

جدا سازی و شناسایی

ترکیبات آلی

(رشته شیمی)

یک واحد نظری

و دو واحد عملی

مؤلف: طیبہ پرتوی

تهیه کننده: دکتر بخشعلی معصومی

دانشگاه پیام نور مرکز تبریز



جداسازی و شناسایی ترکیبات آلی

انحلال پذیری

■ فرایند انحلال و انحلال پذیری :

■ چنانچه مولکولها یا یونهای ترکیب حل شوند
بین مولکولهای حلال پخش شود، فرایند انحلال
صورت پذیرفته است.

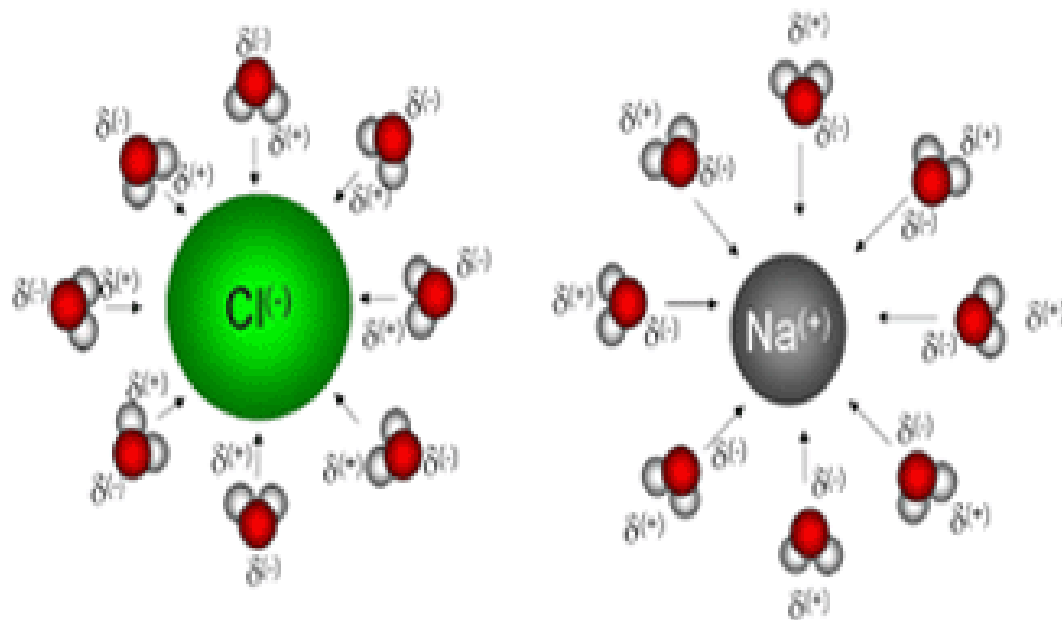
■ به عبارت دیگر اگر نیروهای بین ذرات حلال و نیروهای بین ذرات ماده حل شونده از نظر مقدار تقریباً برابر باشد، از اختلاط حلال و حل شونده به هر نسبتی به یکدیگر مخلوط همگن حاصل می شود.

■ موادی را که به هر نسبتی در یکدیگر حل می شوند، قابل امتزاج می گویند.

■ مثل آب و الکل

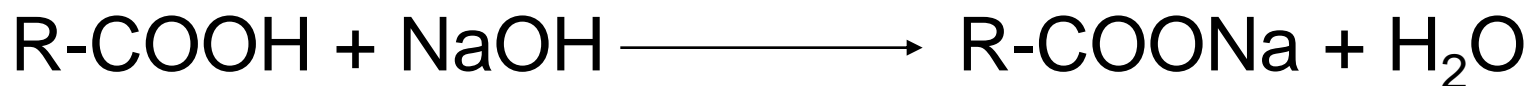
- و موادي که به مقدار جزيي در يکديگر حل مي شوند غير قابل امتزاج مي نامند.
- مثل آب و نفت و آب و کربن تتراکلريد
- دور شدن يونها در محلولها به دليل بالا بودن ثابت دي الکتریک حلال (آب) است.

بنابراین در آب با ثابت دی الکتریک حدود (۸۰) سدیم کلرید به سهولت حل می شود، اما سدیم کلرید در اتر با ثابت دی الکتریک ۴/۴ و یا هگزان با ثابت دی الکتریک ۹/۱ انحلال پذیر نیست.



اثرات الکترونی

■ ثابتهای تفکیک اغلب اسیدهای آلی در حدود 10^{-10} است بنابراین، با بازهای قوی نظیر هیدروکسید (در محلول ۵٪) ترکیب می شوند و نمک می دهند.



■ وجود استخلافهاي الكترون كشنده قدرت اسيدي را افزايش مي دهد. براي مثال، قدرت اسيدي تري فلورواستيك اسيد ($k_a=0.59$) از استيك اسيد ($k_a=1.8 \times 10^{-4}$)، ۳۰۰۰ بار بيشتر است.

■ از آنجا که تفکیک شدن کربوکسیلیک اسیدها فرایند تعادلی است، هر عاملی که سبب پایداری آنیون کربوکسیلات نسبت به کربوکسیلیک اسید گردد، باید تعادل را بسمت تفکیک بیشتر سوق دهد که نتیجه آن افزایش قدرت اسیدی است و برعکس آن هم صدق می کند.

■ بنابراین استخلاف های دارای الکترونگاتیوی زیاد نظیر هالوژنها از طریق الکترون کشندگی القایی کربوکسیلات را پایدار می کند.

■ اثرات القایی به شدت فاصله بستگی دارد یعنی هر چه استخلاف از کربوکسیل دور تر باشد اثر القایی آن کمتر است. و بر قدرت اسیدی اثر کمتری دارد.

■ در مورد اسیدهای آروماتیک نیز گروههای الکترون کشنده از طریق تثبیت کردن بار آنیون کربوکسیلات قدرت اسیدی را افزایش می دهند.

■ گروههای الکترون دهنده سبب کاهش قدرت اسیدی می شوند.

■ در بررسی حلالیت در آب به ترکیبی
«محلول» گفته می شود که ۳ گرم آن در
۱۰۰ میلی لیتر حل شود که در مقیاس
کوچکتر روی نمونه مجهول در آزمایشگاه
برای نمونه های مایع ۰.۲ میلی لیتر در ۳
میلی لیتر حلال و برای نمونه های جامد
۰.۱ گرم در ۳ میلی لیتر حلال می باشد.

■ باید محتوي لوله بشدت تکان داده شود و مخلوط در دماي اطاق باشد.

■ با این شرایط چنانچه ترکیب کاملاً حل شد، «محلول» در حلال مورد استفاده تلقی می گردد، در غیر اینصورت «نامحلول» است.

■ ترکیبات اسیدی کاغذ تورنسل را قرمز می کنند.

■ ترکیبات اسیدی را از انحلال در سدیم هیدروکسید ۵٪ شناسایی می کنیم.

■ انحلال اسیدهای قوی و ضعیف را برای شناسایی قطعی در حلال بازی ضعیف سدیم بی کربنات ۵٪ نیز مورد بررسی قرار می دهیم.

■ ترکیبات بازی کاغذ تورنسل را آبی می کنند.

■ ترکیبات بازی را از انحلال آنها در محلول هیدروکلریک اسید ۵% تشخیص می دهیم.

■ حلالیت در آب:

■ ترکیباتی که چهار کربن یا کمتر دارند، و دارای اکسیژن، نیترोजن یا گوگرد هستند، غالباً در آب محلول می باشند.

■ ترکیباتی که دارای این عناصر هستند و پنج یا شش کربن دارند، غالباً در آب نامحلول اند یا انحلال پذیری آنها اندک است.

■ انحلال در آب يك تركيب شاخه دار در مقایسه،
تركيب بدون انشعاب بیشتر است. چون شاخه
دار شدن زنجير الكيل (زنجيرهاي جانبي) در
يك تركيب سبب کاهش نیروهاي بين ملكولي
ملكولها مي گردد. و تركيب آسانتر از يكديگر
جدا مي شوند.

■ بنابراین، -t- بوتيل الكل از -n- بوتيل الكل بیشتر
در آب محلول است.

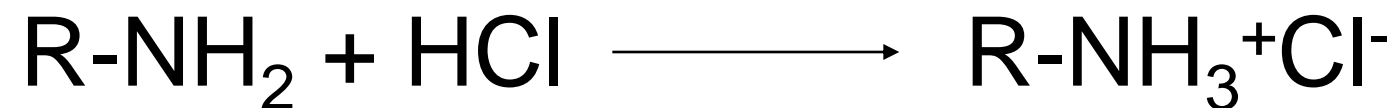
■ وقتی نسبت اتمهای اکسیژن، نیتروژن یا گوگرد به اتمهای کربن در يك تركيب افزايش مي يابد، غالبا انحلال آنها در آب نیز بیشتر مي شود که به دليل افزايش تعداد گروههاي عملي قطبي مي باشد.

■ از اينرو انحلال ۱، ۵- پنتان ديول از ۱- پنتانول در آب بیشتر است.

■ اما با افزایش زنجیر الکیل (یعنی تعداد کربن بیش از چهار) اثر گروه عاملی قطبی کاهش می یابد و حلالیت کم می شود.

حلالیت در کلریدریک اسید (HCl ۵٪):

■ احتمال وجود آمین را باید فوراً از بررسی حلالیت آن در اسید رقیق (HCl ۵٪) نتیجه گیری کرد. که نمک هیدرید کلرید تشکیل می شود که در آب محلول است.



■ استخلاف يك حلقه آروماتيك (Ar) بر روي
زنجير الكيل قدرت بازي آمين را تا حدودي
كم مي كند، اما با اين وجود آمين پروتون
دار مي شود و معمولاً در اسيد رقيق
محلول است.

■ استخلاف نیتروژن آمینی با دو یا سه حلقه
آروماتیکی قدرت بازی را به مقدار بیشتری
کاهش می دهد. دی یا تری آریل آمینها در
HCl رقیق حل نمی شوند. بنابراین،
Ar₂NH و Ar₃N در اسید رقیق نامحلول
هستند.

حلالیت در NaHCO_3 ۵٪ و NaOH ۵٪

■ ترکیباتی که در سدیم بی کربنات (باز ضعیف) حل می شوند، در زمره اسیدهای قوی هستند.

■ ترکیباتی که در سدیم هیدروکسید (باز قوی) حل می شوند در زمره اسیدهای قوی یا ضعیف می باشند.

■ بنابراین، برای تمیز دادن اسیدهای ضعیف و قوی از یکدیگر باید انحلال آنها در (NaOH) به عنوان باز قوی و (NaHCO₃) به عنوان باز ضعیف تعیین کنیم.

■ کربوکسیلیک اسیدها معمولاً در هر دو حلال
بازی محلول هستند.

■ انحلال در باز به دلیل تشکیل نمک سدیم که
در محیط آبی محلول هستند می باشد.

■ اما، نمک ترکیباتی که وزن ملکولی آنها بالاست محلول نیستند و رسوب می کنند.

■ نمک کربوکسیلیک اسیدهایی که دارای زنجیر بلند هستند نظیر میریستیک (C14)، پالمیتیک (C16) و استئاریک (C18) نیز در زمره این ترکیبات می باشند و صابون تشکیل می شود.

حلالیت در سولفوریک اسید غلیظ:

■ ترکیبات زیادی در سولفوریک اسید سرد و غلیظ محلول می باشند. مانند الكلها، كتونها، آلدهیدها و استرها و...

■ ترکیبات دیگری نظیر الكنها، الكینها، اترها، نیترواروماتیکها و آمیدها نیز از آن جمله هستند.

■ ترکیباتی که در سولفوریک اسید غلیظ محلول هستند، اما در اسید رقیق حل نمی شوند، بازهای بسیار ضعیفی هستند. تقریباً تمام ترکیباتی که دارای نیتروژن، اکسیژن، گوگرد هستند در سولفوریک اسید پروتون دار می شوند و یونهای تولید شده آنها هم محلول هستند.

ترکیبات بی اثر:

■ به ترکیباتی که در سولفوریک اسید غلیظ یا حلالهای دیگر حل نمی شوند بی اثر گفته می شود.

■ الکانها، ترکیبات آروماتیک ساده و الکیل هالیدها در سولفوریک اسید حل نمی شوند.

■ هگزان، بنزن، کلروبنزن، کلروهگزان و
تولوئن مثالهایی از این نوع ترکیبات
هستند.

انحلال پذیری در فسفریک اسید (غلیظ):

■ الکلهای، آلدئیدها، متیل کتونها، کتونهای حلقوی و استرهایی که کمتر از ۹ کربن دارند در فسفریک اسید ۸۵٪ حل می شوند.

■ پدیده هایی از قبیل ایجاد گرما و تغییر رنگ که در فرایند انحلال پذیری در اسید سولفوریک سرد و غلیظ قابل رویت است در مورد فسفریک اسید دیده نمی شود و از این لحاظ حلال مناسبی می باشد.

انحلال پذيري در اثر:

■ در بين اجسامي كه يونيزه نمي شوند
آنهايي كه داراي يك گروه عامل هستند در
اثر حل مي شوند

■ و موادي كه بيش از يك گروه عملي دارند
در اثر كمتر حل مي شوند، و انحلال
پذيري آنها در آب افزايش مي يابد.

■ اصولاً اثر یک حلال غیر قطبی است و خصوصیات فیزیکی آن به هیدروکربنها نزدیک است.

■ هر تغییری در که سبب افزایش قطبی بودن در ملکول گردد انحلال پذیری آنرا در اثر کم می کند.

روش کار:

■ ۳ میلی لیتر از حلال را در يك لوله آزمایش کوچک ریخته و ۰.۲ میلی لیتر از نمونه مایع (یا ۰.۱ گرم از نمونه جامد) را به آن اضافه می کنیم.

■ سپس با زدن ضربه بوسیله انگشتها آنرا مخلوط می کنیم و پس از مدتی چنانچه از نمونه مایع یا جامد اثری دیده نشود انحلال صورت گرفته است.



شناسایی هالید ها

■ آزمایش با یل اشتاین:

■ حضور هالوژن را می توان به سهولت از طریق آزمایش بایل اشتاین شناسایی کرد.

■ نتیجه مثبت آزمایش بایل اشتاین به دلیل انجام واکنش بین مس اکسید و هالید آلی است که مس هالید تشکیل می شود و فرار است.

■ مس هالید شعله را به رنگ آبی مایل به سبز در می آورد.

روش کار:

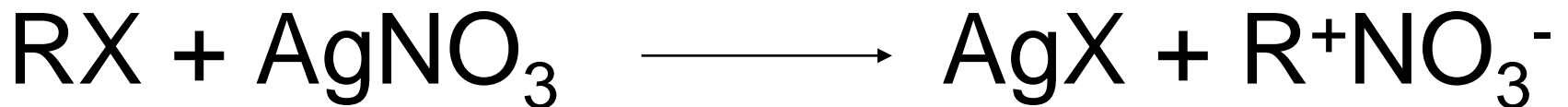
■ انتهای يك سیم مسی را به صورت دایره کوچکی درآورید و قسمت دایره یی شکل سیم را روی شعله چراغ بنسن حرارت دهید. سپس بگذارید در دمای آزمایشگاه سرد شود.

■ بعد آنرا در نمونه مجهول وارد کنید (تا حلقه به مجهول آغشته شود) و دوباره روی شعله حرارت دهید.

■ ابتدا خود جسم می سوزد و بعد از سوختن چنانچه در شعله رنگ **سبز** ایجاد شد دلیل بر وجود هالوژن است.

نقره نیترات (الکلی):

■ به دلیل تشکیل رسوب سفید یا غیر سفید نقره هالید می باشد که در اثر واکنش بین نقره نیترات و هالید کاملاً فعال است.



■ بنزیل، آلیل و ترشری هالیدها (هالید نوع سوم) فوراً با نقره نیترات واکنش می دهند.

■ هالیدهای نوع اول و نوع دوم در دمای اطاق واکنش پذیری ندارند، اما در اثر گرما به آسانی واکنش می دهند آریل و وینیل هالیدها حتی با حرارت دادن واکنش نمی دهند.

■ فعالتر بودن هالیدهای نوع سوم از هالیدهای نوع دوم و نوع اول از نوع اول و متیل هالیدها هم به دلیل اثر القایی الکترون دهنده گروههای الکیل در یون کربونیوم تشکیل شده هر يك از هالیدهای مذکور می باشند.

روش کار:

■ يك قطره از مجهول در صورتي است كه مایع است و يا ۵ قطره از محلول غلیظ اتانولي مجهول اگر به حالت جامد است در لوله آزمایش بریزید و به آن ۲ میلی لیتر محلول نیترات نقره اتانولي (۲%) اضافه نمایید. چنانچه واکنشي مشاهده نشد، برای پنج دقیقه در دمای معمولی آزمایشگاه قرار دهید.

■ چنانچه تغییری ایجاد نشد محلول را به وسیله حمام بخار حرارت دهید. اگر رسوب تشکیل شد، به مخلوط ۲ قطره نیتریک اسید ۵٪ اضافه نمایید و مخلوط کنید و دقت نمایید که رسوب حل می شود یا خیر؟

آزمایش سدیم یدید در استون:

■ فعالیت الکلی هالیدها در واکنشهای استخلافی هسته دوستی به دو عامل مهم بستگی دارد: شرایط واکنش و ساختمان سوبسترا.

■ الکیل برومیدهای نوع اول با سدیم یدید در
دمای معمولی در حدود ۵-۳ دقیقه واکنش
می دهند. اما الکیل کلریدهای نوع اول و
نوع دوم برای شروع واکنش باید دمایی
حدود ۵۰ درجه داشته باشند. لذا این
واکنش برای تشخیص الکیل هالیدهای نوع
اول، دوم و سوم سودمند است و مکمل
آزمایش نقره نیترات کلی است.

روش کار:

■ در يك لوله آزمایش تمیز و خشك ۰.۲ ميلي لیتر از مجهول بریزید و سپس ۲ ميلي لیتر از سدیم یدید ۱۵% در استون به آن اضافه کنید.

■ چنانچه بعد از ۳-۵ دقیقه رسوب تشکیل نشد لوله آزمایش را در حمام حدود ۵۰ درجه قرار می دهیم. بعد از ۶ دقیقه لوله را در دمای اتاق قرار می دهیم تا رسوب تشکیل شود.

آزمایش فروهیدروکسید:

■ ۱.۵ میلی لیتر از محلول تازه تهیه شده فروآمونیم سولفات (۵%) را در يك لوله آزمایش كوچك بریزید و حدود ۱۰ میلی گرم از مجهول را هم به آن اضافه نمایید.

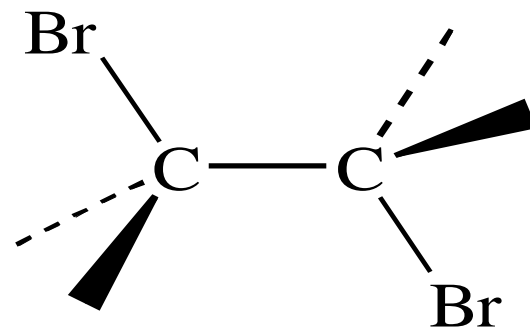
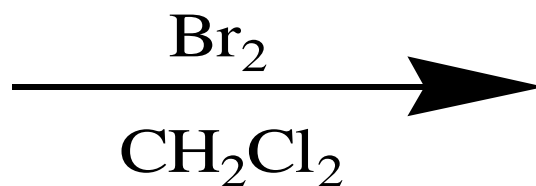
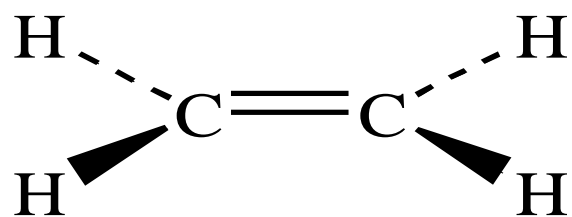
■ محلول را خوب مخلوط نمایید و سپس ابتدا يك قطره سولفوريك اسيد ($3N$) و بعد يك ميلي ليتر پتاسيم هيدروكسيد متانولي ($2N$) اضافه نمایید. در لوله را به بندید و به شدت آنرا تکان دهید. چنانچه معمولاً پس از يك دقيقه، رسوب قرمز مایل به قهوه‌اي تشکيل شود دليل بر مثبت بودن نتیجه آزمایش تلقي مي شود.



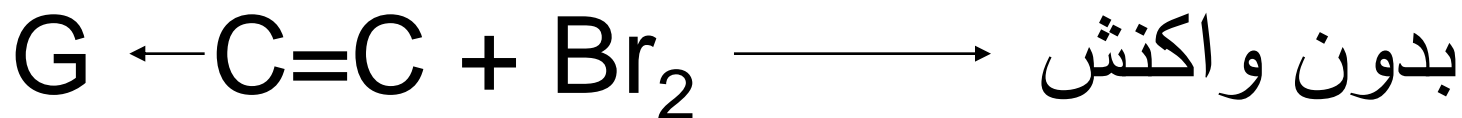
آزمایشهای طبقه بندی و تهیه مشتق

■ واکنش برم در کربن تتراکلرید:

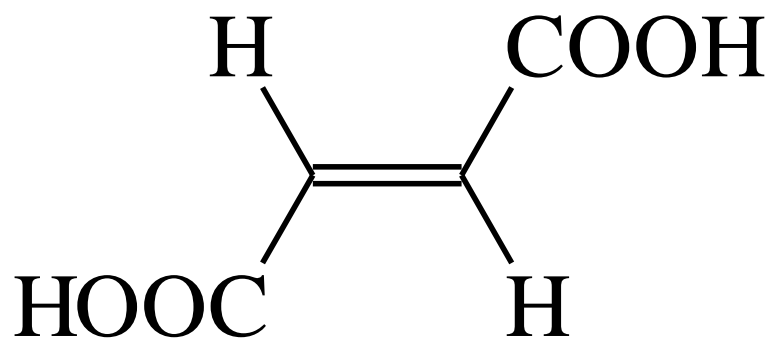
■ چنانچه افزایش برم (مایع قرمز مایل به قهوه ای) به پیوند دو گانه یا سه گانه در صورت امکان با بی رنگ شدن آن همراه باشد به دلیل تشکیل محصول بی رنگ دی برومید است و نتیجه واکنش مثبت است.



■ اما پیوندهای دوگانه ای که دارای استخلاف یا استخلافهای الکترون کشنده هستند، غالباً در این واکنش فعال نیستند و یا خیلی آهسته واکنش می دهند.

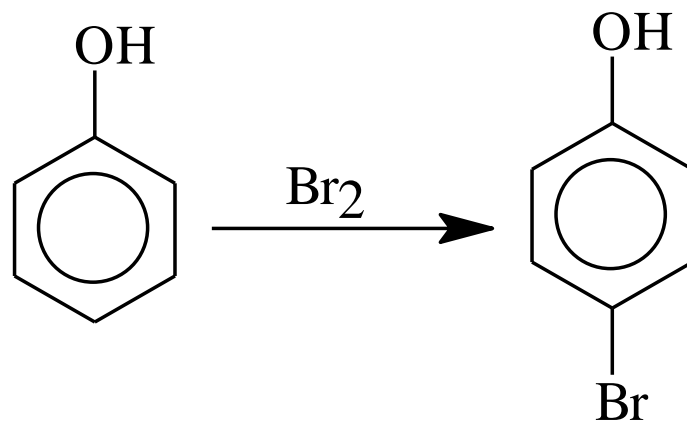


■ برای مثال، فوماریک اسید ترکیبی است که با برم واکنش نمی دهد، زیرا دارای دو گروه الکترون کشنده قوی است.



■ ترکیبات آروماتیک با برم در کربن
تتراکلرید واکنش نمی دهند، زیرا آنها
واکنش افزایشی ندارند بلکه واکنش
استخلافي دارند.

■ و فقط ترکیبات آروماتیک استخلاف شده‌ی
که استخلاف آنها از گروه‌های فعال کننده
است نظیر (OH , OR , NH_2) نسبت به
این واکنش فعال هستند.



روش کار:

■ به ۵۰ میلی گرم از ترکیب جامد مجهول یا دو قطره از مجهول مایع در یک میلی لیتر کربن تتراکلرید (یا دی اکسان)، قطره قطره محلول برم در کربن تتراکلرید ۲٪ (بصورت حجمی) اضافه کنید و مرتب مخلوط را تکان دهید.

■ اضافه کردن برم را تا وقتی ادامه دهید که رنگ برم باقی بماند. در صورت اضافه کردن بیش از ۵ قطره برم در يك دقیقه معمولاً دیگر رنگ برم زایل نمی شود و نتیجه آزمایش مثبت تلقی می شود.

محلول قرمز رنگ برم



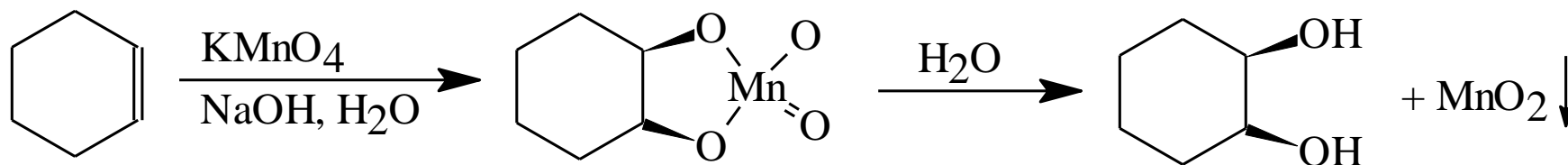
محلول پس از افزایش
الکن بی رنگ می شود



واکنش پتاسیم پرمنگنات (آزمایش بایر):

■ این واکنش برای پیوند دوگانه و سه گانه انجام پذیر است اما در مورد حلقه های آروماتیک واکنش بدون نتیجه است.

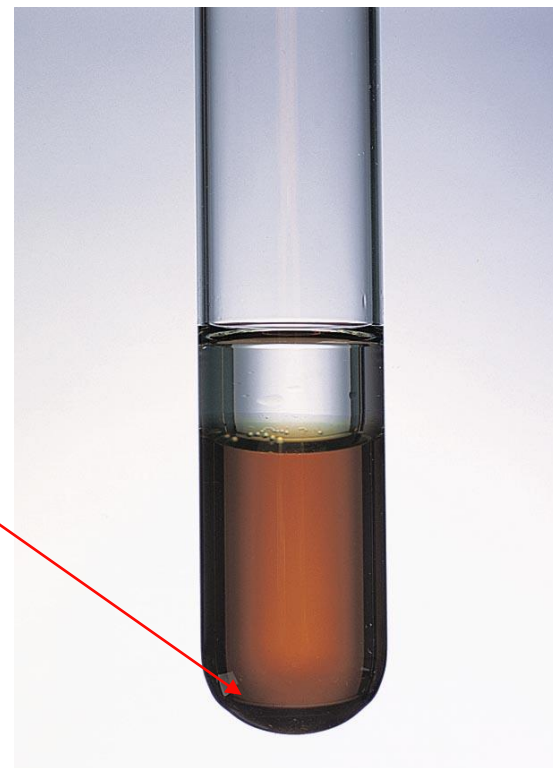
مثبت بودن واکنش از تبدیل یون **بنفش** MnO_4^- به رسوب **قهوه ای** MnO_2 مشخص می گردد که در اثر اکسایش ترکیب اشباع نشده صورت می پذیرد.



روش کار:

■ ۲۵ میلی گرم از مجهول جامد یا دو قطره از مجهول مایع را در ۲ میلی لیتر آب یا اتانول ۹۵٪ (از دی اکسان هم می توان استفاده کرد) حل می کنیم.

■ سپس آهسته و قطره قطره محلول ۱٪ پتاسیم پرمنگنات (وزن/حجم) را به آن اضافه می کنیم و هر بار مخلوط را تکان می دهیم. چنانچه رنگ بنفش زایل شود و رسوب قهوه ای منگنز دی اکسید تشکیل شود نتیجه آزمایش مثبت است.





آلدهیدها و کتونها

■ ترکیباتی که دارای گروه عاملی کربونیل $C=O$ هستند اگر کربونیل با اتمهای هیدروژن و الکیل وصل باشد آلدئید به وجود می آید.

■ اگر کربونیل به دو گروه الکیل وصل باشد کتون به وجود می آید.

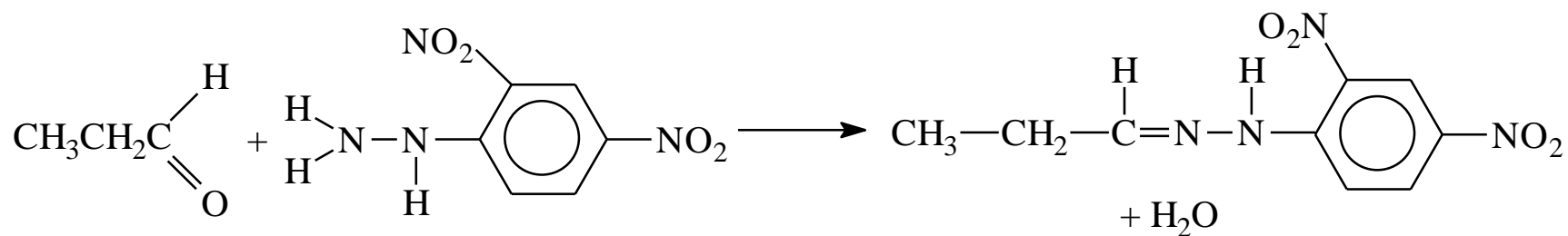
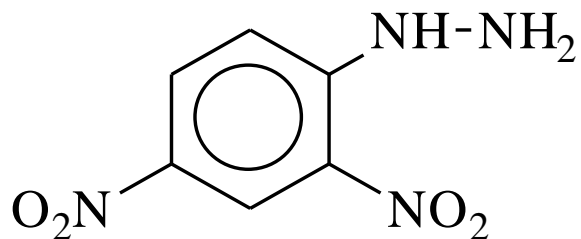
■ غالب آلهيدها و ڪٽونها در واڪنش با ۲،
۴- دي نيٽروفنيل هيدرازين رسوب نارنجي
مايل به قرمز تشڪيل مي دهند.

۲، ۴- دي نيتروفنيل هيدرازين:

■ بیشتر آلهيدها و كتونها با اين واكنشگر رسوب مي دهند، اما معمولاً استرها با آن واكنشي ندارند. بنابر اين شناسايي استر با استفاده از اين روش حذف مي شود.

■ بعضي از الكلهاي آلي و بنزيلي با اين واكنشگر واكنش مي دهند زيرا اين واكنشگر سبب اكسايش آنها مي شود و آنها را به آلدهيد يا كتون تبديل مي نمايد كه فوراً با واكشنگر واكنش مي دهند و هيدرازون مربوطه را توليد مي كنند.

واکنش کلی:



تهیه و اکنشگر:

■ ۳ گرم (۲ و ۴- دی نیترو فنیل هیدرازین)
در ۱۵ میلی لیتر سولفوریک اسید غلیظ
بریزید. در یک بشر ۲۰ میلی لیتر آب و
۷۰ میلی لیتر اتانول ۹۵٪ بریزید.

■ در حالیکه آنرا به شدت بهم زنید آهسته
محلول ۲ و ۴- دی نیتروفنیل هیدرازین را
به مخلوط آبی اتانول اضافه نمایید. بعد از
مخلوط کردن محلول را روی کاغذ صافی
چین دار صاف کنید. محلول صاف شده،
معرف آماده برای واکنش است.

روش کار:

■ يك قطره از مایع مجهول را در يك لوله آزمایش كوچك بریزید و يك ميلي لیتر واکنشگر ۲ و ۴- دي نیترو فنیل هیدرازین به آن اضافه کنید.

■ چنانچه مجهول جامد است حدود ۱۰ میلی گرم از آنرا در حداقل مقدار اتانول (۹۵٪) یا دی اکسان حل کنید سپس واکنشگر را به آن بیافزایید، لوله هازمایش محتوي مخلوط را به شدت تکان دهید. غالب آلدهیدها و کتونها فوراً رسوبي به رنگ زرد تا قرمز تولید می کنند.

کرومیک اسید:

■ واکنش با کرومیک اسید موید این واقعیت است که آلدهیدها را می توان در اثر اکسایش با کرومیک اسید به سهولت به کربوکسیلیک اسید مربوطه تبدیل نمود. رسوب **سبز** رنگ کروموسولفات است.

■ الكلهاي نوع اول و نوع دوم نیز با این واکنشگر اکسیده می شوند. به همین دلیل ، این آزمایش در صورتی برای شناسایی آلدهید سودمند است که شناسایی گروه کربونیل آن به وسیله واکنشگر ۲ ، ۴- دی نیترو فنیل هیدرازین تایید شده باشد. زیرا الكلها با این واکنشگر واکنش نمی دهند.

روش کار:

■ يك قطره يا حدود ۱۰ ميلي گرم (اگر مجهول جامد است) از نمونه را در يك ميلي ليتر استون (خالص براي واکنش) حل نماييد.

■ چند قطره از واکنشگر کرومیک اسید اضافه کنید، بدین ترتیب که يك قطره اضافه کنید و بهم بزنید سپس قطره بعدي را اضافه کنید.

■ چنانچه رسوب سبز رنگ تشکیل شود و رنگ نارنجي معرف از بین برود دلیل بر مثبت بودن نتیجه آزمایش است.

آزمایش تولنس:

■ بیشتر آلدهیدها با محلول نقره نیترات آمونیاکی واکنش می دهند و فلز نقره رسوب می کند. (آئینه نقره یی)

■ آلدهید در اثر اکسایش به کربوکسیلیک اسید تبدیل می شود.

تهیه واکنشگر:

■ محلول A از حل کردن ۳ گرم نقره نیترات در ۳۰ میلی لیتر آب قابل تهیه است.

■ محلول B محلول سدیم هیدروکسید ۱۰٪ است.

روش کار:

■ یک میلی لیتر از محلول A را با یک میلی لیتر از محلول B مخلوط نمائید.

■ رسوب نقره اکسید تشکیل می شود و سپس قطره قطره محلول آمونیاک را به مخلوط اضافه کنید تا رسوب اکسید نقره حل شود.

■ یک قطره از آلدئید مایع یا ۱۰ میلی گرم
اگر آلدئید جامد است. در حداقل مقدار دی
اکسان حل نمائید.

■ این محلول را به ۲ یا ۳ میلی لیتر از
واکنشگر که در لوله آزمایش کوچکی قرار
دارد اضافه کنید.

■ محلول را خوب مخلوط کنید.

■ اگر رسوب نقره روی دیواره لوله تشکیل شد جواب آزمایش مثبت است.

■ در بعضی مواقع باید برای تشکیل رسوب نقره لازم است لوله آزمایش را در حمام آب گرم قرار داد.



آزمایش یدو فرم:

■ ترکیبات معینی قادرند در اثر واکنش با محلول قلیایی ید، رسوب یدو فرم تشکیل دهند.

■ متیل کتونها متداولترین این ترکیبات هستند که این آزمایش برای آنها مثبت است.

■ شناسایی این ترکیبات عمدتاً از طریق خصوصیات انحلال پذیری آنها صورت می پذیرد که در محلول رقیق سدیم هیدروکسید و محلول سدیم بی کربنات انحلال پذیری دارند.

■ استالدئید و الکل هایی که گروه هیدروکسیل روی کربن دوم زنجیر هستند به این آزمایش پاسخ مثبت می دهند.

روش کار:

■ ۴ قطره از مجهول مایع یا ۰.۱ گرم از مجهول جامد با ۳ میلی لیتر آب را در یک لوله آزمایش بزرگ (۱۵mm*۸/۱) حل نمایید.

■ چنانچه مجهول در آب حل نمی شود برای انحلال مجهول از ۳ میلی لیتر دی اکسان به جای آب استفاده نمایید.

■ يك ميلي ليتر محلول سدیم هیدروکسید
۱۰% به آن مخلوط اضافه کنید.

■ سپس قطره قطره محلول ید – پتاسیم ید ید
در حالیکه بهم می زنید به مخلوط اضافه
نمایید. و بهم بزنید.

■ افزایش ید را تا وقتی که رنگ قهوه یدی
محلول باقی بماند ادامه دهید.

■ رنگ ید اضافی را با اضافه کردن سود
بصورت قطره قطره به همراه تکان دادن از
بین ببرید.

■ لوله را از آب پر کنید و بگذارید ۱۵ دقیقه بماند. اگر ترکیب متیل کتون باشد یا در اثر شرایط اکسید کنندگی، ملکول به متیل کتون تبدیل شده باشد، رسوب زرد **یدوفرم** تشکیل می شود.

تهیه سمی کاربازون:

■ ۰.۵ میلی لیتر از محلول ۲ مولار سمی کاربازید هیدروکلرید را در یک لوله آزمایش کوچک بریزید.

■ حدود یک میلی مول از ترکیب مجهول را به آن اضافه نمائید. اگر مجهول در محلول حل نشود و یا کدر باشد برای حل شدن جامد قطره قطره متانول اضافه نمائید.

■ با استفاده از پیت ۱۰ قطره پیریدین اضافه کنید. و مخلوط را روی حمام بخار به مدت ۵ دقیقه گرم کنید. در پایان رسوب را روی بوختر صاف نمائید.

تهیه سمی کاربازون (به روش دیگر):

■ یک گرم سمی کاربازید هیدروکلرید و ۱.۵ گرم سدیم استات را در ۵ میلی لیتر آب حل نمائید.

■ حدود یک گرم از ترکیب مجهول را در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل کنید.

■ سپس دو محلول را در ارلن مایر بریزید. و مخلوط کنید. مخلوط را روی حمام بخار به مدت ۵ دقیقه گرم کنید.

■ بعد از حرارت ارلن را در حمام یخ قرار دهید. و در پایان رسوب تشکیل شده را روی بوخزر صاف نمائید.

۴ و ۲ دی نیترو فنیل هیدرازین:

■ ۱۰ میلی لیتر محلول ۴ و ۲ دی نیترو فنیل هیدرازین را در یک لوله آزمایش بریزید و حدود یک میلی مول از ترکیب مجهول را به آن اضافه نمائید.

- اگر مجهول بصورت جامد است باید ابتدا در حداقل اتانول یا دی اکسان حل شود.
- چنانچه تبلور فوراً صورت نگرفت آن را یک دقیقه گرم کنید.
- رسوب را روی قیف بوختر صاف نمائید.

کربوکسیلیک اسیدها

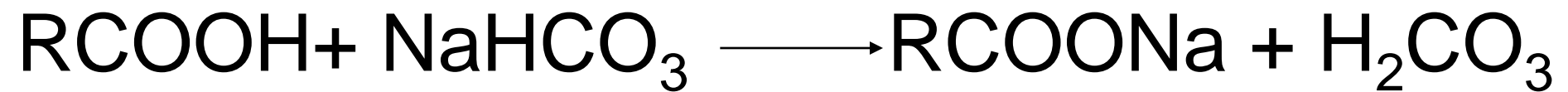
■ شناسایی این ترکیبات عمدتاً از طریق خصوصیات انحلال پذیری آنها صورت می پذیرد که در محلول رقیق سدیم هیدروکسید و محلول سدیم بی کربنات انحلال پذیری دارند.

■ pH محلول آبی:

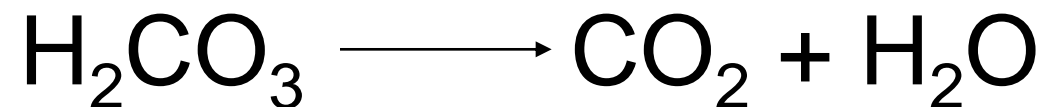
■ چنانچه ترکیب در آب محلول باشد، به آسانی pH آنرا با استفاده از کاغذ pH بررسی نمایید. pH کربوکسیلیک اسیدها کم است.

سدیم بی کربنات:

■ اگر ترکیب در محلول سدیم بی کربنات ۱۰٪ حل شود، چنانچه اسید باشد تشکیل حبابهای گاز کربن دی اکسید (CO_2) می دهد که قابل رویت است.



ناپایدار



روش کار:

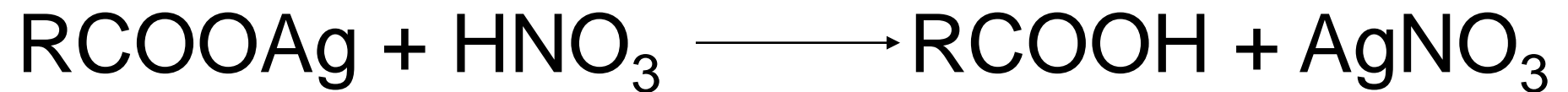
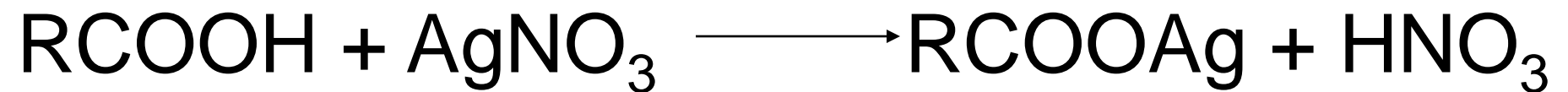
■ مقدار کمی از ترکیب را در محلول سدیم بی کربنات ۱۰٪ حل کنید.

■ اگر ترکیب اسید باشد تشکیل حباب ها کربن دی اکسید مشاهده می شود.

■ اگر اسید حل نشد ۰,۲ گرم اسید را در ۵۰ میلی لیتر آب یا محلول آبی اتانول حل نمائید.

نقره نیترات:

■ کربوکسیلیک اسیدها با محلول نقره نیترات رسوب می دهند، اما این رسوب در اثر افزایش نیتریک اسید حل می شود.



روش کار:

■ يك قطره از مجهول در صورتي است كه مایع است و يا ۵ قطره از محلول غلیظ اتانولي مجهول اگر به حالت جامد است در لوله آزمایش بریزید و به آن ۲ ميلي لیتر محلول نیترات نقره اتانولي (۲%) اضافه نمایید. چنانچه واکنشي مشاهده نشد، برای پنج دقیقه در دمای معمولي آزمایشگاه قرار دهید.

■ چنانچه تغییری ایجاد نشد محلول را به وسیله حمام بخار حرارت دهید. اگر رسوب تشکیل شد، به مخلوط ۲ قطره نیتريك اسید ۵٪ اضافه نمایید و مخلوط کنید رسوب حل کربوکسیلات نقره حل می شود.

معادل خنثي شدن (N.E):

■ کربوکسیلیک اسیدها را به دلیل خاصیت اسیدی می توان با يك قلياي استاندارد مورد سنجش قرار داد و معادل خنثي شدن آنرا محاسبه کرد.

■ واژه معادل خنثی شدن با واژه وزن معادل اسید از نظر مفهومی یکسان است. اگر اسید فقط يك گروه کربوکسیلی داشته باشد، در اینصورت معادل خنثی شدن با وزن ملکولی اسید برابر است.

■ یعنی وزن معادل اسید برابر وزن ملکولی است که بر n تقسیم شده باشد که n تعداد عوامل اسیدی موجود در ملکول است.

$$\text{معادل خنثی شدن} = \frac{1000 * \text{وزن اسید (گرم)}}{\text{حجم قلیا (میلی لیتر)} * \text{نرمالیت قلیا}}$$

■ و یا به عبارت دیگر چنانچه معادل خنثی شدن را در تعداد گروه‌های کربوکسیلیک اسید ضرب کنیم وزن ملکولی اسید بدست می‌آید.

تهیه اسید کلرید:

■ ۰,۵ گرم اسید و ۲ میلی لیتر تیونیل کلرید را در فلاسک گویچی بریزید و با گذاشتن مبرد مخلوط را برای ۳۰ دقیقه روی حمام بخار رفلاکس نمایید.

- این عمل باید زیر هود انجام شود.
- سپس بگذارید مخلوط سرد شود.

تهیه آمید:

- این واکنش باید زیر هود انجام شود.
- مخلوط واکنش را را در بشری که محتوی ۱۰ میلی لیتر آمونیوم هیدروکسید غلیظ و بسیار سرد است بریزید و بشدت بهم بزنید.

■ وقتی واکنش کامل شد محصول را
روی قیف بوخزر صاف کنید. و سپس
با آب یا مخلوط آب و اتانول متبلور
کنید.

فنولها

■ فنولها همانند كربوكسيلايك اسيدها تركيباتي اسيدي هستند. و به استثناي فنولهايي كه داراي استخلاف الكترون گيرنده نظير نيتر وهستند، قدرت اسيدي آنها از كربوكسيلايك اسيدها كمتر است.

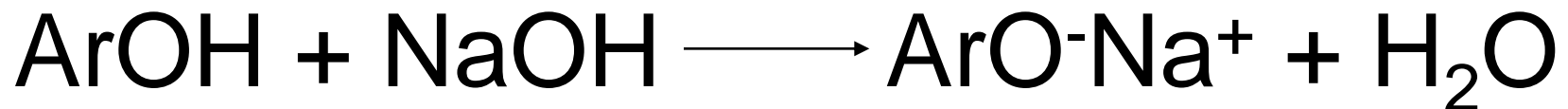
■ Pk_a فنولها و به عنوان نمونه خود فنول ۱۰ است، در حالی که pk_a کربوکسیلیک اسیدها حدود ۵ است. با اینکه غالباً فنولها در محلول بازی ضعیف سدیم بی کربنات حل نمی شوند، اما در محلول سدیم هیدروکسید که بازی بسیار قوی می باشد، حل می شوند.

محلول سدیم هیدروکسید:

■ وقتی فنولها در محلول سدیم هیدروکسید حل می شوند آنیون فنولات تولید می شود که به دلیل مزدوج شدگی زیاد غالباً رنگی هستند.

■ آنیون بعضی فنولها رنگی نیستند و برخی از آنیونها نامحلول هستند و بصورت رسوب می باشند.

■ آنیون فنولهایی که خیلی اسیدی هستند، نظیر نیترو فنولها بیشتر رنگی هستند.



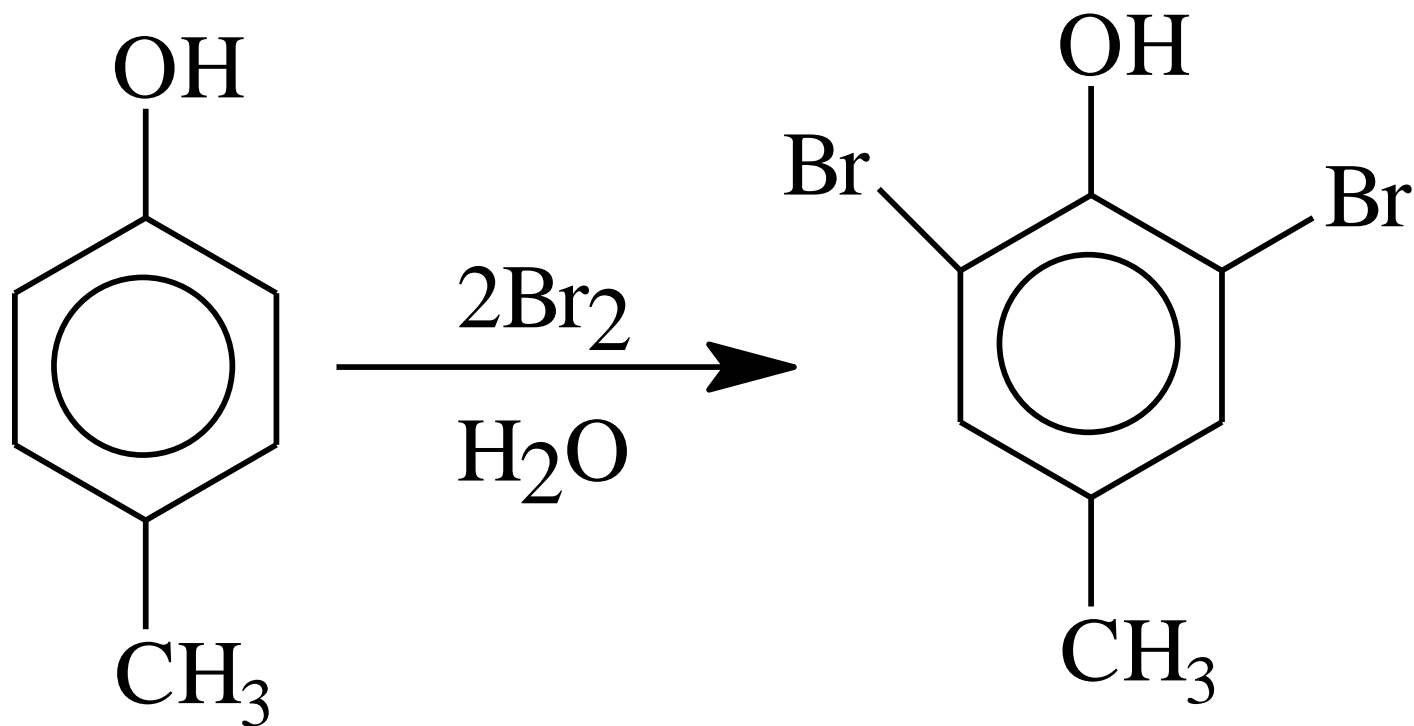
فریک کلرید:

■ بیشتر فنولها در واکنش با فریک کلرید به صورت مخلوط رنگی هستند، اما این رنگ پایدار نیست. رنگ ایجاد شده در این آزمایش به دلیل تشکیل کمپلکس بین فنولها و یون Fe(III) است.

■ ترکیبات کربونیلی که فرم انولی در آنها زیاد است نیز با این آزمایش پاسخ مثبت می دهند.

برم در آب:

■ ترکیبات آروماتیکی که حلقه آنها دارای استخلافهای فعال کننده است با آب برم واکنش می دهند. واکنش از نوع استخلافی آروماتیک که اتمهای حلقه در موضع ارتو و پارا نسبت به گروه هیدروکسی قرار می گیرند.



تهیه مشتق ها:

■ مشتقات فنولها اورتانها هستند که از واکنش فنول با ایزوسیانات تولید می شود.

■ مشتق های دیگر برای فنولها ۳ و ۵-
دی نیتر و بنزوات و فنول برم دار شده
است. در جدول (۴-۴) ثابتهای فیزیکی
فنولها و مشتقات آنها گردآوری شده
است.

α - نفتیل اورتان:

- ۰,۵ گرم از فنول (کاملاً خشک) را در یک لوله آزمایش خشک بریزید و ۰,۵ میلی لیتر α - نفتیل ایزوسیانات به آن اضافه نمایید.
- چند قطره پیریدین به عنوان کاتالیزور به مخلوط بیافزایید.

■ اگر واکنش خود به خود صورت
نگرفت. مخلوط را برای ۱۰ - ۵ دقیقه
روی حمام بخار گرم نمایید.

■ سپس لوله آزمایش را در بشر محتوی
یخ قرار دهید و برای شروع تبلور با
بهمزن شیشه‌ای خراش دهید.

■ مایع روی رسوب تشکیل شده را جدا
نمایید و در صورتیکه لازم است بلورها
را روی بوختر صاف نمایید.

■ برای تخلیص محلول را در ۱۶-۵
میلی لیتر لیگروئین داغ (اترنفت) یا
هگزان حل کنید.

■ برای جدا کردن مواد ناخواسته و دی فنیل
اوره که ممکن است موجود باشد محلول را
صاف نمایید (قبلاً قیف را گرم کنید).

■ محلول صاف شده را سرد کنید تا اورتان
مبتلور شود. سپس بلورها را روی قیف
بوختر صاف نمایید.

(۳ و ۵- دي نيتر و بنزوآت):

■ فنولهاي مایع:

■ ۰.۵ گرم ۳ و ۵- دي نيتر و بنزوئیل کلرید
را در ۰.۵ ميلي لیتر فنول حل نمایيد و
مخلوط را براي ۵ دقیقه حرارت دهید.

■ بگذارید محلول سرد شود . سپس ۳ میلی لیتر محلول سدیم کربنات ۵% و ۲ میلی لیتر آب به آن اضافه نمایید. مخلوط بشدت بهم بزنید و چنانچه جامدی در مخلوط موجود است خرد نمایید.

■ محصول را روی بوختر صاف نمایید و با آب سرد بشویید. برای تخلیص آنرا بوسیله مخلوط حلال اتانول-آب متبلور نمایید.

فنولهاي جامد:

■ ۰.۵ گرم فنول را در ۳ ميلي ليتر پيريدين (خشك) حل نماييد و ۰.۵ گرم ۳ و ۵- دي نيتروبنزوييل كلريد به آن اضافه كنيد. مخلوط را براي ۱۵ دقيقه رفلاكس نماييد.

■ بگذارید سرد شود و سپس آنرا به مخلوطی از ۵ میلی لیتر سدیم کربنات ۵٪ و ۵ میلی لیتر آب اضافه کنید. سپس این مخلوط در حمام یخ بگذارید و بشدت بهم بزنید تا تمام محصول واکنش بصورت بلورهایی تشکیل شود.

■ رسوبها را با بوختر صاف کنید و با آب سرد بشویید و برای تخلیص آنرا با مخلوط حلال اتانول – آب متبلور نمایید.

بروموفنول:

■ محلول برم:

■ محلول برم از انحلال ۰.۷۵ گرم پتاسیم برومید در ۵ میلی لیتر آب و سپس افزودن ۰.۵ گرم برم تهیه می شود.

■ ۱. گرم فنول را در يك ميلي ليتر متانول يا دي اكسان حل كنيد و سپس يك ميلي ليتر آب اضافه نماييد.

■ حال يك ميلي ليتر مخلوط برم دار كننده را به مایع فنول بيافزاييد و مخلوط را بشدت بچرخانيد.

■ سپس افزایش محلول برم دار کننده را قطره قطره و در حالیکه مخلوط را می چرخانید ادامه دهید.

■ محلول برم دار کننده را تا وقتی که رنگ محلول برم باقی بماند باید اضافه کرده ثابت ماندن رنگ برم در محلول، نشانه پایان واکنش برم دار کردن است.

■ سپس باید ۳-۵ میلی لیتر آب اضافه کرد و مخلوط را به شدت تکان داد.

■ رسوبها را روی قیف بوخزر صاف نمایید و با آب بخوبی بشویید. برای تخلیص مشتق تهیه شده آنرا بوسیله مخلوط حلال متانول – آب متبلور نمایید.

آمین ها

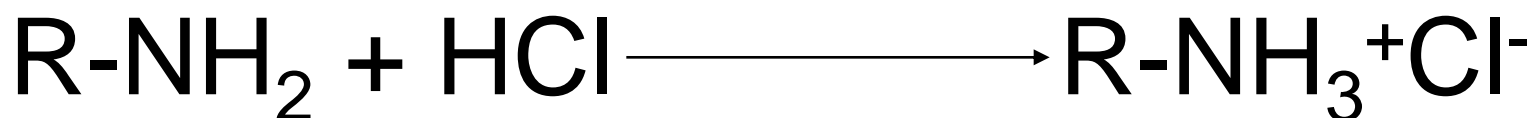
آمینها:

RNH_2 آمین نوع اول

R_2NH آمین نوع دوم

R_3N آمین نوع سوم

■ احتمال وجود آمین را باید فوراً از بررسی
حلالیت آن در اسید رقیق (۵% HCl) نتیجه
گیری کرد. که نمک هیدرید کلرید تشکیل
می شود که در آب محلول است.



■ انحلال پذیری و ویژگی بازی آمینها بهترین
راه شناسایی آنهاست.

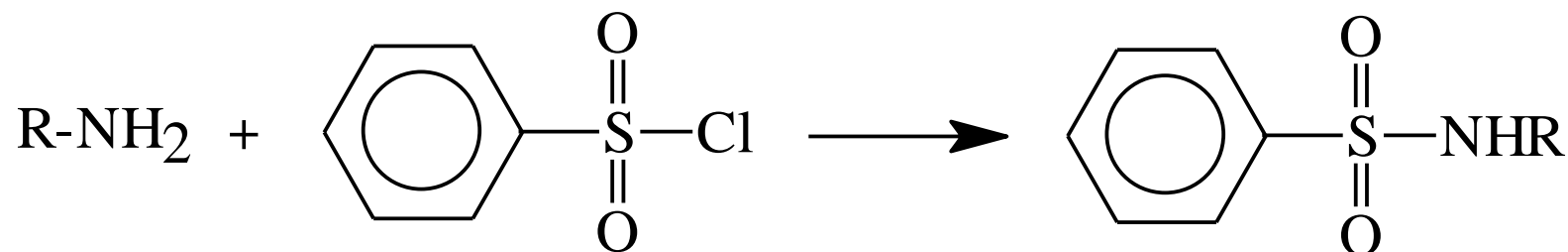
■ فقط ترکیبات بازی می توانند به واکنشهای
مربوطه پاسخ مثبت دهند.

آزمایش هینزبرگ:

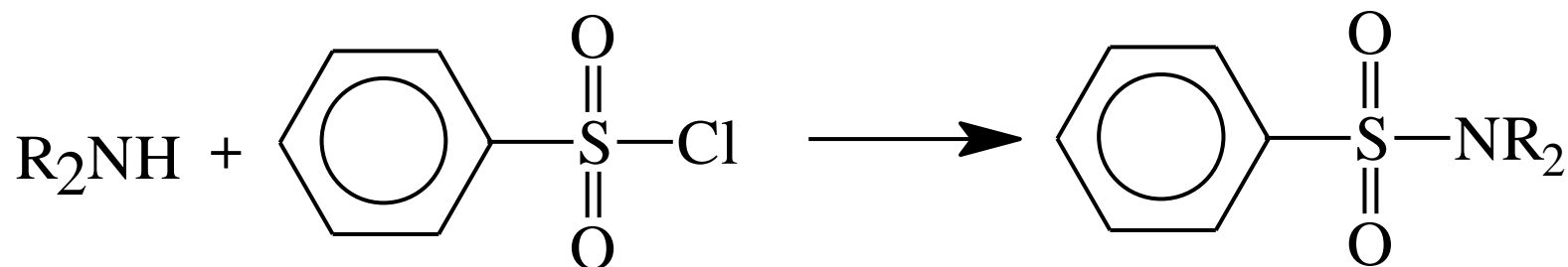
■ محصول این واکنش سولفون آمید یک استخلافی (از آمین نوع اول) و سولفون آمید دو استخلافی (از آمین نوع دوم) می باشد.

■ سولفون آمید يك استخلافي در محلول بازي
انحلال پذيري دارد، اما سولفون آمید دو
استخلافي در محلول بازي حل نمي شود،
زيرا هیدروژن اسيدي ندارد بنابراین در
واکنش با باز نمي تواند نمك (محلول)
تشکیل دهد و آمینهای نوع سوم فاقد
هیدروژنهای آمینو هستند بنابراین در این
شرایط واکنش پذیری ندارند.

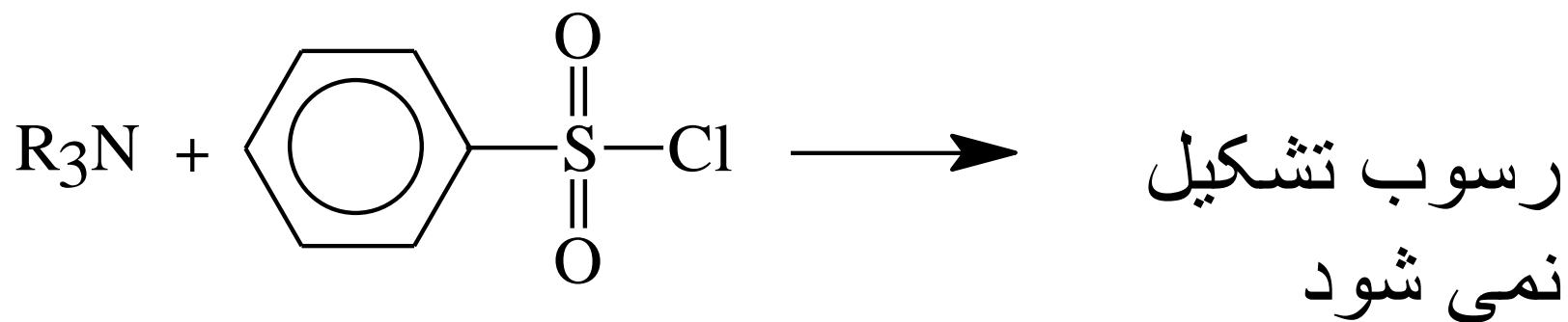
راه شناسائی آمین ها واکنش با بنزن سولفونیل کلرید است.



رسوب تشکیل می شود که
رسوب در سود محلول است



رسوب تشکیل می شود که
رسوب در سود نا محلول است



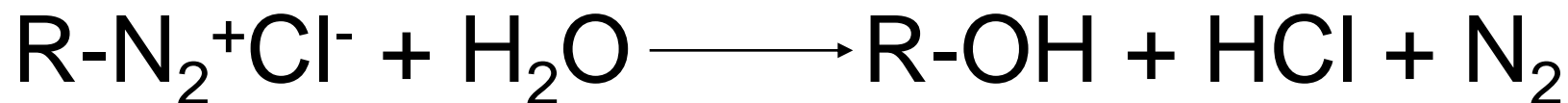
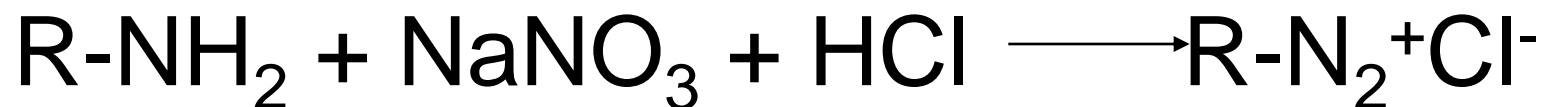
نیتر و اسید:

■ این آزمایش برای تشخیص آمینهای آروماتیک و آلیفاتیک نوع اول از آمینهای نوع دوم و سوم است.

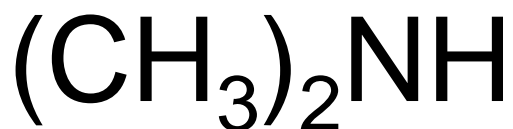
■ و همچنین برای شناسایی آمینهای آروماتیک نوع اول از آلیفاتیک نوع اول نیز می باشد.

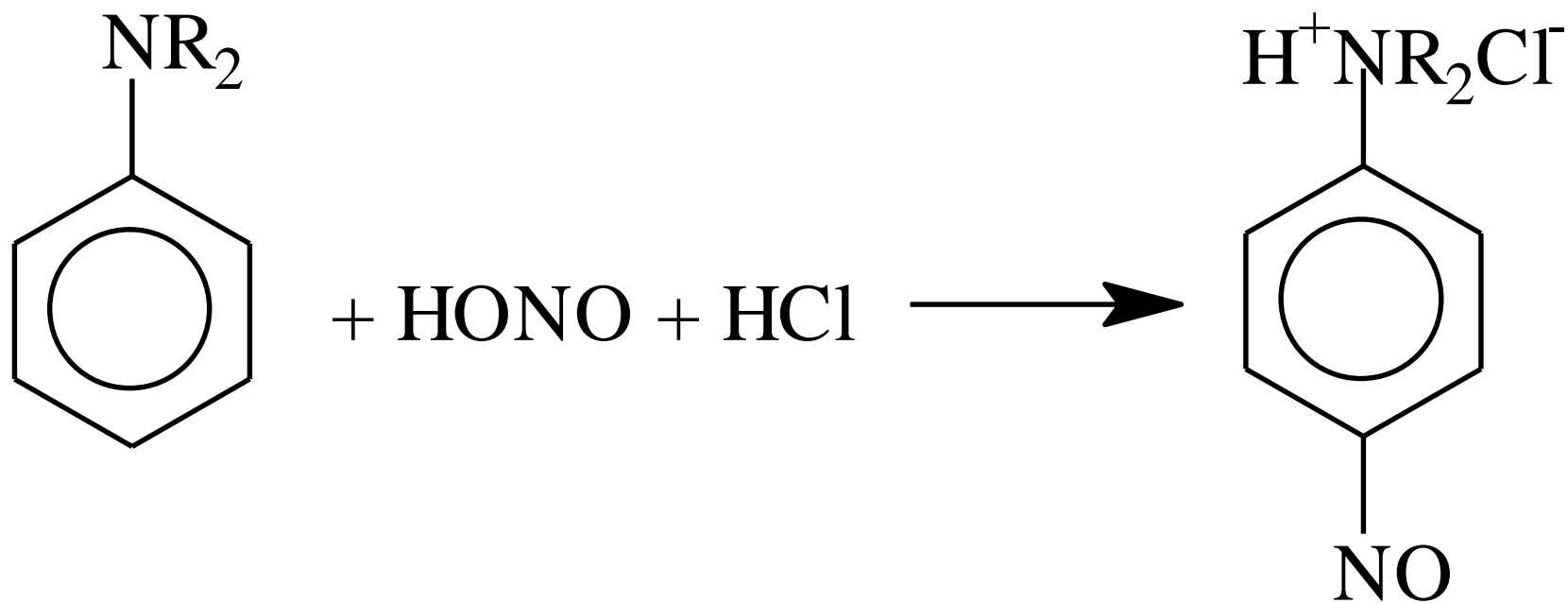
- ولي با اين آزمائش آمينهاي نوع دوم و سوم را از يکديگر نمي توان تميز داد.
- آمينهاي آليفاتيک نوع اول در دماي پائين و در شرايط واکنش گاز نيتروژن مي دهند.

■ اما آمینهای آروماتیک نوع اول نمک دی آزونیوم پایدار می دهند و وقتی دما را افزایش دهیم گاز N_2 متصاعد می شود. علاوه بر این، وقتی نمکهای دی آزونیوم آروماتیک را با بتا – نفتول واکنش دهیم، رنگ قرمز آزو تولید می شود.



■ آمینهای نوع دوم در اثر واکنش با نیترو اسید، ترکیبات N- نیتروزو زرد رنگ می دهند که ممکن است محلول باشد یا روغنی و یا حتی بصورت جامد باشد.





روش کار:

■ ۱. گرم آمین را در ۲ میلی لیتر آب حل کنید و به این محلول ۸ قطره سولفوریک اسید غلیظ اضافه کنید.

■ این مخلوط را در یک لوله آزمایش بزرگ تهیه نمایید و سپس در حمام یخ بگذارید دمای آن باید بین صفر تا ۵ درجه باشد.

■ در يك لوله آزمایش دیگر ۲ میلی لیتر محلول آبی سدیم نیتريت ۵% بریزید و بگذارید سرد شود.

■ در لوله آزمایش سوم ۲ میلی لیتر محلول آبی سدیم هیدروکسید ۱۰% که ۰.۱ گرم بتا-نفتول در آن حل شده است بریزید و این لوله را هم در حمام یخ قرار دهید.

■ محلول سدیم نیتریت سرد را قطره قطره به محلول آمین سرد شده اضافه نمایید و هر بار خوب بهم بزنید. با دقت به خروج گاز نیتروژن نگاه کنید.

■ باید توجه داشته باشید گاز نیتروژن بی رنگ است اما گاز نیتروژن اکسید قهوه‌ای است.

■ متصاعد شدن گاز نیتروژن در دمای ۵ درجه و یا کمتر از آن نماینده آمین آلیفاتیک نوع اول (RNH_2) است.

■ تشکیل روغن زرد رنگ یا رسوب نشان دهنده آمین نوع دوم است.

■ آمینهای نوع سوم آلیفانیک در شرایط معمولی با اسید نیتر و واکنش نمی دهند و نیتر وژن آمینهای نوع سوم آروماتیک با اسید نیتر و واکنشی نمی دهد.

■ اما بین NO^+ و حلقه آروماتیک، واکنش استخلافی الکترون دوستی انجام می شود.

■ اگر در ۵ درجه خروج گاز مشاهده نشد و یا خروج گاز بسیار کم بود. نیمی از محلول را در يك لوله آزمایش بریزید و به آرامی آنرا حرارت دهید تا به دمای اطاق برسد.

■ در این دما خروج حبابهای گاز
نیتروژن قابل رویت است. که نشان
دهنده آمین آروماتیک نوع اول
(ArNH_2) است.

■ به نصف دیگر محلول که باقیمانده است
قطره قطره محلول β -نفتول در سود اضافه
نمایید. چنانچه رسوب قرمز رنگ تشکیل
شود، قطعا مجهول آمین آروماتیک نوع اول
(ArNH_2) است.

pH محلول آبی:

■ چنانچه ترکیب در آب محلول باشد به سهولت می توان pH محلول را با استفاده از کاغذ pH بررسی کرد، آمینها باز هستند و pH آنها بالا است.

■ اگر ترکیب در آب حلول نباشد ابتدا باید
آنرا در اتانول / آب و یا دی اکسان / آب
حل نمود.

استیل کلرید:

■ آمینها با واکنشگر استیل کلرید واکنش می دهند (با آزاد شدن گرما).

■ ۰.۵ میلی لیتر از آمین را در يك لوله آزمایش کوچک بریزید و سپس با احتیاط ۱۰ تا ۱۵ قطره استیل کلرید را قطره قطره به آمین اضافه کنید.

■ ایجاد حرارت و گاز هیدروژن کلرید نشان دهنده مثبت بودن نتیجه آزمایش است.

■ چنانچه مخلوط آزمایش را با آب رقیق کنید، برای آمینها نوع اول و نوع دوم رسوب استامید تشکیل می شود. برای آمینهای نوع سوم چنین نتیجه یی مشاهده نمی شود.

استامید:

■ در يك ارلن ماير كوچك حدود يك ميلي مول آمين و ۰.۵ ميلي ليتر استيك ايندرید بریزید.

■ مخلوط را براي ۵ دقيقه حرارت دهید سپس ۵ ميلي ليتر آب به آن بيافزايید و محلول را بشدت بهم بزنید تا محصول بصورت رسوب ظاهر شود و استيك ايندرید اضافي هيدروليز شود.

■ چنانچه محصول بصورت بلور راسب نشد
با يك بهمزن شیشه يي ديواره ظرف را
خراش دهید. با صاف کردن مخلوط روي
قيف بوختر، بلورها را جدا نماييد و چند
بار با محلول هيدروكلريك اسيد ۵% سرد
بشوئيد. سپس براي تخليص آنها با مخلوط
حلال، متانول – آب متبلور نماييد.

■ برای آمینهای آروماتیک یا آنهایی که خصلت بازی زیاد ندارند، به عنوان حلال آنها و هم چنین کاتالیزور واکنش باید از پیریدین استفاده شود.

■ چنانچه از پیریدین استفاده شود، مخلوط باید مدت بیشتری (بیش از یک ساعت) حرارت داده شود و واکنش را در بالنی که مجهز به مبرد است رفلاکس نمود.

■ بعد از رفلاکس، باید مخلوط واکنش را با ۵ تا ۱۰ میلی لیتر سولفوریک اسید ۵٪ استخراج نمود تا پیریدین آن جدا شود.

بنز آمید:

■ الف- در يك لوله آزمایش حدود يك ميلي مول آمین و يك ميلي لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۱۰% بریزید و سپس ۰.۵ گرم بنزوئیل کلرید (یا پارا - نیتروبنزوئیل کلرید) به مخلوط بیافزایید.

■ درب لوله را ببندید و مخلوط را برای ۱۰ دقیقه بشدت تکان دهید. بعد از تکان دادن با افزایش هیدروکلریک اسید رقیق به مخلوط، PH آن را به حدود ۷-۸ برسانید. رسوب را روی قیف بوختر صاف کنید و آنرا با آب سرد کاملاً بشویید و برای تخلیص از حلال مخلوط، اتانول – آب آنرا متبلور نمایید.

ب - روش دیگر :

■ ۰.۵ گرم از آمین را در ۲.۵ میلی لیتر پیریدین و ۵ میلی لیتر بنزن در يك بالن كوچك تقطیر كنید.

■ سپس ۰.۵ میلی لیتر بنزوئیل کلرید به آن اضافه کنید و مخلوط را حرارت دهید و با استفاده از مبرد برای مدت ۳۰ دقیقه رفلاکس نمایید.

■ سپس بگذارید سرد شود بعد مخلوط واکنش را در ۵۰ میلی لیتر آب بریزید و بشدت بهم بزنید تا بنزوئیل کلرید اضافی هیدرولیز شود.

■ لایه بنزن را با استفاده از يك قیف جدا
کننده، جدا کنید و ابتدا با ۳ میلی لیتر آب و
سپس با ۳ میلی لیتر سدیم کربنات ۵%
شست و شو دهید.

■ بعد لایه بنزن را جدا کنید و در آن کمی
سدیم سولفات بریزید تا رطوبت آنرا جذب
کند.

- سپس با ریختن بنزن در يك بشر كوچك آنرا از سدیم سولفات جدا کنید. بنزن را روی حمام بخار در زیر هود تبخیر نمایید.
- بنزآمید را با اتانول یا مخلوط حلال آب – اتانول متبلور نمایید.

پیکرات:

■ ۰.۲ گرم مجهول را در ۵ میلی لیتر اتانول حل کنید

■ سپس ۵ میلی لیتر محلول اشباع شده پیکریک اسید در اتانول به آن اضافه نمایید.

- محلول را حرارت دهید تا به جوش آید و سپس بگذارید در دمای اطاق سرد شود.
- رسوبات رای روی قیف بوخزر صاف کنید و با کمی اتانول سرد آنرا بشویید.

الكل ها

تهیه مشتق استیل کلرید:

■ حدود ۰.۵ میلی لیتر از الکل را در یک

لوله آزمایش کوچک بریزید

■ سپس با احتیاط ۱۰ تا ۱۵ قطره استیل

کلرید را قطره قطره به آن اضافه کنید.

- ایجاد حرارت و گاز هیدروژن کلرید نشان دهنده مثبت بودن نتیجه آزمایش است.
- گاهی افزایش آب سبب تشکیل رسوب استات می شود.

آزمایش لوکاس:

این آزمایش براساس واکنش الكلها با مخلوطي از هیدروكلريك اسيد و روي كلريد(واكنشگر لوکاس) است که محصول آن الكيل كلريد است که به صورت يك لايه نامحلول است.



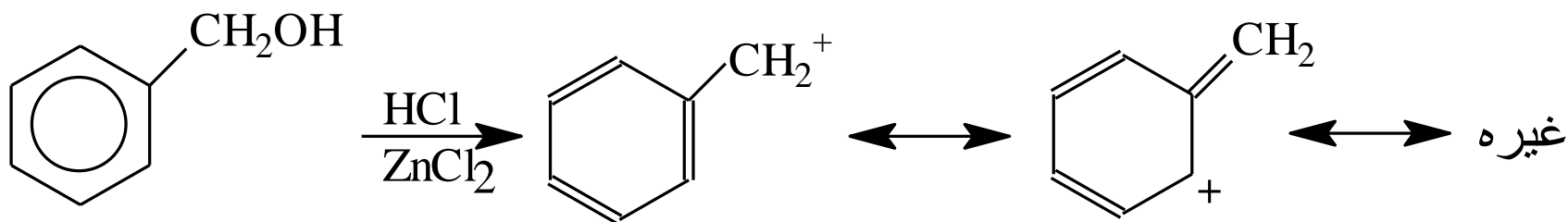
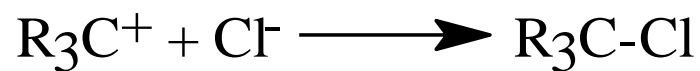
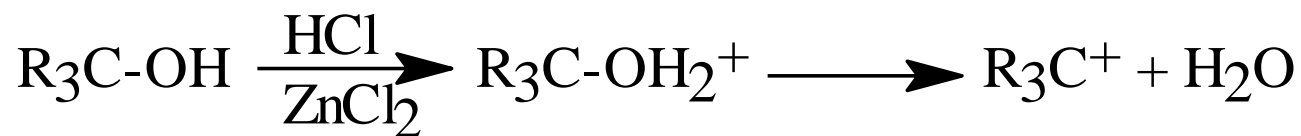
■ الکهای نوع اول در دمای اطاق با واکنشگر لوکاس واکنش نمی دهند و بنابراین انحلال پذیری آنها آسان و قابل رویت است.

■ واکنش الكلهاي نوع دوم آهسته است.

■ اما الكلهاي نوع سوم و بنزيليک و آليليک فوراً در واکنش شرکت مي کنند.

■ فعالیت و واکنش پذیری الکها نسبت به این واکنشگر به دلیل تشکیل ترکیب واسطه ای کربوکاتیون است .

■ یونهای کربونیوم نوع اول کاملاً ناپایدار هستند و در شرایط این واکنش تشکیل نمی شوند. بنابراین، پاسخ مثبتی برای الکهای نوع اول در آزمایش لوکاس مشاهده نمی شود.



تهیه واکنشگر لوکاس:

■ ۱۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ را در بشر بریزید و آن را در حمام یخ قرار دهید تا سرد شود.

■ وقتی کاملاً سرد شد همانطور که در حمام یخ قرار داد، در حالیکه بهم می زنید ۱۶ گرم روی کلرید خشک را به اسید اضافه نمایید.

روش کار:

■ ۲ میلی لیتر از واکنشگر لوکاس را در یک لوله آزمایش کوچک بریزید و سپس ۳-۴ قطره الکل به آن بیفزایید.

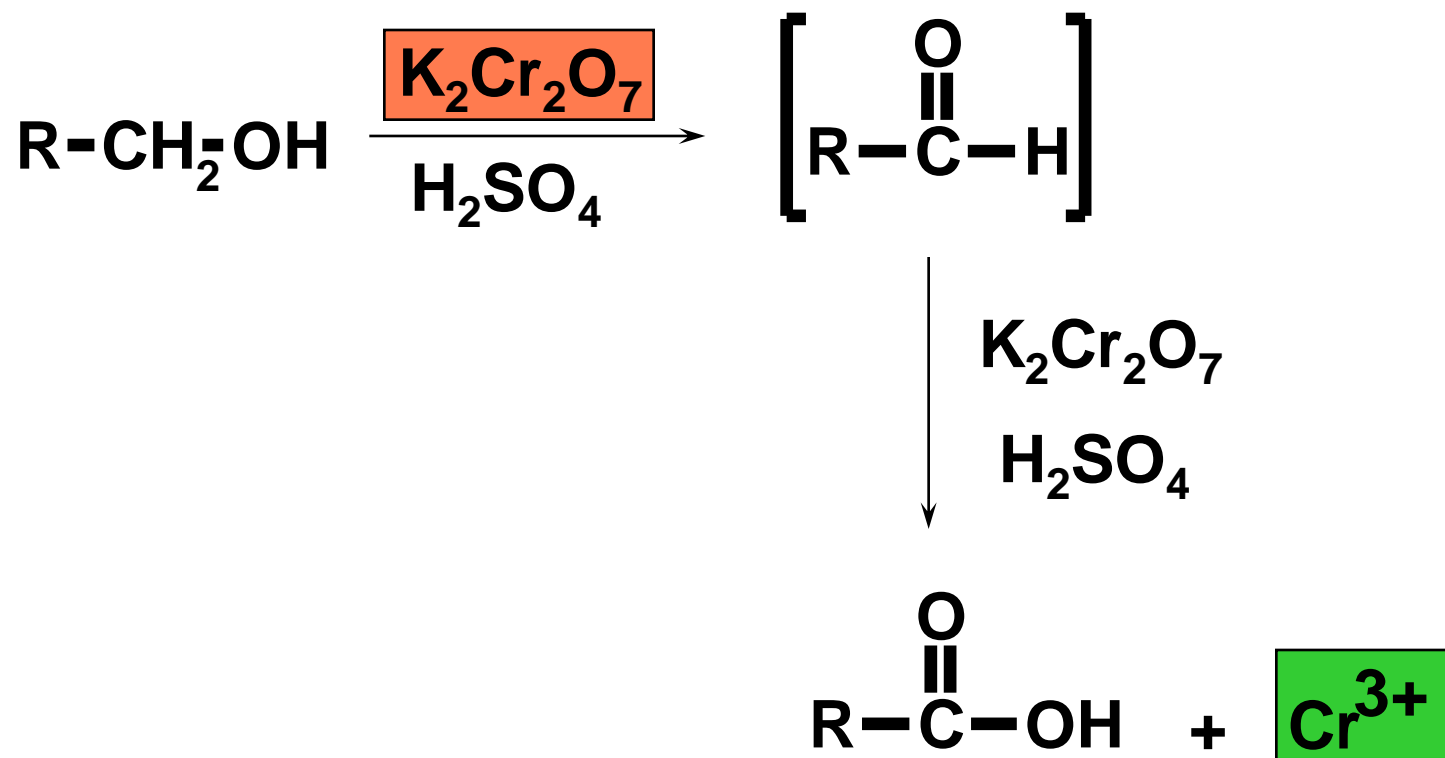
■ در لوله راببندید و به شدت هم بزنید.
الکلهاي نوع سوم و بنزیلیک و آلیلیک فوراً
کدر می شوند.

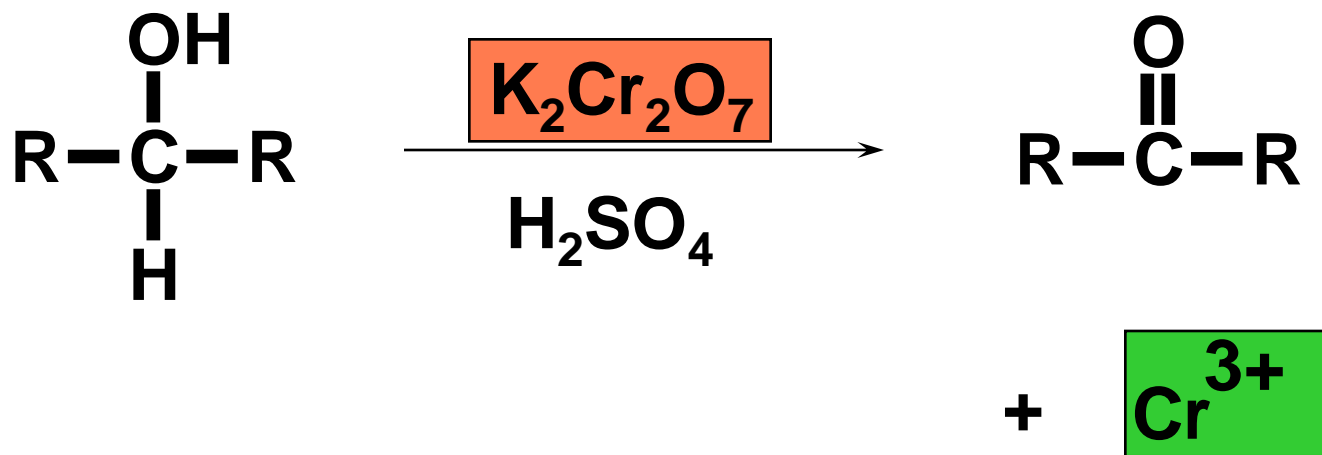
■ الکل های نوع دوم بعد از ۵ دقیقه واکنش
می دهند و کدر می شوند.

کرومیک اسید:

■ این واکنش براساس کاهش کروم (VI) نارنجی به کروم (III) **سبز** رنگ است که الکل بوسیله این واکنشگر اکسیده می شود. تغییر رنگ واکنشگر از نارنجی به سبز به عنوان پاسخ مثبت به آزمایش است.

■ الكلهاي نوع اول و نوع دوم به وسيله اين واكنشگر، به ترتيب به كربوكسيليك اسيد و كتون تبديل مي گردند.





Jones Oxidation

روش کار:

■ يك قطره يا حدود ۱۰ ميلي گرم (اگر مجهول جامد است) از الكل را در يك ميلي ليتر استون (خالص براي واكنش) حل نماييد.

■ چند قطره از واكنشگر کروميك اسيد اضافه نماييد.

■ نتیجه آزمایش در طول ۲ ثانیه قابل رویت است.

■ چنانچه الکلی نوع اول یا دوم باشد رنگ نارنجی معرف از بین برود و رنگ آبی مایل به سبز تشکیل می شود.

(۳ و ۵- دي نيتر و بنزوآت):

■ الكل هاي مایع:

■ ۰.۵ گرم ۳ و ۵- دي نيتر و بنزوئیل کلرید
را در ۰.۵ ميلي لیتر الكل حل نمایند و
مخلوط را برای ۵ دقیقه حرارت دهید.

■ بگذارید محلول سرد شود . سپس ۳ میلی لیتر محلول سدیم کربنات ۵% و ۲ میلی لیتر آب به آن اضافه نمایید. مخلوط بشدت بهم بزنید و چنانچه جامدی در مخلوط موجود است خرد نمایید.

■ محلول را روی بوخزر صاف نمایید و با آب سرد بشویید. برای تخلیص آنرا بوسیله مخلوط حلال اتانول-آب متبلور نمایید.

الکل های جامد:

■ ۵. گرم الکل را در ۳ میلی لیتر پیریدین (خشک) حل نمایید و ۵. گرم ۳ و ۵- دی نیتروبنزوئیل کلرید به آن اضافه کنید. مخلوط را برای ۱۵ دقیقه رفلکس نمایید.

■ بگذارید سرد شود و سپس آنرا به مخلوطی از ۵ میلی لیتر سدیم کربنات ۵٪ و ۵ میلی لیتر آب اضافه کنید. سپس این مخلوط در حمام یخ بگذارید و بشدت بهم بزنید تا تمام محصول واکنش بصورت بلورهایی تشکیل شود. رسوبها را با بوختر صاف کنید و با آب سرد بشوئید و برای تخلیص آنرا با مخلوط حلال اتانول – آب متبلور نمایید.

فنیل اورتان:

■ ۵.۰ گرم از الکل (کاملاً خشک) را در یک لوله آزمایش خشک بریزید و ۵.۰ میلی لیتر α - نفتیل ایزوسیانات به آن اضافه نمایید.

■ اگر واکنش خود به خود صورت نگرفت.
مخلوط را برای ۱۰ - ۵ دقیقه روی حمام
بخار گرم نمایید.

■ سپس لوله آزمایش را در بشر محتوی یخ
قرار دهید و برای شروع تبلور با بهمزن
شیشه‌ای خراش دهید.

■ مایع روی جامد را جدا نمایید و در صورتیکه لازم است بلورها را روی بوخزر صاف نمایید.

■ برای تخلیص محلول را در ۱۶-۵ میلی لیتر لیگروئین داغ (اترنفت) یا هگزان حل کنید.

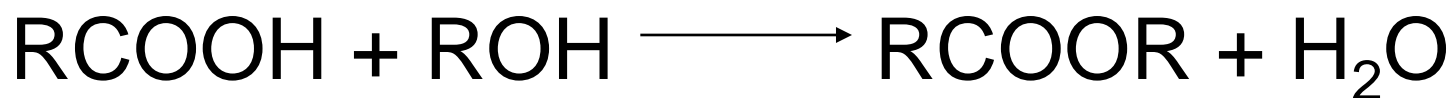
■ برای جدا کردن مواد ناخواسته و دی فنیل
اوره که ممکن است موجود باشد محلول را
صاف نمایید (قبلاً قیف را گرم کنید).

■ محلول صاف شده را سرد کنید تا اورتان
مبتلور شود. سپس بلورها را روی قیف
بوختر صاف نمایید.

استرها

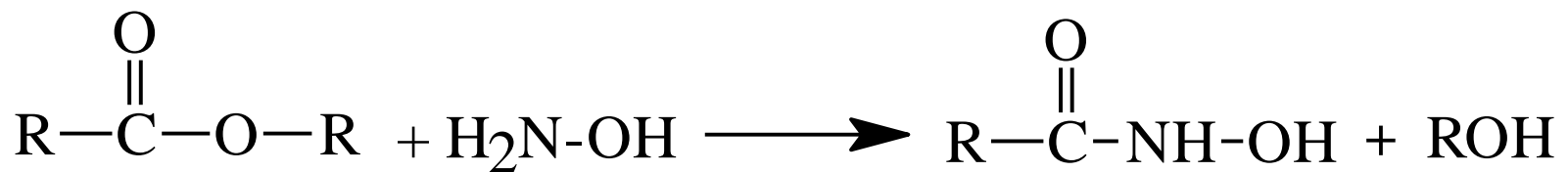
■ استرها به عنوان مشتقهای کربوکسیلیک اسیدها مورد بررسی قرار می گیرند و سنتز آنها با استفاده از کربوکسیلیک اسید و الکل مناسب انجام می شود.

■ که واکنش در محیط اسیدی انجام می شود.

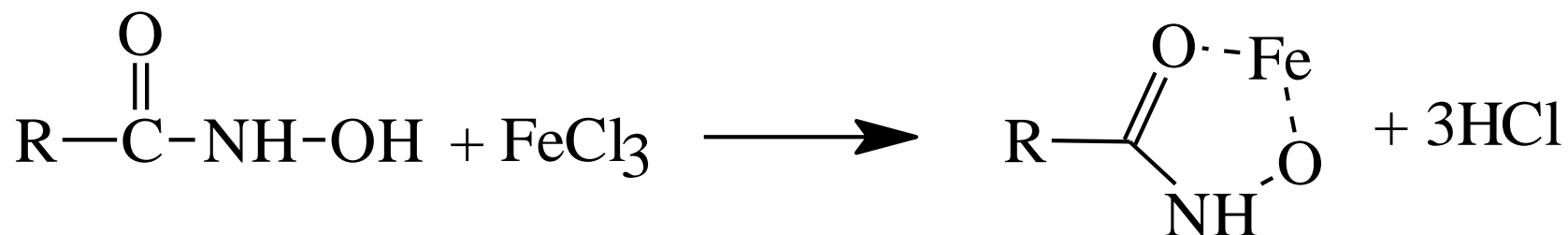


فریک هیدروکسامات:

■ وقتی استرها با هیدروکسیل آمین حرارت داده شوند به هیدروکسامیک اسید مربوطه تبدیل می شوند.



■ هیدروکسامیک اسید ها با یون فریک
کمپلکسهایی پایدار و رنگی تشکیل می
دهند.



روش کار:

■ دو تا سه قطره از استر مایع یا حدود ۴۰ میلی گرم استر جامد را در مخلوطی از یک میلی لیتر هیدروکسیل آمین هیدروکلرید ۰.۵ نرمال (در اتانول ۹۵٪ حل شده است) و ۰.۲ میلی لیتر هیدروکسید ۶N حل کنید.

■ مخلوط را برای چند دقیقه بجوشانید.

■ محلول را سرد کنید و سپس ۲ میلی لیتر هیدروکلریک اسید یک نرمال به آن اضافه کنید.

- اگر محلول کدر شد، ۲ میلی لیتر اتانول ۹۵٪ برای زلال شدن به آن بیافزایید.
- سپس يك قطره محلول فريك كلريد ۵٪ به آن اضافه نمایید و به رنگی که ایجاد شده است توجه نمایید.

- اگر رنگ از بین رفت افزایش فریک کلرید را ادامه دهید تا رنگ پایدار باقی بماند.
- رنگ قرمز (فوشین) دلیل بر مثبت بودن آزمایش است.

هیدرولیز بازی:

■ هیدرولیز استرها در محیط بازی به اجزاء تشکیل دهنده شان یعنی اسید و الکل می انجامد.

■ استرها معمولاً به خاطر قسمت الکلی شان (اگر کوچک باشد و وزن ملکولی آن زیاد نباشد) در محیطهای آبی انحلال پذیری دارند بنابراین در محلول آبی سدیم هیدروکسید به فرم نمک سدیم اسید در می آیند و سپس در اثر اسیدی کردن محیط به کربوکسیلیک اسید تبدیل می شوند.

روش کار:

■ يك گرم از استر و ۱۰ ميلي ليتر از محلول آبي سدیم هیدروكسيد ۲۵% را در يك بالن بریزید.

■ سنگ جوش در آن بیاندازید و با گذاشتن مبرد روی آن، مخلوط را حدود ۳۰ دقیقه رفلاکس نمایید.

■ پس از ۳۰ دقیقه حرارت دادن را قطع کنید
و توجه کنید چنانچه لایه روغنی از بین
رفته حرارت دادن کافی است.

■ معمولاً استرها بوی مطبوعی دارند هرگاه
بوی آن به مشام نرسد واکنش تمام شده
است.

■ استرهایی که نقطه جوش پائین دارند (کمتر از ۱۱۰ درجه سانتیگراد) چنانچه جزء الكلي آنها سبك ملكول باشد معمولا در طول ۳۰ دقیقه حل می شوند.

■ اگر استر حل نشده بود مخلوط را برای ۲-۱ ساعت دیگر رفلاکس نمایید.

■ بعد از این مدت باید لایه استری و بوی آن از بین رفته باشد و استر حل شده باشد.

■ استرهایی با نقطه جوش بالاتر از ۲۰۰ درجه معمولاً در طول این مدت هیدرولیز می شوند.

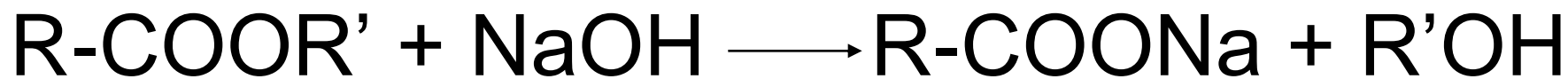
■ ترکیبات باقی مانده بعد از گرما دادن طولانی، استرهای غیر فعال اند یا اینکه ترکیب اصولاً استر نیست.

■ در مورد استرهای مشتق شده از اسیدهای جامد، اگر بخواهید، قسمت اسیدی را می توان پس از هیدرولیز محلول از طریق خنثی کردن آن با محلول هیدروکلریک اسید بازیابی کرد.

■ این اسید رسوب می کند و یا می توان آنرا با اتر استخراج کرد.

■ تعیین نقطه ذوب اسید اولیه به عنوان رهنمود ارزشمندی در فرایند شناسایی مورد استفاده قرار می گیرد.

■ با این روش استر به اجزاء تشکیل دهنده اش یعنی جزء اسیدی و جزء الکلی تبدیل می شود. چنانچه جزء الکلی استر سبک باشد همانطور که نمک اسید در محیط آبی محلول است استر نیز محلول است.



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

معادل صابوني شدن:

■ استرها در اثر هیدرولیز بازي به نمك
سدیم کربوکسیلیک اسید و الکحل تبدیل می
شوند.

■ اگر زيادي باز را كه در واكنش شركت
نكرده بوسيله هيدروكلريك اسيد با
نرمالितه معين (با استفاده از يك
شناساگر نظير فنول فتالئين) تيتري كنيد
معادل صابوني شدن استر بدست مي
آيد.

تهیه محلول الکلی سدیم هیدروکسید:

■ ۸ گرم سدیم هیدروکسید را دقیقاً توزین کنید و در ۲۵۰ میلی لیتر اتانول مطلق حل کنید.

■ بعد از اینکه کاملاً حل شد. ۲۵ میلی
لیتر آب اضافه نمایید.

■ این محلول را با هیدروکلریک اسید
۲۵.۰ نرمال استاندارد نمایید و نرمالیت
آنرا بدست آورید.

روش کار:


■ (۰.۲-۰.۴) گرم استر را به دقت وزن کنید و داخل يك ارلن مایر ۱۵۰ میلی لیتر بریزید.

■ بوسیله R مورب ۱۵ میلی لیتر از محلول سدیم هیدروکسید الکلی به استر اضافه کنید.

- سپس با قرار دادن يك مبرد، مخلوط را براي ۱.۵-۱ ساعت رفلاكس كنيد.
- پس از پايان مدت رفلاكس، بگذاريد مخلوط در دماي آزمائشگاه سرد شود.

■ سپس مبرد و رابط را با آب مقطر طوری بشویید که آب شست و شو داخل ارلن مایر شود.

■ بعد ۲-۳ قطره از شناساگر فنول فتالین به مخلوط اضافه کنید و بوسیله هیدروکلریک اسید ۰.۲۵ نرمال استاندارد زیادی سود را تیتر کنید.


$$\text{معادل صابونی شدن} = \frac{\text{گرم استر}}{\text{اکی والان باز مصرفی}}$$

تهیه اسید هیدرازید:

■ یک گرم متیل یا اتیل استر و یک میلی لیتر هیدرازین هیدارت ۸۵٪ را مخلوط نمایید و برای ۱۵ دقیقه آنرا رفلاکس نمایید.

■ سپس مقدار کافی اتانول مطلق از بالای مبرد اضافه کنید تا محلول زلال شود. بعد برای ۲ ساعت محلول را حرارت دهید و رفلاکس نمایید.

■ سپس الکل را تبخیر کنید و باقیمانده را سرد کنید. بلورهای هیدرازید را صاف کنید و آنرا با آب یا مخلوط آب – اتانول متبلور نمایید.

■ استرهای سنگینتر باید ابتدا متانولیز شوند و سپس با هیدرازین واکنش دهند.

مخلوط ها

■ جداسازی مخلوط ترکیبات یکی از مباحثی است که در تجزیه کیفی آلی مورد بحث قرار می گیرد.

■ جداسازی مخلوطها گاهی بسیار آسان است و به وسیله روشهای فیزیکی انجام پذیر است و گاهی اوقات بسیار پیچیده است.

■ با استفاده از روشهای شیمیایی متنوع با صرف وقت، زحمت و دقت زیاد صورت می پذیرد و چنانچه لازم باشد از روشهای فیزیکی نیز کمک گرفته می شود.

■ غالب روشهایی که برای جداسازی مخلوطها ارائه می گردد براساس تفاوت کیفیت قطبی بودن اجزاء تشکیل دهنده مخلوط استوار است.

■ یا سعی می شود با ایجاد این تفاوت،
امر جداسازی را به مسیر آسانتری
سوق دهند.

■ برای مثال، با تغییرات جزئی، یکی از
اجزاء مخلوط را به نمک تبدیل کنید.

■ و با روشهای فیزیکی که برای جداسازی مخلوط مورد استفاده قرار می گیرند نظیر انواع تقطیر، تصعید، تبلور، استخراج، کروماتوگرافی و... در آزمایشگاههای آلی ۱ و ۲ و دروس طیف سنجی و آنالیز دستگاهی آشنا شده اید فرایند جداسازی را انجام دهید.

■ قبل از انتخاب روش و واکنشهاي لازم
براي جداسازي يك مخلوط، آزمائشهاي
مقدماتي را كه درباره يك تركيب
مجهول در فصل هاي گذشته گفته شد،
با اعمال تغييرات جزئي در بعضي
موارد بايد انجام دهيد.

■ چنانچه امکان طیف بینی زیر قرمز از مخلوط فراهم باشد بدست آوردن طیفی از مخلوط می تواند در کسب اطلاعاتی در مورد گروههای عاملی موجود در اجزاء تشکیل دهنده آن کمک عمده ای در انتخاب روش جداسازی فراهم آورد. از طیف سنجی NMR به عنوان روشی موثر در شناسایی دقیقتر می توان بهره برد.

■ الف- قدرت بازي:

■ بیشتر آمینها را می توان در اثر استخراج با هیدروکلریک اسید استخراج کرد(واکنش آمین با هیدروکلریک اسید به تشکیل نمک آمین می انجامد).

■ ب- قدرت اسیدی

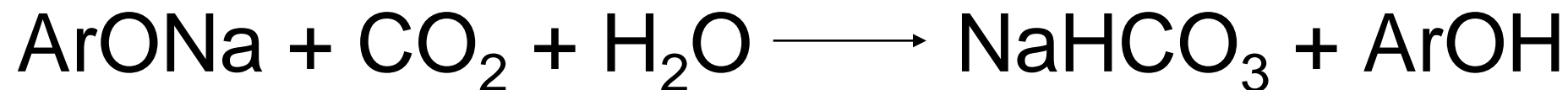
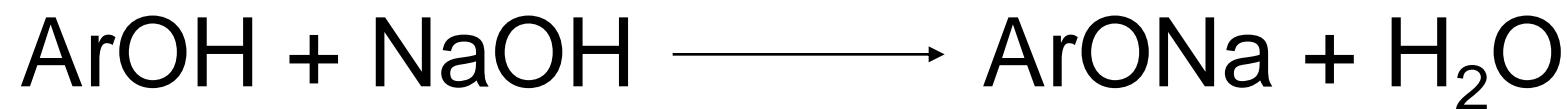
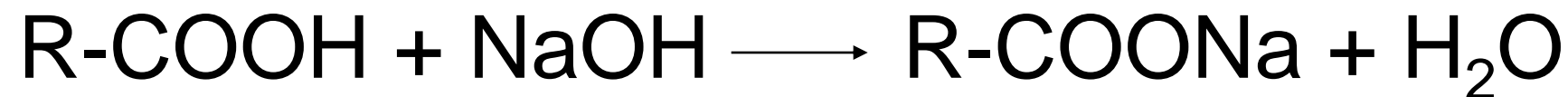
■ برای جدا کردن اجزاء مخلوطی که
قدرت اسیدی اجزاء آن متفاوت است از
دو روش می توان استفاده کرد:

■ برای جدا کردن مخلوط اسیدها و فنولها،
مخلوط بوسیله محلول سدیم هیدروکسید
رقیق استخراج می شود در نتیجه هر دو
ترکیب به نمکهای مربوطه تبدیل می
شود.

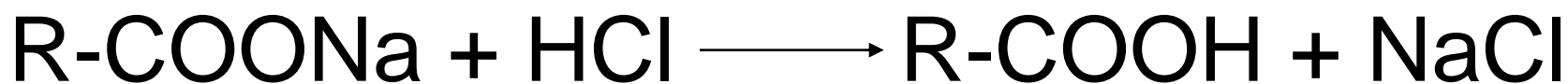
■ سپس از درون محلول نمک گاز دی
اکسید کربن عبور می دهند (یا CO_2
جامد، یخ خشک به آن اضافه می کنند).

■ در نتیجه سدیم بی کربنات تولید می شود و اسید ضعیف آزاد می شود.

■ هر ترکیبی که قدرت اسیدی آن از کربونیک اسید کمتر باشد به این طریق جدا می شود.



■ پس از جدا کردن اسید ضعیفتر، محلول را با يك اسید قوي، اسیدی می کنند، نمک سدیم اسید به اسید تبدیل می شود.



■ در فرایند جداسازی کربوکسیلیک اسیدها از فنولها می توان از محلول سدیم بی کربنات برای استخراج استفاده کرد.

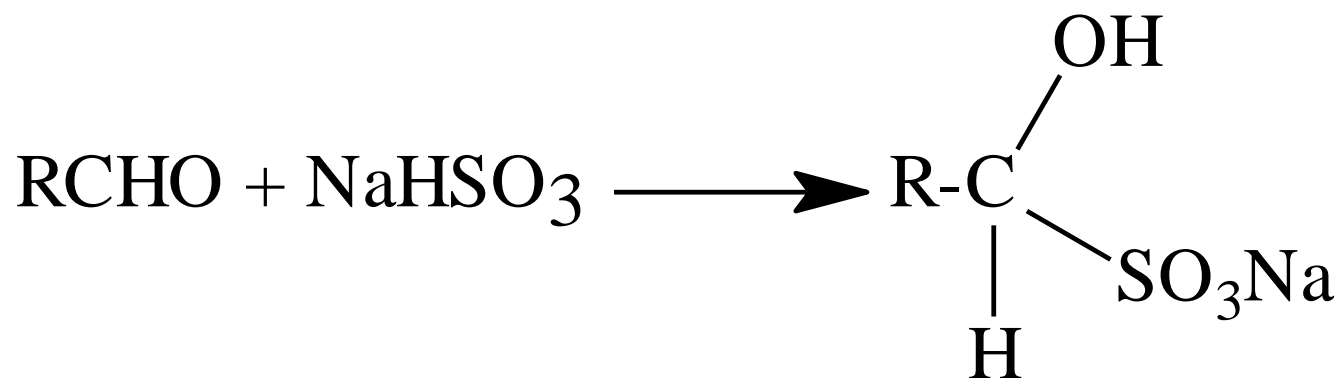
■ در اینصورت اسید به نمک سدیم که در آب محلول است تبدیل می شود و از فنول که اسید ضعیف تری است جدا می شود.

■ برای مثال در جداسازی بنزوئیک اسید از کروزول می توان از همین روش استفاده کرد که بنزوئیک اسید بصورت سدیم بنزوآت در محلول آبی قرار می گیرد و از کروزول جدا می شود.

ج- ترکیبات کربونیل دار:

■ کتونها و آلدهیدها با محلول سیر شده سدیم بی سولفیت، مشتقات بی سولفیت تشکیل می دهند (مشتق بی سولفیت ممکن است متبلور شود و یا به صورت محلول باقی بماند).

■ برای بدست آوردن آلدهید یا کتون از ترکیب بی سولفیت به آن محلول سدیم کربنات غلیظ اضافه می کنند.

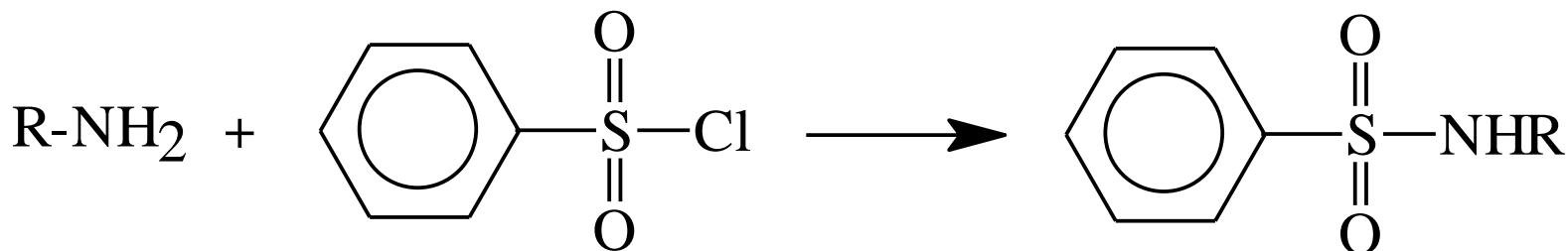


د- آمین های نوع اول، دوم و سوم:

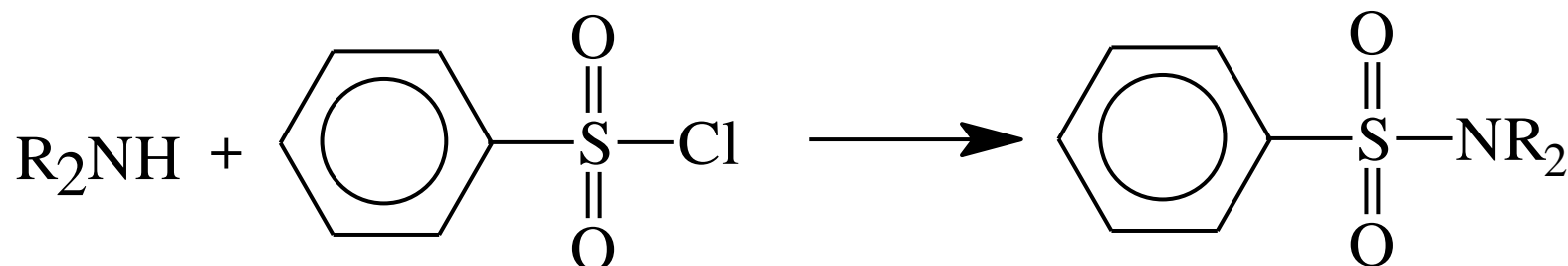
■ جداسازی بوسیله آزمایش هینزبرگ است.

■ سولفون آمید يك استخلافي در محلول بازي انحلال پذيري دارد، اما سولفون آمید دو استخلافي در محلول بازي حل نمي شود، زیرا هیدروژن اسیدی ندارد بنابراین در واکنش با باز نمي تواند نمك (محلول) تشکیل دهد.

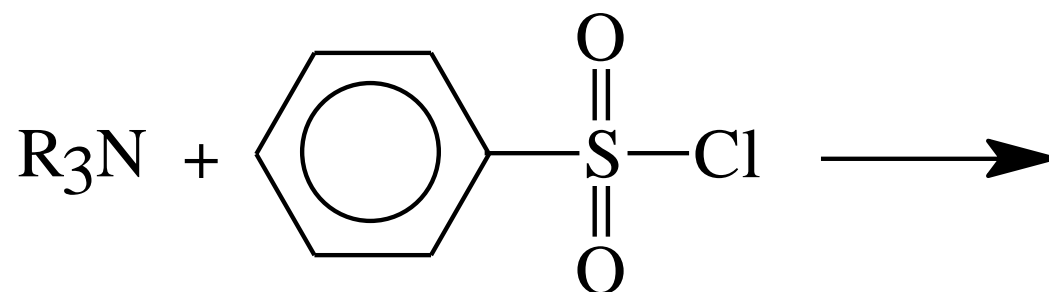
■ آمینهای نوع سوم فاقد هیدروژنهای آمینو هستند بنابراین در این شرایط واکنش پذیری ندارند. و می توان بوسیله بخار آب آنها را از مشتقات سولفون آمید آمینهای نوع اول و دوم جدا کرد.



رسوب تشکیل می شود که رسوب در سود محلول است



رسوب تشکیل می شود که
رسوب در سود نا محلول
است



رسوب تشکیل
نمی شود

