



.....
سرشناسه :
عنوان و پدیدار آور :
مشخصات نشر : تهران : دعوت،
۱۳۸۷.
مشخصات ظاهري :
شابك :
وضعیت فهرستنویسی : فیپا .
موضوع :
موضوع :
شناسه افزوده :
رده بندي کنگره :
رده بندي دیویی :
شماره کتابخانه ملي :
.....



جداسازی و شناسایی ترکیب‌های آلی



جداسازی و شناسایی ترکیب‌های آلی
جواد صفری

آماده‌سازی: مهندس زهره زرننگار
ناظر چاپ: محمدعلی حیدری
چاپ و صحافی: الهادی
چاپ اول: ۱۳۸۸
شمارگان: ۱۰۰۰ نسخه
قیمت: ۳۵۰۰ تومان

جواد صفری

(عضو هیأت علمی دانشگاه کاشان)

شابك: ۹۷۸-۹۶۴-۲۹۰۹-۲۷-۸

© حقوق چاپ و نشر محفوظ است

نشر دعوت؛ تهران ۸۸۳۳۴۰۹۴ کاشان ۴۴۵۵۸۰۳ همراه ۰۹۱۳۲۷۶۳۶۶۸

www.davatpub.com Email: info@davatpub.com

	۱۰۰	ترکیب‌های آروماتیک
	۱۰۴	آلکیل و آریل‌هالیدها
	۱۱۲	الکل‌ها
	۱۲۶	فنل‌ها
	۱۳۳	آلدهیدها و کتون‌ها
	۱۴۴	هیدرات‌های کربن (قندها)
	۱۴۹	کربوکسیلیک‌اسیدها
	۱۵۱	انیدریداسیدها
	۱۵۵	آمین‌ها
	۱۶۰	آمینواسیدها
	۱۶۴	ترکیب‌های نیترودار
	۱۶۸	استرها
	۱۷۴	جداسازی مخلوط‌های آلی
	۱۷۴	آزمون‌های مقدماتی
	۱۷۶	جداسازی مخلوط‌های محلول در آب
	۱۸۰	جداسازی مخلوط‌های نامحلول در آب، محلول در اتر
	۱۸۶	جداسازی مخلوط‌های دوتایی
	۱۸۶	جداسازی بر اساس تشکیل نمک
	۱۸۸	جداسازی به‌وسیله‌ی تقطیر با بخار آب
	۱۸۸	روش کار جداسازی با مخلوط‌های دوتایی
	۱۹۲	روش کار جداسازی مخلوط‌های سه‌تایی و چهارتایی
	۱۹۳	جداسازی مخلوط ترکیب‌های محلول در آب
	۱۹۶	جداسازی مخلوط ترکیب‌های نامحلول در آب
	۱۹۹	ضمیمه‌ی شماره‌ی ۱
	۲۴۹	ضمیمه‌ی شماره‌ی ۲: هشدارهای R و S
	۲۵۴	فهرست منابع
	۲۵۵	معرفی کتاب‌های منتشرشده
فهرست		
۷		پیش‌گفتار
۸		مقررات آزمایشگاه
۱۰		مقدمه
۱۱		چگونگی گزارش مجهول
۱۵		آزمون‌های مقدماتی
۱۵		حالت فیزیکی
۱۹		تعیین ثابت‌های فیزیکی
۱۹		تعیین دمای ذوب
۲۴		تعیین دمای جوش
۳۳		تعیین جرم حجمی
۳۶		تعیین گردش نوری
۴۲		شناسایی کیفی عناصر در ترکیب‌های آلی
۴۲		شناسایی هیدروژن
۴۲		شناسایی کربن
۴۳		ذوب ترکیب‌های آلی با سدیم
۴۵		شناسایی گوگرد
۴۶		شناسایی نیتروژن
۴۸		شناسایی هالوژن‌ها
۵۳		دسته‌بندی ترکیب‌های آلی بر اساس حلالیت
۵۳		حلالیت
۶۱		حلالیت در آب، اسیدهای بازی و آبی و اتر
۷۱		مروری در رفتار حلالیت
۸۱		آزمون‌های حلالیت
۸۴		شناسایی ترکیب‌های آلی
۹۱		ترکیب‌های غیر اشباع

مقررات آزمایشگاه

۱. سر ساعت 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. از تبخیر محلول دارای اتر، به‌وسیله‌ی حرارت مستقیم خودداری نمایید.
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 برطرف 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.

پیش‌گفتار

تاریخ پر از افسانه‌های کیمیاگری و کیمیایان و رؤیاهای انسان در رسیدن به غیرممکن‌ها بوده است. تردیدی نیست که دنیای امروز تا حد قابل ملاحظه‌ای بر اثر فعالیت شیمیدان‌ها شکل گرفته است. یک شیمیدان با موادی سروکار دارد که هر یک دارای خواص گوناگونی است. آشنایی با این مواد و روش‌های به‌کار برده‌شده برای شناسایی آن‌ها به‌خصوص ترکیب‌های آلی، برای بررسی و پژوهش در شیمی لازم می‌باشد و از گذشته‌های دور مورد توجه شیمیدان‌ها بوده است. موضوع اصلی این کتاب نیز ارایه‌ی روش‌های مناسب برای شناسایی و تشخیص ترکیب‌های آلی ناشناخته است تا دانشجویان بتوانند به تجربه‌های پرارزشی در این زمینه دست یابند.

در پایان به رسم ادب، وظیفه‌ی خود می‌دانم از همه‌ی عزیزانی که در چاپ این کتاب همکاری کردند، دوستانه سپاسگزاری نمایم. از معاونت پژوهشی و فن‌آوری دانشگاه کاشان که در چاپ این کتاب، مساعدت لازم را نمودند، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

خدایا چنان کن سرانجام کار تو خوشنود باشی و ما رستگار

جواد صفری

عضو هیأت علمی دانشگاه کاشان

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 ارایه 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 نکته‌های ایمنی در آزمایشگاه را رعایت نمایید تا آزمایشگاه محیطی سبز برای شکوفایی اندیشه‌های شما باشد.

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 نمایید.

۱۸. هنگام کارکردن با مواد شیمیایی، از دستکش ایمنی استفاده کنید.

۱۹. هنگام حادثه (از قبیل آتش‌سوزی، تماس بدن با مواد سمی و سوزنده) خود را نیازید.

۲۰. رعایت نکته‌های 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 تمیز کار 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 هرگونه عذری در رابطه با عدم تحویل گزارش کار، پذیرفته نبوده و گزارش کارها به شما برگردانده نمی‌شود.

۲۵. هنگام ترک آزمایشگاه، میز کار خود را تمیز و شیشه‌های محتوی مواد را در جای خود بگذارید.

۲۶. نظم و نظافت، نشانه‌ی شخصیت شما است.

دمای جوش تصحیح‌شده: ۱۱۵ - ۱۱۶
 تعیین چگالی نسبی (sp.gr): ۰٫۸۱۲۴^{۲۰}
 تعیین ضریب شکست $n_D^{۲۰} = ۱٫۳۹۸۸$ ر

۳- بررسی کیفی عناصر

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

۴- آزمون حلالیت

H ₂ O	NaOH ۵ درصد	NaHCO ₃ ۵ درصد	HCl ۵ درصد	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
+					

با کاغذ تورنسل و فنل‌فثالین در محلول آبی پاسخ نمی‌دهد.
 گروه حلالیت:

۵- آزمون‌های طبقه‌بندی کردن اولیه

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

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

۶- - نتایج طیف‌بینی

نوع طیف و حلال	پیام‌های مهم نشان‌داده‌شده	نتیجه (وجود عامل)
IR در CCl ₄	۳۶۰۰، ۳۳۰۰ cm ⁻¹	-OH
	(خیلی پهن) ۱۰۲۵ cm ⁻¹	-OH

۱-۱- تقسیم‌بندی نمره‌ها در آزمایشگاه

- ۱- امتحان هر جلسه ۲۰ نمره
 - ۲- مجموع مجهول‌هایی که تحویل می‌گیرید ۴۰ نمره
 - ۴- امتحان پایانی آزمایشگاه ۴۰ نمره
- ۲۰ = ۵ ÷ ۱۰۰ 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.

۱-۲- 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.
 ترکیب مورد نظر: n- بوتیل‌الکل نام:.....
 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 مشاهده‌شده: ۱۱۴ - ۱۱۷

نمونه‌ای از فرمی که دانشجو باید تحویل دهد:

۱- بررسی فیزیکی ^۱	جامد	مایع	رنگ	بو	سوختن با شعله‌ی آبی بدون دوده	سوختن همراه دوده	باقی مانده
۲- ثابت‌های فیزیکی ^۲	دمای جوش مشاهده شده		دمای جوش تصحیح شده		دمای ذوب		
۳- آزمون‌های حلالیت ^۳	آب	اتر	NaOH ۵درصد	NaHCO ₃ ۵ درصد	HCl ۵درصد	H ₂ SO ₄ غلیظ	H ₃ PO ₄ غلیظ
با کاغذ pH چه پاسخی می‌دهد؟..... با فنل فتالین چه پاسخی می‌دهد؟..... اگر ترکیب جزء کربوکسیلیک‌اسیدهای قوی است، هم‌ارز خنثی شدن آن چه قدر است؟ گروه حلالیت.....							
۴- بررسی کیفی عناصر ^۴	کربن	گوگرد	نیتروژن	کلر	برم	ید	فلوئور
۵- آزمون‌های طبقه‌بندی کردن ^۵	شناساگر		نتایج (رسوب، بو، رنگ، حرارت)		چه عامل یا گروهی در مجهول وجود دارد		
۱- ۲- ۳-							
۶- آزمون‌های ویژه (برای طبقه‌بندی و شناخت بیشتر)							
۷- با مقایسه‌ی دمای جوش... یا دمای ذوب... با منبع علمی، باید جسم ... باشد.							
۸- تهیه‌ی مشتق ^۶		نام مشتق		دمای ذوب مشتق			
۹- نتایج طیف‌بینی ^۷		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

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 تر 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 مشاهده شده	دمای ذوب گزارش شده
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

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 استنشام 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. بنزآلدهید، 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، پروپیونیک اسید بوی ناگوار عرق‌مانند، بوتیریک‌اسید بوی کره‌ی فاسدشده و اسیدهای با تعداد کربن بیش‌تر بوی بز می‌دهند. هیدروکربن‌ها نیز بوهای متفاوت دارند. تولوئن، هگزان، ایزوپرن و نفتالن بوهای قابل تشخیص از یک‌دیگر دارند.

۲-۱- 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 باشد، باید آن را از هم جدا کرده، سپس به شناسایی آن اقدام نماید.

۲-۱-۱- 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

هیدرات کلرال و کربن‌تتراکلرید است (توجه یدوفرم بر اثر حرارت دود غلیظی از ید ایجاد می‌کند).

سدیم‌بنزوات: به سختی می‌سوزد و سدیم‌کربنات (Na_2CO_3) به جا می‌گذارد. پس از سرد شدن 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 کربوکلیسیک‌اسید 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 هیدروکلریک‌اسید اضافه کنید. گاز گوگرددی‌اکسید متصاعد می‌شود که می‌توان وجود آن را به وسیله‌ی 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 به وسیله‌ی مونو و دی‌ساکاریدها مشاهده می‌شود. تارتاریک اسید و تارتارات‌ها، سترات‌ها و لاکتات‌ها سیاه شده، بوی قند سوخته می‌دهند. انواع زیادی از ترکیب‌ها، بدون آن‌که ذوب شوند، سیاه می‌گردند؛ مانند: نشاسته، اکسامید، سولفونیک‌اسیدها و ...

لازم به یادآوری است که باید بین کربن باقی‌مانده که ممکن است به سختی به‌طور کامل بسوزد و باقی‌مانده‌ی غیر فرآر 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 این‌که اطراف شما حلال آتش‌گیر وجود ندارد، انجام دهید.

۲-۴- آزمایش سوزاندن

حدود ۰٫۱ گرم از جسم جامد و یا دو قطره از جسم مایع را در نوک قاشقک (اسپاتول) قرار داده، چگونگی پدیده‌های زیر 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 باقی‌مانده‌ی 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 گوگرددی‌اکسید (SO_2) دلالت بر وجود گوگرد دارد.

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

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

۱،۲-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،

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.

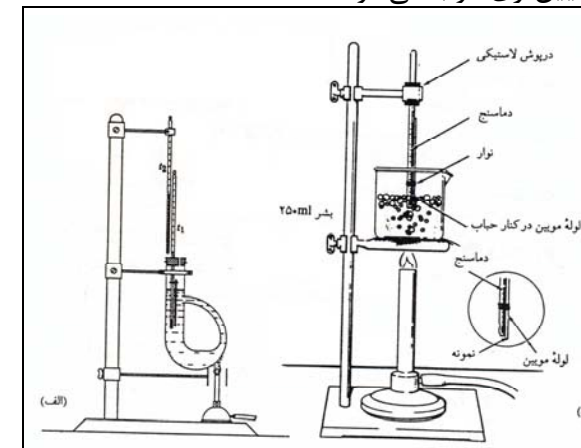
با مشاهده‌ی دمای ذوب یا جوش ممکن است اطلاعاتی درباره‌ی خلوص جسم مورد مطالعه نیز به دست آید. یکی از دلایل خالص بودن جسم، ثابت ماندن دمای جوش یا دمای ذوب در درجه حرارت معین است؛ یعنی اگر حدود نوسان دمای جوش یک مایع از دو درجه تجاوز نمود، نباید آن را به حساب آورد. در صورتی که جسم خالص نباشد، برای تعیین 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) ۱۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و فوماریک‌اسید (ترانس) ۳۰۰ 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

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

۱- خط‌هایی 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 سرد شدن، با همان لوله‌ی موئین، دمای ذوب آن جسم را اندازه‌گیری کرد و دمای ذوب را ۱۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد گزارش نمود. رفتار نمونه‌ی سردشده‌ی 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

۳-۱-۱- اندازه‌گیری دمای ذوب

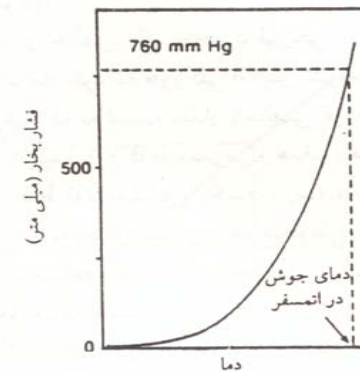
نمونه‌ی کاملاً خشک و ساییده‌شده را در انتهای بسته‌ی یک لوله‌ی موئین به قطر دو میلی‌متر جای دهید. برای این منظور، مقدار کمی از نمونه را در یک شیشه‌ی ساعت کوچک بریزید و با انتهای یک لوله‌ی آزمایش تمیز آن را بسایید تا به شکل پودر درآید. چند بار نوک باز لوله‌ی موئین را آهسته به داخل جسم جامد بزنید. با برگرداندن 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 به‌وسیله‌ی 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.

۲-۳- 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 برحسب 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

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

(الف) قطر زیاد لوله‌ی مویین مورد استفاده

(ب) قطر بسیار کم لوله‌ی مویین 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 از 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 به‌کار برد؟

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 (به‌جز ۷۶۰ میلی‌متر جیوه) تعیین شده باشد، باید فشار ذکر شود. برای پی‌بردن به مقدار این ارتباط، جدول ویژه‌ای به نام نوموگراف^۱ 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 فضایی 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.

۴-۲-۱- 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؟

۴-۲-۲- 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.

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

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

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

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

با استفاده از مثال و جدول ۱، نتیجه می‌گیریم که به‌طور کلی، میزان تصحیح به‌ازای هر میلی‌متر جیوه اختلاف فشار، معادل ۱×۱۰^{-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:

$$t = ۲۷۳ + (t + ۲۷۳) \times (۷۶۰ - P) \times ۰٫۰۰۱۲$$

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

$$t = ۲۷۳ + (t + ۲۷۳) \times (۷۶۰ - P) \times ۰٫۰۰۱$$

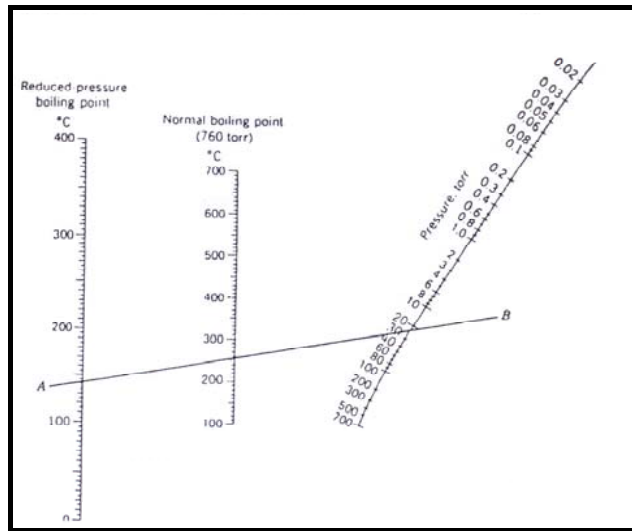
در فشار ۷۵۰ میلی‌متر جیوه دمای جوش بنزن ۷۹٫۷ درجه‌ی سانتی‌گراد مشاهده شده است. دمای تصحیح‌شده یا دمای جوش نرمال بنزن از رابطه‌ی مربوط به مایعات غیرتجمع‌پذیر محاسبه می‌شود:

$$t = ۷۹٫۷ + ۰٫۰۰۱۲ \times (۷۶۰ - ۷۵۰) \times (۲۷۳ + ۷۹٫۷) = ۸۰٫۱۱$$

مثال دیگر آن که متیل‌آنترانیلات (۲-آمینومتیل‌بنزوات) با طعم انگور) تحت فشار ۷۶۰ میلی‌متر جیوه در ۲۵۶ درجه‌ی سانتی‌گراد، ولی در ۱۵ میلی‌متر جیوه در ۱۳۵٫۵ درجه 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 ۲۳۱ درجه‌ی سانتی‌گراد و یا در فشار ۳۴ میلی‌متر جیوه، حدود ۱۳۱ درجه‌ی سانتی‌گراد به جوش آید ($131 = (25 \times 5) - 256$)، 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. نمودار نموداری است که معادله‌ای سه‌متغیره را با استفاده از سه مقیاس نشان می‌دهد. به‌طوری که یک خط مستقیم، سه مقیاس را طوری قطع می‌کند که مقادیر به‌دست 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.



شکل ۳: منحنی نمودار

اکنون دمای جوش متیل‌آنترانیلات در ۲۴ میلی‌متر جیوه را با استفاده از نمودار پیدا می‌کنیم. برای این کار خط (A-B) را روی نمودار رسم کنید تا مقیاس عمودی، دمای جوش نرمال در ۲۵۶ درجه‌ی سانتی‌گراد و منحنی خمیده (متغیر مستقل) را در ۲۴ میلی‌متر جیوه قطع نماید. این خط افقی در ۱۴۲ درجه‌ی سانتی‌گراد مقیاس عمودی دمای جوش در فشار کاهش‌یافته را قطع می‌کند.

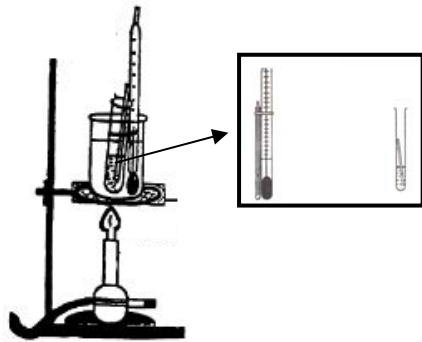
جهت تخمین هر یک از موارد زیر از نمودار استفاده می‌شود:

- ۱- تعیین دمای جوش در فشار کاهش‌یافته توسط دمای جوش نرمال
 - ۲- تعیین دمای جوش نرمال توسط دماهای جوش در فشار کاهش‌یافته
 - ۳- تعیین دمای جوش در فشار کاهش‌یافته از یک دمای جوش دیگر در فشار کاهش‌یافته، به‌وسیله‌ی یافتن یک دمای جوش نرمال واسط.
- نمودار برای مایعاتی که پیوند هیدروژنی ندارند، کاربرد بهتری دارد.

۳-۲-۳- تعیین دمای جوش به روش میکرو (لوله‌ی موئین یا سیوولوبوف)^۱

لوله‌ی موئینی که یک طرف آن توسط شعله مسدود شده، به‌وسیله‌ی نخ به یک دماسنج ببندید، به‌طوری که مخزن جیوه‌ی آن برابر دهانه‌ی باز لوله‌ی موئین باشد. سپس دماسنج را به‌نحوی داخل مخزن جیوه‌ی آن داخل مایع مورد نظر آویزان نمایید که 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

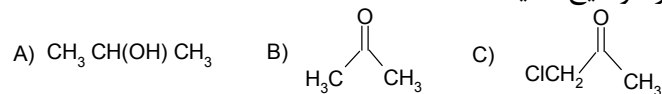
حباب‌ها از دهانه‌ی لوله‌ی موئین خارج می‌شوند. حرارت را قطع کنید؛ در این حالت سرعت خروج حباب‌ها کم می‌شود. لحظه‌ای که آخرین حباب از دهانه‌ی لوله‌ی موئین خارج و قبل از این که مایع وارد لوله‌ی موئین شود، درجه‌ی دماسنج، دمای جوش را نشان می‌دهد. جهت اطمینان، آزمایش را چند بار تکرار کنید. ولی در هر مرحله‌ی 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 موئین خارج نمی‌شد. این نتیجه را توجیه کنید.
 - ۷- یک مایع مشخصی در دمای ثابتی می‌جوشد؛ آیا می‌توان گفت به دلیل ثابت بودن دمای جوش، این مایع خالص است؟ توضیح دهید.
 - ۸- کدام جفت از ترکیب‌های زیر، دمای جوش بالاتری دارد؟
 - الف) $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 - ب) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 - ج) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
 - 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- 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^۱

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 1×10^{-3} گرم بر میلی‌لیتر کاهش می‌یابد.

۳-۳-۲- وزن مخصوص^۲

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)

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

1 density
2 Specific gravity

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

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

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 39.8 درجه‌ی سانتی‌گراد، جرم حجمی آب 1.000000 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 20 درجه‌ی سانتی‌گراد و جرم حجمی آب در 4 درجه‌ی سانتی‌گراد مقدار 0.7791 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 0.8 تا 1.1 در دمای اتاق دارند. هیدروکربن‌های حلقوی آلیفاتیک، هیدروکربن‌های اشباع‌شده و نشده، هیدروکربن‌های اتری غیر حلقوی آلیفاتیک و اکثر آمین‌ها جرم حجمی بین 0.8 تا 0.9 دارند. دیدها و برمیدها دارای جرم حجمی بیش‌تر از 1.1 هستند، در حالی که آلکیل‌کلریدها جرم حجمی کم‌تر از یک دارند. ترکیب‌هایی که جرم حجمی بزرگ‌تر از 1.2 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 به نسبت 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 به طور معمول آن را در ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بر حسب گرم بر میلی‌لیتر گزارش می‌دهند. جرم حجمی یک مایع را با استفاده از ظرف کوچکی که چگالی‌سنج^۱ (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 آن‌که 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، به دست 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 به دست آوردن 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 نوری 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:

1 - Pycnometer

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 به طور 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 به دست می‌آید.

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

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

چرخش ویژه (درجه) $[\alpha]$

چرخش مشاهده شده (درجه) α

طول مسیر (دسی‌متر) l

غلظت (محلول، گرم بر میلی‌لیتر حلال) c

جرم حجمی (خالص، گرم بر میلی‌لیتر) d

برای مشخص کردن متغیرهای دیگری که این چرخش به آن‌ها بستگی دارد، دما و طول موج به کاررفته 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 $(CH_3OH)_{490} + 25^\circ$. به عنوان منبع نور از لامپ سدیمی که در ۵۸۹ نانومتر (خط سدیم) نور می‌دهد، استفاده می‌شود. در این صورت به جای مقدار عددی طول موج علامت D را قرار می‌دهند. برای مثال $(H_2O)_{25} - 15.2$

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 به جز 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 به وسیله‌ی 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

۳-۴-۲- روش کار

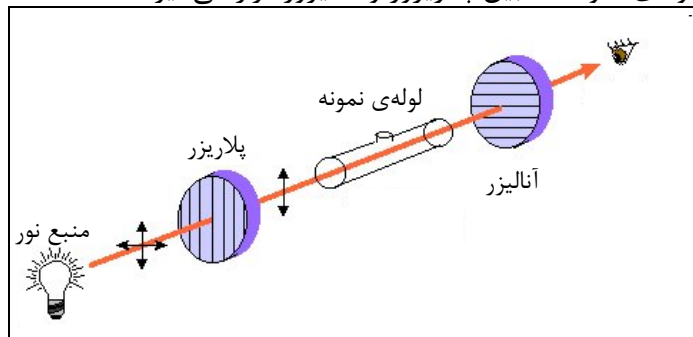
۲٫۵ گرم از مجهول داده‌شده را با دقت کامل وزن نموده، در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری بریزید. کمی آب مقطر در بالن بریزید. مجهول داخل بالن حجمی را در آب مقطر حل کنید و بر اثر افزایش آب مقطر، سطح محلول را به خط نشانه برسانید. در بالن را ببندید و تکان دهید تا محلول یکنواختی حاصل گردد (در صورتی که جسم در آب غیر 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 روشنائی دایره‌ی یکنواخت شود. یکی یکنواختی کاملاً روشن که مد نظر نیست، دیگری یکنواخت تاریک‌مانند که مورد نظر است.

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 ايسلند^۱ 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 ۴: قسمت‌های دستگاه پلاریومتر (قطبش‌سنج)

برای کارکردن 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.

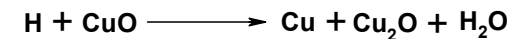
1- Iceland spat

۴- شناسایی کیفی عناصر در ترکیب‌های آلی

در شناسایی یک مجهول آلی، قبل از آن که آزمون‌های شناسایی عوامل شیمیایی قابل اجرا باشند، باید عناصر تشکیل‌دهنده ماده‌ی آلی شناخته شوند؛ به همین دلیل باید عناصر موجود در ترکیب آلی از حالت کووالانسی به حالت یونی درآیند تا آزمایش‌های عملی و ساده برای شناسایی آن‌ها قابل اجرا باشد. تمامی ترکیب‌های آلی دارای کربن هستند و اغلب آن‌ها، به جز 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

۱ گرم از ترکیب آلی را با ۱٫۵ 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 منبای کاهش مولیبدن‌تری‌اکسید (MoO₃) زرد به مولیبدنوم آبی (Mo₂O₅) به وسیله‌ی ترکیب‌های آلی بنا شده است. بنابراین ترکیب‌های احیاکننده مانند نمک‌های آمونیوم و سولفیت‌ها نباید در محیط عمل حضور داشته باشند.

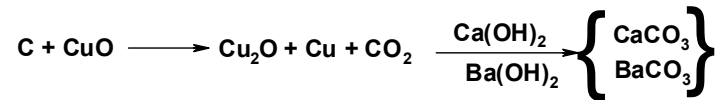
روش کار: چند میلی‌گرم از نمونه را در ته لوله‌ی آزمایش بریزید و بر روی آن مقداری پودر مولیبدن‌تری‌اکسید اضافه نمایید. قسمت بالایی لوله را با شعله‌ی کم به مدت ۱-۲ دقیقه حرارت دهید. ایجاد

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 مورد نظر، 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 (α)، مقدار چرخش مخصوص ($[\alpha]_D^t$) را محاسبه کنید.

منطقه‌ای به رنگ آبی در سطح تماس بین نمونه و اکسید زرد، نشانه‌ی حضور کربن در این ترکیب است.

(ب) اساس این آزمایش بر مبنای واکنش‌های زیر است:



روش کار: حدود ۰٫۶ گرم از یک ترکیب آلی را با ۱٫۵ 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 سر دیگر 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^-)، سولفید (S^{2-}) تیوسیانیید (SCN^-) و هالید (X^-) 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 احیا 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.

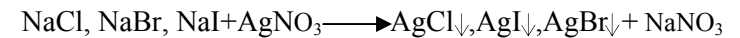
باید حتماً عینک ایمنی به چشم بزنید و صورت خود را از دهانه‌ی لوله دور نگهدارید؛ زیرا برخی از اجسام با سدیم مذاب به شدت یا به صورت انفجاری واکنش می‌دهند.

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.

۴-۷- شناسایی هالوژن‌ها

۱- اثر نقره‌نیترات

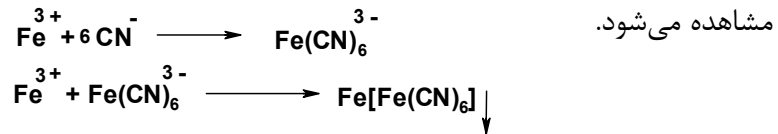
۲۰ میلی‌لیتر از محلول زیر صافی را با نیتریک‌اسید ۱۰ درصد اسیدی کنید. سپس چند دقیقه‌ای به ملایمت بجوشانید تا یون‌های سولفید، سیانید و کربنات به صورت هیدروژن‌سولفید (H_2S)، هیدروژن سیانید (HCN) و کربن‌دی‌اکسید (CO_2) از محیط عمل خارج شود. پس از سرد کردن، چند قطره محلول نقره‌نیترات ۰٫۱ مولار اضافه کنید؛ تشکیل رسوب سنگین نشانه‌ی حضور کلر، برم یا ید است. نقره‌کلرید سفید، نقره‌برمید زرد و نقره‌یدید زرد است. اگر فقط کدوری جزئی مشاهده شد، نشانه‌ی حضور ناخالصی در ترکیب است. اگر به رسوب حاصل یک میلی‌لیتر محلول رقیق آمونیاک اضافه کنید، رسوب نقره‌کلرید به‌طور کامل حل، نقره‌برمید کمی حل و نقره‌یدید حل نمی‌شود.



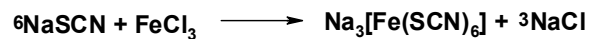
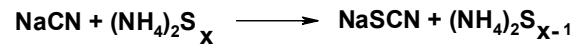
۲- تشخیص برم و ید و کلر به تنهایی

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 کربن‌تترکلرید نیز به آن بیفزایید؛ اگر لایه‌ی قهوه‌ای تشکیل شد، برم و اگر لایه‌ی بنفش‌رنگ ایجاد کرد، در محلول ید وجود دارد.

نکته: علت اضافه کردن پتاسیم‌فلوئورید (KF)، خارج کردن یون آهن (III) حاصل از اکسیدشدن آهن (II) به صورت کمپلکس FeF_6^{3-} می‌باشد و در صورتی که یون آهن (III) در محیط وجود داشته باشد، رسوب فریک‌فری‌سیانید قهوه‌ای $Fe[Fe(CN)_6]$ تشکیل می‌شود که رنگ آبی پروس را تیره می‌کند. در نهایت رنگ سبز یا سبز تیره مشاهده می‌شود.



ب) سه قطره محلول آمونیوم‌پلی‌سولفید 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.

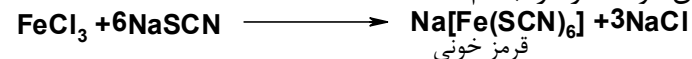


۴-۶- شناسایی نیتروژن و گوگرد

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

روش کار: دو میلی‌لیتر از محلول زیر صافی را توسط هیدروکلریک‌اسید رقیق اسیدی کرده، به آن چند قطره محلول فریک‌کلرید آبی ۵ درصد بیفزایید. ایجاد رنگ قرمز خونی دلیل بر

وجود این دو عنصر در جسم است.

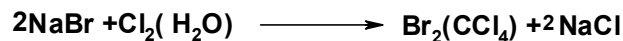


۳- تشخیص کلر، برم و ید در مجاورت یک‌دیگر

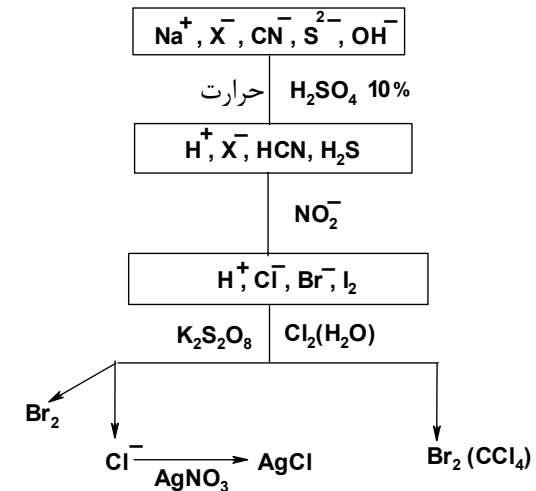
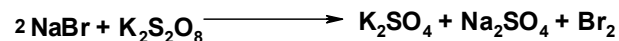
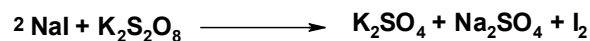
حدود ۱۰ میلی‌لیتر از محلول زیر صافی حاصل از ذوب قلیایی را به وسیله‌ی سولفوریک‌اسید ۱۰ درصد اسیدی کنید. به مدت چند دقیقه بجوشانید. سپس محلول را سرد نمایید. نیمی از محلول را در یک لوله‌ی آزمایش بریزید و به آن نیم میلی‌لیتر کربن‌تتراکلرید بیفزایید. چند قطره محلول سدیم‌نیتريت اضافه کنید؛ ظاهرشدن رنگ بنفش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

$$2 \text{NaI} + 2 \text{NaNO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{I}_2(\text{CCl}_4) + 4 \text{NaOH} + 2 \text{NO}_2$$

اگر ید وجود دارد، به محلول باقی‌مانده از ۱۰ میلی‌لیتر فوق، سدیم‌نیتريت به مقدار کافی اضافه کنید. ید آزادشده را به‌وسیله‌ی 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 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) را به آن بیفزایید. این محلول را به مدت پنج دقیقه بجوشانید. سپس آن را سرد کنید. پس از سرد کردن به آن محلول نقره‌نیتريت 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 نقره‌نیتريت اضافه کنید تا تمام هالوژن‌ها به صورت نقره‌هالید رسوب کند. رسوب را جدا کنید. اگر گوگرد و نیتروژن هر دو در ساختار جسم مورد آزمایش حضور داشته باشد، باید رسوب نقره‌هالیدهای به‌دست‌آمده را، پس از جدا کردن، با ۳۰ میلی‌لیتر نیتریک‌اسید مخلوط کنید. سپس به مدت ۱۰ دقیقه بجوشانید تا تیوسیانات موجود در مخلوط نقره‌هالیدها حذف گردد. مخلوط را با ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر رقیق و صاف کنید. سپس رسوب نقره‌هالیدها 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 نقره‌نیتريت اضافه نمایید. تشکیل رسوب سفید نشانه‌ی حضور کلر در ترکیب مورد آزمایش است.

- ۶- علت عدم استفاده از هیدروکلریک‌اسید به جای استیک‌اسید در آزمایش شناسایی اختصاصی گوگرد را بنویسید.
- ۷- الف) علت افزایش پتاسیم‌فلوئورید (KF) در آزمایش آبی پروس برای شناسایی نیتروژن چیست؟
ب) در آزمایش 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 بوکردن مواد را ندارید)؟
الف) کربن‌تتراکلرید - دی‌اتیل‌اتر
ب) نرمال‌پنتان - نئوپنتان
ج) سینامیک‌اسید (دمای ذوب ۱۳۳ درجه‌ی سانتی‌گراد) - اوره (دمای ذوب ۱۳۳ درجه‌ی سانتی‌گراد)

۴-۸- پرسش‌های مربوط به شناسایی کیفی عناصر

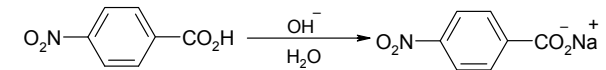
- ۱- یکی از راه‌های شناسایی نیتروژن در روش ذوب قلیایی، تشکیل کمپلکس آبی پروس است. در موارد زیر کمپلکس آبی‌رنگ دیده نمی‌شود. این واقعیات را توجیه کنید:
- الف) محلول اشباع فروآمونیم‌سولفات $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2)$ برای مدتی در محیط بماند.
- ب) علاوه بر نیتروژن، ید در نمونه وجود داشته باشد و مقدار نیتروژن نسبت به ید کم باشد.
- ج) به جای سولفوریک‌اسید رقیق، اسید غلیظ به کار 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 آزمایش‌های 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 کربن‌تتراکلرید و سدیم‌نیتريت رنگ بنفش مشاهده شد.
- ۴- تجزیه‌ی عنصری یک ترکیب بلوری به فرمول $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ 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 فروسولفات در آزمایش شناسایی نیتروژن باید تازه و سیرشده باشد؟ چرا فلوئور در سدیم مذاب توسط نقره‌نیترات شناسایی نمی‌شود؟ یک روش برای شناسایی آن پیشنهاد کنید.

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 به‌کار 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 ۲٫۸ آنگستروم (Å) است. در محلول یک مولار، یون‌های سدیم و کلر به فاصله‌ی حدود ۱۰ آنگستروم از یک‌دیگر قرار می‌گیرند. مشکل پراکنده شدن 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 حل شدن 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 ۱٫۶، 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

۵-۳- اثر نیروهای بین مولکولی بر روی حلالیت

حلالیت یک ماده، مقدار تعادل بین ماده‌ی خالص و محلول خود می‌باشد. پس چنین تعادلی نه‌تنها 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 جداکردن مولکول‌ها از یک‌دیگر می‌باشد که تا اندازه‌ای به جداکردن آن‌ها که ممکن است در محلول انجام شده، بستگی دارد. دمای ذوب و انحلال دی‌کربوکسیلیک‌اسیدها عکس یک‌دیگر هستند.

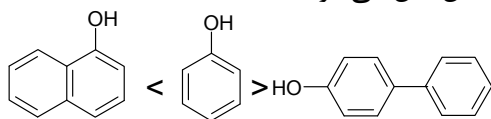
حلالیت دی‌کربوکسیلیک‌اسید در آب $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_{x-2}-\text{CO}_2\text{H}$					
تعداد اتم کربن فرد (X)	دمای ذوب (درجه‌ی سانتی‌گراد)	حلالیت بر حسب گرم در ۱۰۰ گرم H_2O در ۲۵ درجه	تعداد اتم کربن زوج (X)	دمای ذوب (درجه‌ی سانتی‌گراد)	حلالیت بر حسب گرم در ۱۰۰ گرم H_2O در ۲۵ درجه
مالونیک (۳)	۱۳۵	۷۳٫۵	اکسالیک (۲)	۱۸۹	۹٫۵
گلوئاریک (۵)	۹۷	۶۴	سوکسینیک (۴)	۱۸۵	۶٫۸
			آدپیک (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

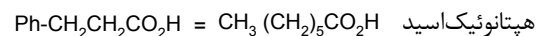
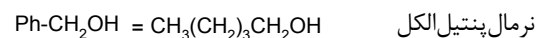
جدول ۲ نشان می‌دهد که هر عضو، با داشتن تعداد اتم کربن زوج از هر یک از اسیدهای قبل یا بعد از خود (با عدد اتم کربن فرد)، دمای ذوب بالاتری را نشان می‌دهد. در نتیجه نیروهای شبکه‌ای داخل مولکولی در ترکیب‌هایی با تعداد اتم کربن زوج، بیش‌تر از ترکیب‌هایی

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 این‌که یک ماده‌ی غیر قطبی 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.

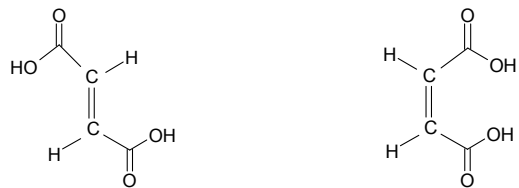
از آن‌جایی که مولکول‌های آلی دارای دو قسمت قطبی و غیر قطبی می‌باشند، ممکن است انتظار داشت که انحلال، بستگی به تعادل بین دو قسمت دارد. همان طوری که قسمت هیدروکربن مولکول افزایش می‌یابد، انحلال آن‌ها در آب کاهش و در اثر افزایش می‌یابد. تغییر مشابهی در حلالیت هنگامی که تعداد حلقه‌های آروماتیکی در مولکول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



رادیکال فنیل وقتی که به عنوان جایگزین در اسیدهای آلیفاتیک، الکل‌ها، آلدئیدها 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.

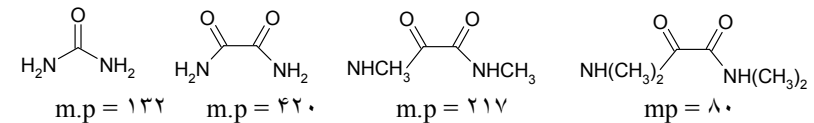


است که تعداد اتم کربن فرد دارند. از آنجایی که محدودیت انحلال برای جامدات ۳۳ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب در نظر گرفته می‌شود، بنابراین آدیپیک‌اسید (با داشتن شش اتم کربن) در آب نامحلول بوده، ولی پیملیک‌اسید (با داشتن هفت اتم کربن) در آب حل می‌گردد. دمای ذوب بالا و انحلال پایین در ایزومرهای مالئیک‌اسید (سیس) و فوماریک‌اسید (ترانس) مشاهده می‌شود.

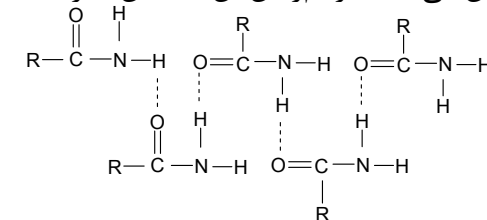


مالئیک‌اسید (ایزومر Z) فوماریک‌اسید (ایزومر E)

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. به‌طور مشابه، در مواد چندریخت^۱ مانند بنزوفنون، ماده‌ای که دمای ذوب پایین‌تری دارد، بیش‌تر حل می‌شود. دی‌آمیدهای دی‌کربوکسیلیک‌اسیدها، گروه دیگری از ترکیب‌هایی را تشکیل می‌دهند 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 (اگزالیک‌اسید دی‌آمید) 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 - دی‌متیل دی‌آمید و مشتق N',N',N',N - تترامتیل آن در آب حل می‌شود.

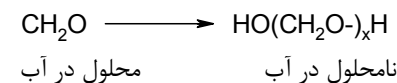


آمیدهای نوع $RCONH_2$ و $RCONHR$ از قانون عمومی ترکیب‌هایی که در مرز قرار دارند و دارای حدود ۵ اتم کربن می‌باشند، پیروی می‌کنند. در هر حال N,N - دی‌آلکیل‌آمیدها ($RCONR_2$) پایین‌تر از آمیدهای استخلاف‌نشده ذوب می‌شوند و در آب نیز محلول‌تر هستند. محدودیت انحلال در حد ۹ تا ۱۰ اتم کربن وجود دارد. پیشنهاد 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، درهم‌رفتن آن‌ها امکان ندارد.



شکل ۵: پیوندهای هیدروژنی در آمیدها

به طور کلی افزایش در وزن مولکولی در جامدات، به افزایش نیروهای بین مولکولی می‌انجامد. بسپارها (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.



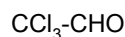
متیل‌آکریلات در آب محلول بوده، ولی بسپار (پلیمر) آن در آب نامحلول است.



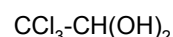
متیل‌آکریلات

گلوکز در آب محلول، ولی بسپار آن یعنی نشاسته، گلیکوژن و سلولز در آب نامحلول هستند. بسیاری از آمینواسیدها در آب محلول می‌باشند، ولی بسپارهایی که از درهم‌رفتن آن‌ها به وجود می‌آیند، نامحلول هستند. تمایل برخی از ترکیب‌ها مانند پروتئین‌ها، دکسترین‌ها و نشاسته‌ها جهت تشکیل کلویدهای به‌هم‌چسبیده ممکن است، همراه‌کننده باشد.

روش دیگر افزایش وزن مولکولی، با هالوژن‌دار کردن ترکیب‌ها صورت می‌پذیرد. به‌طور 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 این امر به حلالیت آن‌ها در آب کمک می‌کند. پایداری هیدرات‌ها، عاملی برای تعیین حلالیت آن‌ها در آب و اثر می‌باشد. از جمله‌ی 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 شاخه‌ای‌شدن، 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. به‌طور کلی، از دو ترکیب ایزومر، ترکیبی که بالاترین شاخه را دارد، بیش‌تر حل می‌شود.

انواع ترکیب‌ها	فرمول	محلول	مرز	نامحلول
اسیدها	RCO_2H	پیوالیک (C۵)	ایزووالریک (C۵)	n-والریک (C۵)
اسیدکلریدها	RCOCl	ایزوبوتیریل (C۴)	n-بوتیریل (C۴)	
الکل‌ها	ROH	نتوپنتیل (C۵)	۲-متیل-۳-بوتانول (C۵)	n-آمیل (C۵)
آمیدها	RCONH_2	ایزوبوتیرآمید (C۴)	n-بوتیرآمید (C۴)	
استرها	RCO_2R	ایزوپروپیل استات (C۵)	n-پروپیل استات (C۵)	
کتون‌ها	RCOR	ایزوپروپیل متیل (C۵)	متیل نرمال پروپیل (C۵)	
نیتریل‌ها	RCN	--	ایزوبوتیرونیتریل (C۴)	نرمال بوتیرو نیتریل (C۴)

جدول ۳: حلالیت انواع ترکیب‌های آلی در آب

طرز قرارگرفتن 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. به‌طور 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 اتر

با مطالعه‌ی رفتار حلالیت مواد در آب، محلول ۵ درصد سدیم‌هیدروکسید، محلول ۵ درصد سدیم‌بی‌کربنات، محلول ۵ درصد هیدروکلریک‌اسید و سولفوریک‌اسید 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 بنزوئیک‌اسید که در حلال قطبی مانند آب نامحلول است، در محلول رقیق سدیم‌هیدروکسید به بنزوات‌سدیم 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، اعضای که حدود ۵ کربن کم‌تر دارند، در آب حل می‌شوند؛ در حالی که ترکیب‌های بزرگ‌تر در آب نامحلول می‌باشند.

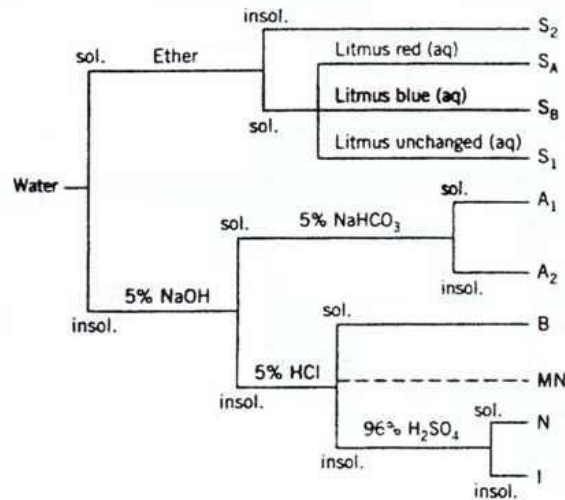
هر ترکیبی ابتدا برای حلالیت، در آب امتحان می‌شود. دقت کنید در حلالیت در آب، به ماده‌ای که حدود سه گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر حلال، حل شود، محلول گفته می‌شود (توجه داشته باشید که در منابع گوناگون، تعریف‌های مختلفی از محلول و نامحلول شده است). هنگامی که حلالیت در اسید و باز ۵ درصد مورد نظر باشد، لازم نیست که

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 به جز 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 سولفونه می‌شود، می‌باشد. این‌گونه ترکیب‌ها در گروه N قرار می‌گیرند. برای تشخیص بیش‌تر، از فسفریک‌اسید ۸۵ درصد

استفاده می‌شود. گروه N₁ در فسفریک‌اسید حل می‌گردد. لیکن گروه N₂ 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 هیدروکلریک اسید و رفتار باز در محلول ۵ درصد سدیم‌هیدروکسید نیز باید مورد امتحان قرار گیرد؛ چرا که ممکن است مولکول دارای هر دوگروه عاملی باشد (گروه‌های A₁-B و A₂-B).



شکل ۶: دسته‌بندی ترکیب‌های آلی بر اساس حلالیت

S ₂	نمک اسیدهای آلی (R ₃ COONa و RCOONa)، نمک هیدروکلرید آمین‌ها که جرم مولکولی کم داشته باشند (RNH ₃ ⁺ Cl ⁻)، آمینواسیدها (R-CH-COO ⁻)، ترکیب‌های چند عاملی مثل کربوهیدرات (قندها)، ترکیب‌های شامل چند گروه هیدروکسی، اسیدهای چند عاملی و....
S _A	کربوکسیلیک‌اسیدهای تک‌عاملی با ۵ کربن یا کم‌تر، سولفونیک‌اسیدهای آروماتیک (ArSO ₃ H)
S _B	آمین‌های تک‌عاملی دارای شش کربن یا کم‌تر مانند دی‌اتیل‌آمین
S ₁	الکل‌های تک‌عاملی، آلدئیدها، کتون‌ها، استرها، نیتریل‌ها، آمیدها دارای پنج کربن و کم‌تر
A ₁	اسیدهای آلی قوی، کربوکسیلیک‌اسیدهای با بیش از شش کربن، فنل‌ها با گروه‌های الکترون‌کشنده‌ی استخلاف‌شده در ناحیه‌ی ارتو یا پارا، بتا-دی‌کتون‌ها
A ₂	اسیدهای آلی ضعیف، فنل‌ها، انول‌ها، اکسیم‌ها، ایمیدها، سولفون‌آمیدها، تیوفنل‌ها همه با بیش از ۵ کربن، بتا-دی‌کتون‌ها، ترکیب‌های نیترو که هیدروژن آلفا دارند.
B	آمین‌های آلیفاتیک دارای هشت کربن یا بیش‌تر، آنیلین‌ها که فقط یک گروه فنیل متصل به نیتروژن باشد، برخی از اکسی‌اترها
N ₁	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
N ₂	الکن‌ها، آلکین‌ها، اترها، برخی ترکیب‌های آروماتیک (به‌خصوص با گروه‌های فعال‌ساز) کتون‌ها (به‌جز مواردی که در گروه N ₁ آمده است)، پلی‌آکیل‌بنزن‌ها.
MN	ترکیب‌های خنثی متفرقه شامل نیتروژن یا گوگرد، دارای پنج کربن یا بیش‌تر از قبیل نیتروبنزن، بنزونیتریل، بنزآمید، استانیلید، برخی از آمین‌ها
I	هیدروکربن‌های اشباع‌شده، هالوآلکان‌ها، آریل‌هالیدها، دی‌آریل‌اترها، ترکیب‌های غیر فعال آروماتیک، استرها و برخی از کتون‌ها

جدول ۴: دسته‌بندی ترکیب‌های آلی با توجه به حلالیت آن‌ها

Compound	Solubility class(es)
Alcohols	
1-Butanol (butyl alcohol)	S ₁
2-Methyl-2-propanol (<i>t</i> -pentyl alcohol)	S ₁
3-Methyl-2-butanol	S ₁ -N
3-Methyl-1-butanol (isopentyl alcohol)	S ₁ -N
Benzyl alcohol	N
Cyclopentanol (cyclopentyl alcohol)	N
Aldehydes	
2-Methylpropanal (isobutyraldehyde)	S ₁
Butanal (butyraldehyde)	S ₁ -N
3-Methylbutanal (isovaleraldehyde)	N
Amides	
Methanamide (formamide)	S ₁ -S ₂
Ethanamide (acetamide)	S ₁ -S ₂
Propanamide (propionamide)	S ₁ -S ₂
2-Methylpropanamide (isobutyramide)	S ₁ -S ₂
Butanamide (butyramide)	S ₁ -MN
Methanamide (formanilide)	S ₁ -MN
Ethanamide (acetanilide)	MN
Amines	
Diethylamine	S _B
3-Methylbutylamine (isopentylamine)	S _B
Pentylamine	S _B
Benzylamine	S _B
Piperidine	S _B
Cyclohexylamine	S _B
Dipropylamine	S _B -B
Dibutylamine	B
Aniline	B
Tripropylamine	B
Carboxylic acids	
Chloroethanoic acid (chloroacetic acid)	S _A
Butanoic acid (butyric acid)	S _A
2-Chloropropanoic acid (α -chloropropionic acid)	S _A
<i>trans</i> -2-Butenoic acid (crotonic acid)	S _A
3-Methylbutanoic acid (isovaleric acid)	S _A -A ₁
Pentanoic acid (valeric acid)	A ₁
Esters	
Ethyl ethanoate (ethyl acetate)	
Methyl propanoate (methyl propionate)	S ₁
Propyl methanoate (propyl formate)	S ₁
2-Methylethyl ethanoate (isopropyl acetate)	S ₁
Propyl ethanoate (propyl acetate)	S ₁ -N
Methyl 2-methylpropanoate (methyl isobutyrate)	S ₁ -N
Butyl methanoate (butyl formate)	S ₁ -N
Methyl 3-methylbutanoate (methyl isovalerate)	N
1-Methylpropyl ethanoate (<i>sec</i> -butyl acetate)	N
Butyl ethanoate (butyl acetate)	N
Benzyl ethanoate (benzyl acetate)	N
Ethyl octanoate (ethyl caprylate)	N
Ethyl benzoate	N

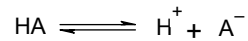
Dimethyl carbonate	S ₁ -N
Diethyl ethanedioate (ethyl oxalate)	S ₁ -N
Dimethyl propanedioate (methyl malonate)	S ₁ -N
Diethyl carbonate	S ₁ -N
Diethyl butanedioate (ethyl succinate)	N
Diethyl 1,2-benzenedicarboxylate (ethyl phthalate)	N
Diethyl propanedioate (ethyl malonate)	N
Dibutyl carbonate	N
Dibutyl ethanedioate (butyl oxalate)	N
Ethers	
Ethyl methyl ether	S ₁
Diethyl ether	S ₁ -N
Ethyl 1-methylethyl ether (ethyl isopropyl ether)	S ₁ -N
Di-1-methylethyl ether (isopropyl ether)	N
Dibutyl ether	N
Hydrocarbons (aromatic)	
1,3,5-Trimethylbenzene (mesitylene)	N
1,2,3,5-Tetramethylbenzene (isodurene)	N
(1-Methylethyl) toluene (cymene)	I
1,4-Dimethylbenzene (<i>p</i> -xylene)	N-I
Diphenylmethane	N-I
1,3-Dimethylbenzene (<i>m</i> -xylene)	N-I
1,2-Dimethylbenzene (<i>o</i> -xylene)	N-I
Naphthalene	I
Ketones	
Butanone (ethyl methyl ketone)	S ₁
3-Methyl-2-butanone (isopropyl methyl ketone)	S ₁
2-Pentanone (methyl propyl ketone)	S ₁ -N
3,3-Dimethyl-2-butanone (pinacolone)	S ₁ -N
3-Pentanone (diethyl ketone)	S ₁ -N
Cyclopentanone	S ₁
Cyclohexanone	S ₁ -N
Acetophenone	N
5-Nonanone (dibutyl ketone)	N
Benzil	N
Benzophenone	N
Nitriles	
Propanenitrile (propionitrile)	S ₁
2-Methylpropanenitrile (isobutyronitrile)	S ₁ -MN
Butanedinitrile (succinonitrile)	S ₁ -S ₂ -MN
Pentanedinitrile (glutaronitrile)	S ₂ -MN
Butanenitrile (butyronitrile)	MN
Nitro compounds	
Nitromethane	S ₁ A ₂
Nitroethane	A ₂
Nitrobenzene	MN
Phenols	
Hydroquinone	S _A
Chlorohydroquinone	S _A -A ₂
1,3,5-Trihydroxybenzene (phloroglucinol)	S ₂ -A ₂
Phenol	S _A -A ₂

جدول ۵: مرزبندی‌های بین گروه‌های حلالیت

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:



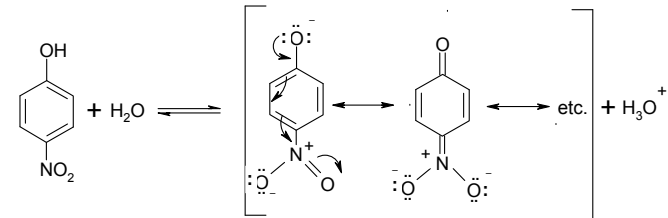
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

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

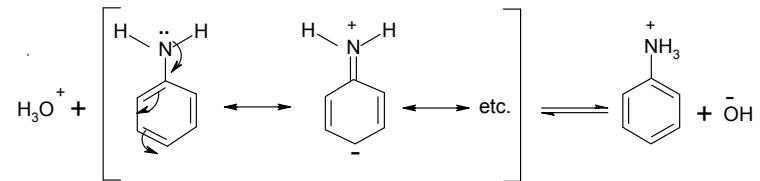
ساختار با قدرت اسیدی یا بازی ترکیب‌های آروماتیک با جایگزینی در متا و پارا انجام شده است. این اثرات در درجه‌ی اول الکترونی بوده و دلیل تجربی مهمی در تطابق با طبیعت انتقال چنین اثرهای الکترونی به محل واکنش از مواضع متا یا پارای حلقه‌ی بنزن در دسترس می‌باشد. تطابق کمی هم‌چنین برای ثابت تفکیک اسیدها در سری‌های 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 آن‌جایی 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 4×10^{-7} می‌باشد). اعمال گروه‌های جایگزین ممکن است بر روی قدرت اسیدی اثر زیاد بگذارند؛ بنابراین ارتو و پارا-نیتروفنل، ثابت‌های تفکیکی برابر 6×10^{-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.

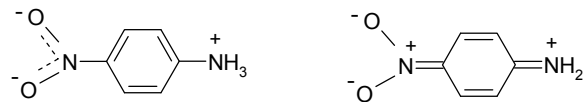


اثر مشابه تقویت قدرت اسیدی را هنگامی که هالوژن در ساختار فنل وارد می‌شود، می‌توان مشاهده کرد. حضور یک اتم برم در موقعیت ارتو، قدرت اسیدی فنل را در حدود ۳۰ برابر و یک اتم برم در موقعیت پارا، قدرت اسیدی فنل را در حدود پنج برابر افزایش می‌دهد. پس تعجب‌آور نیست که ۴،۲-تری‌برموفنل اسید قوی‌تری است و در محلول 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.

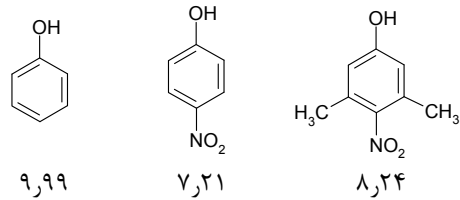


ب - اثرات فضایی: فنل‌ها با جایگزینی در موقعیت ارتو، حلالیت خود را در محلول‌های قلیایی به مقدار زیادی از دست می‌دهند. حتی اصطلاح کرییتوفنل را نیز جهت تأکید این رفتار به‌کار برده‌اند. برای حل کردن چنین فنل‌هایی (با مزاحمت فضایی)، از قلیای کلایزن (۳۵ درصد پتاسیم‌هیدروکسید در متانول - آب) استفاده کرده‌اند. یک مثال افراطی جهت این کار ۶،۴،۲-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. ۶،۴،۲-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. ۶،۴،۲-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 ایجادشده (زمانی که پرتون به اتم نیتروژن اضافه می‌شود) می‌باشد. اما محتمل به نظر می‌رسد که عدم انحلال ۶،۴،۲-دی‌ترشیو-بوتیل‌فنوکسید 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.

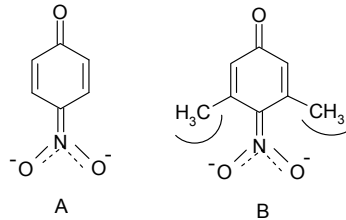
از سری دیگر ترکیب‌های جایگزین‌شده، ارتو-بنزوئیک‌اسید به مقدار قابل ملاحظه‌ای از ایزومرهای پارای مربوطه قوی‌تر می‌باشد. احتمال دارد که استخلاف‌ها باعث خارج کردن گروه کربوکسیل از سطح حلقه می‌شود؛ در نتیجه ناپایداری اسید از آنیون آن بیش‌تر است.

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-نیتروفنل به اندازه‌ی ۲٫۸ واحد pK_a قوی‌تر از فنل است، ولی ۵،۳-دی‌متیل-۴-نیتروفنل 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 نیتروفلن، 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.

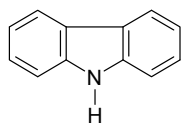
اترها، استرها، کتون‌ها، آلدهیدها، الکل‌ها، نیتریل‌ها، اسیدها و آمین‌های یک عاملی را می‌توان از نظر حلالیت در آب با یک‌دیگر مقایسه کرد. در بیش‌تر سری‌های همولوگ از این نوع، محدوده‌ی بالای انحلال در آب، برای عضوهای تا حدود پنج کربن است. این پدیده یک اصل کلی را نشان می‌دهد که هر چه تشابه ساختاری بین محلول 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.

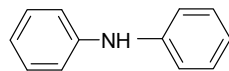
تمایل برخی از ترکیب‌های اکسیژن‌دار به تشکیل هیدرات، به انحلال در آب کمک می‌کند. بنابراین پایداری این هیدرات‌ها عامل مهمی است که انحلال در آب و اثر را تعیین می‌کند. استرهای با وزن مولکولی پایین مانند استرهای فرمیک یا پیروویک‌اسید، در درجه حرارت معمولی در آب، آب‌کافت (هیدرولیز) می‌شوند. این پدیده در محلول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

۲- انحلال در هیدروکلریک‌اسید رقیق

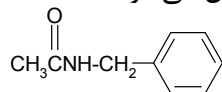
آمین آلیفاتیک نوع اول، دوم و سوم با هیدروکلریک‌اسید نمک تشکیل می‌دهد. بنابراین آمین‌های آلیفاتیک به آسانی در هیدروکلریک‌اسید رقیق محلول می‌شوند. گروه‌های آریل قدرت بازی اتم نیتروژن را کاهش می‌دهند. آمین‌های آروماتیک نوع اول گرچه بازی ضعیف‌تر از آمین‌های آلیفاتیک نوع اول هستند، ولی در هیدروکلریک‌اسید 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

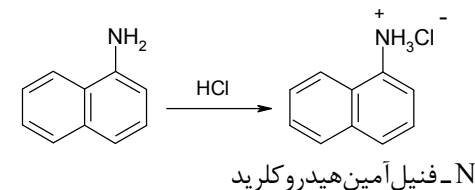


دی‌فنیل‌آمین



N-بنزیل‌استامید

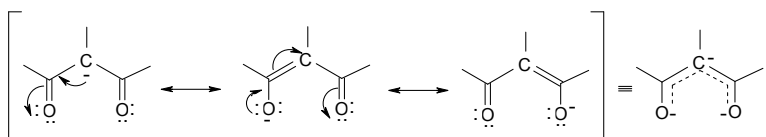
آمیدهای دو استخلافی ($RCONR_2$) که وزن مولکولی بالاتر از آنچه که برای حل‌شدن در آب لازم است، دارند، در محلول رقیق هیدروکلریک‌اسید حل می‌شوند. این رفتار در مقابل آمیدهای ساده ($RCONH_2$) که ترکیب‌هایی خنثی هستند، قرار می‌گیرد. بیش‌تر آمیدهای یک استخلافی ($RCONHR$) هم خنثی هستند. در هر حال N-بنزیل‌استامید 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-نفیل‌آمین، 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. آزمایش هالوژن با نقره‌نیترات الکلی، نشان می‌دهد که آیا هیدروکلریک‌اسید تشکیل می‌شود یا نه.



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

۳- انحلال در محلول‌های رقیق سدیم‌هیدروکسید و سدیم‌بی‌کربنات

کربوکسیلیک‌اسیدها، سولفونیک‌اسیدها، سولفینیک‌اسیدها، فنل‌ها برخی از انول‌ها، ایمیدها، ترکیب‌های نیترویی نوع اول و دوم، مشتق‌های آریل‌سولفونیل‌آمین‌های نوع اول، آریل‌سولفون‌آمیدهای استخلاف‌نشده، اکسیم‌ها، تیوفنل‌ها و بسیاری از انواع ترکیب‌های کم‌تر اشباع، در محلول‌های رقیق سدیم‌هیدروکسید حل می‌شوند. از تمام آن‌ها تنها سه گروهی اولی که در بالا ذکر شدند، در محلول‌های رقیق سدیم‌بی‌کربنات 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 کارگرفته می‌شوند. آن‌ها اسیدهای خیلی ضعیفی جهت انحلال (به مقدار اندازه‌گیری) در محلول سدیم‌هیدروکسید می‌باشند. مانند استواستیک و مالونیک‌استر، 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 همان‌طور اتم کربن توزیع شود.



ترکیب‌های مورد بحث، در جدول ۶ آمده است:

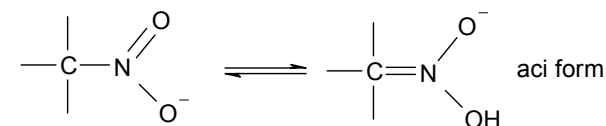
نام ترکیب	فرمول عمومی	گروه حلالیت
کربوکسیلیک‌اسید	RCO ₂ H	A ₁
سولفونیک‌اسید	RSO ₃ H	A ₁
سولفینیک‌اسید	RSO ₂ H	A ₁
انول	$\begin{array}{c} \quad \\ -C=C-OH \end{array}$	A ₂

ایمید		A ₂
ترکیب‌های نیترو	$\begin{array}{c} \diagup \\ C-NO_2 \\ \diagdown \end{array}$	A ₂
آرن‌سولفون‌آمیدها	ArSO ₂ NHR	A ₂
ترکیب‌های بتا-دی‌کربونیل		A ₂
اکسیم‌ها	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=N-OH \\ \diagdown \end{array}$	A ₂

جدول ۶: 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 نیترویی یک شکل توتومری به نام ایسی^۱ دارند که از لحاظ قدرت اسیدی تا حدودی شبیه کربوکسیلیک‌اسیدها می‌باشند. آن‌ها Ka شکل ایسی نیتروواتان برابر 3.5×10^{-9} دارد. حضور یک گروه نیترو، آن قدر قدرت اسیدی یک ترکیب را افزایش می‌دهد که موجب حل شدن آن در سدیم‌هیدروکسید ۵ درصد می‌شود.



همان‌طور گروه -CO-CH₂-CO- اسیدی است. آمیدها و گروه ایمیدی -CO-NH-CO- در محلول رقیق سدیم‌هیدروکسید محلول و

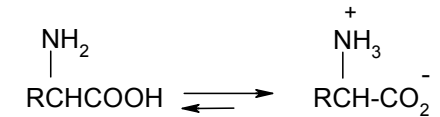
1 - aci Form

در محلول سدیم‌بی‌کربنات نامحلول هستند. حتی گروه پارا- نیتروفلن یا گروه $R-SO_2$ عامل $-CO-NH-$ را در محلول آبی، کمی اسیدی می‌کند. بنابراین پارا- نیترواستانیلید و سولفون‌آمیدها (RSO_2NH_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.

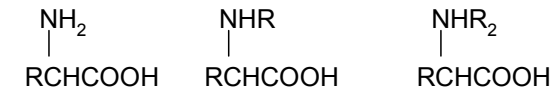
استرهای دارای پنج یا شش کربن که به‌طور کامل در آب محلول می‌باشند، ممکن است در اثر تکان دادن مداوم در محلول سدیم هیدروکسید، آب‌کافت شوند. محلول قلیایی را نباید حرارت داد و باید انحلال یا عدم انحلال آن را، پس از یک یا دو دقیقه ثبت کرد. اسیدهای چرب که دوازده اتم کربن یا بیش‌تر دارند، با محلول‌های قلیایی 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 سدیم هیدروکسید 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 آب‌کافت رسوب کنند و در محلول قلیایی نامحلول به نظر برسند.

۴- انحلال ترکیب‌های آمفوتر

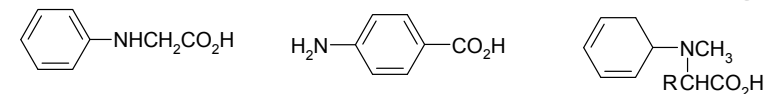
ترکیب‌هایی که هم گروه اسیدی و هم گروه بازی دارند، آمفوتر نامیده می‌شوند. آمینواسیدهایی با وزن مولکولی پایین، بیش‌تر به شکل نمک‌های دوقطبی وجود دارند که در آب محلول و در اثر نامحلول می‌باشند (S_2).



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، به‌طوری که چنین ترکیب‌هایی حتی در محلول سدیم بی‌کربنات حل می‌شوند. ترکیب‌های زیر چنین حالتی را از خود نشان می‌دهند:

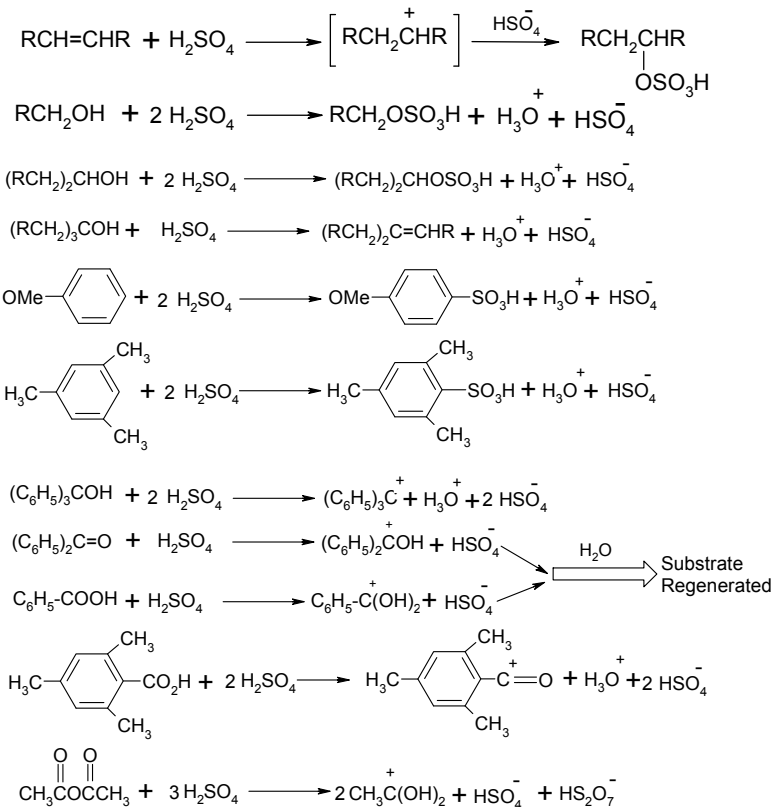


اگر دو گروه آریل به اتم نیتروژن متصل شود، ترکیب دیگر بازی نبوده، بلکه به سادگی مانند اسید قوی عمل می‌کند

۵- انحلال در سولفوریک‌اسید 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 سولفوریک‌اسید سرد و غلیظ حل می‌شود. در موارد زیر حل شدن در سولفوریک‌اسید همراه با واکنش‌هایی نظیر سولفونه‌شدن، بسپارش (پلیمریزاسیون)، آب‌گیری یا اضافه‌شدن سولفوریک‌اسید 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، سیکلوپارافین‌ها 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 می‌دهد 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 متراکم می‌شوند و رسوب‌های پرتقالی‌رنگ را ایجاد می‌نمایند.

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 به کار ببرید. جهت انحلال جسم در هیدروکلریک‌اسید ۵ درصد یا سدیم هیدروکسید ۵ درصد یا سدیم‌بی‌کربنات ۵ درصد، پس از مخلوط کردن جسم و حلال، آن را به شدت تکان دهید. در این صورت اگر جسم حل‌نشده در آن وجود داشت، آن را جدا کنید. محلول آبی را با اسید یا باز خنثی نمایید. در این حالت جداشدن مجهول اولیه یا حتی ایجاد کدوری در محلول زلال جداشده، 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 (سولفوریک و فسفریک)

از نظر مقدار جسم حل‌شونده و حلال همانند آب عمل کنید. ولی به جای آب از سولفوریک‌اسید 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

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 سرد کردن 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 ± 0.1 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

۶- شناسایی ترکیب‌های آلی

شناسایی ترکیب آلی شامل آزمون‌های طبقه‌بندی‌کردن، 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 دسته‌بندی‌کردن 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 این‌که 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 سدیم بی‌کربنات

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 خواهد بود که برخی احتمال‌ها را پیش‌بینی کرده، مشتق مربوط به آن‌ها را تهیه کنیم. با استفاده از ثابت‌های فیزیکی دیگر مانند معادل خنثی‌شدن، می‌توان اطلاعات ارزشمندی به دست آورد. اسیدکلریدها و انیدریدها با وزن مولکولی کم که ممکن است در طول مدت آزمایش آب‌کافت شده

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 ۷ تهیه کرده، نتایج خود را بنویسید. سپس گروه حلالیت هر یک را مشخص نمایید و نتایج را در جدولی به صورت + (حل‌شدن)، - (عدم انحلال)، ± (مرز یا مشکوک) مشخص کنید.

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

جدول ۷: نمونه‌ی جدول برای آزمایش حلالیت

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، سربک‌آمونوم‌نیترات، نیترو اسید، احیا پرمنگنات و فریک‌کلرید مشخص کرد.

۶-۳- ترکیب‌های چند عاملی

اسیدهای چندعاملی و هیدروکسی‌اسیدها را می‌توان با به‌دست آوردن معادل خنثی‌شدن آن‌ها مشخص کرد. قندها که در اثر سوختن بوی کارامل ایجاد می‌کنند، باید آن‌ها را به‌وسیله‌ی محلول بندیکت و شناساگر تولنس مشخص نمود. اگر آزمایش برای قند مثبت بود، باید چرخش نوری آن را معین کرد. پلی‌هیدروکسی‌الکل‌ها و کتوالکل‌ها را توسط واکنش با هالواسیدها، هیدروکسیل‌آمین، فنیل‌هیدرازین، ۴،۲-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین یا پریدیک‌اسید مشخص می‌کنند. آمینو اسیدها 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، ۴،۲-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، بنزوئیل‌کلرید، کرومیک‌انیدرید یا سدیم شناسایی نمود.

اگر این آزمون مثبت باشد، اطلاعات بیش‌تر را ممکن است با آزمون لوکاس، پریدیک‌اسید، آزمون یدوفرم یا سربک‌نیترات به‌دست آورد. استرها را با آزمون هیدروکسامیک‌اسید یا به‌وسیله‌ی آب‌کافت با محلول سدیم‌هیدروکسید شناسایی می‌کنند. سپس برای آن‌ها معادل صابونی‌شدن را به‌دست 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 خنثی‌شدن شناسایی کرد. به‌طور معمول در غیاب آزمون‌های مثبت برای گروه‌های عاملی دیگر، اترها را مورد بررسی قرار می‌دهند که ممکن است با شکستن آن به‌وسیله‌ی هیدرویدیک‌اسید و اگر آروماتیک باشد به‌وسیله‌ی برم‌دار شدن آهسته‌ی آن شناسایی کرد.

۶-۴- ترکیب‌های خنثی دارای نیتروژن

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

۶-۵- ترکیب‌های بازی

آمین‌های بازی نوع اول، دوم و سوم را به‌وسیله‌ی آزمون‌های هینزبرگ، نیترواسید 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

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 با آزوکسی‌بنزن یا کلروفرم در حضور آلومینیوم کلرید 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.

۶-۹- 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 آزمون مثبت خوب ممکن است از چندین آزمون منفی مربوط به آن با ارزش‌تر باشد.

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 آلدهیدها، 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 صاف‌کردن شناسایی نمود.

۶-۶-۲- نمک‌های سولفونیک‌اسیدها

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

۶-۶-۳- نمک‌های آمین

از اضافه‌کردن 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.

۶-۱۰-۱ 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.

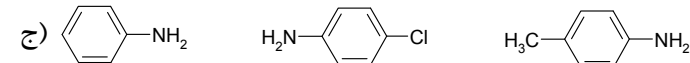
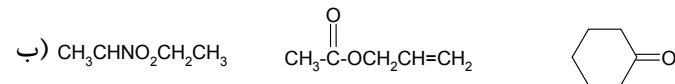
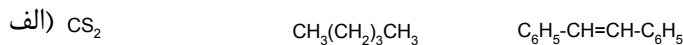
(الف) متانول، ایزوپروپیل‌الکل، اتانول، ۱- بوتانول

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

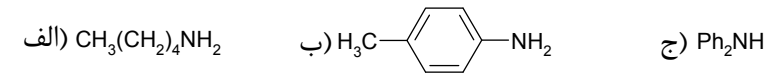
(ج) ۱- بوتانول، ۲- متیل-۲- پروپانول، ۲- بوتانول

(د) آمونیوم بوتانوئیت، ۳- پنتانول، بنزآلدهید، تری‌متیل‌آمین

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



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



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 سولفوریک‌اسید می‌گذارد؟

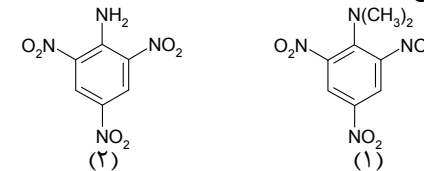
(ب) چرا کلرال در آب حل می‌شود؟

(ج) برای حل شدن یک ترکیب غیر قطبی مانند بنزن در یک حلال

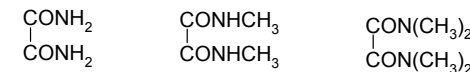
دیگر، این حلال چه ویژگی‌هایی باید داشته باشد؟

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

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

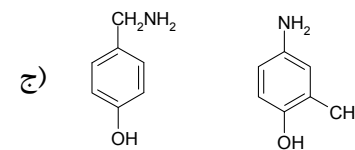
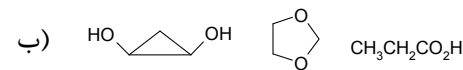
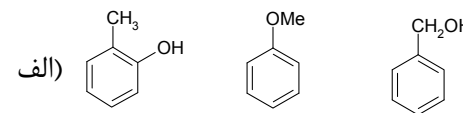


۷- علت ترتیب حلالیت و دمای ذوب در ترکیب‌های زیر را مورد بحث قرار دهید.



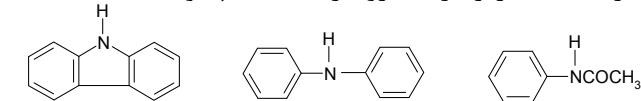
→ افزایش حلالیت
→ کاهش دمای ذوب

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؟

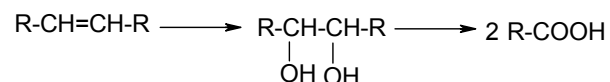


۷- ترکیب‌های غیر اشباع

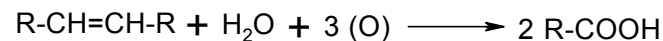
الکین‌ها و آلکین‌ها دو گروه از ترکیب‌های غیراشباع معمولی هستند که گروه عاملی آن‌ها به ترتیب پیوند دوگانه و سه‌گانه‌ی کربن - کربن است. برای تهیه‌ی مشتق جامد ترکیب‌های آلیفاتیک غیر اشباعی که گروه عاملی دیگر ندارند، راه ساده و مستقیمی در دست نیست. واکنش با پتاسیم‌پرمنگنات و برم در کربن‌تتراکلرید انجام می‌شود.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



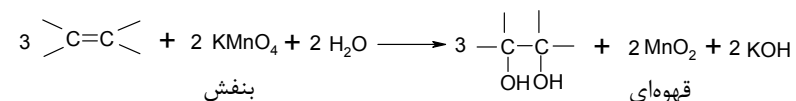
به‌طور معمول پیوندهای استیلنی بر اثر اکسیدشدن شکسته شده و منجر به تشکیل اسید می‌شوند.



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 قلیایی شدن می‌کند:



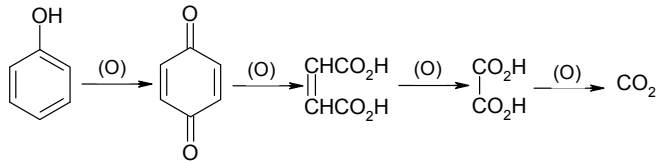
نباید از محلول به شدت قلیایی استفاده شود؛ زیرا در این صورت ماهیت این آزمون تغییر می‌کند. به عنوان مثال در محلول سدیم کربنات، حتی استون نیز به این آزمون پاسخ مثبت می‌دهد. در اغلب موارد رسوب منگنزدی‌اکسید مشاهده نمی‌شود. رنگ بنفش به تدریج تغییر کرده و به قرمز قهوه‌ای تبدیل می‌گردد.

هر چند از پرمنگنات در محیط خنثی استفاده می‌شود، ولی استفاده از روی پرمنگنات، باعث تولید روی‌هیدروکسید می‌شود که خیلی کم محلول 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.

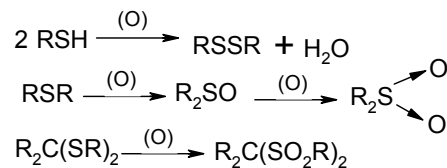
برای ترکیب‌های غیر اشباع، آزمون بایر بر آزمون برم در کربن‌تتراکلرید برتری دارد. ترکیب‌های کربونیل‌دار که محلول برم را بی‌رنگ می‌کنند، به‌طور معمول به آزمون بایر پاسخ منفی می‌دهند. استون مثال خوبی در این مورد است؛ اگر چه این جسم محلول برم را به سرعت بی‌رنگ می‌کند، ولی آن را می‌توان به عنوان حلال در آزمون بایر به کار گرفت. آلدهیدها به آزمون بایر پاسخ مثبت می‌دهند، اما بسیاری از آن‌ها از جمله بنزالدهید و فرمالدهید محلول برم را بی‌رنگ نمی‌کنند. فرمیک‌اسید و استرها پیش که دارای گروه -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 اکسید شدن 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.

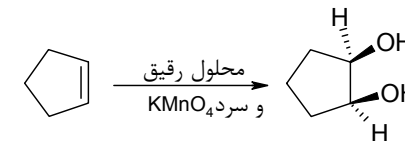


ترکیب‌های گوگرددار آلی که در آن‌ها گوگرد به حالت احیاء شده (با درجه‌ی اکسایش کم) وجود دارد، پرمنگنات را احیا کرده و خود اکسید می‌شوند. مرکاپتان‌ها به دی‌سولفید، و تیواترها و تیوکتال‌ها به سولفون‌ها اکسید می‌شوند.

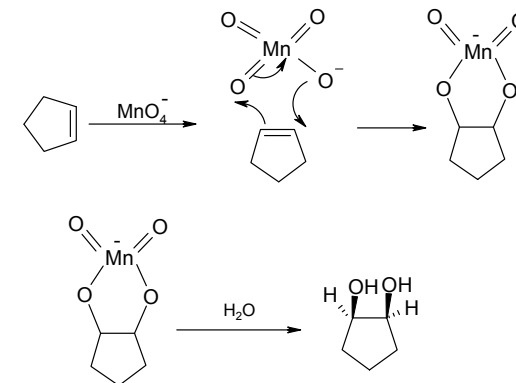


اکسایش ترکیب‌های گوگرددار در محیط اسیدی آسان‌تر صورت می‌گیرد. اگر در تجزیه‌ی عنصری، حضور گوگرد تشخیص داده شد،

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 استخلاف‌شده‌ی معمولی مانند ترکیب‌های آلدهید و کتون بی‌سولفیت و فنولیک سولفونیک‌اسیدها پرمنگنات را احیا می‌کنند. گلیکول‌های تشکیل‌شده از اکسید شدن الفین‌ها، دارای ایزومر سین می‌باشند.



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



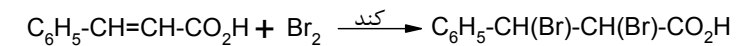
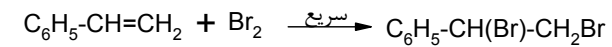
روش کار

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 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

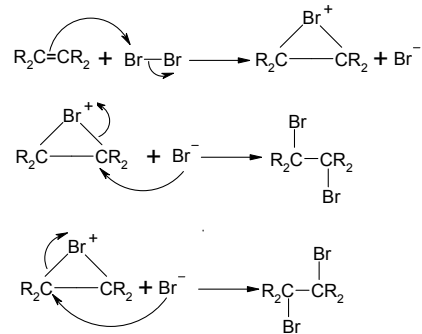
این شناساگر در تشخیص پیوند اتیلنی و استیلنی کاربرد وسیعی دارد. این آزمون کامل‌کننده‌ی آزمون پتاسیم‌پرمنگنات است. کربن تتراکلرید حلال خوبی برای برم و بسیاری از ترکیب‌های آلی می‌باشد.

ولی هیدروبرمیک‌اسید را در خودش حل نمی‌کند. آزادشدن هیدروبرمیک‌اسید 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.



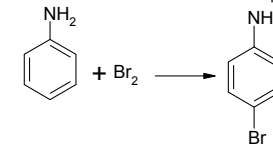
پاسخ مثبت برای واکنش غیر اشباعی آن است که رنگ برم بدون متصاعدشدن هیدروبرمیک‌اسید (HBr) ناپدید گردد. برای مشخص کردن هیدروبرمیک‌اسید، کاغذ تورنسل مرطوبی را در دهانه‌ی لوله‌ی آزمایش قرار دهید، اگر رنگ کاغذ تورنسل قرمز شد، نشانه‌ی پاسخ منفی است. در آزمون کیفی وقتی از برم استفاده می‌شود، کربن تتراکلرید را به عنوان حلال انتخاب می‌کنند. سازوکار واکنش در این حلال پیچیده است، واکنش به‌وسیله‌ی مقادیر بسیار جزئی 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.

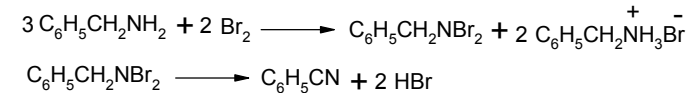


به عنوان مثال جانشینی یک گروه آلکیل بر روی یکی از اتم‌های کربن (الفین‌هایی از نوع $\text{RCH}=\text{CH}_2$) سرعت واکنش را در محلول استیک‌اسید ۳۰-۴۰ بار افزایش می‌دهند. بی‌رنگ شدن برم همراه با متصاعد شدن هیدروبرمیک‌اسید، نشانه‌ی انجام واکنش جانشینی است که مخصوص بسیاری از ترکیب‌ها می‌باشد. برخی از این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

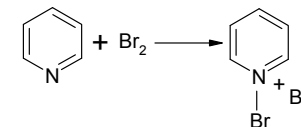
واکنش شده، آن را به نمکش تبدیل می‌کند. به این دلیل این نوع ترکیب‌ها دانشجو را به اشتباه می‌اندازد.



بنزیل‌آمین در واکنش با برم به گونه‌ای 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 پیرماید 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 هیدروبرمیک‌اسید، 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.

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 آزمون رنگ ناچیزی می‌دهند. یا رنگی ایجاد نمی‌کنند. در جدول ۸ فهرست چند نمونه‌ی مشخص داده شده است:

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

جدول ۸: رنگ حاصل از واکنش ترکیب آروماتیک با آلومینیوم کلرید

۷-۳- پرسش‌های مربوط به ترکیب‌های غیر اشباع

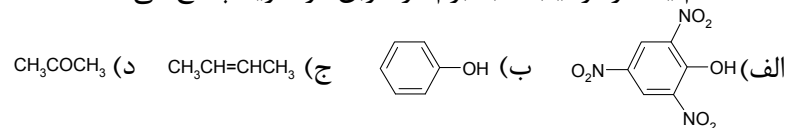
۱- مواردی را که موجب نتیجه‌گیری اشتباه برای ترکیب‌های غیر اشباع در آزمون برم در کربن تتراکلرید می‌شود، بیان نمایید.

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

۳- الف) چرا دی‌متیل‌مالئات ($C_2H_5O_2CCH=CHCO_2C_2H_5$) برم را به آهستگی بی‌رنگ می‌کند؟

ب) چرا فوماریک‌اسید با برم در کربن تتراکلرید واکنش نمی‌دهد؟

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



۵- چه گروه‌های عاملی به هر دو آزمون پرمنگنات و برم در کربن تتراکلرید 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؟

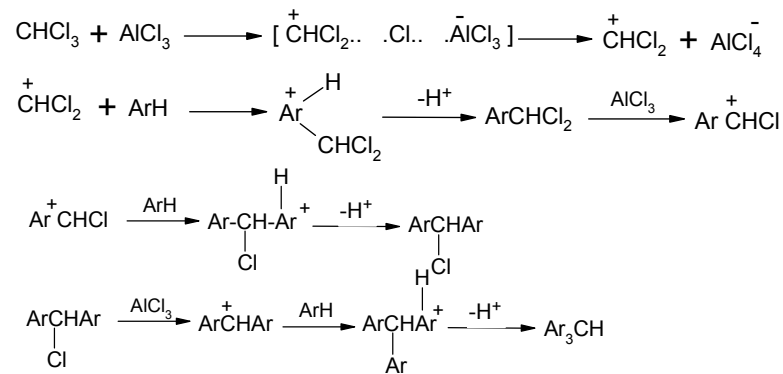
۸- به دلیل فعال بودن حلقه‌ی آروماتیک در آریل‌اترها، این ترکیب‌ها برم در کربن تتراکلرید را بی‌رنگ می‌کنند. چگونه این رفتار را از آزمون مربوط به پیوندهای دوگانه و سه‌گانه تمیز می‌دهید؟

۹- پیوندهای دوگانه و سه‌گانه به جز دو آزمون پرمنگنات و برم در کربن تتراکلرید، چگونه شناسایی می‌شوند؟

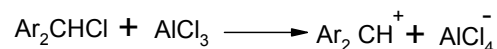
۱۰- واکنش زیر را کامل کنید و اثر پرمنگنات بر روی پیوندهای سه‌گانه را توضیح دهید؟



این رنگ‌ها اغلب با گذشت زمان تغییر می‌کنند و در خاتمه به محلول‌های قهوه‌ای رنگ 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

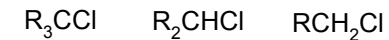
در سه حلقه‌ی آروماتیک پخش می‌شود. پاسخ مثبت بسیار مفید است، ولی اگر پاسخ منفی باشد، باز هم احتمال ساختار آروماتیک وجود دارد؛ زیرا فعالیت برخی از اجسام به حدی کم است که به آسانی در معرض واکنش‌های فریدل-کرافت قرار نمی‌گیرند. در آریل‌هالیدها به سختی نتیجه‌ی مثبت به‌طور مستقیم به‌دست می‌آید و بهترین شواهدی که نشان‌دهنده‌ی وجود آن‌ها باشد، به روش‌های غیر مستقیم مربوط می‌شود. تجزیه‌ی عنصری وجود هالوژن را مشخص می‌کند. در صورت منفی بودن 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 وینیل هالید 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.

۹ - آلکیل و آریل‌هالیدها

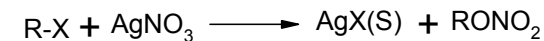
هالوژن ممکن است به عنوان استخلاف در ترکیب‌های آلی وجود داشته باشد. به هر حال به جز برخی ترکیب‌های پرفلوئور، فقط هیدروکربن‌های هالوژن‌دار در گروه حلالیت I قرار می‌گیرند. آزمون‌های سدیم‌یدید در استون و نقره‌نیترات الکلی برای تمایز بین آلکیل‌هالیدها از آریل‌هالیدها و نیز دسته‌بندی آلکیل‌هالیدها مورد استفاده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



(S_N2) — افزایش فعالیت آزمون سدیم‌یدید در استون
(S_N1) — کاهش فعالیت آزمون نقره‌نیترات الکلی

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



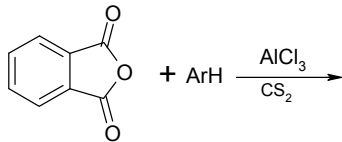
این شناساگر برای دسته‌بندی ترکیب‌های هالوژن‌دار مورد استفاده قرار می‌گیرد. بسیاری از ترکیب‌های هالوژن‌دار آلی با نقره‌نیترات، تولید

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؟

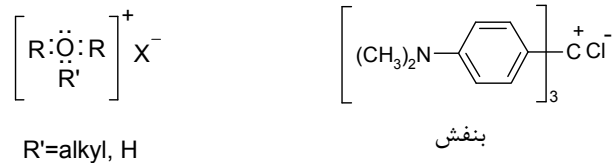
۳- واکنش زیر را کامل کنید:



۴- چند روش دستگاهی برای شناسایی ترکیب‌های آروماتیک را شرح دهید.

۵- محدودیت‌های آزمون فریدل - کرافت چیست و چگونه می‌توان اصلاح کرد؟

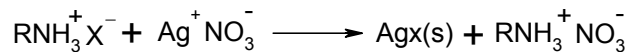
نقره‌هالید نامحلول می‌نمایند. سرعت این واکنش بیان‌کننده‌ی درجه‌ی واکنش‌پذیری هالوژن در ترکیب هالوژن‌دار می‌باشد. این اطلاعات در تعیین ساختار مولکول مفید است. اغلب هالیدهای واکنش‌پذیر، یونی می‌باشند. از بین ترکیب‌های آلی، نمک آمین هالواسیدها، معمول‌ترین آن‌ها می‌باشند $[RNH_3]^+ X^-$. البته مواردی که 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:

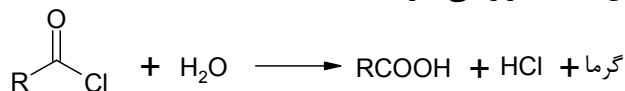
۱ - نمک آمین هالواسیدها



۲ - کربونیوم‌هالیدها

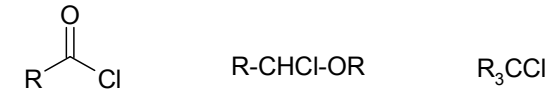
۳ - نمک‌های اکسونیوم

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

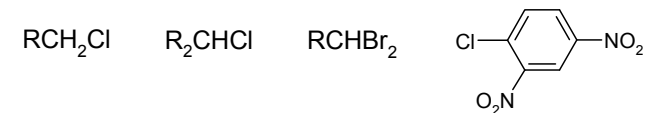


ب) ترکیب‌های نامحلول در آب: بسته به رفتاری که با محلول الکلی نقره‌نیترات دارند به سه گروه تقسیم می‌شوند:

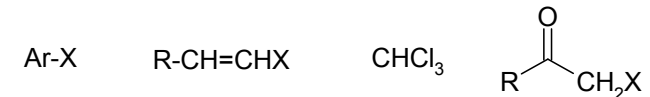
۱ - گروه اول: ترکیب‌هایی که در دمای معمولی، فوراً رسوب می‌دهند.



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 ترکیب 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.

۹-۲- سدیم یدید در استون

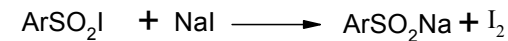
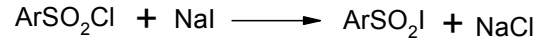
اساس این آزمون بر این واقعیت بنا شده که سدیم کلرید و سدیم برمید، در استون خیلی کم حل می‌شوند. ترتیب واکنش‌پذیری هالیدهای ساده چنین است: "نوع سوم > نوع دوم > نوع اول". برمیدهای نوع اول در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد در مدت سه دقیقه با سدیم‌یدید ایجاد رسوب می‌کنند و حال آن‌که کلریدها در این دما تشکیل رسوب 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.

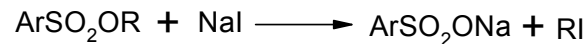
بنزیل‌هالیدها ($\text{Ar-CH}_2\text{-X}$) و آلیل‌هالیدها (-C=C-C-X) نسبت به سدیم‌یدید در استون به شدت واکنش‌پذیر می‌باشند و رسوب سدیم هالید در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد در مدت سه دقیقه تشکیل می‌شود. اگرچه به نظر می‌رسد که تری‌فنیل‌متیل کلرید در ترکیب با شناساگر سدیم‌یدید در استون در واکنش جانشینی از ممانعت بالایی برخوردار است، ولی معلوم شده که از بنزیل کلرید 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 پیکریل کلرید 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 وارد واکنش شده، ضمن تولید رسوب، ید نیز آزاد می‌کنند. کربن‌تترابرمید در ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد

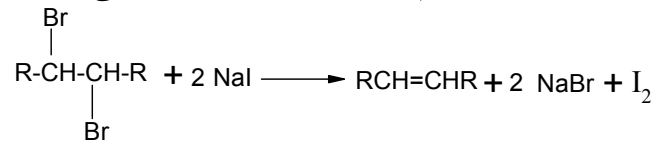
وارد واکنش می‌شود. سولفونیل کلریدها و برمیدها، فوراً تولید رسوب کرده، ید آزاد می‌کنند. از اثر سدیم‌یدید بر سولفونیل کلرید، ید آزاد می‌شود.



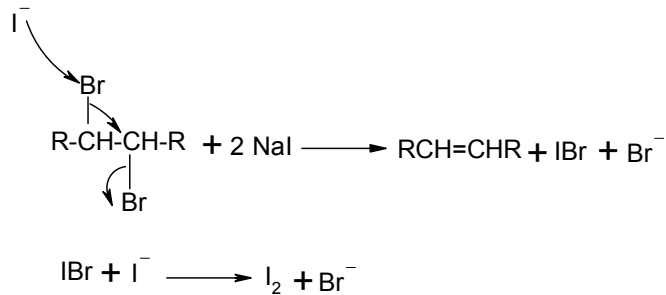
بنزن سولفونیل کلرید، تولید ۶۰ درصد بنزن سولفینات، ۲۷ درصد دی‌فنیل‌دی‌سولفون و ۱۰ درصد تیوسولفینات می‌کند. آلکیل سولفونات‌ها هم تولید سدیم سولفونات‌های مربوطه را به صورت رسوب می‌کنند.



اگر حتی یکی از گروه‌ها در سولفونیک‌استر شامل هالوژن باشد، چنین واکنشی رخ می‌دهد. ترکیب‌های ۲،۱-دی‌کلرو و ۲،۱-دی‌برمو افزون بر تولید رسوب سدیم کلرید 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 از قبیل کلروبنزن و برموبنزن از نظر واکنش جانشینی هالوژن خیلی کندتر از آلکیل‌هالیدها عمل می‌کنند.

روش کار

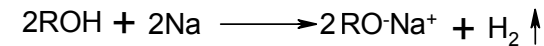
در یک لوله‌ی آزمایش یک میلی‌لیتر از محلول سدیم‌یدید در استون بریزید و به آن دو قطره از ترکیب کلر یا برم‌دار بیفزایید. چنانچه ترکیب جامد باشد، حدود ۵۰ میلی‌گرم آن را در حداقل مقدار استون حل کنید و این محلول را به شناساگر اضافه نمایید. لوله‌ی آزمایش را تکان دهید و بگذارید برای سه دقیقه در دمای معمولی بماند.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

۱- در ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و مدت ۲٫۵ دقیقه رسوب می‌دهد.

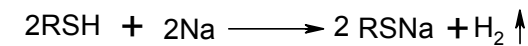
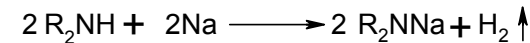
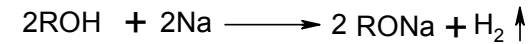
۱۰- الکل‌ها

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.



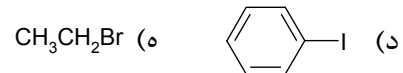
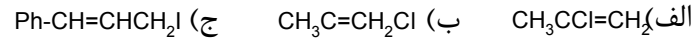
اگر بخواهید این آزمون را بر روی ترکیب‌های جامد یا خیلی گرانبوا (ویسکوز) انجام دهید، باید ابتدا آن‌ها را در یک حلال بی‌اثر مانند لیگروئین یا بنزن حل کنید و سپس به آن سدیم اضافه نمایید. این شناساگر در مورد ترکیب خنثی اهمیت دارد، چون مشخص می‌کند آیا در ساختار آن، هیدروژنی که به آسانی قابل جایگزینی باشد،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



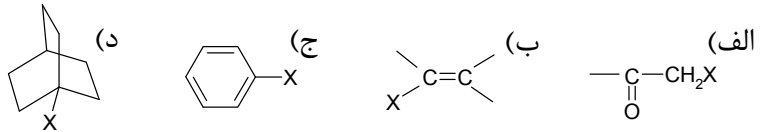
این آزمون برای الکل‌هایی که دارای جرم مولکولی متوسط می‌باشند و دارای ۳-۸ اتم کربن هستند، بسیار مفید است. الکل‌های سبک‌تر بدون آب، کم‌تر در دسترس هستند. وجود مقادیر بسیار کم رطوبت در یک ترکیب، موجب پاسخ مثبت به این آزمون می‌شود. الکل‌های سنگین‌تر از هشت کربن با سدیم به آهستگی عمل می‌کنند و متصاعد شدن گاز هیدروژن چندان محسوس نیست. بنابراین این

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 آزمایش نقره‌نیترات الکیلی پاسخ می‌دهند و کدام پاسخ نمی‌دهند؟ با ذکر دلیل توضیح دهید.



۲- چرا ترکیب‌هایی از نوع $ClCH_2OR$ در واکنش با نقره‌نیترات فعال هستند؟

۳- چرا بنزیل کلرید از سیکلوهگزیل‌متیل کلرید فعال‌تر است؟

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

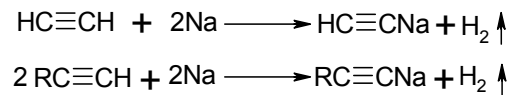
ب) برای شناسایی آلکیل کلرید چه آزمایشی مناسب است؟

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

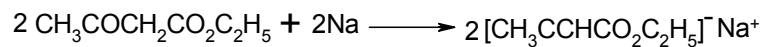


آزمون در مورد آن‌ها ارزش چندانی ندارد. اگر سدیم در هوای مرطوب بریده شود، در سطح خود جذب رطوبت می‌نماید. در نتیجه حتی اگر در حلال بدون آب هم قرار داده شود (حتی در ترکیب‌های بی‌اثری مانند بنزن)، بر اثر ترکیب‌شدن با رطوبت جذب‌شده، تولید گاز هیدروژن می‌کند.

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.



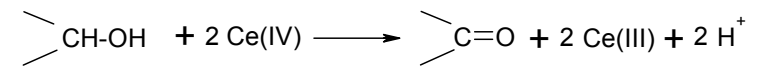
گروه‌های متیل فعال در برخی از ترکیب‌ها مانند استون و استوفنون حضور دارند؛ گروه متیل با سدیم وارد واکنش شده، مشتق سدیم‌کتون و مخلوطی از محصول‌های ناشی از کاهش‌شدن و واکنش‌های تراکمی ایجاد می‌کنند. به عنوان مثال استون با سدیم تولید سدیم‌استونید، سدیم‌ایزوپروکساید، سدیم‌پیناکولات، مزیتیل‌اکسید و فرون می‌کند.

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.

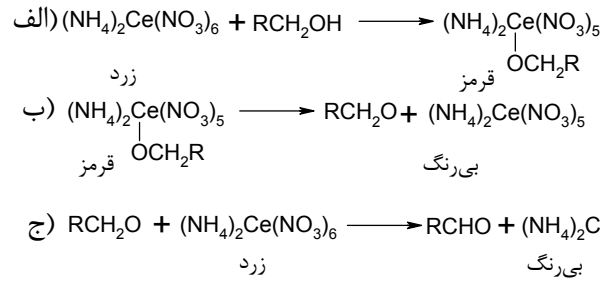
روش کار

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.

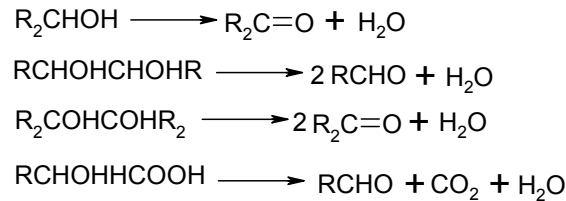
۱۰-۲- اکسایش توسط سربک آمونیوم‌نیترات



این شناساگر که محلولی از آمونیوم‌هگزانیتراتوسرات در نیتریک‌اسید رقیق می‌باشد، زردرنگ است. وقتی با ترکیب‌هایی که دارای گروه‌های هیدروکسی الکلی 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 اکسایش مراحل (ب) و (ج) به ساختار ترکیب هیدروکسیل‌دار بستگی دارد. جدول صفحه‌ی بعد (جدول ۹) 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
۱۵ ثانیه	۵ ثانیه	پیناکل
۱۰ ثانیه	۳۸ ثانیه	مانیتل
	۱ دقیقه	۳و۲- بوتان دی‌ال
	۱۰ دقیقه	گلیسرول
۶ دقیقه	۱۵ دقیقه	پروپیلان گلیکول
۱/۲ ساعت	۳ ساعت	دی‌اتیلن گلیکول
۳/۶ ساعت	۵ ساعت	اتیلن گلیکول
۴ ساعت	۱ ساعت	۴و۱- بوتان دی‌ال
۴/۱ ساعت	۳۶ دقیقه	۴و۱- بوتین دی‌ال
۴/۱ ساعت	۳ دقیقه	۴و۱- بوتن دی‌ال
۵ ساعت		
۵/۵ ساعت		کروهیدراتها
۷ ساعت	۱ دقیقه	گلوکز
۷ ساعت	۳۰ ثانیه	فروکتوز
۱۲ ساعت	۱ دقیقه	گالاکتوز
	۵ دقیقه	لاکتوز
	۸ ساعت	مالترز
۳/۷ ساعت	۱۲ ساعت	ساکاروز
۶ ساعت		سلولز (قرمز نیست - غیر محلول)
۹ ساعت		نشاسته (قرمز نیست - غیر محلول)
۱۷ ساعت		
۱۶ ساعت		هیدروکسی اسیدها
۱۲ ساعت	$CO_2 + 15$ ثانیه	اسید لاکتیک
	$CO_2 + 20$ ثانیه	اسید مالیک
	$CO_2 + 1$ دقیقه	اسید تارتاریک
> ۴۸ ساعت	$CO_2 + 1$ دقیقه	اسید ماندلیک
> ۴۸ ساعت	$CO_2 + 1$ دقیقه	اسید سیتریک
۳۶ ساعت	۳-متیل-۳-هیدروکسی-۱-بوتین	

جدول ۹: 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

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

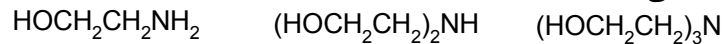
یک میلی‌لیتر از دی‌اکسان خالص را به نیم میلی‌لیتر شناساگر اضافه کنید و به آن ۲-۳ قطره از مایع مجهول (۰.۱-۰.۲ گرم از جامد مجهول) بیفزایید. آن را خوب مخلوط کنید و مشاهدات خود را همانند قسمت ۱ یادداشت نمایید.

۱۰-۳- کرومیک‌انیدرید (کرمیم‌تری‌اکسید، شناساگر جونز)

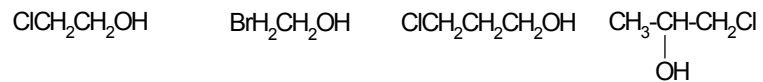
این آزمون حضور گروه هیدروکسی را بر روی کربنی که حداقل دارای یک اتم هیدروژن یا به بیان دیگر قابل اکسایش است، نشان می‌دهد. این آزمون یک روش سریع برای تمایز الکل‌های نوع اول و دوم از نوع سوم می‌باشد. الکل‌های نوع اول و دوم بدون هیچ‌گونه محدودیتی به لحاظ جرم مولکولی پاسخ مثبت به این آزمون می‌دهند (حتی کلاسترو (C₂₇H₄₆O)). اگرچه آلدئیدها به این آزمون پاسخ مثبت می‌دهند، اما تمایز آن‌ها از الکل‌ها به روش‌های دیگر به راحتی

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:



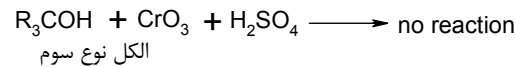
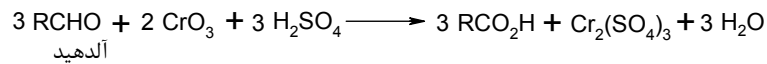
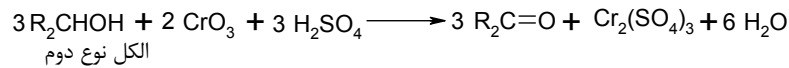
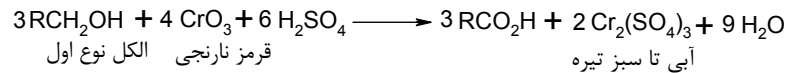
الکل‌های هالوژن‌دار نیز به این آزمون پاسخ مثبت می‌دهند؛ مانند:



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.

۱۰-۴- شناساگر لوکاس (ZnCl₂/HCl)

امکان‌پذیر است. اولفین‌ها، استیلنی‌ها، آمین‌ها، اترها و کتون‌ها به شرط آن‌که خالص باشند، در مدت دو ثانیه به این آزمون پاسخ منفی می‌دهند (اتول‌ها به این آزمون پاسخ مثبت می‌دهند و فنل‌ها محلول تیره ایجاد می‌کنند).



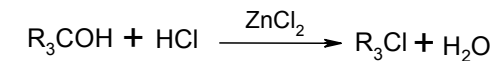
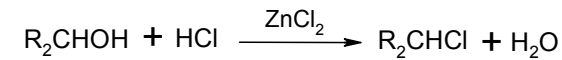
روش کار

در یک لوله‌ی آزمایش دو قطره مایع مجهول (۱-۰ 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.

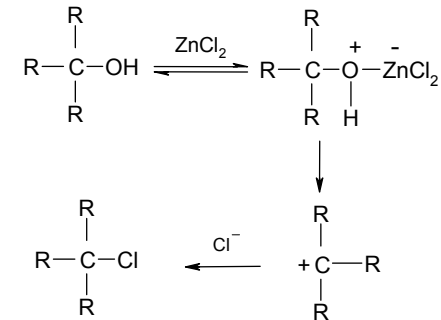
الکل‌های نوع اول و دوم به این آزمون پاسخ مثبت می‌دهند و تولید یک سوسپانسیون به رنگ سبز تا آبی می‌کنند. الکل‌های نوع سوم پاسخ نمی‌دهند و محلول نارنجی باقی می‌ماند. به تغییراتی که پس از گذشت دو ثانیه ایجاد می‌شود، نباید توجهی کرد.

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.

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.

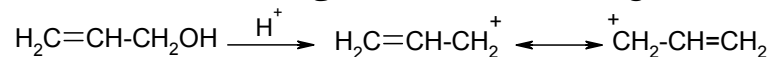


سازوکار واکنش به شرح زیر است:



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 نامحلول‌بودن، 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 (ROH₂⁺) می‌باشند که موجب پدیدآمدن

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 حدواسط انجام می‌شود. فعالیت زیادتر الکل نوع سوم مربوط به پایداری بیش‌تر یون کربونیوم حد واسط آن می‌باشد. آلیل‌الکل 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.

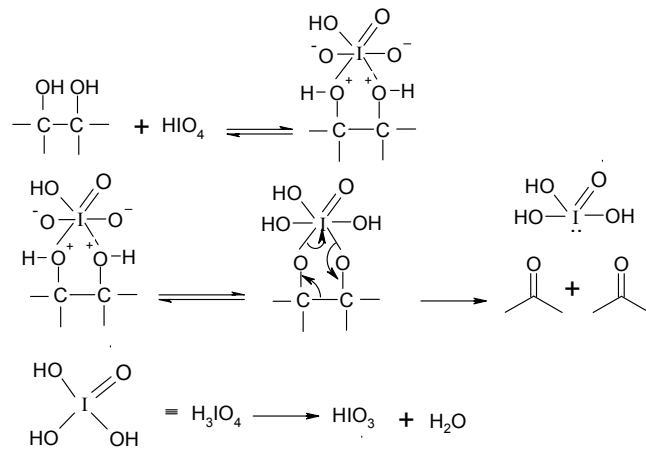
روش کار

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.

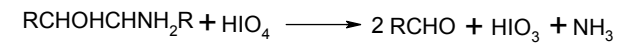
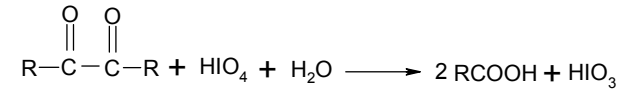
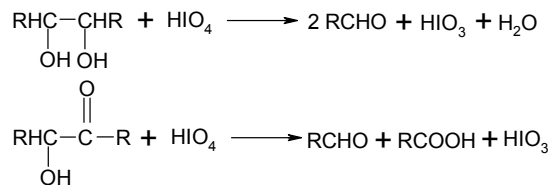
۱۰-۵- اثر پریدیک‌اسید بر دی‌ال‌ها و ترکیب‌های مشابه

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- هیدروکسی‌آلدئیدها، 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 نقره‌پریدات در نیتریک‌اسید رقیق خیلی کم حل می‌شود، در صورتی که نقره‌پریدات خیلی محلول است. اگر مقدار نیتریک‌اسید خیلی زیاد باشد، نقره‌پریدات رسوب نخواهد کرد. الفین‌ها، الکل‌های نوع دوم، ۱،۳-گلیکول‌ها، کتون‌ها و آلدهیدها تحت شرایط فوق با پریدیک اسید واکنش نمی‌دهند. آزمون پریدیک‌اسید برای ترکیب‌های محلول در آب مفیدتر است. سازوکار اکسایش دی‌اول‌های مجاور به شرح زیر است:



به واکنش‌های زیر با پریدیک‌اسید توجه کنید:



روش کار

دو میلی‌لیتر از شناساگر پریدیک‌اسید را در یک لوله‌ی آرمایش 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 نقره‌پریدات نشان می‌دهد که ترکیب آلی مورد آزمایش، اکسید شده و در اثر این عمل پریدات به پریدات 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 در این قسمت را انجام داده، نتایج را گزارش کنید.

۱۱ - فنل‌ها

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

۱- شناساگر سربک‌نیترات

۲- محلول فریک کلرید

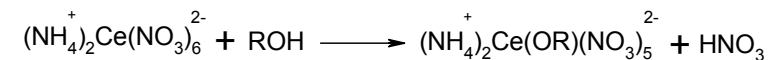
۳- آزمون لیبرمن

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: ۲،۴،۶-تری‌برموفنل و ۲،۴-دی‌نیترو فنل دارند، اسیدهای قوی‌تری هستند و ممکن است در سدیم بی‌کربنات حل شوند.

۱۱-۱- شناساگر سربک‌نیترات

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.

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 تهیه ی n - هگزان بدون آب استفاده می‌شود؛ ولی برای تهیه ی 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 بنزن‌سولفون امید 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؟

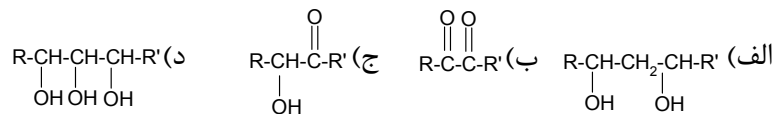
۶- محصول‌های مورد انتظار از واکنش ۳-فنیل-۱-پروپانول و CrO_3 بدون آب را بنویسید؛ در صورتی که:

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 پیریدیک‌اسید را بنویسید.



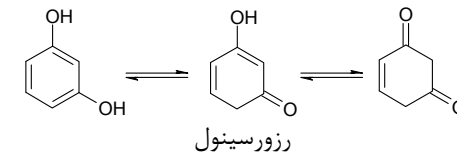
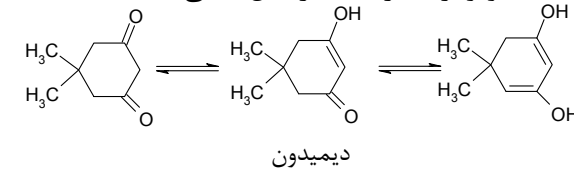
روش کار

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.

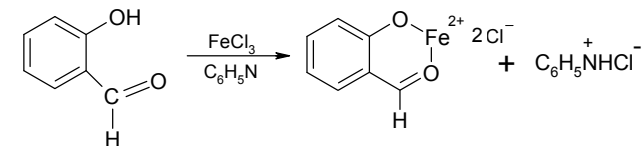
۱۱-۲- شناساگر فریک کلرید

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 به خصوص 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 مری 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، آلدئیدها، 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، فنل‌سولفونیک‌اسید، نفتول

سولفونیک‌اسید، هیدروکینون، dl - تیروزین، پارا- هیدروکسی‌فنیل گلايسين 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- هیدروکسی‌بنزآلدئید تولید رنگ ارغوانی بنفش می‌کند. جالب توجه است که ۵،۵ - دی‌متیل - ۳،۱ - سیلکوهگزامدی‌اون 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.

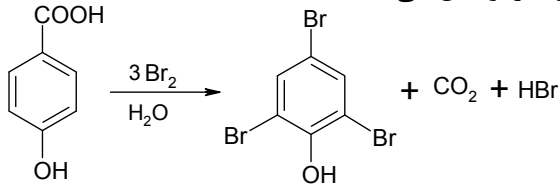


سالیسیل‌آلدئید با فریک کلرید تشکیل کمپلکس به شدت رنگی می‌دهد.

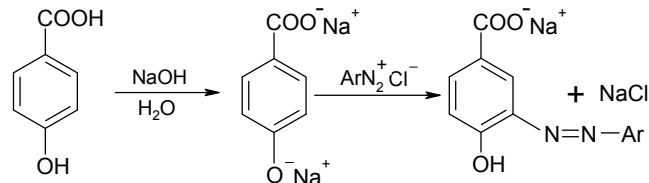


باید توجه کرد شناساگرهای گروه‌های عاملی عاری از خطا نیستند و در برخی موارد لازم است از شناساگر دوم یا سوم استفاده شود. برای

مثال پارا- هیدروکسی بنزوئیک اسید با فریک کلرید پاسخ مثبت به گروه هیدروکسی فنل نمی‌دهد ولی با آب برم به آسانی پاسخ داده و تولید ۶،۴،۲-تری‌برمو فنل می‌کند:



۶،۴،۲-تری‌برمو فنل با آزمون فریک کلرید رنگ آبی تولید می‌کند. هم‌چنین محلول قلیایی پارا- هیدروکسی بنزوئیک اسید به آسانی با نمک دی‌آزونیوم تولید رنگ قرمز نارنجی می‌کند.



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

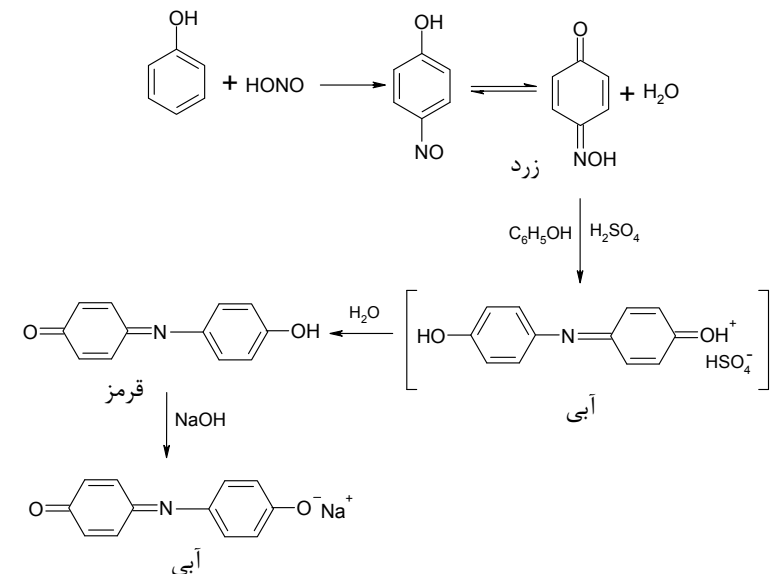
روش کار

مقدار ۰٫۱ 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 فریک کلرید ۵ درصد به آن بیفزایید؛ به تغییرات رنگ حاصل توجه کنید و نتایج را به دقت گزارش نمایید.

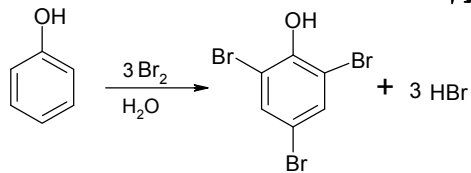
۱۱-۳- آزمون لیبرمن

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 سولفوریک اسید 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.

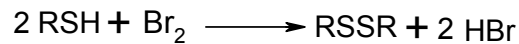
گزارش شده است، نیتروفنل‌ها و فنل‌هایی که نواحی ارتو و پارای آن‌ها استخلاف داشته باشد، به این آزمون پاسخ مثبت نمی‌دهند. حضور گروه‌های -COOH، -CHO و -COCH₃ بر روی حلقه، از انجام واکنش جلوگیری می‌کند. پس از انجام آزمایش نتایج را به دقت گزارش کنید. در پایان محتویات لوله‌های آزمایش را در دست‌شویی داخل هود بریزید.



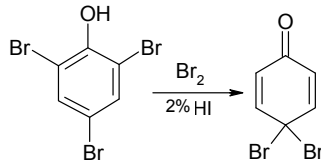
۱۱-۴- آب برم



اغلب فنل‌ها در برابر استخلاف‌های الکترون‌دوست بسیار فعال می‌باشند. از این‌رو با آب برم به آسانی برم‌دار می‌شوند. معلوم شده است که برم‌دار کردن بنزن و ارتو-نیتروآنیزول به‌وسیله‌ی آب برم، عامل برم‌دارکننده با یک سازوکار پیچیده عمل می‌کند. مرکاپتان‌ها به‌وسیله‌ی 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 - تترابرموسیكلوهگزا دی‌اون) زرد رنگ می‌شود. تترابرموفنل حاصل بر اثر شست‌وشو با هیدروپدیک‌اسید ۲ درصد به آسانی به تری‌برموفنل تبدیل می‌شود.

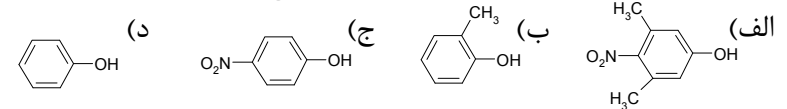


روش کار

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 آزمون است. در صورتی که ترکیب فنل معمولی باشد، رسوب سفید تری‌برموفنل تولید می‌گردد.

۱۱-۵- پرسش‌های مربوط به فنل‌ها

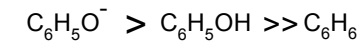
۱- ترتیب قدرت اسیدی فنل‌های زیر را توضیح دهید.



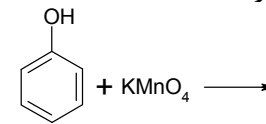
۲- در نیترودار کردن فنل، مخلوطی از دو ایزومر ارتو و پارا-نیتروفنل حاصل می‌شود. چگونه آن‌ها را جداسازی می‌کنید؟

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

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



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



۶- چرا دیمدون به آزمایش 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 اکسی‌استیک‌اسید 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، آب کافت 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 کلیه آزمون‌هایی که در مورد تشخیص آلدهید و کتون‌ها به کار گرفته می‌شود (اوسازون، سمی‌کاربازون، اکسیم و آریل هیدرازون‌های دیگر) مناسب‌تر است.



اغلب آلدهیدها و کتون‌ها، جامدهای نامحلول دی‌نیتروفنیل هیدرازون 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 دی‌نیتروفنیل هیدرازون‌هایی 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 بنزوفنون‌دی‌نیتروفنیل‌هیدرازون تبدیل می‌شود. مشکل بزرگ‌تر از آنجا ناشی می‌شود که الکل‌ها بر اثر اکسایش به‌وسیله‌ی 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 به‌وسیله‌ی 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-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین قرمز نارنجی باشد. در شرایط مشکل برای تهیه‌ی ۴،۲-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین باید از حلال‌هایی چون دی‌اتیلن‌گلیکول دی‌متیل‌اتر (دی‌گلایم)^۱، اتیلن‌گلیکول

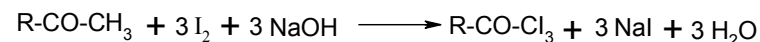
مونومتیل‌اتر (گلاپیم)^۱، دی‌متیل‌فرمامید^۲ و دی‌متیل‌سولفوکسید^۳ استفاده نمود. خارج کردن حلال‌های غیر فرار از رسوب مشکل است. گاهی به جای اتانول از متانول به عنوان حلال استفاده می‌شود. که به دلیل فرار بودن حلال تهیه‌ی رسوب خالص با اشکال مواجه می‌شود.

روش کار

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

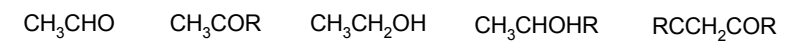
۱۱-۲-آزمون یدوفرم

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



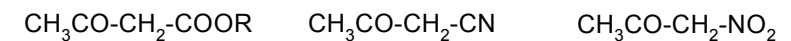
این آزمون برای ترکیب‌هایی که دارای گروه‌های -CO-CH₃، -CO-CH₂I و -CO-CH₂I متصل به اتم هیدروژن یا کربنی باشد که هیدروژن خیلی فعال نداشته باشد و یا متصل به گروهی باشد که

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:

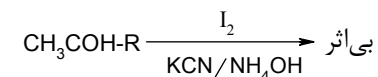
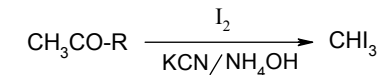


گروه R، می‌تواند رادیکال آلکیل یا آریل (به جز رادیکال‌های آریل دو استخلافی ارتو) باشد. اگر R بزرگ باشد، بر اثر ایجاد ممانعت فضایی از انجام این واکنش جلوگیری می‌کند.

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.



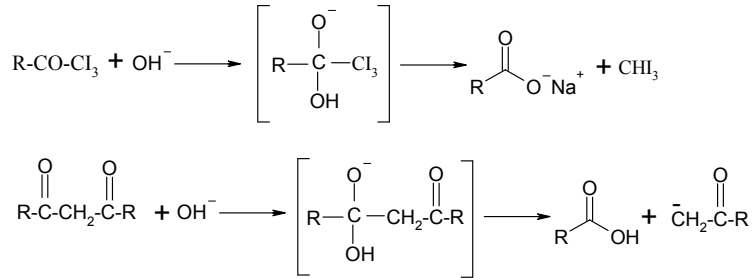
برای تشخیص متیل‌کتون از متیل‌کربینول از یک شناساگر اصلاح شده استفاده می‌شود. این شناساگر محلولی از یک گرم پتاسیم‌سیانید (این جسم بسیار سمی است و نباید با اسید مخلوط شود)، ۴ گرم ید و ۶ میلی‌لیتر محلول غلیظ آمونیوم‌هیدروکسید در ۵۰ میلی‌لیتر آب می‌باشد.



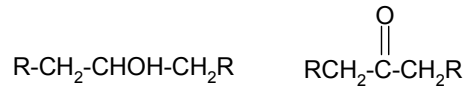
این شناساگر با متیل‌کتون‌ها تولید یدوفرم می‌کند، ولی بر متیل‌کربینول‌ها چنین اثری ندارد. شکستن تری‌هالوکتون‌ها به وسیله‌ی باز

1 - glyme
2 - DMF
3 - DMSO

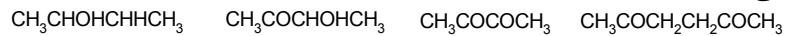
که مرحله‌ی دوم آزمون یدوفرم است، بستگی به واکنش عکس تراکم کلایزن دارد. در هر مورد واکنش به سبب پایداری اجزای آنیونی نهایی پیشرفت می‌کند.



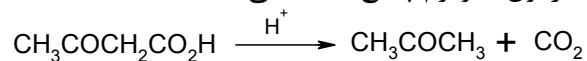
الکل‌های نوع دوم و کتون‌هایی با ساختارهای زیر، هر چند ممکن است هالوژن‌دار شوند (گروه متیلن مجاور به گروه کربونیل)، ولی تولید یدوفرم نمی‌کنند.



دی‌اتیل‌کتون تجارتمی به مقدار جزئی به آزمون یدوفرم پاسخ می‌دهد که مربوط به ناخالصی ۲-پنتانول در آن است. الکل‌ها و کتون‌های دواملی 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 (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^۱ یک رنگ صورتی تری‌فنیل‌متان است که توسط سولفورواسید (H_2SO_3) به لوکوسولفونیک‌اسید^۲ بی‌رنگ تبدیل می‌شود.

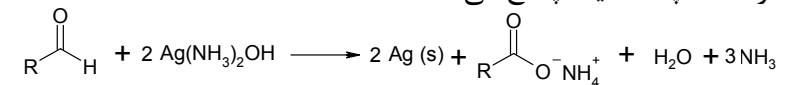
1- P-Rosaniline
2- leucosulfonic Acid

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 (نقره‌نیتрат آمونیاکی)

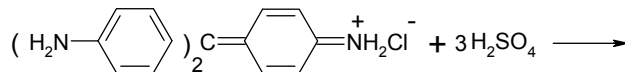
این آزمون بر مبنای اکسایش آلدئید و کاهش یون نقره (Ag^+) به نقره‌ی فلزی که به صورت آینه‌ای بر دیواره‌ی لوله‌ی آزمایش قابل تشخیص است، انجام می‌گیرد. شناساگر باید لحظاتی قبل از مصرف تهیه شود؛ چون در اثر ذخیره‌سازی تجزیه شده، رسوب قابل انفجار نقره‌فولمینات ($Ag_2C_2N_2O_2$) یا نقره‌نیتريد (Ag_3N) تشکیل می‌شود. در بعضی مواقع فلز به صورت رسوب گرانولی خاکستری یا سیاه تشکیل می‌شود؛ به ویژه اگر سطح شیشه به‌طور کامل تمیز نشده باشد. آسیلوهین ($RCHOHCOR$)، دی‌فنیل‌آمین و آمین‌های آروماتیک دیگر به خوبی آلفا-نتول و برخی از فنل‌های دیگر، به شناساگر تولنس پاسخ مثبت می‌دهند. هم‌چنین آلفا-آلکوکسی و آلفا-دی‌آلکیل‌آمینو کتون‌ها به‌وسیله‌ی نقره‌نیترات آمونیاکی اکسید می‌شوند. علاوه بر این، هیدرات تری‌فلوئورواستالدهید (که پایدار است) به این آزمون پاسخ مثبت می‌دهد. این واکنش به‌وسیله‌ی فلز نقره کاتالیز می‌شود و اغلب در مدت چند دقیقه پاسخ می‌دهد.



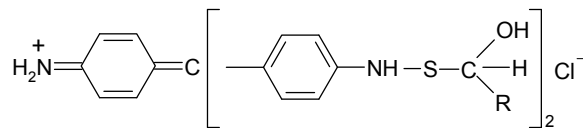
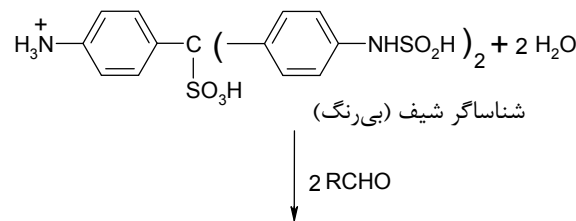
روش کار

در یک لوله‌ی آزمایش تمیز، حدود یک میلی‌لیتر محلول ۵ درصد نقره‌نیترات بریزید و یک قطره محلول سدیم‌هیدروکسید ۱۰ درصد

این فرایند بر اثر افزایش سولفورواسید به موقعیت‌های ۱ و ۶ هسته‌های کینوئیدی رنگی صورت می‌گیرد. این اسید با دو مول آلدئید 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.



محلول صورتی



محصول افزایشی بنفش تا ارغوانی

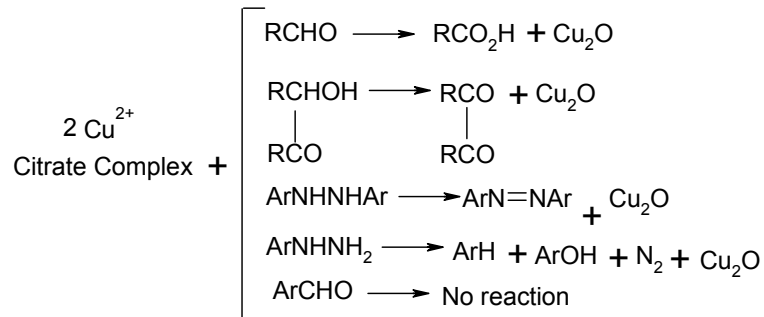
باید توجه داشت که این رنگ، با رنگ فوشین اولیه یکسان نیست. رنگی که از اثر آلدئید بر آن به‌دست می‌آید، رنگ صورتی روشن نیست؛ بلکه رنگ آبی متمایل به بنفش یا ارغوانی است. برخی از کتون‌ها و ترکیب‌های غیر اشباع با سولفورواسید ترکیب شده، رنگ صورتی فوشین را دوباره تولید می‌کنند. بنابراین تشکیل رنگ صورتی روشن، 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.

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 آن که 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 الکلی (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 فنیل هیدورکسیل‌آمین 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.

۱۳ - هیدرات‌های کربن (قندها)

کربوهیدرات‌ها به‌طور عموم به آزمون‌های مربوط به آلدهیدها، 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 اولیه‌ای 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 زغالی شدن گواه خوبی برای وجود کربوهیدرات است. برای تأیید می‌توانید آزمون‌های زیر را انجام دهید:

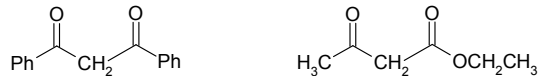
۱۳-۱- آزمون مولیش

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 هیدورکسی فنلی فعال شده، صورت می‌گیرند. پلی‌ساکاریدها در شرایط آزمون دست‌کم به‌طور جزئی آب‌کافت

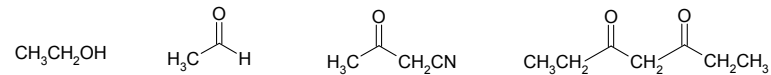
۱۲-۴- پرسش‌های مربوط به آلدهیدها و کتون‌ها

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

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



(ب)

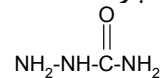


۳- به منظور شستن لوله‌ی آزمایش قبل از انجام آزمون یدوفرم، کدام یک از حلال‌های اتانول یا استون مناسب‌تر است؟ چرا؟

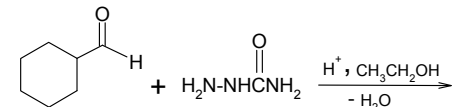
۴- چه کیفیت ساختاری مشترکی در الکل‌های نوع سوم و کتون‌ها وجود دارد؟ این ویژگی مشترک با چه شناساگری شناسایی می‌شود؟

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

۷- الف) در مولکول سمی‌کربازید دو گروه NH_2 وجود دارد، ولی فقط یکی از آن‌ها در واکنش با آلدهید و کتون شرکت می‌کند. چرا؟



(ب) محصول واکنش زیر را بنویسید.



۸- انواعی از مشتق‌های آلدهیدها 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؟

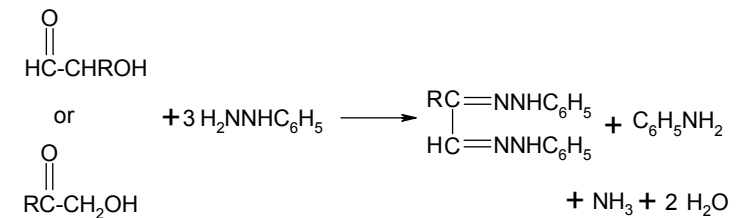
۱۳-۴- اکسایش به‌وسیله‌ی پریدات

طبق روش گفته‌شده در بخش الکل‌ها انجام می‌شود.

۱۳-۵- اوسازون^۱

زمان لازم برای تشکیل اوسازون، اطلاعی ارزشمند، برای تمایز قندهای گوناگون از یک‌دیگر می‌باشد. چون دمای ذوب اسازون‌ها 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

می‌شوند و مونوساکاریدهای حاصل، همراه با مونوساکاریدهای موجود دیگر، آب خود را از دست می‌دهند و به فورفورال یا ۵-هیدروکسی متیل‌فورفورال 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 آزمایش را انجام دهید و نتایج را گزارش کنید.

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 به وسیله‌ی جذب با کاغذ صافی طوری بردارید که بلورها انباشته نشوند و نشکنند. بلورها در روی شیشه ساعت باید به‌طور یکنواخت پخش شوند.

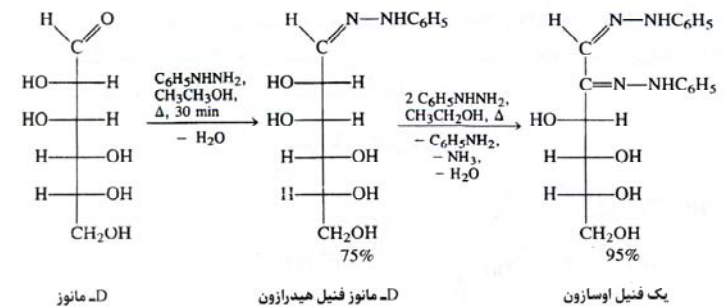
به تفاوت شکل در بلورها توجه کنید و شکل آن‌ها را در گزارش کار رسم نمایید. تشکیل محصول‌های روغنی، مربوط به اکسایش فنیل هیدرازین است؛ برای جلوگیری از تشکیل چنین محصول‌های مزاحمی، به آن نیم میلی‌لیتر از محلول اشباع سدیم‌بی‌سولفیت بیفزایید. برای شناسایی کامل، بلورها را صاف کرده، پس از خشک کردن، دمای ذوب بگیرید. جدول زیر 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	۱۶۲
glucos(anhyd)	۱۴۶	+۵۳	۴-۵	۲۰۵
L-arabinose	۱۶۰	+۱۰۴	۱۰	۱۶۶
maltose(onbyd)	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 ۱۰: برخی ویژگی‌های 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؟

۱۴-۳- 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 \times 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 ± 1 درصد بررسی شود. با استفاده از نمونه‌های به دقت خالص و کاملاً خشک شده و روش مناسب، می‌توان مقدار اشتباه را تا ± 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 خنثی (تیترا) نمود.

۱۴ - کربوکلسیلیک اسیدها

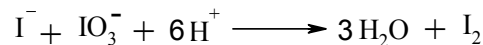
احتمال آن که یک ترکیب ناشناخته اسید باشد، از واکنش آن ترکیب با شناساگرهای اسید و باز (متیل قرمز کنگو، کاغذ pH، فنل‌فتالین) مشخص می‌گردد. اگر ترکیب در آب نامحلول باشد، در گروه حلالیت A_1 یا A_2 قرار می‌گیرد. برخی اسیدها به قدری ضعیف هستند که حل شدن آن‌ها در محلول قلیا نیز به کنده صورت می‌گیرد. اگرچه اسیدی بودن ترکیب، اثبات گروه عاملی کربوکسیل ($-\text{COOH}$) 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

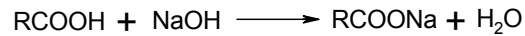
به یک میلی‌لیتر محلول ۱۰ درصد سدیم بی‌کربنات در یک لوله‌ی آزمایش، مقدار کمی از ترکیب (۰٫۱ گرم یا ۴ قطره) را بیفزایید. ایجاد و خروج حباب‌های کربن دی‌اکسید (CO_2)، نشانه‌ی اسیدی بودن ترکیب می‌باشد.

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.



روش کار



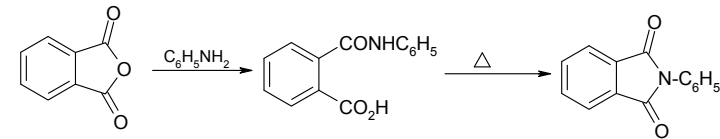
حدود ۰٫۱ گرم از اسید را با ترازوی دقیق وزن نمایید (با ترازو با احتیاط کار کنید). آن را در یک ارلن تمیز در ۵۰-۱۰۰ میلی‌لیتر آب یا مخلوط آب و اتانول حل نمایید. در صورت لزوم مخلوط را کمی گرم کنید تا به‌طور کامل حل گردد. به آن ۲-۳ قطره محلول فنل‌فتالئین بیفزایید و سپس به‌وسیله‌ی محلول سدیم‌هیدروکسید ۰٫۱ نرمال که توسط اگزالیک‌اسید استاندارد شده، خنثی (تیترا) کنید. حجم سدیم‌هیدروکسید مصرفی را یادداشت کرده، سپس با استفاده از رابطه‌ی زیر، معادل خنثی‌شدن آن را تعیین کنید:

$$\text{معادل خنثی‌شدن} = \frac{10000 \times \text{وزن نمونه بر حسب گرم}}{\text{حجم سدیم‌هیدروکسید مصرفی بر حسب میلی‌لیتر}}$$

۱۵ - انیدریداسیدها

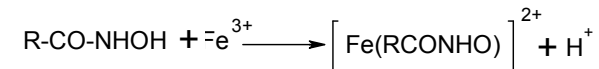
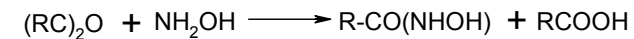
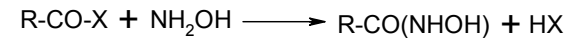
دسته‌بندی حلالیتی در مورد انیدریدها و اسیدها لیدها بی‌فایده می‌باشد و حتی ممکن است موجب خطا گردد. این ترکیب‌ها به راحتی توسط آب به اسید مربوطه آب‌کافت (هیدرولیز) می‌شوند. بنابراین نتایج حاصل از آزمون حلالیت، به محصول‌های آب‌کافت مرتبط می‌شود. به این دلیل نتایج حاصل از حلالیت جسم ممکن است ما را به جهت نادرست هدایت کند. اسیدها لیدها و انیدریدها با آمین‌هایی نظیر بنزیل‌آمین، 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 اسیدها لیدها 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 استری‌شدن بین انیدریداسیدهای دو‌عاملی و الکل‌ها، یک اسیداستر است. به عنوان مثال انیدریدفتالیک در حضور الکل، آلکیل‌هیدروژن‌فتالات 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 انیدریدیک‌اسید دو عاملی با به‌کارگیری حرارت، باعث تشکیل N-فنیل‌ایمید مربوطه می‌گردد که به عنوان یک مشتق جهت شناسایی به کار می‌رود.



اسیدها لیدهای فرّار (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 فریک‌هیدروکسامات



هیدروکسامیک‌اسید در حضور یون آهن (III) در محلول اسیدی، ایجاد محلول فریک‌هیدروکسامات 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 هیدروکسامیک‌اسید 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 هیدروکسامیک‌اسید دارند. بنابراین لازم است تا ابتدا ترکیب مورد آزمایش به تنهایی با فریک کلرید به روش زیر آزمایش شود:

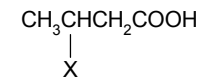
۱. ۰ گرم از ترکیب را در یک میلی‌لیتر اتانول حل کرده، یک میلی‌لیتر هیدروکلریک‌اسید یک نرمال به آن بیفزایید. سپس یک قطره محلول ۵ درصد فریک کلرید اضافه کنید. اگر مخلوط رنگی به‌جز رنگ زرد داشته باشد، نتایج حاصل از انجام آزمون هیدروکسامات باید با احتیاط و تردید تفسیر گردد.

روش کار

۱. ۰ 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 چند ثانیه بجوشانید. مخلوط را سرد کرده، یک قطره محلول ۵ درصد فریک کلرید 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.

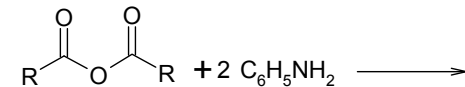
۱۵-۱- پرسش‌های مربوط به کربوکسیلیک‌اسیدها و انیدریداسیدها

- 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.

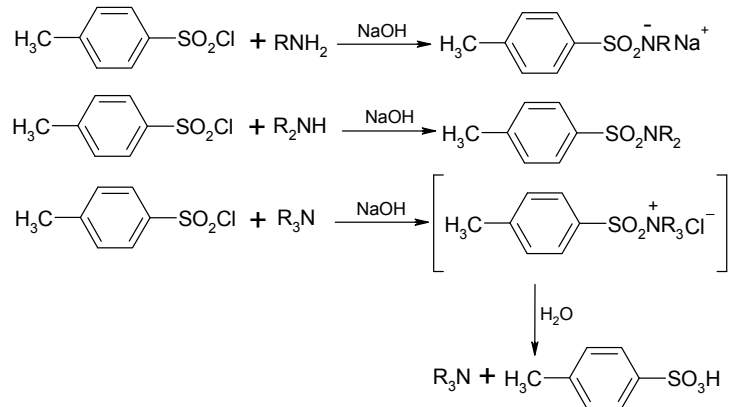


۱۶ - آمین‌ها

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

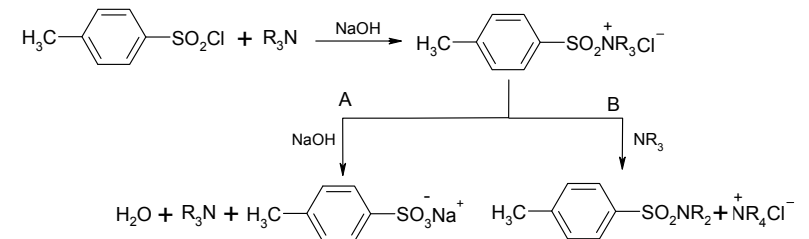
آمین‌های نوع اول یا دوم با بنزن سولفونیل کلرید یا پارا- تولوئن سولفونیل کلرید، تولید بنزن سولفون آمید استخلاف شده می‌کنند.



واکنش در مجاورت باز اضافی انجام می‌شود. چنانچه آمین نوع اول باشد، سولفون آمید حاصل که یک هیدروژن اسیدی آمیدی دارد، به وسیله‌ی باز به نمک سدیمی که اغلب محلول است، تبدیل می‌شود. آمین‌های نوع اول، در ترکیب با پارا- تولوئن سولفونیل کلرید مخلوط واکنش همگنی می‌دهند. با اسیدی کردن این محلول دوباره پارا- تولوئن سولفون آمید نوع اول نامحلول آزاد می‌شود. از طرف دیگر پارا- تولوئن سولفون آمید 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 به دست می‌آید و لایه‌ی آلی روغنی یا رسوب جامدی ایجاد می‌شود. به این ترتیب تشخیص آمین‌های نوع اول از دوم، به اختلاف حلالیت مشتق پارا- تولوئن سولفون آمید آن‌ها مربوط می‌شود.

عکس‌العمل آمین‌های نوع سوم قدری متفاوت است؛ تحت شرایط آزمون هینزبرگ، پارا- تولوئن سولفونیل کلرید در فرایندهایی که در زیر نشان داده شده به سدیم پارا- تولوئن سولفونات تبدیل می‌شود و آمین نوع سوم باقی می‌ماند. چون آمین‌های نوع سوم تقریباً همیشه در محلول آبی سدیم هیدروکسید نامحلول هستند، مخلوط واکنش ناهمگن باقی می‌ماند. بهتر است جرم حجمی نسبی لایه‌ی روغنی و محلول مورد آزمایش مورد توجه قرار گیرد. به طور عموم، پارا- تولوئن سولفون آمیدها متراکم‌تر از مخلوط مورد آزمایش می‌باشند؛ در حالی که تراکم آمین‌ها کم‌تر است. لایه‌ی روغنی را پس از جدا کردن، از نظر حلالیت در اسید آبی آزمایش می‌کنند، به طور 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- تولوئن سولفونیل 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

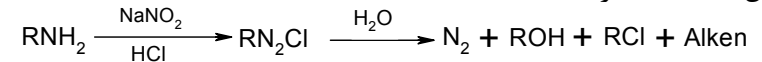
۱۶-۲- آزمون نیترواسید

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

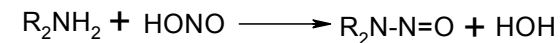
روش کار

حدود ۵۰ میلی‌گرم از آمین آلیفاتیک جامد یا دو قطره از آمین آلیفاتیک مایع را در دو میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید 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 نگه دارید.

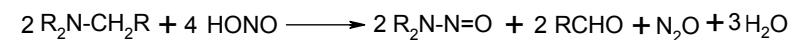
الف) خروج فوری گاز بی‌رنگ (نیتروژن) دلالت بر وجود آمین نوع اول آلیفاتیک دارد.



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

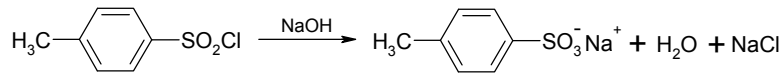


گاهی آمین‌های نوع سوم نیز مقدار کمی روغن زردرنگ می‌دهند. ولی چنین حالتی، تحت شرایط این آزمون عمومیت ندارد. تشکیل مقدار بسیار ناچیز از مایع زرد یا نارنجی‌رنگ را نباید به عنوان پاسخ قطعی آمین نوع دوم تلقی کرد.



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

پارا-تولوئن سولفون‌آمید، 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 تری‌آلکیل آمین‌ها خیلی کم‌تر محلول و کم‌تر هسته‌دوست هستند. آب‌کافت رقابتی پارا-تولوئن سولفونیل کلرید با یون هیدروکسید باعث می‌شود که قسمت عمده‌ی آمین بازیابی شود.



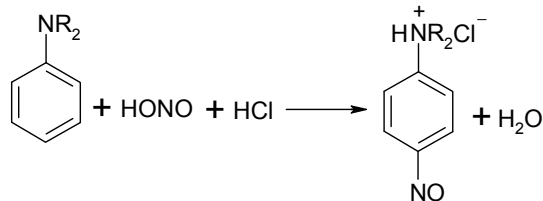
روش کار

در یک لوله‌ی آزمایش ۰٫۱ میلی‌لیتر (۰٫۱ گرم) آمین، ۰٫۲ گرم پارا-تولوئن سولفونیل 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 N و 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 هیدروکلریک اسید رقیق اسیدی نمایید. ایجاد رسوب سولفون‌آمید تک‌استخلافی نشان‌دهنده‌ی آمین نوع اول است.

گونه آمین‌ها داشته باشد (قسمت زیر را ببینید). در چنین حالتی، چند قطره از محلول سرد واکنش را به محلول سردی از ۰.۰۵ 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 به دست 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 سدیم هیدروکسید 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 سبز رنگ است ولی در محلول اسیدی نمک آن به رنگ زرد درمی‌آید. با خنثی کردن مخلوط باید محلول یا رسوب سبز رنگی به دست آید.

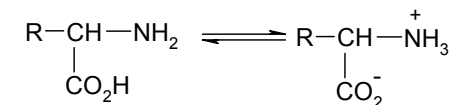


و) چنانچه واکنش قابل ملاحظه‌ای مشاهده نشود، آزمون دلالت بر آن دارد که جسم مجهول یک آمین آلیفاتیک نوع سوم است یا آمین آروماتیک نوع سوم است که در موضع پارا استخلافی دارد.

۱۶-۳- آزمون ریمینی^۱ برای آمین‌های آلیفاتیک نوع اول و دوم به محلول یا سوسپانسیون (۰.۱ 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 گلايسین) 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.

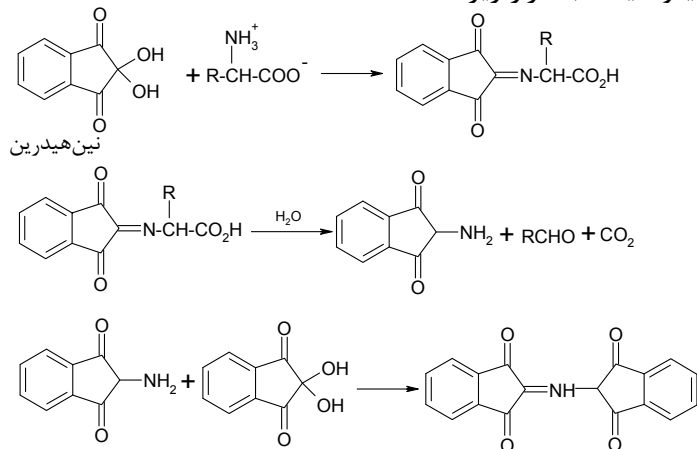
۱۷-۱- آزمون نین‌هیدرین

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

روش کار

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 آمینو اسیدها، مشتق‌های مناسبی می‌دهند. از اثر ۴،۲-دی‌نیتروفلوئوربنزن، آمینواسیدها، پپتیدها و پروتئین‌ها تولید ۴و۲-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:



۰٫۱ گرم از یک آلفا-آمینواسید را به محلولی از ۰٫۱ گرم نین‌هیدرین (۳،۲،۱-آیندین‌تری‌اون‌مونوهیدرات) در ۵ میلی‌لیتر آب اضافه کنید. مخلوط را به مدت ۱۵ تا ۳۰ ثانیه بجوشانید. تشکیل رنگ آبی تا آبی - بنفش به‌وسیله‌ی آلفا-آمینواسیدها 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

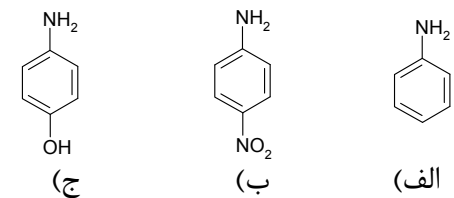
۱- سولفون‌آمیدهای آمین‌های نوع اول بزرگ، به مقدار کمی در پتاسیم‌هیدروکسید حل می‌شوند.

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

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

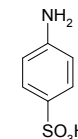
۲- الف) قدرت بازی آنیلین و پارا-نیتروآنیلین را با هم مقایسه نمایید.

ب) ترتیب افزایش قدرت بازی ترکیب‌های زیر چگونه است؟



۳- الف) گروه حلالیت ترکیب مقابل چیست؟

ب) چرا این ترکیب در آب حل نمی‌شود؟

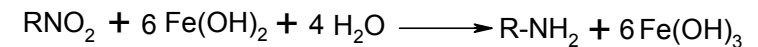


۴- الف) چگونه آمین آروماتیک را از آمین آلیفاتیک بازشناسی می‌کنید؟

۱۸- ترکیب‌های نیترودار

گروه نیترو ($-\text{NO}_2$) اغلب به صورت یک استخلاف در برخی از ترکیب‌های آروماتیک مثل اسیدها، آلدهیدها، کتون‌ها، هیدروکربن‌ها، اترها و... موجود است. به طور معمول ترکیب‌های نیترو (که دارای گروه فعال تر از $-\text{NO}_2$ نباشند) در گروه حلالیتی MN قرار می‌گیرند. یک گروه پارا-نیتروفیل، عامل $-\text{CONH}-$ را به گونه‌ای می‌سازد که ترکیبی مثل پارا-نیترواستانیلید در محلول رقیق سدیم‌هیدروکسید حل می‌گردد؛ ولی در محلول بی‌کربنات نامحلول است. حضور گروه یا گروه‌های نیترو به طور 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.

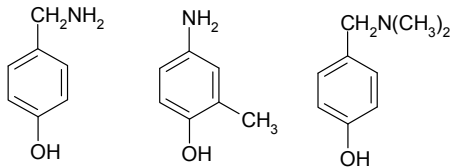
۱۸-۱- آزمون فروهیدروکسید



تشکیل رسوب قرمز قهوه‌ای تا قهوه‌ای نشانه‌ی پاسخ مثبت است. علت تشکیل این رنگ، اکسایش فروهیدروکسید به فریک‌هیدروکسید، به وسیله‌ی ترکیب‌های نیترودار می‌باشد و خود به آمین احیا می‌شود. تشکیل رسوب سبز، نشانه‌ی پاسخ منفی است. در برخی موارد اکسایش جزئی، ممکن است موجب تیره‌رنگ شدن فروهیدروکسید گردد. تمام ترکیب‌های نیترو تا حدود ۳۰ ثانیه پاسخ مثبت می‌دهند. سرعت واکنش به قابلیت حل شدن آن بستگی دارد. برای مثال، پارا-نیترو بنزوئیک‌اسید 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 اکسید کردن فروهیدروکسید باشند، به این آزمون پاسخ مثبت می‌دهند؛ مانند:

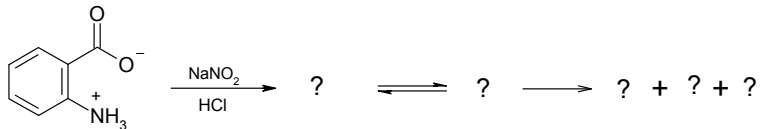
ب) N,N -دی‌متیل‌آنیلین با نیترواسید چه محصولی می‌دهد. واکنش مربوط به آن را بنویسید؟

۵- ترکیب‌های زیر را چگونه از یک‌دیگر با شناسایی می‌کنید؟

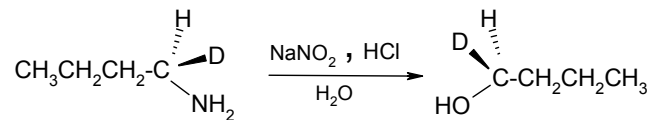


۶- ترکیبی به فرمول $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}$ با اسیدهای قوی معدنی تشکیل نمک می‌دهد. این نمک در آب، آب‌کافت می‌شود. فرمول ساختار این ترکیب را بیابید.

۷- محصول‌های واکنش آنترانیلیک‌اسید با نیترواسید را بنویسید.



۸- با توجه به سازوکار واکنش آمین‌های نوع اول با نیترواسید، واکنش زیر و محصول به دست آمده 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.

ترکیب‌های نیتروزو، کینون‌ها، هیدروکسیل‌آمین‌ها، آلکیل‌نیتريت‌ها و آلکیل‌نیترات‌ها. از این آزمون نمی‌توان برای ترکیب‌های خیلی رنگی استفاده نمود.

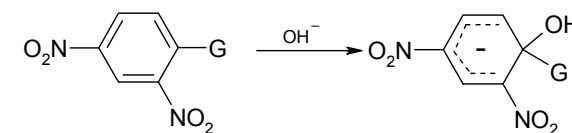
روش کار

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.

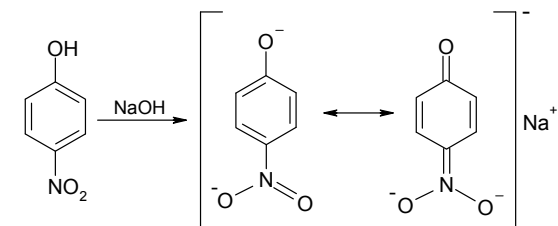
۱۸-۲- واکنش ترکیب‌های نیتروآروماتیک با سدیم‌هیدروکسید

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 ($-NH_2$ و $-NR_2$) 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.



نیتروفلنل با ایجاد آنیون فنوکسید مزدوج و پایدار، می‌تواند منبع ایجاد رنگ باشد. پارا-نیتروفلنل‌ها رنگ زرد ایجاد می‌کنند و ارتو-فلنل‌ها ایجاد رنگ نارنجی می‌نمایند.



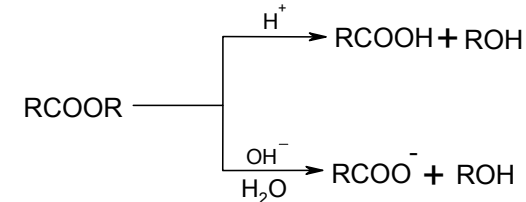
اگرچه بسیار از ترکیب‌ها در حضور سدیم‌هیدروکسید ایجاد رنگ می‌کنند، اما شدت رنگ و سرعت تشکیل آن در این آزمون برای نیتروفلنل‌ها مشخص است. نیتروزوفلنل‌ها ایجاد رنگ سبز می‌کنند. ترکیب‌هایی که مثل ارتو-نیتروفلنل که با فریک‌کلرید ایجاد رنگ نمی‌کنند، به این آزمون پاسخ مثبت می‌دهند.

۱۸-۳- آزمون نیتروآسید (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 نیتروآسید 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

۱۹- استرها

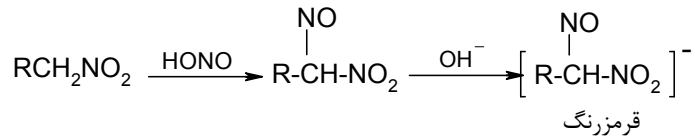
استرهای آلی به‌طور معمول در حلال‌های آلی حل می‌شوند (گروه S_1 و N_1). استرهایی در آب حل می‌شوند که تعداد اتم‌های کربن آن ۵ و یا کم‌تر از ۵ باشد. نتایج حلالیت باید با احتیاط مورد بررسی قرار گیرد. زیرا استرها آب‌کافت (هیدرولیز) شده (اغلب به آسانی) و به کربوکسیلیک‌اسیدها و الکل‌ها تبدیل می‌شوند. محصول‌های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



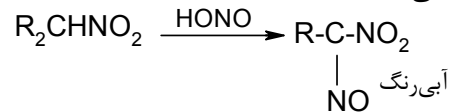
۱۹-۱- معادل صابونی شدن و عدد صابونی شدن استرها

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 گلیکول مونواتیل‌تر 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 پتاسیم

نوع اول ایجاد نیتروزوئیک‌اسید می‌کند که محلول نمک اسید قرمز رنگ است.



نیترواسید با نیتروپارافین نوع دوم ایجاد پزدونیترو^۱ می‌نماید. این ترکیب‌ها در محلول آبی رنگ 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.

هیدروکسید 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 پی‌پت حباب‌دار به هر یک از بالن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری، ۲۵ میلی‌لیتر از محلول الکی 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 بشوئید که پساب شست‌وشو به درون بالن بریزد. هر یک از محلول‌ها را توسط محلول هیدروکلریک‌اسید استاندارد شده (در حدود نیم نرمال) در حضور شناساگر فنل‌فتالئین 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.

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

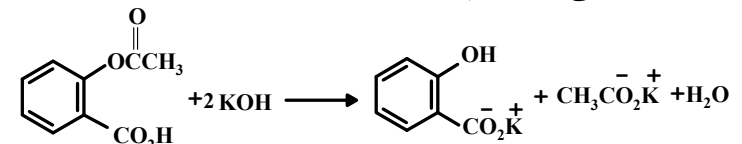
در صنعت استفاده از عدد صابونی شدن (اندیس صابون شدن) بیش‌تر از معادل صابون شدن مورد استفاده قرار می‌گیرد. عدد صابونی شدن تعداد میلی‌گرم‌های پتاسیم‌هیدروکسید لازم برای صابونی کردن

یک گرم استر (چربی یا روغن) تعریف می‌گردد و به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{عدد صابونی شدن} = \frac{۵۶ \times \text{تعداد میلی‌اکی‌والان پتاسیم‌هیدروکسید}}{\text{وزن استر (گرم)}}$$

به مثال زیر توجه کنید:

الف) عدد صابونی شدن آسپیرین را حساب کنید؟



$$\frac{۱۸۰٫۱۷}{۱}$$

$$\frac{۲ \times ۵۶۰۰۰}{X = ۶۲۴}$$

X = عدد صابونی شدن آسپیرین خالص

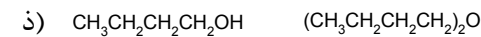
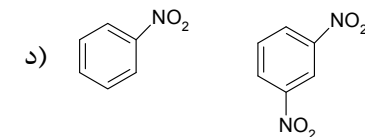
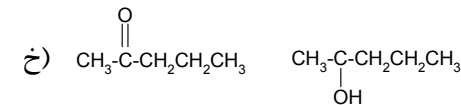
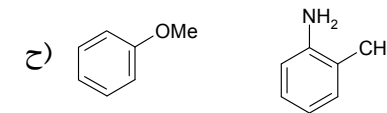
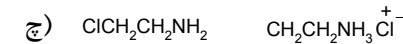
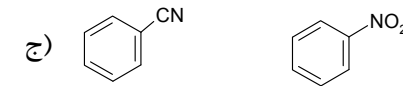
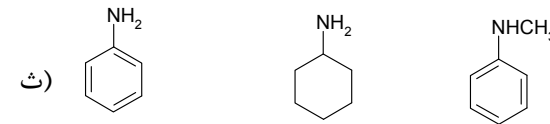
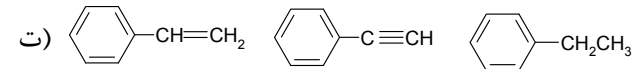
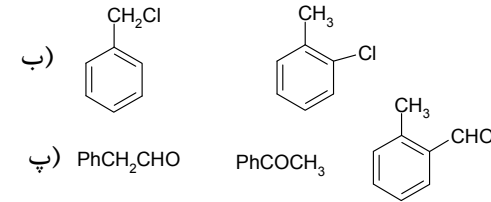
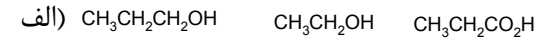
ب) دانشجویی دو بالن را که یکی شاهد و دیگری دارای ۰٫۲۲ گرم آسپیرین ناخالص می‌باشد، به مدت سه ساعت تقطیر برگشتی می‌کند. پس از تقطیر برگشتی، در صورتی که برای بالن شاهد ۲۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک‌اسید نیم نرمال و برای بالن حاوی آسپیرین ناخالص ۱۵٫۶ میلی‌لیتر هیدروکلریک‌اسید نیم نرمال مصرف کند. عدد صابونی شدن آسپیرین ناخالص را یافته، درجه‌ی خلوص آن را تعیین کنید.

$$\frac{۱۰۰۰ \times ۱N}{(۲۰ - ۱۵٫۶) \times ۰٫۵}$$

$$\frac{۵۶۰۰۰}{X = ۱۲۳٫۲}$$

پرسش‌های تکمیلی شناسایی ترکیب‌های آلی

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



گرم آسپیرین
۰٫۲۲
۱

میلی گرم KOH
۱۲۳٫۲
X=۵۶۰

X = عدد صابونی شدن آسپیرین ناخالص

$$\text{درجه‌ی خلوص} = \frac{۵۶۰}{۶۲۴} \times ۱۰۰ = ۸۹\%$$

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

$$\text{عدد صابونی شدن} = \frac{(۲۰-۱۵٫۶) \times ۰٫۵ \times ۱۰۰۰ \times ۵۶}{۰٫۲۲} = ۵۶۰$$

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}O می‌باشد بنویسید.

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، به وسیله‌ی صاف کردن آن را جدا کرده، هر قسمت را جداگانه مورد آزمایش قرار دهید. اگر دو مایع غیر قابل امتزاج باشند، آن‌ها را به وسیله‌ی 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 به جا 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

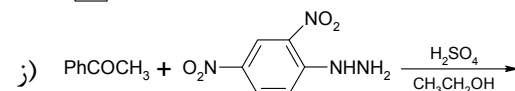
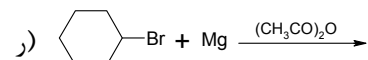
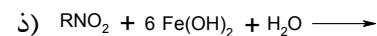
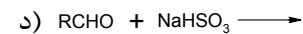
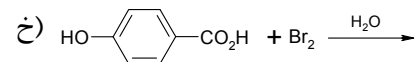
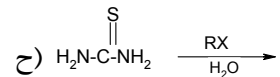
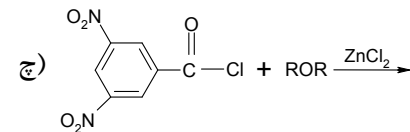
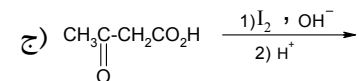
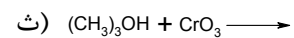
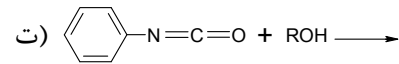
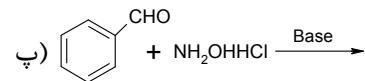
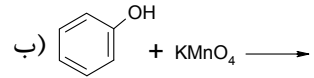
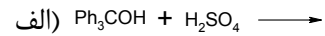
زیر مورد آزمایش قرار دهید:

(الف) آزمایش قابلیت امتزاج با اتر

(ب) به وسیله‌ی مس سولفات بدون آب

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

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



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 به دست 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 ۰۰ نرمال خنثی (تیترا) کنید. برای این کار پنج میلی‌لیتر از مخلوط اولیه را قبل از خنثی کردن در مخلوط آب و یخ سرد کنید و سپس با سدیم‌هیدروکسید ۰۰ نرمال خنثی (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. جداسدن 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 پتاسیم‌پرمنگنات

(ج) اثر محلول فریک کلرید

(د) اثر محلول الکلی نقره‌نیترات

(ه) اثر شناساگر فوشین‌آلدهید

(و) اثر فنیل‌هیدرازین

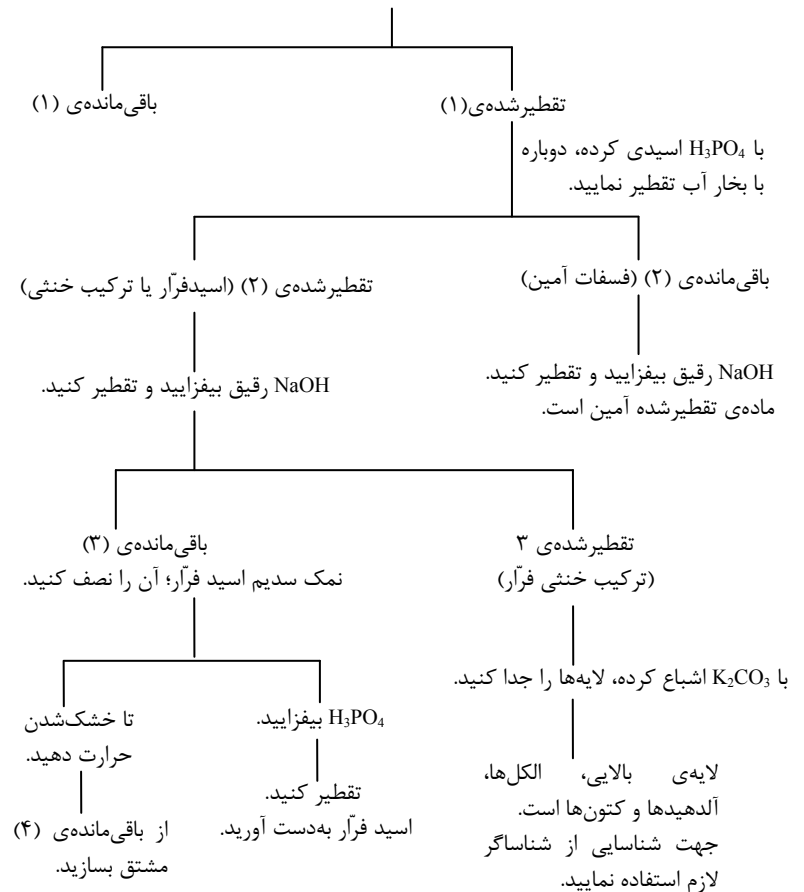
۲۰-۲- جداسازی مخلوط‌های محلول در آب

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^۱ و لوله‌ی

1- steam trap

بحث و بررسی: باید به خاطر داشت که در اولین تقطیر با بخار آب، نمک‌های آمین اسیدهای ضعیف ممکن است تحت فرایند آب‌کافت قرار گرفته، در نتیجه هم اسید و هم باز در محصول تقطیر یافت می‌شود. نمک اسیدهای قوی تحت تأثیر بخار آب قرار نمی‌گیرد و در بالن تقطیر باقی می‌ماند.

مخلوط محلول در آب (تقطیر با بخار آب)



اطمینان^۱ قرار دهید. فرایند تقطیر با بخار آب را ادامه دهید. ۱۳۰ میلی‌لیتر محصول تقطیر شده (۱) را جمع‌آوری کنید. در این حالت تقطیر را قطع کرده، باقی‌مانده (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 جزیی آب را به‌وسیله‌ی تقطیر در خلأ حذف کنید. بر روی باقی‌مانده‌ی مایع یا جامد آزمون‌های مربوط به گروه S₂ 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. باقی‌مانده (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 قليایی کرده، با بخار آب تقطیر کنید. حدود ۷۰ میلی‌لیتر محصول تقطیر (۳) را جمع‌آوری کنید. باقی‌مانده (۳) (مواد داخل بالن) نمک سدیم اسید گروه S₁ می‌باشد. نصف آن را به‌وسیله‌ی فسفریک‌اسید اسیدی کرده، با بخار آب تقطیر کنید. نیمه‌ی دیگر از باقی‌مانده (۳) را جهت تهیه مشتق به‌کار ببرید.

۴- محلول تقطیر (۳) شامل ترکیب‌های خنثی، الکل‌ها، آلدئیدها 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.

1- saftytube

I	هیدروکربن‌های آروماتیک و آلیفاتیک و مشتق هالوژن‌دار آنها	نامحلول در آب، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک‌اسید، فسفریک‌اسید و سولفوریک‌اسید.	فرار	فرار با بخار آب
	الکل‌ها، آلدئیدها، کتون‌ها، و استرهای دارای بیش از ۹ اتم کربن، ترکیب‌های غیر اشباع	نامحلول در آب، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک‌اسید، فسفریک‌اسید. ولی در سولفوریک‌اسید محلول است.	ترکیب‌هایی با دمای جوش بالا	به‌طور معمول با بخار آب فرار هستند.

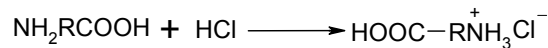
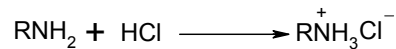
جدول ۱۱: دسته‌بندی ترکیب‌های آلی بر حسب حلالیت و فرآریت با بخار آب

گروه	نوع ترکیب	حلالیت	فرآریت تنها	فرآریت با بخار آب
S ₁	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 ₂	الکل‌های چندعاملی، دی آمین‌ها، قندها، نمک آمین‌ها، نمک‌های فلزی، اسیدهای چندظرفیتی، هیدروکسی آلدئید، هیدروکسی کتون‌ها، اسیدها و آمینواسیدها.	محلول در آب غیرمحلول در اتر	فرآریت کم، به‌جز در موارد استثنایی نمی‌توان آن‌ها را در فشار اتمسفر تقطیر نمود.	با بخار آب فرار نیست.
A ₁	اسیدهایی با وزن مولکولی زیاد، فنل‌هایی که با عوامل پیگریک‌اسید بی‌کربنات	غیر محلول در آب، محلول در سدیم هیدروکسید و سدیم بی‌کربنات	فرآریت کم	با بخار آب فرار نبوده، استثناء هم وجود دارد.
A ₂	فنل‌ها، سولفون‌امید آمین‌های نوع اول، ترکیب‌های نوع اول و دوم نیتروآبیمیدها 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 هیدروکلریک‌اسید ۵ درصد	دمای جوش بالا	اکثر آن‌ها با بخار آب تقطیر می‌شوند.
MN	ترکیب‌های نیترو نوع سوم، آمیدها، آمین‌هایی با بنیان منفی استخلاف‌شده، سولفون‌امید آمین‌های نوع دوم، ترکیب‌های آزو، آزوکسی و املاح سیانور، نیتريت، نیترات، سولفات و فسفات هیدرو کربن‌های خطی و حلقوی.	غیر محلول در آب و سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک‌اسید ۵ درصد که دارای عناصر نیتروژن گوگرد و فسفر می‌باشند.	دمای جوش بالا، اکثراً تقطیر نمی‌شوند.	برخی بخار آب تقطیر می‌شوند.
N ₁	الکل‌ها، آلدئیدها، کتون‌ها، و استرهای دارای کم‌تر از ۹ اتم کربن	نامحلول در آب، سدیم هیدروکسید و سولفوریک‌اسید و فسفریک‌اسید	دمای جوش بیشتر از ترکیب‌های S ₁ ولی به‌طور معمول کم‌تر از ترکیب‌های N ₂ دارند.	با بخار آب تقطیر می‌شوند.

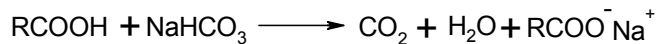
۲۱-۳- جداسازی مخلوط‌های نامحلول در آب؛ محلول در اتر

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 بفزایید و خوب تکان دهید. سپس آن را صاف کنید. محلول اتری زیر صافی را به یک قیف جداکننده‌ی 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 نگه‌دارید. 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 هیدروکلریک اسید 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 این که 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 اثر نامحلول، ولی در آب محلول می‌باشند.

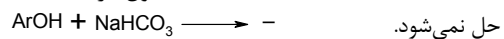


در لایه‌ی اتری به‌طور احتمال اسیدهای قوی، ضعیف و ترکیب‌های خنثی وجود دارد. برای جداکردن آن‌ها از یک‌دیگر محلول اتری داخل قیف جداکننده را سه بار و هر بار با ۳۰ میلی‌لیتر محلول ۵ درصد بی‌کربنات استخراج نمایید (روش کار همانند استخراج با هیدروکلریک‌اسید ۵ درصد است). هر بار لایه‌ی آبی را در ارلن شماره‌ی (۳) 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.

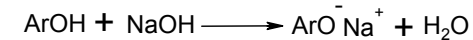


اسید قوی محلول در اتر
نامحلول در آب

نمک اسید قوی نامحلول در اتر
محلول در آب

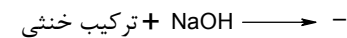


در این حالت محلول اتری داخل قیف جداکننده را محلول اتری شماره‌ی ۳ بنامید. به‌طور احتمال این محلول شامل اسیدهای ضعیف و ترکیب‌های خنثی می‌باشد. برای جداکردن این دو نوع ترکیب از یک‌دیگر، محلول اتری داخل قیف جداکننده را سه بار و هر بار با ۳۰ میلی‌لیتر محلول ۵ درصد سدیم‌هیدروکسید استخراج کنید و لایه‌های زیری 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.



نمک اسید ضعیف محلول در آب
و نامحلول در اتر

اسید ضعیف محلول در اتر
و نامحلول در آب



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 آلدهیدها 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 آلدهید، 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

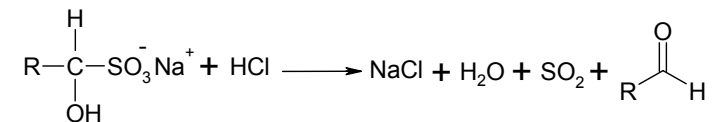
خشک دیگری صاف کرده، اتر آن را بر روی حمام بخار زیر هود تبخیر کنید. به محض آن‌که جوشش اتر برطرف شد، ظرف را از روی حمام بردارید تا جسم مجهول شما در صورتی که مایع بوده و دمای جوش آن پایین‌تر از آب باشد، خارج نگردد. اگر بعد از بخارشدن اتر، در ته ظرف جسمی مانده باشد (در صورتی که آب نباشد) و در سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک‌اسید هم حل گردد. ترکیبی خنثی غیر از آلدهید 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 سدیم هیدروکسید، پی به این امر ببرید و حتی ممکن است باز آلی و آمفوتر 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

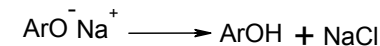
مخلوط اولیه‌ی شما جامد یا مایع می‌باشد. در صورت مایع بودن ممکن است تمام اجزای مخلوط مایع یا محلول جامد در مایع باشد. در صورت جامد بودن مخلوط اولیه، دانشجو انتظار دارد که پس از تبخیر اتر، باقی‌مانده‌ی جامد داشته باشد (البته اگر جسم خنثی داشته باشد)؛ ولی گاهی مشاهده می‌گردد جسم مانده از تبخیر اتر، در حالی 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 سرد کردن 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 سرد کردن 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 خشک کردن با سدیم‌سولفات بدون آب و صاف کردن)، تا مرحله‌ی خشک کردن 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.



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

محلول آبی شماره‌ی (۲) را که ممکن است دارای نمک باز آلی و نمک ترکیب‌های آمفوتر باشد، به‌وسیله‌ی محلول ۱۰ درصد سدیم

۲۰-۴- 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 به‌وسیله‌ی 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:

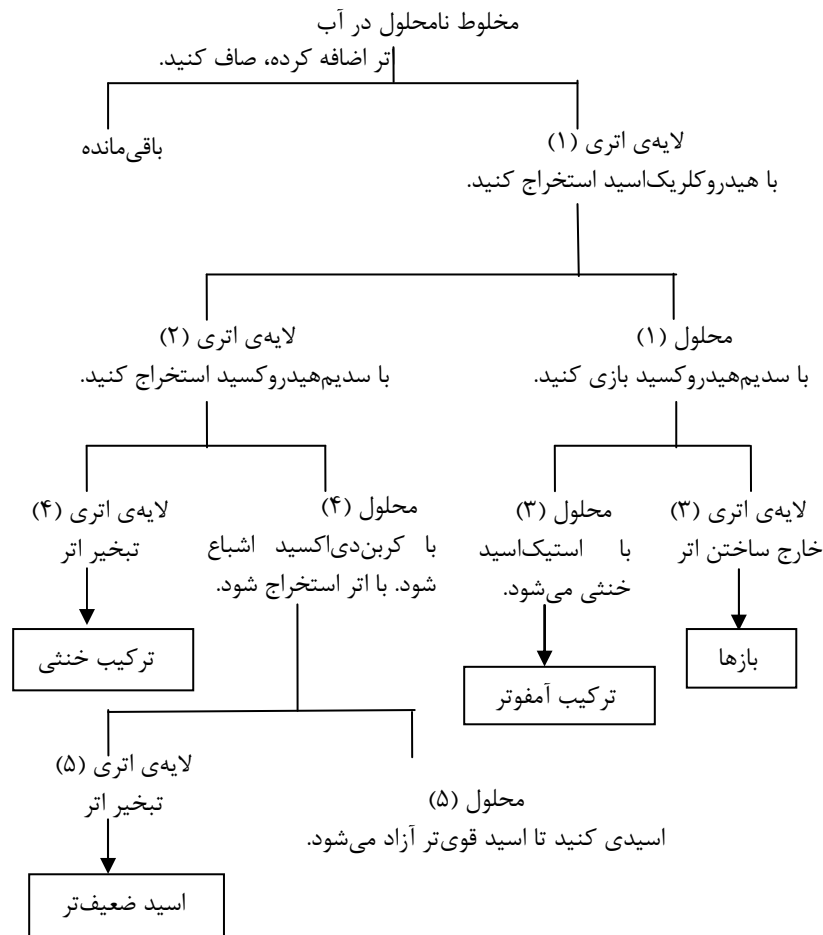
۱- مخلوط آنیلین و بنزن که هر دو در لایه‌ی آلی قرار دارند؛ با افزایش هیدروکلریک‌اسید رقیق (طی دو یا سه مرتبه) آنیلین به صورت نمک هیدروکلرید در لایه‌ی آبی رفته و از لایه‌ی آلی جدا می‌شود. در مرحله‌ی بعد با افزایش محلول سدیم‌هیدروکسید، آنیلین آزاد و از لایه‌ی آبی جدا می‌شود.

۲) جدانمودن مخلوط فنل و بنزن که با اضافه نمودن محلول سدیم هیدروکسید، فنل به صورت نمک سدیم‌فئات وارد لایه‌ی آبی می‌شود. پس از جدانمودن لایه‌ی آبی، به‌وسیله‌ی هیدروکلریک‌اسید از لایه‌ی آبی جدا می‌شود.

۳) جدانمودن مخلوط بنزآلدهید و بنزن که با افزایش محلول اشباع سدیم‌بی‌سولفیت، آلدهید به صورت بنزآلدهیدی‌سولفیت وارد لایه‌ی آبی می‌شود. پس از جدانمودن لایه‌ی آبی و افزایش سدیم‌هیدروکسید، 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

هیدروکسید 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.



۲- به‌وسیله‌ی تقطیر با بخار آب

نظر به این‌که وجود بیش از یک عامل قطبی در مولکول، ترکیب را غیر فرّار 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 سولفوریک اسید 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 (PhCONHPh): ۵ گرم از مخلوط را در حداقل کلروفرم یا

با سدیم‌بی‌کربنات تولید نمک نمایند؛ برای مثال جهت جدانمودن بنزوئیک‌اسید و ارتو-کروزول، به آن محلول سدیم‌بی‌کربنات افزوده و پس از تکان‌دادن، 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 بنزیل‌دارکردن 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 آب‌کافت 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 سدیم استات 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 سدیم هیدروکسید افزوده و دی‌اتیل‌آمین آزادشده را با فرایند تقطیر با بخار آب از محیط عمل خارج و با تقطیر ساده از آب جدا می‌نمایند.

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 سدیم

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 سدیم هیدروکسید 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 به‌وسیله‌ی 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.

بی‌کربنات واکنش نمی‌دهد. در حالی که کربوکسیلیک‌اسیدها با هر دو واکنش می‌دهند. این‌کار با نیتروفل‌های 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 کلروفرم 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 بزینید. 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، کلروفرم و ...) نیز می‌تواند انجام گیرد. در روش جایگزینی هر دو حلال را (برای مثال ۵۰ میلی‌لیتر از آب و کلروفرم) 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- جداسازی مخلوط‌های سه‌تایی و چهارتایی

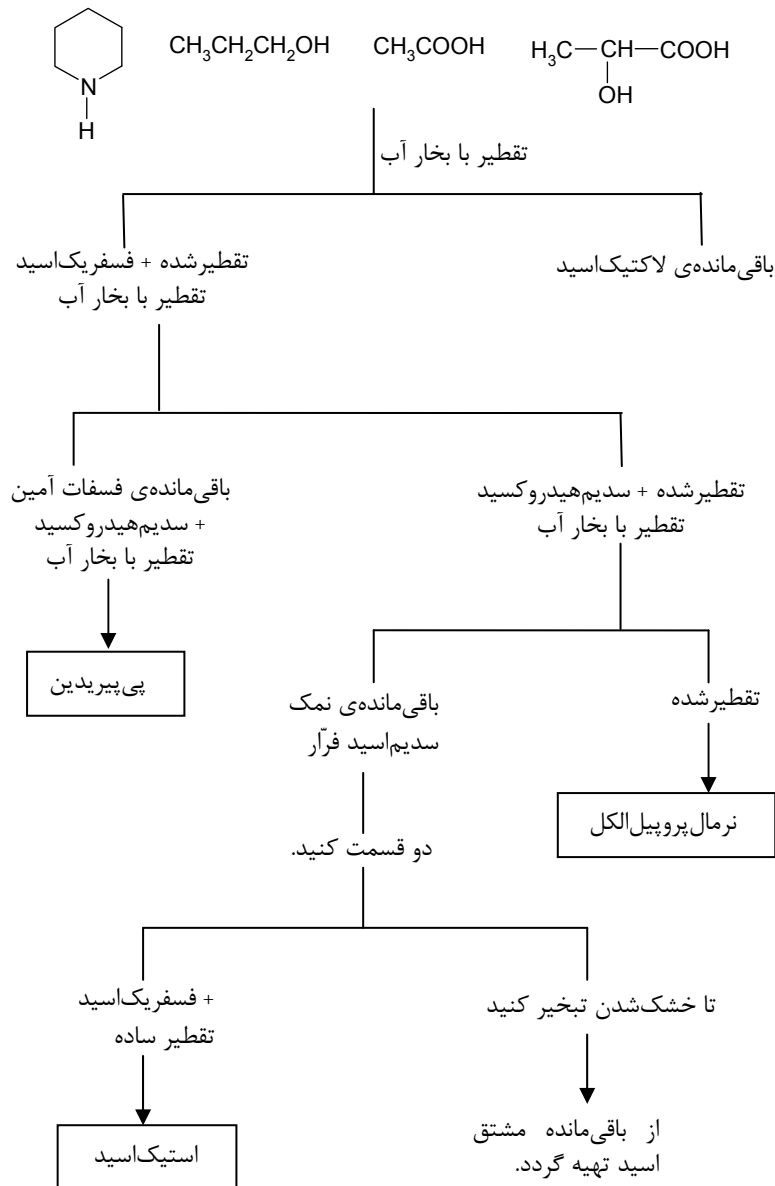
در صورتی که مخلوطی بیش از دو ترکیب داشته باشد، از مجموع روش‌های ذکر شده می‌توان جهت جداکردن آن‌ها استفاده نمود. مخلوط‌ها از نظر حلالیت در آب به دو دسته تقسیم می‌شوند که در مورد هر دسته توضیح‌های مختصری داده خواهد شد. مخلوط‌های محلول در آب را به‌وسیله‌ی عمل تقطیر با بخار آب و مخلوط‌های غیر محلول در آب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

۱- جداسازی مخلوط ترکیب‌های محلول در آب

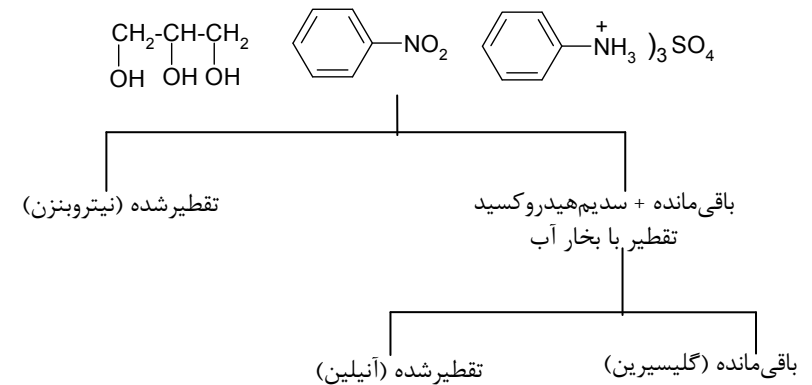
در استفاده از این روش، مخلوط باید به دقت انتخاب شود. هم‌چنین در افزایش محلول‌های اسیدی و قلیایی به مخلوط، باید دقت کرد که اجزای تشکیل‌دهنده‌ی مخلوط هنگام تقطیر با بخار آب با یک‌دیگر ترکیب نشده و یا با اسید و قلیای موجود در محیط، واکنش ندهند. برای مثال مخلوط لاکتیک‌اسید، استیک‌اسید، پی‌پیریدین و نرمال‌پروپیل‌الکل 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 مخلوط 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 فرار 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 فرار و تقطیرشده، نرمال‌پروپیل‌الکل و یا ترکیب‌های مشابه فرار 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 فرار مورد نظر جدا نمود.



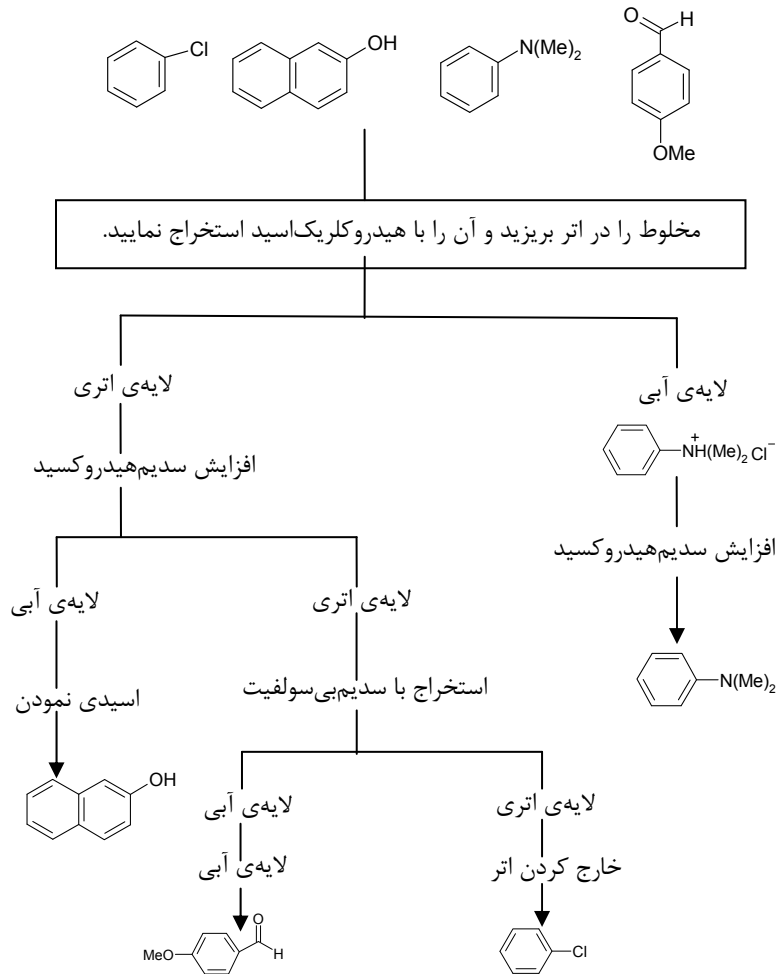
مثال دیگر از جداسازی مخلوط سه تایی به وسیله‌ی تقطیر با بخار آب:



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 باقی مانده 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 هیدروکلریک اسید 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 سدیم هیدروکسید، آمین آزاد می‌شود. در مرحله‌ی بعد با اضافه کردن سدیم هیدروکسید 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 هیدروکلریک اسید ۵ درصد، دوباره اسید آزاد شده و توسط اتر استخراج می‌شود. اکنون لایه‌ی اتری باقی مانده 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، به‌وسیله‌ی 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:

الف) $(CH_3CH_2CH_2)_3N$ (الف) $(CH_3CH_2CH_2CH_2)NH$ (ب) $CH_3(CH_2)_4NH_2$ (پ)

ت) $CH_3-C(CH_3)(NO_2)-CH_2CH_3$ (ت) CO_2H (ث) $CH_3C(N(CH_3)_2)O$ (ج)

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

الف) $Ph-NH_2$ $Ph-NO_2$ $EtNH_2$

ب) CH_2OH-CH_2OH CH_3CH_2OH $CH_3CH=CHCOOH$

پ)

ت) $HOOC-C_6H_4-COOH$ OH CH_3 OH NO_2 NO_2 OH

ج) $HO-C_6H_4-CH_3$ $HO_2C-C_6H_4-CH_3$ $CH_3-C(=O)-C_6H_5$

$C_6H_{12}O_6$ $Ph-C(=O)-NHPh$

ضمیمه‌ی شماره‌ی ۱

Acids, Carboxylic (Liquids)

Name of Acid	B.P.	Derivatives			
		Anilide	p-Toluide	p-Nitrobenzyl Ester	p-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			
n-Butyric	163	95	72	35	63
Pivalic	164	129	120		76
Pyruvic	165d.	104	109		
Crotonic (cis)	165d.	102	132		82
3-Butenoic acid	169	58			
Ethylmethacetic	176	110	93		55
Isovaleric	178	109	109		68
Chloroacetic	185	134	120		105
α-Chloropropionic	186	92	124		
n-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
dl-2-Methylpentanoic	196	95	81		
3-Methylpentanoic	197	87	75		
Tiglic	198	77	76	64	68
α-Bromoisobutyric	200				
Methoxyacetic	203	58			
n-Caproic	205	95	75		72
α-Bromopropionic	205	99	125		
Ethoxyacetic	206		32		105
Bromoacetic	208	131	91	88	
2-Ethylpentanoic	209	94	129		
2-Methylhexanoic	210	98	85		
α-Bromo-n-butyric	217d.	98	92	49	
4-Methylhexanoic	218	77			
Heptanoic acid	224	71	80		72
α-Ethyl-n-caproic	224				
α-Bromoisovaleric	230				
Hexahydrobenzoic	232	142			
Dibromoacetic	234				
n-Caprylic	236	57	70		67
α-Bromo-n-caproic	240				
Levulinic	250d.	102	109	61	84
Pelargonic	253	57	84		68
α-Phenylpropionic	265				
Capric	270	62	78		67
Undecanoic	275d.	71	80		68
β-Phenylpropionic	280	92		36	
Undecylenic	295				

Acids, Carboxylic (Solids)

Name of Acid	M.P.	Derivatives			
		Anilide	Amide	p-Nitrobenzyl Ester	p-Bromophenacyl Ester
Oleic	16°	41°	76°		40°
Methacrylic	16	87	106		
dl-Lactic	18	59	74		112
β-Bromoisobutyric	22				
Thiobenzoic	24				
α-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
α-Methylhydrocinnamic	37		109		
2-Phenylbutyric	42		86		
β-Chloropropionic	42		101		
Lauric	43	70	98		76
Tridecanoic	44	80	100		75
α-Bromoisovaleric	44		133		
Angelic	46	126	128		
Dibromoacetic	48		156		
β-Phenylpropionic (Hydrocinnamic)	48	92	82	36	104
α-Bromoisobutyric	49		148		
Bromoacetic	50	131	91	88	
Elaidic	51		98		65
γ-Phenylbutyric	52		84		
Myristic	54	84	102		81
Trichloroacetic	57	94	141	80	
Markaric	60		106	49	83
β-Bromopropionic	62				
Palmitic	62	90	106	42	86
Chloroacetic	63	134	120		105
Tiglic	64	77	76	64	68
α,β-Dibromopropionic	64		130		
Cyanoacetic	66	198	123		
Chaulmoazic	68	89	106		
Stearic	69	93	108		90
Crotonic (trans)	72	118	160	67	96
Phenylacetic	76	117	154	65	89
Glycolic	79	96	120	107	142
α-Hydroxyisobutyric	79	136	98	80	
β-Iodopropionic	82		101		
Iodoacetic	84	143	95		
α-Benzylbutyric	87		149		
Dibenzylacetic	89	155	128		
o-Benzylbenzoic	90	195	165	100	
Citraconic	91	175	187d.	71	
Phenoxyacetic	98	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	p-Nitrobenzyl Ester	p-Bromophenacyl Ester
meso-Tartaric	140°		190°		
Suberic	140	187°	216	85°	144°
Furylacrylic	141		168		
o-Nitrophenylacetic	141		161		
β-Naphthylacetic	142		200		
3-Nitrosalicylic	144		145		
Diphenylacetic	145	180	167		
o-Nitrobenzoic	146	155	174	112	107
Phthalonic (anhydrous)	146	{ 176 (mono) 208 (di) }	{ α-179 β-155 }		
o-(p-Tolyl)benzoic	146		176		
p-Hydroxyphenylacetic	148		167		
o-Bromobenzoic	150	141	155	110	
Benzilic	150	175	154	99	152
Adipic	152	235	220	106	154
p-Nitrophenylacetic	152		198		207
2,5-Dichlorobenzoic	153		155		
Citric	153		210d.	102	148
m-Bromobenzoic	155	146	155	105	
2,4,6-Trimethylbenzoic	155		188		
Salicylic	157	134	139	96	140
m-Chlorobenzoic	158	122	134	107	118
2,4-Dichlorobenzoic	160				
o-Iodobenzoic	162	142	184	111	110
α-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
dl-Dibromosuccinic	167				
dl-Phenylsuccinic	167	222 (di)	211 (di)		
d- or l-Tartaric	169	180	195	163	216
3,5-Dinitrosalicylic	173	181	197		
p-Toluic	177	140	158	104	153
2,4-Cresotic	178				162
Acetylenedicarboxylic	179		294d.		
Veratric (anhydrous)	181	166	164		
p-Fluorobenzoic	182		154		
4-Chloro-3-nitrobenzoic	182	131	156		
2,4-Dinitrobenzoic	183		203	142	158
Anisic	184	168	162	132	152
β-Naphthoic	185	173	195		
Acetylanthranilic	185	167	171		
d-Camphoric	187	203	192	66	
Hippuric	187	208	183	136	151
m-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	p-Nitrobenzyl Ester	p-Bromophenacyl Ester
l-Malic	100°	197°	{ 102° (mono) 156 (di) }	124°	179°
Citric (hydrated)	100	199	210	102	148
o-Methoxybenzoic	100	131	128		113
Oxalic (hydrated)	101	257	419d.	204	242d.
o-Toluic	102	125	142	91	57
Pimelic	105	155			137
Aselaic	106	185	175	44	131
m-Toluic	110	125	97	86	108
Ethylmalonic	111	150	214	75	
Methylsuccinic	115	200	{ 165 (mono) 225 (di) }		
β-Benzoylpropionic	116	150	125		
p-Isopropylbenzoic	116		133		
dl-Tropic	117		169		
Benzylmalonic	117d.	217	225	119	
dl-Mandelic	118	151	133	124	
m-Nitrophenylacetic	120		110		
Benzoic	121	160	128	89	119
Trichloroacetic	124	164	145		
Aconitic	125	{ 170d. (mono) 200d. (di) }			
Diethylmalonic	125		224 (di)	91 (di)	
3-Nitrosalicylic (hydrated)	125		145		
o-Benzoylbenzoic	126	195	165	100	
γ-Benzoylbutyric	127				
2,4-Dimethylbenzoic	127		179		
Maleic	130	187	153	89	168
o-(p-Toluy)-benzoic	130				
dl-Malic	131		163 (di)		
2,5-Dimethylbenzoic	132		186		
Furoic (Pyromucic)	133	123	141	133	138
Sebacic	133	198	210	72	147
d- or l-Mandelic	133		122		
Cinnamic	133	153	147	116	145
α-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 (cis)	136	135 (mono)			
Glutaconic (trans)	138	{ 167 (mono) 228 (di) }			
2,6-Dichlorobenzoic	139		202		
o-Chlorobenzoic	140	114	139	106	106
m-Nitrobenzoic	140	153	142	141	132

Acids, Carboxylic (Solids)—Continued

Name of Acid	M.P.	Derivatives			
		Anilide	Amide	p-Nitrobenzyl Ester	p-Bromophenacyl Ester
Aconitic	191°		250°d.	76°	186°
Dimethylmalonic	193 subl.		269 (di)	84	
Protocatechuic	194d.	166°	212	188	
m-Nitrocinnamic	199		196	174	173
2-Chloro-3,5-dinitrobenzoic	199				
m-Hydroxybenzoic	201	155	170	106	176
3,5-Dinitrobenzoic	202	234	183	157	
Mesaconic	202	185	176	134	
d-Tartaric	204		226	147	
p-Coumaric	206		194		
Phthalic	206d.	169	149	155	153
o-Coumaric	207		209d.	152	
Vanillic	207			140	
p-Hydroxybenzoic	213	202	162	198	191
β-Resorcylic	213	127	222	189	
Mucic	213d.			310	225
p-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		
o-Nitrocinnamic	240		185	132	141
Gallic	240d.	207	245		
Mesaconic	241	186 (di)	177 (di)	134	
p-Nitrobenzoic	241	217	201	168	137
p-Chlorobenzoic	242	194	179	129	
Tetrachlorophthalic	250d.			180	
p-Bromobenzoic	251	197	189	139	
Chelidonic	262				
p-Iodobenzoic	265	210	217	141	147
p-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		
		α-Naphthylurethan	Phenylurethan	3,5-Dinitrobenzoate
Methyl alcohol	66°	124°	47°	107°
Ethyl alcohol	78	79	52	93
Isopropyl alcohol	83	106	88	122
tert-Butyl alcohol	83	101	136	142
3-Buten-2-ol	96			
Allyl alcohol	97	109	70	48
n-Propyl alcohol	97	80	51	74
sec-Butyl alcohol	99	97	65	75
tert-Pentyl alcohol	102	71	42	117
Isobutyl alcohol	108	104	86	86
Methylisopropylcarbinol	113	112	68	76
n-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	
sec-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
n-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-n-propylcarbinol	156	80		64
n-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-n-butyl ether	171			

Alcohols (Liquids)—Continued

Name of Compound	B.P.	Derivatives		
		α -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	
β -Phenylethyl alcohol.....	219	119	79	108
2,3-Dibromo-1-propanol.....	219		77	(α,β -Dibromopropionic acid 64)
Ethylphenylcarbinol.....	219	102		
1,3-Dibromo-2-propanol.....	219d.		84	
<i>dl</i> - α -Terpineol.....	221	152	113	79
Citronellol.....	222			(β -Methylalpic acid 89)

Alcohols (Liquids)—Continued

Name of Compound	B.P.	Derivatives		
		α -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.	α -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		3,5-Dinitrobenzoate 121
Pinacol.....	35		215	<i>s</i> -Tetramethyl-dichloroethane... 160
α -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.	α -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	Semicarbazone	Phenylhydrazone	2,4-Dinitrophenylhydrazone	<i>p</i> -Nitrophenylhydrazone
Formaldehyde	-21°	Liq.	169°	Liq.	166°	182°
Acetaldehyde	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
α -Methylacrolein	73		198	74 *	206	
<i>n</i> -Butyraldehyde	74		104	Liq.	122	92
Pivalaldehyde	75		41		209	119
Isovaleraldehyde	92		48	Liq.	123	101
α -Methyl- <i>n</i> -butyraldehyde	93			103	120	
Chloral	98		56		131	
<i>n</i> -Valeraldehyde	103		52		106	
Crotonaldehyde	103		119	199	190	184
α -Ethyl- <i>n</i> -butyraldehyde	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
Hexahydrobenzaldehyde	162		91	173		
α -Ethyl- <i>n</i> -caproaldehyde	163			254d.	121	
1,2,3,6-Tetrahydrobenzaldehyde	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		{ syn 112 } { anti 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> -Methoxybenzaldehyde	230			233d.	76	
<i>m</i> -Bromobenzaldehyde	236			72	205	141
Anisaldehyde						
(<i>p</i> -Methoxybenzaldehyde)	247		{ α -45 } { α' -84 } { β -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-carbazon	Phenyl-hydrazone	2,4-Dinitrophenyl-hydrazone
Palmitaldehyde.....	34°		88°	109°		108°
α -Naphthaldehyde.....	34	292°	90	221	80°	
Phenylacetaldehyde.....	34	195	99	156	63	121
<i>o</i> -Iodobenzaldehyde.....	37	206	108	206	79	
Piperonal.....	37	263	110	230	100	266d.
<i>o</i> -Methoxybenzaldehyde.....	38	245	92	215		253
Stearaldehyde.....	38		89	119		110
<i>o</i> -Aminobenzaldehyde.....	40		135		221	
<i>o</i> -Nitrobenzaldehyde.....	44		102	256	156	250d.
Lauraldehyde.....	45	238	78	106		106
<i>p</i> -Chlorobenzaldehyde.....	47	214	110	230	127	270
Chloral hydrate.....	53		56	90d.		131
2,3-Dimethoxybenzaldehyde.....	54	285	99	231	138	264d.
Phthalaldehyde.....	56				191	
<i>p</i> -Bromobenzaldehyde.....	57		{ syn 157 anti 111}	228	113	
<i>m</i> -Iodobenzaldehyde.....	57		62	226	155	
<i>m</i> -Nitrobenzaldehyde.....	58		120	246	124	293d.
Veratraldehyde.....	58	285	95	177	121	265
β -Naphthaldehyde.....	60		156	245	206d.	270
2,4-Dimethoxybenzaldehyde.....	69		106			
2,4-Dichlorobenzaldehyde.....	71		136			
Vanillin.....	80	285d.	117	229	105	271d.
Phenylglyoxal.....	hydrate 91		{ α 129 di 168}	α 217d.	di 152	
<i>m</i> -Hydroxybenzaldehyde.....	105		88	199	131	260d.
<i>p</i> -Nitrobenzaldehyde.....	106		129	221	159	320d.
Metalddehyde.....	115			224	177	280d.
<i>p</i> -Hydroxybenzaldehyde.....	115		72		{ 154 di 278}	
Terephthalaldehyde.....	116	245	200			
<i>dl</i> -Glyceraldehyde.....	142			160d.	di 132	167
Protocatechualdehyde.....	154		157	230d.	175	275d.
3,5-Dihydroxybenzaldehyde.....	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
α -Phenylethylamine.....	185		57	120		
<i>p</i> -Fluoroaniline.....	188		152	185		
β -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-Nitrosidine	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-Diaminobenzene	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.	Benzenesul- 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> -methylamine	36	258		63	165		
<i>ar</i> -Tetrahydro- β -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		
α -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> -Tolyhydrazine.....	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-Diaminobenzene.....	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- β -naphthylamine.....	108			93	148		
β -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.	Benzenesulfonyl- amide	Acetyl Derivative	Benzamide	<i>p</i> -Toluenesulfonyl- amide	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.	Benzenesulfonyl- amide	Benz- amide	<i>p</i> -Toluenesulfonyl- amide	Phenylthio- urea
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.	Benzenesulfonyl- amide	Acet- amide	Benz- amide	<i>p</i> -Toluenesulfonyl- amide	Phenylthio- urea
<i>Di-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
<i>Di-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
<i>Di-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-di- methylbenzene.....	221					
<i>N</i> -Isobutylaniline.....	231					
Tetrahydroisoquinoline.....	233	154	46	129		

Amines—Secondary (Liquids)

Name of Compound	B.P.	Benzene-sulfonamide	Benzamide	p-Toluenesulfonamide	Phenylthiourea
Dimethylamine	7°	47°	41°	79°	135°
N-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	p-Toluenesulfonamide	Phenylthiourea
Di-n-propylamine	110°	51°				69°
Diallylamine	111					
di-2-Methylpiperidine	116			45°	55°	
di-3-Methylpiperidine	126					
Morpholine	130	118		75	147	136
Diisobutylamine	139	55	86°			113
Di-n-butylamine	160					86
N-Methylbenzylamine	185				95	
Diisoamylamine	187					72
Methylaniline	192	79	102	63	94	87
N-Ethylbenzylamine	199				50	
N-Ethylaniline	205		54	60	87	89
Di-n-pentylamine	205					72
N-Methyl-m-toluidine	206		66			
N-Methyl-o-toluidine	207		55	66	120	
N-Methyl-p-toluidine	208	64	83	53	60	89
N-Isopropylaniline	213		39			
N-Methyl-o-chloroaniline	214					
N-Ethyl-p-toluidine	217	66		40	70	
N-Ethyl-o-toluidine	218	62		72	75	
N-Ethyl-m-toluidine	221			72		
4-N-Methylamino-1,3-dimethylbenzene	221					
N-Isobutylaniline	231					
Tetrahydroisoquinoline	233	154	46	129		

Amines—Secondary (Solids)—Continued

Name of Compound	M.P.	B.P.	Benzene-sulfonamide	Acetyl Derivative	Benzamide	p-Toluenesulfonamide	Phenylthiourea
N-Phenyl- α -naphthylamine	62°	335°		115°	152°		
m-Nitro-N-ethylaniline	65			89			
N-Methyl-m-nitroaniline	66		83°	95	156		
N-p-Tolyl- α -naphthylamine	79		83	124	140		
Di-p-tolylamine	79	330		85	125		
4-(N-Methylamino)-3-nitrotoluene	84			64			
p-Hydroxy-N-methylaniline	85			240 (mono) 97 (di)	175		
o-Hydroxy-N-methylaniline	87			150	150		
N-Ethyl-p-nitroaniline	96			118	98	107°	
p-Tolyl- β -naphthylamine	103			85	139		
Piperazine	104	140	282	134	191	173	
N-Ethyl-2,4-dinitroaniline	113						
p-Nitro-N-methylaniline	152		120	153	111		
N-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
α -Picoline.....	129	195d.	150	230	169
β -Dimethylaminoethyl alcohol.....	133				96
2,6-Dimethylpyridine.....	143			233	168
β -Picoline.....	143				150
γ -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
β -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- α -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- β -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	Pieric 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-naphthylamine	47				206
2-Bromoquinoline	49			210	
8-Methoxyquinoline	50	283		160	143
<i>p</i> -Bromo- <i>N,N</i> -dimethylaniline	55	264		185	
2,6-Dimethylquinoline	60	265	175	237	178
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>m</i> -nitroaniline	60	285		205	119
<i>N</i> -Phenylpyrrole	61	234			
α,α' -Dipyridyl	69				158
<i>N,N</i> -Dibenzylaniline	70	300d.		135	131d.
<i>p</i> -Dimethylaminobenzaldehyde	73				
8-Hydroxyquinoline	75	266		143d.	204
<i>p</i> -Hydroxy- <i>N,N</i> -dimethylaniline	76			201	
<i>N,N</i> -Diethyl-2,4-dinitroaniline	80				
<i>N,N</i> -Diethyl- <i>p</i> -nitrosoaniline	84				
<i>m</i> -Hydroxy- <i>N,N</i> -dimethylaniline	85	268		182	
<i>p</i> -Nitroso- <i>N,N</i> -dimethylaniline	87				140
<i>N,N</i> -Dimethyl-2,4-dinitroaniline	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	Pieric Acid
Acridine	108°			224°	208°
3,5-Dibromopyridine	112	222°	219°	274	
Antipyrine	113				
<i>p</i> -Dimethylaminoazobenzene	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	
d-Glyceraldehyde	142 †			132	(dimeride)
D-Xylose	145	+ 18.7	7	163	154 141
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			
d-Arabinose	164			169	
α-Methylglucoside	165	+157.6			101
Arbutin (hydrated)	165	- 60.3			136
Maltose	165	+129		206	158
d-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 ¹⁴ / ₄	104°	
2-Chloropropene	30	0.918 ⁹ / ₄		
1-Chloropropene	36		114	
Allyl chloride	46	0.938	*	
2-Bromopropene	48	1.362		
Vinyl iodide	56	2.080 ⁰ / ₄		
Chloroprene	59	0.958 ²⁰ / ₂₀		
1-Bromopropene	60	1.428	114	
Allyl bromide	71	1.398	*	
Allyl iodide	103	1.848 ¹² / ₁₂	*	
β-Chlorostyrene	199	1.112 ¹⁵ / ₄	115	
β-Bromostyrene	221	1.427	115	91°

* Crotonanilide 114°.

Halides—Alkyl, Cycloalkyl, and Aralkyl

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 Aryl—Continued

Name of Compound	B.P.	Derivatives		
		Anilide	α -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
α -Phenylethyl.....	205	133		
2-Ethylcyclohexyl.....	212			
β -Phenylethyl.....	218	97		109
<i>n</i> -Nonyl.....	220			
<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	α -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>p</i> -Chloroethylbenzene.....	182			<i>m</i> -Bromobenzoic acid.....	155
<i>m</i> -Bromotoluene.....	183	4, 6	103		
1-Chloro-3-ethylbenzene.....	184			<i>m</i> -Chlorobenzoic acid.....	158
<i>p</i> -Bromotoluene.....	185	2	47	<i>p</i> -Bromobenzoic acid.....	251
Iodobenzene.....	188	4	171	<i>p</i> -Bromoiodobenzene.....	91
1-Chloro-2-isopropylbenzene.....	191			<i>o</i> -Chlorobenzoic acid.....	140
2,4-Dichlorotoluene.....	195	3, 5	104	2,4-Dichlorobenzoic acid.....	160
<i>o</i> -Bromochlorobenzene.....	195				
1,3-Bromochlorobenzene.....	196				
<i>p</i> -Chlorocumene.....	198			<i>p</i> -Chlorobenzoic acid.....	242
2,6-Dichlorotoluene.....	199			2,6-Dichlorobenzoic acid.....	130
1-Bromo-2-ethylbenzene.....	199			<i>o</i> -Bromobenzoic acid.....	147
<i>m</i> -Iodotoluene.....	204			<i>m</i> -Iodobenzoic acid.....	186
1-Bromo-4-ethylbenzene.....	205			<i>p</i> -Bromobenzoic acid.....	251
1-Bromo-2-isopropylbenzene.....	210			<i>o</i> -Bromobenzoic acid.....	147
<i>o</i> -Iodotoluene.....	211	6	103	<i>o</i> -Iodobenzoic acid.....	162
<i>p</i> -Iodotoluene.....	211			<i>p</i> -Iodobenzoic acid.....	265
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-Bromocyclohexene	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				
α -Chloronaphthalene	263	4, 5	180	Picrate	137
α -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
α,β -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		
β -Iodonaphthalene	55			Anilide	170

Halides—Aryl Halides (Solids)—Continued

Name of Compound	M.P.	Derivatives			
		Nitration Product		Miscellaneous	
		Position	M.P.	Compound	M.P.
β -Chloronaphthalene	56°	1, 8	175°	Picrate	81°
β -Bromonaphthalene	59			Anilide	170
2,2'-Dichlorobiphenyl	60				
β -Fluoronaphthalene	60			Picrate	101
1,3,5-Trichlorobenzene	63	2	68	3,4-Dibromophthalic acid	196
1,2-Dibromonaphthalene	67				
<i>p</i> -Bromochlorobenzene	67	2	72	2,5-Dichloroterephthalic acid	306
2,5-Dichloro- <i>p</i> -xylene	68				
4-Chlorobiphenyl	77				
2,2'-Dibromobiphenyl	81			3,6-Dibromophthalic acid	135
1,4-Dibromonaphthalene	82				
<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	1,3-Dichloronaphthalene	61
Naphthalene tetrachloride	182			Chloranil	290
Hexachlorobenzene	229				

Halides—Polyhalo Derivatives of Hydrocarbons (Liquids)

Name of Compound	B.P.	Sp. Gr.	n_D
1,2-Bromofluoroethylene	36°	1.693 ^{20/4}	
Methylene chloride	42	1.378 ^{0/4}	1.4237
Dichloroethylene (cis)	48	1.265 ^{15/4}	1.4490
Perfluoro- <i>n</i> -hexane	57	1.699 ^{20/4}	1.2515 ^{22/0}
Dichloroethylene (trans)	60	1.291 ^{15/4}	1.4518
Ethylidene chloride	60	1.180 ^{22/4}	1.4166
Chloroform	61	1.504 ^{12/4}	1.4467
<i>m</i> -Nitrobenzal chloride	65		
2,2-Dichloropropane	70	1.093	1.4093
1,1,1-Trichloroethane	74	1.325 ^{26/4}	1.4349
Carbon tetrachloride	78	1.591 ^{25/26}	1.4607
<i>p</i> -Nitrobenzal bromide	82		
1-Bromo-1-chloroethane	83	1.667 ^{16/4}	
Ethylene chloride	83	1.256	1.4443
Trichloroethylene	90	1.440 ^{15/0}	1.4782
Methylene bromide	98	2.498 ^{15/4}	
Propylene chloride	98	1.166 ^{14/4}	1.4388
Benzal trifluoride	102		
Bromotrichloromethane	105		
1-Bromo-2-chloroethane	107	1.689 ^{19/4}	
Ethylidene bromide	112	2.100 ^{17/4}	1.5128
1,1,2-Trichloroethane	114	1.457 ^{10/4}	1.4711
2,3-Dichlorobutane	116		
Tetrachloroethylene	121	1.631 ^{9/4}	1.5055
1,2-Dichlorobutane	124		
Trimethylene chloride	125	1.190 ^{18/4}	
Ethylene bromide	130	2.178	1.5379
1,1,1,2-Tetrachloroethane	131		
1,2-Dibromopropene	132	2.008 ^{20/4}	
2,3-Dibromopropene	140		
Propylene bromide	142	1.933	1.5203
Trimethylene chlorobromide	143	1.593 ^{20/4}	1.4708
<i>s</i> -Tetrachloroethane	147	1.614 ^{0/4}	1.4942
Isobutylene bromide	149	1.759	1.509
1,2-Dibromo-1-butene	150	1.887 ^{0/4}	
Bromoform	151	2.904 ^{15/4}	1.589
1,2,3-Trichloropropane	155	1.417	
1,3-Dibromopropene	156	2.097 ^{0/4}	1.538 ^{25/0}
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 ^{10/4}	1.504
1,2-Dibromobutane	165	1.820 ^{29/0}	
Trimethylene bromide	165	1.973 ^{17/4}	1.523
1,3-Dibromo-2-butene	169	1.877 ^{20/4}	1.548
1,2,3-Trichlorobutane	169		
1,3-Dibromobutane	174	1.807	1.507
Methylene iodide	180d.	3.285 ^{15/4}	1.7425
1,1,2-Tribromoethane	189	2.621 ^{20/4}	1.5933
1,4-Dibromobutane	198	1.847 ^{0/4}	
<i>s</i> -Tetrabromoethane	200d.	2.971 ^{17/4}	1.636
Benzal chloride	212	1.295 ^{16/4}	1.5515
<i>o</i> -Chlorobenzyl chloride	214		
<i>p</i> -Chlorobenzyl chloride	214		
<i>m</i> -Chlorobenzyl chloride	216	1.269 ^{20/4}	
1,2,3-Tribromopropane	219	2.436 ^{23/4}	1.584
Benzotrichloride	220	1.380 ^{14/4}	1.5573
Pentamethylene bromide	221	1.706 ^{15/4}	
1,8-Dibromooctane	272	1.468 ^{15/4}	1.501 ^{15/0}

Halides—Polyhalo Derivatives of Hydrocarbons (Solids)

Name of Compound	M.P.	Derivative
<i>p</i> -Chlorobenzyl chloride	29°	<i>p</i> -Chlorobenzoic acid 242°
Heptachloropropane	29	
<i>o</i> -Bromobenzyl bromide	30	<i>o</i> -Bromobenzoic acid 147
<i>m</i> -Bromobenzyl bromide	41	<i>m</i> -Bromobenzoic acid 155
<i>p</i> -Bromobenzyl chloride	50	<i>p</i> -Bromobenzoic acid 251
<i>p</i> -Bromobenzyl bromide	63	<i>p</i> -Bromobenzoic acid 251
Ethylene iodide	82	Ethylene glycol di- β -naphthyl ether 148
Carbon tetrabromide	92	
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(<i>p</i> -chlorophenyl)ethane (DDT)	108	
Iodoform	119	Quinoline addition compound 65
α -Benzene hexachloride	157	
<i>s</i> -Tetramethyldichloroethane	160	
<i>s</i> -Tetramethyldibromoethane	169	
Hexachloroethane	187	
β -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 ⁴ / ₄	2, 4	70	137	88
Ethylbenzene.....	135	0.876 ¹⁹ / ₄	2, 4, 6	37	122	96
<i>p</i> -Xylene.....	137	0.866 ¹⁴ / ₄	2, 3, 5	137	132	90
<i>m</i> -Xylene.....	139	0.871 ¹² / ₄	2, 4	83	126	91
<i>o</i> -Xylene.....	142	0.890 ⁴ / ₄	4, 5	71	178	88
Isopropylbenzene (Cu- mene).....	153	0.875 ⁴ / ₄	2, 4, 6	109	133
<i>n</i> -Propylbenzene.....	158	0.861	125	103
Mesitylene.....	164	0.869 ¹⁰ / ₄	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 ¹⁶ / ₁₆
<i>m</i> -Diisopropylbenzene.....	203	0.856
<i>o</i> -Diisopropylbenzene.....	204	0.877
Prehnitene.....	204	0.901 ²⁰ / ₄	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 ¹⁹ / ₄	4	71	169°	141°
1-Ethyl-naphthalene.....	258	1.008	78
1,4-Dimethylnaph- thalene.....	263	1.008	140
1,1-Diphenylethane.....	270	1.003 ²⁰ / ₀

Hydrocarbons—Aromatic (Solids)

Name	M.P.	Nitration Product		Aroyl- benzoic Acid	Picrate
		Position	M.P.		
Diphenylmethane.....	26°	2, 4, 2', 4'	172°
β -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
α,α' -Binaphthyl.....	160	145
Hexamethylbenzene.....	162	176	170
β,β' -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 ⁰ / ₀	1.3513 (0°)
Isopentane.....	31	0.613 ¹⁴ / ₄	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
n-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 (trans).....	92	0.751	1.4120
3-Methylhexane.....	92	0.687	1.3887
3-Ethylpentane.....	94	0.698	1.3934
n-Heptane.....	98	0.684	1.385
2,2,4-Trimethylpentane.....	99	0.692 ²⁰ / ₄	1.3916
Methylcyclohexane.....	100	0.769	1.4285
1,2-Dimethylcyclopentane (cis)	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 (trans).....	119	0.763	1.4209
1,4-Dimethylcyclohexane (cis)	124	0.783	1.4297
n-Octane.....	125	0.703	1.3890
Ethylcyclohexane.....	132	0.788	1.4332
n-Nonane.....	149	0.717	1.405
n-Propylcyclohexane.....	157	0.795	1.4370
2,7-Dimethyloctane.....	158	0.735 ¹⁰ / ₄	1.408
p-Menthane.....	169	0.796 ¹⁵ / ₄	1.437
Cyclononane.....	172	0.8534 ¹⁵ / ₄	1.4328 ¹⁵ / _D
n-Decane.....	173	0.730	1.415
Decalin (trans).....	185	0.870	1.4697
Decalin (cis).....	194	0.896	1.4811
n-Undecane.....	194	0.745 ¹⁵ / ₄	1.4184
Cyclodecane.....	201	0.8577 ²⁰ / ₄	1.4692
n-Dodecane.....	215	0.755 ¹⁵ / ₄	1.4209
n-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 ¹⁵ / ₁₆		
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 ¹³ / ₄	1.3855	
1-Pentyne.....	40		0.688	1.4079	Mercuride..... 118
Cyclopentadiene.....	42		0.805 ¹⁹ / ₄	1.4470	
1,3-Pentadiene.....	42		0.6803	1.4309	Tetrabromide . 114
1,2-Pentadiene.....	45		0.693	1.4209	
Cyclopentene.....	46		0.774 ¹⁸ / ₄	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 ⁰ / ₄		
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 ¹⁹ / ₄	1.418	Mercuride..... 61
Diisobutylene.....	101		0.715 ²⁰ / ₄	1.4082	
4-Methylcyclohexene.....	103		0.799	1.4430	β -Methyladipic acid..... 93
3-Methylcyclohexene.....	105		0.800	1.4426	α -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 ^{18/4}	1.4727	Tetrabromide 104
Sylvestrene.....	176		0.851 ^{16/4}	1.4774	Tetrabromide 135
Propenylbenzene.....	177		0.914 ^{15/15}	1.5143	
Indene.....	180		1.000	1.5710	Picrate... 98
Dipentene.....	181		0.854 ^{16/4}	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 ^{14/4}	1.5967	
Diphenylacetylene.....	298				
Stilbene (<i>trans</i>).....	306	125	0.970 ^{125/16}		Dibromide... 237
1,4-Diphenylbutadiene (<i>trans</i>).....	350	148			
1,4-Diphenylbutadiene (<i>cis</i>).....		70			
1,1,2-Triphenylethylene.....		73			

Ketones (Liquids)

Name of Compound	B.P.	Derivatives				
		Oxime	Semi-carbazonone	Phenyl-hydrasonone	2,4-Dinitrophenyl-hydrasonone	<i>p</i> -Nitrophenyl-hydrasonone
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 <i>n</i> -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.			
α,α -Dichloroacetone.....	120		163			
Diisopropyl ketone.....	125	34	160		95	
<i>n</i> -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- <i>n</i> -propyl ketone.....	145		133		75	
Acetoin.....	145		185	243d.	315	
Hydroxyacetone (Acetol)...	146	71	198	103	129	
<i>n</i> -Pentyl methyl ketone....	151		127	207	89	73
Cyclohexanone.....	155	90	166	77	162	146
Di- <i>sec</i> -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	
<i>n</i> -Hexyl methyl ketone.....	172		122		58	92
Methyl cyclohexyl ketone...	180	60	177		140	154
Cycloheptanone.....	181	23	163		148	137
Di- <i>n</i> -butyl ketone.....	187		90		41	

Ketones (Solids)

Ketones (Liquids)—Continued

Name of Compound	B.P.	Derivatives			
		Oxime	Semi-carbazonone	Phenyl-hydrazone	2,4-Dinitrophenyl-hydrazone
Acetylacetone.....	188°	(di) 137°	(di) 220°	(di) 120°	255°
Butyrolin.....	190				99
Phorone.....	198	48	186		112
Acetophenone.....	200	59	198	105	250
β -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 β -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		

Name of Compound	M.P.	B.P.	Derivatives			
			Oxime	Semi-carbazonone	Phenyl-hydrazone	2,4-Dinitrophenyl-hydrazone
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					
α -Naphthyl methyl ketone.....	34		139	229	146	
Dibenzyl ketone.....	34	330	125	146	120	100
<i>p</i> -Chloropropiophenone.....	36		63	170		
<i>p</i> -Methoxyacetophenone.....	38	258	87	198	142	220
Benzalacetone.....	41	262	115	187	157	223
<i>l</i> -Indanone.....	42	242	146	233	135	258
α,α' -Dichloroacetone.....	45	173		120		
Thymoquinone.....	45	232	162	202	93*	180*
Benzophenone.....	48	305	141	164	137	239
ω -Bromoacetophenone (Phenacyl bromide).....	50		{ 88 97	146		
<i>p</i> -Bromoacetophenone.....	51	255	128	208	126	230
Methyl β -naphthyl ketone.....	53	300	145	237	176	282
Phenyl <i>p</i> -tolyl ketone.....	54	326	{ 154 136	122	109	200
ω -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
(+)- α -Bromoamphor.....	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-carbazonone	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					
Vanillinacetone.....	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-Hydroxypropiofenone.....	148					229
4,4'-Dichlorobenzophenone.....	148		135			
Methone (5,5-Dimethyl-dihydroresorcinol).....	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) { 158 {(mono) { 202(di)	{ 236 } { 147 }	170*	{ 36 }* { 190 }
Phenanthrenequinone.....	207	360		220d.	165*	313d.
Phloracetophenone.....	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 ₄ salt..... 200°d.
m-Nitrotoluene.....	16	231	95°	125°	
m-Nitrobenzyl alcohol.....	27				Benzoate..... 94
2-Methyl-2-nitropropane.....	26	127			
3,4-Dimethylnitrobenzene.....	29	258			
o-Chloronitrobenzene.....	32	246	129	99	2,4-Dinitrochlorobenzene..... 50
2-Nitrobiphenyl.....	33				
4-Bromo-3-nitrotoluene.....	33				
2,4-Dichloronitrobenzene.....	33	258	128	115	
m-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
m-Iodonitrobenzene.....	38				m-Iodoaniline..... 33
m-Nitroanisole.....	38	258			
o-Bromonitrobenzene.....	43	261		116	2,4-Dinitrobromobenzene..... 72
p-Nitrobenzal chloride.....	43				p-Nitrobenzoic acid..... 242
m-Chloronitrobenzene.....	44	235	121	120	3,4-Dinitrochlorobenzene..... 37
Nitromesitylene.....	44	245		204	Dinitromesitylene..... 86
o-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				
β -Nitrostyrene	58	260d.			
<i>p</i> -Nitrophenetole	60	283	143	173	2,4-Dinitrophenetole . 86
3-Nitrobiphenyl	61				3-Aminobiphenyl 30
α -Nitronaphthalene	61	304	167	160	
<i>m</i> -Nitrobenzal chloride	65				
2,6-Dinitrotoluene	66				Picric acid 122
2,4,6-Trinitroanisole	68				2,4,6-Trinitrotoluene . 82
2,4-Dinitrotoluene	70				
<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	
β -Nitronaphthalene	78°		136°	162°	
3,4-Dinitro- <i>o</i> -xylene	82				2-Nitro-3,4-dimethylaniline 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-dimethylaniline 84
4-Bromo-1-nitronaphthalene	85				4-Bromo-1-naphthylamine 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-dimethylaniline 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 Amine		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> -ethylamine	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'-Azoxy-naphthalene	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'-Azoxy-naphthalene	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		
			α -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		156
<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		
		α -Naphthyl-urethan	Bromo Derivatives	Esters
2,4-Dimethylphenol	26°	135°		Benzoate... 38°
Guaiacol	28	118	Tribromo... 115°	Benzoate... 57
<i>o</i> -Ethoxyphenol	28			Benzoate... 31
<i>o</i> -Cresol	31	142	Dibromo... 55	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		
		α -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-Dinitrobenzoate... 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
α -Cyclohexylphenol	53			
Hydroquinone monomethyl ether	53			Benzoate... 87
<i>o</i> -Benzylphenol	54			
3,5-Dibromo- <i>o</i> -cresol	57			<i>p</i> -Nitrobenzoate... 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-Dinitrobenzoate... 195
2,4,6-Trimethylphenol	69		Dibromo... 158	
4- <i>n</i> -Hexylresorcinol	69			
Mesitol	70		Dibromo... 158	Benzoate... 62
Pseudocumene	71		Bromo... 35	Benzoate... 63
2,4-Diodophenol	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
Isodurene	81			Benzoate... 72
<i>p</i> -Benzylphenol	84			Benzoate... 87
2-Hydroxy-3,5-dinitrotoluene	86			Benzoate... 132
α -Naphthol	94	152	2,4-Dibromo... 105	Acetate... 46
<i>p</i> -Iodophenol	94			Benzoate... 119
<i>p</i> - <i>tert</i> -Butylphenol	95		Bromo... 50	Benzoate... 83
2,4,5-Tribromophenol	95	153	Tetrabromo... 120	Acetate... 82
<i>p</i> - <i>tert</i> -Amylphenol	96			Benzoate... 81
<i>m</i> -Nitrophenol	97	107	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		
		α -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
β -Naphthol	122	157	Bromo . . . 84	Acetate . . . 70
Toluhydroquinone	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
Carbostyryl	200			
Tetrabromo- <i>o</i> -cresol	210			Acetate . . . 154
4-Chloro-2,3,5,6-tetrabromophenol	215			Benzoate . . . 203
Phloroglucinol	218		Tribromo . . . 151	Triacetate . . . 105
Di- β -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- α -naphthol	300			

ضمیمه ۲: نکته‌های ایمنی و هشدارهای روی بسته‌بندی مواد

شیمیایی

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 دربسته 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

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	نکته‌های 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 ظرف‌های 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.
S 41	در صورت انفجار یا آتش‌سوزی، از تنفس گازها خودداری شود.
S 42	در هنگام اسپری‌کردن یا دوددادن، از ماسک تنفسی مناسب (توصیه‌شده توسط سازنده) استفاده شود.
S 43	برای خاموش کردن آتش از مواد توصیه‌شده توسط سازنده، استفاده شود.
S 44	در صورت احساس ناراحتی با پزشک مشورت کنید (در صورت امکان، برچسب را به پزشک نشان دهید).
S 45	در صورت هرگونه حادثه یا احساس ناراحتی، فوراً پزشک را مطلع کنید (در صورت امکان برچسب را به پزشک نشان دهید).
S 46	در صورت خوردن سریع به پزشک مراجعه شود.
S 47	در دمای تعیین‌شده نگهداری شود.
S 50a	هرگز با اسید مخلوط نشود.
S 50b	هرگز با مواد غذایی مخلوط نشود.
S 50c	با اسیدهای قوی، مواد اولیه‌ی پایه و نمک‌ها مخلوط نشود.
S 51	در محیط‌هایی که تهویه‌ی مناسب دارند، استفاده شود.
S 62	در صورت خوردن، از برگرداندن آن خودداری کنید (فوراً به پزشک مراجعه کنید).
S 1/2	در محل امن (قفل‌دار) و دور از دسترس اطفال نگهداری شود.
S 3/7/9	در ظرف محکم بسته شده، در جای خنک با تهویه‌ی مناسب نگهداری شود.
S 3/9	ظرف را در جای خنک و دارای تهویه مناسب نگه دارید.

R 18	در هنگام استفاده، احتمال تشکیل مخلوط‌های هوا، بخار آتش‌زا و قابل انفجار وجود دارد.
R 19	ممکن است پراکسیدهای قابل انفجار تشکیل دهد.
R 20	در صورت تنفس برای سلامتی زیان‌آور است.
R 21	در صورت تماس با پوست، به پوست آسیب می‌رساند.
R 22	در صورت خوردن، آسیب ایجاد می‌کند.
R 23	در صورت تنفس، مسمومیت ایجاد می‌کند.
R 24	در صورت تماس با پوست، مسمومیت ایجاد می‌کند.
R 25	در صورت خوردن، مسمومیت ایجاد می‌کند.
R 26	تنفس آن مسمومیت شدید ایجاد می‌کند.
R 27	در صورت تماس با پوست، مسمومیت شدید ایجاد می‌کند.
R 28	در صورت خوردن، مسمومیت شدید ایجاد می‌کند.
R 29	در تماس با آب، گازهای سمی تشکیل می‌دهد.
R 30	هنگام استفاده ممکن است به شدت قابل اشتعال شود.
R 31	در صورت تماس با اسیدها، گازهای سمی ایجاد می‌کند.
R 32	در صورت تماس با اسیدها، گازهای به شدت سمی ایجاد می‌کند.
R 33	خطر اثرات انباشتگی وجود دارد.
R 34	سوختگی‌های خورنده ایجاد می‌کند.
R 35	سوختگی‌های خورنده‌ی شدید ایجاد می‌کند.
R 36	چشم‌ها را تحریک می‌کند.
R 37	اندام‌های تنفسی را تحریک می‌کند.
R 38	پوست را تحریک می‌کند.
R 39	خطر جدی بروز صدمات غیر قابل برگشت وجود دارد.
R 40	احتمال صدمات غیر قابل برگشت وجود دارد.
R 42	در صورت تنفس، احتمال حساسیت وجود دارد.
R 43	در صورت تماس با پوست، احتمال حساسیت وجود دارد.
R 45	امکان ایجاد سرطان وجود دارد.
R 46	امکان صدمه‌زدن به سیستم ژنتیک را دارد.
R 49	در صورت تنفس، امکان ایجاد سرطان دارد.
R 50	برای موجودات آبی زیان‌آور است.
R 54	برای گیاهان زیان‌آور است.
R 55	برای جانوران زیان‌آور است.
R 57	برای حشرات زیان‌آور است.
R 59	برای لایه‌ی اوزون خطرناک است.

S 7/9	در ظرف محکم بسته شده، در جای خنک با تهویه مناسب نگهداری شود.
S7/8	ظرف را خشک و با در محکم بسته، در جای با تهویه مناسب نگهداری کنید.
S 20/21	در هنگام کار، از خوردن، آشامیدن یا سیگار کشیدن خودداری کنید.
S 24/25	از تماس با چشم‌ها و پوست خودداری شود.
S 36/37	در ضمن کار، از لباس و دستکش‌های محافظ مناسب استفاده کنید.
S 36/39	در ضمن کار، از لباس و ماسک عینک‌دار محافظ مناسب استفاده کنید.
S 37/39	در ضمن کار، از دستکش و ماسک عینک‌دار محافظ مناسب استفاده کنید.
S 36/37/39	در ضمن کار، از لباس، دستکش و ماسک عینک‌دار محافظ مناسب استفاده کنید.

احتیاط‌های ایمنی (هشدارهای R)

R 1	در حالت خشک قابل انفجار است.
R 2	در اثر ضربه، اصطکاک، تماس با آتش یا دیگر منابع جرقه‌زا، قابل احتراق است.
R 3	در اثر ضربه، اصطکاک، تماس با آتش یا دیگر منابع جرقه‌زا، به آسانی قابل انفجار است.
R 4	ترکیب‌های فلزی بسیار حساس و قابل انفجار تشکیل می‌دهد.
R 5	در اثر گرما قابل انفجار است.
R 6	در حضور یا عدم حضور هوا قابل انفجار است.
R 7	احتمال آتش‌سوزی وجود دارد.
R 8	در صورت تماس با مواد قابل اشتعال، خطر آتش‌سوزی وجود دارد.
R 9	در صورت مخلوط‌شدن با مواد قابل اشتعال، خطر انفجار وجود دارد.
R 10	قابل اشتعال است.
R 11	به آسانی قابل اشتعال است.
R 12	به شدت قابل اشتعال است.
R 13	گاز مایع‌شده، به شدت قابل اشتعال است.
R 14	به شدت با آب واکنش می‌دهد.
R 15	با آب واکنش داده، گازهای قابل اشتعال تشکیل می‌دهد.
R 16	در اثر ترکیب با موادی که آتش‌زا می‌باشند، قابل انفجار هستند.
R 17	در مجاورت با هوا، خودبه‌خود قابل اشتعال است.

فهرست منابع

R 60	برای مزارع حاصل خیز زیان آور است.
R 61	برای کودکان زیان آور است.
R 14/15	به شدت با آب واکنش داده، گازهای قابل اشتعال تشکیل می‌دهد.
R 15/29	با آب واکنش داده، گازهای سمی و قابل اشتعال تشکیل می‌دهد.
R 20/21	در صورت تماس با پوست و تنفس، به سلامتی آسیب می‌رساند.
R21/22	در صورت تماس با پوست یا در صورت خوردن آن، به سلامتی آسیب می‌رساند.
R 20/22	در صورت تنفس و خوردن، به سلامتی آسیب می‌رساند.
R 20/21/22	در صورت تنفس و خوردن و تماس با پوست، به سلامتی آسیب می‌رساند.
R 23/24	در صورت تنفس و تماس با پوست، مسمومیت ایجاد می‌کند.
R 24/25	در صورت تماس با پوست یا خوردن آن، مسمومیت ایجاد می‌کند.
R 23/25	در صورت تنفس و خوردن، مسمومیت ایجاد می‌کند.
R 23/24/25	در صورت تنفس و خوردن و تماس با پوست، مسمومیت ایجاد می‌کند.
R 26/27	در صورت تنفس و در صورت تماس با پوست، مسمومیت شدید ایجاد می‌کند.
R 27/28	در صورت تماس با پوست و خوردن آن، مسمومیت شدید ایجاد می‌کند.
R 26/28	در صورت تنفس و خوردن آن، مسمومیت شدید ایجاد می‌کند.
R 26/27/28	در صورت تنفس و خوردن و در صورت تماس با پوست، مسمومیت شدید ایجاد می‌کند.
R 36/37	چشم‌ها و اندام‌های تنفسی را تحریک می‌کند.
R 37/38	اندام‌های تنفسی و پوست را تحریک می‌کند.
R 36/38	چشم‌ها و پوست را تحریک می‌کند.
R 36/37/38	چشم‌ها، اندام‌های تنفسی و پوست را تحریک می‌کند.
R 42/43	در صورت تنفس و تماس با پوست، احتمال حساسیت وجود دارد.

- ۱- شیمی آلی آزمایشگاهی (ارگانیکم)، جلد اول، مرکز نشر دانشگاهی.
- ۲- ک.پ.سی. ولهارد - نیل‌ای. شور؛ شیمی آلی ولهارد؛ ترجمه‌ی مجید میرمحمدصادقی، محمدرضا سعیدی، مجید هروی؛ جلد ۱، ۲ و ۳؛ انتشارات دانشگاه اصفهان.
- ۳- دانش طلب، محسن؛ سنتز دارویی؛ انتشارات دانشکده‌ی داروسازی.
- ۴- گلاب، هماکل؛ شیمی آلی عملی؛ انتشارات دانشکده‌ی داروسازی.
- ۵- عبده، یحیی؛ شیمی آلی عملی؛ انتشارات دانشگاه تهران.
- ۶- شیمی آلی تجربی نوین (دو جلد) مرکز نشر دانشگاهی.
- ۷- دانیال‌زاده، آلبرت؛ اصول بیوشیمی؛ مرکز نشر دانشگاهی.
- ۸- پرتوی، طیبیه؛ آزمایشگاه شیمی آلی؛ دانشگاه پیام نور.
- ۹- شیمی آلی عملی (درس‌نامه)؛ مرکز نشر دانشگاهی.
- ۱۰- آندرول. ترنی؛ شیمی آلی معاصر؛ جلد اول؛ مرکز نشر دانشگاهی.
- ۱۱- پرتوی، طیبیه؛ 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. A small-Scal Approach. Charls F.Wilcox

معرفی کتاب‌های منتشرشده

- نشر دعوت تا کنون مجموعه‌ای از کتاب‌های علمی در زمینه‌ی شیمی را به چاپ رسانده است که برای آشنایی با آن‌ها در این جا عنوان می‌شود:
۱. شیمی از کلام تا کمال (از دبیرستان تا دکتری)
 ۲. همراه با کارآگاهان شیمی در هزاره‌ی سوم
 ۳. تحولی در مواد زیست‌سازگار
 ۴. چشم‌اندازی در صنعت پوشش
 ۵. توانایی و هوش NMR و MRI
 ۶. شیمی در زندگی روزمره و کشف تقلب در مواد غذایی
 ۷. آزمایش‌های جذاب در شیمی (هیجان را در شیمی تجربه کنید)
 ۸. سراب (کراک، خلسه‌ی مرگ)
 ۹. حلقه‌های جادویی در شیمی (رمز پایداری طبیعت)
 ۱۰. سلاح پنهان (مرگ خاموش)
 ۱۱. آزمایشگاه شیمی آلی ۲
 ۱۲. روش استفاده از متون علمی شیمی
 ۱۳. آزمایشگاه سبز؛ دفع ضایعات آزمایشگاهی
 ۱۴. آزمایشگاه جداسازی و شناسایی ترکیب‌های آلی
 ۱۵. حقیقت شب قدر و سرنوشت نانو
 ۱۶. آزمایشگاه شیمی و فن‌آوری رنگ
 ۱۷. آزمایشگاه شیمی و فن‌آوری مواد غذایی
 ۱۸. آزمایشگاه شیمی آلی ۱
 ۱۹. کاربرد فراصوت در فن‌آوری نانو
 ۲۰. کاربرد ریزموج در فن‌آوری نانو