

從沸點、密度及折射率的測定 作液體有機化合物的試探性推定

陳志行

(化學系)

要確定一種未知的有機化合物，通常的方法，是經過元素分析，知道它含有什麼元素，再經過溶解度試驗及官能團檢定，知道它可能是那一類化合物和含有什麼官能團，然後按照測得的熔點或沸點，從某一類已知物的物理常數表中，檢出它可能是那一個化合物或那幾個化合物，最後用特性反應或衍生物製備或其他方法來確定它。

但是，常見的純粹有機化合物，通常不一定要運用上述的全部步驟才能鑑定出來。這裏提出一種方法，應用於純粹的有機液體未知物的推定，可首先測定其沸點、密度及折射率，按照下面提出的計算方法，在下述的化合物表中，即能初步的找出它為何種化合物。再做一二個該化合物的特殊反應，予以證明，即可確定，不需經過元素分析、溶解度試驗等步驟。

液體有機化合物中，沸點、密度和折射率三者都很接近的化合物並不很多，這就使得利用沸點、密度和折射率的測定來作鑑定成為可能。但是，如果完全按照物理常數來列表，則不僅太麻煩，而且同類的物質沒有排在一起，使物質的內在聯系不能顯露，這將使分析方法不易發展。

這裏提出的辦法比較方便，而且是按化合物的同系列來分類的。

從實驗數據，得下列經驗公式：

$$0.001 \times T_b^2 \times (1.469 - n_D^{20}) = C$$

這裏 T_b 是沸點，以絕對溫度表示。 n_D^{20} 是液體在 20°C 時對鈉光的 D 綫折射率， C 是常數，在同系中，各化合物的 C 值大致相同，不同系的化合物 C 值一般不同。此 C 暫定為“系常數”。

引用 Huntress 等^[1] 所搜集的數據以說明上述公式的準確程度：

化 合 物	t_b °C	n_D^{20}	C	化 合 物	t_b °C	n_D^{20}	C
戊烷	36.1	1.35769	10.6	苯甲醛	178.9	1.5460	-15.7
己烷	68.8	1.37506	11.0	苯乙醛	193-4	1.53191	-13.7
辛烷	125.59	1.39760	11.4	O- 甲苯甲醛	199-200	1.5481	-17.5
癸烷	174.06	1.41203	11.4	P- 甲苯甲醛	204-5	1.5454	-17.4
十二烷	216.23	1.42188	11.4	P- 異丙苯甲醛	236	1.5301	-15.8

這裏 t_b 是液體的沸點，以攝氏溫度表示。

把各系的 C 值按大小次序列成一表，表上並附以密度及沸點範圍（見表 2）。在進行未知物時，先從測定未知物的沸點、密度及折射率，算出 C 值，即可從表 2 中查得這化合物可能屬於那一系或那幾系。再從沸點及密度數據和表 2 中所列已知物的數據比較，就可知道這個未知物可能就是表 2 中那一個化合物或那幾個化合物之一。最後可用一般的實驗方法，如特性反應或衍生物製備來確認它。

折射率和密度是隨着溫度而變化的。爲了簡便起見可以在室溫下測定，而用 $dD/dt = -0.001$ 及 $dn_D/dt = -0.0005$ 來換算成 20° 的。這裏 dD/dt 及 dn_D/dt 是密度和折射率隨溫度的變化值，對於一般有機化合物在常溫下，上述變化值相差是不太遠的。

實驗部分：爲了說明這種方法，我請別人給我未知物，按上述方法進行鑑定，現在把推測結果列表如下：

表 1 十六個未知物的推測結果

號數	t_b °C	D_4^{20}	n_D^{20}	C	推 測 結 果	未 知 物
1	120	1.048	1.377	14	乙酸	乙酸
2	78	0.811	1.365	13	乙醇，異丙醇？丁酮？	乙醇
3	204	1.201	1.554	-20	硝基苯，苯甲醛氯	硝基苯
4	102	1.002	1.391	11	含水太多， t_b 及 n_D^{20} 均測太低，失敗	丁酸
5	61.5	1.486	1.447	2.5	三氯甲烷	三氯甲烷
6	130-260	1.210	1.430	6-11	含水太多，D 及 n 均測太低，失敗	乳酸
7	81.8-83	0.787	1.382	11	沸點太低，未知何故，失敗	丙醇
8	>300	0.907	1.466	1.2	油酸甘油酯，油酸	油酸
9	283	1.248	1.463	1.8	甘油	甘油
10	183-199	1.050	1.543	-16	苯甲醛，O- 甲苯甲醛，甲酚，芳醇	苯甲醛
11	124-130	0.871	1.397	11	一種飽和酯、亞硝酸已酯	一種飽和酯
12	68	0.798	1.330	16	甲醇	甲醇
13	130	1.105	1.522	-8	氯苯	氯苯
14	82	0.788	1.376	12	異丙醇，叔丁醇？丁酮	異丙醇
15	101	1.476	1.476		含水太多， n_D^{20} 測太低，失敗	吡啶
16	230	1.088	1.619	-38	喹啉，異喹啉？苯腈？	喹啉

說明：舉最後一個樣品為例說明如下：先從表 2 找得 C 值接近於 -38 的系，包括了二苯胺系、煙氧基萘系、喹啉系、苯肼以及 1,2,3,4-四氫化喹啉系。但是其中除喹啉系和苯肼外，其他各系或者因為沸點太高，或者因為密度太小，都被捨去。剩下兩系中沸點和實測值最接近的是喹啉(相差 8°)，其次是異喹啉和苯肼(相差 13°)，所以喹啉是最可能的化合物，至此便可再用確認試驗來直接確認它，最後証實是喹啉，結果與原給人的揭曉相符。

測定物理常數時一定會有誤差，因此查表時不能不在實驗值的前後一定的範圍內去找。但是究竟範圍多大才適宜，目前還沒有完整的經驗。這裡只作為一個初步的建議：C 可取前後 3 單位， n_D^{20} 可取前後 0.015 單位， D_4^{20} 可取前後 0.025 單位， t_b 可取前後 10°C 。

討論：此法不能作為完全獨立的分析系統，這是因為它不能離開表 2 中所列化合物的範圍。如果未知物足夠純粹，而且是已被搜羅在表中的，那末運用這方法可以省去元素分析、溶解度試驗，官能團檢定等步驟所需的大量時間，也可節省試料和試劑。用容量為 0.1 毫升的比重管或液柱比重計測密度，測過密度後又可以倒出來供測沸點和折射率之用。這樣只需 0.1 毫升的試料即能完成沸點、密度、折射率三項測定。這三項測定一般只用幾十分鐘即夠，但元素分析，溶解度試驗及官能團檢定等項，常需數小時才能完成。

如果情況不這樣順利，那末系常數和密度的數據祇能起着參考的作用。例如測得的系常數是正數時，可以斷言化合物不含苯環及碘元素，因而在元素分析中就不必檢定碘，在官能團檢定中也不必檢查和芳香族有關的官能團了。

這裡會牽涉到系常數的規律性問題。僅能指出，系常數或多或少地具有加和性，和等張比容或克分子折射率相似。不過系常數的加和性較差，尤其是兩個具負 C 值的官能團在一起時，常降低其 C 值。

結論：應用沸點、密度及折射率的測定可以作為純粹液體有機化合物的試探性推定，辦法是先用“系常數”及密度、沸點分系，再按照沸點找出可能的化合物，最後進行確認試驗。如果試探成功，可以節省大量時間、試料和試劑。

表 2. 系常數及沸點、密度、折射率表

系 或 化 合 物 (t_b °C)	D_4^{20}	n_D^{20}	C
1-碘萘 (305)	1.73	1,701	-77
萘胺系: N-二甲基- α -萘胺 (274), 甲基- (293), 乙基- (305), N-乙基- β -萘胺 (317)	1.04-1.06	62-66	-65——-46
1-溴萘 (281)	1.48	658	-58
二碘甲烷 (180 d)	3.32	741	-56
苯硫醚 (296)	1.11	634	-53
1-乙醯基萘 (302)	1.12	629	-53
二苯胺系: N-苯基-N-乙基苯胺 (288), N-甲基二苯胺 (293), N-乙基二苯胺 (297), N-苯基-N-甲基苯胺 (306), N-苯基苯胺 (306)	N-苯基苯胺 1.07 餘 1.03-1.05	59-62	-49——-40
1-氯萘 (263,251)	1.19	633	-47
硫代異氰酸苯酯 (218)	1.13	651	-44
1,1,2,2-四溴乙烷 (d. 240)	2.95	635	-44
m-溴苯胺 (251)	1.58	626	-43
煙氧基萘系: 1-甲氧基萘 (271), 1-乙- (280), 1-異戊- (318), 2-異戊 (324 d.), 2-戊- (328)	1.00-1.09	56-62	-43——-34
喹啉系: 喹啉 (238), 異喹啉 (243) 甲基喹啉, 甲基在 2, 8, 3, 7, 6, 4 位 (247 依次增至 257), 2,4-二甲基- (264)	1.05-1.10	61-63	-42——-39
萘甲酸乙酯系: α - (309), β - (304)	1.12	59-60	-42
肉桂醛 (Cinnamaldehyde) (252 d.)	1.05	62	-41
甲基萘系: α - (241), β - (245)	1.00-1.02	61-62	-39——-37
萘腈 (243)	1.10	608	-37
二苯胺 (300)	1.03	575	-36
苯氧基乙醚 (215 d.)	1.05	619	-36
苯甲酸苯酯 (324)	1.12	569	-35
1,2,3,4-四氯化喹啉 (251)	1.05	596	-35
二溴萘系: m- (220) o- (221)	1.96	608	-34
N- β -羥乙基苯胺 (286)	1.11	575	-33
碘萘系: 碘萘 (189) 碘甲苯, o-, m-, p- (211,204,212)	1.70-1.83	61-62	-33——-32
氨基萘甲酸酯系: o-甲氨基萘甲酸甲酯 (256), o-氨基萘甲酸甲酯 (256), o-~乙酯 (264), m-~乙酯 (294)	1.12-1.16	56-58	-32——-27
異丁香醇 (Isoeugenol) (268)	1.09	578	-32
氯苯胺系: o- (209), m- (230)	1.21-1.22	59	-31——-28
二苯甲烷 (261)	1.01	577	-31
苯二甲醯氯 (281)	1.41	569	-31
3,4-亞甲基二氧丙烯-[1]-基萘 (Isosafrol): 順- (242), 反- (248)	順 1.10 反 1.12	順 560 反 578	順 -24 反 -30
甲基異丁香醇 (Methyl isoeugenol) (264)	1.05	569	-29

系 或 化 合 物 (t_b °C)	D_4^{20}	n_D^{20}	C
偏-甲基苯肼 (228)	1.04	583	-29
三溴烷系: 三溴烷 (150), 1,1,2-三溴乙烷 (188), 1,2,3-三溴丙烷 (220)	2.88, 2.58, 2.42	598, 589 586	-23, -26, -28
甲氧基苯甲醚系: m-(230), o-(244), p-(248)	1.12-1.13	55-57	-21, -24, -28
o-硝基煙氧基苯系: -乙-(268), -甲-(277)	1.19-1.27	54-56	-21, -28,
1,4-二氯苯 (212)	1.00	582	-27
煙氧基苯胺系: o-甲-(225), o-乙-(229), m-乙-(248), m-甲-(251), p-乙-(254)	1.06-1.10	56-58	-26
甲氧基溴苯系: p-(215), o-(222)	1.46-1.50	56-57	-25——-22
伯苯胺系: (≥ 184) 參考分析書及 ^[2] , ^[3]	0.96-1.02	54-59	-24——-19
氯酚系: o-(176), m-(214)	1.24-1.27	56-57	-18, -24
硫酚 (170)	1.08	590	-24
o-羥基苯甲醛 (196)	1.17	574	-23
氯苯甲醚系: o-(208), m-(213)	1.24-1.25	56-57	-23
苯磺酰氯 (246 d.)	1.38	552	-22
仲苯胺系: (≥ 196) 參考分析書及 ^[3]	0.93-0.99	53-57	-22——-17
節 (182)	0.99	576	-22
二溴丙醇系: 2,3-~-[1](219sd.), 1,3-~-[2](219d.)	2.12-2.13	55-56	-22——-20
α -三氯甲苯 (214)	1.38	558	-21
三溴硝基甲烷 (127/118, 常壓下加熱爆炸)	2.78	578	-21
硝基苯系: (≥ 211) 參考分析書及 ^[2] , ^[8]	1.08-1.20	53-55	-20——-16
丁香醇 (Eugenol) (253)	1.07	541	-20
叔苯胺系: (≥ 185) 參考分析書及 ^[3]	0.90-0.96	51-56	-19——-10
溴苯系: 溴苯(156), 溴甲苯 o,m,P(183), α -(198)	1.39-1.49	55-56	-19——-17
苯甲酰氯: (197)	1.21	554	-19
二氯苯系: m-(172), o-(181), α -(207), α ,p-(222)	1.29-1.30	55	19——-15
苯醌酮系: 苯氧基丙酮(230), o-乙醌基甲氧基苯(239), m-(240, 252)	1.09	52-54	-19——-14
甲基丁香醇 Methyl eugenol (244)	1.03	536	-18
黃樟油精 (Safrol) (233)	1.10	538	-18
酚及苯醇系: (≥ 182) 參考分析書	0.96-1.05	52-55	-18——-12
煙氧基苯甲酸酯系: o-甲~甲酯 (248), m-(252), m-甲~乙酯(260), o-(261), p-(269), P-乙~乙酯 (275)	1.08-1.16	52-53	-18——-13
苯甲醚系: 苯甲醚 (179), 苯乙醚 (193), 甲苯甲醚, m, O, P-(198,199,204) P-異丙~(236)	0.98-1.05	53-55	-17——-14
苯甲亞胺系: N-甲基~(180), N-乙基~(195)	0.94-0.96	54-55	-17——-16
酚醌及苯醌羧系: O-甲氧基酚(205), O-乙~(217), m-甲~(244), 2-甲氧基-4-甲酚(221), 2-苯氧基乙醇	1.07-1.13	52-54	-17——-14

系或化合物 (t _b °C)	D ₄ ²⁰	n _D ²⁰	C
-[1](237,245), 2-苯氧基乙醇-[1](256,265)			
水楊酸酯系: 甲酯(224), 乙(234), 異丙(241), 丙(250), 異丁(261), 丁(260,271), 異戊(277)	1.05-1.18	51-54	-17——-10
四氯化萘(207)	0.97	540	-16
二硫化碳(46)	1.26	628	-16
菸鹼(Nicotine)(247)	1.01	528	-16
苯酮系: (≥202) 參考分析書	0.95-1.03	51-53	-16——-11
苯胺(185)	0.98	544	-16
苯基環己烷(239)	0.94	525	-15
氯苯系: ~ (132), 氯甲苯, O, m, p, α-(159,162,162,179)	1.07-1.11	52-54	-14——-9
o-二甲氧基苯(207)	1.08	53	-14
二氯化節(177)	0.96	538	-14
o-苯二甲酸酯系: 甲酯(284), 乙(298), 丁(341)	1.05-1.18	49-51	-14——-8
乙烯基苯(146)	0.91	546	-14
苯睛系: ~ (191), 甲~, o, m, p-(204, 214, 217), 苯睛(234)	0.99-1.02	52-53	-14——-13
乙炔基苯(143)	0.93	547	-14
異氰酸苯酯(166)	1.10	536	-13
乙酸-o-甲氧基苯酯(240)	1.13	517	-13
苯酯系: (羧酸苯酯, 苯煙酸酯等)(≥191) 參考分析書	0.99-1.09	49-52	-12——-5
1, 2, 3, 4-四甲基苯(205)	0.91	520	-12
二溴烷系: 二溴甲烷(98), 1,1-二溴乙烷(110), 1,2-(132), 1,2-二溴丙烷(142), 1,3-(167)	二溴甲烷 2.50 餘 1.93-2.18	51-54	-11——-6
呋喃羧系: 呋喃甲羧(162), 5-甲基~(187)	1.16, 1.11	526, 518	-11——-10
硫代異氰酸酯系: 甲酯(119), 乙(132), 異丙(137), 丙(153), 異丁(162), 異戊(182), 戊(193)	甲酯 1.09 餘 0.94-1.10	50-54	-11——-5
苯甲酸-β-煙氧基乙酯系: β-甲-(255), 乙(260)	1.06-1.09	50-51	-10——-9
硫代異氰酸丙烯-[2]-酯(151)	1.01	527	-10
2, 3, 4,-三甲基吡啶(192)	0.95	515	-10
連-煙基苯系: 1, 2, 3-三甲基苯(176), 1, 2, 3, 5-四甲基苯(198)	0.89	0.513	-10——-9
0-煙基吡啶系: 2,3-二甲(161), 3,4-(164或179), 2,3, 6-三甲(173), 2,3,5-(187), 2,4,5-(190), 4-甲-3-乙-(195)	0.93-0.96	0.51	-9——-7
苯醚系: (≥154) 參考分析書及 ^[4]	0.92-1.00	0.49-0.52	-9——-6
溴三氯甲烷(104)		0.530	-9
二硫化物系 (≥116) 參考分析書及 ^[5]	0.91-1.06	49-53	-9——-4
香荊介酮(Carvone)(230)	0.96	500	-8
噻吩(84)		528	-8

系 或 化 合 物 (t_b °C)	D_4^{20}	n_D^{20}	C
o-烴基苯系: o-二甲(144), o-甲乙(165), 1,2,4, 三甲(149) o-異丙甲(178), o-二乙(183)	0.88	50	-7 — -6
吡啶系(不含磷二烴基者): (≥ 115) 參考分析書	0.92-0.98	50-51	-7 — -5
2,6-二甲基庚二烯-[2,5]-酮 [4] (Phorone) (198)	0.88	500	-7
五氯乙烷 (162)	1.68	502	-6
α -烴氧基甲苯系: 甲(170), 乙(185), 異丁(211), 丁(220)	0.92-0.99	48-50	-6 — -3
碘烷系: (≥ 42.5) 參考分析書及 [6]	1.33-2.28	49-53	-6 — -4
四氯乙烯 (121)	1.62	505	-6
苯系(不含磷二烴基者): (≥ 80) 參考分析書及 [7]	0.86-0.88	49-50	-6 — -4
吡咯 (131)	0.95或0.98	504	-6
溴環己烷 (164)	1.34	495	-5
香葉醛 (Geranial) (229)	0.89	488	-5
四氯乙烷系: 1,1,1,2-~(130), 1,1,2,2-~(146)	1.59-1.60	48-49	-4 — -2
2-溴乙醇 (150)	1.77	491	-4
呋喃甲醇 (170)	1.13	487	-4
聯環己烷 (235)	0.88	480	-3
順-十氫化萘 (195)	0.90	481	-3
N-甲基吡咯 (114)	0.91	486	-3
二乙醇基胺 (Diethanolamine) (268)	1.10	478	-3
3,5,5-三甲基環己烯-[2]-酮 [1] (Isophorone) (215)	0.92	480	-3
1,3-二氯丙醇-[2] (175)	1.37	478	-2
香葉醇 (Geraniol) (230)	0.89	477	-2
硝酸甘油酯 (260 爆炸)	1.60	475	-2
丁烯-[2]-酞 (248)	1.04	474	-1
α -溴丙酸 (203)	1.70	475	-1
環己二烯系: ~ [1,3] (81), 二烯蒽 (Limonene) (177), 1-甲-3-異丙烯基環己烯-[1] (Sylvestrene) (177)	0.84-0.86	474-476	-1
溴澳丙烷系: 2-溴-1-氯 (117), 1-溴-2-氯(118)1-溴-3-氯 (143)	1.48-1.54	474-478	-1
甘油 (290)	1.26	473	-1
三氯乙烯 (87)	1.46	478	-1
甲基丁烯二酞 (213)	1.24	472	-0.6
二氯化丁二醯 (192)	1.40	471	-0.4
1,2,2-三氯乙烷 (113.5)	1.44	471	-0.3
反-十氫化萘 (185.5)	0.87	4697	-0.1
亞麻仁油酸 (Linoleic acid)	0.90	469	0
硫氰酸酯系: 甲酯 (133), 乙 (144), 異丙 (150), 丙 (163), 丁 (185), 異戊 (197)	0.96-1.07	463-4685	0-1
3-溴丙烯-[1] (71)	1.40	465	0.4

系或化合物 (t_b °C)	D_4^{20}	n_D^{20}	C
環己醇系: ~161, 2-甲-(166), 3-(174), 4-(174), 環己甲醇 (182)	0.91-0.95	453-467	0.4-3
α -松油精 (α -Pinene) (156)	0.86	466	0.5
二氯乙酸 (194)	1.56	466	0.7
香葉醇乙酸酯 (Geranyl acetate) (242)	0.91	466	0.8
三氯硝基甲烷 (112)	1.65	462	1
四氯化碳 (76)	1.59	460	1
二氯乙醯氯 (108)	1.52	461	1
氯環己烷 (142)	1.00	463	1
小茴香酮 (Fenchone) (193)	0.95	463	1
乙酸龍腦酯 (Bornyl acetate) (226)	0.99	463	2
伽羅木醇 (Linaol) (199)	0.86	462	2
環己胺系: ~(134), 2-異丙-5-甲基~(205)	0.86-0.87	459-461	2
環己甲酸 (233)	1.04	462	2
三氯乙醛 (98)	1.51	456	2
次乙基二胺 (116)	0.90	457	2
溴化醯系: 乙醯溴 (77), 丙(103), 異丁(117), 丁(128)	1.51-1.65	451-456	2
油酸甘油酯	0.92	465	2
β -白芷內酯 (β -Angelica lactone) (208)	0.97	460	2
按薜 (Cineol) (176)	0.92	458	2
二氯乙炔系: 1,1-~(37), 反-1,2-(48), 順-(60)	1.22-1.28	45	2-3
氯乙醯氯 (108)	1.42	453	2
三氯乙酸酯系: 甲酯 (154), 乙 (168)	1.49, 1.38	457, 450	2, 4
氮陸圓系: ~(106), 2-甲-(119), 3-(126), 4-(129), 2-丙-(166)	0.85-0.86	44-45	2-5
二氯醚系: α, α' -二氯甲醚(105), α, α' -二氯乙醚(116), α, β -(142), β, β' -(178)	1.13-1.31	43-46	2-5
共軛二烯系: 2-甲基丁二烯-[1,3] (34), 戊二烯-[1,3] (42) 2,3-二甲基丁二烯-[1,3] (69), 己二烯-[2,4] (81)	0.68-0.73	42-45	3-5
三氯甲烷系: ~(61), 甲基~(74)	1.49, 1.34	446-438	3, 4
二氯烷系: (≥ 40)參考分析書及 ^[3] , ^[4]	1.09-1.32	42-45	3-6
環戊醇 (141)	0.95	453	3
環戊二烯 (41)	0.80	442	3
環己烯系: ~(83), 4-甲-(103), 3-(104), 1-(109), 一烯萜 (Menthene) (168)	0.80-0.81	44-45	3-4
2-氨基乙醇 (172)	1.02	454	3
戊二酮-[2,4] (139)	0.98	451	3
烯基醇系: 丙烯-[2]-醇-[1] (97), 3,7-二甲基辛烯-[7]	0.85	41-46	3-8

系 或 化 合 物 (t _b °C)	D ₄ ²⁰	n _D ²⁰	C
-醇-[1] (Citronellol) (222), 順-十八烯-[9]-醇-[1] (Oleyl alcohol)(334)			
醚系: (≥38)參考分析書及 ^[5]	0.82-0.85	44-46	3-5
烯醚系: 丙~(52), 2-J~(102), 2-甲基戊烯-[2]-醚(136,8), 2-乙基己烯-[2]-醚(173), d-3,7-二甲基辛烯-[7]-醚(d-Citronellal)(207)	0.84-0.86	40-45	3-7
硫醇系: (≥34.7)參考分析書及 ^[8]	0.80-0.85	42-45	3-6
溴酯系: 溴乙酸甲酯(144d.), 乙酯(159,168), 丙(176), 丁(196), α-溴丙酸乙酯(160d.)	1.35-1.50	45	3-4
環己酮系: ~ (156), 2-甲-(165), 3-(170), 4-(171), 2-異丙基-5-甲基環己酮(Menthone)(209)	0.90-0.95	44-45	3-5
氧伍閱甲醇 (Tetrahydroturan carbinol)(177)	1.05	452	3
香羅漢柏酮 (Thujone)201	0.92	453	4
溴烷系: (≥38)參考分析書及 ^[6]	1.04-1.46	42-46	4-5
環己酯系: (羧酸環己酯、環己甲酸酯等) (≥162) 參考分析書及(3)	0.92-0.99	44-45	4-6
α-白芷內酯 (α-Angelica lactone) (167)	1.08	448	4
叁乙二醇 (Triethylene glycol) (285)	1.13	456	4
油酸	0.89	460	4
附子酸乙酯 (Ethyl aconitate) (275d.)	1.11	456	4
烯二酯系: (丁烯二酸酯、甲烯基丁二酸酯) (≥203) 參考分析書	1.05-1.15	44-45	4-8
4-甲基戊烯-[3]-酮-[2] (Mesityl oxide)(130)	0.87	444	4
氯醇系: 1-氯丙醇-[2](127), 2-~-[1](133), 3-~-[1](161) 2-氯乙醇(129)	1.10-1.21	44-45	4-5
腈系 (≥114) 參考分析書	0.89-0.97	43-45	4-7
己二酮-[2,5](193)	0.97	449	4
呋喃系: ~ (31), 2,5-二甲基~(94)	0.94, 0.89	422 436	4
乙二醯二氯(64)	1.47	429	4
δ-戊內酯(220)	1.08, 1.11	450	4
二氯乙酸酯系。甲酯(143) 乙酯(158)	1.38,1.28	44	5-6
烯酸系: (≥142) 參考分析書	0.98-1.06	42-45	5
環戊烯(44)	0.77	422	5
氯甲基氧叁閱(117)	1.18	437	5
二醇系 (≥178) 參考分析書	0.92-1.11	43-45	5-9
甲醯胺 (193d.211d.)	1.13	447	5
2-二煙氫基乙醇系: 二甲-(135), 二乙(163)	0.88-0.89	43-44	5-6
3-氨基丙烯-[1] (53)	0.76	421	5
環己烷系 (≥81) 參考分析書	0.77-0.80	42-44	5-7

系或化合物 (t_b °C)	D_4^{20}	n_D^{20}	C
環戊酮 (131)	0.95	437	5
3-氯丙烯-[1] (45)	0.94	416	5
伽羅木醇乙酸酯 (Linallyl acetate) (220)	0.90	446	6
雙乙二醇 (D:ethylene glycol) (244)	1.12	447	6
乳酸	1.25	441	6
氧陸圓 (85)	0.87	421	6
乙烯醚 (28)	0.77	399	6
二氧陸圓系: p~(101) m~(105), 2-甲基-1,3-~(109)	0.97-1.03	42	6-7
環戊烷系: ~ (49), 甲~(22), 乙(103), 異丙(127), 丙 (131)	0.75-0.78	41-43	7
三甲基甲醇 (142)	0.84	430	7
酒石酸乙酯 (280)	1.20	447	7
炔系 (叁鍵不在 [1] 位者): (≥ 27) 參考分析書	0.69-0.77	39-43	7
烯系: (≥ 20) 參考分析書	0.63-0.78	36-44	7-9
己二烯-[1.5] (60)	0.69	404	7
氧伍圓 (65)	0.89	407	7
烯酯系 (≥ 72) 參考分析書	0.88-0.95	40-44	7-9
α -乙醯基戊烯-[4]-酸乙酯 (206sd.)	0.99	438	7
烯醇系: 丙~(78), 順-丁烯 [2]-醇(109), 反-(122), 丁烯 [3]-醇(118)	0.80-0.84	39-42	7-10
酮酸系: 丙酮酸 (165sd.) 戊酮 [4] 酸 (246)	1.14-1.27	41-44	7-11
檸檬酸乙酯 (294)	1.14	446	8
γ 內酯系: γ 丁內酯 (206), γ 戊內酯 (206)	1.05-1.13	43-44	8
氯醚系: 氯甲醚 (59), 氯甲氧基乙烷 (79), 1-甲氧基-2-氯 乙烷 (90), 1-乙氧基-1-氯乙烷 (97), 1-乙氧基-2-氯 乙烷 (107)	0.99-1.07	40-41	8
氯化醚系 (≥ 51) 參考分析書	0.95-1.11	39-44	8-9
氯烷系 (≥ 12) 參考分析書及 [6]	0.85-0.89	38-44	8-9
氯酯系 (≥ 71) 參考分析書及 [4]	1.07-1.23	39-43	8-10
三聚乙醛 (124)	0.99	420	8
醇系 (甲醇 乙醇及三乙基甲醇除外) (≥ 82) 參考分析書 及 [8]	0.79-0.83	38-44	8-12
炔-[1]系: 戊 (40), 己 (71), 庚 (98), 辛 (126), 壬 (151)	0.69-0.76	39-42	8
伯胺系: (≥ 19) 參考分析書及 [8]	0.72-0.78	39-43	8-9
烷系: (≥ 28) 參考分析書	0.62-0.79	36-44	8-11
雙乙二醇醚系: (Carbitols): 甲醚 (194), 乙 (196), 丁 (282)	0.96-1.03	42-43	9-11
醚系: (≥ 20) 參考分析書	0.78-0.85	33-43	9-12
叔胺系: 三乙胺 (89), 丙 (156), 丁 (214), 異戊 (237)	0.73-0.79	40-44	9-10
仲胺系: 二乙胺 (55), 異丙 (83), 丙 (111), 異丁 (139), 丁 (160), 異戊 (190), 戊 (205)	0.71-0.78	39-43	9-10

系 或 化 合 物 (t _b °C)	D _f ²⁰	n _D ²⁰	C
3-乙氧基丙烯-[1](67)	0.77	388	9
氧叁圓系: ~ (11), 甲基~ (35), 2,3-二甲基~, 反(54), 順(60), 乙基~ (61)	0.81-0.87	35-38	10
亞硫酸酯系: 甲酯(126), 乙(158), 異丙(169), 丙(191)	1.01-1.21	41-42	10-11
乳酸酯系: 甲酯(145), 乙(154), 異丙(167)	1.00-1.09	41	10-11
氨基甲酸酯系: 甲氨基甲酸乙酯(170), 乙氨基~ (176)	0.98-1.01	42	10
煙氧基乙醇系: 2-甲~ (124), 乙(135), 異丙(142), 丙(150), 丁(176)	0.91-0.96	40-42	10
酮系: (≥56) 參考分析書及 [4]	0.79-0.83	36-43	10-12
酮酸酯系: (≥137) 參考分析書及 [8]	0.96-1.13	41-43	10-11
硝基烷系: (≥101) 參考分析書及 [3]	0.94-1.14	38-42	10-12
了二酮 (88)	0.97	393	10
煙氧基乙醛系: 甲~ (92), 乙~ (105)	1.01, 0.94	395, 396	10
硝酸酯系: 甲酯(65爆炸), 乙(89), 異丙(102), 丙(110), 異丁(123), 丁(136), 異戊(148)	1.00-1.21	39-41	10-11
羧酸系: (≥101) 參考分析書	0.91-1.22	37-43	10-15
醚系: (≥35) 參考分析書及 [4]	0.71-0.81	35-43	10-12
二酯系: (二元酸或二元醇的酯)(≥169)參考分析書及 [4]	0.96-1.15	41-44	10-13
酞系: 乙(140), 丙(169), 丁(198), 戊(215), 己(245), 庚(258), 辛(285)	0.90-1.08	39-43	11-13
酯系: (≥31) 參考分析書及 [4]	0.86-0.97	34-44	11-12
2-羥基-2-氯基丙烷 (120d.)	0.93	400	11
亞硝酸酯系: 乙酯(17), 丙(44), 異丁(67), 丁(75), 異戊(99), 戊(104), 己(130)	0.87-0.93	36-40	11
甘油酯系: 乙酸甘油酯(259), 丁酸甘油酯(315)	1.16, 1.03	431, 436	11
α-氯丙酸 (186)	1.07	417	11
煙氧基乙酸系: 甲~ (203) 乙~ (207)	1.18, 1.10	417, 419	12
二醚系: (≥44) 參考分析書及 [4]	0.82-0.87	35-42	12-13
睛系: (≥82) 參考分析書及 [9]	0.77-0.81	34-41	12-16
氰基酯系: 氰基甲酸乙酯(116), 氰基乙酸甲酯(200), 氰基乙酸乙酯(206)	1.01-1.06	38-42	12-13
戊二睛 (287)	0.99	429	12
肟系: 甲肟(60), 乙肟(79)	0.75, 0.74	343, 368	14, 13
原甲酸酯系: 甲酯(105), 乙酯(145)	0.97, 0.89	379, 392	13
碳酸酯系: 甲酯(90), 乙(126), 異丙(147), 丙(168), 異丁(190), 丁(207), 異戊(233)	甲1.07, 乙0.98 餘0.91-0.94	37-42	13
乙醇 (78)	0.79	361	13
2-羥基丙睛 (183 sd.)	0.99	405	13
硫酸酯系: 甲酯 (188), 乙(208)	1.33, 1.18	387, 400	17, 16
甲醇 (65)	0.79	329	16

表2說明：1.本表供給讀者用來作試用和研究本法的參考，並非科學記錄，表內的數據出自各種手冊、分析書和雜誌，一律不註明出處。

2.本表是按照C值的大小排列的。同系物的C值稍有不同時，拿最小的數值來排列，並註明其最大值是多少。例如萘胺系C值記成—65——46。

3.表內附有 t_b 數值和 D_4^{20} 、 n_D^{20} 範圍。如果一系的化合物太多，那末 t_b 只記這系化合物中沸點最低的一個，並用“ \geq ”來表示。在這情況下，請參考各種分析書、手冊及所介紹的文獻。 t_b 數值只記到小數點前為止， D_4^{20} 和 n_D^{20} 只記到小數點後二位，但一系只有一個化合物的， n_D^{20} 值記到小數點後三位。

4.爲了節省篇幅，化合物的名稱盡量縮短，例如“氨基苯甲酸酯系”項下，“O—乙酯”即代表“O—氨基苯甲酸乙酯”。凡系的名稱內有“…烴…”的，則化合物名稱中“甲”、“乙”等就代替了系名稱中“烴”字的位置，如“烴氧基萘系”項下“1—乙”即代表“1—乙氧基萘”。

5.折射率的範圍在1.3和1.7之間，所以，爲了簡單，略去了前面的“1.”，如1.624記作624。

6.沸點數字後有“d.”的，表示在這溫度沸騰，同時部分分解。數字後有“sd.”的，表示稍有分解。數字前有“d.”的，表示這物質在這溫度下分解。

參 考 文 獻

- [1] Huntress & Mulliken: Identification of Pure Organic Compounds, Order 1.
- [2] Birch, Dean, Fidler & Lowry: J. Am. Chem. Soc. 71, 1362 (1949).
- [3] Vogel: J. Chem. Soc. 1948, 1809-1855.
- [4] 同上, 607-658.
- [5] 同上, 1943, 16.
- [6] 同上, 636.
- [7] Francis: Chem. Rev. 42, 107 (1948).
- [8] Cox & Dodds: J. Am. Chem. Soc. 55, 3391 (1933).
- [9] Jeffery & Vogel: J. Chem. Soc. 1948, 653-683.

後記：本論文得到化學系教授李子誠先生、周達仁先生指導及多位教師協助和提供意見，深表感謝。

(本文於1955年3月10日收到)