbose	160	- 43.1			
dl-Arabinose	164			169	
α-Methylglucoside	165	+157.6			101
Arbutin (hydrated)	165	- 60.3			136
Maltose	165	+129		206	158
dl-Ascorbic acid	169				
D-Ascorbic acid		- 48			
L-Ascorbic acid		+ 49			
D-Galactose	170	+ 81.7	15	201	{ 142 (β) 95 (α)
Helicin	175	- 60.4			
Inulin	178	- 39.5	25		
Populin	180				
Sucrose	185	+ 66.5	30	205	89
Coniferin	185	- 66.9			125
α-Methylmannoside	193	+ 79.2			
Salicin	201	- 62.4			130
Lactose	203	+ 52.5		200d.	100
α,α-Trehalose	203	+197.1			
Amygdalin	214	- 41			166
Cellobiose	225	+ 35.0		198	
Glycogen	240	198			
Cellulose acetate	d.				
Cellulose	d.				
Starch	d.				

\* A small capital D or L indicates configuration when placed before the name of the sugar.  
 † Melts without decomposition.

## Halides—Alkenyl

Name of Compound	B.P.	Sp. Gr.	Derivatives	
			Anilide	Alkenyl-mercuric Halide
Vinyl bromide.....	16°	1.517 <sup>14</sup> / <sub>4</sub>	104°	
2-Chloropropene.....	30	0.918 <sup>9</sup> / <sub>4</sub>		
1-Chloropropene.....	36		114	
Allyl chloride.....	46	0.938	*	
2-Bromopropene.....	48	1.362		
Vinyl iodide.....	56	2.080 <sup>0</sup> / <sub>4</sub>		
Chloroprene.....	59	0.958 <sup>20</sup> / <sub>20</sub>		
1-Bromopropene.....	60	1.428	114	
Allyl bromide.....	71	1.398	*	
Allyl iodide.....	103	1.848 <sup>12</sup> / <sub>12</sub>	*	
β-Chlorostyrene.....	199	1.112 <sup>15</sup> / <sub>4</sub>	115	
β-Bromostyrene.....	221	1.427	115	91°

\* Crotonanilide 114°.

## Halides—Alkyl, Cycloalkyl, and Aalkyl

Name of Compound	B.P.	Derivatives		
		Anilide	α-Naphthalide	Alkylmercuric Halide
<i>Chlorides:</i>				
Ethyl.....	12°	104°	126°	192°
Isopropyl.....	36	103		97
n-Propyl.....	46	92	121	147
tert-Butyl.....	51	128	147	
sec-Butyl.....	67	108	129	
Isobutyl.....	68	109	125	
n-Butyl.....	77	63	112	127
Neopentyl.....	85	131		118
tert-Pentyl.....	86	92	138	
Isopentyl.....	100	108	111	86
n-Pentyl.....	107	96	112	110
n-Hexyl.....	134	69	106	125
Cyclohexyl.....	142	146	188	164
n-Heptyl.....	160	57	95	119
Benzyl.....	179	117	166	
n-Octyl.....	184	57	91	
β-Phenylethyl.....	190	97		
α-Phenylethyl.....	195	133		
n-Nonyl.....	202			

**Halides—Alkyl, Cycloalkyl, and Aralkyl—Continued**

Name of Compound	B.P.	Derivatives		
		Anilide	$\alpha$ -Naphthalide	Alkylmercuric Halide
Bornyl.....	207°			
<i>p</i> -Chlorobenzyl.....	214	166°		
<i>n</i> -Undecyl.....	241			
<i>n</i> -Decyl.....	223			
Cetyl.....	289d.			102°
<i>Bromides:</i>				
Methyl.....	5	114	160°	160
Ethyl.....	38	104	126	193
Isopropyl.....	60	103		93
<i>n</i> -Propyl.....	71	92	121	138
<i>tert</i> -Butyl.....	72	128	147	
<i>sec</i> -Butyl.....	90	108	129	39
Isobutyl.....	91	109	125	55
<i>n</i> -Butyl.....	100	63	112	129
<i>tert</i> -Pentyl.....	108	92	138	
Neopentyl.....	109	126		
Isopentyl.....	118	108	111	80
2-Pentyl.....	118	93	104	
3-Pentyl.....	119	121		
<i>n</i> -Pentyl.....	129	96	112	122
Cyclopentyl.....	137			
<i>n</i> -Hexyl.....	157	69	106	118
Cyclohexyl.....	165	146	188	153
<i>n</i> -Heptyl.....	174	57	95	118
Benzyl.....	198	117	166	119
<i>n</i> -Octyl.....	204	57	91	109
$\alpha$ -Phenylethyl.....	205	133		
2-Ethylcyclohexyl.....	212			
$\beta$ -Phenylethyl.....	218	97		169
<i>n</i> -Nonyl.....	220			109
<i>Iodides:</i>				
Methyl.....	43	114	160	145
Ethyl.....	72	104	126	182
Isopropyl.....	89	103		125
<i>tert</i> -Butyl.....	98	128	147	
<i>n</i> -Propyl.....	102	92	121	112
<i>sec</i> -Butyl.....	119	108	129	
Isobutyl.....	120	109	125	72
<i>tert</i> -Pentyl.....	128	92	138	
<i>n</i> -Butyl.....	130	63	112	117
2-Iodopentane.....	142			
Isopentyl.....	148	108	111	122
<i>n</i> -Pentyl.....	156	96	112	110
<i>n</i> -Hexyl.....	180	69	106	110
<i>n</i> -Heptyl.....	204	57	95	103
Octyl.....	226			

## Halides—Aryl Halides (Liquids)

Name of Compound	B.P.	Derivatives			
		Nitration Product		Miscellaneous	
		Position	M.P.	Compound	M.P.
Fluorobenzene	85°			Sulfone	98°
<i>o</i> -Fluorotoluene	114				
<i>m</i> -Fluorotoluene	115				
<i>p</i> -Fluorotoluene	117				
Chlorobenzene	132	2, 4	52°*		
Bromobenzene	157	2, 4	75	$\alpha$ -Naphthalide	161
<i>o</i> -Chlorotoluene	159	3, 5	63	<i>o</i> -Chlorobenzoic acid	140
<i>m</i> -Chlorotoluene	162	4, 6	91	<i>m</i> -Chlorobenzoic acid	158
<i>p</i> -Chlorotoluene	162	2	38	<i>p</i> -Chlorobenzoic acid	242
<i>m</i> -Dichlorobenzene	172	4, 6	103		
1-Chloro-2-ethylbenzene	178			<i>o</i> -Chlorobenzoic acid	140
<i>o</i> -Dichlorobenzene	179	4, 5	110	<i>o</i> -Bromobenzoic acid	147
<i>o</i> -Bromotoluene	181	3, 5	82	<i>m</i> -Bromobenzoic acid	155
<i>p</i> -Chloroethylbenzene	182			<i>m</i> -Chlorobenzoic acid	158
<i>m</i> -Bromotoluene	183	4, 6	103	<i>p</i> -Bromobenzoic acid	251
1-Chloro-3-ethylbenzene	184			<i>p</i> -Bromoiodobenzene	91
<i>p</i> -Bromotoluene	185	2	47	<i>o</i> -Chlorobenzoic acid	140
Iodobenzene	188	4	171	2,4-Dichlorobenzoic acid	160
1-Chloro-2-isopropylbenzene	191				
2,4-Dichlorotoluene	195	3, 5	104	<i>p</i> -Chlorobenzoic acid	242
<i>o</i> -Bromochlorobenzene	195			2,6-Dichlorobenzoic acid	130
1,3-Bromochlorobenzene	196			<i>o</i> -Bromobenzoic acid	147
<i>p</i> -Chlorocumene	198			<i>m</i> -Iodobenzoic acid	186
2,6-Dichlorotoluene	199			<i>p</i> -Bromobenzoic acid	251
1-Bromo-2-ethylbenzene	199			<i>o</i> -Bromobenzoic acid	147
<i>m</i> -Iodotoluene	204			<i>o</i> -Iodobenzoic acid	162
1-Bromo-4-ethylbenzene	205			<i>p</i> -Iodobenzoic acid	265
1-Bromo-2-isopropylbenzene	210				
<i>o</i> -Iodotoluene	211	6	103		
<i>p</i> -Iodotoluene	211				
1,2,4-Trichlorobenzene	213	5	56		
<i>m</i> -Dibromobenzene	219	4	61		
<i>p</i> -Bromocumene	219			<i>p</i> -Bromobenzoic acid	251

\* Metastable forms melting at 27° and 43° are also reported.

**Halides—Aryl Halides (Liquids)—Continued**

Name of Compound	B.P.	Derivatives			
		Nitration Product		Miscellaneous	
		Position	M.P.	Compound	M.P.
<i>o</i> -Dibromobenzene . . . . .	224°	4, 5	114°	.....	.....
Bromomesitylene . . . . .	225	.....	.....	.....	.....
2-Bromocymene . . . . .	234	?, ?	97	Anilide . . . . .	143°
2,5-Dibromotoluene . . . . .	236	.....	.....	2,5-Dibromobenzoic acid . . . . .	157
3,4-Dibromotoluene . . . . .	241	.....	.....	3,4-Dibromobenzoic acid . . . . .	233
<i>o</i> -Bromiodobenzene . . . . .	257	.....	.....	.....	.....
$\alpha$ -Chloronaphthalene . . . . .	263	4, 5	180	Picrate . . . . .	137
$\alpha$ -Bromonaphthalene . . . . .	279	4	85	.....	.....
2-Bromobiphenyl . . . . .	297	.....	.....	<i>o</i> -Bromobenzoic acid . . . . .	147
1-Iodonaphthalene . . . . .	305	.....	.....	Picrate . . . . .	128

**Halides—Aryl Halides (Solids)**

Name of Compound	M.P.	Derivatives			
		Nitration Product		Miscellaneous	
		Position	M.P.	Compound	M.P.
<i>p</i> -Bromotoluene . . . . .	28°	2	47°	<i>p</i> -Bromobenzoic acid . . . . .	251°
2-Chlorobiphenyl . . . . .	34	.....	.....	<i>o</i> -Chlorobenzoic acid . . . . .	140
<i>p</i> -Iodotoluene . . . . .	35	.....	.....	<i>p</i> -Iodobenzoic acid . . . . .	265
$\alpha,\beta$ -Dichloronaphthalene . . . . .	36	.....	.....	.....	.....
<i>m</i> -Diiodobenzene . . . . .	40	.....	.....	.....	.....
1,2,4-Tribromobenzene . . . . .	44	.....	.....	.....	.....
1,2,3,4-Tetrachlorobenzene . . . . .	46	.....	.....	.....	.....
1,2,3,5-Tetrachlorobenzene . . . . .	51	.....	.....	.....	.....
1,2,3-Trichlorobenzene . . . . .	52	4	56	.....	.....
<i>p</i> -Dichlorobenzene . . . . .	53	2	54	.....	.....
$\beta$ -Iodonaphthalene . . . . .	55	.....	.....	Anilide . . . . .	170

## Halides—Aryl Halides (Solids)—Continued

Name of Compound	M. P.	Derivatives			
		Nitration Product		Miscellaneous	
		Position	M. P.	Compound	M. P.
$\beta$ -Chloronaphthalene . . .	56°	1, 8	175°	Picrate . . . . .	81°
$\beta$ -Bromonaphthalene . . .	59			Anilide . . . . .	170
2,2'-Dichlorobiphenyl . . .	60				
$\beta$ -Fluoronaphthalene . . .	60			Picrate . . . . .	101
1,3,5-Trichlorobenzene . . .	63	2	68		
1,2-Dibromonaphthalene . . .	67			3,4-Dibromophthalic acid . . . . .	196
<i>p</i> -Bromochlorobenzene . . .	67	2	72		
2,5-Dichloro- <i>p</i> -xylene . . .	68			2,5-Dichloroterephthalic acid . . . . .	306
4-Chlorobiphenyl . . . . .	77				
2,2'-Dibromobiphenyl . . .	81				
1,4-Dibromonaphthalene . . . . .	82			3,6-Dibromophthalic acid . . . . .	135
<i>m</i> -Difluorobenzene . . . . .	82				
Pentachlorobenzene . . . . .	86				
1,2,3-Tribromobenzene . . . . .	87				
<i>p</i> -Difluorobenzene . . . . .	88				
<i>p</i> -Dibromobenzene . . . . .	89	2	84		
4-Bromobiphenyl . . . . .	89				
<i>p</i> -Bromiodobenzene . . . . .	92				
<i>o</i> -Difluorobenzene . . . . .	92				
4-Iodobiphenyl . . . . .	114			Dichloride . . . . .	102d.
1,3,5-Tribromobenzene . . . . .	120				
<i>p</i> -Diiodobenzene . . . . .	129			<i>p</i> -Iodonitrobenzene . . . . .	171
1,2,4,5-Tetrachlorobenzene . . . . .	138				
4,4'-Dichlorobiphenyl . . . . .	149			<i>p</i> -Chlorobenzoic acid . . . . .	242
4,4'-Dibromobiphenyl . . . . .	169				
1,2,4,5-Tetrabromobenzene . . . . .	180	3	168		
Naphthalene tetrachloride . . . . .	182			1,3-Dichloronaphthalene . . . . .	61
Hexachlorobenzene . . . . .	229			Chloranil . . . . .	290



**Halides—Polyhalo Derivatives of Hydrocarbons (Liquids)**

Name of Compound	B.P.	Sp. Gr.	$n_D$
1,2-Bromofluoroethylene.....	36°	1.693 <sup>20/4</sup>	.....
Methylene chloride.....	42	1.378 <sup>0/4</sup>	1.4237
Dichloroethylene ( <i>cis</i> ).....	48	1.265 <sup>15/4</sup>	1.4490
Perfluoro- <i>n</i> -hexane.....	57	1.699 <sup>20/4</sup>	1.2515 <sup>22/0</sup>
Dichloroethylene ( <i>trans</i> ).....	60	1.291 <sup>15/4</sup>	1.4518
Ethylidene chloride.....	60	1.180 <sup>22/4</sup>	1.4166
Chloroform.....	61	1.504 <sup>12/4</sup>	1.4467
<i>m</i> -Nitrobenzal chloride.....	65	.....	.....
2,2-Dichloropropane.....	70	1.093	1.4093
1,1,1-Trichloroethane.....	74	1.325 <sup>26/4</sup>	1.4349
Carbon tetrachloride.....	78	1.591 <sup>25/25</sup>	1.4607
<i>p</i> -Nitrobenzal bromide.....	82	.....	.....
1-Bromo-1-chloroethane.....	83	1.667 <sup>16/4</sup>	.....
Ethylene chloride.....	83	1.256	1.4443
Trichloroethylene.....	90	1.440 <sup>15/0</sup>	1.4782
Methylene bromide.....	98	2.498 <sup>15/4</sup>	.....
Propylene chloride.....	98	1.166 <sup>14/4</sup>	1.4388
Benzal trifluoride.....	102	.....	.....
Bromotrichloromethane.....	105	.....	.....
1-Bromo-2-chloroethane.....	107	1.689 <sup>19/4</sup>	.....
Ethylidene bromide.....	112	2.100 <sup>17/4</sup>	1.5128
1,1,2-Trichloroethane.....	114	1.457 <sup>10/4</sup>	1.4711
2,3-Dichlorobutane.....	116	.....	.....
Tetrachloroethylene.....	121	1.631 <sup>9/4</sup>	1.5055
1,2-Dichlorobutane.....	124	.....	.....
Trimethylene chloride.....	125	1.190 <sup>18/4</sup>	.....
Ethylene bromide.....	130	2.178	1.5379
1,1,1,2-Tetrachloroethane.....	131	.....	.....
1,2-Dibromopropene.....	132	2.008 <sup>20/4</sup>	.....
2,3-Dibromopropene.....	140	.....	.....
Propylene bromide.....	142	1.933	1.5203
Trimethylene chlorobromide.....	143	1.593 <sup>20/4</sup>	1.4708
<i>s</i> -Tetrachloroethane.....	147	1.614 <sup>0/4</sup>	1.4942
Isobutylene bromide.....	149	1.759	1.509
1,2-Dibromo-1-butene.....	150	1.887 <sup>0/4</sup>	.....
Bromoform.....	151	2.904 <sup>15/4</sup>	1.589
1,2,3-Trichloropropane.....	155	1.417	.....
1,3-Dibromopropene.....	156	2.097 <sup>0/4</sup>	1.538 <sup>25/0</sup>
2,3-Dibromobutane.....	158	1.830	.....

## Halides—Polyhalo Derivatives of Hydrocarbons (Liquids)—Continued

Name of Compound	B.P.	Sp. Gr.	$n_D$
Pentachloroethane	161°	1.693 <sup>19/4</sup>	1.504
1,2-Dibromobutane	165	1.820 <sup>29/0</sup>	.....
Trimethylene bromide	165	1.973 <sup>17/4</sup>	1.523
1,3-Dibromo-2-butene	169	1.877 <sup>20/4</sup>	1.548
1,2,3-Trichlorobutane	169	.....	.....
1,3-Dibromobutane	174	1.807	1.507
Methylene iodide	180d.	3.285 <sup>15/4</sup>	1.7425
1,1,2-Tribromoethane	189	2.6211 <sup>20/4</sup>	1.5933
1,4-Dibromobutane	198	1.847 <sup>0/4</sup>	.....
s-Tetrabromoethane	200d.	2.971 <sup>17/4</sup>	1.638
Benzal chloride	212	1.295 <sup>16/4</sup>	1.5515
o-Chlorobenzyl chloride	214	.....	.....
p-Chlorobenzyl chloride	214	.....	.....
m-Chlorobenzyl chloride	216	1.269 <sup>20/4</sup>	.....
1,2,3-Tribromopropane	219	2.436 <sup>23/4</sup>	1.584
Benzotrichloride	220	1.380 <sup>14/4</sup>	1.5573
Pentamethylene bromide	221	1.706 <sup>18/4</sup>	.....
1,8-Dibromoöctane	272	1.468 <sup>15/4</sup>	1.501 <sup>15/0</sup>

## Halides—Polyhalo Derivatives of Hydrocarbons (Solids)

Name of Compound	M.P.	Derivative
p-Chlorobenzyl chloride	29°	p-Chlorobenzoic acid 242°
Heptachloropropane	29	.....
o-Bromobenzyl bromide	30	o-Bromobenzoic acid 147
m-Bromobenzyl bromide	41	m-Bromobenzoic acid 155
p-Bromobenzyl chloride	50	p-Bromobenzoic acid 251
p-Bromobenzyl bromide	63	p-Bromobenzoic acid 251
Ethylene iodide	82	Ethylene glycol di- $\beta$ -naphthyl ether 148
Carbon tetrabromide	92	.....
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane (DDT)	108	.....
Iodoform	119	Quinoline addition compound 65
$\alpha$ -Benzene hexachloride	157	.....
s-Tetramethyldichloroethane	160	.....
s-Tetramethyldibromoethane	169	.....
Hexachloroethane	187	.....
$\beta$ -Benzene hexachloride	310	.....

**Hydrocarbons—Aromatic (Liquids)**

Name	B.P.	Sp. Gr.	Nitration Product		Aroyl- benzoic Acid	Picrate
			Position	M.P.		
Benzene.....	80°	0.874	1, 3	89°	127°	84°
Toluene.....	111	0.881 <sup>4</sup> / <sub>4</sub>	2, 4	70	137	88
Ethylbenzene.....	135	0.876 <sup>19</sup> / <sub>4</sub>	2, 4, 6	37	122	96
<i>p</i> -Xylene.....	137	0.866 <sup>14</sup> / <sub>4</sub>	2, 3, 5	137	132	90
<i>m</i> -Xylene.....	139	0.871 <sup>12</sup> / <sub>4</sub>	2, 4	83	126	91
<i>o</i> -Xylene.....	142	0.890 <sup>4</sup> / <sub>4</sub>	4, 5	71	178	88
Isopropylbenzene (Cu- mene).....	153	0.875 <sup>4</sup> / <sub>4</sub>	2, 4, 6	109	133	.....
<i>n</i> -Propylbenzene.....	158	0.861	.....	.....	125	103
Mesitylene.....	164	0.869 <sup>10</sup> / <sub>4</sub>	2, 4	86	211	97
<i>p</i> -Ethyltoluene.....	162	0.861	.....	.....	.....	.....
<i>o</i> -Ethyltoluene.....	165	0.881	.....	.....	.....	.....
Pseudocumene.....	168	0.895	3, 5, 6	185	.....	97
<i>tert</i> -Butylbenzene.....	169	0.867	2, 4	62	.....	.....
Isobutylbenzene.....	173	0.853	.....	.....	.....	.....
<i>sec</i> -Butylbenzene.....	173	0.862	.....	.....	.....	.....
<i>m</i> -Cymene.....	175	0.861	.....	.....	.....	.....
<i>p</i> -Cymene.....	175	0.857	2, 6	54	123	.....
1,2,3-Trimethylben- zene.....	176	0.894	.....	.....	.....	91
Hydrindene.....	177	0.965	.....	.....	.....	.....
<i>o</i> -Cymene.....	178	0.877	.....	.....	.....	.....
Indene.....	180	1.000	.....	.....	.....	98
<i>m</i> -Propyltoluene.....	182	0.8623	.....	.....	.....	.....
<i>m</i> -Diethylbenzene.....	182	0.860	2, 4, 6	62	114	.....
<i>n</i> -Butylbenzene.....	182	0.862	.....	.....	97	.....
<i>p</i> -Propyltoluene.....	184	0.859	.....	.....	.....	.....
<i>o</i> -Diethylbenzene.....	184	0.881	.....	.....	.....	.....
<i>p</i> -Diethylbenzene.....	184	0.862	.....	.....	.....	.....
Isodurene.....	195	.....	4, 6	157	213	.....
<i>n</i> -Pentylbenzene.....	202	0.866 <sup>16</sup> / <sub>16</sub>	.....	.....	.....	.....
<i>m</i> -Diisopropylbenzene.....	203	0.856	.....	.....	.....	.....
<i>o</i> -Diisopropylbenzene.....	204	0.877	.....	.....	.....	.....
Prehnitene.....	204	0.901 <sup>20</sup> / <sub>4</sub>	5, 6	176	.....	.....
1,2,3,4-Tetramethyl- benzene.....	205	0.905	5, 6	176	.....	95
Tetralin.....	206	0.971	5, 7	95	153	.....
<i>p</i> -Diisopropylbenzene.....	210	0.857	.....	.....	.....	.....
1,3,5-Triethylbenzene.....	218	0.863	2, 4, 6	108	129	.....
<i>n</i> -Hexylbenzene.....	226	0.878	.....	.....	.....	.....

**Hydrocarbons—Aromatic (Liquids)—Continued**

Name	B.P.	Sp. Gr.	Nitration Product		Aroyl- benzoic Acid	Picrate
			Position	M.P.		
Cyclohexylbenzene...	237°	0.955	4	58°		
1-Methylnaphthalene...	240	1.001 <sup>19/4</sup>	4	71	169°	141°
1-Ethyl-naphthalene...	258	1.008				78
1,4-Dimethylnaphthalene...	263	1.008				140
1,1-Diphenylethane...	270	1.003 <sup>20/0</sup>				

**Hydrocarbons—Aromatic (Solids)**

Name	M.P.	Nitration Product		Aroyl- benzoic Acid	Picrate
		Position	M.P.		
Diphenylmethane...	26°	2, 4, 2', 4'	172°		
$\beta$ -Methylnaphthalene...	32	1	81		116°
Pentamethylbenzene...	51	6	154		131
Dibenzyl...	52	4, 4'	180		
Biphenyl...	70	4, 4'	233	224°	
Durene...	79	3, 6	205	263	
Naphthalene...	80	1	61	172	149
<i>m</i> -Diphenylbenzene...	85				
Triphenylmethane...	92	4, 4', 4''	206		
Acenaphthene...	95	5	101	198	161
Retene...	98				124
Phenanthrene...	100				144
2,3-Dimethylnaphthalene...	104				124
Fluorene...	115	2, 7	199	227	84
Pyrene...	148				220
$\alpha, \alpha'$ -Binaphthyl...	160				145
Hexamethylbenzene...	162		176		170
$\beta, \beta'$ -Binaphthyl...	188				184
<i>s</i> -Tetraphenylethane...	211	4, 4, 4, 4	143		
<i>p</i> -Terphenyl...	213				
Anthracene...	216				138
Chrysene...	251			214	273
Picene...	364				

**Hydrocarbons—Alkanes and Cycloalkanes**

Name	B.P.	Sp. Gr.	$n_D^{20}$
Neopentane.....	9°	0.613 <sup>0/0</sup>	1.3513 (0°)
Isopentane.....	31	0.613 <sup>14/4</sup>	1.355
Pentane.....	36	0.631	1.3570
Cyclopentane.....	50	0.750	1.4093
2-Methylpentane.....	60	0.653	1.3716
3-Methylpentane.....	63	0.664	1.3764
<i>n</i> -Hexane.....	68	0.660	1.3754
Methylcyclopentane.....	72	0.749	1.4100
Cyclohexane.....	80	0.790	1.4263
1,1-Dimethylcyclopentane.....	88	0.755	1.4136
2-Methylhexane.....	90	0.679	1.3851
1,2-Dimethylcyclopentane ( <i>trans</i> ).....	92	0.751	1.4120
3-Methylhexane.....	92	0.687	1.3887
3-Ethylpentane.....	94	0.698	1.3934
<i>n</i> -Heptane.....	98	0.684	1.385
2,2,4-Trimethylpentane.....	99	0.692 <sup>20/4</sup>	1.3916
Methylcyclohexane.....	100	0.769	1.4235
1,2-Dimethylcyclopentane ( <i>cis</i> ).....	100	0.773	1.4222
Ethylcyclopentane.....	104	0.766	1.4198
1,1,3-Trimethylcyclopentane.....	105	0.748	1.4112
4-Methylheptane.....	118	0.705	1.3985
2-Methylheptane.....	118	0.698	1.3950
3-Ethylhexane.....	119	0.714	1.4440
1,1-Dimethylcyclohexane.....	120	0.781	1.4290
1,4-Dimethylcyclohexane ( <i>trans</i> ).....	119	0.763	1.4209
1,4-Dimethylcyclohexane ( <i>cis</i> ).....	124	0.783	1.4297
<i>n</i> -Octane.....	125	0.703	1.3890
Ethylcyclohexane.....	132	0.788	1.4332
<i>n</i> -Nonane.....	149	0.717	1.405
<i>n</i> -Propylcyclohexane.....	157	0.795	1.4370
2,7-Dimethyloctane.....	158	0.735 <sup>10/4</sup>	1.408
<i>p</i> -Menthane.....	169	0.796 <sup>15/4</sup>	1.437
Cyclononane.....	172	0.8534 <sup>15/4</sup>	1.4328 <sup>16</sup> <sub>D</sub>
<i>n</i> -Decane.....	173	0.730	1.415
Decalin ( <i>trans</i> ).....	185	0.870	1.4697
Decalin ( <i>cis</i> ).....	194	0.896	1.4811
<i>n</i> -Undecane.....	194	0.745 <sup>15/4</sup>	1.4184
Cyclodecane.....	201	0.8577 <sup>20/4</sup>	1.4692
<i>n</i> -Dodecane.....	215	0.755 <sup>15/4</sup>	1.4209
<i>n</i> -Tridecane.....	236	0.7563	1.4256
Tetradecane.....	254	0.764	1.4289
Pentadecane.....	271	0.769	1.4310
Hexadecane.....	287	0.773	1.4352

## Hydrocarbons—Unsaturated

Name	B.P.	M. P.	Sp. Gr.	$n_D$	Derivative M.P.
3-Methyl-1-butene . . .	21°	.....	0.660 <sup>15/15</sup>	.....	.....
1,4-Pentadiene . . . . .	26	.....	0.661	1.3887	.....
2-Butyne . . . . .	27	.....	0.688	1.3893	Tetrabromide . 243°
1-Pentene . . . . .	30	.....	0.641	1.3710	.....
2-Methyl-1-butene . . .	31	.....	0.650	1.3778	.....
Isoprene . . . . .	34	.....	0.681	1.4219	.....
2-Pentene . . . . .	36	.....	0.651	1.3789	.....
Trimethylethylene . . .	38	.....	0.668 <sup>13/4</sup>	1.3855	.....
1-Pentyne . . . . .	40	.....	0.688	1.4079	Mercuride . . . . 118
Cyclopentadiene . . . .	42	.....	0.805 <sup>19/4</sup>	1.4470	.....
1,3-Pentadiene . . . . .	42	.....	0.6803	1.4309	Tetrabromide . 114
1,2-Pentadiene . . . . .	45	.....	0.693	1.4209	.....
Cyclopentene . . . . .	46	.....	0.774 <sup>18/4</sup>	1.4218	.....
2,3-Pentadiene . . . . .	48	.....	0.695	1.4284	.....
2-Pentyne . . . . .	55	.....	0.710	1.4045	.....
1,5-hexadiene . . . . .	59	.....	0.690	1.4010	.....
1-Hexene . . . . .	66	.....	0.673	1.3858	.....
3-Hexene . . . . .	67	.....	0.682	1.3942	.....
2-Hexene . . . . .	68	.....	0.681	1.3928	.....
1-Hexyne . . . . .	70	.....	0.712	1.3990	Mercuride . . . . 99
Tetramethylethylene . .	72	.....	0.728 <sup>0/4</sup>	.....	.....
1,3,5-Hexatriene . . . .	78	.....	0.718	1.4330	.....
1,3-Cyclohexadiene . . .	80	.....	0.841	1.4740	.....
2,4-Hexadiene . . . . .	81	.....	0.715	1.4493	Tetrabromide . 185
3-Hexyne . . . . .	81	.....	0.724	1.4115	.....
Cyclohexene . . . . .	84	.....	0.809	1.4492	Adipic acid . . . . 152
1-Heptene . . . . .	94	.....	0.697	1.3998	.....
1-Heptyne . . . . .	100	.....	0.750 <sup>19/4</sup>	1.418	Mercuride . . . . 61
Diisobutylene . . . . .	101	.....	0.715 <sup>20/4</sup>	1.4082	.....
4-Methylcyclohexene . .	103	.....	0.799	1.4430	$\beta$ -Methyladipic acid . . . . . 93
3-Methylcyclohexene . .	105	.....	0.800	1.4426	$\alpha$ -Methyladipic acid . . . . . 64
1-Methylcyclohexene . .	111	.....	0.809	1.4496	Nitrosochloride 97
Cycloheptene . . . . .	115	.....	0.823	1.4580	.....
1-Octene . . . . .	121	.....	0.716	1.4088	.....
1-Octyne . . . . .	132	.....	0.747	1.4172	.....
Phenylacetylene . . . .	140	.....	0.930	1.5524	Mercuride . . . . 125
Styrene . . . . .	146	.....	0.925	1.5485	Dibromide . . . . 73

**Hydrocarbons—Unsaturated—Continued**

Name	B.P.	M.P.	Sp. Gr.	$n_D$	Derivative M.P.
<i>l</i> -Bornylene.....	146°	113°	.....	.....	.....
1-Nonene.....	147	.....	0.729	1.4154	.....
<i>d</i> - or <i>l</i> -Pinene.....	156	.....	0.858	1.4653	Dibromide.... 164°
Allylbenzene.....	157	.....	0.893	.....	.....
<i>l</i> -Camphene.....	160	42	0.822	1.4621	Dibromide.... 89
Isopropenylbenzene..	165	.....	0.910	1.5386	.....
Myrcene.....	167	.....	0.798	1.4706	.....
<i>m</i> -Methylstyrene.....	168	.....	0.900	1.542	.....
<i>p</i> -Methylstyrene.....	169	.....	0.897	1.541	.....
1-Decene.....	171	.....	0.741	1.4220	.....
<i>o</i> -Methylstyrene.....	171	.....	0.916	1.550	.....
Limonene.....	176	.....	0.846 <sup>18/4</sup>	1.4727	Tetrabromide . 104
Sylvestrene.....	176	.....	0.851 <sup>16/4</sup>	1.4774	Tetrabromide . 135
Propenylbenzene.....	177	.....	0.914 <sup>15/15</sup>	1.5143	.....
Indene.....	180	.....	1.000	1.5710	Picrate..... 98
Dipentene.....	181	.....	0.854 <sup>16/4</sup>	1.4730	Tetrabromide . 124
1-Undecene.....	193	.....	0.750	1.4261	.....
Dihydronaphthalene..	212	15	0.998	1.5740	.....
1-Dodecene.....	213	.....	0.758	1.4300	.....
1,1-Diphenylethylene.	277	8	1.038 <sup>14/4</sup>	1.5967	.....
Diphenylacetylene...	298	.....	.....	.....	.....
Stilbene ( <i>trans</i> ).....	306	125	0.970 <sup>125/16</sup>	.....	Dibromide.... 237
1,4-Diphenylbutadi- ene ( <i>trans</i> ).....	350	148	.....	.....	.....
1,4-Diphenylbutadi- ene ( <i>cis</i> ).....	.....	70	.....	.....	.....
1,1,2-Triphenylethyl- ene.....	.....	73	.....	.....	.....

## Ketones (Liquids)

Name of Compound	B.P.	Derivatives				
		Oxime	Semi-carbazonone	Phenyl-hydrazone	2,4-Dinitrophenyl-hydrazone	p-Nitrophenyl-hydrazone
Acetone.....	56°	59°	187°	42°	126°	152°
Ethyl methyl ketone.....	80	.....	146	.....	117	129
Methyl vinyl ketone.....	80	.....	141	.....	.....	.....
Biacetyl.....	88	{ 74 (mono) 245 (di) }	278	245	315	.....
Isopropyl methyl ketone....	94	.....	113	.....	117	.....
Methyl n-propyl ketone....	102	58	110	.....	144	117
Diethyl ketone.....	102	69	139	.....	156	141
Pinacolone.....	106	74	157	.....	125	139
Isobutyl methyl ketone....	119	58	135	.....	95	.....
Chloroacetone.....	119	.....	164d.	.....	.....	.....
$\alpha,\alpha$ -Dichloroacetone.....	120	.....	163	.....	.....	.....
Diisopropyl ketone.....	125	34	160	.....	95	.....
n-Butyl methyl ketone....	129	49	122	.....	106	88
Mesityl oxide.....	130	49	164	.....	203	134
Cyclopentanone.....	131	56	205	50	142	154
Bromoacetone.....	136	36	.....	.....	.....	.....
Acetylacetone.....	139	149	.....	.....	{ (mono) 122 (di) 209 }	.....
2-Methylcyclopentanone....	139	.....	184	.....	.....	.....
Di-n-propyl ketone.....	145	.....	133	.....	75	.....
Acetoin.....	145	.....	185	243d.	315	.....
Hydroxyacetone (Acetol)...	146	71	196	103	129	.....
n-Pentyl methyl ketone....	151	.....	127	207	89	73
Cyclohexanone.....	155	90	166	77	162	146
Di-sec-butyl ketone.....	162	.....	84	.....	.....	.....
2-Methylcyclohexanone....	163	43	195	.....	137	.....
Diacetone alcohol.....	164	57	.....	.....	159	.....
Diisobutyl ketone.....	168	210	121	.....	92	.....
3-Methylcyclohexanone....	169	.....	180	.....	155	.....
4-Methylcyclohexanone....	169	37	199	.....	130	.....
n-Hexyl methyl ketone....	172	.....	122	.....	58	92
Methyl cyclohexyl ketone...	180	60	177	.....	140	154
Cycloheptanone.....	181	23	163	.....	148	137
Di-n-butyl ketone.....	187	.....	90	.....	41	.....



**Ketones (Liquids)—Continued**

Name of Compound	B.P.	Derivatives			
		Oxime	Semi-carba- zone	Phenyl- hydra- zone	2,4-Dini- trophenyl- hydrazone
Acetylacetone.....	188°	(di) 137°	(di) 220°	(di) 120°	255°
Butyrolin.....	190				99
Phorone.....	198	48	186		112
Acetophenone.....	200	59	198	105	250
$\beta$ -Thujone.....	202	55	174		114
<i>l</i> -Menthone.....	207	59	187	53	146
Isophorone.....	214	76	191	68	130
Methyl 2-thienyl ketone.....	214	81	191	95	
2-Hydroxyacetophenone.....	218	117	210	110	
Benzyl methyl ketone.....	216	70	198	87	156
Methyl <i>o</i> -tolyl ketone.....	216	61	206		159
Propiophenone.....	218	53	174		191
Methyl <i>m</i> -tolyl ketone.....	220	57	200		207
Isobutyrophenone.....	222	{ 61 94	181	73	163
Pulegone.....	224		174		142
Isovalerophenone.....	225	74	210		240
Carvone.....	225	72	142	106	193
Di- <i>n</i> -amyl ketone.....	226				Oil
Benzyl ethyl ketone.....	226		135		
Methyl <i>p</i> -tolyl ketone.....	226	86	205	94	260
<i>m</i> -Chloroacetophenone.....	228	88	232	176	
Phenyl <i>n</i> -propyl ketone.....	230	50	184	200	
<i>p</i> -Chloroacetophenone.....	232	95	201	114	231
Methyl $\beta$ -phenylethyl ketone..	235	85	142		
<i>m</i> -Methoxyacetophenone.....	240		196		
<i>n</i> -Valerophenone.....	242	52	166	162	166
<i>o</i> -Methoxyacetophenone.....	245	83	183	114	
Acetomesitylene.....	245				
2-Aceto- <i>p</i> -cymene.....	250				
Dypnone.....	345	{ <i>syn</i> 134 <i>anti</i> 78	151		

## Ketones (Solids)

Name of Compound	M.P.	B.P.	Derivatives			
			Oxime	Semi-carbazon	Phenyl-hydrazone	2,4-Dinitrophenylhydrazon
Benzyl methyl ketone.....	27°	216°	70°	198°	87°	156°
Phorone.....	28	198	48	186		
<i>p</i> -Methylacetophenone.....	28	226	88	205	96	258
2-Hydroxyacetophenone.....	28	218	117	210	110	
Dihexyl ketone.....	33					
$\alpha$ -Naphthyl methyl ketone..	34		139	229	146	
Dibenzyl ketone.....	34	330	125	146	120	100
<i>p</i> -Chloropropiophenone.....	36		63	176		
<i>p</i> -Methoxyacetophenone.....	38	258	87	198	142	220
Benzalacetone.....	41	262	115	187	157	223
1-Indanone.....	42	242	146	233	135	258
$\alpha,\alpha'$ -Dichloroacetone.....	45	173		120		
Thymoquinone.....	45	232	162	202	93 *	180 *
Benzophenone.....	48	305	141	164	137	239
$\omega$ -Bromoacetophenone (Phenacyl bromide).....	50		{ 88 97 }	146		
<i>p</i> -Bromoacetophenone.....	51	255	128	208	126	230
Methyl $\beta$ -naphthyl ketone..	53	300	145	237	176	262
Phenyl <i>p</i> -tolyl ketone.....	54	326	{ 154 136 }	122	109	200
$\omega$ -Chloroacetophenone (Phenacyl chloride).....	59	244	89	156		212
Desoxybenzoin.....	60	320	98	148	116	204
<i>p</i> -Methylbenzophenone.....	60		154	122	109	202
Benzoylacetone.....	61					
Benzalacetophenone.....	62	348	{ 73 75 }	{ 168 180 }	120	245
<i>p</i> -Methoxybenzophenone...	62	355	{ 116 138 }		{ 132 90 }	180
<i>p</i> -Toluquinone.....	68		134	179	130 *	128 *
Laurone.....	69		40	179		
Dihydroxyacetone.....	72		84			278
(+)- $\alpha$ -Bromocamphor.....	76	274				
Dibenzoylmethane.....	78			205		
<i>p</i> -Chlorobenzophenone.....	78		163		106	185
<i>m</i> -Nitroacetophenone.....	81	202	132	257	128	228
Fluorenone.....	83	341	195	234	151	283
Di- <i>p</i> -tolyl ketone.....	92	334	163		100	229
Benzil.....	95	347	{ 137 (mono) 237(di) }	{ 182 (mono) 244(di) }	{ 225 (di) }	189
3-Hydroxyacetophenone....	96			195		
<i>p</i> -Bromophenacyl bromide..	109		115			

**Ketones (Solids)—Continued**

Name of Compound	M.P.	B.P.	Derivatives			
			Oxime	Semi-carbazon	Phenyl-hydrazone	2,4-Dinitrophenyl-hydrazone
Dibenzalacetone.....	112°		144°	190°		180°
Benzoquinone.....	115		240d.	243	152° *	231 *
β-Naphthoquinone.....	120		169	184	138 *	
Acenaphthenone.....	121		175		90	
α-Naphthoquinone.....	125		207	247	206 *	278 *
p-Phenylphenacyl bromide..	125					
Vanillidincacetone.....	130				128	230
Benzoin.....	133	343°	151	206d.	106	245
Furoin.....	135		161		81	217
p-Hydroxybenzophenone...	135		152	194	144	244
2,4-Dihydroxyacetophenone	147		199	214	159	
p-Hydroxypropiophenone...	148					229
4,4'-Dichlorobenzophenone.	148		135			
Methone (5,5-Dimethyldi- hydroresorcinol).....	149		{ (mono) 115 (di)(anhyd) 176 }			
Benzanthrone.....	170					
Quinhydrone.....	171					
Xanthone.....	173	350	161		152	
Gallacetophenone.....	173		163	225		
dl-Camphor.....	178	205	118	235		164
(+)-Camphor.....	179	205	118	237	233	177
β-Methylanthraquinone.....	179					
Camphorquinone.....	198		{ 170 (mono) 140(di) }	{ 236 } { 147 }	170 *	{ 36 } * { 190 }
Phenanthrenequinone.....	207	360	{ 158 (mono) 202(di) }	220d.	165 *	313d.
Phloroacetophenone.....	219					
Anthraquinone.....	286		224		183 *	
Alizarin.....	289					
Chloranil.....	290				220	

\* These melting points are those of the addition compounds of the quinones and substituted hydrazines. The products are not true hydrazones.

## Nitro Compounds (Solids)

Name of Compound	M. P.	B. P.	Acyl Derivatives of the Amine		Special Derivatives
			Benzene-sulfonamide	Benzamide	
Tribromonitromethane.....	10°				
Tetranitromethane..	13	126°			
Trinitromethane....	15				NH <sub>4</sub> salt..... 200°d.
<i>m</i> -Nitrotoluene.....	16	231	95°	125°	
<i>m</i> -Nitrobenzyl alcohol	27				Benzoate..... 94
2-Methyl-2-nitropropane.....	26	127			
3,4-Dimethylnitrobenzene.....	29	258			
<i>o</i> -Chloronitrobenzene	32	246	129	99	2,4-Dinitrochlorobenzene..... 50
2-Nitrobiphenyl.....	33				
4-Bromo-3-nitrotoluene.....	33				
2,4-Dichloronitrobenzene.....	33	258	128	115	
<i>m</i> -Nitrophenetole....	34			103	
6-Chloro-2-nitrotoluene.....	37	238			6-Chloro-2-nitrobenzoic acid..... 161
4-Chloro-2-nitrotoluene.....	38	240			4-Chloro-2-nitrobenzoic acid..... 142
<i>m</i> -Iodonitrobenzene..	38				<i>m</i> -Iodoaniline..... 33
<i>m</i> -Nitroanisole.....	38	258			
<i>o</i> -Bromonitrobenzene	43	261		116	2,4-Dinitrochlorobenzene..... 72
<i>p</i> -Nitrobenzal chloride.....	43				<i>p</i> -Nitrobenzoic acid.. 242
<i>m</i> -Chloronitrobenzene	44	235	121	120	3,4-Dinitrochlorobenzene..... 37
Nitromesitylene.....	44	245		204	Dinitromesitylene.... 86
<i>o</i> -Nitrobenzyl chloride	48				

**Nitro Compounds (Solids)—Continued**

Name of Compound	M.P.	B.P.	Acyl Derivatives of the Amine		Special Derivatives
			Benzene-sulfonamide	Benzamide	
<i>o</i> -Nitroiodobenzene...	49°	.....	.....	.....	.....
2,4-Dinitrochlorobenzene.....	52*	315°d.	.....	178°	2,4-Dinitrophenol.... 114°
2,5-Dichloronitrobenzene.....	54	.....	.....	120	2,5-Dichloro-1,3-dinitrobenzene..... 104
<i>p</i> -Nitroanisole.....	54	258	95°	154	2,4-Dinitroanisole.... 89
<i>m</i> -Bromonitrobenzene	54	257	.....	136	3,4-Dinitrobromobenzene..... 59
<i>p</i> -Nitrotoluene.....	54	238	120	158	2,4-Dinitrotoluene.... 70
4-Iodo-3-nitrotoluene	55	.....	.....	.....	4-Iodo-3-aminotoluene 38
<i>m</i> -Nitrobenzyl bromide.....	58	.....	.....	.....	.....
$\beta$ -Nitrostyrene.....	58	260d.	.....	.....	.....
<i>p</i> -Nitrophenetole....	60	283	143	173	2,4-Dinitrophenetole . 86
3-Nitrobiphenyl.....	61	.....	.....	.....	3-Aminobiphenyl..... 30
$\alpha$ -Nitronaphthalene .	61	304	167	160	.....
<i>m</i> -Nitrobenzal chloride.....	65	.....	.....	.....	.....
2,6-Dinitrotoluene... 66	66	.....	.....	.....	.....
2,4,6-Trinitroanisole. 68	68	.....	.....	.....	Picric acid..... 122
2,4-Dinitrotoluene... 70	70	.....	.....	.....	2,4,6-Trinitrotoluene . 82
<i>p</i> -Nitrobenzyl chloride.....	71	.....	.....	.....	<i>p</i> -Toluidine..... 45
2-Nitro- <i>p</i> -chlorobromobenzene.....	72	.....	.....	.....	.....
2,4-Dinitrobromobenzene.....	72	.....	.....	.....	2,4-Dinitrophenol.... 114
<i>o</i> -Nitrobenzyl alcohol	74	270d.	.....	.....	Acetate..... 35
3,5-Dimethylnitrobenzene.....	75	273	.....	.....	.....
3,5-Dinitro- <i>o</i> -xylene .	76	.....	.....	.....	Nitroxylidine..... 75
2,4,6-Trinitrophenetole.....	78	.....	.....	.....	Picric acid..... 122

\* Metastable forms melting at 27° and 43° are also reported.

## Nitro Compounds (Solids)—Continued

Name of Compound	M. P.	B. P.	Acyl Derivatives of the Amine		Special Derivatives
			Benzene-sulfonamide	Benzamide	
$\beta$ -Nitronaphthalene..	78°	.....	136°	162°	.....
3,4-Dinitro- <i>o</i> -xylene.	82	.....	.....	.....	2-Nitro-3,4-dimethyl-aniline..... 66°
<i>p</i> -Nitrobenzal bromide.....	82	.....	.....	.....	<i>p</i> -Nitrobenzoic acid.. 241
2,4,6-Trinitrotoluene	82	.....	.....	.....	2,4,6-Trinitrobenzoic acid..... 220
<i>p</i> -Chloronitrobenzene	83	242°	121	192	<i>p</i> -Nitrophenol..... 114
Picryl chloride.....	83	.....	211	.....	Picric acid..... 122
2,4-Dinitro- <i>m</i> -xylene	84	.....	.....	.....	3-Nitro-2,4-dimethyl-aniline..... 84
4-Bromo-1-nitronaphthalene.....	85	.....	.....	.....	4-Bromo-1-naphthyl-amine..... 102
2,5-Dibromonitrobenzene.....	85	.....	.....	.....	Acetamide..... 171
2,4-Dinitromesitylene.....	85	.....	.....	.....	2,4,6-Trinitromesitylene..... 232
2,4-Dinitroanisole... ..	89	.....	.....	.....	2,4-Dinitrophenol.... 114
<i>m</i> -Dinitrobenzene... ..	90	302	194	240	<i>m</i> -Nitroaniline..... 114
3,6-Dinitro- <i>o</i> -xylene.	90	.....	.....	.....	4-Nitro-2,3-dimethyl-aniline..... 114
2,4,5-Trinitro- <i>m</i> -xylene.....	90	.....	.....	.....	.....
3,5-Dinitrotoluene... ..	92	.....	.....	.....	.....
2,4-Dimethyl-1,3-dinitrobenzene.....	93	.....	.....	.....	2,4-Dimethyl-1,3,5-trinitrobenzene..... 125
2,4'-Dinitrobiphenyl.	93	.....	.....	.....	.....
2,3-Dinitro- <i>p</i> -xylene.	93	.....	.....	.....	2,3-Dinitro- <i>p</i> -toluic acid..... 249
<i>p</i> -Nitrobenzyl alcohol	98	.....	.....	.....	Acetate..... 78
4-Chloro-2-nitroanisole.....	98	.....	.....	.....	4-Chloro- <i>o</i> -anisidine.. 84

**Nitro Compounds (Solids)—Continued**

Name of Compound	M. P.	B. P.	Acyl Derivatives of the Amino		Special Derivatives
			Benzene-sulfonamide	Benzamide	
<i>p</i> -Nitrobenzyl bromide.....	99°				
2,5-Dinitro- <i>m</i> -xylene.....	101				4-Nitro-2,6-dimethylaniline..... 158°
2,3'-Dinitrobiphenyl.....	110				
4-Nitrobiphenyl.....	113			230°	
<i>o</i> -Dinitrobenzene.....	118	319°	186°	301	<i>o</i> -Nitroaniline..... 71
4,5-Dinitro- <i>o</i> -xylene.....	118				2-Nitro-4,5-dimethylaniline..... 140
1,3,5-Trinitrobenzene.....	122				Naphthalene addn. cpd..... 153
2,6-Dinitro- <i>p</i> -xylene.....	123				3-Nitro-2,5-dimethylaniline..... 98
2,4,6-Tribromonitrobenzene.....	125			198	2,4,6-Tribromoaniline..... 122
<i>p</i> -Bromonitrobenzene.....	126	259	134	204	<i>p</i> -Nitrophenol..... 114
2,2'-Dinitrobiphenyl.....	128				2,2'-Diaminobiphenyl..... 81
4,5-Dinitro- <i>m</i> -xylene.....	132				2-Nitro-4,6-dimethylaniline..... 76
<i>p,p'</i> -Dinitrophenyl ether.....	143				
2,5-Dinitro- <i>p</i> -xylene.....	147				4-Nitro-2,5-dimethylaniline..... 145
1,8-Dinitronaphthalene.....	170				1,3,8-Trinitronaphthalene..... 218
<i>p</i> -Nitroiodobenzene.....	171			210	
<i>p</i> -Dinitrobenzene.....	172	299	247	300	<i>p</i> -Nitrophenol..... 114
3,3'-Dinitrobiphenyl.....	200				3,3'-Diaminobiphenyl..... 94
1,5-Dinitronaphthalene.....	214				1,4,5-Trinitronaphthalene..... 154
4,4'-Dinitrobiphenyl.....	237				Benzidine..... 128

**Nitroso, Azoxy, Azo, and Hydrazo Compounds**

Compound	M.P.	Compound	M.P.
<i>Nitroso Compounds:</i>		<i>Azo Compounds:</i>	
1-Nitroso-2,4-dimethylbenzene . . . . .	41°	<i>o</i> -Azotoluene . . . . .	55°
<i>p</i> -Nitrosotoluene . . . . .	48	<i>m</i> -Azotoluene . . . . .	55
<i>N</i> -Nitrosoacetanilide . . . . .	51d.	Azobenzene . . . . .	68
<i>m</i> -Nitrosotoluene . . . . .	53	1-Benzeneazonaphthalene . . . . .	70
<i>N</i> -Nitrosodiphenylamine . . . . .	66	<i>o</i> -Hydroxyazobenzene . . . . .	83
Nitrosobenzene . . . . .	68	Benzeneazodiphenylamine . . . . .	96
<i>o</i> -Nitrosotoluene . . . . .	72	<i>p</i> -Dimethylaminoazobenzene . . . . .	117
<i>p</i> -Nitroso- <i>N</i> -ethylaniline . . . . .	78	<i>p</i> -Aminoazobenzene . . . . .	125
<i>p</i> -Nitroso- <i>N,N</i> -diethylaniline . . . . .	84	Benzeneazo- <i>o</i> -cresol . . . . .	128
<i>p</i> -Nitroso- <i>N,N</i> -dimethylaniline . . . . .	87	1-Benzeneazo-2-naphthol . . . . .	131
1-Nitrosonaphthalene . . . . .	98	<i>o</i> -Azophenetole . . . . .	131
5-Nitroso- <i>o</i> -anisidine . . . . .	107	2-Benzeneazonaphthalene . . . . .	131
1-Nitroso-2-naphthol . . . . .	109	1,2'-Azonaphthalene . . . . .	136
<i>p</i> -Nitroso- <i>N</i> -methylaniline . . . . .	116	2-Benzeneazo-1-naphthol . . . . .	138
<i>p</i> -Nitrosophenol . . . . .	125d.	<i>p</i> -Azotoluene . . . . .	145
5-Nitroso- <i>o</i> -cresol . . . . .	135	<i>o</i> -Azobiphenyl . . . . .	145
<i>p</i> -Nitrosodiphenylamine . . . . .	144	<i>p</i> -Hydroxyazobenzene . . . . .	152
2-Nitroso-1-naphthol . . . . .	152d.	<i>p</i> -Azophenetole . . . . .	160
Nitrosothymol . . . . .	162	Benzeneazoresorcinol . . . . .	170
<i>p</i> -Nitrosoaniline . . . . .	174	1,1'-Azonaphthalene . . . . .	190
4-Nitroso-1-naphthol . . . . .	194d.	4-Benzeneazo-1-naphthol . . . . .	206d.
		2,2'-Azonaphthalene . . . . .	208
<i>Azoxy Compounds:</i>		<i>Hydrazo Compounds:</i>	
Azoxybenzene . . . . .	36	<i>m</i> -Hydrazotoluene . . . . .	38
<i>m</i> -Azoxytoluene . . . . .	39	Hydrazobenzene . . . . .	130
<i>o</i> -Azoxytoluene . . . . .	59	<i>p</i> -Hydrazotoluene . . . . .	134
<i>p</i> -Azoxytoluene . . . . .	75	2,2'-Hydrazonaphthalene . . . . .	140
1,1'-Azoxynaphthalene . . . . .	127	1,1'-Hydrazonaphthalene . . . . .	153
<i>p,p'</i> -Dichloroazoxybenzene . . . . .	154	<i>o</i> -Hydrazotoluene . . . . .	161
<i>o</i> -Azoxybiphenyl . . . . .	158	<i>p</i> -Hydrazobiphenyl . . . . .	170
2,2'-Azoxynaphthalene . . . . .	168	<i>o</i> -Hydrazobiphenyl . . . . .	182
4,4'-Dinitroazoxybenzene . . . . .	200		
<i>p</i> -Azoxybiphenyl . . . . .	212		



### Phenols (Liquids)

Name of Compound	B.P.	M.P.	Derivatives		
			$\alpha$ -Naphthyl-urethan	Bromo Derivatives	Aryloxy-acetic Acid
<i>o</i> -Chlorophenol.....	175°	7°	120°		145°
Phenol.....	180	42	133	Tribromo... 95°	99
<i>o</i> -Cresol.....	190	31	142	Dibromo... 56	152
<i>o</i> -Bromophenol.....	195	.....	129	Tribromo... 95	143
3-Chloro- <i>p</i> -cresol.....	197	.....	.....	.....	108
<i>p</i> -Cresol.....	202	36	146	Dibromo... 49	136
<i>m</i> -Cresol.....	202	3	128	Tribromo... 84	103
Guaiacol.....	205	28	118	Tribromo... 116	121
<i>o</i> -Ethylphenol.....	207	.....	.....	.....	141
2,4-Dichlorophenol.....	209	43	.....	Bromo... 68	138
2,4-Dimethylphenol.....	212	27	.....	.....	.....
<i>m</i> -Chlorophenol.....	214	33	158	.....	110
<i>p</i> -Chlorophenol.....	217	43	166	.....	166
<i>m</i> -Ethylphenol.....	217	.....	.....	.....	77
<i>o</i> -Ethoxyphenol.....	217	28	.....	.....	.....
<i>p</i> -Propylphenol.....	232	22	.....	.....	.....
<i>p</i> -Isobutylphenol.....	236	.....	.....	.....	125
<i>m</i> -Bromophenol.....	236	32	.....	.....	108
Carvacrol.....	237	0	116	Bromo... 46	151
2,4-Dibromophenol.....	238	36	.....	Tribromo... 95	153
Resorcinol monomethyl ether.....	243	.....	129	Tribromo... 104	118
<i>p</i> -Butylphenol.....	248	22	.....	.....	81
Eugenol.....	250	.....	122	Tetrabromo... 118	80
<i>p</i> -Amylphenol.....	253	23	.....	.....	90
Isoeugenol.....	267	.....	150	Dibromo... 94	94

### Phenols (Solids)

Name of Compound	M.P.	Derivatives		
		$\alpha$ -Naphthyl-urethan	Bromo Derivatives	Esters
2,4-Dimethylphenol.....	26°	135°	.....	Benzoate... 38°
Guaiacol.....	28	118	Tribromo... 116°	Benzoate... 57
<i>o</i> -Ethoxyphenol.....	28	.....	.....	Benzoate... 31
<i>o</i> -Cresol.....	31	142	Dibromo... 56	3,5-Dinitrobenzoate... 133
<i>m</i> -Bromophenol.....	32	.....	.....	.....
2-Bromo-4-chlorophenol.....	34	.....	.....	Benzoate... 100
3-Nitro- <i>p</i> -cresol.....	34	.....	.....	Benzoate... 102
<i>p</i> -Cresol.....	36	146	Tetrabromo... 108	Benzoate... 71
2,4-Dibromophenol.....	36	.....	Tribromo... 95	Benzoate... 97
<i>m</i> -Iodophenol.....	40	.....	.....	.....
Phenol.....	42	133	Tribromo... 95	Benzoate... 68
<i>p</i> -Chlorophenol.....	43	166	.....	Benzoate... 93

## Phenols (Solids)—Continued

Name of Compound	M.P.	Derivatives		
		$\alpha$ -Naphthyl-urethan	Bromo Derivatives	Esters
2,4-Dichlorophenol.....	43°		Bromo..... 68°	Benzoate.... 97°
<i>o</i> -Iodophenol.....	43			
<i>o</i> -Nitrophenol.....	45	113°	4,6-Dibromo. 117	3,5-Dinitro- benzoate.. 142
6-Chloro-3-methylphenol.....	46			Benzoate.... 31
<i>p</i> -Ethylphenol.....	47	128		Benzoate.... 60
5-Chloro- <i>o</i> -cresol.....	48			Benzoate.... 71
3,5-Dibromo- <i>p</i> -cresol.....	49			Benzoate.... 95
2,6-Dimethylphenol.....	49	176	Bromo..... 79	
Thymol.....	50	160	Bromo..... 55	Benzoate.... 32
2-Chloro-3-methylphenol.....	50			Benzoate.... 56
<i>o</i> -Cyclohexylphenol.....	53			
Hydroquinone monomethyl ether.....	53			Benzoate.... 87
<i>o</i> -Benzylphenol.....	54			
3,5-Dibromo- <i>o</i> -cresol.....	57			<i>p</i> -Nitro- benzoate.. 137
2,3-Dichlorophenol.....	57		Dibromo.... 90	
2-Hydroxy-3,5-dibromotoluene.....	57			
Orcinol (hydrated).....	58	160	Tribromo.... 104	Dibenzoate.. 88
<i>o</i> -Phenylphenol.....	58			Dinitro.... 207
4-Chlorothymol.....	59			
2,5-Dichlorophenol.....	59			Benzoate.... 69
<i>p</i> -Bromophenol.....	63	169	Tribromo.... 95	Benzoate.... 102
3,4-Dimethylphenol.....	63	142	Tribromo.... 171	Benzoate.... 58
2-Chloro-5-hydroxytoluene.....	66	154		Benzoate.... 86
2,4,6-Trichlorophenol.....	67	188		Benzoate.... 70
3,5-Dichlorophenol.....	68		Tribromo.... 189	Benzoate.... 55
2,4,5-Trichlorophenol.....	68			Benzoate.... 93
3,5-Dimethylphenol.....	68		Tribromo.... 166	3,5-Dinitro- benzoate.. 195
2,4,6-Trimethylphenol.....	69		Dibromo.... 158	
4- <i>n</i> -Hexylresorcinol.....	69			
Mesitol.....	70		Dibromo.... 158	Benzoate.... 62
Pseudocumenol.....	71		Bromo..... 35	Benzoate.... 63
2,4-Diiodophenol.....	72			Benzoate.... 98
2,5-Dimethylphenol.....	74	173	Tribromo.... 178	Benzoate.... 61
2,3-Dimethylphenol.....	75			
3-Hydroxybiphenyl.....	78			Benzoate.... 61
4-Chloro-2-iodophenol.....	78			Benzoate.... 88
IsodurenoI.....	81			Benzoate.... 72
<i>p</i> -Benzylphenol.....	84			Benzoate.... 87
2-Hydroxy-3,5-dinitrotoluene.....	86			Benzoate.... 132
$\alpha$ -Naphthol.....	94	152	2,4-Dibromo. 105	Acetate.... 46
<i>p</i> -Iodophenol.....	94			Benzoate.... 119
<i>p-tert</i> -Butylphenol.....	95		Bromo..... 50	Benzoate.... 83
2,4,6-Tribromophenol.....	95	153	Tetrabromo.. 120	Acetate.... 82
<i>p-tert</i> -Amylphenol.....	96			Benzoate.... 61
<i>m</i> -Nitrophenol.....	97	167	Dibromo.... 91	Benzoate.... 95
Catechol.....	104	175	Tetrabromo.. 192	Diacetate... 63
Chlorohydroquinone.....	106			Diacetate... 72
Orcinol.....	107	160	Tribromo.... 104	Dibenzoate.. 88
1,2-Dihydroxynaphthalene.....	108			Acetate.... 106

**Phenols (Solids)—Continued**

Name of Compound	M.P.	Derivatives		
		$\alpha$ -Naphthyl-urethan	Bromo Derivatives	Esters
2,2'-Dihydroxybiphenyl.....	110°	.....	.....	Acetate..... 95°
Resorcinol.....	110	.....	4,6-Dibromo. 112°	Dibenzoate.. 117
3-Hydroxy-2,4,6-trinitrotoluene	110	.....	.....	Acetate..... 135
Bromohydroquinone.....	110	.....	Dibromo.... 186	Diacetate.... 72
<i>p</i> -Nitrophenol.....	114	151°	2,6-Dibromo. 142	Acetate..... 81
2,4-Dinitrophenol.....	114	.....	6-Bromo.... 118	Acetate..... 72
<i>p</i> -Hydroxybenzaldehyde.....	115	.....	3,5-Dibromo. 181	Benzoate.... 90
4-Chloro-3,5-dibromophenol....	121	.....	.....	Benzoate.... 93
Hydroquinone monobenzyl ether.....	122	.....	.....	.....
Picric acid.....	122	.....	.....	Acetate..... 76
$\beta$ -Naphthol.....	122	157	Bromo..... 84	Acetate..... 70
Tolhydroquinone.....	124	.....	.....	Diacetate.... 52
<i>p</i> -Cyclohexylphenol.....	132	.....	.....	Benzoate.... 118
Pyrogallol.....	133	.....	Dibromo.... 158	Triacetate... 165
2,4-Dinitronaphthol.....	138	.....	.....	Benzoate.... 174
1,8-Dihydroxynaphthalene.....	140	.....	.....	Diacetate.... 148
1,2,4-Trihydroxybenzene.....	140	.....	.....	Triacetate... 97
2,4-Dinitroresorcinol.....	148	.....	.....	.....
2,4,6-Triiodophenol.....	159	.....	.....	Benzoate.... 137
<i>p</i> -Phenylphenol.....	165	.....	.....	Acetate..... 89
Hydroquinone.....	169	247	Dibromo.... 186	Diacetate.... 123
Gallacetophenone.....	173	.....	.....	.....
1,4-Dihydroxynaphthalene.....	176	220	.....	Diacetate.... 128
Styphnic acid.....	180	.....	.....	.....
2,7-Dihydroxynaphthalene.....	186	.....	.....	Dibenzoate.. 139
Pentachlorophenol.....	190	.....	.....	Acetate..... 150
Carbostyrl.....	200	.....	.....	.....
Tetrabromo- <i>o</i> -cresol.....	210	.....	.....	Acetate..... 154
4-Chloro-2,3,5,6-tetrabromo-phenol.....	215	.....	.....	Benzoate.... 203
Phloroglucinol.....	218	.....	Tribromo.... 151	Triacetate... 105
Di- $\beta$ -naphthol.....	218	.....	.....	.....
2,3,5,6-Tetrachloro-hydroquinone.....	237	.....	.....	Diacetate.... 245
1,5-Dihydroxynaphthalene.....	258	.....	.....	Diacetate.... 160
Phenolphthalein.....	261	.....	.....	Diacetate.... 146
<i>p,p'</i> -Dihydroxybiphenyl.....	272	.....	.....	Diacetate.... 160
Di- $\alpha$ -naphthol.....	300	.....	.....	.....

ضمیمه‌ی ۲: نکته‌های ایمنی و هشدارهای روی بسته‌بندی مواد شیمیایی  
احتیاط‌های ایمنی (هشدارهای R)

در حالت خشک قابل انفجار است.	R 1
در اثر ضربه، اصطکاک، تماس با آتش یا دیگر منابع آتش‌زا، قابل احتراق است.	R 2
در اثر ضربه، اصطکاک، تماس با آتش یا دیگر منابع آتش‌زا، به آسانی قابل انفجار است.	R 3
ترکیب‌های فلزی بسیار حساس و قابل انفجار تشکیل می‌دهد.	R 4
در اثر گرما، قابل انفجار است.	R 5
در حضور یا عدم حضور هوا قابل انفجار است.	R 6
احتمال آتش‌سوزی وجود دارد.	R 7
در صورت تماس با مواد قابل اشتعال، خطر آتش‌سوزی وجود دارد.	R 8
در صورت مخلوط‌شدن با مواد قابل اشتعال، خطر انفجار وجود دارد.	R 9
قابل اشتعال است.	R 10
به آسانی قابل اشتعال است.	R 11
به شدت قابل اشتعال است.	R 12
گاز مایع‌شده، به شدت قابل اشتعال است.	R 13
به شدت با آب واکنش می‌دهد.	R 14
با آب واکنش داده، گازهای قابل اشتعال تشکیل می‌دهد.	R 15
در اثر ترکیب با موادی که آتش‌زا می‌باشند، قابل انفجار هستند.	R 16
در مجاورت با هوا، خودبه‌خود قابل اشتعال است.	R 17
در هنگام استفاده، احتمال تشکیل مخلوط‌های هوا، بخار آتش‌زا و قابل انفجار وجود دارد.	R 18
ممکن است پراکسیدهای قابل انفجار تشکیل دهد.	R 19
در صورت تنفس، برای سلامتی زیان‌آور است.	R 20
در صورت تماس با پوست، به پوست آسیب می‌رساند.	R 21
در صورت خوردن، آسیب ایجاد می‌کند.	R 22
در صورت تنفس، مسمومیت ایجاد می‌کند.	R 23
در صورت تماس با پوست، مسمومیت ایجاد می‌کند.	R 24
در صورت خوردن، مسمومیت ایجاد می‌کند.	R 25
تنفس آن مسمومیت شدید ایجاد می‌کند.	R 26
در صورت تماس با پوست، مسمومیت شدید ایجاد می‌کند.	R 27
در صورت خوردن، مسمومیت شدید ایجاد می‌کند.	R 28
در تماس با آب، گازهای سمی تشکیل می‌دهد.	R 29
هنگام استفاده ممکن است به شدت قابل اشتعال شود.	R 30
در صورت تماس با اسیدها، گازهای سمی ایجاد می‌کند.	R 31
در صورت تماس با اسیدها، گازهای به شدت سمی ایجاد می‌کند.	R 32
خطر بروز اثرات انباشتگی وجود دارد.	R 33
سوختگی‌های خورنده ایجاد می‌کند.	R 34
سوختگی‌های خورنده‌ی شدید ایجاد می‌کند.	R 35
چشم‌ها را تحریک می‌کند.	R 36
اندام‌های تنفسی را تحریک می‌کند.	R 37

پوست را تحریک می‌کند.	R 38
خطر جدی بروز صدمات جبران‌ناپذیر وجود دارد.	R 39
احتمال بروز صدمات جبران‌ناپذیر وجود دارد.	R 40
در صورت تنفس، امکان ایجاد حساسیت وجود دارد.	R 42
در صورت تماس با پوست، امکان ایجاد حساسیت وجود دارد.	R 43
امکان ایجاد سرطان وجود دارد.	R 45
امکان صدمه‌زدن به سیستم ژنتیک را دارد.	R 46
در صورت تنفس، امکان ایجاد سرطان دارد.	R 49
برای موجودات آبی زیان‌آور است.	R 50
برای گیاهان زیان‌آور است.	R 54
برای جانوران زیان‌آور است.	R 55
برای حشرات زیان‌آور است.	R 57
برای لایه‌ی اوزون خطرناک است.	R 59
برای مزارع حاصل‌خیز زیان‌آور است.	R 60
برای کودکان زیان‌آور است.	R 61
به شدت با آب واکنش داده، گازهای قابل اشتعال تشکیل می‌دهد.	R 14/15
با آب واکنش داده، گازهای سمی و قابل اشتعال تشکیل می‌دهد.	R 15/29
در صورت تماس با پوست و تنفس، به سلامتی آسیب می‌رساند.	R 20/21
در صورت تماس با پوست یا در صورت خوردن آن، به سلامتی آسیب می‌رساند.	R21/22
در صورت تنفس و خوردن، به سلامتی آسیب می‌رساند.	R 20/22
در صورت تنفس و خوردن و تماس با پوست، به سلامتی آسیب می‌رساند.	R 20/21/22
در صورت تنفس و تماس با پوست، مسمومیت ایجاد می‌کند.	R 23/24
در صورت تماس با پوست یا خوردن آن، مسمومیت ایجاد می‌کند.	R 24/25
در صورت تنفس و خوردن، مسمومیت ایجاد می‌کند.	R 23/25
در صورت تنفس و خوردن و تماس با پوست، مسمومیت ایجاد می‌کند.	R 23/24/25
در صورت تنفس و در صورت تماس با پوست، مسمومیت شدید ایجاد می‌کند.	R 26/27
در صورت تماس با پوست و خوردن آن، مسمومیت شدید ایجاد می‌کند.	R 27/28
در صورت تنفس و خوردن آن، مسمومیت شدید ایجاد می‌کند.	R 26/28
در صورت تنفس و خوردن و در صورت تماس با پوست، مسمومیت شدید ایجاد می‌کند.	R 26/27/28
چشم‌ها و اندام‌های تنفسی را تحریک می‌کند.	R 36/37
اندام‌های تنفسی و پوست را تحریک می‌کند.	R 37/38
چشم‌ها و پوست را تحریک می‌کند.	R 36/38
چشم‌ها، اندام‌های تنفسی و پوست را تحریک می‌کند.	R 36/37/38
در صورت تنفس و تماس با پوست، امکان ایجاد حساسیت وجود دارد.	R 42/43

## احتیاط‌های ایمنی (هشدارهای S)

S 1	در محل امن (قفل‌دار) نگهداری شود.
S 2	دور از دسترس اطفال نگهداری شود.
S 3	در جای خنک نگهداری شود.
S 4	دور از محل زندگی نگهداری شود.
S 5	در مایعی که توسط کارخانه‌ی سازنده توصیه‌شده، نگهداری شود.
S 6	در گاز بی‌اثری که توسط کارخانه‌ی سازنده توصیه‌شده، نگهداری شود.
S 7	در ظرف کاملاً در بسته نگهداری شود.
S 8	ظرف در جای خشک نگهداری شود.
S 9	ظرف در محلی با تهویه کاملاً مناسب نگهداری شود.
S 10	محتویات، مرطوب نگهداری شود.
S 11	از نفوذ هوا جلوگیری شود.
S 12	در ظرف به شکلی بسته شود که مانع خروج گاز شود.
S 13	دور از مواد غذایی، نوشابه‌ها و خوراک دام نگهداری شود.
S 14	دور از مواد ناسازگاری که کارخانه‌ی سازنده اعلام کرده، نگهداری شود.
S 15	دور از حرارت نگهداری شود.
S 16	دور از منابع تولید جرقه نگهداری شود، سیگار نکشید.
S 17	دور از مواد قابل احتراق نگهداری شود.
S 18	در ظرف با احتیاط باز شده، با احتیاط حمل شود.
S 20	در هنگام کار، از خوردن و آشامیدن خودداری شود.
S 21	در هنگام کار با آن، سیگار نکشید.
S 22	از تنفس غبار این ماده خودداری شود.
S 23	از تنفس گاز، دود، بخار و ذرات معلق خودداری شود. (توصیه‌ی اکید کارخانه‌ی سازنده)
S 24	از تماس با پوست خودداری شود.
S 25	از تماس با چشم‌ها خودداری شود.
S 26	در صورت تماس با چشم‌ها، آن‌ها را به دقت با آب شست‌وشو داده، به پزشک مراجعه شود.
S 27	سریع لباس‌های آلوده و مرطوب تعویض شود.
S 28	در صورت تماس با پوست، با مقدار زیادی از مایع توصیه‌شده توسط کارخانه‌ی سازنده شست‌وشو داده شود.
S 29	از ریختن این ماده در فاضلاب خودداری شود.
S 30	هرگز آب به این ماده اضافه نشود.
S 31	دور از مواد قابل انفجار نگهداری شود.
S 33	نکات ایمنی در مورد مواد و اجسام دارای الکتریسیته ساکن رعایت شود.
S 34	از ایجاد اصطکاک و واردآوردن ضربه خودداری شود.
S 35	مواد زاید و ظروف آلوده، باید به روش مطمئنی دفع شود.
S 36	در ضمن کار، از لباس محافظ مناسب استفاده شود.
S 37	از دستکش‌های محافظ مناسب استفاده شود.
S 38	چنانچه تهویه‌ی مناسب وجود ندارد، از ماسک تنفسی استفاده شود.
S 39	از ماسک دارای عینک استفاده شود.
S 40	کف محل کار و اشیاء آلوده، با موادی که کارخانه‌ی سازنده توصیه کرده، تمیز شود.

در صورت انفجار یا آتش‌سوزی، از تنفس گازها خودداری شود.	S 41
در هنگام اسپری کردن یا دوددادن، از ماسک تنفسی مناسب (توصیه‌شده توسط سازنده) استفاده شود.	S 42
برای خاموش کردن آتش از مواد توصیه‌شده توسط سازنده، استفاده شود.	S 43
در صورت احساس ناراحتی با پزشک مشورت کنید (در صورت امکان، برچسب را به پزشک نشان دهید).	S 44
در صورت هرگونه حادثه یا احساس ناراحتی، فوراً پزشک را مطلع کنید (در صورت امکان برچسب را به پزشک نشان دهید).	S 45
در صورت خوردن، سریع به پزشک مراجعه شود.	S 46
در دمای تعیین‌شده نگهداری شود.	S 47
هرگز با اسید مخلوط نشود.	S 50a
هرگز با مواد غذایی مخلوط نشود.	S 50b
با اسیدهای قوی، مواد اولیه‌ی پایه و نمک‌ها مخلوط نشود.	S 50c
در محیط‌هایی که تهویه‌ی مناسب دارند، استفاده شود.	S 51
در صورت خوردن، از برگرداندن آن خودداری کنید ( فوراً به پزشک مراجعه کنید).	S 62
در محل امن (قفل‌دار) و دور از دسترس اطفال نگهداری شود.	S 1/2
در ظرف محکم بسته شده، در جای خنک با تهویه‌ی مناسب نگهداری شود.	S 3/7/9
ظرف را در جای خنک و دارای تهویه مناسب نگه دارید.	S 3/9
در ظرف محکم بسته شده، در جای خنک با تهویه مناسب نگهداری شود.	S 7/9
ظرف را خشک و با در محکم بسته، در جای با تهویه‌ی مناسب نگهداری کنید.	S7/8
در هنگام کار، از خوردن، آشامیدن یا سیگارکشیدن خودداری کنید.	S 20/21
از تماس با چشم‌ها و پوست خودداری شود.	S 24/25
در ضمن کار، از لباس و دستکش‌های محافظ مناسب استفاده کنید.	S 36/37
در ضمن کار، از لباس و ماسک عینک‌دار محافظ مناسب استفاده کنید.	S 36/39
در ضمن کار، از دستکش و ماسک عینک‌دار محافظ مناسب استفاده کنید.	S 37/39
در ضمن کار، از لباس، دستکش و ماسک عینک‌دار محافظ مناسب استفاده کنید.	S 36/37/39

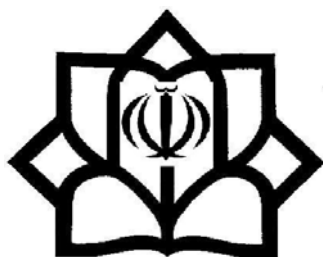
## فهرست منابع

- ۱- شیمی آلی آزمایشگاهی (ارگانیکم)، جلد اول، مرکز نشر دانشگاهی.
- ۲- ک.پ.سی. ولهارد - نیل ای. شور؛ شیمی آلی ولهارد؛ ترجمه‌ی مجید میرمحمدصادقی، محمدرضا سعیدی، مجید هروی؛ جلد ۱، ۲ و ۳؛ انتشارات دانشگاه اصفهان.
- ۳- شراینر، ر.ل؛ فیوسان، ر.س؛ کورتین، د.ی؛ موریل، ت.س؛ هرمن، ک.ف؛ ترجمه‌ی مهران غیائی، انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۸۱.
- ۴- گلاب، هماکل؛ شیمی آلی عملی؛ انتشارات دانشکده‌ی داروسازی.
- ۵- عبده، یحیی؛ شیمی آلی عملی؛ انتشارات دانشگاه تهران.
- ۶- حاجی شریفی، محسن (ترجمه)؛ شیمی آلی تجربی نوین (دو جلد) مرکز نشر دانشگاهی.
- ۷- پرتوی، طیبه؛ جداسازی و شناسایی ترکیبات آلی، دانشگاه پیام نور، ۱۳۸۱
- ۸- پرتوی، طیبه؛ آزمایشگاه شیمی آلی؛ دانشگاه پیام نور.
- ۹- شیمی آلی عملی (درس نامه)؛ مرکز نشر دانشگاهی.
- ۱۰- آندرول، ترنی؛ شیمی آلی معاصر؛ جلد اول؛ مرکز نشر دانشگاهی.
- ۱۱- پرتوی، طیبه؛ شیمی آلی ۱، ۲ و ۳.

12. Practical organic chemistry; Abolhassan sheych.
13. Partical organic chemistry A.I.Vogel.
14. Experimental method in organic chemistry 2ed Moor and Darymple.
15. Experimental organic chemistry, 2nd H.Dupont Durst
16. Systematic identification of organic compounds, 5ed Sheriner, Fuson
17. Reagent for organic synthesise Fieser and Fieser
18. Experimental organic chemistry Clarc.F.Most
19. Theory and practice in the organic laboratory Lanpgrebe
20. Merk Index
21. Introduction to paint chemistry G.P.A. Turner
22. Reaction and synthesise in the organic chem. Laboratory L.F.Tietze
23. Microscale organic laboratory Doina.W.Mayo
24. Experimentall organic chemistry polymester Varnish
25. Experimentall organic chemistry. Asmall-Scal Approach. Charls F.Wilcox



*In The Name of God*



*University of Kashan*  
**College of Chemistry**  
**Department of Organic Chemistry**

*Laboratory Manual Of*  
*Separation and Identification*  
*of*  
*Organic Compound*

**Javad Safari**