جامعة تكريت

كلية التربية للبنات

قسم الكيمياء

التشخيص العضوي العملي

الكشف عن الحوامض الكاربوكسيلية والامينات والفينولات

لطلبة المرحلة الرابعة

المحاضرة السادسة

المدرس المساعد

احمد حاجم سلطان

aSultan@tu.edu.iq

الكشف عن الحوامض الكاربوكسيلية

أ-كشف بيكاربونات الصوديوم ($NaHCO_3$ 10%) (الفقاعات)

اذب كمية قليلة من المادة في الكحول الاثيلي ثم اضف محلول بيكاربونات الصوديوم (10٪) ، خروج فقاعات سريعة من غاز CO_2 يدل على وجود الحامض الكاربوكسيلي.

$$RCOOH + NaHCO_3 \longrightarrow RCOONa + H_2O + CO_2\uparrow$$

ب-كشف يوديد البوتاسيوم ويودات البوتاسيوم

ضع (5 – 4) قطرات من المحلول الكحولي أوالماني للمركب المجهول في أنبوبة اختبار وأضف (1مل) من محلول 2% يوديد البوتاسيوم + 1 مل من محلول 4% يودات البوتاسيوم مع وضع أنبوبة الاختبار في حمام ماني يغلي لمدة دقيقتين ، ثم نبرد المحتويات ونضف 3 – 2 قطرات من محلول النشا فيظهر اللون الأزرق أو البنفسجي وهذا دلالة على وجود مجموعة الكاربوكسيل

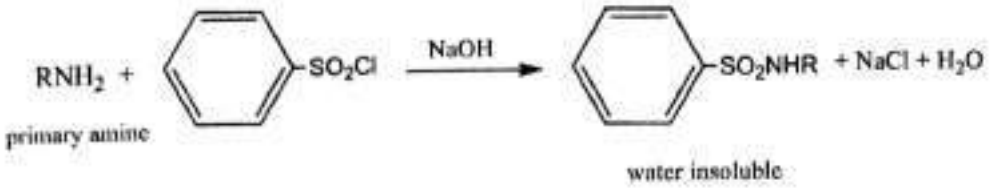
$$5KI + KIO_3 + 6RCOOH \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O + 6RCOOK$$ -أ

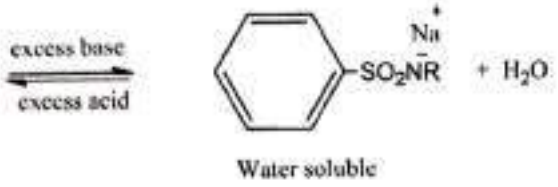
الكشف عن الامينات

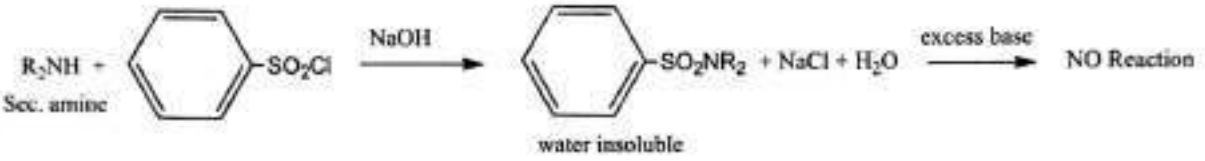
أ-كشف هنزبيرك Hinsberg Test

خذ 0,5 غم من المادة العضوية في انبوبة اختبار واضف اليها 10 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم 50٪ وحاول اذابتها عن طريق التسخين والرج ثم اضف 1 مل من بنزين سلفونايل كلورايد واغلق فوهة الانبوبة بسداد ثم رج بقوة لمدة ربع ساعة او اكثر. تكون راسب ابيض يدل على وجود الامين الاولي او الثانوي اما الثالثي فلا يعطي راسب.

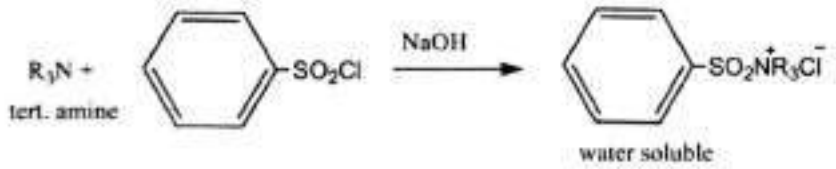
للتميز بين الامين الاولي والثانوي خذ كمية من الراشح واضف لها محلول مخفف من حامض الهيدروكلوريك 10٪ تكون راسب يدل على وجود امين اولي وعدم تكونه يدل على وجود امين ثانوي . او يؤخذ كمية من الراسب ويذوب في محلول هيدروكسيد الصوديوم 10٪ فاذا ذاب الراسب يدل على وجود امين اولي واذا لم يذب فالامين ثانوي.

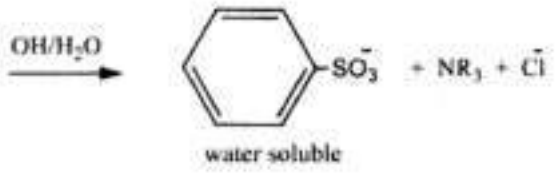






اما الامين الثالثي فيتفاعل بصورة مختلفة مع البنزين سلفونايل كلورايد . اذن ان ايون الامونيوم الوسطي المتكون لا يمتلك ذرة هيدروجين حامضية لكي يفقدها لذلك يتفاعل بسرعة مع ايون الهيدروكسيد مكونا انيون البنزين سلفونيت (benzenesulfonate) **ومحررا الامين الثالثي.**





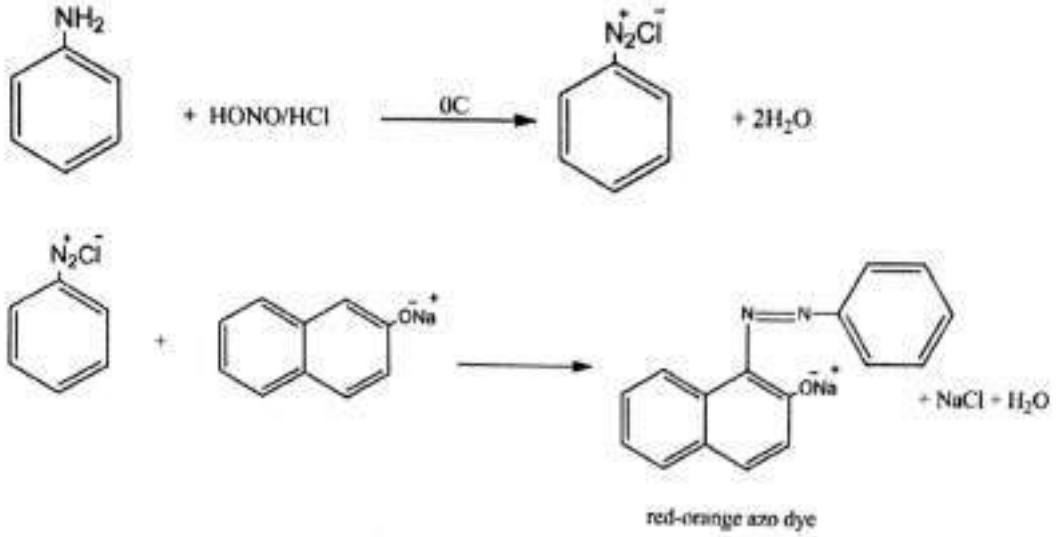
ملاحظات عن كشف هنزبيرك :

- **اضف كمية اكثر من 1 مل من الكاشف وكذلك هيدروكسيد الصوديوم ليتكون راسب بسرعة .**
- **الراشح المتكون يمثل المشتق . رشحه واعد بلورته ثم قس درجة الانصهار .**
- **احذر من الكاشف لا تلمسه بيدك لانه مثير للحساسية .**

ب-كشف الدايزونيوم Diazonium Test

اذب كمية قليلة من المركب في 3 مل من حامض الهيدروكلوريك المركز ثم خفف المحلول ب 5 مل من الماء البارد وبرد في حمام ثلجي ثم خذ عدة بلورات من نتريت الصوديوم وذوبها في 5 مل من الماء المقطر وبرد المحلول الى الصفر المئوي . اضف محلول نتريت الصوديوم الى المحلول الاول (الاضافة تكون بوجود الحمام الثلجي) ثم لاحظ :

- اذا كان المحلول غروي او عالق ذو لون اصفر فاتح فهذا يدل على الامين الثانوي.
- اذا تكون محلول اخضر براق فهذا يدل على الامين الثالثي.
- اذا كان المحلول رائق (يتكون ملح الدايزونيوم) فاضف له (2-نفثول مذاب في محلول هيدروكسيد الصوديوم 10٪) ولاحظ: اذا تكونت صبغة بنية او حمراء (صبغة الازو) يدل على ان الامين اولي اليفاتي او اروماتي.



red-orange azo dye

التلـــاش: قبل اجراء هذا الاختبار، يجب اجراء كشف اخر للتاكد من ان المركب هوه امين. هناك العديد من المركبات التي تتفاعل مع حامض النتروز (Nitrous acid) مثل (الفينولات، الكيتونات، الثايولات، الاميدات) اي كشف ايجابي من هذه المركبات ممكن ان يؤدي الى نتائج خاطئة. هذا الكشف يستخدم بالخصوص للتميز بين الامينات الاروماتية الاولية والامينات الاولية الاليفاتية من الامينات الثانوية والثالثية . اذ ان هذا الكشف يميز الامينات الاولية الاروماتية والاليفاتية.

للتميز بين الامينات الثانوية والثالثية يفضل استخدام الطرق الطيفية. الامينات الاولية الاليفاتية تفقد جزينة نيتروجين على شكل غاز تحت درجات الحرارة المنخفضة (في ظروف التفاعل للاختبار) بينما الامينات الاروماتية تنتج املاح الديزانيوم التي تكون اكثر استقرار ولا تفقد جزينة النيتروجين الا عند ارتفاع درجة الحرارة. تتفاعل هذه الاملاح مع بيتا-نفثول لتكون اصباغ حمراء . الامينات الثانوية والثالثية تنتج مركبات النيتروزو الصفراء (Nitroso compounds) ، والتي ممكن ان تكون ذائبة او صلبة او على شكل زيتي.

ملاحظة: العديد من مركبات النيتروزو تكون لها تاثيرات سرطانية لذلك يجب الحذر في التعامل معها وعدم ملامستها للجلد والتخلص منها بطريقة صحيحة.

الكشف عن الاميدات

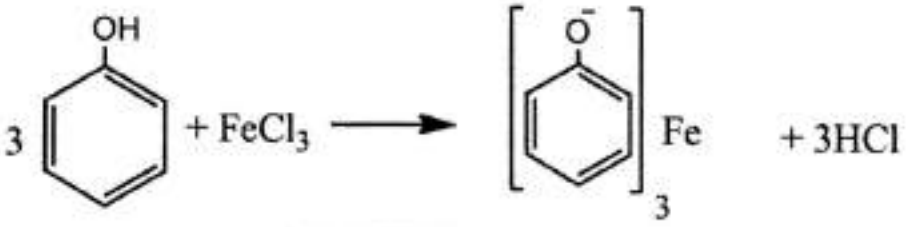
خذ كمية قليلة من المركب العضوي في انبوبة اختبار ثم اضف 6 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم 10٪ . ضع ورقة عباد الشمس الحمراء المبللة على فوهة انبوبة الاختبار . سخن سوف يتصاعد غاز الامونيا والذي عند ملامسته لورقة عباد الشمس يحول لونها الى الازرق بسهولة دلالة على وجود الاميد.

$$RCONH_2 + NaOH \longrightarrow RCOONa + NH_3\uparrow$$

الكشف عن الفينولات

أ-كشف كلوريد الحديديك Ferric Chloride Test ($FeCl_3$ 10%)

اذب عدة بلورات من المركب العضوي في مذيب مناسب. اضف قطرة واحدة من كلوريد الحديديك ($FeCl_3$ 10%) . تلون المحلول باللون الاحمر ، الازرق ، الاخضر، البنفسجي ، يدل على وجود الفينول.



ملاحظة : اذا اعطى الكشف محلول اسود او غامق يدل على وجود اكثر من مجموعة (OH) .

النقـــاش : الالوان التي تظهر عند اجراء هذا الكشف هي نتيجة تكون معقد للفينولات مع ايون الحديد (III) . مركبات الكاربونيل التي تكون عالية الاينولية تعطي كذلك كشف ايجابي في هذا الاختبار. يعمل هذا الكاشف بشكل جيد مع الفينولات الذائبة في الماء ، اما الفينولات الغير ذائبة في الماء فمن الافضل اختبارها بكاشف السيريوم الرباعي.

ب- كاشف نترات السيريوم الامونياكية Ammonium Hexanitratocerium (IV)

ارجع الى صفحة (4)

طريقة الكشف : في انبوبة اختبار جافة ، اضف 0,5 مل من الكاشف واضف اليه (3مل) من 1,2-داي ميثوكسي ايثان (او دايوكسان) ، رج المحلول جيد. واضف 4 قطرات من السائل المجهول. اما ذا كان المجهول صلب، قم باضافة كمية قليلة من المادة الى المحلول مباشرة. حرك المحلول جيد ولاحظ تغير مباشر في لون المحلول من الاصفر-البرتقالي الى الاحمر-البرتقالي او احمر غامق في حالة وجود فينول. في حالة وجود فينول غير معوض C_6H_5-OH ، يتكون راسب بني بينما الفينولات الاخرى تعطي محلول احمر غامق.

النقـــاش : كشف السيريوم الرباعي يعتبر كشف مميز للكشف عن مجموعة الهيدروكسيل سواء في الكحولات او في الفينولات خصوصا للفينولات الغير ذائبة في الماء. بما ان كلا الفينولات والكحولات تستجيب لهذا الكاشف لذلك يتم التمييز بين الكحولات والفينولات عن طريق كشف الذوبانية ، اذ ان الفينولات تذوب في محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف بينما الكحولات لا تذوب.