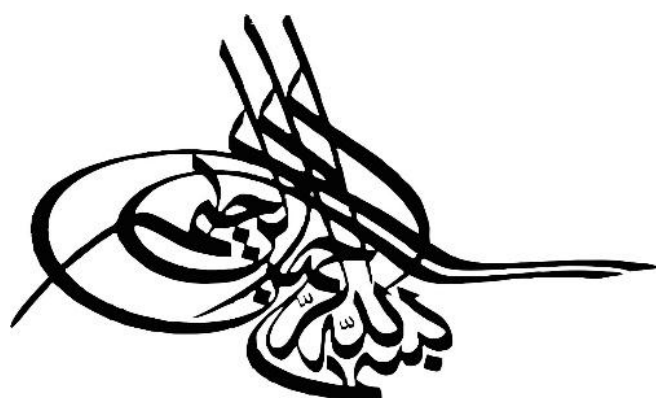




آزمایشگاه شناسایی ترکیبات آلی

نویسندگان:

دکتر مصطفی کیامهر

سید مهدی آتش‌زر

۱۳۹۶

آزمایشگاه شناسایی ترکیبات آلی

نویسندگان:

مصطفی کیامهر، سید مهدی آتش‌زر

طراح جلد: رویا چهرقانی

نوبت چاپ: اول - ۱۳۹۶

چاپ و صحافی: ولی عصر (عج)

صفحه و قطع: ۱۸۱ ص - وزیری

تیراژ: ۲۰۰۰ جلد

قیمت: ۱۸۰۰۰ تومان

شابک: ۹۷۸-۶۰۰-۹۲۸۶۷-۷-۸



تلفن: ۰۲۵-۳۲۸۵۷۸۹۸

همراه: ۰۹۱۹۲۹۴۲۴۲۹

yaldaketab@gmail.com

@yaldabook

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر محفوظ است.

پیشگفتار

با توجه به اینکه موضوع اصلی کتاب تهیه شده ارائه روش‌های شناسائی، تشخیص و جداسازی ترکیب‌های آلی می‌باشد، پیشنهادهایی برای بهتر کار کردن در آزمایشگاه شناسایی ترکیبات آلی به شما دانشجویان گرامی ارائه می‌شود.

هیچگاه آزمایشی را شروع نکنید مگر اینکه مفهوم کلی آن آزمایش و دلایل عمل‌های مبهم آن را درک کنید. این کار مستلزم آن است که آزمایش را قبل از آمدن به آزمایشگاه مطالعه «نه فقط خواندن» کنید. در صورتی که خوب آماده باشید نه تنها در آزمایشگاه بهتر کار می‌کنید، بلکه از نظر معلومات و همچنین نمره نیز بهره بیشتری می‌برید. پاکیزگی قسمت مهمی از خوب آزمایش انجام دادن است. عدم توجه در بکار بردن مقادیر صحیح مواد شیمیایی نه تنها ممکن است به نتایج بی‌ثمری منجر شود، بلکه اغلب مطمئن هم نیست. همچنین بی‌دقتی در سوار کردن دستگاه‌ها نه تنها خوش آیند نیست، بلکه خطرناک هم هست. دقت، مشاهده و ثبت کامل، شرط‌های اساسی یک توصیف خوب تجربی است. معمولاً باید نتایج را خلاصه کرد و از هر آزمایش نتیجه‌گیری کرد. چنانچه نتایج غیرقابل انتظار باشند باید تفسیری برای آن ارائه شود.

کتاب حاضر مطابق با سرفصل‌های مصوب وزارت علوم در اسفند ۱۳۹۵ در چهار فصل تهیه شده است. فصل اول و دوم آن شناسایی ترکیبات آلی بوده و شامل تئوری

واکنش‌ها، روش انجام هر آزمایش و مشتق سازی از ترکیبات هر خانواده می‌باشد. فصل سوم آن جداسازی ترکیبات آلی است که شامل دو بخش کلی جداسازی مخلوط‌های آلی مشخص و مجهول می‌باشد. در انتهای هر فصل مسائلی طراحی شده است تا دانشجو امکان محک زدن خود را نسبت به یادگیری مطالب فصل داشته باشد. همچنین فصل چهارم، فصل ضمائ است که شامل دو بخش می‌باشد. بخش اول مواد مورد نیاز آزمایش‌ها، تجهیزات مورد نیاز هر جلسه آزمایش و مواد مجهول یا معلومی که می‌توان به کار برده شود، آورده شده است تا کارشناس آزمایشگاه بدون مراجعه به آزمایش و فقط مطالعه این بخش بتواند مواد و تجهیزات هر جلسه آزمایش را آماده نماید. همچنین بخش دوم فصل چهارم روش تهیه معرف‌ها با جزئیات کامل می‌باشد تا زمانی که یک معرف یا محلول در حین آزمایش تمام می‌شود، کارشناس بتواند با سرعت زیاد بدون نیاز به مراجعه به کتاب‌های مرجع یا اینترنت و بدون محاسبه مقادیر مواد، معرف‌های را آماده نماید.

بدون شک راهنمایی و تذکرهای شما عزیزان جهت ارائه مجموعه بهتر و کامل‌تر در آینده راهگشا خواهد بود.

مصطفی کیامهر

mkiamehr@yahoo.com & m.kiamehr@qom.ac.ir

فهرست مطالب

فصل اول: آزمایش‌های اولیه برای شناسایی ترکیبات آلی	۱۵
آزمایش اول: آزمایش‌های مقدماتی	۱۷
(۱) حالت فیزیکی	۱۷
(۲) رنگ	۱۷
(۳) بو	۱۷
(۴) آزمایش سوزاندن	۱۸
آزمایش دوم: تعیین ثابت‌های فیزیکی	۲۱
(۱) نقطه ذوب	۲۱
(۲) نقطه جوش	۲۳
(۳) چگالی و وزن مخصوص	۲۵
آزمایش سوم: شناسایی کیفی عناصر در ترکیبات آلی	۲۹
ذوب ترکیبات آلی با سدیم	۲۹
(۱) شناسایی گوگرد (S)	۳۰
(۲) شناسایی نیتروژن (ازت)	۳۱
(۳) شناسایی نیتروژن و گوگرد، اگر هر دو در جسم وجود داشته باشند	۳۲
(۴) شناسایی هالوژن‌ها	۳۳
آزمایش چهارم: دسته‌بندی ترکیبات آلی براساس حلالیت	۳۵
(۱) حلالیت	۳۵
(۲) حلالیت در آب، اسیدهای آبی، بازهای آبی و اتر	۳۶
(۳) آزمایش‌های حلالیت	۴۰
(۴) تئوری حلالیت	۴۱

۴۶.....	۵) اثر ساختمان بر خصلت اسیدی و بازی.....
۴۹.....	۶) مروری بر رفتار حلالیت.....
۵۷.....	مسائل فصل.....
۵۹.....	فصل دوم: شناسایی ترکیبات آلی.....
۶۱.....	آزمایش پنجم: ترکیبات غیر اشباع.....
۶۱.....	الف) محلول پتاسیم پرمنگنات (آزمایش بایر).....
۶۳.....	ب) محلول برم در کربن تتراکلرید.....
۶۶.....	مشتق سازی ترکیبات غیراشباع.....
۶۷.....	آزمایش ششم: ترکیبات آروماتیک.....
۶۷.....	واکنش آلومینیوم کلرید-کلروفرم (واکنش آلکیلاسیون فریدل-کرافتس).....
۷۰.....	مشتق سازی ترکیبات آروماتیک.....
۷۱.....	آزمایش هفتم: آلکیل هالیدها و آریل هالیدها.....
۷۱.....	الف) محلول نیترات نقره اتانولی.....
۷۴.....	ب) واکنش سدیم یدید در استون.....
۷۶.....	مشتق سازی آلکیل هالیدها و آریل هالیدها.....
۷۹.....	آزمایش هشتم: الکل ها.....
۷۹.....	الف) تشخیص هیدروژن فعال توسط فلز سدیم.....
۸۰.....	ب) اکسایش توسط سرب آمونیوم نیترات.....
۸۴.....	ج) انیدرید کرمیک (کرمیوم تری اکسید یا معرف جونز).....
۸۴.....	د) معرف لوکاس $ZnCl_2/HCl$
۸۶.....	ه) اثر پریدیک اسید بر دی آل ها و پلی آل های مجاور.....
۸۹.....	مشتق سازی الکل ها و ترکیبات پلی هیدروکسی.....
۹۱.....	آزمایش نهم: فنول ها.....
۹۱.....	الف) معرف سرب آمونیوم نیترات.....

۹۲.....	ب) معرف فریک کلرید.....
۹۴.....	ج) آب برم.....
۹۵.....	مشتق سازی فنول ها.....
۹۷.....	آزمایش دهم: آلدهیدها و کتون ها.....
۹۷.....	الف) ۲،۴- دی نیترو فنیل هیدرازین.....
۹۸.....	ب) آزمایش یدوفرم.....
۱۰۰.....	ج) معرف انیدرید کرمیک.....
۱۰۱.....	د) معرف تولنز (نیترات نقره آمونیاکی).....
۱۰۱.....	ه) محلول بندیکت.....
۱۰۲.....	و) آزمایش فهلینگ.....
۱۰۳.....	مشتق سازی آلدهیدها و کتون ها.....
۱۰۵.....	آزمایش یازدهم: کربوهیدرات ها (قندها).....
۱۰۵.....	الف) آزمایش مولیش.....
۱۰۶.....	ب) آزمایش بندیکت.....
۱۰۶.....	ج) معرف تولنز (تست آینه).....
۱۰۷.....	د) اکسیداسیون به وسیله پریدات.....
۱۰۷.....	ه) آزمایش اوزازون.....
۱۰۹.....	آزمایش دوازدهم: کربوکسیلیک اسیدها و اسیدهای دیگر.....
۱۰۹.....	الف) آزمایش سدیم بیکربنات.....
۱۰۹.....	ب) آزمایش یدید- یدات برای اسیدها.....
۱۱۰.....	مشتق سازی کربوکسیلیک اسیدها.....
۱۱۱.....	آزمایش سیزدهم: انیدرید اسیدها و آسید هالیدها.....
۱۱۲.....	آزمایش فریک هیدروکسامات.....
۱۱۵.....	آزمایش چهاردهم: آمین ها.....

الف) آزمایش هینزبرگ.....	۱۱۵
ب) آزمایش نیترواسید.....	۱۱۷
ج) آزمایش ریمینی برای شناسایی آمین های آلیفاتیک نوع اول و دوم.....	۱۱۹
مشتق سازی آمین ها.....	۱۲۰
آزمایش پانزدهم: آمینو اسیدها.....	۱۲۳
آزمایش نین هیدرین.....	۱۲۳
مشتق سازی آمینواسیدها.....	۱۲۴
آزمایش شانزدهم: ترکیبات دارای گروه نیترو.....	۱۲۵
الف) آزمایش فروس هیدروکسید.....	۱۲۶
ب) واکنش ترکیبات نیتروآروماتیک با سدیم هیدروکسید.....	۱۲۶
ج) آزمایش نیترواسید (دسته بندی نیترو آلکان ها).....	۱۲۷
مشتق سازی ترکیبات نیترو.....	۱۲۹
مسائل فصل.....	۱۳۱
فصل سوم: جداسازی ترکیبات آلی.....	۱۲۹
آزمایش هفدهم: جداسازی مخلوط های آلی مشخص.....	۱۳۷
۱) تئوری جداسازی مخلوط های دوتائی.....	۱۳۷
۲) روش کار جداسازی مخلوط های دوتائی.....	۱۳۹
۳) روش کار جداسازی مخلوط های سه تایی و چهارتایی.....	۱۴۲
آزمایش هجدهم: جداسازی مخلوط های ناشناس.....	۱۴۷
۱) آزمایش های مقدماتی.....	۱۴۷
۲) روش کار کلی برای جداسازی مخلوط های محلول در آب.....	۱۴۹
۳) روش کار کلی برای جداسازی مخلوط های نامحلول در آب.....	۱۵۲
مسائل فصل.....	۱۵۷
فصل چهارم: ضمائم و طرز تهیه معرف ها.....	۱۵۹

آزمایش سوم: شناسایی کیفی عناصر در ترکیبات آلی.....	۱۶۱
آزمایش چهارم: دسته بندی ترکیبات آلی براساس حلالیت.....	۱۶۲
آزمایش پنجم: ترکیبات غیر اشباع.....	۱۶۳
آزمایش ششم: ترکیبات آروماتیک.....	۱۶۴
آزمایش هفتم: آلکیل هالیدها و آریل هالیدها.....	۱۶۵
آزمایش هشتم: الکل ها.....	۱۶۶
آزمایش نهم: فنول ها.....	۱۶۷
آزمایش دهم: آلدهیدها و کتون ها.....	۱۶۸
آزمایش یازدهم: کربوهیدرات ها (قندها).....	۱۶۹
آزمایش دوازدهم: کربوکسیلیک اسیدها و اسیدهای دیگر.....	۱۷۰
آزمایش سیزدهم: انیدرید اسیدها و آسیل هالیدها.....	۱۷۱
آزمایش چهاردهم: آمین ها.....	۱۷۲
آزمایش پانزدهم: آمینو اسیدها.....	۱۷۳
آزمایش شانزدهم: ترکیبات دارای گروه نیترو.....	۱۷۴
طرز تهیه معرف ها.....	۱۷۵
مراجع.....	۱۸۱

نکات ایمنی در آزمایشگاه

- سر ساعت مقرر به آزمایشگاه مراجعه نمائید.
- بدون روپوش وارد آزمایشگاه نشوید.
- از گذاردن هرگونه وسیله شخصی از قبیل خودکار، دفتر یادداشت و روپوش در آزمایشگاه خودداری کنید.
- نکاتی که در رابطه با انجام آزمایش به شما تذکر داده می‌شود را مورد توجه خاص قرار دارید.
- کارکردن با مواد شیمیایی را شوخی نگیرید.
- از دهانه لوله‌ای که در حال جوشیدن است هیچگاه به درون لوله نگاه نکنید و دهانه لوله را نیز به سمت دیگران نگیرید.
- هیچگاه محلول اتری را در مکانی که شعله آتش در نزدیکی آن است، تبخیر نکنید.
- در شیشه اتر و حلال‌های قابل اشتعال را هیچ وقت باز نگذارید.
- محلول سیانور را با پی‌پت نکشید و همیشه برای برداشتن آن از بورت استفاده کنید.
- چنانچه اسیدی به دهان یا بدنتان رسید، آن را با سدیم بی کربنات یا آب آهک فوراً بی‌اثر کرده و سپس با آب فراوان بشوئید.
- در موارد بروز خطر عجله نکنید و فوراً به مسئول آزمایشگاه مراجعه کنید.
- پس از انجام واکنش‌های شیمیایی، محتویات لوله‌های آزمایش را در ظروف مواد دورریز و یا در دستشویی داخل هود بریزید.
- آزمایشگاه را جدی بگیرید و هرگز در آزمایشگاه با دوستان خود شوخی نکنید.
- هر دانشجو باید طوری در آزمایشگاه کار کند که مزاحم افراد دیگر نشود.
- در مواقع ضروری حتماً از عینک ایمنی استفاده کنید.
- هنگام کارکردن با مواد شیمیایی از دستکش ایمنی استفاده کنید. در صورتی که به پوست شما آسیب رسید به مسئول آزمایشگاه اطلاع دهید.

- هنگام بروز حادثه (از قبیل آتش سوزی، تماس بدن با مواد سمی و سوزاننده) خونسردی خود را حفظ کرده و با مسئول آزمایشگاه در میان بگذارید.
- رعایت نکات ایمنی از اصول اولیه در آزمایشگاه است.
- به دوستان خود گوشزد نمائید که وقتی مشغول آزمایش هستید به سراغ شما نیایند. زیرا نظم آزمایشگاه مختل و وقت شما گرفته می‌شود.
- برای رسیدن به نتیجه‌ای درست و دقیق، مرتب و تمیز کار کنید.
- هنگام ترک آزمایشگاه میز کار خود را تمیز کرده و شیشه‌های محتوی مواد را در جای خود بگذارید.

فصل اول:

آزمایش های اولیه برای شناسایی ترکیبات آلی

آزمایش اول

آزمایش‌های مقدماتی

چنانچه آزمایش مقدماتی با زیرکی و دقت بالایی انجام شود، در مقایسه با آزمایش‌های دیگر می‌توان با زحمت کمتر اطلاعات بیشتری بدست آورد. باید مطمئن شد که جسم مجهول از یک ترکیب تشکیل شده است. در صورتی که ماده مجهول از چند ترکیب تشکیل شده باشد، ابتدا باید آنها را از هم جدا کرده، سپس به شناسائی آنها پرداخت.

(۱) حالت فیزیکی

حالت فیزیکی جسم، از نظر جامد، مایع و گاز بودن باید مشخص شود. برای مثال تنها با مشاهده 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) رنگ

رنگ ماده مجهول باید دقیقاً مشخص شود. رنگ برخی از ترکیبات در اثر وجود ناخالصی در آنهاست. معمولاً این ناخالصی‌های رنگی بر اثر اکسیداسیون ملایم ترکیب آلی به وسیله اکسیژن هوا تولید می‌شوند. مثلاً آنیلین به رنگ قرمز قهوه‌ای است، اما نمونه تازه تقطیر شده آن بی‌رنگ است. بسیاری از مایعات و جامدات ذاتاً رنگی هستند، زیرا در ساختمان مولکولی آنها گروه‌های رنگزا حضور دارد. بسیاری از مشتقات نیتروکینون‌ها، ترکیبات آزو، کربوکاتیون‌های پایدار، کربانیون‌ها و ترکیباتی با سیستم‌های مزدوج زیاد، رنگی می‌باشند. مثلاً ۲،۱-نفتوکینون قرمز و ارتو-نیتروآنیلین و فنانتروکینون به رنگ نارنجی و متا-دی نیتروبنزن زرد رنگ می‌باشند.

(۳) بو

بوی بسیاری از ترکیبات آلی، در تشخیص آن کمک زیادی می‌کند. این حالت

به‌خصوص در مواردی اهمیت پیدا می‌کند که وزن مولکولی جسم کم باشد. بوی بعضی از ترکیبات حتی وقتی مقدار کمی از آنها در فاصله نسبتاً زیاد وجود دارند، قابل توجه و گاهی شگفت‌انگیز است. در استنشام اجسام مجهول احتیاط کنید. زیرا بوی بعضی از اجسام نه تنها نامطبوع هستند، بلکه غشای مخاطی را تحریک کرده و شدیداً سمی می‌باشند.

انواع بسیاری از ترکیبات از خود بوی ویژه ای دارند. این امکان وجود ندارد که بوها را به روش دقیق توضیح داد، اما دانشجو باید با بوهای ترکیبات معمولی آشنا باشد. مرکاپتان‌ها، پنتامتیلن‌دی‌آمین و نظایر آن بوی نامطلوب هیدروژن سولفید دارند. بنزآلدهید، نیتروبنزن و بنزونیتریل همگی بوی بادام تلخ می‌دهند. استر الکل‌های آلیفاتیک بوی میوه دارند. کتون‌های رده پائین، آلدهیدها، هیدروکربن‌های هالوژن‌دار بوی شیرین بی‌حس کننده دارند. فنول‌اترها بوی رازیانه دارند. ایزونیتریل‌ها دارای بوی ناخوشایند، اسیدهای چرب رده پایین مانند فرمیک اسید و استیک اسید دارای بوی شدید، پروپیونیک اسید بوی ناخوشایند عرق مانند، بوتیریک اسید بوی کره فاسد شده و اسیدهای با تعداد کربن بیشتر بوی بز می‌دهند. هیدروکربن‌ها نیز بوهای متفاوت دارند. تولوئن، هگزان، ایزوپرن و نفتالین بوهای قابل تشخیص از یکدیگر دارند.

۴) آزمایش سوزاندن

حدود ۰/۱ گرم از جسم جامد و یا حدود دو قطره جسم مایع را در نوک اسپاتول قرار داده و چگونگی پدیده‌های زیر را مشاهده کنید.

الف- قابلیت اشتعال و طبیعت شعله

ب- اگر ترکیب جامد است آیا ذوب می‌شود؟ روش ذوب شدن آن چگونه است؟

ج- ظهور بخار آب در اثر سرد کردن بخارات حاصل از سوختن و احتمالاً شناسایی آزاد شدن گازهای دیگر

د- اگر باقیمانده پس از سوزاندن مشاهده شد، بگذارید اسپاتول سرد شود، یک قطره آب اضافه کنید و محلول را با کاغذ PH امتحان کنید. قلیائی بودن محلول نشانه نمک سدیم (یا فلز دیگر) است.

شعله زرد با دوده دلالت بر جسم آروماتیک یا ترکیب آلیفاتیکی دارد که خیلی غیراشباع می‌باشد. شعله زرد و بدون دوده نشانه هیدروکربن‌های آلیفاتیک است. وجود

اکسیژن در جسم، شعله را بی‌رنگ (یا آبی) می‌کند. وجود اکسیژن زیاد قابلیت اشتعال را کم می‌کند، یا مانع اشتعال می‌شود (وجود هالوژن نیز چنین اثری را دارد). بوی دی اکسید گوگرد دلالت بر وجود گوگرد دارد. الکل‌ها با شعله روشن و بسرعت می‌سوزند (مانند بسیاری از ترکیبات آلیفاتیک). ۲،۱-دی برمواتان نمی‌سوزد تا زمانی که جسم به صورت بخار درآمده و بخار آن داغ شود. در این صورت با شعله‌ای به مقدار جزئی دودزا می‌سوزد. مثالی از این ترکیبات هالوژن‌دار عبارتند از کلروفرم، هیدرات کلرال و تتراکلریدکربن (توجه یدوفرم بر اثر حرارت دود غلیظی از ید ایجاد می‌کند).

نمک کربوکسیلیک اسیدها به سختی سوخته و Na_2CO_3 بجا می‌گذارند. پس از سرد شدن به آن کمی آب مقطر افزوده و با کاغذ لیتموس امتحان کنید. آبی رنگ می‌شود و اگر اسید به آن اضافه کنید می‌جوشد و CO_2 متصاعد می‌شود.

قند معمولی ذوب می‌شود، تیره می‌گردد، سپس ذغال شده و سرانجام می‌سوزد، به هنگام سوختن بوی قند سوخته می‌دهد. چنین تغییراتی به وسیله منو و دی ساکاریدها مشاهده می‌شود.

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

آزمایش دوم

تعیین ثابت‌های فیزیکی

مقدمه

مدت‌هاست که خواص فیزیکی مانند نقطه ذوب^۱ (m.p.)، نقطه جوش^۲ (b.p.)، ضریب شکست نور (n) و چگالی^۳ (d) برای شناسایی ترکیبات 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 خواص، ثابت‌های فیزیکی یکسانی داشته باشد. بنابراین به نظر می‌رسد که جدول ثابت‌های فیزیکی برای تشخیص جسم مجهول بسیار مفید باشد. بعلاوه با مشاهده نقطه ذوب یا جوش ممکن است اطلاعاتی درباره خلوص جسم مورد مطالعه به دست آید. در صورتی که جسم ناخالص باشد، برای تعیین ثابت‌های فیزیکی باید آن را خالص نمود. یکی از نشانه‌های خالص بودن جسم، ثابت ماندن نقطه جوش یا نقطه ذوب در درجه حرارت معین است. یعنی اگر حدود نوسان نقطه جوش یک مایع از دو درجه تجاوز نمود، ناپیوستگی آن را خالص به حساب آورد. برای خالص نمودن مایعات از عمل تقطیر و برای خالص نمودن جامدات از عمل تبلور مجدد استفاده می‌نمایند.

۱) نقطه ذوب

نقطه ذوب یک ماده، دمایی است که در آن جسم جامد با مذابش در حال تعادل است. اجسام خالص نقطه ذوب دقیقی دارند. ناخالصی‌های جزئی نقطه ذوب را به طور قابل ملاحظه‌ای پایین می‌آورند، بعلاوه دامنه ذوب بزرگتری از دو درجه مشاهده می‌شود. از این واقعیت همچنین برای تطابق دو ماده با نقطه ذوب یکسان استفاده می‌شود. برای این منظور مقدار مساوی از دو جسم را باهم خوب می‌سایند، اگر نقطه

^۱ - Melting point

^۲ - Boiling point

^۳ - Density

ذوب مخلوط تغییر نکند، بنابراین مربوط به همان ماده می‌شود (یک ماده بیشتر وجود ندارد)، اگر نقطه ذوب نزول کند مربوط به دو ماده مختلف است. بسیاری از اجسام آلی همزمان با ذوب، تخریب می‌شوند که به صورت ظاهری اغلب با تغییر رنگ و ایجاد گاز همراه است. این نقطه تخریب به طور کلی دقیق نیست، همچنین وابسته به سرعت حرارت دادن (حرارت دادن سریعتر) نقطه تخریب تغییر می‌کند، بنابراین بطور دقیق تکرار پذیر نیست.

بین نقطه ذوب و ساختمان مولکولی یک ماده رابطه وجود دارد. ترکیبات با مولکول‌های متقارن در دمای بالاتری نسبت به ترکیبات از نوع خود که ساختمانی با تقارن کمتر دارند، ذوب می‌شوند. مثلاً نرمال-آلکان‌ها نقطه ذوب بالاتری از ایزو-آلکان‌های با همان تعداد کربن دارند. در ترکیب‌های ایزومر فضائی، ترکیب ترانس اغلب نقطه ذوب بالاتری دارد. مثلاً نقطه ذوب مالئیک اسید (سیس) ۱۳۰ درجه سانتیگراد ولی نقطه ذوب فوماریک اسید (ترانس) ۳۰۰ درجه سانتیگراد است. نقطه ذوب با درجه تجمع یک ترکیب افزایش می‌یابد. به این دلیل استرها که قابلیت تشکیل پیوندهای هیدروژنی ندارند در مقایسه با کربوکسیلیک اسیدها در حرارت پایین‌تری ذوب می‌شوند.

اندازه‌گیری نقطه ذوب با استفاده از لوله موئین

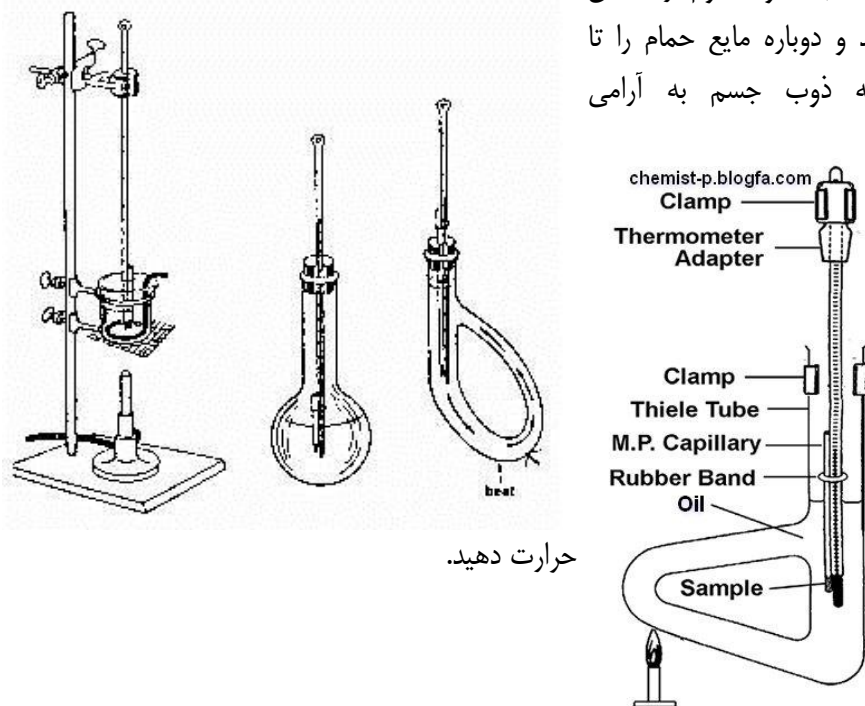
نمونه کاملاً خشک و سائیده شده را در انتهای بسته یک لوله موئین به قطر ۲ mm جای دهید. آسانترین راه پرکردن لوله موئین آن است که مقدار کمی از نمونه سائیده شده را در یک شیشه ساعت کوچک بریزید و چند مرتبه نوک باز لوله موئین را آهسته بداخل جسم جامد بزنید. با برگرداندن لوله و زدن انتهای بسته لوله بر روی یک سطح محکم می‌توان جسم جامد را به انتهای بسته لوله هدایت کرد. جسم باید در لوله متراکم شود، بهترین راه انجام این کار آن است که در پایان، لوله موئین را از درون یک لوله شیشه‌ای تو خالی عمودی بلند، روی یک سطح سخت رها کنند تا پودر از قسمت بالای لوله به ته آن منتقل شود (نقطه ذوب اجسام قابل تصعید را در لوله‌های موئین دو سر بسته اندازه‌گیری می‌کنند). نمونه باید به اندازه‌ای باشد که پس از عمل تراکم، لوله موئین را تا عمق ۲-۳ میلی متر پر کند. لوله موئین را به وسیله یک تکه نخ به دماسنج متصل کنید. خود نمونه باید در مجاورت حباب دماسنج باشد. پس از انجام این کار دماسنج را در داخل

حمام (گلیسرین، روغن یا پارافین) قرار دهید. با استفاده از یک چراغ بونزن به آرامی درجه حرارت مایع حمام را بالا ببرید (حدود دو درجه سانتیگراد در دقیقه). درجه ای را که اولین قطره ذوب شده مشاهده می شود و همچنین درجه ای را که در آن همه جامد ذوب می شود را یادداشت کنید و این درجات را به عنوان حدود تغییرات ذوب جسم جامد در نظر بگیرید. چون به این طریق، برای رسیدن به نقطه ذوب جسم جامدی که در حرارت بالا ذوب می شود زمان زیادی صرف می شود، معمولاً بهتر است که دو نمونه از جامد مورد نظر تهیه کنید. نمونه اول را به سرعت گرم کنید و نقطه ذوب تقریبی آن را اندازه بگیرید، پس از آن بگذارید تا مایع گرم، خنک شود و به ۱۵-۱۰ درجه پائین تر از نقطه ذوب تقریبی

برسد. بعد لوله دوم را داخل

کنید و دوباره مایع حمام را تا

نقطه ذوب جسم به آرامی



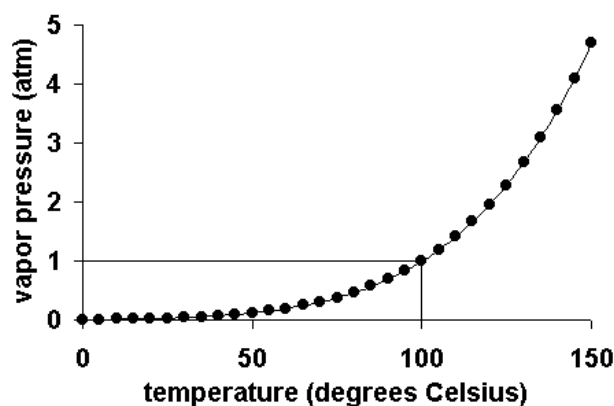
حرارت دهید.

شکل ۱-۲- دو نمونه حمام برای تعیین نقطه ذوب

۲) نقطه جوش

زمانی که حباب های بخار در داخل مایع تشکیل شده و در سطح مایع بترکند مایع می جوشد. برای جوشیدن، باید فشار بخار مایع با فشار خارجی وارد بر سطح مایع برابر شود. فشار بخار به درجه حرارت بستگی دارد. با توجه به منحنی فشار بخار- درجه حرارت،

آب در نقطه انجمادش فشار بخار کمی دارد (۴-۶ میلی متر جیوه) ولی با افزایش درجه حرارت فشار بخار نیز افزایش می‌یابد.



شکل ۲-۲- منحنی فشار بخار آب-درجه حرارت

فشار بخار آب، در فشار یک اتمسفر و ۱۰۰ درجه سانتیگراد برابر با ۷۶۰ mmHg می‌شود. ۱۰۰ درجه سانتیگراد نقطه جوش استاندارد یا نرمال آب می‌باشد. در صورتی که فشار استاندارد از ۷۶۰ کمتر باشد، جوشش در دمای پائین‌تری صورت می‌گیرد. عوامل مؤثر بر نقطه جوش بطور خلاصه عبارتند از:

الف) فشار وارد بر سطح مایع که با نقطه جوش نسبت مستقیم دارد.

ب) جرم مولکولی که در مورد هر دسته از ترکیبات با افزایش جرم مولکولی نقطه جوش افزایش می‌یابد.

ج) ایجاد پیوندهای بین مولکولی مانند پیوند هیدروژنی که سبب افزایش نقطه جوش می‌گردد.

د) استخلاف اتم یا گروه‌های اتمی بجای هیدروژن که سبب افزایش نقطه جوش می‌گردد.

ه) وجود شاخه در ترکیبات که معمولاً سبب کاهش نقطه جوش نسبت به ترکیب بدون شاخه می‌گردد.

و) اثر ناخالصی‌ها روی نقطه جوش که شدیداً تابع نوع ماده آلوده کننده است. مثلاً اگر ناخالصی، حلال‌های زود فرار باشند، باعث کاهش نقطه جوش می‌شود. بالعکس در

حالتی که نقطه جوش ناخالصی بالاتر از ماده اصلی باشد باعث افزایش نقطه جوش می شود. اضافه کردن ماده ای با همان نقطه جوش، در حالت ایده آل هیچ تأثیری ندارد. اغلب مقدار جزئی ناخالص، اثر کمتری بر نقطه جوش می گذارد تا نقطه ذوب.

بدلیل وابستگی شدید نقطه جوش با فشار محیط، در اندازه گیری نقطه جوش باید فشار محیط نیز ثبت گردد. نقطه جوش مایعات در متون شیمی عموماً در ۷۶۰ mmHg گزارش می شود. بنابراین لازم است تا با توجه به میزان اختلاف فشار نسبت به فشار استاندارد، نقطه جوش اندازه گیری شده تصحیح شود. محققانی که در آزمایشگاه های مناطق مرتفع (که فشار کمتری نسبت به سطح دریا دارد) کار می کنند، مجموعه ای از روش های تقریبی به منظور تصحیح نقطه جوش ثبت شده در متون شیمی و نقطه جوش مشاهده شده یافته اند.

روش کار تعیین نقطه جوش به روش میکرو (لوله موئین)

لوله موئینی را که یک طرف آن به وسیله شعله مسدود شده، به وسیله نخ به نحوی به یک دماسنج ببندید که مخزن جیوه آن، برابر دهانه باز لوله موئین باشد. سپس دماسنج مذکور را به نحوی داخل لوله آزمایش محتوی یک میلی لیتر مایع مورد نظر آویزان نمائید که مخزن جیوه آن بطور کامل داخل مایع قرار گرفته ولی به انتهای لوله آزمایش نچسبد. سپس لوله آزمایش محتوی مایع و دماسنج را در حمام روغن یا پارافین قرار داده و به آرامی حرارت دهید. در نزدیکی نقطه جوش مایع، وقتی که به سرعت حباب ها از دهانه لوله موئین خارج می شوند، حرارت را قطع کنید. در این زمان، از سرعت خروج حباب ها کم می شود، لحظه ای که آخرین حباب از دهانه لوله موئین خارج و مایع وارد لوله موئین شود درجه دماسنج، نقطه جوش مایع را نشان می دهد. جهت اطمینان، آزمایش را تکرار کنید، ولی در هر مرحله آزمایش، لوله موئین را عوض کنید.

(۳) چگالی^۱ و وزن مخصوص^۲

قبل از ظهور روش های طیف سنجی^۳ چگالی مهمترین خاصیت فیزیکی مایعات

1- Density

2- Specific gravity

3- Spectroscopy

بشمار می‌رفت. از آنجایی که در بیشتر کتاب‌های قدیمی از چگالی استفاده شده و تعیین آن بسیار آسان است، امروزه نیز برای تشخیص مایعات از آن استفاده می‌شود.

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

$$d = \frac{\text{جرم}}{\text{حجم}}$$

در سیستم متریک واحد چگالی برای مایعات و جامدات g/mL و برای گازها g/Lit می‌باشد. از آنجا که چگالی تابع معکوس از درجه حرارت است، به همین دلیل در موقع تعیین چگالی بایستی درجه حرارت ذکر شود. برای بیشتر ترکیبات آلی، چگالی با افزایش یک درجه حرارت به اندازه ۰/۰۰۱ گرم بر میلی لیتر کاهش می‌یابد.

وزن مخصوص

وزن مخصوص که با چگالی ارتباط دارد و در بیشتر موارد با آن اشتباه گرفته می‌شود، عبارت است از نسبت وزن حجم مشخصی از مایع به وزن آبی با همان حجم (عبارت است از نسبت چگالی یک ترکیب به چگالی آب)

$$\text{وزن مخصوص (بدون بعد)} = \frac{d_{\text{مجهول}}}{d_{\text{آب}}} = \frac{\frac{w}{v}_{\text{مجهول}}}{\frac{w}{v}_{\text{آب}}}$$

چون حجم آب و حجم مجهول برابر است

$$\text{وزن مخصوص} = \frac{d_{\text{مجهول}}}{d_{\text{آب}}} = \frac{w_{\text{مجهول}}}{w_{\text{آب}}}$$

در سیستم متریک چگالی و وزن مخصوص در °C ۴ از نظر عددی یکسان هستند (اگر چگالی آب در چهار درجه سانتیگراد اندازه‌گیری شود، در این درجه حرارت، چگالی آب یک است، عملاً در ۳/۹۸ درجه سانتیگراد چگالی آب ۱/۰۰۰۰۰۰ گرم بر میلی لیتر است)، بنابراین مرسوم است زمانی که چگالی گزارش می‌شود درجه حرارت نیز ذکر شود.

چگالی و ساختمان مولکولی:

چگالی تقریبی یک ماده را می‌توان به وسیله وزن اتمی اتم‌های تشکیل دهنده آن ماده به دست آورد. هر چقدر وزن اتمی زیادتر باشد، چگالی نیز افزایش می‌یابد. مایعات

آلی در دمای اتاق چگالی بین $0/8$ تا $1/1$ دارند. هیدروکربن های حلقوی آلیفاتیک، هیدروکربن های اشباع شده و نشده، اترها و اکثر آمین ها چگالی بین $0/8$ تا $0/9$ دارند. یدیدها و برمیدها دارای چگالی بیشتر از $1/1$ هستند در حالی که آلکیل کلریدها چگالی کمتر از یک دارند. ترکیباتی که چگالی بزرگتر از $1/2$ دارند، معمولاً دارای یک اتم برم یا ید، دو یا سه اتم کلر می باشند. ترکیباتی که دو یا چند گروه عاملی دارند، ترکیباتی با نیروهای بین مولکولی نسبتاً قوی هستند که چگالی آنها بزرگتر از یک می باشد.

روش اندازه گیری چگالی یک مایع با استفاده از چگالی سنج^۱ (پیکنومتر) یا بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری

چگالی میزان واقعی غلظت ماده است و معمولاً آن را در 20°C برحسب گرم بر میلی لیتر اندازه گرفته و گزارش می کنند. چگالی یک مایع را با استفاده از ظرف کوچکی که چگالی سنج نامیده می شود، اندازه گیری می کنند. حجم بالن ژوژه یا چگالی سنج دقیقاً معلوم است. برای اندازه گیری چگالی، چگالی سنج را به دقت وزن کرده و آن را با مایعی که باید چگالی اش تعیین شود، پر می کنند. پس از آنکه چگالی سنج و محتویات آن به 20°C یا درجه دیگری که مورد نظر است رسید، در صورت لزوم حجم محتویات آن را مجدداً تنظیم می کنند. در این حال، آن را دوباره وزن می کنند. به این ترتیب وزن دقیق جسمی که حجمش معلوم است به دست می آید. از تقسیم وزن (گرم) بر حجم (میلی لیتر) چگالی محاسبه می شود.

اندازه گیری چگالی جامدات براساس شناورسازی بلور جسم:

در این روش، چگالی جامد را از روی چگالی مایعی که با آن معادل است تعیین می کنند. در این مایع، تک بلور جسم به حالت معلق باقی می ماند. یعنی به طرف بالا یا پائین حرکت نمی کند. برای به دست آوردن این مایع ابتدا مایع مناسب A را پیدا می کنند که در آن بلور به طرف بالا می رود (چگالی مایع از چگالی بلور بیشتر است). سپس مایع دیگر B را پیدا می کنند که در آن بلور به طرف پائین برود. مسلماً فقط مایعاتی مناسب هستند که جسم جامد در آنها نامحلول باشد. آنگاه از A و B مخلوطی می سازند که در

¹ -Pycnometer

آن بلور به حالت معلق باقی بماند. در خاتمه چگالی این مخلوط مایع را که با چگالی جامد برابر است، اندازه می‌گیرند.

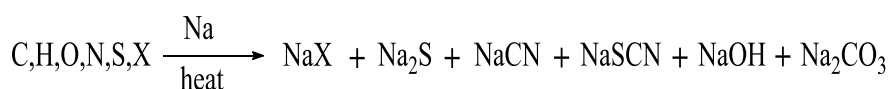
آزمایش سوم

شناسائی کیفی عناصر در ترکیبات آلی

در شناسائی یک مجهول آلی، قبل از آنکه آزمایش‌های شناسائی گروه‌های عاملی قابل اجرا باشد، بایستی عناصر تشکیل دهنده ماده آلی شناخته شوند. به همین دلیل باید عناصر موجود در ترکیب آلی از حالت کووالانسی به شکل یونی درآمده تا آزمایش‌های عملی و ساده برای شناسائی آنها قابل اجرا باشد. تمامی ترکیبات آلی دارای کربن هستند و اغلب آنها بجز ترکیباتی که تمامی هیدروژن‌های آنها با هالوژن جانشین شده است، هیدروژن دارند. دیگر عناصر تشکیل دهنده ترکیبات آلی عبارتند از نیتروژن، گوگرد، فلئور، کلر، برم، ید، اکسیژن، فسفر، آرسنیک، بور، سیلیسیم و بعضی از فلزات.

ذوب ترکیبات آلی با سدیم (تکلیس با سدیم)

اگر جسم آلی ناشناخته با سدیم ذوب شود، معمولاً نیتروژن، گوگرد و هالوژن به یون‌های سیانید (CN^-)، سولفید (S^{2-})، تیوسیانیید (SCN^-) و هالید (X^-) تبدیل می‌شوند. پس از آنکه سدیم اضافی به دقت و کامل از بین برده شد، محلول آبی دارای این یون‌ها را با استفاده از روش‌های موجود در شیمی معدنی شناسائی می‌کنند. واکنش انجام شده بین سدیم و ترکیبات آلی در زیر آمده است.



شکل ۳-۱- واکنش احیاء ترکیبات آلی با سدیم

این واکنش یک واکنش اکسیداسیون و احیاء است، که فلز سدیم اکسید شده و اتم‌های ناجور احیاء می‌شوند. در ضمن باید از واکنش ترکیباتی که دارای مقادیر قابل توجهی آب هستند با سدیم خودداری کرد، زیرا آب با سدیم بشدت (انفجاری) واکنش می‌دهد.

روش کار: یک تکه بسیار کوچک سدیم را توسط کاغذ صافی خشک کرده و به یک لوله

آزمایش نشکن (پیرکس) منتقل کنید. لوله را با شعله یک چراغ گاز کوچک به آرامی گرم کنید. سپس لوله را از شعله دور کنید و با احتیاط مقدار کمی (۲ تا ۳ قطره از مایع یا ۰/۱ تا ۰/۱۵ گرم از جامد) از مجهول را مستقیماً بر روی سدیم مذاب بریزید. دقت کنید که نمونه به کناره‌های لوله آزمایش نریزد. لوله را به مدت دو دقیقه حرارت دهید، سپس لوله را از شعله دور کنید. مجدداً مقدار بسیار کمی از سدیم را اضافه نموده، حرارت داده و برای مرتبه دوم مجهول اضافه کنید. این عمل را سه مرتبه تکرار کنید.

اکنون انتهای لوله را به مدت سه دقیقه به شدت حرارت دهید. سپس لوله را از شعله دور کنید و بگذارید تا لوله سرد شود. حدود نیم میلی لیتر اتانول اضافه کنید تا سدیم اضافی داخل لوله با الکل ترکیب شده و از بین برود. پس از آنکه الکل از جوشش افتاد و خروج گاز هیدروژن به پایان رسید لوله شیشه‌ای را به ملایمت حرارت دهید تا الکل کاملاً تبخیر شود. ممکن است ضمن حرارت دادن، دهانه لوله آتش بگیرد (این اتفاق در نتیجه ذوب قلیائی تأثیری ندارد). پس از تبخیر الکل، لوله را به مدت ۲ دقیقه دیگر حرارت داده و پس از سرد شدن، مقدار ۵ میلی لیتر آب مقطر را با احتیاط داخل لوله اضافه کرده و محتویات لوله را با میله شیشه‌ای هم زده تا محتویات لوله در آب حل شده یا معلق گردد. سپس مخلوط را در یک بشر ۱۰۰ که حاوی ۱۵ میلی لیتر آب مقطر است، بریزید. مخلوط را چند دقیقه بجوشانید و بگذارید تا سرد شود. آن را صاف کرده و بر روی محلول زیر صاف آزمایش‌های شناسائی عناصر را انجام دهید.

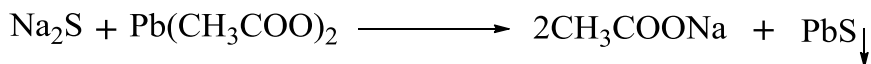
احتیاط: حتماً باید واکنش در زیر هود انجام شود. عینک ایمنی به چشم بزنید و صورت خود را از دهانه لوله دور نگهدارید، زیرا بعضی از اجسام با سدیم مذاب بشدت یا بطور انفجاری واکنش می‌دهند.

(۱) شناسائی گوگرد (S)

الف) به وسیله معرف استات سرب $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$:

به یک میلی لیتر از محلول زیر صافی آنقدر استیک اسید ۱۰٪ اضافه کنید تا محیط اسیدی شود (با کاغذ PH امتحان کنید)، سپس چند قطره استات سرب ۵٪ اضافه کنید.

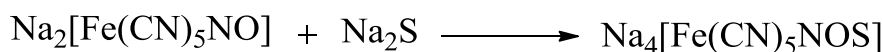
تشکیل رسوب قهوه‌ای مایل به سیاه وجود گوگرد را مشخص می‌کند.



شکل ۳-۲- شناسایی گوگرد به وسیله معرف استات سرب

ب) به وسیله معرف سدیم نیتروپروساید:

به یک میلی لیتر از محلول زیر صافی، ۳-۴ قطره از محلول آبی ۲٪ سدیم نیتروپروساید (سدیم پنتاسیانونیتروزیل فرات (III)) اضافه کنید. ایجاد رنگ آبی تا قرمز مایل به بنفش حضور گوگرد را نشان می‌دهد.



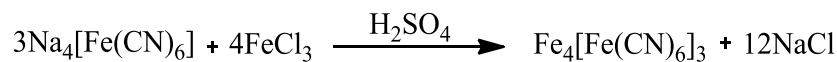
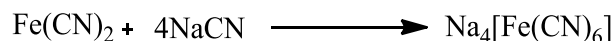
سدیم نیتروپروساید

سدیم تیونیتروپروساید

شکل ۳-۳- شناسایی گوگرد به وسیله معرف سدیم نیتروپروساید

۲) شناسایی نیتروژن (ازت)

الف) یک میلی لیتر از محلول زیر صافی را در یک لوله آزمایش ریخته و سدیم هیدروکسید ۱۰٪ اضافه کنید تا PH به حدود ۱۳ برسد. چند قطره پتاسیم فلوئورید ۳۰٪، ۵-۶ قطره محلول اشباع فروس آمونیوم سولفات $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ اضافه نموده و به آرامی به مدت یک دقیقه بجوشانید. سه قطره FeCl_3 ۵٪ اضافه کنید و مخلوط را به آرامی به مدت یک دقیقه دیگر بجوشانید. سپس قطره قطره سولفوریک اسید ۳۰٪ اضافه کنید تا هیدروکسید آهن حل گردد. تشکیل محلول با رسوب آبی، دلیل بر وجود نیتروژن است.

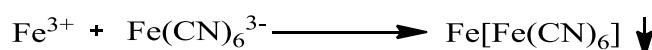
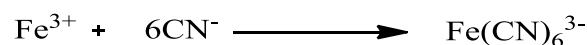


آبی پروس

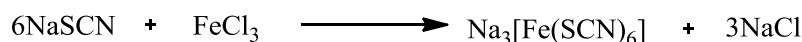
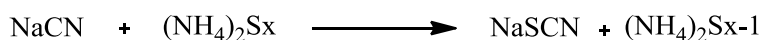
شکل ۳-۴- شناسایی نیتروژن با تبدیل آن به آبی پروس

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

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



ب) سه قطره محلول آمونیوم پلی‌سولفید را به دو میلی لیتر محلول حاصل از ذوب قلیائی اضافه کنید. بخارات محلول را بر روی حمام تبخیر کنید. ۵ میلی لیتر محلول HCl ۵٪ بیفزائید. محلول را گرم کرده و صاف نمایید. به محلول صاف شده، چند قطره محلول ۵٪ فریک کلرید اضافه کنید. رنگ قرمز ایجاد شده، نماینده نیتروژن موجود در محلول است.



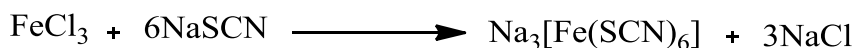
شکل ۳-۵- شناسایی نیتروژن با محلول آمونیوم پلی سولفید و فریک کلرید

۳) شناسایی نیتروژن و گوگرد، اگر هر دو در جسم وجود داشته باشند

اگر در یک ترکیب آلی هر دو عنصر نیتروژن و گوگرد وجود داشته باشند، پس از ذوب قلیائی مقداری سدیم تیوسیانید (NaSCN) ایجاد می‌شود، که با شناسایی این ترکیب می‌توان پی به وجود نیتروژن و گوگرد برد.

روش کار: دو میلی لیتر از محلول زیر صافی را توسط HCl رقیق (۵٪) اسیدی کرده و بعد به آن چند قطره محلول آبی FeCl_3 ۵٪ بیفزائید. ایجاد رنگ قرمز خونی،

دلیل بر وجود این دو عنصر در جسم است.



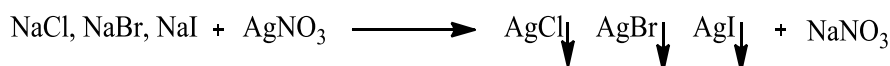
قرمز خونی

شکل ۳-۶- شناسایی سدیم تیوسیانید با محلول آبی فریک کلرید

۴) شناسایی هالوژن ها

الف) اثر نیترات نقره:

۲ میلی لیتر از محلول زیر صافی را با نیتریک اسید ۱۰٪ اسیدی کنید، سپس چند دقیقه‌ای محلول را با ملایمت بجوشانید تا یون‌های سیانید، سولفید و کربنات به صورت CO_2 ، H_2S ، HCN ، از محیط واکنش خارج شوند. پس از سرد کردن، چند قطره محلول نیترات نقره ۰/۱ مولار اضافه کنید. تشکیل رسوب سنگین نشانه حضور کلر، برم و ید است. کلرید نقره سفید، برمید و یدید نقره زرد است. اگر فقط کدروی جزئی مشاهده شد، نشانه حضور ناخالصی در ترکیب است. اگر به رسوب حاصل یک میلی لیتر محلول رقیق آمونیاک اضافه کنیم رسوب کلرید نقره کاملاً حل، برمید نقره کمی حل و یدید نقره حل نمی‌شود.



شکل ۳-۷- شناسایی هالیدها با محلول نیترات نقره

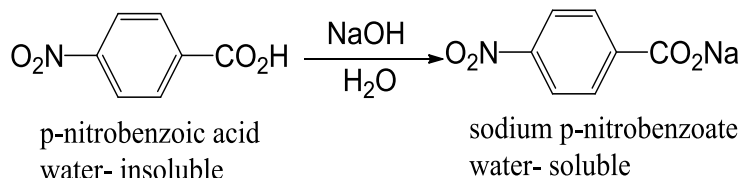
آزمایش چهارم

دسته بندی ترکیبات آلی براساس حلالیت

(۱) حلالیت

وقتی ماده‌ای در حلالی حل می‌شود، یون‌ها یا مولکول‌های آن جدا شده و در بین مولکول‌های حلال پراکنده می‌گردند. در زمان انحلال، مشابه با ذوب جامد یا تبخیر مایع، برای غلبه بر نیروهای بین یونی و یا بین مولکولی که مولکول‌های حلال و جسم حل شونده را اتصال می‌دهند، بایستی انرژی بکار برده شود. انرژی لازم برای شکستن پیوند بین ذرات جسم حل شونده (و نیز حلال) بوسیله انرژی آزاد شده توسط تشکیل پیوندهای جدید بین مولکول‌ها یا یون‌های حلال و جسم حل شونده تأمین می‌گردد. اگر جمع انرژی‌های لازم برای شکستن پیوندهای اولیه در جسم حل شونده و حلال، بزرگتر از مجموع انرژی‌های آزاد شده از تشکیل پیوندهای ایجاد شده بین حلال و حل شونده باشد، ماده در حلال حل نخواهد شد. از آنجا که مولکول‌های غیرقطبی یا کم قطبی با پیوندهای ضعیفی در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند، اجسام از همین نوع می‌توانند در آنها حل شوند، چرا که لازم به شکستن پیوندی قوی بین مولکول‌های جسم یا مولکول‌های حلال نیست. مثلاً بنزن در اتر حل می‌شود زیرا انرژی آزاد شده 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 می‌گردند. قطبی بودن زیاد (ثابت دی الکتریک ۸۰) و پتانسیل تشکیل پیوند هیدروژنی، آب را حلال بسیار مناسبی برای نمک‌ها (ترکیبات یونی) و اجسام قطبی و حلال نامناسبی برای مواد غیرقطبی ساخته است. خلاصه اینکه مشابه در مشابه حل می‌شود. بنابراین، حلالیت ترکیبات آلی به دو دسته تقسیم می‌گردد.

اول) حلالیتی که بدلیل انجام یک واکنش است مانند واکنش اسید و باز، برای مثال عامل پیش برنده انحلال بنزوئیک اسید در NaOH ۵٪ انجام واکنش اسید و باز است (شکل ۴-۱).



شکل ۴-۱- انحلال پارا-نیتروبنزوئیک اسید در ۵٪ NaOH

دوم) حلالیتی که از امتزاج ساده حاصل می‌شود. مانند حل شدن دی اتیل اتر در کربن تتراکلرید. اولین نوع حلالیت عمده‌تاً برای تشخیص گروه‌های عاملی و دومی بیشتر جهت انتخاب حلال برای تبلور مجدد، آنالیز طیفی یا انجام واکنش‌های شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۲) حلالیت در آب، اسیدهای آبی، بازهای آبی و اتر

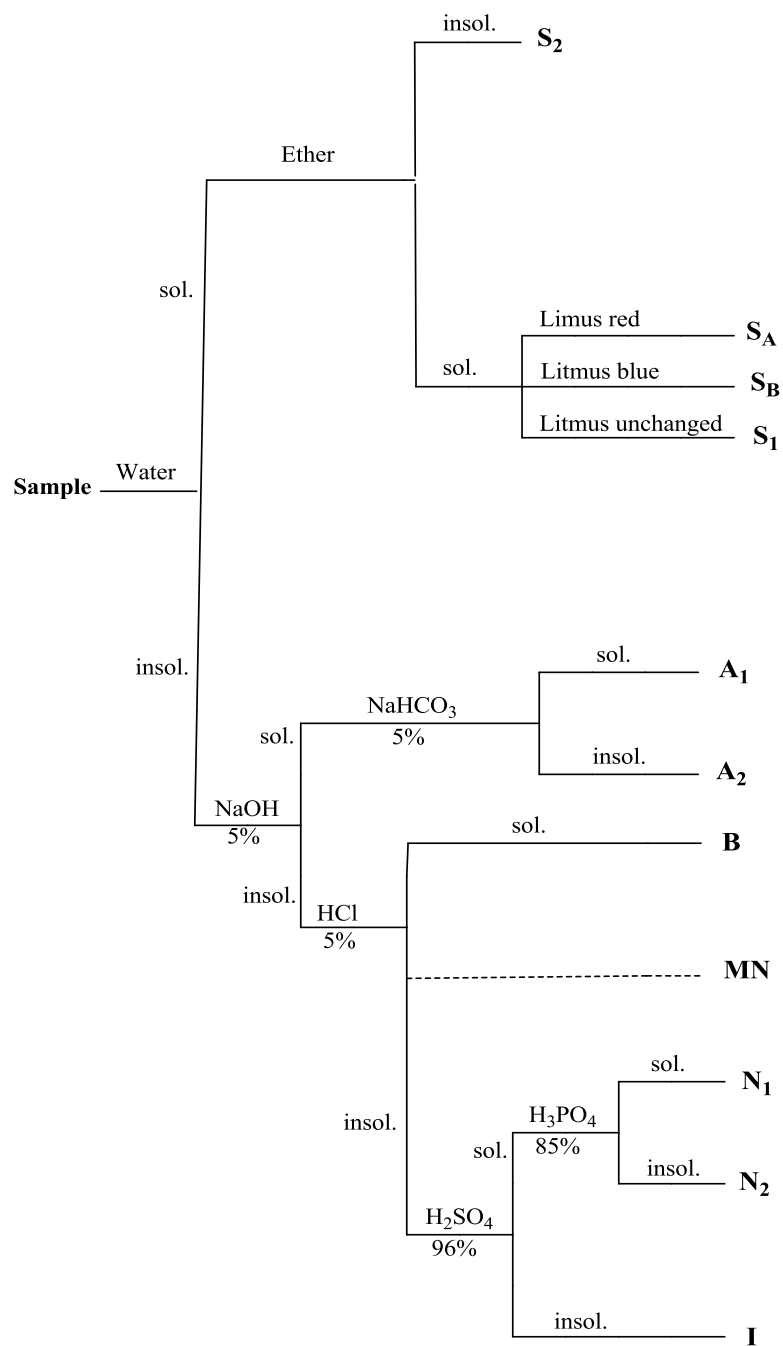
با مطالعه حلالیت مواد در آب، محلول ۵٪ سدیم هیدروکسید، محلول ۵٪ سدیم بی‌کربنات، محلول ۵٪ کلریدریک اسید و سولفوریک اسید سرد و غلیظ به سه نوع اطلاعات در مورد اجسام می‌توان پی برد. اول وجود گروه عاملی: چنانچه یک جسم به میزان جزئی در آب حل شود نشان دهنده وجود یک گروه عاملی نسبتاً قطبی می‌باشد (توجه داشته باشید که هیدروکربن‌ها در آب نامحلولند). دوم: حلالیت در حلال‌های معین ما را به اطلاعات اختصاصی‌تر درباره گروه عاملی راهنمایی می‌کند. به عنوان مثال بنزوئیک اسید که در حلال قطبی چون آب نامحلول است، در محلول رقیق سود به بنزوات سدیم تبدیل شده و به راحتی در آب حل می‌شود. بنابراین انحلال در سدیم هیدروکسید، نشانه قابل اعتمادی برای گروه‌های عاملی اسیدی است. در سری ترکیبات مشابه تک عاملی، اعضایی که حدود ۵ کربن یا کمتر دارند در آب حل می‌شوند، در حالی که همولوگ‌های بزرگتر در آب نامحلولند.

ترکیبات ابتدا برای حلالیت در آب امتحان می‌شوند. به ماده ای که حدود سه گرم در ۱۰۰ میلی لیتر حلال، حل شود را محلول می‌گویند (در مقیاس آزمایشگاهی، اگر ۰/۱ گرم ماده جامد یا دو قطره از مایع در سه میلی لیتر حلال، حل شود، ماده را محلول گویند).

اسیدهای قوی و ضعیف (دسته‌های A₂ و A₁) با حل شدن اسیدهای قوی در محلول ۵٪ بی‌کربنات سدیم شناسائی می‌شوند. ترکیباتی که خواص بازی دارند با حل شدن در

محلول ۵٪ کلریدریک اسید شناخته می‌شوند (دسته B). بسیاری از ترکیبات که نسبت به محلول ۵٪ کلریدریک اسید بی‌اثرند در برابر حلال‌های اسیدی قوی مانند سولفوریک اسید غلیظ یا فسفریک اسید ۸۵٪ همانند باز عمل می‌کنند. عموماً ترکیبات شامل اتم‌های گوگرد و نیتروژن با جفت الکترون‌های غیرپیوندی در محیط‌های اسیدی قوی، حل می‌گردند و اطلاعات بیشتری از طریق حلالیت حاصل نمی‌شود. به این دلیل هنگامی که تجزیه عنصری حضور اتم گوگرد یا نیتروژن را در ساختمان جسم نشان می‌دهد، به آزمایش‌های حلالیت بیشتری به جز آزمایش‌های اسیدی یا بازی بودن آن محیط آبی نیاز نیست. ترکیباتی که دارای اتم نیتروژن یا گوگرد بوده و در محیط اسیدها و بازهای آبی خنثی هستند در دسته MN قرار می‌گیرند. بیشتر ترکیبات دارای اکسیژن و نامحلول در آب، در سولفوریک اسید غلیظ محلول هستند. حلالیت در سولفوریک اسید غلیظ، حضور اتم اکسیژن یا گروه عاملی فعال هیدروکربنی مثل پیوند اولفینی یا حلقه آروماتیک که به سهولت سولفونه می‌شود را نشان می‌دهد. این گونه ترکیبات در دسته N قرار می‌گیرند. تشخیص بیشتر، با بکارگیری فسفریک اسید ۸۵٪ صورت می‌گیرد. دسته N_1 در فسفریک اسید حل می‌گردند، ولی دسته N_2 فقط در سولفوریک اسید حل شده و در فسفریک اسید حل نمی‌شوند. ترکیباتی که در H_2SO_4 نیز حل نمی‌شوند در دسته I (ترکیبات بی‌اثر) قرار می‌گیرند.

در ترکیبات محلول در آب، اطلاعات بیشتر در مورد حضور گروه‌های عاملی اسیدی یا بازی با آزمایش محلول آبی آنها با کاغذ لیتموس (یا کاغذ PH) به دست می‌آید. توجه داشته باشید که رفتار یک اسید در محلول ۵٪ کلریدریک اسید و رفتار باز در محلول ۵٪ سود نیز باید مورد امتحان قرار گیرد، چرا که ممکن است مولکول دارای هر دو گروه عاملی باشد (دسته‌های A_1-B ، A_2-B).



شکل ۴-۲- نمودار دسته بندی ترکیبات بر اساس حلالیت

جدول ۴-۱- دسته بندی ترکیبات آلی با توجه به حلالیت آنها

S ₂ Water soluble	نمک اسیدهای آلی (RCO ₂ Na, RSO ₃ Na)، نمک هیدروکلرید آمین ها که جرم مولکولی کم داشته باشند (RNH ₃ Cl)، آمینو اسیدها (RCH(NH ₂)CO ₂ H)، ترکیبات چند عاملی مثل کربوهیدرات ها (قندها)، ترکیباتی که شامل چندگروه هیدروکسی، اسیدهای چند عاملی و
S _A Water soluble acids	اسیدهای کربوکسیلیک تک عاملی با ۵ کربن یا کمتر، سولفونیک اسیدهای آروماتیک (ArSO ₃ H)
S _B Water soluble bases	آمین های تک عاملی با شش کربن یا کمتر مانند دی اتیل آمین
S ₁ Water soluble neutral compounds	الکل ها، آلدئیدها، کتون ها، استرها، نیتریل ها و آمیدها تک عاملی با پنج کربن یا کمتر
A ₁ Strong acids	اسیدهای آلی قوی، اسیدهای کربوکسیلیک با بیش از شش کربن، فنول های استخلاف شده با گروه های الکترون کشنده در موقعیت ارتو یا پارا، بتا دی کتون ها
A ₂ Weak acids	اسیدهای آلی ضعیف، فنول ها، اتول ها، اکسیم ها، ایمیدها، سولفون آمیدها، تیوفنول ها، بتا-دی کتون ها و ترکیبات نیترو دارای هیدروژن آلفا، همه با بیش از ۵ کربن
B Basic compounds	آمین های آلفاتیک با هشت کربن یا بیشتر، آنیلین ها که فقط یک گروه فنیل متصل به نیترون دارند و برخی از اکسی اترها
N ₁ Neutral polar compounds	الکل ها، آلدئیدها، متیل کتون های حلقوی، استرها همگی با بیش از پنج کربن و کمتر از نه کربن با یک گروه عاملی، اترها با کمتر از ۸ کربن و اپوکسیدها
N ₂ Neutral nonpolar compounds	الکن ها، آلکین ها، اترها، برخی ترکیبات آروماتیک (خصوصاً با گروه های فعال ساز)، کتون ها (بجز مواردی که در بالا ذکر شد) و پلی آلکیل بنزن ها
MN Miscellaneous-Neutral compounds	ترکیبات خنثی متفرقه شامل نیتروژن یا گوگرد با پنج کربن یا بیشتر مانند نیتروبنزن، بنزونیتریل، بنزآمید، استانیلید و بعضی از آمین ها
I Inert compounds	هیدروکربن های اشباع شده، هالو آلکان ها، آریل هالیدها، دی آریل اترها، ترکیبات غیرفعال آروماتیک، استرها و بعضی از کتون ها

3) آزمایش‌های حلالیت

الف) حلالیت در آب

۰/۱ میلی لیتر (دو قطره) از مایع یا ۰/۱ گرم از جامد مجهول را در یک لوله آزمایش بریزید. سه میلی لیتر آب را کم کم به آن اضافه کنید و پس از هر افزایش، به شدت آن را تکان دهید. اگر ترکیب کاملاً حل شد، آن را محلول یادداشت کنید. برای افزایش سرعت انحلال می‌بایست ترکیبات جامد را به صورت پودر درآورد. اگر جامدی در آب نامحلول به نظر برسد، می‌توان آن را به ملایمت حرارت داد. اگر در این صورت حل شود، باید محلول را مجدداً سرد کرد تا به دمای اتاق برسد. ضمن سرد کردن باید آن را تکان داد تا از پدیده فوق‌اشباعی ممانعت به عمل آید. در چنین حالتی بهتر است یک ذره جامد اولیه را به محلول سرد آن اضافه نمود، اگر دوباره رسوب نداد آن را محلول یادداشت کنید. وقتی که مایع مجهول بی‌رنگ باشد، تشخیص دو فاز مشکل است، در این صورت می‌بایستی لوله آزمایش را به شدت تکان داد، اگر مخلوط کدر یا به صورت امولسیون باشد، نشانه عدم انحلال جسم در آب و اگر شفاف باشد، نشانه انحلال در آب است. برای ترکیبات محلول در آب خواص اسید و باز به وسیله کاغذ PH تعیین می‌شود. ترکیباتی که $pK_a < 8$ دارند در دسته S_A و ترکیباتی که $pK_b < 9$ دارند در دسته S_B قرار می‌گیرند. فنول‌هایی که pK_a حدود ۱۰ دارند دارای خاصیت اسیدی خیلی ضعیف ($PH=5$) می‌باشند. آمین‌های آروماتیک مانند آنیلین با $pK_b = 9/4$ بازهای خیلی ضعیفی هستند و در محلول‌های آبی، کاغذ لیتموس را به رنگ آبی درمی‌آورند.

ب) حلالیت در اتر

از نظر مقدار جسم حل شونده و حلال مانند حلالیت در آب عمل شود (دقت کنید که PH مواد محلول را در آب اندازه‌گیری می‌کنند).

ج) حلالیت در محلول‌های آبی اسیدی یا بازی

مقادیر را از نظر حل شونده و حلال همانند حلالیت در آب بکار ببرید. جهت انحلال جسم در محلول HCl ۵٪ یا $NaOH$ ۵٪ یا $NaHCO_3$ ۵٪ پس از مخلوط کردن جسم و حلال آن را به خوبی تکان دهید. در آزمایش حلالیت در محیط‌های اسیدی و

بازی از حرارت دادن مخلوط اجتناب کنید، زیرا ممکن است سبب هیدرولیز جسم مورد آزمایش شود.

(د) حالیت در اسید غلیظ (سولفوریک و فسفریک اسید)

از نظر مقدار جسم حل شونده و حلال همانند آب عمل کنید. ولی بجای آب از سولفوریک اسید غلیظ و یا فسفریک اسید غلیظ استفاده کنید. وقتی از سولفوریک اسید به عنوان حلال استفاده می کنید بهتر است ۳ میلی لیتر از آن را در لوله آزمایش کاملاً خشک ریخته و ضمن تکان دادن، جسم مجهول را اضافه کنید. در چنین حالتی تولید حرارت، تغییر رنگ، تشکیل رسوب یا خروج گاز را یادداشت کنید. زیرا این مشاهدات، شما را در مراحل بعدی شناسایی ترکیب آلی کمک خواهند کرد.

(۴) تئوری حالیت

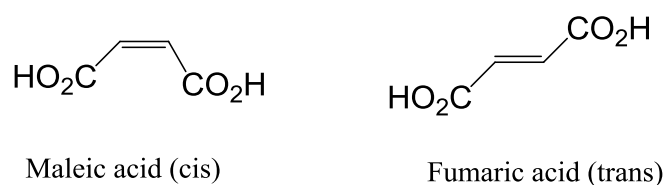
(الف) قطبیت و حالیت

هنگامی که یک جسم حل شد، مولکول ها یا یون های آن بطور نامنظم در میان حلال پراکنده می شوند. مثلاً در بلور سدیم کلرید مشکل پراکنده شدن یون ها به وسیله نقطه ذوب (800°C) بالا و نقطه جوش (1411°C) بالای سدیم کلرید مشخص است. از فیزیک بیاد می آوریم، کاری که لازم است تا دو صفحه باردار متضاد را از یکدیگر جدا کند با اعمال نیرو بین آنها به وسیله عاملی که ثابت دی الکتریک محیط نامیده می شود کاهش می یابد. پس عجیب نیست که آب با ثابت دی الکتریک ۸۰، جداسازی یون های سدیم و کلر را تسهیل می کند و در حقیقت به آسانی سدیم کلرید را حل می کند. در صورتی که دی اتیل اتر (ثابت دی الکتریک ۴/۴) یا هگزان (ثابت دی الکتریک ۱/۹)، حلال های فوق العاده ضعیفی برای نمک هائی از این نوع می باشند. ممکن است انتظار داشته باشیم که توانایی حل شدن و ثابت دی الکتریک موازی باشند، ولی این مطلب کاملاً صحت ندارد. ثابت دی الکتریک بالا برای انحلال لازم بوده اما کافی نیست. عامل اصلی مؤثر بودن حلال آب و حلال های دارای گروه هیدروکسی (الکل ها و کربوکسیلیک اسیدها)، توانایی آنها برای تشکیل پیوند هیدروژنی است. بنابراین ثابت دی الکتریک بالا و توانایی پیوند هیدروژنی آب باعث می شود که آب حلال مناسبی برای نمک ها باشد و آن را حلال ضعیفی برای مواد غیرقطبی سازد.

بطور کلی، حلال‌های قطبی به آسانی اجسام قطبی و حلال‌های غیرقطبی اجسام غیرقطبی را در خود حل می‌کنند. خلاصه اینکه مشابه، مشابه را حل می‌کند. از آنجایی که مولکول‌های آلی دارای بخش قطبی و غیرقطبی هستند، انحلال بستگی به تعادل بین دو قسمت دارد، هر قدر قسمت هیدروکربنی مولکول‌ها افزایش یابد، انحلال آنها در آب کاهش یافته و در اثر افزایش می‌یابد.

ب) اثر نیروهای بین مولکولی در ماده خالص بر حلالیت

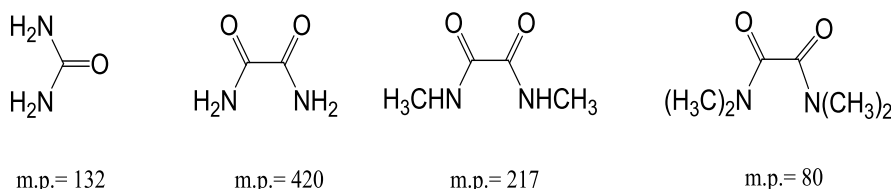
حلالیت یک ماده، مقدار تعادل بین ماده خالص و محلول خود می‌باشد. چنین تعادلی نه تنها تحت تأثیر متقابل حلال - محلول است، بلکه تحت تأثیر نیروهای بین مولکولی در ماده خالص نیز قرار می‌گیرد. این نیروها مستقل از قطبیت یا خواص دیگر حلال بوده و قدرت‌های نسبی آنها را می‌توان از مقایسه نقاط ذوب و جوش ماده خالص تخمین زد، زیرا مراحل ذوب جامد یا جوش مایع همانند انحلال شامل جدا کردن مولکول‌ها از یکدیگر می‌باشد. برای مثال نقطه ذوب و انحلال دی‌کربوکسیلیک اسیدها عکس یکدیگر هستند. همچنین داده‌ها نشان می‌دهد که هر عضو با داشتن تعداد اتم کربن زوج از هر یک از اسیدهای قبل یا بعد از خود (با تعداد اتم کربن فرد) نقطه ذوب بالاتری دارد. نیروهای شبکه‌ای بین مولکولی در اعضاء با تعداد اتم کربن زوج بطور مشخصی بیشتر از آنها می‌باشد است که تعداد اتم کربن فرد دارند. همراه بودن نقطه ذوب بالا و انحلال پایین را می‌توان در ایزومرهای مالئیک اسید و فوماریک اسید مشاهده کرد.



شکل ۴-۳- ساختار ترکیبات مالئیک اسید و فوماریک اسید

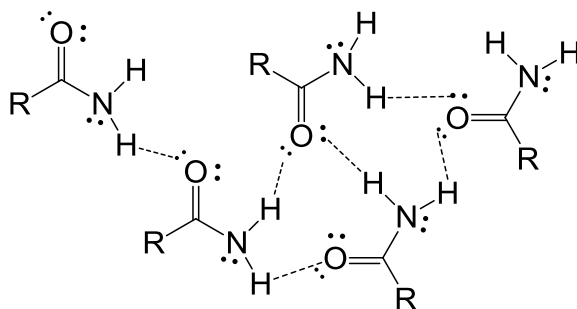
فوماریک اسید در ۳۰۰ درجه تصعید شده و در آب نامحلول است. مالئیک اسید در ۱۳۰ درجه ذوب شده و در آب حل می‌شود. در میان ایزومرهای سیس و ترانس، معمولاً فرم سیس محلول‌تر است. در ترکیبات دیگر نیز، فرمی که نقطه ذوب پایین‌تری دارد، بیشتر حل می‌شود.

دی آمیدهای دی کربوکسیلیک اسیدها، گروه دیگری از ترکیبات هستند که در آنها نقطه ذوب عامل مهمی برای نشان دادن نیروهای موجود در شبکه است. اوره (نقطه ذوب ۱۳۲ درجه) در آب حل می شود، از سوی دیگر اکسامید (420°C)، نقطه ذوب خیلی بالائی داشته و در نتیجه انحلال کمی در آب دارد. جالب است که جایگزینی گروه های متیل بجای اتم های هیدروژن در گروه آمید باعث پائین آمدن نقطه ذوب و افزایش انحلال در آب می شود. N,N -دی متیل و N,N,N,N -تترامتیل اکسامید در آب حل می شود.



شکل ۴-۴- ساختار چند ترکیب آمیدی و نقطه ذوب آنها

آمیدهای RCONH_2 و RCONHR از قانون عمومی ترکیباتی که در مرز قرار دارند و دارای حدود ۵ اتم کربن می باشند اطاعت می کنند. در هر حال N,N -دی آلکیل آمیدها (RCONR_2) در دمای پایین تری از آمیدهای استخلاف نشده ذوب می شوند، در نتیجه در آب نیز محلول تر هستند. آمیدهایی که گروه -CONH_2 دارند بعلت این که هم به عنوان قبول کننده و هم دهنده در پیوندهای هیدروژنی شرکت می کنند و با یکدیگر پیوند هیدروژنی دارند، دارای نقطه ذوب بالاتر، در نتیجه انحلال کمتری هستند. چنین ارتباطی برای آمیدهای N,N - دو استخلافی RCONR_2 امکان پذیر نیست و بدین دلیل، نقاط ذوب پایین تر و انحلال بالاتری دارند.



شکل ۴-۵- پیوند هیدروژنی در ترکیبات آمیدی خالص

بطور کلی، افزایش وزن مولکولی جامدات به افزایش نیروهای بین مولکولی می‌انجامد. پلیمرها و ترکیبات دیگر با وزن مولکولی بالا، انحلال پایینی در آب و اثر از خود نشان می‌دهند. برای مثال فرمالدهید در آب محلول ولی پلی فرمالدهید نامحلول است.

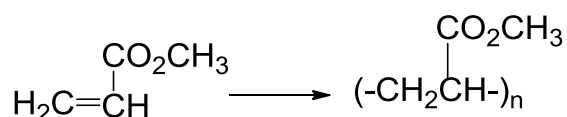


Water Soluble

Water insoluble

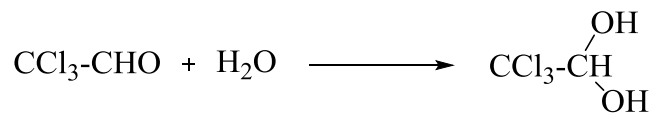
شکل ۴-۶- ساختار فرمالدهید و پلی فرمالدهید و اثر آن بر حلالیت

متاکریلات در آب محلول بوده ولی پلیمر آن در آب نامحلول است.



شکل ۴-۷- ساختار متاکریلات و پلی متاکریلات

گلوکز در آب محلول ولی پلیمر آن یعنی نشاسته، گلیکوژن و سلولز در آب نامحلولند. بسیاری از آمینواسیدها در آب محلولند ولی پلیمرهای آنها نامحلولند. روش دیگر افزایش وزن مولکولی با هالوژنه کردن صورت می‌پذیرد. معمولاً این عمل باعث کاهش انحلال در آب می‌شود، در نتیجه برخی از ترکیبات محلول در آب هنگامی که توسط هالوژن استخلافدار شوند به ترکیبات نامحلول در آب تبدیل می‌شوند. بعضی از ترکیبات اکسیژن‌دار تمایل به تشکیل هیدرات دارند که این امر به حلالیت آنها در آب کمک می‌کند. پایداری این هیدرات‌ها عاملی برای تعیین حلالیت آنها در آب و اثر می‌باشد. از جمله این ترکیبات، می‌توان کلرال را نام برد که حلالیت زیادی بخاطر تشکیل هیدرات در آب دارد.



شکل ۴-۸- واکنش کلرال با آب

ج) اثر شاخه بر روی حلالیت

با بررسی اثر شاخه بر هیدروکربن‌ها، می‌توان نقطه جوش ترکیبات هم کربن در یک خانواده از ترکیبات آلی را پیش‌بینی کرد. مانند هیدروکربن‌ها، در الکل‌های شاخه‌ای، نیروهای بین مولکولی پایین‌تر است در نتیجه جاذبه بین مولکولی کاهش می‌یابد. بنابراین عجیب نیست که ترکیب شاخه‌دارتر، از ترکیب هم خانواده خود که راست زنجیر است بیشتر حل شود. این یک قانون کلی است و به ویژه برای ترکیبات آلیفاتیک ساده مفید است مثلاً انحلال ترکیب ایزو به مقدار زیادی با ایزومر نرمال آن تفاوت داشته و نزدیک به عضو پائین‌تر سری همولوگ در جدول است. اثر شاخه در جدول ۴-۲ نشان داده شده است. بطور کلی، در ترکیبات ایزومر، ترکیبی که بالاترین شاخه را دارد بیشتر حل می‌شود. طرز قرار گرفتن گروه عاملی در زنجیره کربنی نیز بر حلالیت اثر می‌گذارد. مثلاً ۳-پنتانول از ۲-پنتانول محلول‌تر است که آن هم به نوبه خود از n-پنتانول بیشتر حل می‌شود. بطور کلی هرچه ساختمان جمع و جورتر باشد (فضای کمتری از محیط را اشغال کند) حلالیت بیشتری دارد. البته در صورتی که مقایسه بر نوع یکسانی از گروه‌های عاملی انجام گیرد.

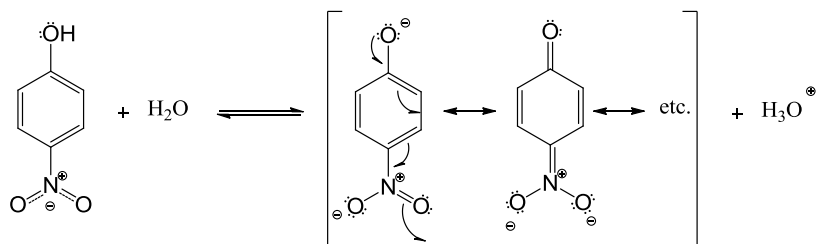
جدول ۴-۲- دسته بندی ترکیبات آلی با توجه به حلالیت آنها

نوع ترکیب	فرمول کلی	محلول	مرز	نامحلول
اسیدها	RCO_2H	پی والیک اسید (C_5)	ایزو-والریک اسید (C_5)	n-والریک اسید (C_5)
آسیل کلریدها	RCOCl	ایزو-بوتیریل کلرید (C_4)	نرمال-بوتیریل کلرید (C_4)	
الکل‌ها	ROH	نئو-پنتانول (C_5)	۲-متیل-۳-پنتانول (C_5)	نرمال آمیل (C_5)
آمیدها	RCONH_2	ایزو-بوتیر آمید (C_4)	n-بوتیر آمید (C_4)	
استرها	RCO_2R	ایزو-پروپیل استات (C_5)	n-پروپیل استات (C_5)	
کتون‌ها	RCOR	ایزو-پروپیل متیل کتون (C_5)	۲-متیل-۳-پنتانول (C_5)	n-پروپیل کتون (C_5)
نایتریل‌ها (سیانید)	RCN		ایزو-بوتیرونایتریل (C_5)	n-بوتیرونایتریل (C_5)

۵) اثر ساختمان بر خصلت اسیدی و بازی

الف) اثر الکترونی

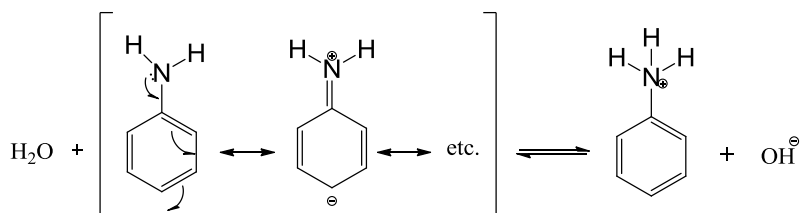
مطالعات وسیعی درباره اثر گروه‌های عاملی بر قدرت اسیدی یا بازی ترکیبات آروماتیک جایگزین شده در موقعیت متا- و پارا- انجام شده است. این اثرات در درجه اول الکترونی هستند. ثابت‌های تفکیک اسیدها در سری‌های آلیفاتیکی و آروماتیکی نشان می‌دهد که در آنها نه تنها اثر الکترونی مهم است، بلکه اثرات فضایی نیز وجود دارد. بیشتر اسیدهای کربوکسیلیک آلی در آب در ۲۵ درجه، ثابت تفکیکی برابر 10^{-6} یا بیشتر دارند، بدین دلیل به آسانی در محلول ۰.۵٪ سدیم هیدروکسید حل می‌شوند. از سوی دیگر، فنول‌ها که خصلت اسیدی کمتری دارند (ثابت تفکیک حدود 10^{-10})، اگرچه در محلول باز قوی (سدیم هیدروکسید) حل می‌شوند ولی در محلول رقیق سدیم بی‌کربنات نامحلولند. به هرحال وجود گروه‌های جایگزین ممکن است بر روی خصلت اسیدی اثر زیادی بگذارد، بنابراین ارتو- و پارا-نیترو فنول ثابت‌های تفکیکی برابر $10^{-8} \times 6$ دارند، به عبارت دیگر، قرار دادن گروه نیترو در موقعیت ارتو یا پارا، خصلت اسیدی فنول را با ضریبی حدود ۸۰۰ برابر تغییر می‌دهد. اضافه کردن دو گروه نیترو مانند مورد ۴،۲-دی‌نیترو فنول، خصلت اسیدی را چنان افزایش می‌دهد که ترکیب در محلول رقیق سدیم بی‌کربنات حل می‌شود. اثر افزایش خصلت اسیدی با قرار دادن گروه نیترو مدیون پایداری آنیون فنوکسید با توزیع نسبی بار منفی بر روی گروه نیترو است.



شکل ۴-۹- تعادل اسید و باز پارا-نیترو فنول با آب

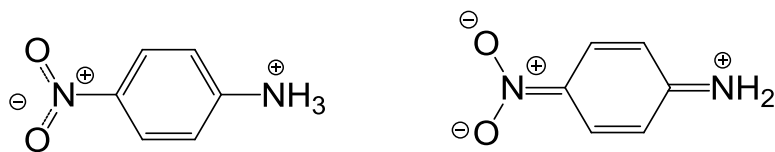
همچنین اثر تقویت خصلت اسیدی، هنگامی که هالوژن بر روی فنول جایگزین شود را می‌توان مشاهده کرد. اتم برم در موقعیت ارتو، خصلت اسیدی فنول را حدود ۳۰ برابر و در پارا، خصلت اسیدی را حدود ۵ برابر افزایش می‌دهد. پس عجیب نیست که ۴،۲-۶-

تری برموفنول، اسید قوی تری بوده و در محلول سدیم بی کربنات حل می شود. احتمالاً اثر القایی برم مسئول پایداری آنیون تری برموفنوکسید می باشد. اثر الکترونی مشابهی خصلت بازی آمین ها را تحت تاثیر قرار می دهد. آمین های آلیفاتیک در محلول آبی ثابت های هیدرولیزی حدود 10^{-4} تا 10^{-1} دارند که زیاد با ثابت هیدرولیز آمونیاک (10^{-5}) تفاوت ندارند. گروه فنیل، خصلت بازی آمونیاک را ۶ تا ۱۰ برابر کاهش می دهد، بنابراین در آنیلین $K_b = 5 \times 10^{-5}$ می باشد. اثر حلقه فنیل، باعث پایداری آمین آزاد سمت چپ تعادل در اثر رزونانس می شود. همچنین گروه فنیل به صورت القایی خاصیت بازی نیتروژن را کاهش می دهد.



شکل ۴-۱۰- تعادل اسید و باز آنیلین با آب

جایگزینی فنیل دوم بر روی نیتروژن، خصلت بازی را چنان کاهش دهد که حتی نتوان خصلت بازی آن را در آب اندازه گیری کرد. بنابراین، دی فنیل آمین در محلول رقیق کلریدریک اسید نامحلول است. جایگزینی گروه نیترو بر روی حلقه فنیل آنیلین قدرت بازی را کاهش می دهد، زیرا پایداری نیترو آمین با هیبرید رزونانسی آمین بدست می آید و نه اسید مزدوج (شکل ۴-۱۱).



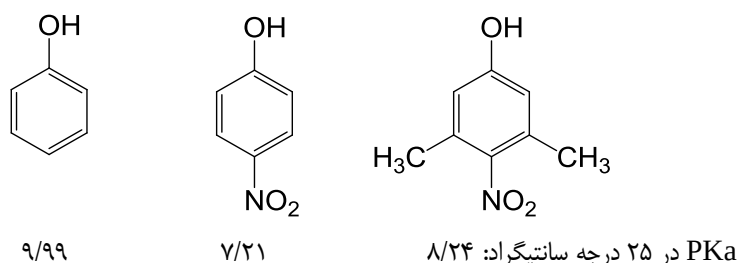
شکل ۴-۱۱- رزونانس در پارا-نیترو آنیلین و عدم رزونانس در اسید مزدوج آن

ب) اثر فضایی

مشخص شده است که فنول ها با جایگزینی ارتو به مقدار زیادی قدرت حلالیت خود

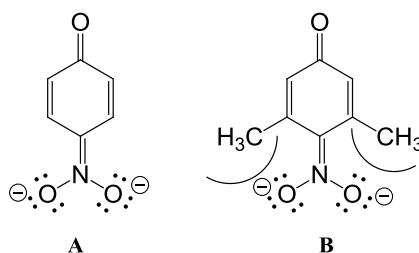
را در محلول بازی از دست می‌دهند. جهت حل کردن چنین فنول‌هایی با مزاحمت فضائی بالا از قلیائی کلایزن (۳۵٪ پتاسیم هیدروکسید در متانول - آب) استفاده می‌کنند. جالب است که ۶،۴،۲-تری‌ترشیوبوتیل فنول حتی در محلول آبی سدیم هیدروکسید یا قلیائی کلایزن حل نمی‌شود، ولی این ترکیب را می‌توان با سدیم در آمونیاک مایع به نمک سدیم تبدیل کرد. ۶،۴،۲-تری‌ترشیوبوتیل آنیلین یک رفتار غیرمعمول مشابه را نشان می‌دهد و چنان بازی است که PK_a اسید مزدوج در محلول آبی بسیار پائین است. ۶،۲-دی‌ترشیوبوتیل پیریدین هم به شکل قابل ملاحظه‌ای از نظر خاصیت بازی ضعیف‌تر از دی-متیل پیریدین است. پیشنهاد شده که ضعیف شدن قدرت بازی، در اثر مزاحمت فضائی ایجاد شده در اثر متصل شدن پروتون به اتم نیتروژن می‌باشد. احتمالاً عدم انحلال یون ۶،۲-دی‌ترشیوبوتیل فنوکسید و یون‌های آمونیوم با مزاحمت فضایی بالا، بطور عمده بدلیل تداخل فضایی با حلال پوشی یون‌ها می‌باشد.

مزاحمت فضایی ممکن است خصلت اسیدی کربوکسیک اسید را افزایش یا کاهش دهد. مثلاً جایگزینی گروه‌های آلکیل روی اتم کربن آلفا استیک اسید باعث کاهش خصلت اسیدی می‌شود. از سوی دیگر، ترکیبات استخلاف شده در موقعیت ارتو-بنزوئیک اسید به مقدار قابل ملاحظه‌ای از ایزومرهای پارای مربوطه قوی‌تر می‌باشند. احتمالاً استخلاف‌ها در موقعیت ارتو باعث خارج کردن گروه کربوکسیل از سطح حلقه می‌شوند، در نتیجه ناپایداری اسید از آنیون آن بیشتر می‌شود. مثال دیگری از اثر فضایی که مهم است و به عنوان ممانعت فضائی رزونانس در نظر گرفته می‌شود، پارا-نیتروفنول است که به اندازه ۲/۸ واحد PK_a قویتر از فنول است در صورتی که ۵،۳-دی‌متیل-۴-نیتروفنول تنها حدود ۱/۶ واحد PK_a قوی‌تر از فنول می‌باشد.



شکل ۴-۱۲- اثر استخلاف بر خاصیت اسیدی فنول‌ها

بخشی از اثر دو گروه متیل در کاهش خصلت اسیدی نیتروفنول، الکترونی است. اما به نظر می‌رسد که بخش دیگر، در اثر ممانعت فضایی رزونانسی در آنیون باشد. بنابراین ساختمان A در زیر، جهت شرکت در هیبریداسیون احتیاج است که گروه نیترو هم سطح یا تقریباً هم سطح حلقه آروماتیکی قرار گیرد. گروه‌های متیل از چنین هم سطحی در یون (B) جلوگیری می‌کنند.



شکل ۴-۱۳- اثر گروه‌های متیل در موقعیت ارتو- در رزونانس آنیون پارا-نیترو فنوکسید

۶) مروری بر رفتار حلالیت

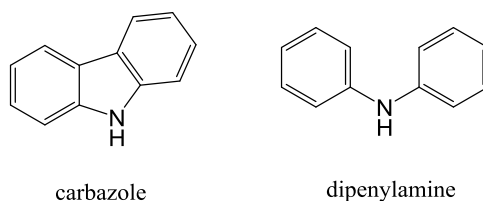
الف) انحلال در آب

از آنجایی که آب ترکیبی قطبی است، حلال ضعیفی برای هیدروکربن‌هاست. اتصالات اولفینی (پیوند دوگانه) و ساختمان‌های بنزنی اثر چندانی بر روی قطبیت ندارند. بنابراین هیدروکربن‌های غیراشباع یا آروماتیکی تفاوتی با آلکان‌ها (پارافین‌ها) از نظر حلالیت در آب ندارند. وجود اتم‌های هالوژن قطبیت را به مقدار قابل توجهی تغییر نمی‌دهد بلکه وزن مولکولی را افزایش می‌دهد، به همین علت انحلال این ترکیبات در آب کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، نمک‌ها فوق العاده قطبی بوده و عموماً در آب حل می‌شوند. ترکیبات دیگر نظیر الکل‌ها، استرها، اترها، اسیدها، آمین‌ها، کتون‌ها و آلدهیدها بین این دو خانواده قرار دارند. انتظار می‌رود اسیدها و آمین‌ها از ترکیبات خنثی، به دلیل پیوند هیدروژنی، در آب محلول‌تر باشند. بسیاری از آمین‌های نوع سوم در آب سرد بیش از آب گرم حل می‌شوند. اترها، استرها، کتون‌ها، آلدهیدها، الکل‌ها، نیتریل‌ها، اسیدها و آمین‌های دارای یک گروه عاملی تا پنج کربن در آب محلول هستند. این پدیده یک اصل خیلی کلی را تعقیب

می‌کند که هر چه تشابه ساختمانی بین محلول و حلال بیشتر شود، انحلال افزایش می‌یابد. به علت طبیعت قطبی آب، ترکیبات آلی انحلال خود را کامل مدیون گروه‌های عاملی قطبی خود می‌باشند. با افزایش تعداد کربن در سری‌های همولوگ، قسمت هیدروکربنی (غیرقطبی) مولکول افزایش می‌یابد و انحلال در آب کاهش می‌یابد.

ب) انحلال در هیدروکلریک اسید رقیق

آمین‌های آلیفاتیک نوع اول، دوم و سوم با هیدروکلریک اسید تشکیل نمک می‌دهند، بنابراین به آسانی در هیدروکلریک اسید رقیق محلولند. آمین‌های آروماتیک نوع اول گرچه بازهای ضعیف‌تری از آمین‌های آلیفاتیک نوع اول می‌باشند (گروه‌های آریل خصلت بازی اتم نیتروژن را کاهش می‌دهند)، ولی در هیدروکلریک اسید رقیق حل می‌شوند. دی آریل آمین‌ها و تری آریل آمین‌ها در هیدروکلریک اسید رقیق حل نمی‌شوند. برای مثال دی فنیل آمین و کاربازول در هیدروکلریک اسید رقیق محلول نیستند. ولی آریل آلکیل آمین‌ها که بیش از یک گروه آریل نداشته باشند در هیدروکلریک اسید رقیق حل می‌شوند.



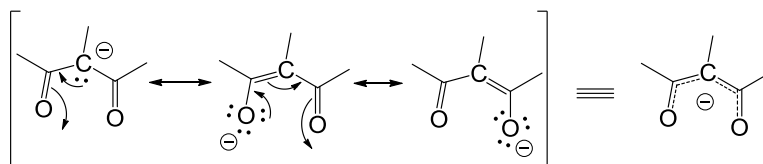
شکل ۴-۱۴- ساختار ترکیبات کاربازول و دی فنیل آمین

آمیدهای دو استخلافی ($RCONR_2$) که وزن مولکولی بالاتر از آنچه که برای حل شدن در آب لازم است دارند، در محلول رقیق هیدروکلریک اسید حل می‌شوند. این رفتار در مقابل آمیدهای ساده ($RCONH_2$) که ترکیباتی خنثی هستند قرار می‌گیرد که نامحلولند.

ج) انحلال در محلول‌های رقیق سدیم هیدروکسید و سدیم بی‌کربنات

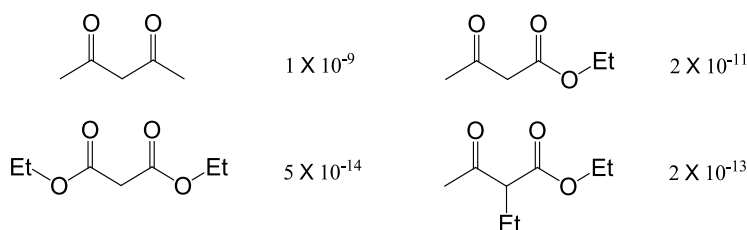
کربوکسیلیک اسیدها، سولفونیک اسیدها، سولفینیک اسیدها، فنول‌ها، بعضی از

انول‌ها، ایمیدها، ترکیبات نیترو آلکان نوع اول و دوم، مشتقات آریل سولفونیل آمین‌های نوع اول، آریل سولفون آمیدهای استخلاف نشده، اکسیم‌ها، تیوفنول‌ها و بسیاری از انواع ترکیبات در محلول رقیق سدیم هیدروکسید حل می‌شوند. از تمام این ترکیبات، تنها سه گروه اول که در بالا ذکر شدند در محلول رقیق سدیم بی‌کربنات حل می‌شوند. در ترکیبات دی‌کربنیلی مانند اتیل استواستات، مالونیک استر و ۱،۳-دی‌کتون‌ها، خصلت اسیدی به مقدار زیادی نسبت به کتون‌ها و استرها افزایش می‌یابد، بنابراین به دلیل وجود دو گروه کربنیل، پایداری آنیون بیشتر بوده و بار منفی می‌تواند بر روی دو اتم اکسیژن و همچنین اتم کربن رزونانس کند.



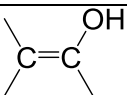
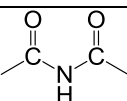
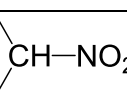
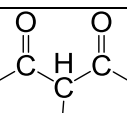
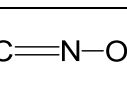
شکل ۴-۱۵- رزونانس بار منفی بر روی ترکیبات ۱،۳-دی‌کربنیل

ثابت‌های تفکیک چند ترکیب ۱،۳-دی‌کربنیل در زیر آمده است.

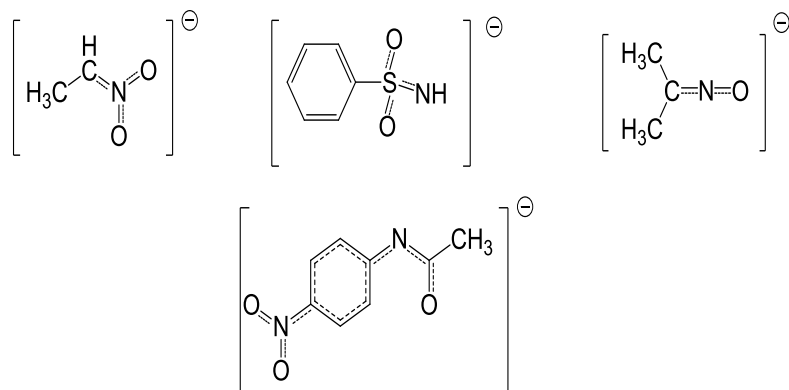


شکل ۴-۱۶- ساختار ترکیبات ۱،۳-دی‌کربنیلی و ثابت‌های تفکیک آنها

جدول ۳-۴- دسته بندی ترکیبات اسیدی با توجه به حالیت

نام	ساختار کلی	گروه حالیت
کربوکسیلیک اسیدها	RCO_2H	A_1
سولفونیک اسیدها	RSO_3H	A_1
سولفینیک اسیدها	RSO_2H	A_1
انول‌ها		A_2
ایمیدها		A_2
نیترو آلکان‌ها		A_2
آرن سولفون آمیدها	ArSO_2NHR	A_2
بتا دی کربونیل‌ها		A_2
اکسیم‌ها		A_2

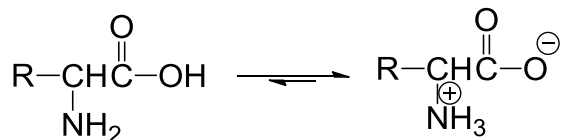
همانطور که گروه $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ اسیدی است، گروه ایمیدی $-\text{CONHCO}-$ نیز اسیدی بوده و در محلول رقیق سدیم هیدروکسید حل می‌شود، ولی در محلول سدیم بی‌کربنات نامحلول است. پارا-نیترواستانیلید و سولفون آمیدها (RSO_2NH_2) نیز در سدیم هیدروکسید محلول بوده ولی در سدیم بی‌کربنات حل نمی‌شوند. اکسیم‌ها که دارای گروه هیدروکسیل متصل به اتم نیتروژن می‌باشند، رفتار انحلالی مشابهی را نشان می‌دهند.



شکل ۴-۱۷- ساختمان رزونانسی بازهای مزدوج نیتروآتان، بنزن سولفون آمید، استون اکسیم و پارا-نیترو استانیلید

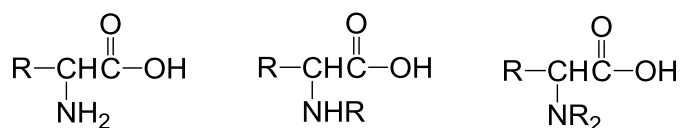
د) انحلال ترکیبات آمفوتر

ترکیباتی که هم گروه اسید و هم گروه باز داشته باشند آمفوتر نامیده می‌شوند. آمینواسیدها با وزن مولکولی پائین بیشتر به شکل نمک‌های دو قطبی وجود دارند و در آب محلول و در اتر نامحلولند (S₂).



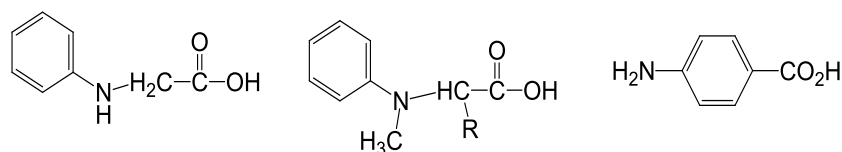
شکل ۴-۱۸- تعادل ساختار آمینو اسیدها به صورت خنثی و جفت یون

آمفوترها در آب محلول بوده و ممکن است در مقابل کاغذ PH خنثی به نظر برسند. ترکیبات آمفوتر نامحلول در آب، ممکن است هم به عنوان باز و هم به عنوان اسید ضعیف یا قوی عمل کنند. اگر گروه آمین تنها استخلاف‌های آلیفاتیکی را حمل کند، این ترکیبات در هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید حل شده ولی در سدیم بی‌کربنات حل نمی‌شود (B)₂A.



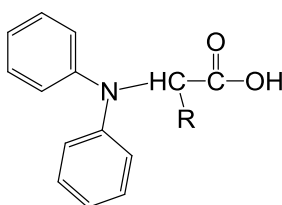
شکل ۴-۱۹- وجود گروه‌های آلیفاتیکی بر روی ساختار آمینو اسیدها

حضور گروه آریل بر روی اتم نیتروژن خصلت بازی را کاهش می‌دهد، بطوری که این ترکیبات، حتی در محلول سدیم بی‌کربنات حل می‌شوند.



شکل ۴-۲۰- آمینو اسیدهای دارای یک گروه آریل بر روی نیتروژن

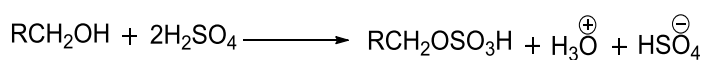
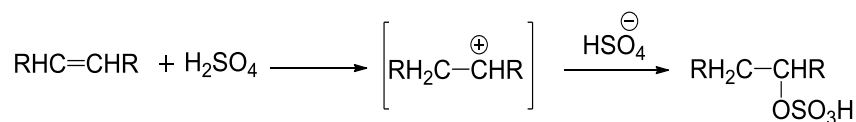
اگر دو گروه آریل به اتم نیتروژن متصل شوند، ترکیب دیگر بازی نبوده بلکه بسادگی مانند اسید قوی عمل می‌کند.



شکل ۴-۲۱- وجود دو گروه آریل بر روی نیتروژن آمینو اسیدها

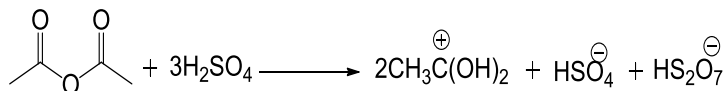
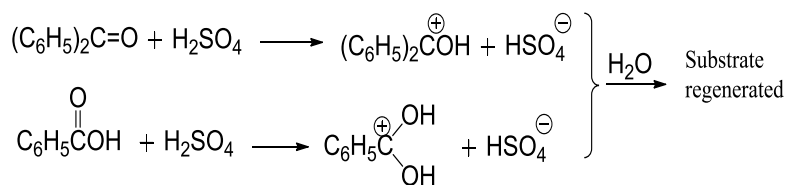
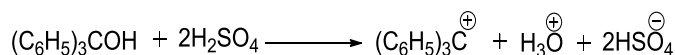
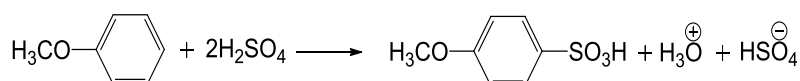
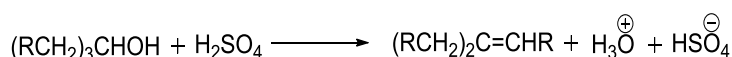
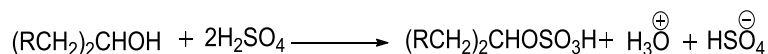
ه) انحلال در سولفوریک اسید سرد و غلیظ

حلال سولفوریک اسید را برای ترکیبات خنثی و نامحلول که عنصری غیر از کربن، هیدروژن و اکسیژن نداشته باشند، بکار می‌برند. اگر جسم غیراشباع باشد به آسانی سولفونه می‌شود، یا اگر گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار داشته باشد در محلول سولفوریک اسید سرد و غلیظ حل می‌شود. در بسیاری از موارد حل شدن در محلول سولفوریک اسید همراه با واکنش‌هایی نظیر سولفوناسیون، پلیمریزاسیون، آبگیری یا اضافه شدن سولفوریک اسید به اتصال اولفینی یا استیلنی است.



شکل ۴-۲۲- واکنش آلکن‌ها و الکل‌ها با سولفوریک اسید سرد و غلیظ

آبی که پس از تشکیل استر سولفات ایجاد می‌شود، به وسیله سولفوریک اسید غلیظ به یون هیدرونیوم تبدیل می‌شود.



شکل ۴-۲۳- واکنش (انحلال) ترکیبات مختلف با سولفوریک اسید سرد و غلیظ

آلکان‌ها، سیکلو آلکان‌ها و مشتقات هالوژنه آنها در سولفوریک اسید نامحلولند. همچنین هیدروکربن‌های ساده آروماتیکی و مشتقات هالوژنه آنها تحت این شرایط سولفونه نشده و در نتیجه در آن نامحلولند. وجود دو گروه الکیل یا بیشتر بر روی حلقه بنزن اجازه می‌دهد که ترکیبات به آسانی سولفونه شده و در نتیجه پلی آلکیل بنزن‌ها در سولفوریک اسید به آسانی حل می‌شوند.

روش عمومی شناسایی ترکیبات آلی

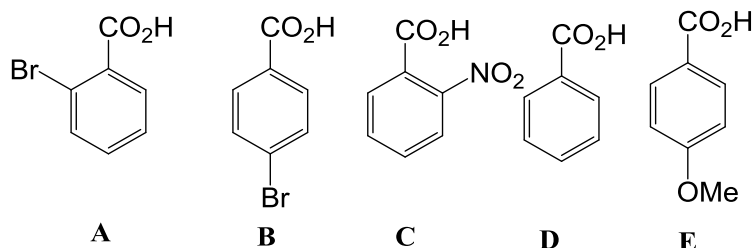
شناسایی ترکیبات آلی، شامل آزمایش‌های تعیین نقطه ذوب یا نقطه جوش، تعیین دسته‌بندی حلالیت و بررسی رفتار ترکیب مجهول در مقابل شعله می‌باشد. از این اطلاعات و اطلاعات مربوط به رنگ، حالت فیزیکی و بو این امکان به دست می‌آید که تا حدودی ابهامات را درباره نوع گروه‌های عاملی که وجود دارد، برطرف کنیم. مرحله بعدی در شناسایی، به دست آوردن اطلاعات ویژه درباره حضور یا عدم حضور گروه‌های عاملی می‌باشد. برای این منظور تعدادی از آزمایش‌ها را که برای طبقه بندی کردن سودمند می‌باشد را باید انتخاب کرد. در هر یک از آزمایش‌های موجود در فصل بعد دستور العملی برای استفاده از معرفی که ممکن است در شناسایی گروه‌های عاملی موثر باشند، داده شده است. برخی از این معرف‌ها برای یک گروه عاملی ویژه هستند ولی بعضی دیگر برای دو یا چند گروه عاملی می‌باشد.

نکته: هر آزمایش را با دقت زیاد طوری انجام دهید که مطمئن باشید اگر آن را مجدداً انجام دهید به همان نتیجه می‌رسید. از آنجا که آزمایش‌ها قابلیت اعتماد متفاوتی دارند و ممکن است در آزمایش‌های متفاوت برای یک گروه از ترکیبات، جواب‌های یکنواخت حاصل نشود. در چنین مواردی قضاوت را باید بر مبنای آزمایش‌هایی که اعتماد بیشتری به آنها است، انجام داد. **برای یافتن ترکیبات مجهول، یک آزمایش مثبت خوب از چندین آزمایش منفی با ارزش‌تر است.**

مسائل فصل

- ۱- چه آزمایش‌های مقدماتی برای شناسایی ترکیبات می‌شناسید. چهار مورد نام برده و برای هر کدام مثالی بیاورید.
- ۲- چگونه می‌توان با سوزاندن، نمک کربوکسیلیک اسیدها را شناسایی کرد.
- ۳- قندها و الکل‌ها هر دو دارای گروه هیدروکسی هستند، در مورد چگونگی سوختن آنها و دلیل تفاوت آن توضیح دهید.
- ۴- چرا بعضی از ترکیبات جامد هیچ بوئی ندارند؟ چه دلیل منطقی می‌توان برای آن ذکر کرد؟
- ۵- ساده‌ترین راه برای شناسایی ترکیبات آلیفاتیک از آروماتیک چیست؟ توضیح دهید.
- ۶- انواع ثابت‌های فیزیکی را نام برده و بگوئید چگونه به شناسایی ترکیبات آلی کمک می‌کنند؟
- ۷- چگونه از خالص بودن یک مایع یا جامد می‌توان اطمینان حاصل کرد.
- ۸- در شیمی، برای خالص نمودن مایعات از عمل و برای خالص نمودن جامدات از عمل استفاده می‌نمایند.
- ۹- نقطه ذوب و رنج ذوب را تعریف کنید.
- ۱۰- ناخالصی‌ها چه تاثیری بر روی نقطه ذوب می‌گذارند؟
- ۱۱- چگونه می‌توان با نقطه ذوب از یکسان بودن دو ماده که نقطه ذوب یکسان دارند، مطمئن شد؟
- ۱۲- اثر نوع ناخالصی بر نقطه جوش را توضیح دهید.
- ۱۳- عوامل موثر بر نقطه جوش را نام برده، نوع و چگونگی اثر گذاری را توضیح دهید. (حداقل ۴ مورد)
- ۱۴- انواع حلالیت را نام برده و برای هر یک مثالی بیاورید. یک کاربرد برای هر کدام نام ببرید.

- ۱۵- در شیمی آلی، چه ترکیباتی را محلول گویند (مقیاس اصلی و آزمایشگاهی آن را بیان کنید)؟
- ۱۶- چگونه از اسیدی، بازی یا خنثی بودن ترکیبات محلول در آب می‌توان اطمینان حاصل کرد؟ روش را شرح دهید.
- ۱۷- عوامل موثر بر حلالیت را بنویسید (سه مورد).
- ۱۸- چرا نقطه ذوب ماده فوماریک اسید (ترانس) از ایزومر سیس خود یعنی مالتیک اسید بسیار بیشتر است (ساختار $\text{HO}_2\text{CCHCHCO}_2\text{H}$)؟
- ۱۹- چرا گلوکز در آب محلول ولی پلیمر آن یعنی سلولز نامحلول است؟
- ۲۰- اثر شاخه در ترکیبات هم خانواده و هم کربن را بر نقطه ذوب و جوش توضیح دهید.
- ۲۱- ترکیبات زیر را بر اساس ترتیب قدرت اسیدی مرتب کنید؟



- ۲۲- چرا آمین‌هایی که در حالت عادی در آب نامحلول هستند، در محلول ۵٪ هیدروکلریک اسید در آب کاملاً حل می‌شوند؟ یک مثال بزنید.
- ۲۳- چرا کربوکسیلیک اسیدی که در حالت عادی در آب نامحلول است، در محلول ۵٪ سدیم بی‌کربنات در آب حل می‌شود؟ یک مثال بزنید.
- ۲۴- چرا آلکن‌ها در سولفوریک اسید غلیظ حل می‌شوند ولی آلکان‌ها و سیکلوآلکان‌ها نامحلول هستند؟

فصل دوم:

شناسایی ترکیبات آلی

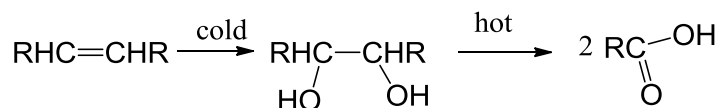
آزمایش پنجم

ترکیبات غیراشباع

آلکن‌ها و آلکین‌ها دو دسته از ترکیبات غیراشباع هستند که گروه عاملی آنها به ترتیب پیوند دوگانه و پیوند سه‌گانه کربن-کربن است. برای تهیه مشتق جامد ترکیبات آلیفاتیک غیراشباعی که گروه عاملی دیگر ندارند راه ساده و مستقیمی در دست نیست. واکنش با پتاسیم پرمنگنات و برم در کربن تتراکلرید دو روش برای شناسایی ترکیبات غیراشباع است.

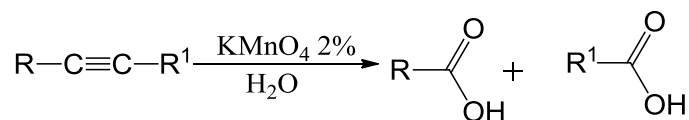
الف) محلول پتاسیم پرمنگنات (آزمایش بایر^۱)

محلول پتاسیم پرمنگنات (به رنگ ارغوانی) به وسیله ترکیباتی که دارای پیوند اتیلنی و استیلنی هستند بی‌رنگ می‌شود. این آزمایش به نام آزمایش بایر نیز شناخته می‌شود. در محلول آبی سرد و رقیق از اثر پرمنگنات بر آلکن‌ها، گلیکول‌ها حاصل می‌شوند. اگر محلول واکنش را حرارت دهیم، بر اثر پیشرفت واکنش زنجیره کربنی شکسته می‌شود.



شکل ۵-۱- اکسیداسیون آلکن‌ها با پتاسیم پرمنگنات در محلول آبی سرد و گرم

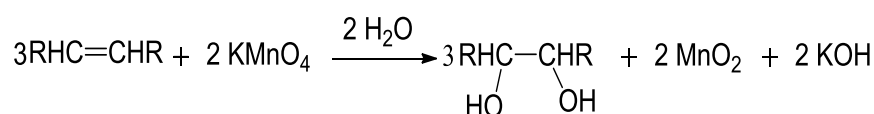
پیوندهای استیلنی معمولاً بر اثر محلول پتاسیم پرمنگنات شکسته شده و منجر به تشکیل اسید می‌شوند.



شکل ۵-۲- اکسیداسیون پیوندهای استیلنی با پتاسیم پرمنگنات

^۱ - Baeyer's reaction

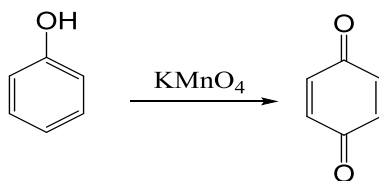
سرعت بی‌رنگ شدن پرمنگنات به وسیله ترکیب غیراشباع، بستگی به حالت ترکیب آلی دارد. اگر ترکیب مورد آزمایش، خیلی نامحلول باشد لازم است آن را به صورت پودر درآورده و مخلوط واکنش را چندین دقیقه به شدت تکان داد، و یا آن را در یک حلالی که خود بر پرمنگنات اثر نداشته باشد حل نمود. بررسی واکنش پرمنگنات با ترکیبات غیراشباع نشان می‌دهد که ضمن پیشرفت واکنش، محیط شروع به قلیائی شدن می‌کند.



شکل ۵-۳- معادله اکسیداسیون ترکیبات غیراشباع با پتاسیم پرمنگنات و قلیائی شدن محیط واکنش

در هر حال، نباید از این معرف در محلول قلیائی استفاده شود، زیرا در این صورت ماهیت آزمایش تغییر می‌کند. مثلاً در محلول سدیم کربنات، حتی استون جواب مثبت می‌دهد. اغلب رسوب دی اکسید منگنز (رسوب قهوه‌ای رنگ) مشاهده نمی‌شود ولی رنگ بنفش پتاسیم پرمنگنات به تدریج تغییر کرده و به قرمز قهوه‌ای تبدیل می‌شود.

در شناسایی ترکیبات غیراشباع، آزمایش بایر بر آزمایش برم در کربن تتراکلرید ارجح‌تر است. ترکیبات کربونیل‌دار که محلول برم را بی‌رنگ می‌کنند معمولاً به آزمایش بایر جواب منفی می‌دهند. برای مثال استون، اگرچه محلول برم را سریعاً بی‌رنگ می‌کند ولی آن را می‌توان به عنوان حلال در آزمایش بایر بکار گرفت. آلدهیدها به آزمایش بایر جواب مثبت می‌دهند اما بسیاری از آنها از جمله بنزالدهید و فرمالدهید محلول برم را بی‌رنگ نمی‌کنند. فرمیک اسید و استرهاش که دارای گروه $\text{CH}=\text{O}$ هستند نیز پرمنگنات را بی‌رنگ می‌کنند. الکل‌ها دسته دیگری از ترکیبات هستند که محلول پرمنگنات را بی‌رنگ می‌کنند ولی بر برم اثری ندارند. فنول‌ها و آریل آمین‌ها نیز محلول پرمنگنات را بی‌رنگ می‌کنند و خودشان بر اثر اکسیداسیون به کینون‌ها تبدیل می‌شوند.



شکل ۵-۴- اکسیداسیون فنول با پتاسیم پرمنگنات و تبدیل آن به کینون

روش کار: ۰/۱ گرم (دو قطره) ترکیب مجهول را به یک میلی لیتر آب یا ترشیو- بوتیل الکل اضافه کنید. ضمن تکان دادن لوله آزمایش به آن قطره قطره محلول ۰/۲٪ پتاسیم پرمنگنات اضافه کنید. از بین رفتن رنگ ارغوانی پرمنگنات و یا تشکیل محلول قهوه‌ای جواب مثبت است.

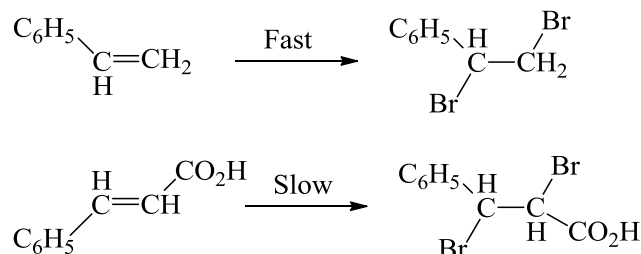
اگر رنگ پرمنگنات در مدت ۳۰ تا ۶۰ ثانیه از بین نرفت آن را به مدت ۵ دقیقه به حال خود بگذارید و در این مدت گاهی آن را به شدت تکان دهید. انجام واکنش جزئی نشانه مثبت بودن واکنش نیست بلکه ممکن است به دلیل حضور ناخالصی باشد. معمولاً اگر برای ۰/۱ گرم مجهول بیش از یک قطره از محلول ۰/۲٪ پرمنگنات مصرف شد نشانه مطمئنی برای مثبت بودن واکنش است.

توجه: محتویات لوله آزمایش را حتماً در ظروف مخصوص (دورریز غیرقابل بازیافت) و در صورت عدم وجود در دستشویی داخل هود بریزید تا سلامتی شما به خطر نیفتد.

ب) محلول برم در کربن تتراکلرید

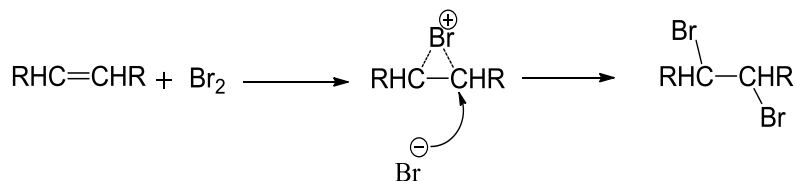
این معرف در تشخیص پیوند اتیلنی و استیلنی کاربرد وسیعی دارد. این آزمایش مکمل آزمایش پتاسیم پرمنگنات است. کربن تتراکلرید حلال خوبی برای برم و بسیاری از ترکیبات آلی است ولی HBr را در خود حل نمی‌کند. آزاد شدن HBr انجام یک واکنش جانشینی را تأیید نموده و انجام یک واکنش افزایشی را رد می‌کند. در تشخیص ساختمان غیراشباعی به وسیله برم در کربن تتراکلرید، هنگامی که به کربن پیوند دو گانه یا سه گانه، گروه‌های الکترون کشنده متصل باشد، امکان اشتباه وجود دارد. در این صورت واکنش خیلی کند بوده بطوری که تصور می‌شود،

واکنش انجام نمی‌شود. واکنش‌های زیر مثال‌هایی در این مورد هستند.



شکل ۵-۵- واکنش برم در کربن تتراکلرید با دو ترکیب غیراشباع متفاوت

آزمایش مثبت برای واکنش غیراشباعی آن است که رنگ قرمز برم بدون متصاعد شدن HBr ناپدید گردد. برای مشخص کردن HBr از کاغذ تورنسل مرطوب که در دهانه لوله آزمایش قرار می‌دهند، استفاده کنید. در آزمایش کیفی وقتی از برم استفاده می‌شود، CCl₄ را به عنوان حلال انتخاب می‌کنند. مکانیزم واکنش در این حلال پیچیده است. واکنش با مقادیر بسیار جزئی آب یا اسید کاتالیز می‌شود. در حلال قطبی مانند آب، متانول یا استیک اسید، واکنش در دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول اولفین با برم ترکیب شده، یون برمونیوم ایجاد می‌کند. در مرحله دوم یون برمونیوم با یون برمید ترکیب شده محصول بدست می‌آید. از آنجایی که یون برمونیوم با معکوس شدن آرایش فضائی کربن می‌شکند، اتم‌های برم در دو جهت مخالف نسبت به پیوند دوگانه اضافه می‌شوند.

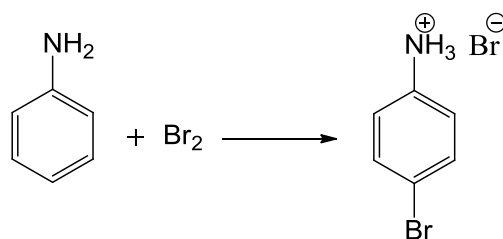


شکل ۵-۶- مکانیزم واکنش آب برم با پیوند دوگانه غیراشباع

بی‌رنگ شدن برم همراه با متصاعد شدن HBr، نشانه انجام واکنش جانشینی است که مخصوص بسیاری از ترکیبات آروماتیک (به خصوص فنول‌ها) و ترکیبات قابل انولیزه (به خصوص ۱،۳-دی‌کتون‌ها) می‌باشد.

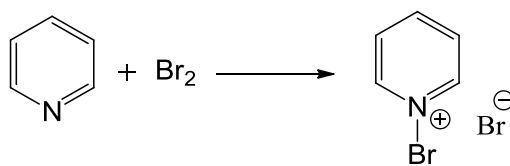
در آمین‌های آروماتیک اولین مول HBr تشکیل شده آزاد نمی‌شود بلکه با عامل

آمین وارد واکنش شده و آن را به نمک مربوطه تبدیل می‌کند.



شکل ۵-۷- واکنش برم با آمین‌های آروماتیک

برخی از آمین‌های نوع سوم مانند پیریدین بر اثر واکنش با برم به پیریمید تبدیل می‌شوند. همه آمین‌های آلیفاتیک، برم را بی‌رنگ می‌کنند.

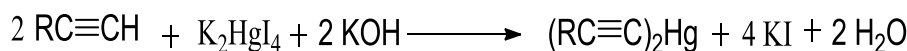


شکل ۵-۸- واکنش برم با پیریدین

روش کار: به یک لوله آزمایش حدود ۰/۱ گرم از جامد یا ۰/۱ میلی لیتر (دو قطره) از مایع مجهول را بریزید. ۰/۵ میلی لیتر کربن تتراکلرید به لوله آزمایش اضافه کنید و سپس قطره قطره از محلول ۲٪ برم در کربن تتراکلرید را به محلول مورد نظر اضافه نمائید. بی‌رنگ شدن بیش از دو قطره محلول ۲٪ برم در کربن تتراکلرید بدون خروج HBr نشانه جواب مثبت برای ترکیبات غیر اشباع است.

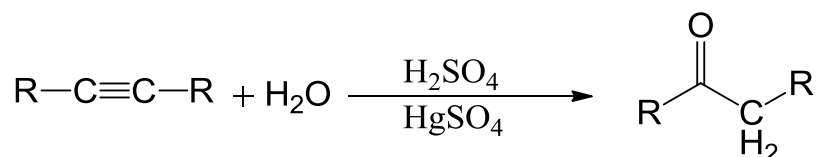
مشتق سازی ترکیبات غیراشباع

بیشتر هیدروکربن‌های اشباع نشده را می‌توان به وسیله ثابت‌های فیزیکی آنها تشخیص داد. در بعضی از موارد محصول حاصل از آنها با برم، هیدروژن هالید، نیتروزیل کلرید و غیره، مشتقات مناسبی هستند. همچنین می‌توان آنها را به وسیله اکسید نمودن به اسید تبدیل نمود و از اسیدهای حاصل مشتق تهیه کرد و آنها را مورد شناسایی قرار داد. در مورد مشتقات ترکیبات استیلن انتهائی که دارای گروه C-H انتهائی هستند، می‌توان آنها را با معرف نسلر ترکیب و مشتقات مناسبی تهیه نمود.



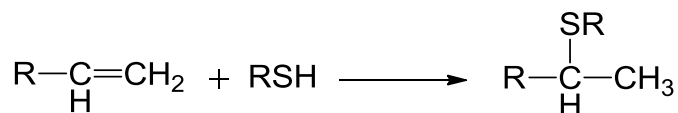
شکل ۵-۹- استفاده از معرف نسلر برای مشتق‌سازی استیلن‌های انتهائی

ترکیبات استیلنی دو استخلافی را می‌توان با آب در مجاورت سولفوریک اسید و سولفات جیوه به کتون تبدیل نمود.



شکل ۵-۱۰- تبدیل ترکیبات استیلنی به کتون

آلکن‌ها را می‌توان با مرکاپتان‌ها و تیوفنول‌ها ترکیب و سولفیدهای مربوط را به دست آورد. این واکنش طبق قانون مارکونیکوف انجام می‌شود، مگر اینکه در محیط پراکسید باشد.



شکل ۵-۱۱- واکنش آلکن‌ها با مرکاپتان بر اساس قاعده مارکونیکوف

آزمایش ششم

ترکیبات آروماتیک

واکنش آلومینیوم کلرید-کلروفرم (واکنش آلکیلاسیون فریدل-کرافتس)^۱

این آزمایش برای اثبات وجود حلقه آروماتیک است و فقط در مورد ترکیباتی انجام می‌شود که در سولفوریک اسید غلیظ نامحلولند. در این آزمایش، ترکیب آروماتیک در مجاورت کاتالیزور آلومینیوم کلرید بدون آب با کلروفرم ترکیب می‌شود. رنگی که در این واکنش ظاهر می‌شود اغلب برای هر نوع ترکیب آروماتیک، کاملاً اختصاصی است. ولی ترکیبات آلیفاتیک با این آزمایش رنگ ناچیزی می‌دهند، یا رنگی ایجاد نمی‌کنند. در جدول زیر فهرست چند خانواده از ترکیبات آروماتیک و رنگ اختصاصی آنها آورده شده است.

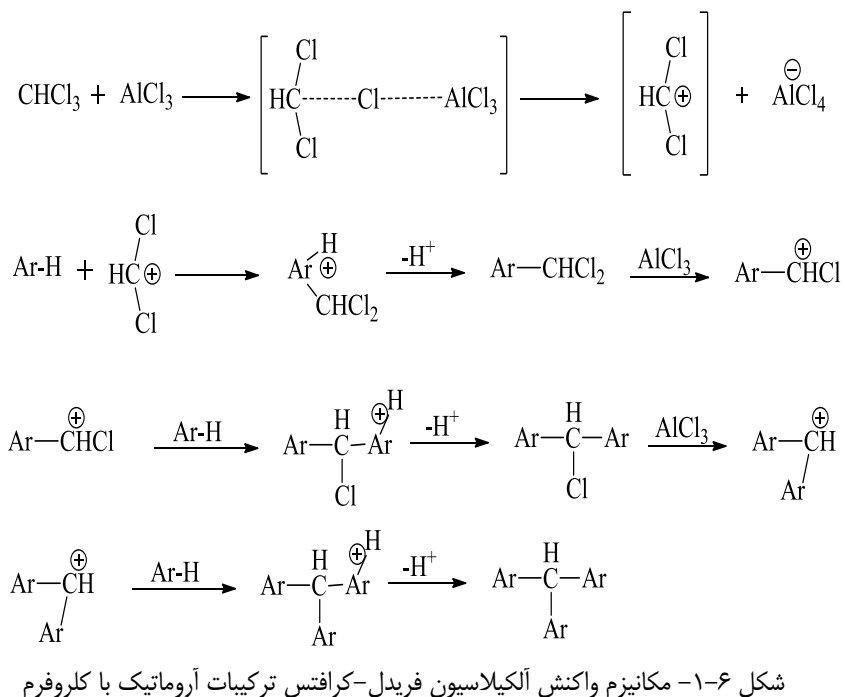
جدول ۶-۱- ترکیبات آروماتیک و رنگ اختصاصی آنها در واکنش آلومینیوم کلرید-کلروفرم

نوع ترکیب	رنگ
بنزن و ترکیبات بنزنی	نارنجی تا قرمز
آریل هالیدها	نارنجی تا قرمز
نفتالین	آبی
بی‌فنیل	بنفش
فنانترن	ارغوانی
آنتراسن	سبز

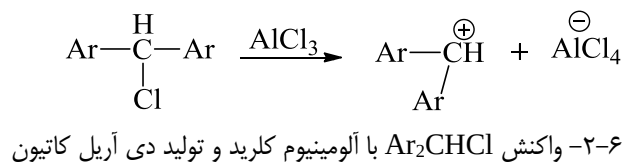
این رنگ‌ها اغلب با گذشت زمان تغییر می‌کنند و در خاتمه به محلول‌های قهوه‌ای رنگ تبدیل می‌شوند. از کربن تتراکلرید هم بجای کلروفرم می‌توان استفاده کرد. این واکنش که به واکنش آلکیلاسیون فریدل-کرافتس معروف است در سه مرحله انجام

^۱ - Friedel-Crafts alkylation reaction

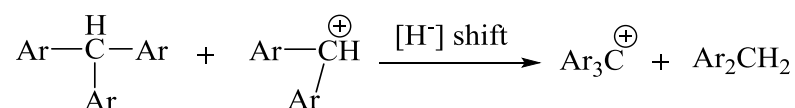
می‌گیرد. آلکیلایسون به وسیله AlCl_3 کاتالیز می‌شود.



کلریدهای جزئی استخلاف شده مانند Ar_2CHCl یا ArCHCl_2 نیز می‌توانند با آلومینیوم کلرید وارد واکنش شده و تولید منو یا دی آریل کاتیون نمایند.



این کاتیون‌ها یون H^- را از تری آریل متان، جذب کرده و تولید تری آریل متیل کاتیون پایدار می‌کنند.



شکل ۶-۳- واکنش دی آریل کاتیون با تری آریل متان و تولید کاتیون رنگی تری آریل متیل

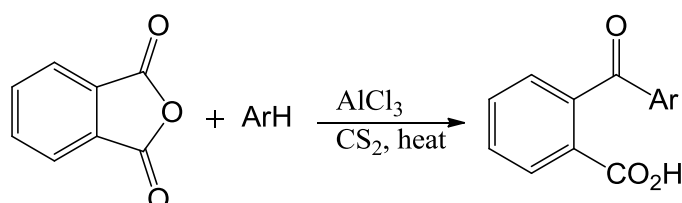
این رنگ‌ها در اثر تشکیل اجزائی مانند کاتیون تری فنیل متیل $(C_6H_5)_3C^+$ ، به وجود می‌آیند. چنین یون‌هایی بدلیل آنکه بار آنها به راحتی در سه حلقه آروماتیک رزونانس کرده و پخش می‌شود، رنگی هستند.

آزمایش مثبت بسیار مفید است ولی اگر آزمایش منفی باشد باز هم احتمال ساختمان آروماتیکی وجود دارد، زیرا فعالیت بعضی از ترکیبات آروماتیک به حدی کم است که به آسانی در معرض واکنش‌های فریدل-کرافتس قرار نمی‌گیرند. در آریل هالیدها به سختی نتیجه مثبت مستقیماً به دست می‌آید ولی تجزیه عنصری وجود هالوژن را به راحتی مشخص می‌کند. در صورت منفی بودن آزمایش نیترات نقره و همچنین آزمایش سدیم یدید در استون، به احتمال زیاد ترکیب یک وینیل هالید یا یک هالید آروماتیک می‌باشد. این دو ترکیب در برابر نیترات نقره و سدیم یدید فعالیت بسیار کمی دارند. به کمک آزمایش آلومینیوم کلرید-کلروفرم، می‌توان وینیل هالید را از هالید آروماتیک تشخیص داد.

روش کار: در یک لوله آزمایش که نزدیک به حالت افقی نگه داشته شده، حدود ۰/۱ گرم آلومینیوم کلرید بدون آب را حرارت دهید تا تصعید شود و به ۳ تا ۴ سانتیمتری انتهای لوله برسد. لوله را بگذارید تا حدی که دست را نسوزاند، سرد شود. سپس حدود ۰/۱ گرم از جسم جامد مجهول یا دو قطره از جسم مایع را از جدار لوله اضافه کنید و به دنبال آن ۲ یا ۳ قطره کلروفرم بیفزائید. ظهور یک رنگ واضح (از قرمز تا آبی) در محل تماس نمونه و کلروفرم با آلومینیوم کلرید، دلالت بر وجود حلقه آروماتیک است.

مشتق سازی ترکیبات آروماتیک

آرویل بنزوئیک اسید:



شکل ۴-۶- واکنش فریدل-کرافتس ترکیبات آروماتیک با انیدرید فتالیک

ترکیبات آروماتیک و مشتقات هالوژنه آنها در واکنش فریدل-کرافتس با انیدرید فتالیک، ایجاد آرویل بنزوئیک اسید می‌کنند. در این واکنش مشتقی با گروه عامل -COOH ایجاد می‌شود که به راحتی قابل شناسایی است و با تعیین معادله خنثی سازی اسید حاصل، وزن مولکولی کتواسید و از روی آن وزن مولکولی ترکیب اولیه محاسبه می‌گردد.

$$۱۴۸ - \text{وزن مولکولی کتواسید} = \text{وزن مولکولی ترکیب (ArH)}$$

روش کار: به محلول یک گرم ترکیب آروماتیک خشک و ۱/۲ گرم انیدرید فتالیک در ۱۰ میلی لیتر کربن دی‌سولفید خشک، ۲/۴ گرم آلومینیوم کلرید خشک بیفزائید. مخلوط را روی حمام آب به مدت ۳۰ دقیقه بازروانی^۱ کنید. لایه کربن دی‌سولفید را جدا کرده و به باقیمانده ۱۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ و ۱۰ میلی لیتر آب بیفزائید و محلول را پیوسته تکان دهید. اگر آرویل بنزوئیک اسید به صورت جامد جدا گردید آن را صاف کرده و با آب بشوئید. چنانچه مایع روغنی تشکیل شده است، مخلوط را روی حمام یخ سرد کنید تا جامد شود. محلول را به مدت یک دقیقه با ۳۰ میلی لیتر محلول ۱۰٪ آمونیوم هیدروکسید که به آن ۰/۱ گرم زغال فعال افزوده شده است، بجوشانید. محلول داغ را صاف کرده و سرد کنید و ۲۵ گرم یخ خرد شده به آن بیفزائید و محلول را با HCl غلیظ اسیدی کنید. آرویل بنزوئیک اسید حاصل را صاف کرده و با اتانول رقیق شده (۳۰ تا ۸۰٪) متبلور سازید.

^۱ -Reflux

آزمایش هفتم

آلکیل هالیدها و آریل هالیدها

هالوژن ممکن است به عنوان استخلاف بر روی همه ترکیبات آلی وجود داشته باشد. به استثناء برخی ترکیبات پرفلئور، فقط هیدروکربن‌های هالوژنه در دسته حلالیت I قرار می‌گیرند. آزمایش‌های سدیم یدید در استون و نیترات نقره الکلی برای تمایز بین آلکیل هالیدها و نیز دسته بندی آلکیل هالیدها مورد استفاده قرار می‌گیرند. علاوه بر این اغلب آریل هالیدها به آزمایش‌های مربوط به تشخیص ساختار آروماتیک پاسخ مثبت می‌دهند.

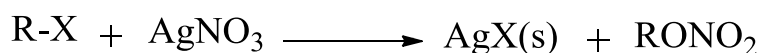
آزمایش سدیم یدید در استون: افزایش فعالیت از چپ به راست به دلیل انجام واکنش با مکانیزم SN_2



آزمایش نیترات نقره الکلی: افزایش فعالیت از راست به چپ به دلیل انجام واکنش با مکانیزم SN_1

هالیدهایی که با سدیم یدید در استون واکنش می‌دهند باید از طریق مکانیزم SN_2 پیش روند و ترکیباتی که با نیترات نقره الکلی وارد واکنش می‌شوند باید از طریق مکانیزم SN_1 پیش روند. سدیم یدید در استون، یون یدید را ایجاد می‌کند که یک هسته دوست بسیار خوب است، اما استون حلال بسیار ضعیفی برای یونی‌زاسیون است. بنابراین، این معرف تمایل به انجام واکنش با مکانیزم SN_2 دارد. از سوی دیگر یون نیترات یک عامل هسته دوست ضعیف بوده ولی اتانول یک حلال یونیزه کننده بسیار خوب است و نقره با قدرتی که برای جذب هالوژن خارج شده دارد، به خوبی به انجام یونی‌زاسیون کمک می‌کند. پس این معرف، تمایل به انجام واکنش با مکانیزم SN_1 دارد.

الف) محلول نیترات نقره اتانولی



شکل ۷-۱- واکنش آلکیل هالیدها با نیترات نقره اتانولی

این معرف برای دسته بندی ترکیبات دارای هالوژن مورد استفاده قرار می گیرد. بسیاری از ترکیبات هالوژن دار آلی با نیترات نقره، تولید هالید نقره نامحلول می نمایند. سرعت این واکنش، بیان کننده پیوند نسبی اتم هالوژن در ترکیب هالوژن دار می باشد.

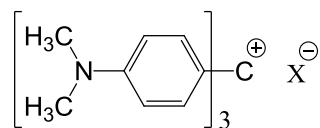
واکنش پذیری انواع ترکیبات هالوژنه با نیترات نقره الکلی:

۱- ترکیبات هالوژنه محلول در آب که در محلول الکلی نیترات نقره، فوراً تولید رسوب می کنند عبارتند از:

الف- نمک های آمونیوم هالیدها

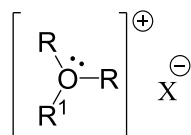


ب- کربونیوم هالیدها



Crystal violet

ج- نمک های اکسونیوم



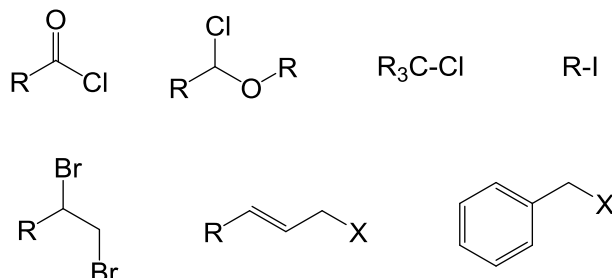
R¹ = alkyl, H

د- آسیل کلریدها با وزن مولکولی کم: بسیاری از این ترکیبات به وسیله آب هیدرولیز شده و تولید یون هالید می کنند. سولفونیل هالیدها نیز در این دسته قرار می گیرند.



شکل ۷-۲- واکنش آسیل کلریدها با آب

۲- ترکیبات نامحلول در آب که از نظر نحوه عمل نسبت به محلول الکلی نیترات نقره در دمای معمولی، فوراً رسوب می کنند.



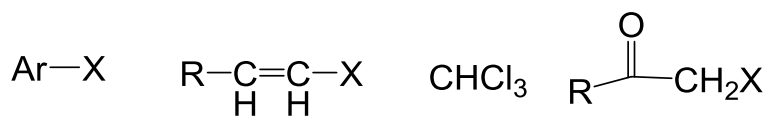
شکل ۳-۷- ترکیبات هالوژنه نامحلول در آب که در دمای معمولی با محلول الکلی نیترات نقره رسوب می‌دهند

۳- ترکیبات نامحلول در آب که از نظر نحوه عمل نسبت به محلول الکلی نیترات نقره در دمای معمولی آهسته عمل می‌کنند و یا اصلاً واکنش نمی‌دهند ولی در دمای بالاتر به سهولت تولید رسوب می‌کنند.



شکل ۴-۷- ترکیبات هالوژنه نامحلول در آب که در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد با محلول الکلی نیترات نقره رسوب می‌دهند

۴- ترکیبات نامحلول در آب که از نظر نحوه عمل نسبت به محلول الکلی نیترات نقره در گرما نیز بی‌اثرند.



شکل ۵-۷- ترکیبات هالوژنه نامحلول در آب که در گرما نیز با محلول الکلی نیترات نقره رسوب نمی‌دهند

روش کار: ۰/۱ گرم یا دو قطره از ترکیب هالوژنه مجهول را به یک میلی لیتر از محلول اتانولی ۲٪ نیترات نقره اضافه کنید. اگر پس از پنج دقیقه در دمای اتاق واکنشی صورت نگیرد، مخلوط را در حمام آب گرم تا ۶۰ درجه حرارت دهید، اگر رسوب تشکیل

شد رنگ آن را یادداشت کنید. به این مخلوط دو قطره محلول نیتریک اسید ۵٪ اضافه کنید. اگر رسوب حل شد آن را یادداشت کنید. هالیدهای نقره در نیتریک اسید رقیق نامحلولند ولی نمک‌های نقره محلول می‌باشند.

توجه داشته باشید که محتویات لوله آزمایش را در دستشویی داخل هود بریزید تا فضای آزمایشگاه آلوده نگردد.

ب) واکنش سدیم یدید در استون

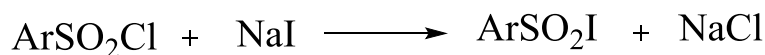
اساس این آزمایش بر این واقعیت استوار است که سدیم کلرید و سدیم برمید در استون بسیار کمتر نسبت به سدیم یدید حل می‌شوند. ترتیب واکنش پذیری هالیدهای ساده در محلول سدیم یدید در استون به ترتیب زیر است.

نوع سوم > نوع دوم > نوع اول

برمیدهای نوع اول در دمای 25°C در مدت سه دقیقه با سدیم یدید ایجاد رسوب می‌کنند و حال آنکه کلریدهای نوع اول در این دما تشکیل رسوب نمی‌دهند و به منظور انجام واکنش می‌بایستی تا 50°C درجه سانتیگراد حرارت داده شوند. برمیدهای نوع دوم و سوم در 50°C درجه سانتیگراد واکنش می‌دهند، ولی کلریدهای نوع سوم در این مدت تقریباً جواب نمی‌دهند و برای انجام واکنش به یک یا دو روز وقت نیاز دارند.

بنزیل هالیدها ($\text{Ar-CH}_2\text{-X}$) و آلیل هالیدها ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{X}$) نسبت به سدیم یدید در استون شدیداً واکنش پذیرند و رسوب سدیم هالید در دمای 25°C درجه سانتیگراد در مدت سه دقیقه تشکیل می‌شود.

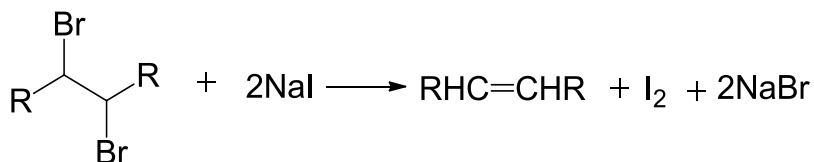
سولفونیل کلریدها با معرف سدیم یدید در استون فوراً تولید رسوب می‌کنند.



شکل ۶-۷- واکنش سولفونیل کلریدها با معرف سدیم یدید در استون

ترکیبات ۲،۱-دی‌کلرو و ۲،۱-دی‌برمو آلکان‌ها نه تنها تولید سدیم کلرید یا برمید

می‌کنند، بلکه ید نیز آزاد می‌کنند.



شکل ۷-۷- واکنش ۲،۱-دی برمو آلکان با معرف سدیم یدید در استون

مقایسه نتایج حاصل از ۲،۱-دی هالو اتان‌ها در ۲۵ درجه سانتیگراد به صورت رسوب به شکل زیر می‌باشد.

$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ ۱/۵ دقیقه

$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ۳ دقیقه

$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ رسوب نمی‌دهد

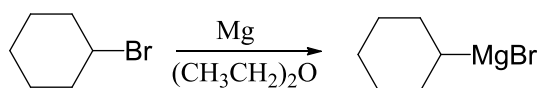
(البته در 50°C به مدت ۲/۵ دقیقه رسوب می‌دهد)

روش کار: به یک لوله آزمایش یک میلی لیتر محلول سدیم یدید در استون بریزید و به آن دو قطره از ترکیب کلر یا برم دار بیفزائید. چنانچه ترکیب جامد باشد، حدود 50°C میلی گرم (۰/۰۵ گرم) آن را در حداقل مقدار استون حل کنید و سپس معرف را اضافه کنید. لوله آزمایش را تکان دهید و بگذارید تا برای مدت سه دقیقه در دمای اتاق بماند. آیا رسوبی تشکیل می‌شود یا خیر؟ در صورتی که پس از سه دقیقه تغییری حاصل نشد، مخلوط را در یک بشر آب در 50°C درجه سانتیگراد گرم کنید. پس از شش دقیقه گرم کردن آن را به دمای اتاق برسانید و مشاهده کنید که آیا رسوبی تشکیل می‌شود یا خیر؟ گاهی پس از مخلوط کردن معرف‌ها، رسوب فوراً تشکیل می‌شود، در این حالت در صورتی آزمایش مثبت است که رسوب پس از تکان دادن و پس از گذشت سه دقیقه باز هم در حالت خود باقی بماند.

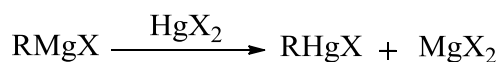
مشتق سازی آلکیل هالیدها و آریل هالیدها

۱- معرف گرینیارد و آلکیل مرکوریک هالیدها

هالیدهای آلیفاتیک (بجز فلئوریدها) می‌توانند به معرف گرینیارد تبدیل شوند. مثلاً سیکلو هگزیل منیزیم برمید از واکنش آلکیل هالید مربوطه با منیزیم در اتر خشک تهیه و با معرف‌های خاص واکنش می‌دهد و مشتق قابل جداسازی را تولید می‌نماید.



شکل ۷-۸- واکنش تبدیل سیکلو هگزیل برمید به معرف گرینیار



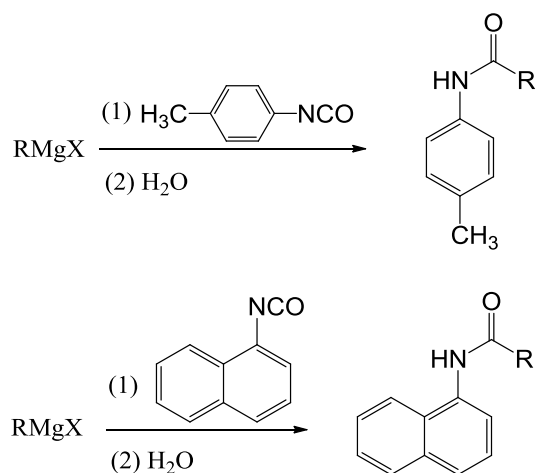
شکل ۷-۹- واکنش تبدیل معرف گرینیارد به آلکیل مرکوریک هالیدها

روش کار: در محلول یک میلی لیتر آلکیل هالید در ۱۵ میلی لیتر اتر خشک (در یک بالن کاملاً تمیز و خشک) ۰/۳ گرم منیزیم را پراکنده سازید و یک کریستال ید بیفزائید تا واکنش شروع شود. پس از تکمیل واکنش آن را با کاغذ صافی، صاف کنید و محلول صاف شده را به لوله آزمایش

حاوی ۴ تا ۵ گرم کلرید، برمید و یا یدید جیوه (II) (با توجه به هالوژن موجود در آلکیل هالید) بیفزائید. مخلوط واکنش را به شدت هم بزنید و بر روی حمام بخار آب به مدت چند دقیقه گرم کرده و حلال را تبخیر کنید تا خشک شود. باقیمانده را با ۲۰ میلی لیتر الکل ۹۵٪ جوشانده و صاف کنید. محلول صاف شده را با ۱۰ میلی لیتر آب رقیق کرده و در حمام یخ سرد کنید. الکیل مرکوریک هالید حاصل را صاف کرده و با اتانول ۶۰٪ متبلور کنید.

۲- مشتق آنیلید، تولوئید و N-نفتیل آمید از آلکیل هالید

معرف گرینیارد را مطابق روش قبل تهیه کنید و با محلول ۰/۵ میلی لیتر فنیل، پارا-تولیل و یا α -نفتیل ایزوسیانات در ۱۰ میلی لیتر اتر خشک واکنش دهید. مخلوط را همزده و اجازه دهید در مدت ۱۰ دقیقه واکنش کامل گردد. حدود ۲۵ میلی لیتر محلول ۲٪ کلریدریک اسید اضافه کرده و به شدت تکان دهید. لایه اتری را جدا کرده و توسط منیزیم سولفات خشک کنید. اتر را تقطیر کرده و باقیمانده را با متانول، اتر یا پترولیوم اتر متبلور کنید.



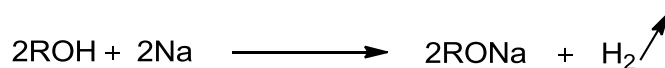
شکل ۷-۱۰- واکنش معرف گرینیارد با ایزوسیاناتها

آزمایش هشتم

الکل‌ها

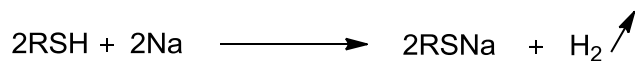
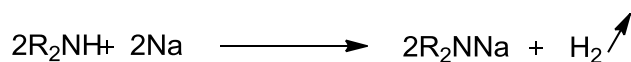
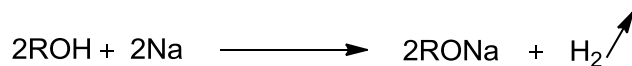
الف) تشخیص هیدروژن فعال توسط فلز سدیم

از اثر سدیم تازه بریده شده بر الکل، هیدروژن آزاد می‌شود (مواظب باشید محیط بدون آب باشد). هرچه گروه آلکیل در الکل بزرگتر شود، شدت اثر آن بر سدیم کاهش می‌یابد.



شکل ۸-۱- واکنش الکل‌ها با سدیم فلزی

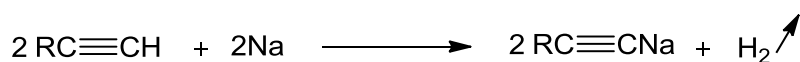
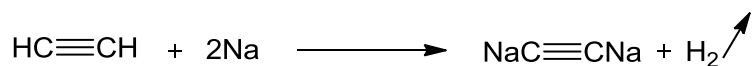
اگر بخواهید این آزمایش را بر روی ترکیبات جامد یا خیلی غلیظ (ویسکوز) انجام دهید، می‌بایست ابتدا آنها را در یک حلال بی‌اثر مانند بنزن حل کنید و سپس به آن سدیم اضافه کنید. همچنین گروه‌های عاملی شامل اتم هیدروژن متصل به اکسیژن، نیتروژن یا گوگرد با سدیم وارد واکنش شده و هیدروژن آزاد می‌کنند.



شکل ۸-۲- واکنش هیدروژن متصل به اکسیژن، نیتروژن و گوگرد با سدیم فلزی

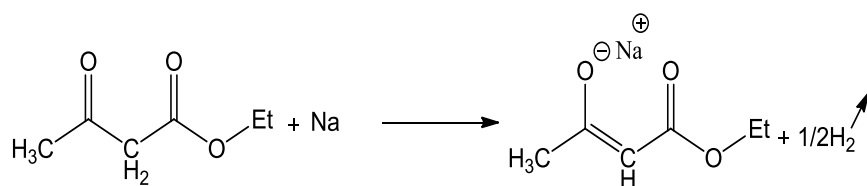
این آزمایش برای الکل‌های با جرم مولکولی متوسط (دارای ۳-۸ کربن) بسیار مفید می‌باشد. الکل‌های سبک‌تر به صورت بی‌آب کمتر در دسترس هستند. وجود مقادیر بسیار جزئی رطوبت در یک ترکیب، موجب پاسخ مثبت به این آزمایش می‌شود. الکل‌های سنگین‌تر از هشت کربن با سدیم به کندی واکنش می‌دهند و متصاعد شدن گاز هیدروژن

چندان محسوس نیست، لذا این آزمایش در مورد آنها ارزش چندانی ندارد.
ترکیبات دارای متیلن فعال مانند استیلن یا استیلن‌های تک استخلافی نیز با سدیم وارد واکنش می‌شوند.



شکل ۸-۳- واکنش هیدروژن متصل به استیلن‌های انتهائی با سدیم فلزی

گروه متیلن مجاور با گروه کربنیل، به ویژه وقتی که بین دو گروه کربنیل قرار گیرد با سدیم وارد واکنش می‌شود.

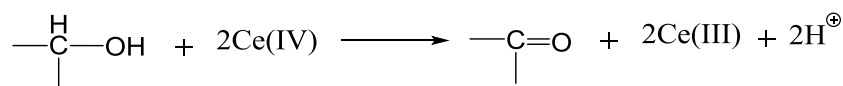


شکل ۸-۴- واکنش هیدروژن متیلن فعال با سدیم فلزی

واضح است که اسیدهای کربوکسیلیک نیز به راحتی با سدیم وارد واکنش می‌شوند.

روش کار: در یک لوله آزمایش کاملاً خشک، نیم میلی لیتر الکل مجهول بریزید و به آن یک تکه بسیار کوچک سدیم اضافه کنید. تشکیل حباب نشانه وجود هیدروژن فعال در ترکیب می‌باشد.

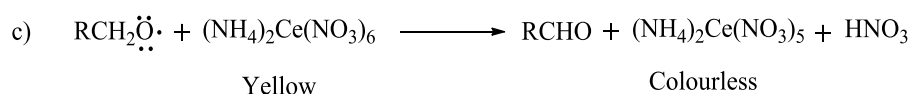
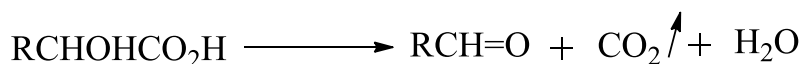
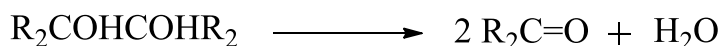
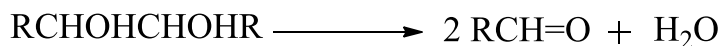
ب) اکسایش سربیک آمونیوم نترات



شکل ۸-۵- واکنش اکسیداسیون-احیاء کمپلکس سربیک با الکل‌ها

این معرف که محلولی از آمونیوم هگزانیتراتوسرات در نیتریک اسید رقیق می‌باشد، زرد رنگ بوده و وقتی با ترکیبات دارای گروه‌های هیدروکسی الکلی، مجاور گردد، تشکیل

a) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 + \text{RCH}_2\text{OH} \longrightarrow [\text{Red Complex}]$


$$\text{R}_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{R}_2\text{C=O} + \text{H}_2\text{O}$$


شکل ۸-۷- محصول واکنش الکل‌های متفاوت با سریک آمونیوم نیترات

از بین ترکیبات منوهیدروکسی ساده، متانول شدیدترین رنگ قرمز را می‌دهد. همچنان که وزن مولکولی الکل‌ها زیاد می‌شود شدت رنگ به نسبت عکس آن کمتر می‌شود و به قرمز قهوه‌ای گرایش می‌یابد. فرمالین (فرمالدهید ۴۰٪) نیز به دلیل داشتن متانول به عنوان ناخالصی، تولید رنگ قرمز می‌کند. استالدهید نیز غالباً به دلیل داشتن استالدول ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CHO}$) تولید رنگ قرمز می‌کند. تمام آلدئیدهای خالص، اسیدهای اشباع و غیراشباع، اترها و استرها به این آزمایش جواب منفی می‌دهند (رنگ قرمز ایجاد نمی‌کنند). فنول‌ها رنگ قرمز ویژه ایجاد نمی‌کنند ولی به صورت محلول در دی اکسان، اکسید شده رنگ قهوه‌ای یا سیاه تولید می‌کنند. جدول ۸-۱ زمان تقریبی برای بی‌رنگ شدن کمپلکس قرمز را برای ترکیبات مختلف نشان می‌دهد.

روش کار:

۱- برای ترکیبات محلول در آب:

به نیم میلی لیتر از معرف آمونیوم‌هگزانیتراتوسرات، ۵ قطره از مایع مجهول یا ۰/۲ گرم از جامد مجهول را اضافه کنید. آن را خوب مخلوط کنید. اگر رنگ زرد معرف در محلول به قرمز تغییر کرد، جواب مثبت است. دقت کنید چه زمانی بی‌رنگ می‌شود، اگر تا ۱۵ دقیقه تغییر رنگ نداد آن را به مدت چند ساعت به حال خود رها کنید. همچنین اگر حباب‌های CO_2 متصاعد شد آن را یادداشت کنید.

۲- برای ترکیبات نامحلول در آب:

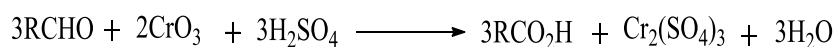
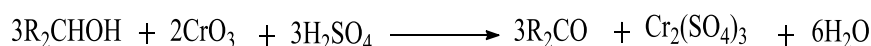
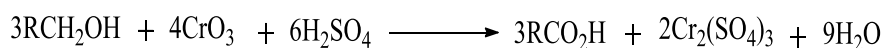
یک میلی لیتر از دی اکسان خالص را به نیم میلی لیتر معرف اضافه کنید و به آن ۲-۳ قطره از مایع مجهول یا ۰/۲-۰/۱ گرم از جامد مجهول اضافه کنید. آن را خوب مخلوط کنید. سپس مشاهدات خود را مانند قسمت قبل یادداشت نمایید.

جدول ۸-۱- زمان لازم برای احیاء کمپلکس قرمز Ce(IV) به کمپلکس بی‌رنگ Ce(III) در ۲۰ درجه سانتیگراد

Time		Time	
Primary alcohols		glycerol	10 min
allyl alcohol	6 min	propylene glycol	15 min
1-propanol	3,6 h	Diethylene glycol	3 h
Benzyl alcohol	4.0 h	Ethylene glycol	5 h
1-butanol	4.1 h	1,4-butanediol	1 h
2-methyl-1-propanol	4.1 h	Carbohydrates	
1-heptanol	5.0 h		
ethanol	5.5 h	glucose	1 min
methanol	7.0 h	fructose	30 sec
2-methyl-1-butanol	7.0 h	galactose	1 min
1-decanol	12.0 h	lactose	5 min
Secondary alcohols		maltose	8 min
		sucrose	12 min
cyclohexanol	3.7 h	cellulose (insoluble)	No red
2-propanol	6.0 h	starch(insoluble)	No red
2-butanol	9.0 h	Hydroxy acids	
2-pentanol	17.0 h		
2-octanol	16.0 h	Lactic acid	15 sec + CO ₂
diphenylcarbinol	12.0 h	Malic acid	30 sec + CO ₂
Tertiary alcohols		Tartaric acid	1 min + CO ₂
		Mandelic acid	1 min + CO ₂
<i>tert</i> -butyl alcohol	>48 h	Citric acid	1 min + CO ₂
<i>tert</i> -pentyl alcohol	>48 h		
Diols, triols..., polyols		Hydroxy ketones	
pinacol	5 sec	3-hydroxy-2-butanone	15 sec
mannitol	38 sec	3-methyl-3-hydroxy-2-butanone	10 sec
2,3-butanediol	1 min		

ج) انیدرید کرمیک (کرمیوم تری اکسید یا معرف جونز^۱)

این آزمایش یک روش سریع برای شناسایی الکل‌های نوع اول و دوم از نوع سوم است (حضور گروه هیدروکسی بر روی کربنی که حداقل دارای یک اتم هیدروژن است را نشان می‌دهد). الکل‌های نوع اول و دوم بدون هیچگونه محدودیتی به لحاظ جرم مولکولی به این تست پاسخ مثبت می‌دهند (حتی کلسترول $C_{27}H_{46}O$). اگر چه آلدهیدها هم به این تست پاسخ مثبت می‌دهند اما تمایز آنها از الکل‌ها به روش‌های دیگر به راحتی امکان‌پذیر است. اولفین‌ها، استیلن‌ها، آمین‌ها، اترها و کتون‌ها به شرط آنکه خالص باشند، در طول ۲ ثانیه به این آزمایش پاسخ منفی می‌دهند (انول‌ها به این آزمایش پاسخ مثبت می‌دهند و فنول‌ها محلول تیره ایجاد می‌کنند).



شکل ۸-۸- واکنش الکل‌های نوع اول، دوم، آلدهیدها و الکل نوع سوم با معرف جونز

روش کار: در یک لوله آزمایش دو قطره مایع مجهول یا ۰/۱ گرم از جامد مجهول و سپس دو قطره از معرف انیدرید کرمیک (معرف جونز) را اضافه کنید. الکل‌های نوع اول و دوم به این آزمایش جواب مثبت می‌دهند و تولید یک سوسپانسیون به رنگ سبز تا آبی می‌کنند. الکل‌های نوع سوم واکنش قابل ملاحظه‌ای در مدت دو ثانیه نمی‌دهند و محلول نارنجی باقی می‌ماند. به تغییراتی که پس از گذشت دو ثانیه ایجاد می‌شود نباید توجه کرد.

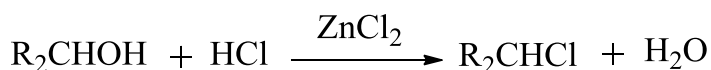
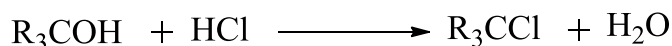
د) معرف لوکاس^۲ $ZnCl_2/HCl$

این آزمایش اغلب اطلاعات مفیدی در مورد دسته بندی الکل‌ها به ما می‌دهد. اگر

^۱ - jones reagent

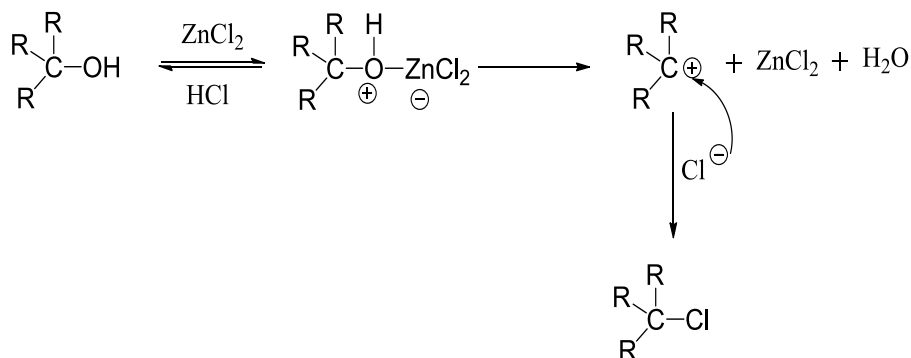
^۲ - Lucas' reagent

گروه هیدروکسی الکل به کربنی وصل باشد که بتواند کاتیون پایدار ایجاد نماید، به این آزمایش پاسخ مثبت می‌دهد. الکل‌های نوع اول مانند اتانول به تست لوکاس جواب مثبت نمی‌دهند.



شکل ۸-۹- واکنش الکل‌های نوع دوم و سوم با معرف لوکاس

مکانیزم واکنش به قرار زیر است:

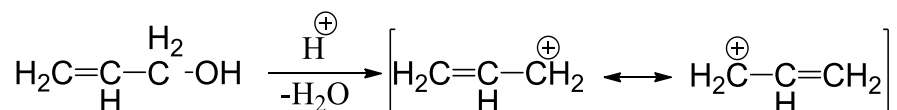


شکل ۸-۱۰- مکانیزم واکنش لوکاس

از آنجایی که جواب مثبت آزمایش لوکاس مربوط به تشکیل آلکیل کلرید به صورت فاز مایع دوم است، بنابراین آزمایش لوکاس را فقط در مورد الکل‌هایی باید به کار گرفت که در معرف لوکاس محلول باشند، زیرا اگر نامحلول باشند خود الکل یا معرف تشکیل دو فاز خواهد داد و جواب مثبت مشخص نمی‌شود. به این جهت این تست را برای الکل‌های تک عاملی کوچکتر از شش کربن و الکل‌های چند عاملی معمولی می‌توان به کار گرفت.

فعالیت واکنشگر لوکاس بستگی به ساختمان الکل مورد واکنش دارد. الکل‌های نوع اول حتی در حضور HCl و ZnCl₂ واکنش محسوسی نمی‌دهند (البته در دمای معمولی). الکل‌های نوع سوم با کلریدریک اسید غلیظ سریع وارد واکنش می‌شوند و الکیل هالید مربوطه در دمای اتاق در مدت چند ثانیه، ابتدا به صورت سوسپانسیون شیری رنگ و سپس لایه روغنی ظاهر می‌گردد. با افزایش ZnCl₂ به HCl اسیدیته محیط افزایش

می‌یابد (ZnCl_2) یک اسید لوئیس قوی است، در نتیجه سرعت واکنش بیشتر می‌شود). فعالیت بیشتر الکل نوع سوم مربوط به پایداری بیشتر کربوکاتیون حدواسط می‌باشد. آلایل الکل و بنزیل الکل اگر چه یک الکل نوع اول هستند ولی به دلیل تولید کربوکاتیون پایدار، با معرف لوکاس سریع واکنش داده و آلکیل هالید مربوطه را ایجاد می‌کنند.



شکل ۸-۱۱- واکنش آلایل الکل در محیط اسیدی و شکل‌های رزونانسی کربوکاتیون مربوطه

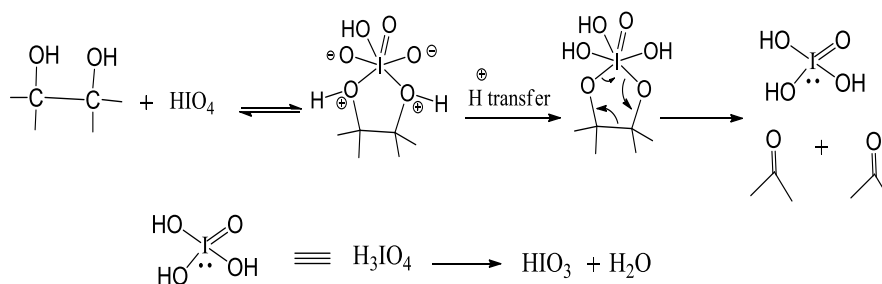
الکل‌های نوع دوم از نظر سرعت واکنش حدواسط بین الکل‌های نوع اول و سوم می‌باشند. اگر چه الکل نوع دوم با کلریدریک اسید غلیظ به تنهایی (بدون حضور ZnCl_2) واکنش قابل ملاحظه‌ای نمی‌دهد ولی در حضور ZnCl_2 واکنش آن تقریباً سریع است. در مدت حدود ۵ دقیقه، رنگ کدر (شیری) ظاهر می‌شود و پس از ده دقیقه لایه آلکیل کلرید قابل تشخیص است.

روش کار: یک لوله آزمایش برداشته و داخل آن الکل مورد نظر ۰/۲۵ میلی لیتر (۵ تا ۶ قطره) ریخته و ۱/۵ میلی لیتر HCl غلیظ اضافه کرده و خوب هم بزنید. بنزیل الکل، آلایل الکل و الکل‌های نوع سوم به راحتی سوسپانسیون شیری رنگ تشکیل می‌دهند و سپس لایه آلکیل کلرید به صورت لایه روغنی روی محلول ظاهر می‌گردد. الکل نوع اول و دوم در این شرایط جواب نمی‌دهند. اگر واکنش در مرحله اول انجام نشد، به لوله آزمایش مورد نظر ۱ گرم ZnCl_2 بدون آب اضافه کرده، خوب هم بزنید. اگر تغییری مشاهده نشد کمی آن را حرارت دهید. در این حالت الکل نوع دوم سوسپانسیون شیری می‌دهد ولی الکل نوع اول جواب نمی‌دهد.

ه) اثر پریدیک اسید بر دی‌آل‌ها و پلی‌آل‌های مجاور

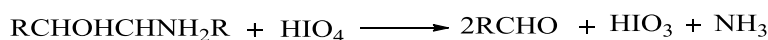
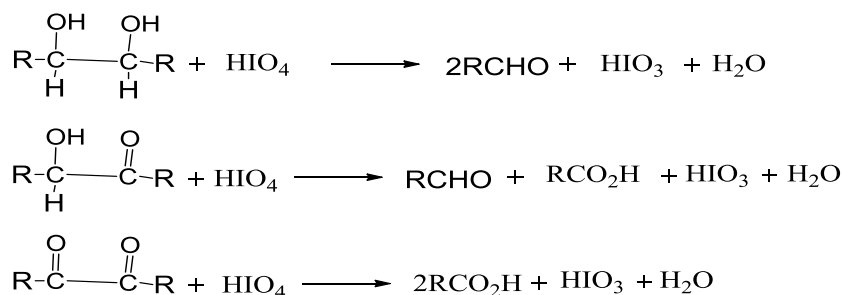
پلی‌آل‌ها با ساختمان $(-\text{COH}-\text{COH}-)$ ویژگی خاصی دارند که شیمی آنها با شیمی الکل‌های معمولی متفاوت است. پریدیک اسید خاصیت اکسید کنندگی بسیار انتخابی بر روی ۲،۱- گلیکول‌ها، α -هیدروکسی آلدهیدها، α -هیدروکسی کتون‌ها، ۲،۱- دی کتون‌ها، α -هیدروکسی اسیدها، α -آمینوالکل‌ها و ترکیبات مشابه دارد. باید توجه

داشت مقدار معرف و اسید نیتریک به طور دقیق به کار رود. این آزمایش بر این مبنا استوار است که یدات نقره در نیتریک اسید رقیق تقریباً نامحلول است، در صورتی که پریدات نقره کاملاً محلول است. اگر مقدار نیتریک اسید خیلی زیاد باشد یدات نقره رسوب نخواهد کرد. ۳،۱-گلیکول‌ها، کتون‌ها و آلدئیدها تحت شرایط فوق با پریدیک اسید واکنش نمی‌دهند. آزمایش پریدیک اسید برای ترکیبات محلول در آب مفیدتر است.



شکل ۸-۱۲- مکانیزم اکسیداسیون دی‌آل‌های مجاور با پریدیک اسید

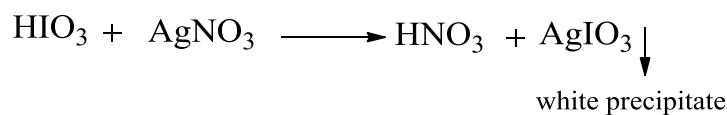
به واکنش‌های زیر با پریدیک اسید توجه کنید:



شکل ۸-۱۳- چند مثال از واکنش دی‌آل‌های مجاور با پریدیک اسید و محصولات آنها

روش کار: دو میلی لیتر از معرف پریدیک اسید را در یک لوله آزمایش بریزید و فقط یک قطره (نه بیشتر) نیتریک اسید غلیظ به آن بیفزائید و به خوبی تکان دهید. سپس یک قطره از مایع مجهول یا یک بلور کوچک از جامد مجهول را به آن بیفزایید. آن را به مدت ۱۰-۱۵ ثانیه خوب تکان دهید. و سپس ۱-۲ قطره از محلول ۵٪ آبی نیترات نقره

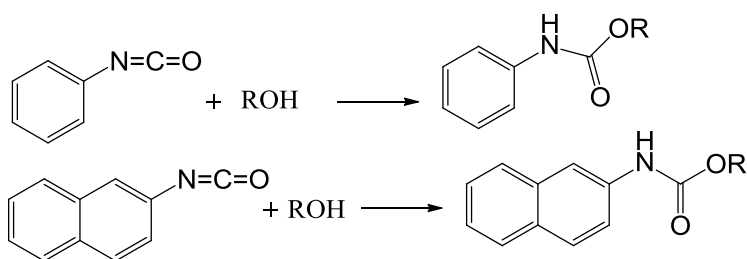
به آن بیفزایید. تشکیل فوری رسوب سفید یدات نقره نشان می‌دهد که ترکیب مورد آزمایش، اکسید شده و در اثر این عمل پریدات به یدات تبدیل شده که این امر مؤید جواب مثبت به آزمایش است. تشکیل نشدن رسوب یا ظهور یک رسوب قهوه‌ای که بر اثر تکان دادن، مخلوط در آن حل می‌شود، نشانه جواب منفی است. در مورد پلی آل‌های نامحلول در آب، جهت سهولت واکنش می‌توان به محیط واکنش حلال دی اکسان اضافه کرد.



شکل ۸-۱۴- معادله واکنش یدیک اسید با نیترات نقره

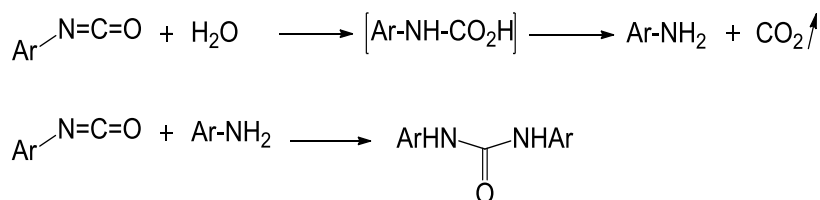
مشتق سازی الکل‌ها و ترکیبات پلی هیدروکسی اورتان‌ها (فنیل و α - نفتیل اورتان)

وقتی که یک الکل با ایزوسیاناتی که استخلاف آریل دارد ($\text{Ar-N}=\text{C}=\text{O}$) ترکیب می‌شود، الکل به ایزوسیانات اضافه می‌شود و اورتان حاصل می‌شود. α -نفتیل ایزوسیانات و فنیل ایزوسیانات، مثالی از ایزوسیانات‌هایی هستند که عموماً مصرف می‌شوند.



شکل ۸-۱۵- واکنش الکل‌ها با ایزوسیانات‌ها

مهم‌ترین واکنش جانبی که صورت می‌گیرد، واکنش آب با ایزوسیانات است. آب ایزوسیانات را هیدرولیز می‌کند و آمین حاصل با ایزوسیانات دیگر ترکیب می‌شود و اوره دو استخلافی می‌دهد. اوره‌های حاصل به علت تقارن، در درجه حرارت‌های بالا ذوب می‌شوند. از این جهت وجود آنها خالص سازی اورتان مورد نظر را بسیار مشکل می‌کند. هنگام استفاده از این روش دقت کنید که الکل بدون آب باشد. این نوع مشتق‌سازی برای فنول‌ها نیز مفید است.



شکل ۸-۱۶- واکنش آب با ایزوسیانات‌ها و تولید مشتقات اوره

روش کار: به یک گرم (یا یک میلی لیتر) الکل یا فنول مورد نظر در لوله آزمایش ۰/۵ میلی لیتر فنیل یا α - نفتیل ایزوسیانات بیفزائید (در مورد فنول ۲-۳ قطره پیریدین بدون آب یا تری اتیل آمین را به عنوان کاتالیزور به مخلوط اضافه کنید). الکل‌های نوع اول در دمای اتاق واکنش می‌دهند (واکنش گرمازا است)، الکل‌های نوع دوم با حرارت ملایم به مدت سه دقیقه و الکل نوع سوم به کندی (با محصول کم) واکنش می‌دهند. پس از پنج دقیقه، لوله را در حمام یخ سرد کنید و جداره‌ی لوله را با میله شیشه‌ای خراش دهید تا عمل تبلور صورت گیرد. محصول را صاف کرده و در پترولیوم اتر یا CCl_4 متبلور کنید. بلورها را خشک کرده و نقطه ذوب آن را تعیین کنید.

آزمایش نهم

فنول‌ها

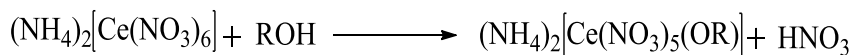
برای تشخیص گروه هیدروکسی فنولی می‌توان از آزمایش‌های زیر استفاده کرد:

۱- معرف سریک آمونیوم نیترات، ۲- محلول فریک کلرید و ۳- آب برم

علاوه بر این، آزمایش حلالیت نیز شواهد مقدماتی را در اختیار می‌گذارد. زیرا فنول‌ها در محلول سدیم هیدروکسید ۵٪ حل می‌شوند، ولی معمولاً در محلول سدیم بی‌کربنات ۵٪ نامحلولند. با این وجود باید دقت کرد، زیرا فنول‌هایی که گروه‌های بسیار الکترونگاتیو دارند (مانند ۲،۴،۶-تری برموفنول و ۲،۴-دی نیتروفنول) اسیدهای قویتری هستند و ممکن است در سدیم بی‌کربنات ۵٪ نیز حل شوند.

الف) معرف سریک آمونیوم نیترات

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



شکل ۹-۱- واکنش معرف سریک آمونیوم نیترات با الکل‌ها و فنول‌ها

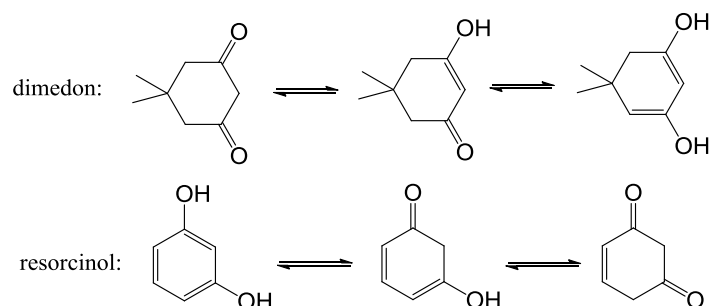
الکل‌ها و فنول‌هایی که کمتر از ده اتم کربن دارند، جواب مثبت می‌دهند. الکل‌ها محلول قرمز رنگ ایجاد می‌کنند و فنول‌ها در محلول آبی، رسوب قهوه‌ای تا قهوه‌ای مایل به سبز می‌دهند، اما در دی اکسان محلول قرمز تا قهوه‌ای به وجود می‌آورند. در این واکنش، ایجاد رنگ نشانه آزمایش مثبت است.

روش کار: حدود ۰/۰۲ گرم از جسم جامد یا یک قطره از جسم مایع مجهول را در ۲ میلی لیتر آب حل کنید و به آن ۰/۵ میلی لیتر معرف سریک آمونیوم نیترات بیفزائید. مخلوط را تکان دهید و به رنگ آن توجه کنید. چنانچه جسم مجهول در آب نامحلول باشد، ماده را در یک میلی لیتر دی اکسان حل کنید و سپس ۰/۵ میلی لیتر معرف را

اضافه کنید.

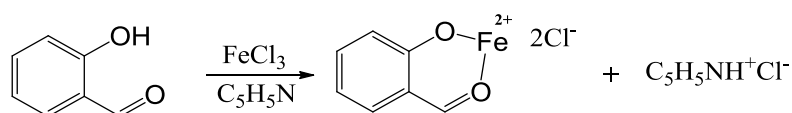
ب) معرف فریک کلرید

فنول‌ها و انول‌ها معمولاً با فریک کلرید ترکیب شده و کمپلکس‌های رنگی ایجاد می‌کنند، ولی رنگ‌های حاصل یکسان نیستند. این رنگ‌ها نه تنها به ماهیت فنول‌ها یا انول‌ها بستگی دارند، بلکه به نوع حلال، غلظت و مدت واکنش نیز مربوط می‌شوند. بعضی از فنول‌ها که در محلول آبی یا الکل رنگ نمی‌دهند، در محلول کلروفرم به خصوص پس از افزایش یک قطره پیریدین، رنگی می‌شوند. ماهیت کمپلکس‌های رنگی هنوز مشخص نشده است. ایجاد رنگ، وجود فنول‌ها و انول‌ها را مشخص می‌کند، با وجود این بسیاری از آنها رنگی تولید نمی‌کنند، بنابراین آزمایش منفی فریک کلرید بدون اطلاعات دیگری که مؤید آن باشد (مثلاً آزمایش‌های سربیک آمونیوم نیترات و آب برم)، ارزش چندانی ندارد. الکل‌ها، اترها، آلدهیدها، اسیدها، کتون‌ها، هیدروکربن‌ها و مشتقات هالوژن‌دار به این آزمایش جواب نمی‌دهند (یعنی بی‌رنگ، زرد کمرنگ، یا محلول‌های خرمائی رنگ ایجاد می‌شود). ترکیبات فنولی که به این آزمایش جواب نمی‌دهند عبارتند از پیکریک اسید، ۲،۶-دی‌ترشیوبوتیل فنول‌ها، فنول سولفونیک اسیدها و نفتول سولفونیک اسیدها، هیدروکینون، پارا-هیدروکسی فنیل گلايسين و پارا-هیدروکسی بنزوئیک اسید. ترکیب پارا-هیدروکسی بنزوئیک اسید رنگ زرد می‌دهد (که جواب منفی محسوب می‌شود)، حال آنکه سالیسیلیک اسید رنگ بنفش می‌دهد. استرهای پارا-هیدروکسی بنزوئیک اسید تولید رنگ ارغوانی و پارا-هیدروکسی بنزآلدهید تولید رنگ ارغوانی-بنفش می‌کند. جالب توجه است که دایمدون تولید رنگ ارغوانی زیبایی می‌نماید. فنول، رزورسینول، ارتو-متا- و یا پارا-کروزول‌ها تولید رنگ بنفش-آبی می‌کنند. کاتشول تولید رنگ سبز می‌کند که به سرعت تیره رنگ می‌گردد. در شکل ۹-۲ مشاهده می‌کنید که فرم توتومری دایمدون، شبیه فرم‌های توتومری فنول‌ها می‌باشد.



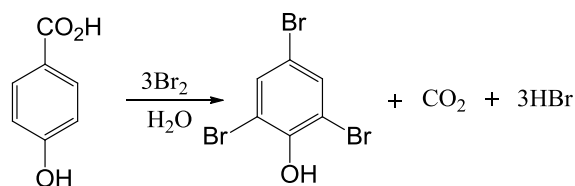
شکل ۹-۲- فرم‌های توتومری در دایمدون و رزورسینول

سالیسیل آلدهید با فریک کلرید در حضور پیریدین تشکیل کمپلکس شدیداً رنگی می‌دهد.



شکل ۹-۳- واکنش سالیسیل آلدهید با فریک کلرید در حضور پیریدین

باید توجه کرد که معرف‌های گروه‌های عاملی بدون خطا نیستند و در برخی موارد لازم است از معرف دوم یا سوم استفاده شود. مثلاً پارا-هیدروکسی بنزوئیک اسید با فریک کلرید جواب مثبت نمی‌دهد، ولی با آب برم به آسانی جواب می‌دهد و تولید ۶،۴،۲-تری برموفنول می‌کند.



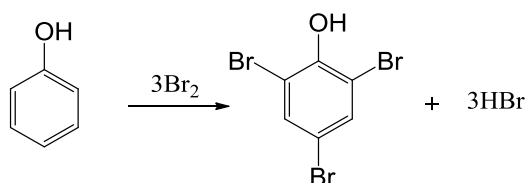
شکل ۹-۴- واکنش پارا-هیدروکسی بنزوئیک اسید با آب برم و تولید ۶،۴،۲-تری برموفنول

۶،۴،۲-تری برموفنول خود با تست فریک کلرید تولید رنگ آبی می‌کند. در محلول آبی و آبی-الکلی، 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 ترکیبات تولید رنگ زرد یا محلول خرمائی رنگ می‌کنند که کاملاً با رنگ حاصل از فنول‌ها متفاوت است.

روش کار: مقدار ۰/۱ گرم از جسم مجهول را در ۲ میلی لیتر آب حل کنید. چنانچه جسم در آب نامحلول باشد، آن را در مخلوطی از آب و اتانول حل کنید و چند قطره از محلول آبی فریک کلرید ۵٪ به آن بیفزائید. تغییرات رنگ را یادداشت کنید.

ج) آب برم

فنول‌ها عموماً در برابر ترکیبات الکترون دوست بسیار فعالند و از این رو با آب برم به آسانی برم‌دار می‌شوند. برم‌دار کردن ترکیبات در حلال‌های قطبی از طریق مکانیزم یونی انجام می‌شود که سریعتر از واکنش در حلال‌های غیرقطبی مانند کربن تتراکلرید است.



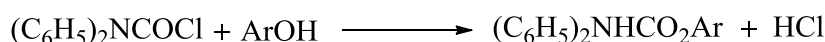
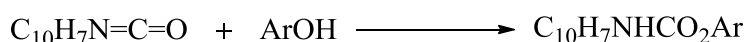
شکل ۹-۵- واکنش فنول با آب برم

روش کار: ۲ قطره از مایع مجهول (۰/۱ گرم جامد) و یک میلی لیتر آب مقطر را در لوله آزمایش ریخته و به آن قطره قطره آب برم اضافه کنید. بی‌رنگ شدن برم نشان دهنده مثبت بودن آزمایش است. در صورتی که ترکیب، فنول معمولی باشد، رسوب سفید تری‌برموفنول تولید می‌گردد.

مشتق سازی فنول‌ها

اورتان‌ها

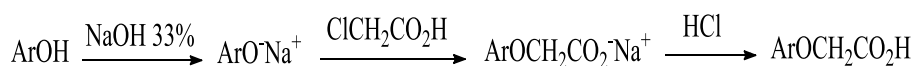
همانند الکل‌ها، هنگامی که فنول‌ها با ایزوسیانات واکنش می‌دهند، اورتان ایجاد می‌کنند. α -نفتیل ایزوسیانات، متداولترین معرف برای فنول‌هاست. این واکنش، با مقادیر کم پیریدین خشک کاتالیز می‌شود. در مواردی نیز از فنیل ایزوسیانات و دی فنیل کربامیل کلرید استفاده می‌شود.



شکل ۹-۶- واکنش فنول‌ها با ایزوسیانات‌ها

آریل اکسی استیک اسید

فنول‌ها در حضور باز به راحتی با کلرواستیک اسید واکنش داده و تولید آریل اکسی استیک اسید می‌کنند. علاوه بر تعیین نقطه ذوب، می‌توان معادله خنثی سازی آن را نیز تعیین کرد. تعیین دقیق معادله خنثی سازی معیار ارزیابی جرم مولکولی ترکیب فنولی می‌باشد.



شکل ۹-۷- واکنش فنول‌ها با کلرواستیک اسید و تولید آریل اکسی استیک اسید

روش کار: به یک بالن، ۲۵۰ میلی گرم فنول، ۵ میلی لیتر محلول ۳۳٪ سود و ۱/۵ گرم کلرو استیک اسید بیفزائید. مخلوط را بطور مداوم تکان دهید. چنانچه لازم است ۵-۱ میلی لیتر آب برای انحلال نمک سدیم فنوکسید اضافه کنید. بالن محتوی مخلوط را به مدت یک ساعت در آب جوش قرار دهید و پس از این مدت سرد کنید و با ۱۵-۱۰ میلی لیتر آب رقیق کنید. سپس توسط محلول HCl رقیق آن را نسبت به شناساگر قرمز کنگو، اسیدی کنید و با ۵۰ میلی لیتر اتر استخراج کنید. محلول اتری را با ۱۰ میلی لیتر آب سرد شسته و سپس با ۲۵ میلی لیتر محلول ۵٪ سدیم کربنات استخراج کنید. محلول

سدیم کربنات را با HCl رقیق، اسیدی کرده و آریل اکسی استیک اسید را بر روی کاغذ صافی جمع آوری و با آب متبلور نمایید.

قرمز کنگو: یک ترکیب دی آزو با رنگ قرمز می‌باشد (در محیط بازی قرمز و در محیط اسیدی آبی است).

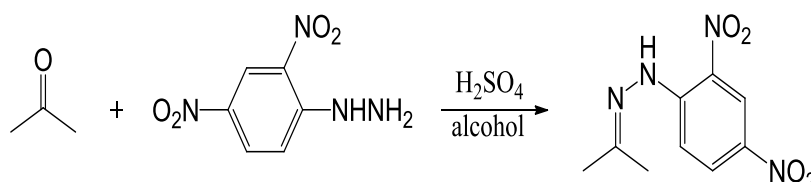
آزمایش دهم

آلدهیدها و کتون ها

آزمایش های عمومی آلدهیدها و کتون ها

الف) ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین

این آزمایش از کلیه آزمایش هایی که در تشخیص آلدهیدها و کتون ها به کار گرفته می شود، مناسب تر است.



شکل ۱۰-۱ واکنش گروه کربنیل آلدهیدها و کتون ها با معرف ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین

اغلب آلدهیدها و کتون ها، دی نیترو فنیل هیدرازون هایی را تولید می کنند که جامداتی نامحلول هستند. رسوب ممکن است در ابتدا روغنی بوده ولی با گذشت زمان شروع به تبلور نماید. البته تعدادی از کتون ها مانند متیل n-اکتیل کتون و دی n-پنتیل کتون و ترکیبات مشابه، تولید دی نیترو فنیل هیدرازون های روغنی می نمایند. مشکل دیگر در این آزمایش این است که برخی از مشتقات آلیل الکل (مانند سینامیل الکل) در مجاورت این معرف اکسید شده و به آلدهید یا کتون تبدیل می شوند و به این آزمایش جواب مثبت می دهند. مشکل بزرگتر از آنجا ناشی می شود که الکل ها بر اثر اکسیداسیون به وسیله هوا به آلدهید یا کتون تبدیل شوند و این آلدهید یا کتون به همراه الکل به صورت ناخالصی وجود داشته باشد. در این صورت چنین الکل هایی به این آزمایش تقریباً جواب مثبت می دهند (بستگی به مقدار آلودگی دارد).

رنگ ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازون تشکیل شده بستگی به ساختمان آلدهید یا کتون

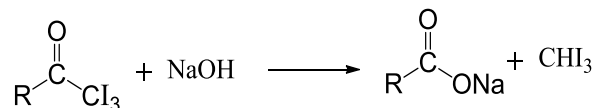
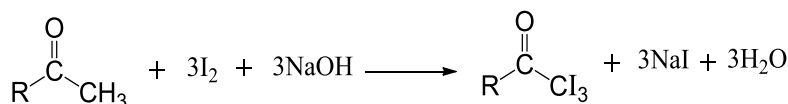
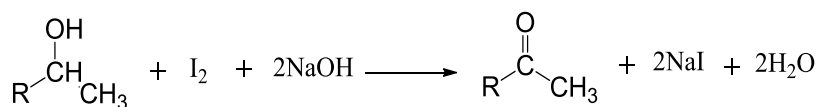
دارد. ۴،۲-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازون آلدهید یا کتون که گروه کربونیل آن با گروه عاملی دیگری مزدوج نباشد زرد است. مزدوج بودن گروه آلدهید یا کتون با پیوند دو گانه کربن-کربن یا حلقه بنزن باعث انتقال جذب ماکزیمم به ناحیه مرئی می‌شود، که به آسانی به وسیله طیف uv-visible قابل تشخیص است. این جابجائی ممکن است موجب تغییر رنگ زرد به قرمز نارنجی شود. به طور کلی، رنگ زرد دی‌نیتروفنیل‌هیدرازون مؤید غیرمزدوج بودن است، و رنگ نارنجی یا قرمز رسوب نشانه مزدوج بودن آلدهید یا کتون مربوطه است.

روش کار: دو قطره از مایع مجهول یا ۰/۱ گرم از جامد مجهول را در دو میلی لیتر متانول حل کنید. سپس به آن ۱ میلی لیتر از معرف ۴،۲-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین اضافه کرده، خوب تکان دهید. اگر فوراً رسوبی ایجاد نشد، آن را به مدت ۱۵ دقیقه به حال خود بگذارید تا رسوب فرصت تشکیل داشته باشد.

توجه: از ریختن رسوب در دستشوئی خودداری کنید و با معرف ۴،۲-دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین با احتیاط کار کنید تا بر روی دست شما نریزد.

(ب) آزمایش یدوفرم

آزمایش یدوفرم مخصوص متیل‌کتون‌ها و همچنین ترکیباتی است که در شرایط این آزمایش (متیل‌کربینول‌ها) به متیل‌کتون اکسید می‌شوند.



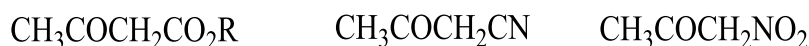
شکل ۱۰-۲- واکنش متیل‌کتون‌ها و متیل‌کربینول‌ها با معرف یدوفرم

ترکیبات زیر از نوع ترکیباتی هستند که به این آزمایش جواب مثبت می‌دهند.



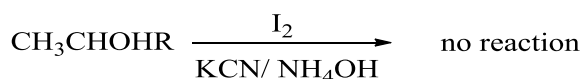
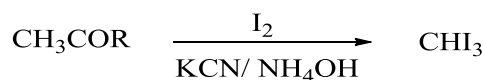
شکل ۱۰-۳- کتون‌ها و الکل‌های که به تست یدوفرم جواب مثبت می‌دهند

ترکیباتی از نوع ترکیبات زیر به این تست جواب منفی می‌دهند.



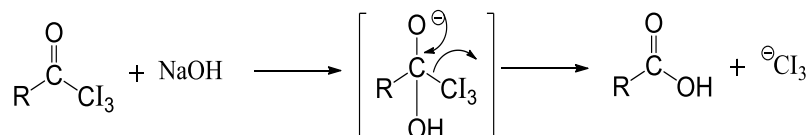
شکل ۱۰-۴- مثال‌های از متیل کتون‌های دو عاملی که به تست یدوفرم جواب منفی می‌دهند

برای تشخیص متیل کتون از متیل کریبنول از معرف تغییر یافته از یدوفرم استفاده می‌شود. این معرف محلولی از یک گرم پتاسیم سیانید (این ماده فوق العاده سمی است و نباید با اسید مخلوط شود)، ۴ گرم ید و ۶ میلی لیتر محلول غلیظ آمونیاک در ۵۰ میلی لیتر آب می‌باشد.



شکل ۱۰-۵- شناسایی متیل کتون‌ها از متیل کریبنول‌ها به وسیله معرف یدوفرم تغییر یافته

این معرف از متیل کتون‌ها تولید یدوفرم می‌کند ولی بر متیل کریبنول‌ها چنین اثری ندارد. شکستن تری‌یدوکتون‌ها به وسیله باز که مرحله دوم آزمایش یدوفرم است، بستگی به واکنش عکس تراکم کلایزن^۱ دارد.



شکل ۱۰-۶- شکستن تری‌یدوکتون‌ها به وسیله باز و تولید یدوفرم

^۱ - Claisen condensation

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



شکل ۱۰-۷- مثالی از کتون‌ها و کربینول‌ها که به تست یدوفرم جواب منفی می‌دهند

الکل‌ها و کتون‌های دو عاملی زیر به آزمایش یدوفرم مثبت می‌دهند.



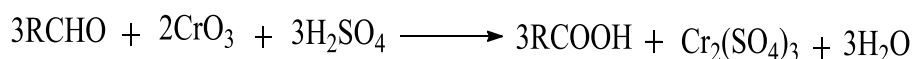
شکل ۱۰-۸- مثال‌هایی از کتون‌ها و الکل‌های دو عاملی که به تست یدوفرم جواب مثبت می‌دهند

روش کار: ۲ قطره از مایع (۱/۰ گرم از جامد) را در لوله آزمایش بریزید و به آن یک میلی لیتر آب بیفزائید (در صورتی که ترکیب در آب نامحلول است، یک میلی لیتر دی اکسان اضافه کنید). آن را خوب تکان دهید تا جسم کاملاً حل شود. دو میلی لیتر سود ۱۰٪ و سپس محلول ید-پتاسیم یدید را قطره قطره در حالی که مخلوط را به خوبی هم می‌زنید، به آن اضافه کنید. ایجاد رسوب زرد چرک، علامت مثبت بودن آزمایش است. برای اطمینان رسوب را جمع‌آوری نموده و پس از خشک نمودن، نقطه ذوب آن را تعیین کنید. یدوفرم (CHI_3) در ۱۲۱-۱۱۹ درجه ذوب می‌گردد.

آزمایش‌های اختصاصی آلدهیدها

ج) معرف انیدریدکرمیک

یک آزمایش شیمیائی ساده برای شناسای آلدهیدها، آزمایش انیدریدکرمیک (که در مورد الکل‌ها توضیح داده شده) است. این معرف قادر است آلدهیدها را به آسانی به کربوکسیلیک اسید اکسید کند، ولی بر کتون‌ها اثر ندارد.



شکل ۱۰-۹- اثر معرف انیدریدکرمیک بر آلدهیدها

روش کار: در یک لوله آزمایش دو قطره مایع مجهول یا ۰/۱ گرم از جامد مجهول و سپس دو قطره از معرف انیدرید کرمیک (معرف جونز) را اضافه کنید. نتیجه‌ای که از این آزمایش در حدود چند ثانیه حاصل می‌شود را یادداشت کنید. آلدهیدها به این آزمایش جواب مثبت می‌دهند و تولید یک سوسپانسیون به رنگ سبز تا آبی می‌کنند. کتون‌ها واکنش نمی‌دهند و محلول نارنجی باقی می‌ماند. به تغییراتی که پس از گذشت چند ثانیه ایجاد می‌شود نباید اهمیت داد.

(د) معرف تولنز^۱ (نیتрат نقره آمونیاکی)

این آزمایش بر مبنای اکسایش آلدهید و کاهش Ag^+ به نقره فلزی که به صورت آینه‌ای بر دیواره صاف لوله آزمایش قابل تشخیص است، انجام می‌گیرد. معرف بایستی لحظاتی قبل از مصرف تهیه شود (محلول در اثر ذخیره‌سازی تجزیه شده و به رسوبات قابل انفجار تبدیل می‌شود). در بعضی مواقع فلز به صورت رسوب گرانولی خاکستری یا سیاه تشکیل می‌شود، به ویژه اگر سطح شیشه به طور کامل تمیز نباشد. این واکنش اغلب در مدت چند دقیقه جواب می‌دهد.

روش کار: در یک لوله آزمایش تمیز، حدود یک میلی لیتر محلول ۵٪ نیترات نقره بریزید و یک قطره محلول سود ۱۰٪ به آن اضافه کنید. سپس ضمن تکان دادن لوله آزمایش، قطره قطره آمونیاک خیلی رقیق (محلول تقریباً ۲٪) به آن اضافه کنید تا لحظه‌ای که اکسید نقره حل شود. به این محلول تازه تهیه شده، دو قطره از مایع مجهول (یا ۰/۱ گرم از جامد) اضافه کنید و آن را در جعبه لوله آزمایش ساکن بگذارید. در صورتی که در دمای اتاق واکنشی انجام نشد آن را در حمام آب گرم، کمی گرم کنید.

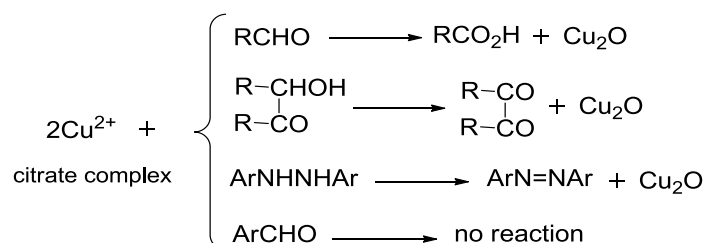
(ه) محلول بندیکت^۲

محلول بندیکت که شامل پیوند مس در آنیون کمپلکس است یک عامل اکسید کننده انتخابی برای آلدهیدهای آلفاتیک است. این معرف به جای فehلینگ برای قندهای احیاء کننده به کار می‌رود (محلول فehلینگ خیلی قلیائی می‌باشد و حال آنکه محلول بندیکت از نظر قلیائی ضعیف‌تر است). به وسیله محلول بندیکت می‌توان محلول ۰/۱

Tollens' test

^۲- Benedict's reagent

مولار گلوکز در آب را تشخیص داد. رنگ رسوب ممکن است قرمز تا زرد یا سبز مایل به زرد باشد که بستگی به طبیعت و مقدار عامل احیاء کننده دارد. محلول بندیکت به وسیله α -هیدروکسی آلدهیدها، α -هیدروکسی کتون‌ها و α -کتو آلدهیدها نیز احیاء می‌شود. این معرف قادر نیست آلدهیدهای آروماتیک ساده را اکسید کند. مولکول‌هایی که گروه عاملی آنها الکلی (نوع اول، دوم، سوم یا گلیکول‌ها) یا فقط عامل کتونی باشند به وسیله محلول بندیکت اکسید نمی‌شوند. مشتقات هیدرازین مانند فیل‌هیدرازین و هیدرازوبنزن به وسیله این معرف اکسید می‌شوند.



شکل ۱۰-۱۰- اثر اکسید کنندگی معرف بندیکت بر تعدادی از ترکیبات

روش کار: به محلول یا سوسپانسیونی از ۰/۲ گرم ترکیب مجهول در ۵ میلی لیتر آب، محلول بندیکت اضافه کنید. توجه کنید که آیا رسوب سبز مایل به زرد یا زرد تشکیل می‌شود؟ سپس مخلوط را حرارت دهید تا بجوشد، توجه کنید که آیا در این صورت رسوب تشکیل می‌شود یا خیر؟ و در صورت تشکیل شدن رسوب، رنگ آن را یادداشت کنید.

(و) آزمایش فهلینگ^۱

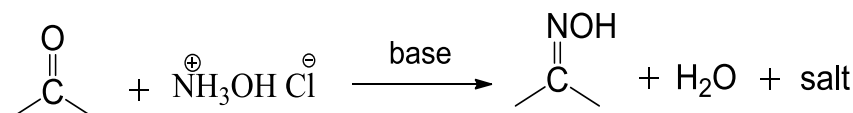
معرف فهلینگ بر مبنای اکسایش ترکیب آلی و کاهش یون مس (II) بوده و همانند معرف بندیکت عمل می‌کند.

روش کار: در یک لوله آزمایش، یک میلی لیتر معرف فهلینگ A و یک میلی لیتر معرف فهلینگ B را مخلوط کنید و به آن ۰/۱ گرم یا دو قطره از مجهول 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، نشانه وجود گروه آلدهیدی آلیفاتیک در ساختمان ترکیب می‌باشد. بنزآلدهید به این آزمایش پاسخ نمی‌دهد.

^۱ - Fehling's test

مشتق سازی آلدهیدها و کتون‌ها

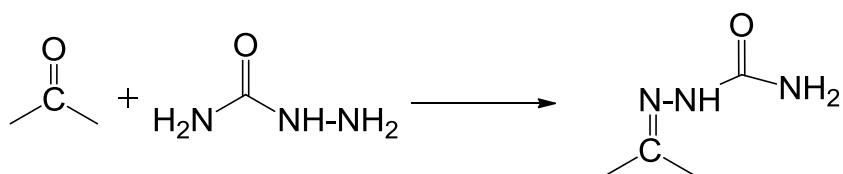
(۱) اکسیم‌ها



شکل ۱۰-۱۱- تبدیل آلدهیدها و کتون‌ها به اکسیم‌ها

در یک بالن کوچک، ۳/۵ گرم هیدروکسیل آمین هیدروکلرید را در ۱۵ میلی لیتر آب حل کنید. در محلول حاصل ۳/۵ گرم سدیم استات و ۱/۵ گرم ترکیب مورد نظر را حل کنید. در مواردی که ترکیب در آب نامحلول است، مقدار کافی الکل بیفزایید تا محلول شفاف شود. محلول را به مدت دو ساعت بازروانی کرده و سپس در یخ، سرد کنید. چنانچه بلورها ظاهر نشدند، جداره داخلی ظرف را توسط میله شیشه‌ای خراش دهید و یا به مخلوط واکنش ۴ قطره آب بیفزایید و بلورهای حاصل را صاف کرده و با الکل رقیق، مجدداً متبلور سازید.

(۲) مشتق سمی کاربازون



شکل ۱۰-۱۲- تبدیل آلدهیدها و کتون‌ها به سمی کاربازون

روش کار: یک میلی لیتر آلدهید یا کتون، یک گرم سمی کاربازید هیدروکلرید و ۱/۵ گرم سدیم استات را در ۱۰ میلی لیتر آب حل کنید و مخلوط را به شدت تکان دهید و لوله آزمایش را در یک بشر آب جوش قرار دهید و سپس اجازه دهید سرد شود. لوله را در

حمام یخ قرار داده و توسط میله شیشه‌ای، جداره آن را خراش دهید. بلورهای سمی‌کاربازون را صاف کرده و با آب یا مخلوط آب و الکل ۵۰٪ متبلور سازید.

برای ترکیبات نامحلول در آب، یک میلی لیتر آلدهید یا کتون را در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل کنید و به آن قطره قطره آب بیفزائید تا کدر شود. کدورت حاصل را با افزایش چند قطره الکل از بین ببرید و سپس یک گرم سمی‌کاربازید و ۱/۵ گرم سدیم استات اضافه کنید و مطابق روش گفته شده عمل کنید.

آزمایش یازدهم

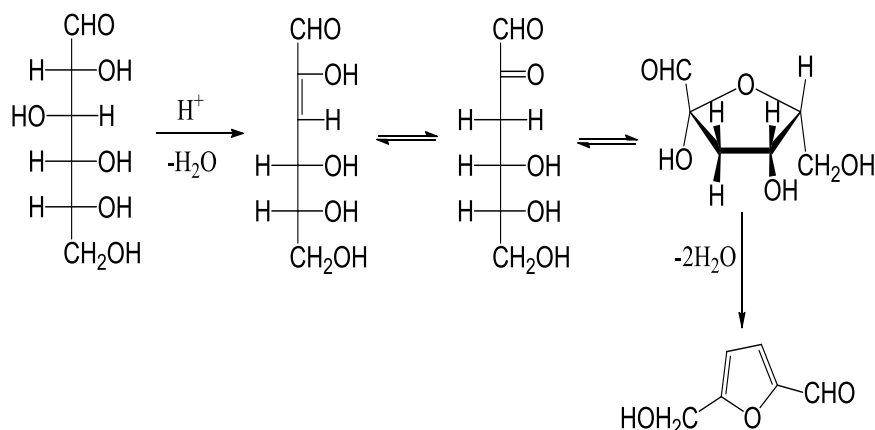
کربوهیدرات‌ها (قندها)

کربوهیدرات‌ها عموماً با آزمایش‌های مربوط به آلدئیدها یا کتون‌ها و الکل‌ها جواب مثبت می‌دهند. وجود این اختلال در شناسائی کربوهیدرات‌ها را باید با چند روش قابل قبول مرتفع ساخت. تقریباً تمام ساکاریدها (قندها) به استثنای پلی ساکاریدهایی مانند نشاسته، سلولز و گلیکوژن در آب محلولند. علت این امر آن است که کربوهیدرات‌ها ماهیت قطبی و چند عاملی دارند. همین عامل نیز باعث می‌شود که ساکاریدها در دی اتیل اتر که حلال نسبتاً غیرقطبی است نامحلول باشند، در حالی که ترکیبات تک عاملی قطبی عموماً در اتر محلولند. این ویژگی در انحلال، راهنمای خوبی است که احتمال کربوهیدرات بودن ترکیبات مجهول را نشان می‌دهد. به علاوه ساکاریدها با سولفوریک اسید غلیظ به شدت ذغالی می‌شوند. افزایش یک یا دو قطره سولفوریک اسید غلیظ بر مقدار کمی از نمونه جامد مجهول و مشاهده حالت ذغالی شدن گواه خوبی بر وجود کربوهیدرات است. آزمایش سوزاندن نیز یکی از راه‌های شناسایی قندها از ترکیبات آلدیدی و الکی است. برای تأیید، می‌توانید آزمایش‌های زیر را انجام دارد.

الف) آزمایش مولیش^۱

اساس این آزمایش، واکنشی است که در آن فورفورال و مشتقات آن در شرایط اسیدی با دو مول α -نفتول ترکیب می‌شوند، و کینوئیدی به رنگ بنفش تولید می‌کنند. تمام واکنش‌های α -نفتول در موقعیت پارای حلقه که با گروه هیدروکسی فعال شده، صورت می‌گیرند. پلی ساکاریدها در شرایط اسیدی قوی به راحتی هیدرولیز می‌شوند و منوساکاریدهای حاصل، آب خود را از دست داده و به فورفورال یا ۵-هیدروکسی متیل فورفورال تبدیل می‌شوند. سولفوریک اسید غلیظ به عنوان کاتالیزور اسیدی و معرف آبگیر مصرف می‌شود.

^۱ Molisch's test



شکل ۱۱-۱- مکانیزم تبدیل گلوکز به ۵-هیدروکسی متیل فورفورال در محیط اسیدی

روش کار: ۰/۵ گرم از α -نفتول را در ۱ میلی لیتر اتانول حل کرده (این عمل را گروه یک انجام داده و بقیه گروه‌ها از آن استفاده نمایند) سپس دو قطره از آن را در لوله آزمایش دیگری به ۴ میلی لیتر محلول قند (۰/۰۸ گرم در ۴ میلی لیتر آب) اضافه کنید. در لوله آزمایش دوم، دو میلی لیتر سولفوریک اسید غلیظ ریخته و محلول قند را به آرامی به گونه‌ای از جداره لوله به آن اضافه کنید که محلول قند و α -نفتول روی سطح اسید بدون آنکه مخلوط گردند، شناور شوند. به رنگی که در سطح تماس دو مایع حاصل می‌شود توجه کنید. رنگ بنفش تیره ایجاد شده از ترکیب مشتق فورفورال با α -نفتول می‌باشد.

ب) آزمایش بندیکت

یک میلی لیتر محلول قند (۰/۱ گرم در ۱ میلی لیتر آب) را در یک لوله آزمایش تمیز ریخته و یک میلی لیتر معرف بندیکت بیفزائید و هم بزنید و آن را بجوشانید. نتایج را تفسیر کنید.

ج) معرف تولنز (تست آینه)

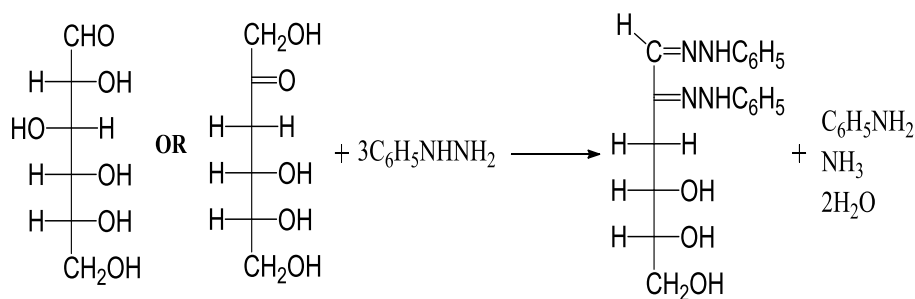
سه میلی لیتر محلول قند (۰/۳ گرم در ۳ میلی لیتر آب) را در یک لوله آزمایش ریخته و طبق روش توضیح داده شده در بخش آلدئیدها واکنش را انجام دهید.

(د) اکسیداسیون به وسیله پریدات

طبق روش گفته شده در بخش الکل‌ها انجام شود.

(ه) آزمایش اوزازون^۱

زمان لازم برای تشکیل اوزازون، ملاک ارزشمندی برای تمایز قندهای مختلف از یکدیگر می‌باشد.



شکل ۱۱-۲- تبدیل ساکاریدها به اوزازون

روش کار: ۰/۲ گرم از یک قند مجهول را در یک لوله آزمایش بریزید و به آن ۰/۵ میلی لیتر فنیل هیدرازین، ۰/۵ میلی لیتر استیک اسید و دو میلی لیتر آب مقطر بیفزائید. لوله آزمایش را در حمام آب جوش قرار داده و زمان تشکیل رسوب را یادداشت کنید. برای جلوگیری از حالت فوق اشباعی، لازم است گاهی آن را تکان دهید. بعد از تشکیل رسوب، لوله را از حمام آب جوش خارج ساخته و در گوشه‌ای قرار دهید تا سرد شود. برای شناسایی کامل، بلورها را صاف کرده و پس از خشک کردن، نقطه ذوب بگیرید.

^۱ - Osazone test

جدول ۱۱-۱- زمان تهنشین شدن اوزازون قندهای مختلف

نوع قند	نقطه تجزیه قند (درجه سانتیگراد)	زمان لازم برای تشکیل اوزازون (دقیقه)	نقطه ذوب اوزازون (°C)
glucose (hydrous)	90	15	205
maltose (hydrous)	100	محلول	206
D-fructose	105	5	205
D-mannose	132	0.5	205
D-xylose	145	7	163
glucose (anhydrous)	146	15	205
L-arabinose	160	10	166
maltose (anhydrous)	165	محلول	206
sucrose	185	45	205
lactose	203	محلول	200
cellobiose	225	محلول	198
D-galactose	167	15	201

توجه: فنیل هیدرازین ماده‌ای سمی است، از تماس با آن اجتناب کنید. در صورتی که پوست بدن آلوده شد، سریعاً با محلول رقیق اسید استیک دست را شستشو داده و سپس با آب و صابون بشوئید.

آزمایش دوازدهم

کربوکسیلیک اسیدها و اسیدهای دیگر

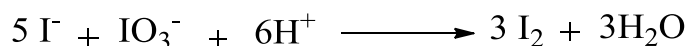
احتمال آنکه یک ترکیب مجهول اسید باشد، از واکنش آن با شناساگرهای اسید و باز (متیل قرمز کنگو یا کاغذ PH فنول فتالین) مشخص می‌گردد. اگر ترکیب در آب نامحلول باشد در دسته حلالیت A₁ یا A₂ قرار می‌گیرد. برخی اسیدها به قدری ضعیف هستند که حل شدن آنها در محلول قلیائی نیز به کندی صورت می‌گیرد. اگرچه اسیدی بودن ترکیب، اثبات گروه عاملی کربوکسیل (-COOH) نیست (سولفونیک اسید و فنولها نیز اسیدی‌اند) 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.

الف) آزمایش سدیم بی‌کربنات

۰/۱ گرم (یا ۲ قطره) از ترکیب مجهول را در یک لوله آزمایش به یک میلی لیتر محلول ۱۰٪ سدیم بی‌کربنات بیفزائید. ایجاد و خروج حباب‌های CO₂ نشانه اسیدی بودن ترکیب می‌باشد.

ب) آزمایش یدید-یدات برای اسیدها

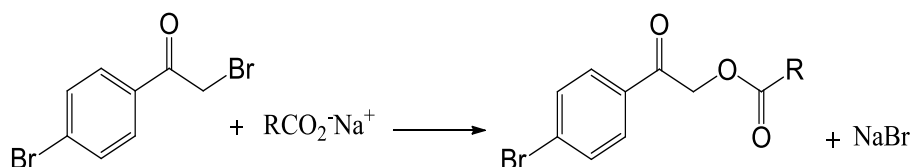
به ۰/۱ گرم از مجهول در لوله آزمایش، ۲ میلی لیتر آب، دو قطره محلول ۲٪ پتاسیم یدید و دو قطره محلول ۴٪ پتاسیم یدات اضافه کرده و آن را به مدت یک دقیقه در حمام آب حرارت دهید. ۴-۱ قطره محلول ۱٪ چسب نشاسته را به محلول سرد شده اضافه کنید. اگر ترکیب مورد آزمایش اسید باشد، رنگ آبی تیره ظاهر می‌گردد.



شکل ۱۲-۱-آزمایش یدید-یدات برای شناسایی اسیدها

مشتق سازی کربوکسیلیک اسیدها

تهیه استرهای جامد از کربوکسیلیک اسید:



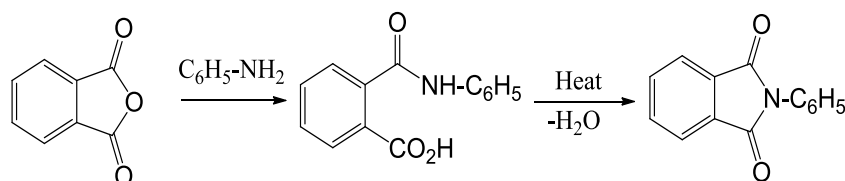
شکل ۱۲-۲ واکنش تبدیل کربوکسیلیک اسیدها به استر جامد

روش کار: یک گرم اسید مجهول را به ۵۰ میلی لیتر آب افزوده و بر اثر افزایش محلول ۱۰٪ سود خنثی نمائید. حال قطره قطره محلول رقیق HCl اضافه کنید تا لحظه‌ای که کاغذ لیتموس حالت اسیدی را نشان دهد. اگر اسید مجهول به صورت نمک سدیم در اختیار باشد، یک گرم از آن را در ۱۰-۵ میلی لیتر آب حل کنید. اگر این محلول حالت قلیائی نشان می‌دهد، ۱-۲ قطره محلول رقیق HCl به آن اضافه کنید سپس ۱۰ میلی لیتر الکل و یک گرم پارا-برموفناسیل برمید به آن اضافه کرده، محلول حاصل را در یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری بریزید و بازروانی کنید (برای اسید تک عاملی یک ساعت، برای اسید دو عاملی دو ساعت و برای اسید سه عاملی سه ساعت بازروانی لازم است). اگر در ضمن بازروانی جامدی در مخلوط ظاهر شود کم الکل اضافه کنید تا کاملاً حل شود. در پایان بازروانی مخلوط را سرد کرده و رسوب حاصل را با صاف کردن جدا نمائید و با الکل متبلور کنید و از بلور حاصل پس از خشک شدن نقطه ذوب بگیرید.

آزمایش سیزدهم

انیدرید اسیدها و آسید هالیدها

دسته بندی حلالیتی در مورد انیدریدها و آسید هالیدها بی‌فایده بوده و حتی ممکن است موجب خطا گردد. این ترکیبات به راحتی توسط آب به اسید مربوطه هیدرولیز می‌شوند، بنابراین نتایج حاصل از آزمایش حلالیت، به محصولات هیدرولیز مربوط می‌شود. آسید هالیدها و انیدریدها با آمین‌هایی نظیر بنزیل آمین، آنیلین و ترکیبات مشابه، آمید کم محلول در آب ایجاد می‌کنند. همچنین این ترکیبات در واکنش با الکل‌ها و فنول‌ها استر تولید می‌نمایند. چنانچه اسید حاصل از هیدرولیز آسید هالیدها و انیدریدها جامد باشد، خود به عنوان یک مشتق در جهت شناسائی ترکیب ناشناخته قابل استفاده است. محصول واکنش الکل و آسیدهای دو عاملی یک دی‌استر است. اما محصول عمده واکنش استری شدن بین انیدرید اسیدهای حلقوی و الکل‌ها، یک اسید استر است. به عنوان مثال انیدرید فتالیک در حضور الکل، آلکیل هیدروژن فتالات تولید می‌کند. دی‌استر هنگامی ایجاد می‌گردد که واکنش در حضور مقادیر اضافی الکل و کاتالیزور صورت گیرد. آسید کلریدهای دو عاملی با آنیلین اضافی در دمای معمولی، ایجاد دی‌آنیلید می‌کنند، در صورتی که واکنش انیدرید اسیدهای حلقوی با به کارگیری حرارت، منجر به تشکیل N-فنیل ایمید مربوطه می‌گردد که به عنوان یک مشتق جهت شناسائی به کار می‌رود.

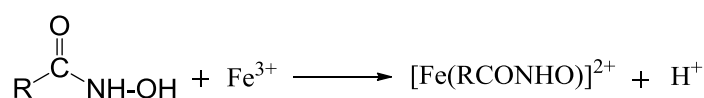
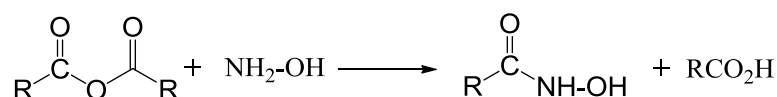
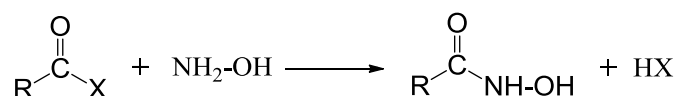


شکل ۱۳-۱- واکنش آنیلین با انیدرید فتالیک

آسید هالیدهای فرار (با نقطه جوش پائین) با بوی بد و ویژگی اشک آوری به خوبی قابل شناسائی هستند. این ترکیبات در حضور نیترات نقره اتانولی ایجاد رسوب می‌کنند.

آزمایش فریک هیدروکسامات

هیدروکسامیک اسید در حضور یون آهن (III) در محلول اسیدی ایجاد فریک هیدروکسامات، که به شدت رنگی است، می‌کند. عموماً رنگ این نمک‌ها قرمز متمایل به آبی است. اما گاهی رنگ قرمز تیره ایجاد می‌کنند، خصوصاً اگر غلیظ باشند.



شکل ۱۳-۲ واکنش هیدروکسامیک اسید با یون آهن (III) و تولید فریک هیدروکسامات رنگی

توجه: لازم به ذکر است که فریک کلرید (FeCl_3) با چند گروه از ترکیبات آلی، به ویژه فنول‌ها محصولات رنگی ایجاد می‌کند که برخی از آنان رنگی مشابه با رنگ ایجاد شده توسط هیدروکسامیک اسید دارند. بنابراین لازم است تا ابتدا ترکیب مورد آزمایش به تنهایی با فریک کلرید به روش زیر آزمایش شود.

۰/۱ گرم از ترکیب را در یک میلی لیتر اتانول حل کرده و یک میلی لیتر کلریدریک اسید یک نرمال بیفزایید. سپس یک قطره محلول ۵٪ فریک کلرید اضافه کنید. اگر مخلوط رنگی بجز رنگ زرد داشته باشد، نتایج حاصل از انجام آزمایش هیدروکسامات بایستی با احتیاط تفسیر گردد.

روش کار: ۰/۱ گرم از ترکیب مورد آزمایش را به ۰/۵ میلی لیتر محلول یک نرمال هیدروکسیل آمین هیدروکلرید در الکل اضافه کنید. دو قطره HCl (۶ نرمال) به مخلوط افزوده و دو دقیقه گرم کنید و سپس به مدت کوتاه (چند ثانیه) بجوشانید. مخلوط را سرد کرده و یک قطره محلول ۵٪ فریک کلرید اضافه کنید. تشکیل رنگ قرمز متمایل

به آبی (بنفش) نشانه مثبت بودن آزمایش است. اگر رنگ محلول بیشتر قرمز است تا آبی، PH محلول را با افزایش قطره قطره کلریدریک اسید ۲ N تا PH ۲-۳ تنظیم کنید، رنگ محلول به ارغوانی تغییر می کند.

آزمایش چهاردهم

آمین‌ها

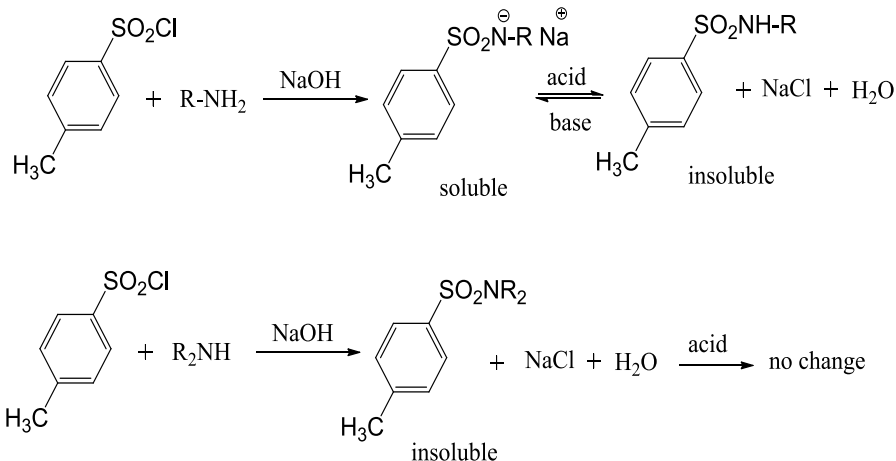
سه آزمایش کیفی متداول برای شناسایی آمین‌ها (علاوه بر آزمایش‌های مقدماتی و حالیت) که می‌تواند دلالت بر وجود آمین‌ها داشته باشد عبارتند از:

الف) آزمایش هینزبرگ، ب) آزمایش نیتروپروپوساید و ج) واکنش نیتروآسید

چنانچه این آزمایش‌ها با دقت انجام شوند، می‌توان آمین‌های نوع اول، دوم یا سوم و همچنین آروماتیک و آلیفاتیک بودن آنها را از یکدیگر تشخیص داد.

الف) آزمایش هینزبرگ^۱

از اثر آمین‌های نوع اول یا دوم بر بنزن سولفونیل کلرید یا پارا-تولوئن سولفونیل کلرید، ترکیب بنزن سولفونامید استخلاف شده به دست می‌آید.

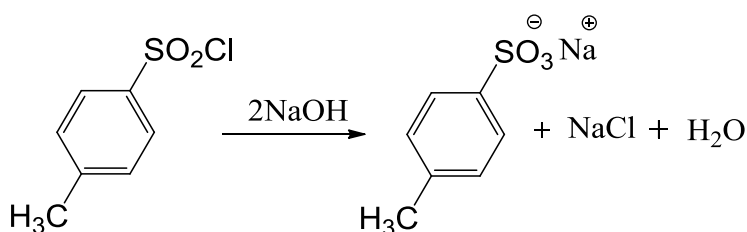


شکل ۱۴-۱- آزمایش هینزبرگ بر روی آمین‌های نوع اول و دوم

واکنش در مجاورت باز اضافی انجام می‌شود. چنانچه آمین نوع اول باشد، سولفونامید حاصل که یک هیدروژن اسیدی آمیدی دارد، به وسیله باز به نمک سدیم که عموماً

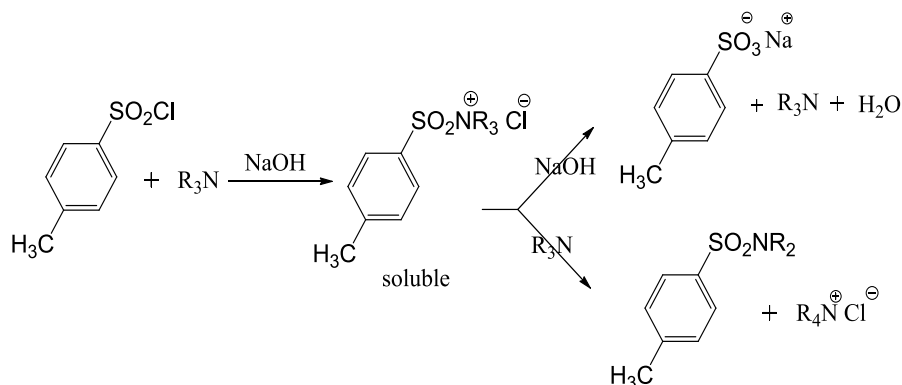
^۱ - Hinsberg test

محلول هستند، تبدیل می‌شود. با اسیدی کردن این محلول دوباره پارا-تولوئن سولفونامید نوع اول که نامحلول است، آزاد می‌شود. از طرف دیگر پارا-تولوئن سولفونامید آمین‌های نوع دوم، هیدروژن اسیدی (آمیدی) ندارند، در نتیجه معمولاً در اسید و همچنین در باز نامحلولند. بنابراین در واکنش آمین‌های نوع دوم، لایه آلی روغنی یا رسوب جامد ایجاد می‌شود. به این ترتیب تشخیص آمین‌های نوع اول از دوم به اختلاف حلالیت مشتق پارا-تولوئن سولفونامید آنها مربوط می‌شود. واکنش آمین‌های نوع سوم قدری متفاوت است، عموماً تحت شرایط آزمایش هینزبرگ، پارا-تولوئن سولفونیل کلرید در فرآیندهایی 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 نامحلولند، مخلوط واکنش ناهمگن باقی می‌ماند. لایه روغنی را پس از جدا کردن، از نظر حلالیت در اسید آبی آزمایش می‌کنند. معمولاً آزمایش حلالیت، آمین نوع سوم را نشان می‌دهد.



شکل ۱۴-۲- واکنش پارا-تولوئن سولفونیل کلرید با سدیم هیدروکسید

دستور آزمایش باید تا حد امکان به دقت دنبال شود تا پیچیدگی‌های ناشی از واکنش‌های جانبی آمین‌های نوع سوم با پارا-تولوئن سولفونیل کلرید به حداقل برسند. تشکیل مقدار کمی از محصول نامحلول ممکن است به اشتباه باعث شود که آمین، به غلط نوع دوم قلمداد شود. هیدرولیز رقابتی پارا-تولوئن سولفونیل کلرید با یون هیدروکسید باعث می‌شود که قسمت عمده آمین بازیابی شود.



شکل ۱۴-۳ واکنش آمین‌های نوع سوم با پارا-تولوئن سولفونیل کلرید در حضور سدیم هیدروکسید

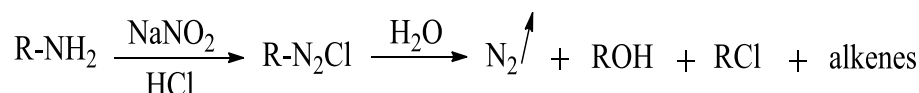
روش کار: در یک لوله آزمایش ۰/۱ میلی لیتر یا ۰/۱ گرم آمین، ۰/۲ گرم پارا-تولوئن سولفونیل کلرید و ۰/۵ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۱۰٪ بیفزایید. درپوش لوله را گذاشته و به مدت ۳ تا ۵ دقیقه تکان دهید. درپوش را برداشته و لوله را به مدت یک دقیقه همراه با تکان دادن گرم کنید. اگر هیچ واکنشی صورت نگیرد، احتمالاً ترکیب یک آمین نوع سوم است. اگر در محلول قلیائی رسوبی حضور داشته باشد، مخلوط واکنش را با ۵ میلی لیتر آب مقطر رقیق کرده و تکان دهید. اگر رسوب حل نشد، یک سولفونامید N,N دو استخلافی حضور دارد و 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 سولفونامید تک استخلافی مشخص کننده آمین نوع اول است.

(ب) آزمایش نیترواسید

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

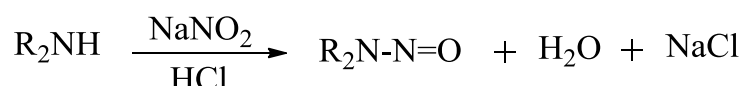
روش کار: حدود ۰/۰۵ گرم از آمین جامد یا دو قطره از آمین مایع را در دو میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۲ N حل کنید و دمای محلول را در حمام یخ به ۵- تا صفر درجه برسانید و سپس حدود ۵ قطره محلول آبی سرد سدیم نیتريت ۲۰٪ اضافه کنید. دمای محلول را بین ۵- تا صفر درجه تنظیم کنید.

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



شکل ۱۴-۴ واکنش‌های آمین‌های آلیفاتیک نوع اول با نیترواسید و تولید حباب‌های نیتروژن

ب) چنانچه نیتروژنی خارج نشود، ولی مایع نامحلول زرد یا نارنجی رنگ جدا شود، آزمایش دلالت بر آن دارد که آمین مجهول یک آمین نوع دوم آلیفاتیک یا آروماتیک است. محصول رنگی یک ترکیب N-نیتروزو است.

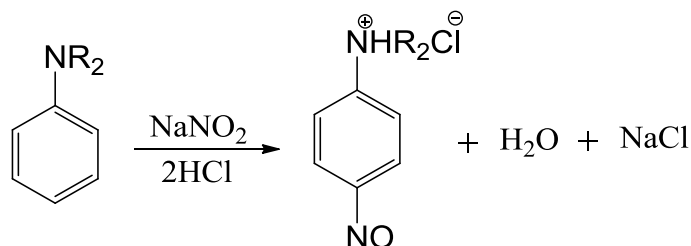


شکل ۱۴-۵ واکنش‌های آمین‌های نوع دوم با نیترواسید

ج) چون آمین‌های نوع اول آروماتیک نمک‌های دی آزونیم می‌دهند که در دمای پایین پایداری، عدم خروج گاز، تشکیل نشدن روغن و زرد نشدن محلول، ممکن است دلالت بر عدم وجود این گونه آمین‌ها داشته باشد. در چنین حالتی، چند قطره از محلول سرد واکنش را به محلول سردی از ۰/۰۵ گرم β-نفтол در ۲ میلی لیتر سدیم هیدروکسید ۲ N بیفزایید. تشکیل ترکیب رنگی آزو با رنگ نارنجی تا قرمز، دلالت بر وجود آمین نوع اول آروماتیک دارد.

د) آمین آروماتیک نوع دوم محلول قرمز رنگ و آمین نوع سوم رسوب قرمز رنگ می‌دهد. اگر به ظرف واکنش آمین آروماتیک نوع سوم NaOH ۱۰٪ اضافه کنید رسوب سبز رنگ می‌دهد، و اینگونه آمین آروماتیک نوع دوم از نوع سوم قابل تمایز است.

ه) چنانچه در مخلوط سرد واکنش رنگ زردی ظاهر شود، این حالت ممکن است دلالت بر وجود N,N- دی آلکیل آنیلین داشته باشد که در موضع پارا، استخلافی ندارد. مشتق پارا-نیتروزو سبز رنگ است، ولی در محلول اسیدی نمک آن به رنگ زرد در می‌آید. با خنثی کردن مخلوط باید محلول یا رسوب سبز رنگ به دست آید.



شکل ۱۴-۶- واکنش آمین‌های آروماتیک نوع دوم با نیتروآسید

و) چنانچه واکنش قابل ملاحظه‌ای مشاهده نشد، آزمایش دلالت بر آن دارد که جسم مجهول یک آمین نوع سوم آلیفاتیک یا آمین نوع سوم آروماتیک است که در موضع پارا استخلاف دارد. این دو ترکیب را می‌توان به وسیله تست سوزاندن از یکدیگر تشخیص داد.

ج) آزمایش ریمینی^۱ برای شناسایی آمین‌های آلیفاتیک نوع اول و دوم

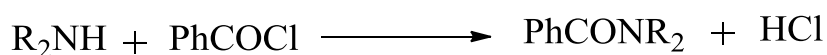
به محلول یا سوسپانسیون ۰/۱ گرم یا ۲ قطره آمین در ۳ میلی لیتر آب، یک میلی لیتر استون خالص و سپس یک قطره محلول ۲٪ سدیم نیترو پروساید بیفزایید (ظرف واکنش را تکان ندهید). در حضور آمین‌های آلیفاتیک نوع اول و دوم رنگ قرمز تا بنفش در زمان ۲-۱ دقیقه ایجاد می‌گردد. رنگ حاصل برای آمین‌های نوع اول واضح‌تر از آمین‌های نوع دوم می‌باشد.

^۱ -Rimini test

مشتق سازی آمین ها

۱- مشتق آمید

با وجود آنکه این مشتق به راحتی تشکیل می‌شود، اما نقطه ذوب پائینی داشته و در شناسایی آمین‌ها استفاده نمی‌شود. اگر چه برای برخی آریل آمین‌ها مشتق خوبی است، اما در بسیاری موارد مشتق بنزوئیل ترجیح داده می‌شود.

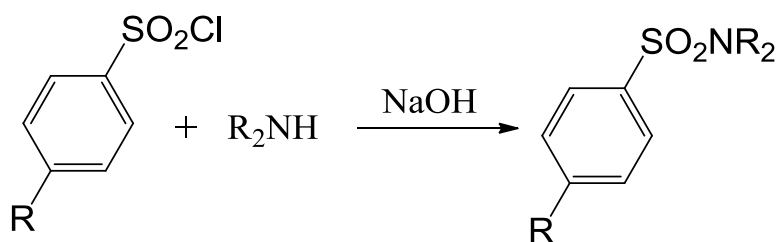


R= H, Alkyl, Aryl

شکل ۱۴-۷ واکنش آمین‌ها با بنزوئیل کلرید

روش کار: یک گرم یا یک میلی لیتر از ماده آمین را در ۲۰ میلی لیتر سدیم هیدروکسید معلق ساخته و دو میلی لیتر بنزوئیل کلرید را قطره قطره به آن اضافه کنید، و به طور یکنواخت تکان دهید. مخلوط را سرد کرده و آن را به مدت ده دقیقه تکان دهید. مشتق جامد را صاف کرده و با آب سرد بشوئید و با الکل یا مخلوط آب و الکل متبلور سازید.

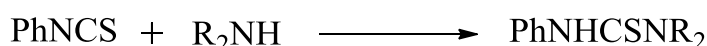
۲- مشتق سولفون آمید



شکل ۱۴-۸ واکنش آمین‌ها با ترکیبات سولفونیل کلرید

روش کار: یک گرم یا یک میلی لیتر از مایع را در ۱۵ میلی لیتر سدیم هیدروکسید پراکنده ساخته و به آن قطره قطره، یک میلی لیتر بنزن سولفونیل کلرید (یا پارا-تولوئن سولفونیل کلرید) بیفزایید. لوله را به شدت تکان دهید، حال توسط کاغذ تورنسل از قلیائی بودن محیط واکنش مطمئن شوید. پس از اتمام واکنش محلول را سرد کرده و صاف کنید اگر جامد جدا نشد، مخلوط را با دقت توسط محلول N ۶ کلریدریک اسید تا $\text{PH} = ۶$ خنثی کنید (مشتق بنزن سولفون آمید حاصل از آمین‌های نوع اول در محلول سرد، حل می‌شود در حالی که مشتق آمین‌های نوع دوم نامحلول است). جامد حاصل را صاف کرده و با آب بشوئید و با مخلوط آب و الکل متبلور کنید.

۳- مشتق فنیل تیوره



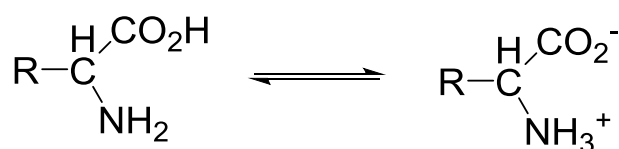
شکل ۱۴-۹- واکنش آمین‌ها با ایزوسیانات‌ها

روش کار: ۰/۵ گرم آمین و ۰/۵ گرم فنیل ایزوتیوسیانات را در یک لوله آزمایش قرار داده و در مقدار کمی الکل حل کنید. محلول را به مدت دو دقیقه تکان دهید. اگر واکنشی انجام نشد، مخلوط را ۵ الی ۱۵ دقیقه در حمام آب گرم حرارت داده و سپس در یخ سرد کنید. رسوب حاصل را صاف کرده و با الکل متبلور کنید.

آزمایش پانزدهم

آمینواسیدها

آمینواسیدها ترکیباتی هستند که دارای هر دو عامل اسیدی و آمینی می‌باشند. آمینواسیدها نقش هر دو گروه عاملی را ایفا می‌کنند و به صورت یون دوقطبی^۱ می‌باشند.



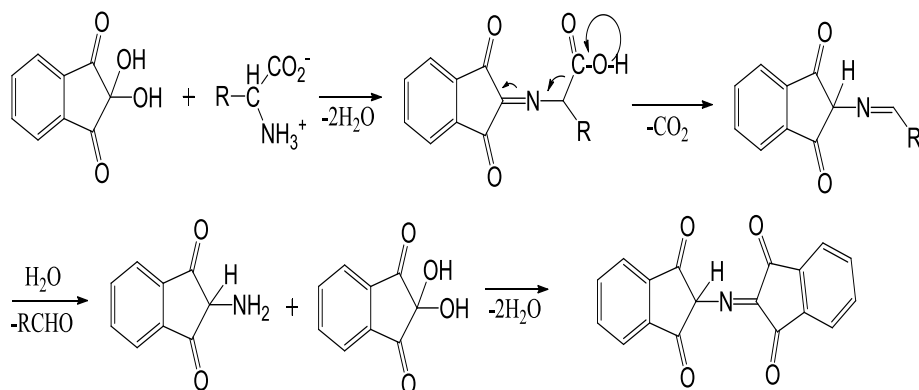
شکل ۱۵-۱- تعادل آمینواسیدها و وجود آن به شکل یون دوقطبی

این ترکیبات به هنگام ذوب، تجزیه می‌شوند، البته نقطه تجزیه دقیقی هم ندارند. α -آمینواسیدها که در همه گیاهان و جانوران یافت می‌شوند، دارای کانفیگوراسیون L می‌باشند. همه آنها (بجز گلايسين) بر نور پلاریزه مؤثرند بنابراین چرخش ویژه، ثابت مناسبی برای تشخیص آنها است. علاوه بر این، برخی از آمینواسیدها، آزمایش‌های رنگی اختصاصی دارند که می‌توان با استفاده از آنها، آمینواسیدها را شناسائی کرد. آزمایش نین هیدرین یکی از آنها است.

آزمایش نین هیدرین

نمک‌های آمونیوم نیز به این تست جواب مثبت می‌دهند و برخی از آمین‌ها (آنیلین) رنگ نارنجی تا قرمز می‌دهند که جواب منفی به حساب می‌آید. یک آمینواسید معمولاً به وسیله باز به مشتق نمک آمینو کربوکسیلات تبدیل می‌شود. این عمل باعث افزایش سرعت واکنش نوکلئوفیلی گروه آمین آزاد می‌شود.

^۱ - Zwitterion



شکل ۱۵-۲- مکانیزم تشکیل رنگ نین هیدرین با α -آمینواسیدها

روش کار: ۰/۱ گرم از یک α -آمینواسید را به محلولی از ۰/۱ گرم نین هیدرین (۳،۲،۱- ایندین تری اون منو هیدرات) در ۵ میلی لیتر آب اضافه کنید. مخلوط را به مدت ۱۵ تا ۳۰ ثانیه بجوشانید. تشکیل رنگ آبی تا بنفش جواب مثبت محسوب می‌شود. رنگ‌های دیگر (زرد، نارنجی، قرمز) جواب منفی به حساب می‌آیند.

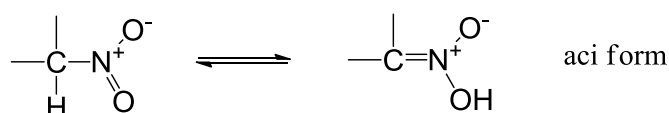
مشتق سازی آمینواسیدها

مشتقات جامد آمینواسیدها معمولاً از واکنش عامل آمینی آنها به دست می‌آیند. از روش شوتن بومن مشتق بنزوئیل به دست می‌آید. اگر به جای بنزوئیل از استیل کلرید استفاده شود، مشتق استیل حاصل می‌شود. فنیل ایزوسیانات با آمینواسیدها وارد واکنش شده، تولید فنیل اورتان‌های استخلافی مربوط را می‌کند. در آزمایش هینزبرگ اگر از پارا-تولوئن سولفونیل کلرید استفاده شود، تعداد زیادی از آمینواسیدها، مشتقات مناسبی می‌دهند.

آزمایش شانزدهم

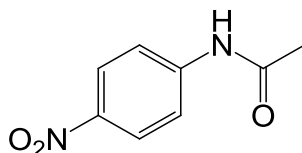
ترکیبات دارای گروه نیترو

ترکیبات نیترو (که دارای گروه عاملی فعالتر از NO_2 نباشند) معمولاً در دسته حالیتی MN قرار می‌گیرند. گروه‌های نیترو دارای فرم توتومری aci با قدرت اسیدی معادل کربوکسیلیک اسیدها می‌باشد. این فرم برای نیتروآتان دارای K_a معادل $10^{-5} \times 3/6$ می‌باشد.

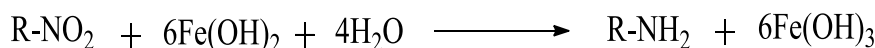


شکل ۱۶-۱- تعادل گروه‌های نیترو آلفاتیک با فرم aci

حتی یک گروه نیترو می‌تواند تأثیر کافی روی اسیدیته ماده بر جای گذاشته و آن را در سدیم هیدروکسید رقیق، محلول سازد. ثابت اسیدی برای نیتروآتان معادل $3/5 \times 10^{-9}$ می‌باشد. و این میزان اسیدیته معادل هیدروژن گروه‌های CONHCO- و COCHCO- می‌باشد. در ترکیب پارا-نیترواستانیلید وجود یک گروه نیترو در موقعیت پارای فنیل، عامل آمیدی -NH- را به گونه‌ای فعال می‌سازد که این ترکیب در محلول رقیق سود حل گردد اما در محلول سدیم بی‌کربنات نامحلول است. حضور گروه یا گروه‌های نیترو، معمولاً به طریق مستقیم اثبات نمی‌شود. اما با ثابت‌های فیزیکی و ساختن مشتقات آنها مشخص می‌گردند. برای مثال گروه نیترو را می‌توان کاهش داده و آمین حاصل را شناسائی نمود.



شکل ۱۶-۲- ساختار پارا-نیترواستانیلید

الف) آزمایش فروس هیدروکسید

شکل ۱۶-۳- احیاء ترکیبات نیترو به وسیله فروس هیدروکسید

در واکنش فروس هیدروکسید، تشکیل رسوب قهوه‌ای تا قرمز نشانه جواب مثبت است. علت تشکیل این رنگ، اکسید شدن فرو هیدروکسید Fe(OH)_2 به فریک هیدروکسید Fe(OH)_3 به وسیله ترکیبات نیترو می‌باشد. تشکیل رسوب سبز نشانه جواب منفی است. در برخی موارد اکسیداسیون جزئی ممکن است موجب تیره رنگ شدن فرو هیدروکسید گردد، که جواب مثبت نمی‌باشد. تمام ترکیبات نیترو تا حدود ۳۰ ثانیه جواب مثبت می‌دهند. سرعت واکنش به قابلیت حل شدن ترکیب نیترو بستگی دارد. مثلاً پارا- نیتروبنزوئیک اسید که در معرف قلیائی محلول است به آزمایش فوراً جواب می‌دهد و حال آنکه α - نیترو نفتالین باید در حدود ۳۰ ثانیه خوب تکان داده شود. ترکیبات دیگری مانند ترکیبات نیتروزو، کینون‌ها، هیدروکسیل آمین‌ها، آلکیل نیتريت‌ها و الکیل نیتريت‌ها که قادر به اکسید کردن فرو هیدروکسید هستند نیز به این آزمایش جواب مثبت می‌دهند. از این آزمایش نمی‌توان برای ترکیبات خیلی رنگی استفاده نمود.

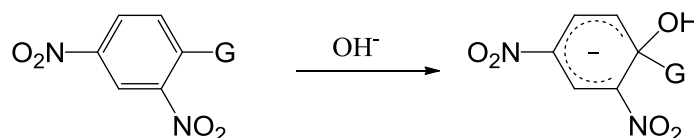
روش کار: در یک لوله آزمایش یک دانه KOH، ۱ میلی لیتر الکل و ۰/۱ گرم از ترکیب نیترو را ریخته و مخلوط کنید. در لوله آزمایش دیگر ۲ mL محلول فرو آمونیوم سولفات ریخته و محلول حاصل را به آرامی روی لوله آزمایش قبل ریخته، درب آن را بسته و هم می‌زنیم. ایجاد رسوب قهوه‌ای تا قرمز نشانه جواب مثبت است.

ب) واکنش ترکیبات نیتروآروماتیک با سدیم هیدروکسید

در یک لوله آزمایش ۰/۱ گرم ماده مجهول را به ۱ میلی لیتر استون اضافه کرده و در حالی که هم می‌زنید دو میلی لیتر محلول ۱۰٪ سدیم هیدروکسید بیفزایید.

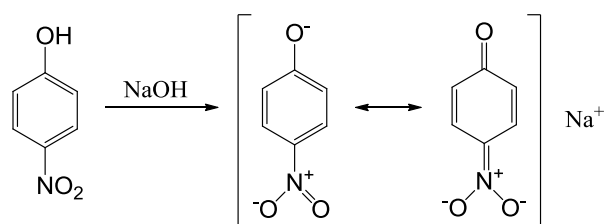
ترکیبات دارای یک گروه نیترو هیچ گونه رنگی (یا رنگ زرد بسیار روشن) با این معرف ایجاد نمی‌کنند. اگر دو گروه نیترو بر روی یک حلقه آروماتیک قرار داشته باشد، رنگ ارغوانی مایل به آبی حاصل می‌گردد. ۱،۲-دی نیترو بنزن رنگ قابل ملاحظه‌ای ایجاد نمی‌کند. ۱،۴-دی نیترو بنزن رنگ زرد متمایل به سبز ایجاد می‌کند. ترکیبات تری

نیترو رنگ قرمز تند ایجاد می‌کنند. حضور گروه آمین، (NR_2 و -NH_2) یا گروه هیدروکسی در مولکول از ایجاد رنگ قرمز یا ارغوانی ممانعت به عمل می‌آورند. ترکیبات پلی نیترو ایجاد کمپلکس مایسن-هایمر^۱ که منجر به ایجاد محلول رنگی می‌شود، می‌کنند.



شکل ۱۶-۴ واکنش ترکیبات پلی نیتروبنزن با آنیون هیدروکسید و ایجاد کمپلکس مایسن-هایمر

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



شکل ۱۶-۵ واکنش پارا-نیتروفنول با سدیم هیدروکسید و ایجاد آنیون مزدوج و پایدار

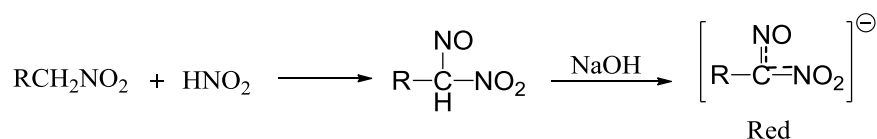
اگر چه بسیاری از ترکیبات در حضور سدیم هیدروکسید ایجاد رنگ می‌کنند، اما شدت رنگ و سرعت تشکیل آن در این آزمایش برای نیتروفنول‌ها کاملاً مشخص است. نیتروزو فنول‌ها ایجاد رنگ سبز می‌کنند. ترکیباتی مثل ارتو-نیترو فنول که با فریک کلرید ایجاد رنگ نمی‌کنند، به این شیوه پاسخ مثبت می‌دهند.

ج) آزمایش نیترواسید (دسته بندی نیترو آلکان‌ها)

اگرچه بسیاری از نیتروآلکان‌ها به آزمایش اکسایش فرو هیدروکسید پاسخ می‌دهند اما همه نیتروآلکان‌ها نسبت به آن فعال نیستند. برای مثال نیترومتان و ۲-نیتروپروپان

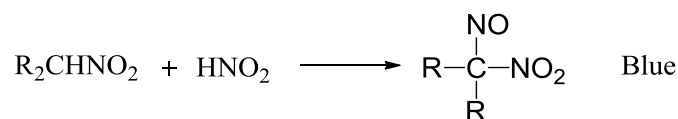
¹ -Meisenheimer complex

نتیجه مثبت می‌دهند، ولی ۱-نیتروپروپان و نیترواتان تحت شرایط واکنش به آن پاسخ منفی می‌دهند. واکنش نیترواسید در محیط قلیائی برای تمایز نیتروآلکان‌ها نوع اول از دوم و از سوم مورد استفاده قرار می‌گیرد. نیتروآلکان‌های نوع اول با انجام این واکنش ایجاد نیترولیک اسید می‌کنند که قرمز رنگ است.



شکل ۱۶-۶- واکنش نیتروآلکان‌های نوع اول با نیترو اسید و تولید رنگ قرمز

نیترواسید با نیتروآلکان‌های نوع دوم ایجاد نیترو کاذب^۱ می‌نماید که به رنگ آبی هستند. نیترو اسید با نیتروآلکان‌های نوع سوم واکنش نمی‌دهند.



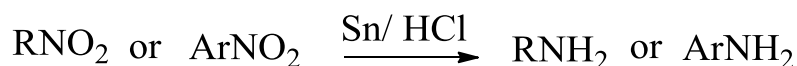
شکل ۱۶-۷- واکنش نیتروآلکان‌های نوع دوم با نیترو اسید و تولید رنگ آبی

روش کار: ۵ قطره از نیتروآلکان را به دو میلی‌لیتر محلول سدیم هیدروکسید افزوده و بگذارید تا به مدت سه دقیقه بماند. یک میلی‌لیتر محلول ۱۰٪ سدیم نیتريت افزوده و سپس قطره قطره محلول ۱۰٪ سولفوریک اسید بیفزایید. مقدار سولفوریک اسید نباید مقداری باشد که مخلوط را به طور کامل خنثی سازد.

^۱ Pseudonitrole

مشتق سازی ترکیبات نیترو

از ترکیبات دارای گروه نیترو می‌توان دو نوع مشتق مختلف تهیه کرد. ترکیبات نیترو آروماتیک را می‌توان با نیتریک اسید و سولفوریک اسید به مشتق دی یا تری نیترو آنها تبدیل کرد. بحث و روش‌های تجربی نیترودار کردن قبلاً آمده است. روش دیگر را می‌توان برای تهیه مشتق ترکیب‌های نیترو آلیفاتیک و آروماتیک به کار برد. در این روش ابتدا ترکیب نیترو به آمین نوع اول مربوطه احیاء می‌شود و بعد آمین حاصل، همانطور که توصیف شده است به بنزآمید، یا بنزن سولفونامید تبدیل می‌شود. این کاهش را اغلب با قلع و هیدروکلریک اسید انجام می‌دهند.



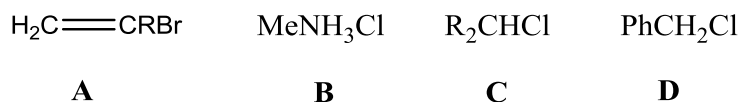
شکل ۱۶-۸- احیاء ترکیبات نیترو به آمین‌های مربوطه

برای کاهش ترکیبات نیترو، در یک ظرف کوچک یک گرم ترکیب را با ۲ گرم از تکه‌های ریز قلع مخلوط کنید. یک خنک کننده (مبرد) متصل کنید و به تدریج ۲۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۳ N اضافه کنید، ظرف را همزمان با افزایش تکان دهید. پس از خاتمه افزایش اسید، مخلوط را با استفاده از یک حمام بخار برای ده دقیقه گرم کنید. چنانچه ترکیب نیترو نامحلول باشد برای افزایش انحلال، ۵ میلی‌لیتر اتانول ۹۵٪ بیفزایید. به محلول گرم، ۱۰ میلی‌لیتر آب سرد بریزید و آنقدر محلول سدیم هیدروکسید ۱۲ N اضافه کنید تا قلع هیدروکسید کاملاً حل شود. محلول قلیائی را چند مرتبه با قسمت‌های ۱۰ میلی‌لیتری اتر استخراج کنید. محلول اتری را در مجاورت قرص پتاسیم هیدروکسید خشک کنید و اتر را به کمک تقطیر خارج کنید.

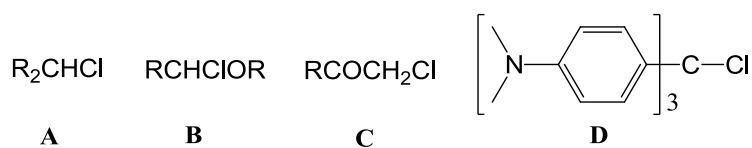
مسائل فصل

- ۱- محصول واکنش پتاسیم پرمنگنات سرد و رقیق بر آلکن‌ها و آلکین‌ها چه می‌باشد؟
- ۲- آیا امکان تشخیص یک آلکن از یک آلدهید به وسیله تست پتاسیم پرمنگنات وجود دارد؟ چرا؟
- ۳- در واکنش برم در کربن تتراکلرید چگونه می‌توان مطمئن شد واکنش یک واکنش افزایشی بوده یا یک واکنش جانشینی بر روی حلقه آرماتیک است؟
- ۴- چگونه به وسیله واکنش سدیم یدید در استون و نیترات نقره الکلی می‌توان آلکیل هالیدهای مختلف را از یکدیگر شناسایی (نوع اول، نوع دوم و نوع سوم) کرد.
- ۵- سرعت واکنش پذیری هر سری از ترکیبات زیر را در محلول اتانولی نیترات نقره مقایسه کنید و دلیل آن را توضیح دهید.

(الف)



(ب)



- ۶- چه عاملی باعث شده است که بتوان از واکنش سدیم یدید در استون بعنوان یک تست در تشخیص آلکیل هالیدهای مختلف استفاده نمود؟
- ۷- چرا تست سدیم برای شناسایی الکل‌های داری ۳-۸ کربن مفید است و در مورد الکل‌های دیگر کمتر ارزش دارد؟
- ۸- چگونه به وسیله سرب آمونیوم نیترات می‌توان الکل‌های مختلف را از یکدیگر

تمیز داد؟ آیا با این روش به تنهایی امکان شناسایی همه الکل‌ها از یکدیگر وجود دارد. چرا؟

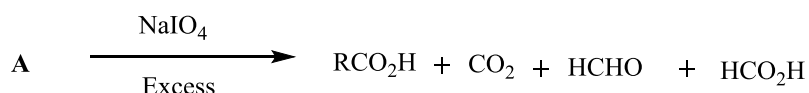
۹- به وسیله معرف جونز چگونه می‌توان الکل‌های مختلف را از یکدیگر تمیز داد؟

۱۰- چگونه به وسیله معرف لوکاس می‌توان الکل‌های مختلف را از یکدیگر تمیز داد. توضیح دهید؟

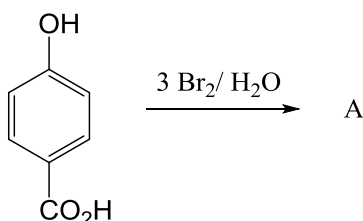
۱۱- چرا تست لوکاس فقط برای الکل‌های محلول در آب کاربرد دارد و الکل‌های نامحلول را با این آزمایش بررسی نمی‌کنند؟

۱۲- در تست اثر پریدیک اسید بر دی‌ال‌های مجاور، چرا نیترات نقره با یدات رسوب تشکیل می‌دهد ولی با پریدات رسوب تشکیل نمی‌دهد؟

۱۳- ماده اولیه واکنش زیر را پیش بینی کنید.



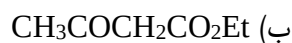
۱۴- محصول واکنش زیر را بنویسید.

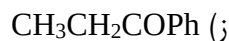


۱۵- چگونه به وسیله واکنش ۴،۲-دی نیتروفنیل هیدرازین با آلدهیدها و کتون‌ها، به آلیفاتیک یا آروماتیک بودن آنها می‌توان پی برد؟ واکنش مربوط را بنویسید.

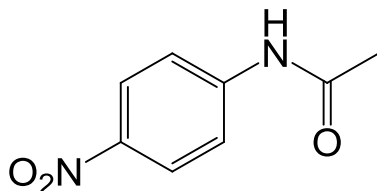
۱۶- مکانیزم واکنش یک ترکیب متیل کتون با معرف یدوفرمد را بنویسید.

۱۷- کدام یک از ترکیبات زیر به تست یدوفرمد جواب مثبت و کدام جواب منفی می‌دهند.





- ۱۸- سه روش برای شناسایی آلدهیدها از کتون‌ها نام ببرید و یکی را مختصراً توضیح دهید.
- ۱۹- چه روش‌های برای تمیز دادن یک آلدهید آلیفاتیک از آروماتیک وجود دارد؟
- ۲۰- سه روش ساده که برای شناسایی قندها از آلدهیدها و الکل‌ها استفاده می‌شود را با توضیح مختصر تشریح کنید.
- ۲۱- چگونه می‌توان یک اسید را به وسیله محلول سدیم بی‌کربنات شناسایی کرد.
- ۲۲- چرا دسته بندی حلالیتی در مورد انیدریدها و آسید هالیدها بی‌فایده است؟
- ۲۳- چگونه می‌توان یک انیدرید اسید را از یک آسید هالید شناسایی کرد؟
- ۲۴- چگونگی شناسایی آمین‌های نوع اول، نوع دوم و نوع سوم به وسیله تست هینزبرگ را با رسم واکنش‌های آن تشریح کنید.
- ۲۵- چگونه آمین آلیفاتیک نوع اول به وسیله تست نیترو اسید شناسایی می‌شود؟
- ۲۶- به وسیله آزمایش ریمینی (تست سدیم نیتروپروساید) چه آمین‌های قابل شناسایی هستند؟ توضیح دهید.
- ۲۷- چرا آمینواسیدها مانند گلیسین که یک ترکیب با جرم مولکولی پایین است جامد هستند؟
- ۲۸- چرا آمینواسیدها نقطه ذوب مشخصی ندارند؟
- ۲۹- چگونه آمینواسیدهای مختلف را می‌توان از یکدیگر شناسایی کرد؟
- ۳۰- چرا ترکیب پارا-نیترواستانیلید زیر حتی در محلول رقیق سود محلول است؟



فصل سوم:

جداسازی ترکیبات آلی

آزمایش هفدهم

جداسازی مخلوط‌های آلی مشخص

(۱) تئوری جداسازی مخلوط‌های دوتائی

الف) جداسازی بر اساس تشکیل نمک

در مواردی که یکی از مواد موجود در مخلوط خاصیت اسیدی یا بازی داشته باشد، می‌توان آن را به نمک تبدیل کرد و از فاز آلی به فاز آبی انتقال داد. در مورد مخلوط‌های محلول در آب (ترکیباتی آلی که پنج کربن یا کمتر داشته، بنابراین نقطه جوش پایینی دارند)، که به وسیله عمل تقطیر با بخار آب از یکدیگر قابل جداسازی هستند، با اضافه نمودن اسید یا باز ترکیب مورد نظر را در ابتدا به نمک تبدیل می‌کنیم، که به علت کم بودن فشار بخار نمک‌ها، با بخار آب تقطیر نشده و از بقیه مخلوط جدا می‌شود.

برای مخلوط ترکیبات نامحلول در آب (ترکیبات آلی دارای بیش از پنج کربن) می‌توان موارد زیر را بررسی کرد.

(۱) مخلوط آنیلین و بنزن: که هر دو در فاز آلی حل می‌شوند ولی با اضافه کردن کلریدریک اسید رقیق طی ۲ یا ۳ مرتبه، آنیلین به صورت نمک هیدروکلرید وارد فاز آبی شده و از فاز آلی جدا می‌شود. در مرحله بعد دو مرتبه با اضافه نمودن محلول سود (NaOH) به نمک حاصل، مجدداً آنیلین آزاد و از فاز آبی جدا می‌شود.

(۲) مخلوط فنول و بنزن: که پس از حل کردن در فاز آلی، با اضافه نمودن محلول سود، فنول به صورت نمک سدیم فنوکسید وارد فاز آبی شده، پس از جدا نمودن فاز آبی، مجدداً به وسیله کلریدریک اسید از فاز آبی جدا می‌شود.

(۳) مخلوط بنزآلدهید و بنزن: که با اضافه نمودن محلول اشباع سدیم بی‌سولفیت (NaHSO_3)، بنزآلدهید به صورت بنزآلدهید بی‌سولفیت وارد فاز آبی شده و پس از جدا نمودن فاز آبی و اضافه نمودن سود یا کلریدریک اسید، مجدداً بنزآلدهید آزاد و از فاز آبی جدا می‌گردد.

۴) مخلوط اسیدهای قوی و اسیدهای ضعیف: می‌توان از محلول سدیم بی‌کربنات استفاده کرد. زیرا اسیدهای قوی با سدیم بی‌کربنات واکنش داده و ایجاد نمک نموده ولی اسیدهای ضعیف نمی‌توانند با سدیم بی‌کربنات تولید نمک نمایند. برای مثال برای جدا نمودن بنزوئیک اسید و ارتوکرزول به آن محلول سدیم بی‌کربنات اضافه و پس از تکان دادن، اسید به صورت سدیم بنزوات وارد فاز آبی شده و یا می‌توان هر دو را به وسیله سود ۵٪ به نمک آنها تبدیل و سپس با عبور کربن دی‌اکسید از محلول، باعث ایجاد سدیم بی‌کربنات شده و اسید ضعیف‌تر از کربونیک اسید، از محلول خارج می‌شود.

۵) جدا نمودن آمین‌های نوع اول و دوم از نوع سوم: استیله کردن و یا بنزله کردن آمین‌های نوع اول و دوم روش مناسبی است. سپس آمین نوع سوم را با اضافه کردن کلریدریک اسید و استخراج نمک حاصله از محلول آمید جدا می‌کنند. محلول آمید را به وسیله هیدرولیز مجدداً به آمین مربوطه تبدیل می‌کنند. نمک حاصله از آمین نوع سوم با اضافه نمودن محلول سود آزاد می‌شود.

برای مخلوط ترکیبات محلول در آب (ترکیبات آلی دارای حداکثر پنج کربن) می‌توان مثال‌های زیر را مورد بررسی قرار داد.

۶) مخلوط استیک اسید و سیکلوهگزانون: که با اضافه نمودن محلول رقیق سود، اسید به صورت نمک سدیم استات درآمده که با توجه به کم بودن فشار بخار نمک، در صورت انجام عمل تقطیر با بخار آب، فقط سیکلوهگزانون با بخار آب جدا شده و در مرحله بعد سیکلوهگزانون به وسیله تقطیر ساده از آب جدا می‌شود. به سدیم استات نیز فسفریک اسید اضافه کنید تا استیک اسید آزاد شود و به وسیله تقطیر ساده، استیک اسید را از آب جدا نمایید.

۷) مخلوط دی‌اتیل آمین و بوتیل الکل: با اضافه نمودن اسید، آمین به صورت نمک درآمده و به وسیله تقطیر با بخار آب، الکل را جدا و سپس به نمک آمین محلول سود اضافه کنید و دی‌اتیل آمین آزاد شده را به وسیله تقطیر با بخار آب از محیط عمل خارج و به وسیله تقطیر ساده از آب جدا نمائید.

ب) جداسازی به وسیله تقطیر با بخار آب

نظر به اینکه وجود بیش از یک عامل قطبی (گروه عاملی) در مولکول، ترکیب را غیر فرار می‌نماید، بنابراین به وسیله عمل تقطیر با بخار آب می‌توان ترکیباتی که یک عامل قطبی دارند را از ترکیباتی که دارای دو یا چند عامل قطبی هستند، جدا نمود. برای مثال اگر بخواهیم مخلوط‌های استیک اسید و اگزالیک اسید، اتیل الکل و اتیلن گلیکول، بنزوئیک اسید و فتالیک اسید را توسط تقطیر با بخار آب جدا نمائیم، در هر مخلوط ترکیب اولی با بخار آب تقطیر و ترکیب دومی تقطیر نشده و در محلول باقی می‌ماند. استثنائاً بعضی از ترکیبات چند عاملی به علت وضعیت خاصی که دارند با بخار آب تقطیر می‌شوند. علت آن، عدم قطبیت مولکول است که این خاصیت مربوط به ساختمان مولکولی و داشتن شکل حلقوی به علت ایجاد پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی است. برای مثال، ایزومرهای ارتو-نیتروفنول و پارا-نیتروفنول، که اولی در ۴۵ درجه ذوب و با بخار آب تقطیر و دومی در ۱۱۴ درجه ذوب و با بخار آب تقطیر نمی‌شود.

۲) روش کار جداسازی مخلوط‌های دوتائی

الف) جداسازی یک باز از یک ترکیب خنثی:

برای مثال مخلوطی از دو جامد پاراتولوئیدین $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ و بنزانیلید PhCONHPh :

۵ گرم مخلوط را در حداقل کلروفرم یا حلال مناسب دیگر (دی اتیل اتر) حل کنید. این محلول را به قیف جدا کننده منتقل نموده و به آن ۵۰ میلی لیتر محلول کلریدریک اسید ۲ M اضافه کنید. قیف را مداوم هم بزنید و سپس لایه آبی (بالائی) را از لایه آلی (پایینی) جدا کنید. لایه کلروفرمی را به قیف برگردانید و مجدداً با ۵۰ میلی لیتر دیگر از محلول اسید استخراج کنید. مجدداً دو لایه را از هم جدا کرده و دو جزء آبی را با هم ادغام کنید. حال جزء خنثی در محلول کلروفرم و ترکیب بازی به شکل نمک هیدروکلرید در لایه آبی است. به منظور جداسازی جزء خنثی، محلول کلروفرمی را بر روی منیزیم سولفات بدون آب به مدت ده دقیقه خشک کنید و سپس حلال را تبخیر کنید. یک تبخیر

کننده چرخان ۱ (روتاری) برای این کار مناسب تر می باشد. باقیمانده را خشک کرده و نقطه ذوب ماده را تا رسیدن به نقطه ذوب ثابت، متبلور سازید. سپس این ماده را به عنوان یک ترکیب مجهول جدید، مورد شناسایی قرار دهید. برای جداسازی جزء آبی، محلول اسیدی را به دقت بازی کنید. به منظور به حداقل رسانیدن حجم محلول آبی از محلول ۵ M NaOH استفاده کنید. محلول قلیائی را دو بار و هر بار با ۵۰ میلی لیتر کلروفرم استخراج کنید. لایه های کلروفرمی را جمع کرده و بر روی سولفات منیزیم بدون آب، به مدت ۱۰ دقیقه خشک کنید. کلروفرم را در یک تبخیر کننده چرخان (روتاری) یا توسط تقطیر جدا کنید. تا رسیدن به نقطه ذوب ثابت، ترکیب را متبلور کرده و سپس این ماده را به عنوان مجهول جدید، مورد شناسایی قرار دهید. این امکان نیز وجود دارد که مخلوط جامد را مستقیماً در محلول کلریدریک اسید (۱۰۰ mL) وارد کرده، و جزء خنثی را صاف کرد، سپس جزء بازی را از محلول اسید به روشی که در بالا آمده است جدا نمود.

ب) جداسازی یک اسید از یک ترکیب خنثی:

برای مثال مخلوطی دو ترکیب جامد بنزوئیک اسید (PhCOOH) و بنزوفنون (دی فنیل کتون):

۵ گرم از مخلوط را در حداقل کلروفرم حل کنید. محلول را به یک قیف جدا کننده منتقل کنید، این محلول را دو بار، و هر بار با ۵۰ میلی لیتر NaOH ۱۲ مولار استخراج کنید. لایه زیری (که حاوی ماده خنثی است) را جدا کرده و دو قسمت آبی را با هم جمع کنید. برای جداسازی ماده موجود در آب، محلول قلیائی را به دقت با سولفوریک اسید ۳M اسیدی کنید و در مخلوط یخ و نمک، سرد کنید. جزء اسیدی به شکلی مناسب برای صاف کردن، بلوری می شود. در غیر این صورت مخلوط آبی را با کلروفرم (۲ × ۵۰ mL) استخراج کنید. مجموعه لایه های کلروفرمی را بر روی منیزیم سولفات به مدت ده دقیقه خشک کنید و حلال را در تبخیر کننده چرخان (روتاری) یا به روش تقطیر جدا کنید. ترکیب را تا دستیابی به نقطه ذوب ثابت، متبلور ساخته تا کاملاً خالص شود.

¹ - Rotary Evaporator

تغییرات ممکن: اگر شناخته شده باشد که جزء اسیدی، کربوکسیلیک اسید است، آن را می‌توان با محلول Na_2CO_3 استخراج کرد. در انجام این واکنش دقت کافی مبذول دارید زیرا که مقادیر زیادی CO_2 ، همراه با کف آزاد می‌شود. حل کردن جزء اسیدی به طور مستقیم از مخلوط اولیه میسر است و نیاز به حل کردن در کلروفرم، حذف می‌شود. اما همواره جداسازی تمیزتری به کمک کلروفرم صورت می‌گیرد.

ج) جداسازی یک فنول از یک کربوکسیلیک اسید:

برای مثال مخلوطی از دو ترکیب جامد فنول ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) و بنزوئیک اسید (PhCOOH):

این روش وابسته به این حقیقت است که فنول با محلول آبی رقیق NaOH واکنش می‌دهد (بنابراین در آن حل می‌شود) اما با محلول رقیق آبی NaHCO_3 واکنش نمی‌دهد، در حالی که اسیدهای کربوکسیلیک با هر دو واکنش می‌دهند. این جداسازی با نیتروفنول‌های اسیدی‌تر به خوبی نتیجه بخش نیست. مخلوط (۵ گرم) را در حداقل حجم 2 M NaOH حل کنید و مخلوط را در یخ سرد کرده و سپس گاز CO_2 را به داخل آن وارد سازید (و یا CO_2 جامد اضافه کنید) تا زمانی که از آن اشباع گردد. در این حالت ممکن است که صاف کردن فنول آزاد که به صورت جامد ظاهر می‌شود میسر باشد اما به طور عمومی‌تر بایستی توسط کلروفرم ($2 \times 50\text{ mL}$) استخراج شود. در این حال، لایه آبی حاوی نمک سدیم کربوکسیلات است. برای جداسازی فنول مجموع بخش‌های کلروفرمی را بر روی MgSO_4 به مدت ۱۰ دقیقه خشک کنید و حلال را با تبخیر کننده چرخان (روتاری) یا تقطیر، تبخیر کنید. جامد بدست آمده را به عنوان یک ترکیب مجهول جدید در نظر بگیرید. برای جداسازی کربوکسیلیک اسید، اسیدی کردن و غیره همانند آنچه که در بالا (قسمت ب) آمده است اقدام کنید.

تغییرات ممکن: این جداسازی می‌تواند به صورت معکوس با استخراج مخلوط اولیه توسط محلول آبی NaHCO_3 نیز انجام شود. اغلب فنول‌ها به طور محسوس در محیط آبی محلول هستند و افزایش کلروفرم در این مرحله برای جداسازی تمیز فنول ضروری است.

د) جداسازی یک ترکیب خنثی از یک ترکیب قطبی:

مثلاً مخلوطی از دو جامد گلوکز ($C_6H_{12}O_6$) و بنزانیلید ($PhCONHPh$):

این جداسازی بر این نکته استوار است که ترکیبات قطبی در حلال‌های قطبی و ترکیبات غیرقطبی در حلال‌های غیرقطبی محلولند. فقط به طور نادر اجزاء یک مخلوط به قدر کافی از نظر قطبیت متفاوتند تا اجازه یک جداسازی خوب را توسط حلال میسر سازند. در مورد گلوکز و بنزانیلید قضیه این گونه می‌باشد. زیرا گلوکز به مقدار زیاد در آب حل می‌شود و بنزانیلید در آب نامحلول است. مخلوط (۵ g) را در آب (۲۰ mL) پراکنده ساخته تا هنگامی که جزء محلول به طور کامل در آب حل شود. جزء نامحلول در آب را صاف کنید و قبل از آنکه آن را به عنوان مجهول جدید در نظر بگیرید آن را متبلور سازید. بازپس گیری جزء محلول در آب شامل منوساکاریدها و دی ساکاریدها، با تبخیر آب صورت می‌گیرد.

تغییرات ممکن: این جداسازی به طور معکوس با استخراج جزء غیرقطبی با حلال‌های غیرقطبی (دی اتیل اتر یا کلروفرم) نیز می‌تواند انجام گیرد. در این روش هر دو حلال (برای مثال ۵۰ mL از آب و کلروفرم) را داخل یک قیف جدا کننده ریخته و مخلوط را به آن اضافه کنید. هم زدن و جدا کردن لایه‌ها مطابق معمول انجام می‌شود و اجزاء را آن طور که در قسمت‌های قبل مطرح شده است جدا کنید.

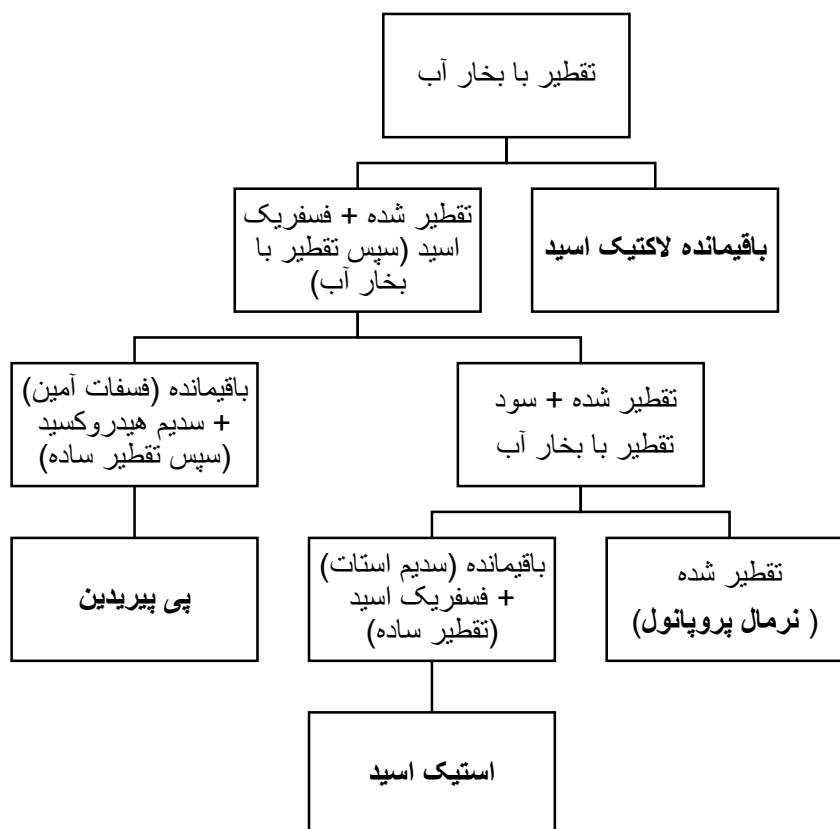
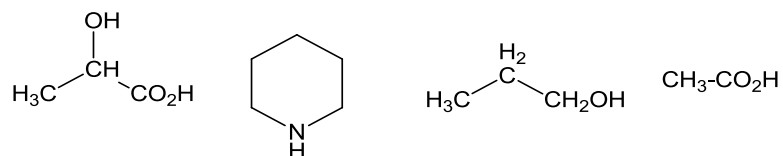
۳) روش کار جداسازی مخلوط‌های سه تایی و چهارتایی

در صورتی که مخلوطی شامل بیش از دو ترکیب باشد از مجموع روش‌های ذکر شده می‌توان جهت جدا کردن آنها استفاده نمود. عموماً مخلوط‌ها را از نظر حالیت در آب می‌توان به دو دسته تقسیم نمود که در مورد هر دسته توضیحات مختصری داده خواهد شد. مخلوط‌های محلول در آب را به وسیله عمل تقطیر با بخار آب و مخلوط‌های نامحلول در آب را به وسیله عمل استخراج از یکدیگر جدا می‌نمایند.

الف) جداسازی مخلوط ترکیبات محلول در آب: برای مثال مخلوط لاکتیک

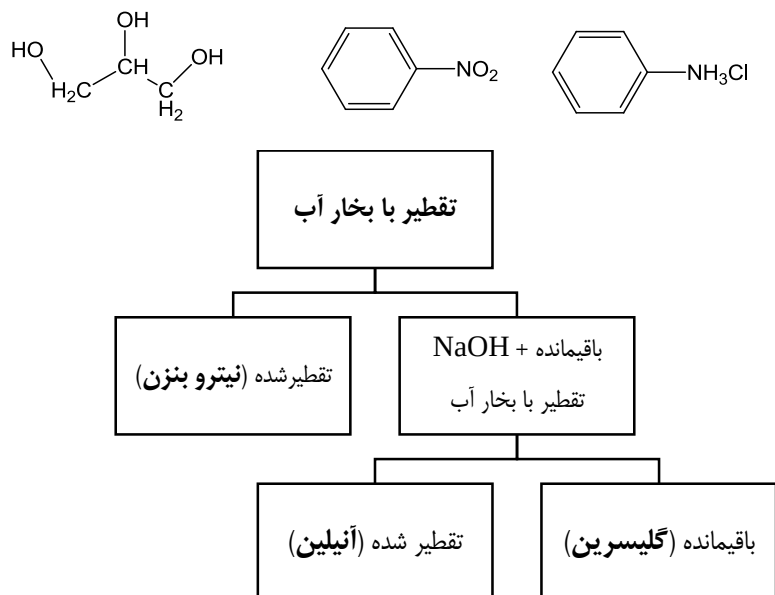
اسید، استیک اسید، پی پیریدین و نرمال پروپیل الکل (که تماماً در آب حل می‌شوند):

۵۰ میلی لیتر از مخلوط فوق را در یک بالن تقطیر ۲۵۰ میلی لیتری ریخته و سپس دستگاه تقطیر را سوار نموده و لوله مخزن تولید بخار را نیز پس از تولید بخار در داخل محلول قرار داده و حرارت منبع تولید بخار را طوری تنظیم نمائید که حداکثر در هر ثانیه یک قطره تقطیر شود. عمل تقطیر را تا رسیدن حجم ماده تقطیر شده به دو برابر حجم مایع اولیه ادامه دهید. عمل تقطیر را خاتمه داده، در داخل بالن تقطیر ترکیب چند عاملی کم فرار (لاکتیک اسید) باقیمانده و بقیه اجزاء مخلوط در ظرف گیرنده می‌باشند. البته هم باقیمانده و هم تقطیر شده همراه مقادیری آب می‌باشد. محلول تقطیر شده را به وسیله فسفریک اسید، اسیدی نموده، آمین موجود در مخلوط (پی پیریدین) به صورت نمک فسفات آمین درآمده و مجدداً عمل تقطیر با بخار آب را انجام داده تا دو جزء فرار دیگر تقطیر شوند. نمک آمین به علت داشتن فشار بخار ناچیز تقطیر نمی‌شود. عمل تقطیر را تا دو برابر حجم مایع اولیه (تقطیر دومی) ادامه دهید. دو مرتبه محتویات بالن تقطیر را در ظرف دیگر ریخته و نام ترکیب مورد نظر را روی آن نوشته و محلول تقطیر شده قبلی را در بالن تقطیر ریخته و با سود آن را قلیائی کنید. استیک اسید به نمک استات تبدیل می‌شود. عمل تقطیر با بخار آب را مجدداً انجام و تا تقطیر شدن دو برابر حجم محلولی که در بالن تقطیر ریخته، عمل تقطیر را ادامه دهید. پس از خاتمه عمل تقطیر، باقیمانده نمک سدیم اسید فرار و تقطیر شده نرمال پروپیل الکل می‌باشند که هم ترکیب باقیمانده و هم تقطیر شده همراه با مقادیری آب می‌باشد. در این حال چهار جزء مخلوط از یکدیگر جدا شده ولی هر یک را به شکل زیر باید خالص نمود. باقیمانده اولیه یعنی لاکتیک اسید را به وسیله تقطیر ساده، آب همراه آن را جدا و جسم را خالص نمائید. نمک آمین موجود را به وسیله سود قلیائی نموده و با یک عمل تقطیر ساده، آمین را جدا نمائید (فازی که رنگ کاغذ PH را آبی می‌کند). نمک اسید را به وسیله فسفریک اسید، اسیدی نموده و با یک عمل تقطیر ساده، اسید را جدا نمائید (فازی که رنگ کاغذ PH را قرمز می‌کند). نرمال پروپیل الکل را نیز به وسیله عمل تقطیر ساده از آب جدا نمائید.



شکل ۱۷-۱- نمودار جداسازی مخلوط چهارتایی ترکیبات محلول در آب

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



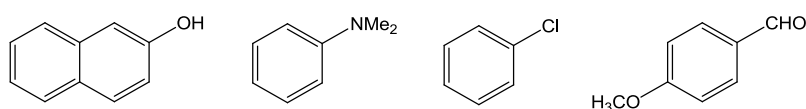
شکل ۱۷-۲- نمودار جداسازی مخلوط سه تایی به وسیله تقطیر با بخار آب

ب) جداسازی مخلوط‌ها چندتائی ترکیبات نامحلول در آب:

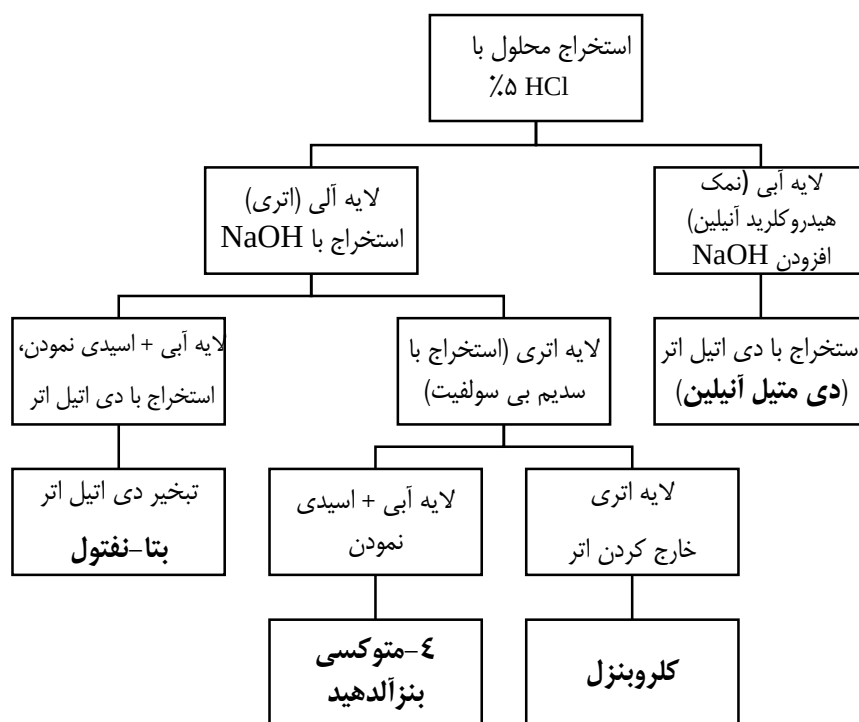
برای مثال مخلوط کلروبنزن، دی متیل آنیلین، β -نفتول و پارا متوکسی آلدهید:

۲۵ تا ۵۰ میلی لیتر از مخلوط را با ۷۵ میلی لیتر اتر مخلوط نموده، سپس هر نوع ترکیب باقیمانده را با کاغذ صافی جدا و مجدداً با ۱۰ میلی لیتر اتر شسته و محلول حاصل از شستشو را به قسمت اتری اضافه نموده و به آن طی سه مرحله هر بار ۳۰ میلی لیتر کلریدریک اسید ۵٪ اضافه کرده و پس از تکان دادن در قیف جدا کننده فاز آبی (زیرین) که حاوی نمک آمین می‌باشد، را جدا نموده و در مرحله بعد با اضافه نمودن سدیم هیدروکسید، آمین آزاد می‌شود و سپس توسط اتر استخراج می‌شود. در مرحله بعد با اضافه کردن سدیم هیدروکسید ۵٪ اسید ضعیف موجود در فاز اتری به نمک تبدیل شده، وارد فاز آبی شده و از مخلوط جدا می‌شود. سپس با اسیدی نمودن توسط کلریدریک اسید ۵٪ دوباره β -نفتول آزاد شده و توسط اتر استخراج می‌شود. اکنون فاز اتری باقیمانده در داخل

قیف جدا کننده را برای جدا نمودن آلدهید یا کتون سه مرتبه توسط ۵۰ میلی لیتر سدیم بی سولفیت (NaHSO_3) اشباع استخراج کنید. سپس فاز آبی که حاوی نمک بی سولفیت آلدهید و یا کتون مربوط می باشد توسط اسید یا باز، کتون یا آلدهید را آزاد می نمایند و توسط اتر استخراج می شود. فاز اتری باقیمانده محتوی ترکیب خنثی (کلروبنزن) می باشد که به وسیله حمام ۴۵ درجه سانتیگراد اتر آن تبخیر، و ترکیب خنثی را به صورت خالص جدا می نمایند.



مخلوط را در اتر حل کنید.



شکل ۱۷-۳- نمودار جداسازی مخلوط چهارتایی ترکیبات نامحلول در آب به وسیله استخراج

آزمایش هجدهم

جداسازی مخلوط‌های آلی ناشناس

برای شناسایی ترکیباتی که در مخلوط وجود دارند، لازم است ابتدا با روشی مناسب آنها را از هم جدا کرده، سپس با استفاده از روش‌های موجود به شناسایی آنها پرداخت. انتخاب روشی مناسب برای جداسازی، نیاز به یک سری آزمایش‌های مقدماتی دارد.

1) آزمایش‌های مقدماتی

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

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

۳- اگر مخلوط مایع باشد، دو میلی لیتر از آن را بر روی یک بوته چینی بریزید و تا خشک شدن تبخیر کنید. حضور یا عدم حضور باقیمانده جامد را یادداشت کنید. در صورتی که باقیمانده جامدی بجا ماند، آزمایش سوختن را بر روی باقیمانده جامد انجام دهید. برای مخلوط‌های جامد آزمایش سوختن را مستقیماً به کار ببرید.

۴- در مخلوط‌های مایع حضور یا عدم حضور آب را به وسیله روش‌های زیر آزمایش کنید.

الف) آزمایش قابلیت امتزاج با اتر

ب) به وسیله سولفات مس بی‌آب (خشک)

ج) آزمایش تقطیر برای اثبات حضور آب

آزمایش تقطیر مطمئن‌ترین روش برای تشخیص آب است. روش کار به شرح زیر می‌باشد. پنج میلی لیتر مخلوط مایع، پنج میلی لیتر تولوئن بدون آب و چند دانه سنگ جوش را در یک بالن تقطیر کوچک بریزید. مخلوط را به آرامی بجوشانید تا چند میلی لیتر

محصول تقطیر به دست آید. حدود پنج تا ده میلی لیتر تولوئن بدون آب را به مایع حاصل از تقطیر اضافه کنید، تشکیل دو فاز یا سوسپانسیون نشانه حضور آب در مخلوط مایع است.

۵- مقدار کمی از مخلوط را در آب حل کرده و به صورت سوسپانسیون درآورید. سپس به وسیله کاغذ تورنسل و یا فنول فتالین بررسی کنید. اگر مخلوط اسید تشخیص داده شد، پنج میلی لیتر از آن را به وسیله سود ۰/۱ نرمال تیتتر کنید. برای عمل تیتراسیون پنج میلی لیتر از مخلوط اولیه را قبل از تیتتر کردن در مخلوط آب و یخ سرد کنید و سپس با سود ۰/۱ نرمال تیتتر کنید. برای جلوگیری از هیدرولیز استری (ممکن است ترکیب استر باشد) اولین ظهور رنگ صورتی در حضور معرف فنول فتالین نشانه پایان تیتراسیون است.

۶- دو میلی لیتر از مخلوط را با کلریدریک اسید، اسیدی کنید. محلول را سرد نمائید، متصاعد شدن گاز یا تشکیل رسوب را یادداشت کنید. سپس محلول رقیق سود را اضافه کنید و مشاهدات خود را یادداشت کنید.

۷- دو میلی لیتر از مخلوط را با محلول سود قلیائی کنید. جدا شدن ماده روغنی یا جامد یا آزاد شدن آمونیاک و یا هر نوع تغییر رنگ را یادداشت کنید. محلول حاصل را فوراً حرارت دهید تا به جوش آید، سپس سرد کنید. بوی مخلوط را با بوی مخلوط اولیه مقایسه کنید. حضور استر در مخلوط اولیه اغلب سبب تغییر بو می شود. اکنون کلریدریک اسید رقیق اضافه کنید تا محیط اسیدی شود و نتیجه را یادداشت کنید.

۸- در حالتی که مخلوط نامحلول در آب باشد، شناسائی مقدماتی باید انجام گیرد. اگر آب به مقدار زیادی در مایع اولیه وجود داشته باشد شناسائی مقدماتی باید حذف گردد.

۹- اگر در مخلوط اولیه آب حضور ندارد آزمایش های زیر را انجام دهید.

الف) اثر سدیم فلزی

ب) اثر استیل کلرید

۱۰- بر روی محلول آبی یا سوسپانسیون مخلوط اولیه در آب باید آزمایش های زیر انجام گیرد.

الف) اثر آب برم

ب) اثر محلول پتاسیم پرمنگنات

ج) اثر محلول فریک کلرید

د) اثر محلول الکلی نیترات نقره

ه) اثر معرف فوشین آلدهید

و) اثر ۴،۲-دی نیتروفنیل هیدرازین

۲) روش کار کلی برای جداسازی مخلوط‌های محلول در آب

۱- حدود ۵۰ میلی لیتر از مخلوط را در یک بالن ته گرد ۲۵۰ میلی لیتری بریزید و به آن ۱۵۰ میلی لیتر آب اضافه کنید، آن را به دستگاه تقطیر با بخار آب وصل کنید. در مسیر بخار یک تله بخار آب^۱ و لوله اطمینان^۲ قرار دهید. عمل تقطیر با بخار آب را انجام دهید. ۱۳۰ میلی لیتر محصول تقطیر شده (۱) را جمع آوری و عمل تقطیر را قطع کنید، باقیمانده (۱) موجود در بالن را در یک بشر تمیز بریزید. بشر را بر روی حمام بخار آب قرار دهید تا آب کاملاً تبخیر گردد. مقادیر جزئی آب را به وسیله تقطیر در خلاء حذف کنید. بر روی باقیمانده مایع یا جامد آزمایش‌های مربوطه به دسته حلالیتی S₂ را انجام دهید.

۲- محلول تقطیر شده (۱) را با فسفریک اسید، اسیدی نموده، سپس به دستگاه تقطیر با بخار آب وصل کنید. عمل تقطیر را ادامه داده تا حدود ۱۰۰ میلی لیتر محصول تقطیر به دست آید. باقیمانده (۲) را با محلول سود رقیق خنثی کنید و به آن ۴۰ میلی لیتر آب اضافه کنید و با دستگاه تقطیر ساده، تقطیر نمائید. مقطره آمین محلول در آب می‌باشد.

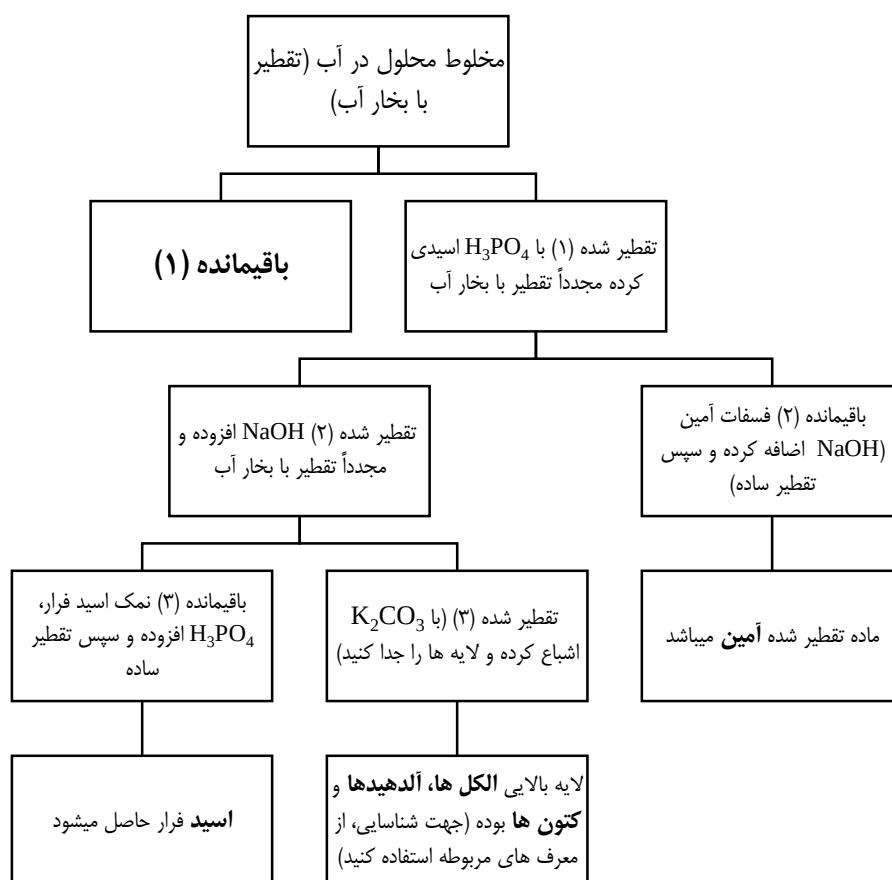
۳- محصول تقطیر شده (۲) را به وسیله محلول رقیق سود قلیائی کرده و با بخار آب تقطیر کنید. حدود ۷۰ میلی لیتر محصول تقطیر (۳) را جمع آوری کنید. باقیمانده (۳) (مواد داخل بالن) نمک سدیم اسید (S_۱) می‌باشد، آن را به وسیله فسفریک اسید، اسیدی کرده و با دستگاه تقطیر ساده، تقطیر کنید تا مجهول اسید حاصل شود.

۴- محلول تقطیر (۳) شامل ترکیبات خنثی، الکل‌ها، آلدئیدها و کتون‌ها می‌باشد. این ترکیبات را می‌توان به وسیله محلول اشباع پتاسیم کربنات از آب بصورت یک لایه جدا کرده،

^۱ - steam trap

^۲ - safety tube

و می‌توان با استفاده از معرف مربوط به شناسایی الکل‌ها و کتون‌ها تعیین نمود که یک یا همه این ترکیبات در آن حضور دارند. مایع را تقطیر و نقطه جوش آن را یادداشت کنید.



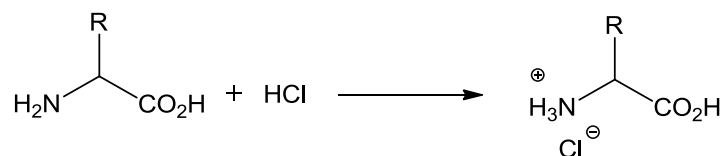
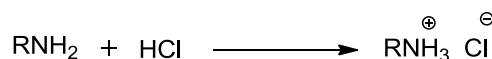
شکل ۱۸-۱- نمودار جداسازی مخلوط ترکیبات محلول در آب

جدول ۱۸-۱- دسته بندی ترکیبات آلی برحسب حالیت و فراریت با بخار آب

دسته	نوع ترکیب	حالیت	فراریت تنها	فراریت با بخار آب
S ₁	الکل‌ها، آلدئیدها، کتون‌ها، اسیدها، آمین‌ها، نیتریل‌ها، آسپیل کلریدها که دارای وزن مولکولی کم باشند	محلول در آب محلول در اتر	بسیاری از این ترکیبات نقطه جوش کمتر از ۱۰۰ درجه داشته و به راحتی تقطیر می‌شوند	فرار با بخار آب
S ₂	الکل‌های چند عاملی، دی آمین‌ها، قندها، نمک‌های آمین‌ها، نمک‌های فلزی، اسیدهای چند ظرفیتی، هیدروکسی آلدئیدها، هیدروکسی کتون‌ها، هیدروکسی اسیدها و آمینواسیدها	محلول در آب نامحلول در اتر	فراریت کمی داشته و بجز موارد خاص، نمی‌توان آنها را در فشار اتمسفر تقطیر نمود	با بخار آب فرار نیست
A ₁	اسیدها با وزن مولکولی زیاد، فنول‌هایی که با گروه‌های کشنده استخلاف شده‌اند مانند پیکریک اسید	غیر محلول در آب، محلول در سود و سدیم بی‌کربنات	فراریت کم	بجز موارد خاص با بخار آب فرار نیست
A ₂	فنول‌ها، سولفون آمیدهای آمین‌های نوع اول، تیوفنول‌ها و نیتروآلکان‌های نوع اول و دوم	غیر محلول در آب و سدیم بی‌کربنات، محلول در سود	نقطه جوش بالا، 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 سود، محلول در HCl ۵٪	نقطه جوش بالا	اکثراً با بخار آب تقطیر می‌شوند
MN	ترکیبات نیترو نوع سوم، آمیدها، آمین‌هایی که با گروه‌های الکترون کشنده استخلاف شده‌اند، سولفون‌آمیدهای آمین‌های نوع دوم، ترکیبات آزو، املاح سیانو، نیتريت، نیترات، سولفات و فسفات هیدروکربن‌های خطی و حلقوی	غیر محلول در آب و سود و HCl ۵٪ دارای عناصر نیتروژن، گوگرد و فسفر	نقطه جوش بالا، اکثراً تقطیر نمی‌شوند	بعضاً با بخار آب تقطیر می‌شوند
N ₁	الکل‌ها، آلدئیدها، کتون‌ها و استرها دارای کمتر از ۹ اتم کربن	غیر محلول در آب و سود و HCl، محلول در H ₃ PO ₄ و H ₂ SO ₄	نقطه جوش بیش از ترکیبات S ₁ و معمولاً کمتر از ترکیبات N ₂	با بخار آب تقطیر می‌شوند
N ₂	الکل‌ها، آلدئیدها، کتون‌ها و استرها دارای بیش از ۹ اتم کربن و ترکیبات غیر اشباع	غیر محلول در آب و سود و H ₃ PO ₄ ولی محلول در H ₂ SO ₄	ترکیباتی با نقطه جوش بالا	معمولاً با بخار آب فرار هستند
I	هیدروکربن‌های آلیفاتیک، آروماتیک و مشتقات هالوژنه آنها	غیر محلول در آب، سود و همه اسیدها	فرار	فرار با بخار آب

(3) روش کار کلی برای جداسازی مخلوط های نامحلول در آب

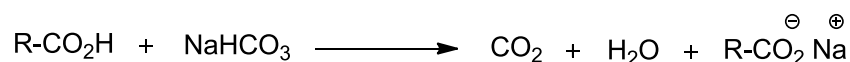
مخلوط داده شده (حدود ۵۰-۳۰ گرم) را در صورتی که جامد باشد ابتدا به صورت پودر در آورده سپس در یک ارلن یا بشر تمیز بریزید. به آن حدود ۵۰ میلی لیتر دی اتیل اتر اضافه کنید و خوب تکان دهید، بعد آن را صاف کنید. محلول اتری زیر صافی را در یک قیف جدا کننده ۲۵۰ میلی لیتری تمیز که قبلاً سالم بودن آن را چک کرده اید بریزید. ظرف حاوی مخلوط اولیه را با ۵۰ میلی لیتر دیگر از اتر شسته و سپس صاف کنید. محلول زیر صافی را در همان قیف جدا کننده بریزید. در صورتی که باقیمانده نامحلول داشته باشد، در همان ظرف اولیه نگهدارید. محلول اتری داخل قیف جدا کننده را فاز اتری شماره (۱) بنامید (جامد باقیمانده حل نشده را نیز با همین شماره مشخص کنید). در صورتی که جسم مجهول شما مایع و در فاز اتری، بخش نامحلول داشته باشد، با استفاده از قیف جدا کننده از یکدیگر جدا نمائید، و سپس هر یک را شماره گذاری کنید. حال این محلول اتری را که احتمالاً شامل ترکیب خنثی، اسید قوی، اسید ضعیف، باز آلی و ترکیب آمفوتر نامحلول در آب ولی محلول در اتر می باشد را سه بار و هر بار با ۳۰ میلی لیتر ۵٪ HCl استخراج کنید. فازهای پائینی را که فاز آبی است در یک ارلن تمیز بریزید. محلول اتری داخل قیف جدا کننده را شماره (۲) بنامید. بر اثر عمل فوق بازهای آلی و ترکیبات آمفوتر به صورت نمک در آمده و از فاز اتری به فاز آبی منتقل می شوند زیرا ترکیبات نمکی به دلیل یونی بودن در اتر نامحلول ولی در آب محلولند.



شکل ۱۸-۲- واکنش آمین ها و ترکیبات آمفوتر (آمینواسیدها) با کلریدریک اسید

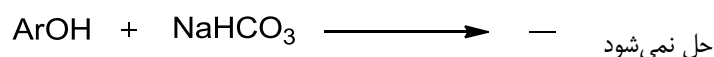
در فاز اتری (۲) احتمالاً اسیدهای قوی، ضعیف و ترکیبات خنثی وجود دارند. برای جدا کردن آنها از یکدیگر محلول اتری داخل قیف جدا کننده را سه بار و هر بار با ۳۰ میلی لیتر محلول ۵٪ سدیم بی کربنات استخراج کنید و هر بار فاز زیری را که فاز آبی

است در ارلن شماره (۳) بریزید. از بین ترکیبات احتمالی در فاز اتری، فقط اسید قوی با بی‌کربنات ترکیب شده به صورت نمک، در فاز آبی حل می‌شود.



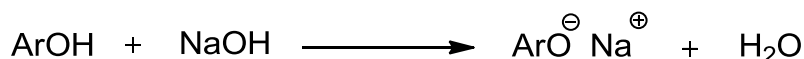
اسید قوی محلول در اتر
و نامحلول در آب

نمک اسید قوی
نامحلول در اتر ولی
محلول در آب



شکل ۱۸-۳- واکنش کربوکسیلیک اسیدها و فنول‌ها با سدیم بی‌کربنات

محلول اتری داخل قیف جدا کننده را محلول اتری شماره ۳ بنامید. این محلول احتمالاً شامل اسیدهای ضعیف و ترکیبات خنثی می‌باشد. برای جدا کردن این دو نوع ترکیب از یکدیگر محلول اتری داخل قیف جدا کننده را سه بار و هر بار با ۳۰ میلی لیتر محلول ۵٪ سود استخراج کنید و فازهای زیری را در ارلن (۴) جمع آوری کنید. در این استخراج، اسید ضعیف احتمالی موجود در فاز اتری را که با سود به صورت نمک نامحلول در اتر ولی محلول در آب در آمده، در ارلن شماره ۴ جمع آوری کنید.



اسید ضعیف، محلول در
اتر و نامحلول در آب

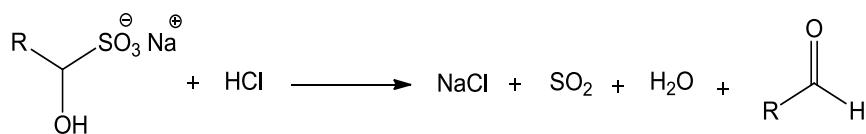
نمک اسید ضعیف، محلول
در آب و نامحلول در اتر

شکل ۱۸-۴- واکنش ترکیبات فنولی با سدیم هیدروکسید

در این حالت فاز اتری را فاز اتری شماره (۴) بنامید که احتمالاً شامل ترکیبات خنثی است. حال فاز اتری شماره (۴) را سه بار و هر بار با ۳۰ میلی لیتر محلول سدیم بی‌سولفیت (NaHSO_3) اشباع استخراج کنید و فاز زیری را در ارلن شماره (۵) جمع آوری کنید. در اثر این عمل آلدهیدها و کتون‌ها از فاز اتری به فاز آبی (۵) منتقل می‌شوند. حال فاز اتری (۵) داخل قیف جدا کننده را سه بار و هر بار با ۳۰ میلی لیتر محلول اشباع کلسیم کلرید استخراج کنید تا الکل از فاز اتری به فاز آبی منتقل گردد. این محلول آبی را

شماره (۶) بنامید که احتمالاً شامل الکل است، و فاز اتری داخل قیف جدا کننده را فاز اتری شماره (۶) بنامید که شامل ترکیبات خنثی غیر از آلدهید، کتون و الکل است. محلول اتری شماره (۶) را در یک ظرف خشک و تمیز بریزید و به آن کمی سدیم سولفات بی آب (خشک) اضافه کنید و خوب تکان دهید و پس از چند دقیقه آن را در ظرف تمیز و خشک دیگر صاف کرده، اتر آن را بر روی حمام بخار زیر هود تبخیر کنید. اگر بعد از تبخیر اتر، در ته ظرف جسمی مانده باشد در صورتی که آب نباشد در سود و HCl هم حل نگردد و ترکیب خنثی غیر از آلدهید، کتون و الکل باشد، می توان با استفاده از آزمایش های حلالیت و روش های شناسایی، جسم مانده در اتر را شناسایی کرد.

از فاز آبی شماره (۶) که احتمالاً حاوی الکل است به وسیله کلسیم کلرید، الکل را استخراج نمائید. فاز آبی شماره (۵) را که احتمالاً دارای آلدهید و یا کتون است و با بی سولفیت ترکیب شده بود، اسیدی نموده سپس آلدهید یا کتون آزاد شده را با اتر استخراج کنید. اتر را پس از خشک کردن با سدیم سولفات بی آب و صاف کردن، تبخیر کنید تا خشک شود. باقیمانده آلدهید و یا کتون است.



شکل ۱۸-۵- واکنش نمک سولفیت آلدهیدها یا کتون ها در محیط اسیدی

محلول آبی شماره (۴) را که احتمالاً شامل نمک اسید ضعیف می باشد به وسیله HCl غلیظ اسیدی کنید. در صورت کدر شدن یا تشکیل رسوب معلوم می شود که در مخلوط اولیه شما اسید ضعیف وجود دارد.

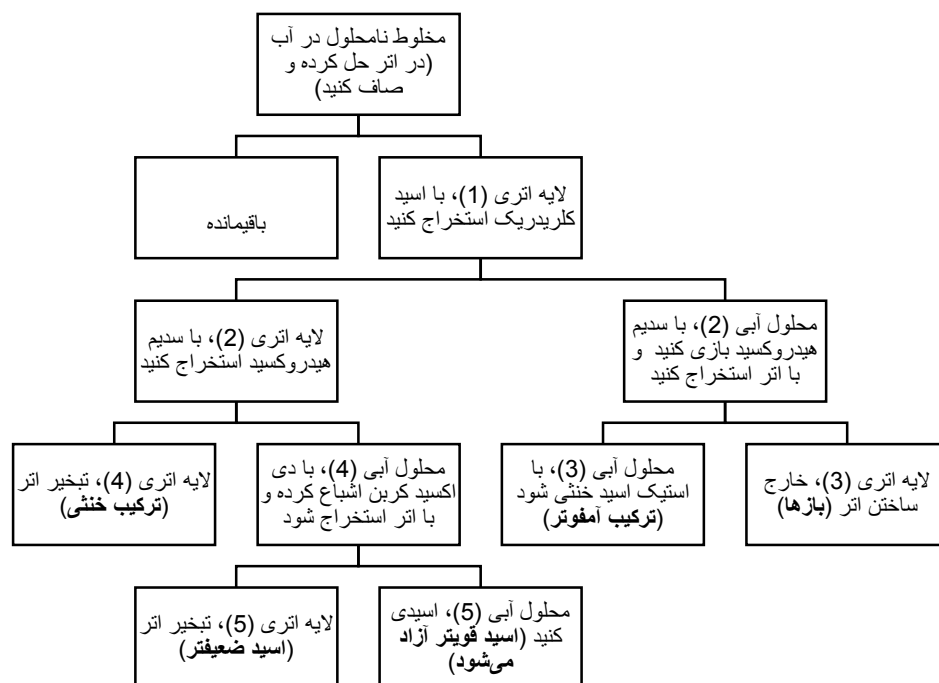


نمک اسید ضعیف، محلول
در آب و نامحلول در اتر

اسید ضعیف، نامحلول در
آب و محلول در اتر

شکل ۱۸-۶- واکنش نمک سدیم فنوکسید (اسید ضعیف) با کلریدریک اسید

محلول آبی شماره (۲) را که احتمالاً شامل نمک باز آلی و نمک ترکیبات آمفوتر می‌باشد، به وسیله محلول ۱۰٪ سود قلیائی کنید تا بازها در صورت وجود، آزاد گردند. در این حالت ترکیبات آمفوتر باز هم به صورت نمک در می‌آیند، زیرا ترکیبات آمفوتر هم در محیط اسیدی و هم در محیط قلیائی به صورت نمک هستند که در اتر نامحلول ولی در آب محلولند (مانند آمینواسیدها)، ولی بازهای آلی فقط در محلول اسیدی به صورت نمک در می‌آیند که در اتر نامحلولند، سپس آن را با استخراج خارج کنید.



شکل ۱۸-۷- نمودار جداسازی مخلوط ترکیبات نامحلول در آب به وسیله استخراج

مسائل فصل

۱- برای جداسازی مخلوط‌های آلی، ترکیب‌های محلول در آب را به وسیله عمل و مخلوط‌های نامحلول در آب را به وسیله عمل از یکدیگر جدا می‌نمایند.

۲- به وسیله کشیدن چارت، توضیح دهید جفت ترکیب‌های نامحلول در آب زیر چگونه قابل جداسازی هستند.

الف) مخلوط آنیلین و بنزن

ب) مخلوط فنول و بنزن

ج) مخلوط بنزآلدهید و بنزن

د) مخلوط بنزوئیک اسید و بنزوفنون

ه) مخلوط ارتوکرزول و بنزوئیک اسید

۳- با کشیدن چارت نشان دهید که ترکیبات محلول در آب زیر را چگونه می‌توان از یکدیگر جدا نمود.

الف) استیک اسید و سیکلوهگزانون

ب) دی‌اتیل آمین و بوتیل الکل

۴- توضیح دهید چرا و چگونه ترکیبات زیر به راحتی با تقطیر با بخار آب قابل جداسازی هستند.

الف) استیک اسید و اگزالیک اسید

ب) اتیل الکل و اتیلن گلیکول

ج) بنزوئیک اسید و فتالیک اسید

- ۵- چگونه می‌توان مخلوط ترکیب‌های ارتو-نیترو فنول و پارا-نیترو فنول را از یکدیگر جدا نمود. چرا؟
- ۶- دو روش برای جداسازی مخلوط جامد گلوکز ($C_6H_{12}O_6$) و بنزانیلید (PhCONHPh) پیشنهاد کنید.
- ۷- چگونه می‌توان مخلوط لاکتیک اسید، استیک اسید، پی‌پیریدین و نرمال پروپیل الکل که همگی محلول در آب هستند را جداسازی نمود (با چارت).
- ۸- با کشیدن چارت ترکیب‌های نامحلول در آب کلروبنزن، دی متیل آنیلین، β -نفتول و پارا متوکسی آلدهید را از یکدیگر جداسازی نمایید.
- ۹- چگونه می‌توان از حضور یا عدم حضور آب در یک مایع اطمینان حاصل نمود (سه روش). یکی را به انتخاب خود توضیح دهید.

فصل چهارم:

ضمائم (مواد، تجهیزات و مجهول ها) و طرز تهیه معرف ها

آزمایش سوم

شناسائی کیفی عناصر در ترکیبات آلی

مواد

- سدیم فلزی
- اتانول
- استیک اسید ۱۰٪
- استات سرب ۵٪
- معرف سدیم نیتروپروساید ۲٪
- سدیم هیدروکسید ۱۰٪
- آب مقطر
- پتاسیم فلوئورید ۳۰٪
- محلول اشباع فروس آمونیوم سولفات
- سولفوریک اسید ۳۰٪
- آمونیوم پلی سولفید
- ۵٪ HCl
- نیتریک اسید ۱۰٪
- نیترات نقره ۰/۱ مولار
- محلول رقیق آمونیاک
- ۵٪ FeCl₃

تجهیزات

مجهول‌ها

- لوله آزمایش پیرکس
- چراغ بونزن
- همزن شیشه‌ای
- بشر ۱۰۰ میلی لیتری
- لوله گیر
- قطره چکان پلاستیکی
- کاغذ PH
- تیو اوره
- ۲،۱- دی کلرو بنزن
- ۴،۱- دی کلرو بنزن
- استانیلید
- بنزوفنون
- N,N-دی متیل آنیلین

آزمایش چهارم

دسته بندی ترکیبات آلی براساس حلالیت

مواد	تجهیزات
• هیدروکلریک اسید ۵٪	• لوله آزمایش
• سدیم هیدروکسید ۵٪	• همزن شیشه‌ای
• سدیم بی کربنات ۵٪	• حمام آب
• اسید فسفریک غلیظ	• کاغذ PH
• اسید سولفوریک غلیظ	• لوله گیر
• دی اتیل اتر	• قطره چکان پلاستیکی
• آب مقطر	

مجهول‌ها

- بنزیل الکل
- بنزوئیک اسید
- اتیل استات
- استانیلید
- بنزوفنون
- N,N-دی متیل آنیلین
- ساکاروز

آزمایش پنجم

ترکیبات غیراشباع

تجهیزات

مواد

- | | |
|----------------------|----------------------------|
| • لوله آزمایش | • ترشیو بوتیل الکل |
| • همزن شیشه‌ای | • پتاسیم پرمنگنات ۲٪ |
| • چراغ بونزن | • برم در کربن تتراکلرید ۲٪ |
| • اسپاتول | • کربن تتراکلرید |
| • لوله گیر | • آب مقطر |
| • قطره چکان پلاستیکی | |

مجهول‌ها

- تولوئن
- بنزآلدهید
- سیکلوهگزن
- چالکون
- گلوکز

آزمایش ششم

ترکیبات آروماتیک

تجهیزات

مواد

- آلومینیوم کلرید خشک
- لوله آزمایش پیرکس
- کلروفرم یا کربن تتراکلرید
- لوله گیر
- قطره چکان
- اسپاتول
- چراغ بونزن

مجهول‌ها

- بتا-نفتول
- تولوئن
- نفتالین

آزمایش هفتم

آلکیل هالیدها و آریل هالیدها

مواد	تجهیزات
• محلول نیترات نقره اتانولی ۲٪	• لوله آزمایش
• نیتریک اسید ۵٪	• لوله گیر
• محلول اشباع سدیم یدید در استون	• قطره چکان
• استون	• اسپاتول
	• بشر ۱۰۰ میلی لیتری
	• چراغ بونزن

مجهول‌ها

- ۱،۲-دی کلروبنزن
- استانیلید
- کلروفرم
- ۱،۴-دی کلروبنزن
- استیل کلرید
- ۲-کلروپروپان
- هیدروکسیل آمونیوم کلرید

آزمایش هشتم

الکل‌ها

مواد	تجهیزات
• سدیم فلزی	• لوله آزمایش پیرکس
• کلرید روی بدون آب	• لوله آزمایش معمولی
• آمونیوم هگزا نیتراتو سرات	• لوله گیر
• دی اکسان	• قطره چکان
• معرف جونز	• اسپاتول
• هیدروکلریک اسید غلیظ	
• معرف پرئودیک اسید	
• نیتریک اسید غلیظ	
• نیترات نقره ۵٪ در آب	

مجهول‌ها

- متانول
- اتانول
- سیکلو هگزانول
- اتیلن گلیکول
- ترشیو بوتیل الکل
- ایزوپروپانول
- گلیسرول

آزمایش نهم

فنول‌ها

تجهیزات	مواد
• لوله آزمایش پیرکس	• سدیم نیتريت
• لوله آزمایش معمولی	• معرف آمونیوم هگزا نیتراتو سرات
• لوله گیر	• دی اکسان
• قطره چکان	• نیتريك اسید غلیظ
• اسپاتول	• کلرید آهن(III) ۵٪ در آب
	• سولفوریک اسید غلیظ
	• آب برم
	• اتانول

مجهول‌ها

- بتا-نفتول
- آلفا-نفتول
- سالیسیلیک اسید
- فنول
- پاراکروزول
- رزورسینول

آزمایش دهم

آلدهیدها و کتون‌ها

مواد	تجهیزات
• معرف جونز (انیدریک کرومیک)	• لوله آزمایش پیرکس
• متانول	• لوله آزمایش معمولی
• معرف ۴،۲-دی نیتروفنیل هیدرازین	• گیره لوله آزمایش
• معرف یدوفرم	• قطره چکان
• معرف بندیکت	• اسپاتول
• معرف فهلینگ A و B	• بشر
• آمونیاک ۲٪ در آب	
• دی اکسان	
• نیترات نقره ۵٪ در آب	
• سدیم هیدروکسید ۱۰٪ در آب	

مجهول‌ها

- استون
- اتیل متیل کتون
- استالدهید
- سیکلو هگزانون
- بنزوفنون
- بنزالدهید
- استوفنون

آزمایش یازدهم

کربوهیدرات‌ها (قندها)

مواد	تجهیزات
• آلفا-نفتول	• لوله آزمایش پیرکس
• اتانول	• لوله آزمایش معمولی
• سولفوریک اسید غلیظ	• گیره لوله آزمایش
• معرف بندیکت	• قطره چکان
• نیتрат نقره ۵٪ در آب	• اسپاتول
• سدیم هیدروکسید ۱۰٪ در آب	• بشر
• آمونیاک ۲٪ در آب	• شیشه ساعت
• فنیل هیدرازین	• کاغذ صافی
• استیک اسید گلایسیال	
• سدیم بی سولفیت اشباع	

مجهول‌ها

- ساکاروز
- گلوکوز
- لاکتوز
- فروکتوز

آزمایش دوازدهم

کربوکسیلیک اسیدها و اسیدهای دیگر

مواد	تجهیزات
• سدیم بی کربنات ۱۰٪	• لوله آزمایش پیرکس
• پتاسیم یدید ۲٪	• لوله آزمایش معمولی
• پتاسیم یدات ۴٪	• گیره لوله آزمایش
• محلول چسب نشاسته ۱٪	• قطره چکان
	• بشر

مجهول‌ها

- استیک اسید
- سالیسیلیک اسید
- بنزوئیک اسید

آزمایش سیزدهم

انیدرید اسیدها و آسیل هالیدها

مواد	تجهیزات
• کلرید آهن (III) ۵٪ در آب	• لوله آزمایش پیرکس
• هیدروکسیل آمونیوم کلرید ۱ نرمال در الکل	• لوله آزمایش معمولی
• هیدروکلریک اسید ۶ نرمال	• گیره لوله آزمایش
• اتانول	• قطره چکان
	• بشر

مجهول‌ها

- انیدریدفتالیک
- استیل کلرید

آزمایش چهاردهم

آمین‌ها

مواد	تجهیزات
• پاراتولوئن سولفونیل کلرید	• لوله آزمایش پیرکس
• سدیم هیدروکسید ۱۰٪ در آب	• لوله آزمایش معمولی
• هیدروکلریک اسید ۲ مولار در آب	• گیره لوله آزمایش
• سدیم نیتريت ۲۰٪	• قطره چکان
• هیدروکلریک اسید ۶ مولار	• بشر
• استون	• اسپاتول
• سدیم نیتروپروساید ۲٪	
• سدیم هیدروکسید ۲٪	

مجهول‌ها

- اتیل آمین
- دی اتیل آمین
- تری اتیل آمین
- آنیلین
- N,N-دی متیل آنیلین

آزمایش پانزدهم

آمینواسیدها

تجهیزات

- لوله آزمایش پیرکس
- لوله آزمایش معمولی
- گیره لوله آزمایش
- قطره چکان
- بشر
- اسپاتول

مواد

- نین هیدرین

مجهول‌ها

- گلایسین

آزمایش شانزدهم

ترکیبات دارای گروه نیترو

مواد	تجهیزات
• پتاسیم هیدروکسید	• لوله آزمایش پیرکس
• اتانول	• لوله آزمایش معمولی
• فرو آمونیوم سولفات	• گیره لوله آزمایش
• استون	• قطره چکان
• سدیم هیدروکسید ۱۰٪	• بشر
• نیتروپارافین	• اسپاتول
• سدیم نیتريت ۱۰٪	
• سولفوریک اسید ۱۰٪	

مجهول‌ها

- نیتروبنزن
- نیترومتان

طرز تهیه معرف ها

❖ هیدروکلریک اسید ۵٪:

از محلول غلیظ ۳۷٪ هیدروکلریک اسید، ۱۳/۵ میلی لیتر را در بالن ۱۰۰ میلی لیتر ریخته و با آب مقطر به حجم می‌رسانیم.

❖ سدیم هیدروکسید ۵٪

۵ گرم از سدیم هیدروکسید جامد را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل می‌کنیم.

❖ سدیم بی کربنات ۵٪

۵ گرم از سدیم بی کربنات جامد را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل می‌کنیم.

❖ پتاسیم پرمنگنات ۲٪

۲ گرم از پتاسیم پرمنگنات جامد را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل می‌کنیم.

❖ برم در کربن تتراکلرید ۲٪

۲ گرم از برم را در ۱۰۰ میلی لیتر کربن تتراکلرید حل می‌کنیم.

❖ محلول نیترات نقره اتانولی ۲٪

۲ گرم از نیترات نقره جامد را در ۱۰۰ میلی لیتر اتانول حل می‌کنیم.

❖ نیتریک اسید ۵٪

۷/۷ میلی لیتر از نیتریک اسید غلیظ ۶۵٪ را در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل می‌کنیم.

❖ محلول اشباع سدیم یدید در استون

به ۱۰۰ میلی لیتر استون به مقدار کافی سدیم یدید جامد اضافه می‌کنیم تا محلول اشباع بدست آید.

❖ معرف آمونیوم هگزا نیتراتو سرات (سریک آمونیوم نیترات)

۴۰ گرم سریک آمونیوم نیترات را در ۱۰۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۲ نرمال حل می‌کنیم.

❖ معرف جونز (انیدرید کرومیک)

۲۵ گرم کرومیوم تری اکسید را در ۲۵ میلی لیتر سولفوریک اسید غلیظ حل می‌کنیم و سپس محلول حاصل را به آرامی به ۷۵ میلی لیتر آب اضافه می‌کنیم.

❖ آب برم

۱۵ گرم پتاسیم برمید را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل کرده ۱۰ گرم برم به آن اضافه می‌کنیم.

❖ نیترات نقره ۵٪ در آب

۵ گرم از نیترات نقره جامد را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل می‌کنیم.

❖ کلرید آهن (III) ۵٪ در آب

۵ گرم از کلرید آهن (III) جامد را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل می‌کنیم.

❖ معرف پریودیک اسید

۵ گرم از پریودیک اسید جامد را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل می‌کنیم.

❖ معرف ۴،۲-دی نیتروفنیل هیدرازین

۳ گرم ۴،۲-دی نیتروفنیل هیدرازین را در ۱۵ میلی لیتر سولفوریک اسید غلیظ حل می‌کنیم و آن را به آرامی به مخلوط ۲۰ میلی لیتر آب و ۷۰ میلی لیتر اتانول اضافه می‌کنیم.

❖ معرف یدوform

۲۰ گرم یدید پتاسیم را در ۱۰ میلی لیتر آب حل نموده و ۱ گرم ید به آن اضافه نمائید و پس از حل شدن حجم محلول را با آب مقطر به ۱۰۰ میلی لیتر برسانید.

❖ معرف بندیکت

۱۷/۳ گرم سدیم نیترات و ۱۰ گرم سدیم کربنات بی‌آب را به کمک حرارت در ۸۰ میلی لیتر آب حل کنید و در صورت لزوم از صافی بگذرانید، سپس حجم را به ۸۵ میلی لیتر برسانید. ۱/۷۳ گرم سولفات مس را در ۱۰ میلی لیتر آب جداگانه حل کنید سپس آن را در حالی که مرتباً هم می‌زنید در محلول اول بریزید و سپس حجم را به ۱۰۰ میلی لیتر برسانید.

❖ آمونیاک ۲٪ در آب

۵/۴ میلی لیتر آمونیاک غلیظ ۳۷٪ را در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل می‌کنیم.

❖ سدیم بی سولفیت اشباع

مقدار کافی سدیم بی سولفیت را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل می‌کنیم.

❖ سدیم بی کربنات ۱۰٪

۱۰ گرم از سدیم بی کربنات جامد را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل می‌کنیم.

❖ پتاسیم یدید ۲٪

۲ گرم پتاسیم یدید جامد را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل می کنیم.

❖ پتاسیم یدات ۴٪

۴ گرم پتاسیم یدات جامد را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل می کنیم.

❖ محلول چسب نشاسته ۱٪

۱ گرم نشاسته جامد را در ۱۰۰ میلی لیتر آب با حرارت تا نقطه جوش حرارت داده و آن را صاف می کنیم.

❖ هیدروکسیل آمین هیدروکلرید ۱ نرمال در الکل

۶/۹۵ گرم هیدروکسیل آمین هیدروکلرید جامد را در ۱۰۰ میلی لیتر اتانول حل می کنیم.

❖ هیدروکلریک اسید ۶ نرمال

۵۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ ۳۷٪ را با آب مقطر در بالن ژوژه به حجم ۱۰۰ می رسانیم.

❖ سدیم هیدروکسید ۱۰٪ در آب

۱۰ گرم از سدیم هیدروکسید جامد را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل می کنیم.

❖ سدیم نیتروپروساید ۲٪

۲ گرم از سدیم نیتروپروساید جامد را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل می کنیم.

❖ هیدروکلریک اسید ۲مولار در آب

۱۶/۶ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ ۳۷٪ را با آب مقطر در بالن ژوژه به حجم ۱۰۰ می‌رسانیم.

❖ سدیم نیتريت ۲٪

۲ گرم سدیم نیتريت جامد را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل می‌کنیم.

❖ سدیم نیتريت ۱۰٪

۱۰ گرم سدیم نیتريت جامد را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل می‌کنیم.

❖ سولفوریک اسید ۱۰٪

۱۰ میلی لیتر سولفوریک اسید غلیظ را به آرامی به ۹۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه می‌کنیم (دقت کنید اسید را به آرامی روی آب بریزید).

مراجع

- 1) R. L. Shriner, C. K. F. Hermann, T. C. Morrill, D. Y. C. Reynold, C. Fuson, "The Systematic Identification of Organic Compounds", Wiley, 2004.
- 2) B. S. Furniss, A. J. Hannaford, V. Rogers, W. G. Smith, "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", Longman, Latest Ed.
- 3) L. F. Tietze, T. H. Eicher, "Reaction and Synthesis in Organic Chemistry Laboratory", American University Press, 1981
- 4) E. Fanghaenel, "Organikum", Wiley-VCH, Latest Ed.

