

منشورات جامعة البعث
كلية الزراعة

الكيمياء العضوية

الجزء العملي

الدكتور

علي سليمان يوسف
أستاذ مساعد في قسم الكيمياء
كلية العلوم

الدكتور

عبدالإله العبدو
أستاذ مساعد في قسم التربة
واستصلاح الأراضي - كلية الزراعة

مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية
١٤٢٥هـ - ٢٠٠٤م

لطلاب السنة الأولى

الفصل الأول

إرشادات عامة

١ - ١ - القواعد العامة الواجب اتباعها أثناء العمل المخبري :
ينبغي على الطالب أن :

- ١ - يحضر التجربة بشكل جيد قبل الدخول إلى المخبر .
- ٢ - لا يتأخر عن الموعد المحدد للجلسة .
- ٣ - يرتدي المعطف الأبيض عند دخوله المخبر .
- ٤ - يمتنع عن التدخين داخل المخبر منعاً باتاً .
- ٥ - لا يستخدم أي زجاجة خالية من بطاقة ملصقة عليها تبين محتواها .
- ٦ - ينتبه لدى تسخين المواد الكيماوية بواسطة أنابيب الاختبار ، فلا يوجه فوهة الأنبوب إلى وجهه أو جيرانه ؛ كي لا يصيب رذاذها أثناء التسخين أحداً بأذى .

٧ - يستخدم منظّمت الغليان لدى أي تسخين ؛ وأن يتجنب التسخين المباشر ويجري التسخين في حمام مائي أو زيتي أو رملي .

- ٨ - يتعود على أن يعيد زجاجات المواد إلى مواضعها بعد أخذ حاجته منها .
- ٩ - لا يبدل سدادات زجاجات المواد الكيماوية بعضها ببعض لئلا تتلوّث المواد فتسبب أخطاء كبيرة في النتائج .

١٠ - لا يمسك المواد الكيماوية الصلبة باليد مباشرة لأن بعضها قد يسبب حروقاً لذلك يفضل إمساكها بواسطة أداة مخصصة لهذا الغرض .

- ١١ - يسكب الحمض على الماء وليس العكس وذلك لتمديد الحمض ، لأن السعة الحرارية للماء مرتفعة ، فعند إضافة الحمض إليه سوف ترتفع حرارة المحلول ببطء ، أما عند سكب الماء على الحمض فسوف ترتفع حرارة المحلول بسرعة وذلك لأن السعة الحرارية للحمض منخفضة مما يؤدي إلى تناثر المحلول من الوعاء .

- ١٢ - لا يترك مصابيح بنزن بعد استعمالها مشتعلة .
- ١٣ - لا يلقي بأوراق الترشيح وعيدان الثقاب والأنابيب الزجاجية المكسورة في المغسلة بل يجب أن تلقى في سلة المهملات .
- ١٤ - لا يرمى المواد الكيماوية (الحموض ، الأسس) وخصوصاً المركزة منها مباشرة في المغاسل ، إذ يجب تمديدها قبل رميها .
- ١٥ - ينظف موضع عمله قبل أن يترك المخبر وأن يتأكد من إغلاق صنادير الماء والغاز .
- ١٦ - يتجنب العنف في تركيب الأجهزة وأن يستعمل الغليسيرين أو الشحم أو الماء عند اللزوم .
- ١٧ - لا يستخدم الأدوات الزجاجية المخبرية لشرب الماء مهما كانت نظيفة .
- ١٨ - لا يقطر المركبات العضوية أو يبخرها حتى الجفاف ، كما يجب عدم عزل جهاز التقطير عن الوسط الخارجي أي يجب أن تكون هناك فتحة تصل داخل الجهاز مع الوسط الخارجي منعا لحدوث الانفجار أثناء التسخين .
- ١٩ - لا يشم الأبخرة المتصاعدة من أنبوب التفاعل مباشرة بل يكفي ترويح بسيط بيدك حول فوهة الأنبوب وبتجاه أنفك كي يمكنك تمييز الرائحة .
- ٢٠ - يستخدم كميات قليلة من المواد الكيماوية قدر الإمكان ويجب عدم تذوقها .
- ٢١ - يضع النظارات لحفظ العينين عند استعمال الكواشف المركزة كالحموض والأسس الخطرة كالمعادن القلوية والبروم ويجب وضع الكواشف الخطرة أو الكريهة الرائحة في الغرفة الزجاجية أو تحت ساحة الهواء .
- ٢٢ - ينظف الأدوات الزجاجية المخبرية بالماء والصابون وباستخدام المزيج الكرومي لإزالة كل الأوساخ العالقة بالأدوات .
- ٢٣ - لا يأخذ كميات زائدة من الكواشف الكيماوية ، ويفضل عدم إعادتها إلى الزجاجية الأصلية لأن ذلك يؤدي إلى عدم نقاوة الكاشف ويصبح غير صالح للاستعمال .

- ٢٤ - لا يعمل بالكلور والبروم وأكاسيد الأزوت وكبريت الهيدروجين والكبريت واليود إلا تحت ساحة الهواء .
- ٢٥ - يتأكد عند العمل مع الصوديوم من عدم وجود أي آثار للماء على طاولة العمل ، وعند الانتهاء من العمل يجب جمع البقايا غير المتفاعلة وحفظها في وعاء يحوي الكيروسين .
- ٢٦ - يغلق صنبور الماء والغاز ، ينظف مكان العمل بعد الانتهاء من العمل ويعيد الأدوات الزجاجية بعد تنظيفها إلى المحضر .
- ٢٧ - يخصص دفترأ يدون فيه كل مراحل العمل المخبري ويقدم تقريراً عن النتائج التي توصل إليها .

٢-١ - الإسعافات الأولية الواجب اتباعها في حالة الحوادث المخبرية :

يجب على الطالب أن يكون ملماً بالإسعافات الأولية الواجب إجراؤها في حالة الحوادث المخبرية لكي يتمكن من مساعدة نفسه ومساعدة زملائه في حالات الإصابة .

أ - إسعاف الجروح :

في حالة الإصابة بجروح ناجمة عن كسر بعض الأواني الزجاجية ينصح بالضغط بلطف حول مكان الجرح للتأكد من عدم وجود شظايا زجاجية وإن الإحساس بالألم نتيجة الضغط حول مكان الجرح دلالة على وجود بقايا زجاجية صغيرة يجب سحبها بشكل طبي ملائم .

عند خلو الجرح من البقايا الزجاجية يدهن بمحلول يود غولي تركيزه

٣% وزناً، وإذا استمر النزف يغطي الجرح بقطعة شاش مبللة بمحلول كلور الحديد ذي التركيز ١٠% وزناً ، ثم يوضع بعض الشاش المعقم على الجرح ويربط بلطف دون شد .

ب - إسعاف الحروق :

إذا شب حريق في كأس أو في ورق نتيجة تسخين مادة سريعة الاشتعال

على النار مباشرة يجب معالجته برباطة جأش وذلك بتغطيته بزجاجة ساعة أو بقطعة من القماش الأمانتي لحجب الهواء عنه ؛ ويمكن استعمال الرمل في الإطفاء.

أما إذا شب الحريق في ثياب المصاب وجب خلعه إن أمكن ذلك مباشرة وبسرعة ويجب الامتناع عن الركض في المخبر لكي لا يزداد الحريق اشتعالاً.

في حال تعذر ذلك يجب على المصاب أن يرقد أرضاً ويسعى لحجب الهواء عن اللهب بالدرجة أو بتغطيه اللهب ببطانية أو بمعطف مخبري من الأمانت مخصص لهذه الغاية أو بأخذ رشاش مائي إذا كان المخبر مجهزاً بذلك .

يفضل إطفاء الحرائق في مخابر الكيمياء العضوية باستخدام أي قماش مبلل بالماء مصنوع من خيوط طبيعية (بطانية صوف ، منشفة ، سترة) ويفضل استخدام مطفئات الحريق عند الضرورة .

تعالج الحروق البسيطة بغسل مكان الإصابة بماء بارد أو بالغول ثم تدهن بالجلسيرين . أما في حالة الحروق الأكثر شدة فيجب استخدام قطعة شاش مبللة بمحلول مشبع بحمض المر أو مبللة بمحلول برمنغنات البوتاسيوم ذي التركيز ١-٢% وزناً ولا يمنع من تناول حبة أسبرين .

وتعالج الحروق الناتجة عن الإصابة بالأحماض المركزة بغسل مكان الإصابة بالماء بشكل جيد ومستمر ثم بمحلول بيكربونات الصوديوم ذي التركيز ٢% وأخيراً بالماء .

أما الحروق الناتجة عن الإصابة بالقلويات فيعمد إلى غسل مكان الإصابة بالماء بشكل جيد ومستمر ثم بمحلول ممدد من حمض البور أو من حمض الخل ذي التركيز ١% وزناً .

وإذا كانت العين هي مكان الإصابة فتعالج كما ذكرنا وينقط فيها قطرة من زيت معقم كزيت الزيتون أو زيت الخروع .

أما إذا تلوث الجلد بقطرات البروم وجب فوراً المعالجة بمحلول مركز من ثيو
كبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ تركيزه ٢٠ - ٤٠% وزناً ، ثم غسله بكمية كبيرة
من الماء ، ودهنه بالجليسرين أو الفازلين .

وإذا ما جرى استنشاق بخار البروم أو الكلور فيجب استنشاق بخار الغول
الإيثيلي لتلطيف أثر المواد الداخلة إلى جهاز التنفس مع الهواء ثم الخروج إلى
الهواء الطلق .

تعالج حروق الفينولات بدهن الجزء المصاب بالجليسرين إلى أن يعود
لون الجلد طبيعياً ، ثم يغطي المكان بشاش مبلل بالجليسرين لمدة طويلة .
ج - إسعاف حالات التسمم :

عند الشعور بضيق تنفس أو وخز في الصدر لدى التعامل مع مواد
كيميائية يجب استنشاق أكبر كمية ممكنة من الهواء النقي (من النافذة) ، ولا بأس
من استنشاق كمية قليلة من النشادر خاصة عند التعامل مع ماء البروم .

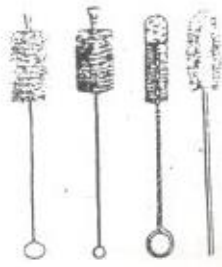
أما عند التسمم بالغاز فيجب إخراج المصاب إلى الهواء الطلق وإجراء
عملية التنفس الاصطناعي وإحضار الطبيب فوراً إذا لزم ذلك .

أما عند دخول المواد الكيميائية إلى الفم فيجب بصقها فوراً ، ثم غسل
الفم عدة مرات بالماء . وفي حال ابتلاع جزء منها فيجب التقيؤ فوراً وثم اللجوء
إلى الطبيب مباشرة . ويبين الجدول التالي أهم المواد السامة والمسرطنة :

| الصيغة | اسم المادة | الصيغة | اسم المادة |
|--------------|---------------|--------------------|----------------------|
| $C_6H_5NH_2$ | الأنيلين | HCN | سيانيد الهيدروجين |
| C_6H_5OH | الفينول | CO | أول أوكسيد الكربون |
| C_5H_5N | البيريدين | H_2S | كبريت الهيدروجين |
| CH_3OH | الغول المثيلي | NO_2 | ثنائي أوكسيد الأزوت |
| $CHCl_3$ | الكلوروفورم | SO_2 | ثنائي أوكسيد الكبريت |
| CH_3CN | الأسيتونتريل | Hg^{++} ، Hg^+ | مركبات الزئبق |
| | | C_6H_6 | البنزن |

١ - ٣ - الأدوات والأوعية الزجاجية المستخدمة :

تبين مجموعة الأشكال المرقمة من (١) إلى (٢٣) الأدوات والأوعية الزجاجية المستعملة في المخابر الكيميائية :



٢ - فراشي للتنظيف



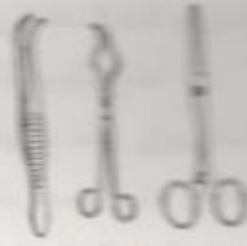
٣ - قضبان



٥ - موقد بنزن



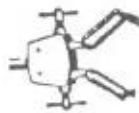
٤ - موقد نيكل



٦ - ملاقط



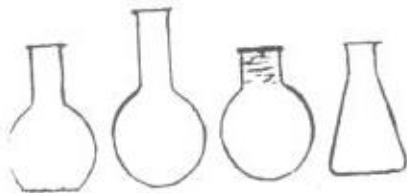
٨ - جوزة تثبيت



٧ - ملقط تثبيت



٦ - ملقط موهر



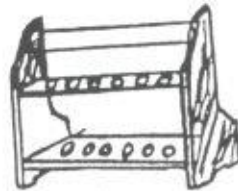
١٠ - دوارق وحجرات مختلفة



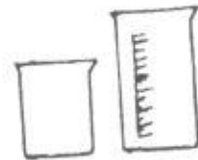
٩ - حامل متغير الارتفاع



١٣ - أنابيب



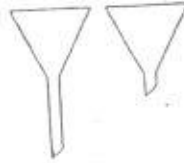
١٢ - حامل أنابيب



١١ - كؤوس (ببأشر)



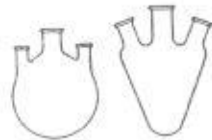
١٦ - قمع ميرش
(أو غوش أو شوت)



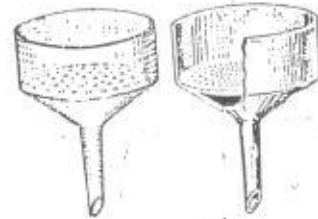
١٥ - أقماع عادية



١٤ - مقياس مدرج



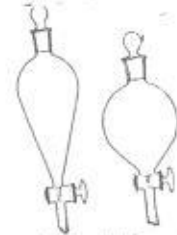
١٨ - حوجلات تفاعل



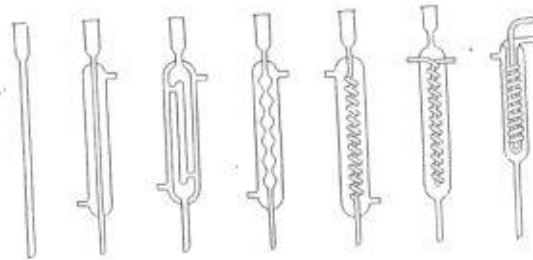
١٧ - أقماع بوخز



٢٠ - ميزان حرارة



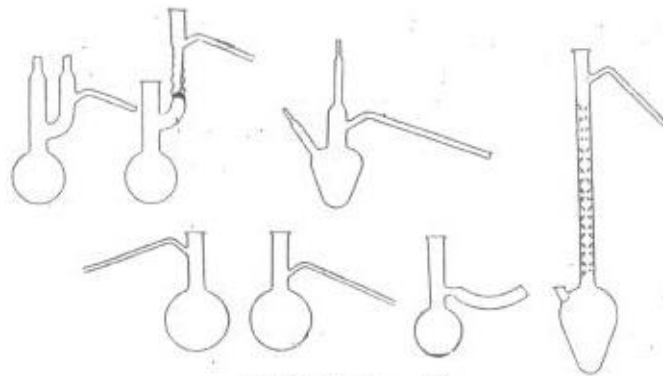
١٩ - أقماع فصل



٢١ - مكثفات (مبردات)



٢٢ - توصيلات وتحويلات مصنفة



٢٣ - خرجات تقطير

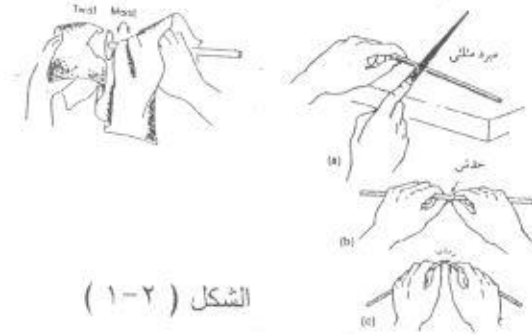
الفصل الثاني

العمليات المخبرية العامة

١-٢- العمليات الأساسية على الأنابيب الزجاجية :

١-١-٢- قطع الأنابيب الزجاجية :

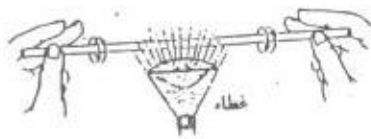
يمسك الأنبوب باليد اليسرى ويبلل مكان القطع بالماء (ويفضل بمحلول الصابون) ثم يحز مكان القطع بواسطة ميرد أو سكين منشار ، ثم يمسك الأنبوب بكلتا اليدين مع وضع الإبهامين بشكل متقابل خلف الجهة المحزوزة . ويلوى الأنبوب حتى يتم القطع ، ويستحسن استخدام قطعة من القماش عند القطع ، كما هو موضح في الشكل (١-٢) .



الشكل (١-٢)

١-٢-٢- حني الأنابيب الزجاجية :

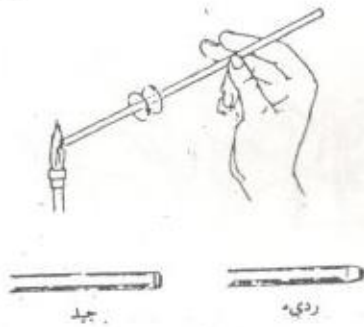
يتم ذلك بتسخين المنطقة المطلوب حني الأنبوب عندها بلهب عريض (يتم الحصول على هذا اللهب بوضع قطعة معدنية تشبه ذيل السمكة على فوهة مصباح بنزن) لتعرض المنطقة المراد حني الأنبوب عندها وما حولها للتسخين وتجرى عملية التسخين على اللهب البنفسجي لمصباح بنزن ، ويدور الأنبوب أثناء التسخين بشكل دائم حول محوره بواسطة الأصابع من طرفيه لضمان تجانس التسخين ، ويستمر التسخين حتى تلين المنطقة المعرضة للهب حيث يتغير لونه إلى اللون البرتقالي . ثم يترك الأنبوب من إحدى الجهتين لينحني تحت ثقل ذلك الجزء حتى الزاوية المرغوبة كما هو موضح بالشكل (٢ - ٢) :



الشكل (٢ - ٢)

٢-١-٣ - تلميس نهايات الأنابيب الزجاجية :

يدخل طرف الأنبوب المراد تلميسه في اللهب البنفسجي لمصباح بنزن ويدور الأنبوب دون السماح له بالوصول إلى درجة الاحمرار. إن تغير لون اللهب إلى الأصفر البرتقالي دليل على أن طرف الأنبوب قد بدأ بالانصهار، عندها يدار الأنبوب حسب الحالة حتى يتمس طرفه الحاد ، كما في الشكل (٢ - ٣) :



الشكل (٣ - ٢)

٢-١-٤ - صنع الأنابيب الشعرية مخبرياً :

يمسك الأنبوب الزجاجي بكلتا اليدين ويعرض وسطه للهب الأزرق البنفسجي ويدار حول محوره إلى أن يلين المكان المعرض للهب أو حتى يتغير لون اللهب إلى الأحمر البرتقالي ثم يبعد الأنبوب عن اللهب ويشد بسرعة فنحصل على الأنبوب الشعري المطلوب كما في الشكل (٢ - ٤) :



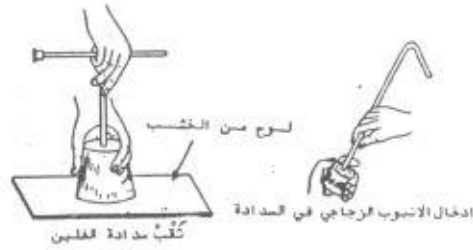
لشكل (٤ - ٢)

١-٢-٥- إغلاق الأنبوب الزجاجي :

يسخن طرف الأنبوب المراد إغلاقه على اللهب حتى ينصهر الزجاج بعضه على بعض بشكل كتلة صغيرة تسد الفوهة المطلوبة .

١-٢-٦- السدادات الفلينية :

تستخدم السدادات الفلينية لتثبيت أنابيب الانطلاق وموازين الحرارة وإغلاق بعض الأوعية الزجاجية . تتقب سدادة الفلين بواسطة مقببة فلين كما هو موضح بالشكل (٢ - ٥) :



الشكل (٢ - ٥)

٢-٢-٢- تنظيف الأدوات الزجاجية بالطرق الكيماوية :

يستعمل عادة في المخابر الكيماوية الماء والصابون لتنظيف الأوعية الزجاجية ، أما إذا تعذر تنظيف الأدوات الزجاجية بهذه الطريقة فيتم اللجوء إلى التنظيف بمزائج بعض المركبات والأحماض المعدنية ؛ أهمها :

١-٢-٢-١- المزيج الكرومي أو السلفوكرومي :

يحضر بإذابة (٥) غ من ثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ أو ثاني كرومات الصوديوم $Na_2Cr_2O_7$ في وعاء من البورسلان حاو على (٥) مل من الماء ، ويضاف إلى المزيج تدريجياً وبحذر شديد ١٠٠ مل من حمض الكبريت المركز . إن هذا المزيج ذو تأثير شديد على جلد الإنسان وألبسته لذا يجب الحذر عند استخدامه . يصب المزيج الكرومي المسخن حتى الدرجة ٤٠ - ٦٠ درجة مئوية في الأوعية المتسخة ويترك لمدة كافية لتفكيك وإذابة

المواد العالقة ، ثم يسكب في وعاء الحفظ ، وبعد ذلك تغسل الأوعية بالماء العادي عدة مرات وتجفف . يتميز المزيج الكرومي بكون استعماله مديداً ويتحول لونه نتيجة الاستعمال المتكرر من البرتقالي القاتم إلى الأخضر القاتم وهكذا يتبين من لون المزيج فيما إذا كان فعالاً أم لا .

٢-٢-٢ - محلول برمنغنات البوتاسيوم :

يعتبر محلول (٥%) من فوق منغنات البوتاسيوم من المؤكسدات القوية خاصة عندما يكون المحلول دافئاً ومحمضاً بحمض الكبريت . يسكب المحلول المائي لفوق منغنات البوتاسيوم في الإناء المراد تنظيفه بعد غسله بالفرشاة والماء الحار ، تضاف بعد ذلك كمية صغيرة من حمض الكبريت المركز حتى ترتفع درجة حرارة المزيج إلى ٥٠ - ٦٠ درجة مئوية ، وتصبح كافية لأكسدة الأثار الملوثة العالقة على جوانب الإناء . ويرمى بعدها المحلول في المغسلة تحت صبيب الماء (وذلك بسبب استفاد فعاليته) ، ثم يغسل الإناء عدة مرات بالماء المقطر ويجفف .

٢-٢-٣ - مزيج حمض كلور الماء والماء الأوكسجيني :

يعتبر هذا المزيج المحضر من أحجام متساوية من حمض كلور الماء (٦) ن مع محلول الماء الأوكسجيني ٥ - ٦ % مؤكسداً ملائماً يؤثر بشدة إذا كان ساخناً إلى الدرجة ٤٠ مئوية على أثار المواد الملونة الملوثة للأوعية الزجاجية . ويحفظ هذا المزيج بعد انتهاء التنظيف في وعاء الحفظ ، ثم تغسل الأوعية بالماء وتجفف .

٢-٢-٤ - التنظيف بحمض الكبريت أو بالمحاليل القلوية :

لتنظيف الأوعية الزجاجية الملوثة بمواد قطرانية (غير ذائبة في الماء) يتم اللجوء إلى غسلها بحمض الكبريت المركز أو بالمحلول القلوي المركز

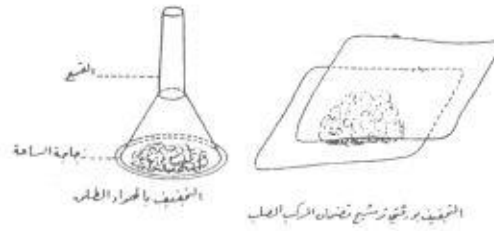
لماءات الصوديوم وماءات البوتاسيوم بنسبة (١ : ١) .

٢ - ٣ - التجفيف :

تبعدها الرطوبة التي تمتص من الهواء أو بقايا المحاليل العالقة بالبلورات ولاسيما بعد فصل المادة العضوية من المحاليل المائية عن مفهوم المادة النقية . لذلك يتم اللجوء إلى التجفيف للتخلص من الماء ، يعتبر التجفيف من العمليات الضرورية في الكيمياء العضوية .

٢-٣-١- تجفيف المركبات العضوية الصلبة :

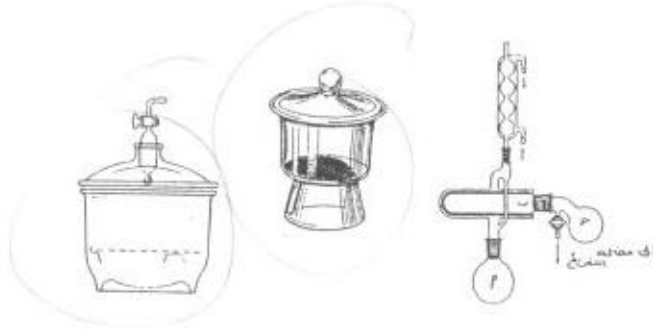
- ١- بالهواء الطلق : توضع المادة العضوية الصلبة المراد تجفيفها على ورقة ترشيح أو على بلاطة من الفخار ساخنة أو زجاجة ساعة وتغطي بقمع مقلوب وذلك لمنع تلويثها بالغبار . كما في الشكل (٢-٦) .
- ٢ - ضغط المادة العضوية الصلبة المراد تجفيفها بين ورقتي ترشيح أو أكثر كما في الشكل (٢ - ٦) .



الشكل (٢-٦)

- ٣- باستخدام أفران التجفيف : شريطة أن تكون درجة حرارة الفرن أقل من درجة انصهار المادة العضوية الصلبة المراد تجفيفها .
- ٤- باستخدام المجففات الزجاجية : العادية أو العاملة تحت الضغط المنخفض وذلك على البارد أو الساخن حيث تزود حجيراتها السفلية بمادة مجففة ذات فعالية عالية تتناسب وطبيعة المادة العضوية المراد تجفيفها مثل حمض الكبريت المركز أو خماسي أكسيد الفوسفور ، وأحيانا يوضع في المجفف كأس

يحتوي على مآءات البوتاسيوم من أجل امتصاص الغازات الحمضية التي قد تنطلق . وينصح بعدم استخدام حمض الكبريت من أجل التجفيف تحت الضغط المخفف أو عند التجفيف في درجات الحرارة المرتفعة . أما عند استخدام حمض الكبريت كمادة مجففة في المجففة الزجاجية العادية وخوفاً من تآثرها في المجففة يغطي الجزء السفلي من المجفف بقرص خاص ومتقب كما في الشكل (٢ - ٧) :



الشكل (٢ - ٧)

هذا وتستعمل بارودة التجفيف أو بارودة أبدرهالدين للتجفيف على الساخن تحت التفريغ ، كما هو موضح بالشكل السابق ، يخرج البخار من السائل الذي يغلي في الدورق (أ) إلى الجدار المضاعف المحيط بغرفة التجفيف (ب) ، والتي تحوي على المادة المراد تجفيفها ثم يرتد بواسطة المبرد إلى الدورق ثانية . تتصل غرفة التجفيف (ب) اتصالاً محكماً بالوعاء الحاوي على العامل المجفف (ج) ، الذي يتصل بدوره بمخلاة الهواء ، ويختار سائل الدورق (أ) بحيث تكون حرارته ابحرته أقل من درجة انصهار المادة المجففة .

٢-٣-٢- تجفيف المركبات العضوية السائلة :

عند فصل مادة عضوية ما من خليط التفاعل ، يتم اللجوء غالباً إلى غسلها بالماء وذلك لإزالة الشوائب القابلة للانحلال فيه ، و تبقى نتيجة ذلك كمية صغيرة منه منحلّة أو معلقة بالمادة العضوية . ويتم عادة إزالة الماء في مثل هذه الحالات باستخدام التجفيف .

تضاف المادة المجففة إما على شكل قطع أو على شكل بودرة إلى المادة العضوية السائلة وبعد التجفيف يفصل السائل عن المادة المجففة بالإبانة .

أهم المواد المجففة المستخدمة في تجفيف المواد العضوية السائلة :

كبريتات الصوديوم اللامائية Na_2SO_4 وكبريتات المغنيزيوم $MgSO_4$ وكربونات البوتاسيوم K_2CO_3 وكلور الكالسيوم $CaCl_2$ وخماسي أكسيد الفسفور P_2O_5 والصوديوم Na .

عند اختيار عامل التجفيف يجب أن يؤخذ بعين الاعتبار الملاحظات التالية:

- ١ - أن لا يتفاعل عامل التجفيف مع المادة العضوية المراد تجفيفها .
- ٢ - أن لا يقوم بدور الوسيط في جعل المركب العضوي يتماثر أو يتكاثف أو يتأكسد تلقائياً .
- ٣ - أن لا ينحل إطلاقاً في السائل الحاوي على المادة العضوية المراد تجفيفها .
- ٤ - أن يكون زهيد الثمن .
- ٥ - أن يتمتع بكثافة نسبية عالية .

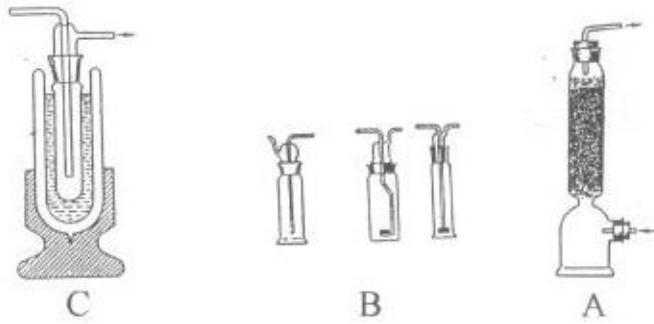
نورد فيما يلي الجدول (١-٢) الذي يبين عوامل التجفيف لمختلف أصناف المركبات العضوية :

الجدول (١-٢)

| المواد العضوية السائلة | عامل التجفيف |
|------------------------|---|
| الأدهيدات | $Mg(ClO_4)_2$ ، $CaCl_2$ |
| الأمينات | K_2CO_3 ، KOH ، $NaOH$ ، $MgSO_4$ |
| الكيتونات | $Mg(ClO_4)_2$ ، $CaCl_2$ ، K_2CO_3 |
| الحموض العضوية | Na_2SO_4 |
| النتريلات | P_2O_5 ، K_2CO_3 |
| الأغوال | BaO ، Na_2SO_4 ، CaO ، $CuSO_4$ ، K_2Cl_2 |
| اللقوم الهيدروجينية | P_2O_5 ، $Mg(ClO_4)_2$ ، $CaCl_2$ ، $CaCl_2$ |
| الإثيرات | Na ، $Mg(ClO_4)_2$ ، $CaCl_2$ |

٢-٣-٣- تجفيف الغازات :

تستخدم لهذه الغاية مواد تجفيف صلبة ، حيث يملأ عمود الزجاجية بالمادة المجففة مثل كلور الكالسيوم ، خماسي أكسيد الفوسفور أو ماءات الصوديوم وتخلط المادة المجففة مع الصوف الزجاجي كما بالشكل رقم (٢ - ٨ - A) . وتستخدم لهذه الغاية أيضاً زجاجات غسيل حاوية على مادة مجففة مثل حمض الكبريت المركز حيث تمرر الغازات غير النقية عبرها ، آخذين بعين الاعتبار حاجات الأمان وإحكام الإغلاق تجنباً للحوادث الطارئة ، كما في الشكل (٢ - ٨ - B) . أما الغازات ذات درجات الغليان المنخفضة والتي يمكن أن تتخرب بالحرارة ، فتجفف بالتبريد باستعمال الثلج الجاف مع الغول المتيلي حيث يجمد الماء الموجود فيها والآثار القابلة للتكثيف داخل وعاء ديوار كما في الشكل (٢ - ٨ - C) :



الشكل (٢ - ٨)

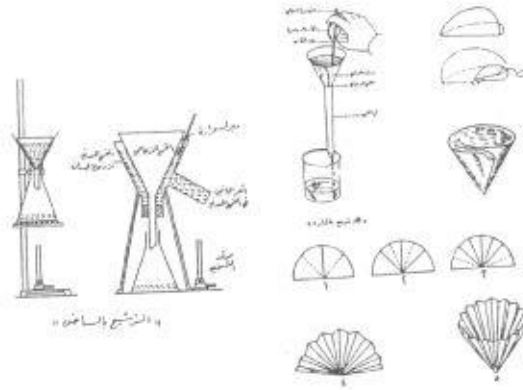
٢ - ٤ - الترشيح :

هي عملية فصل جسم صلب عن جسم سائل وتعدّ هذه العملية من العمليات الهامة للحصول على الجسم الصلب بشكله النقي خالياً من الجسم السائل وسنشير هنا إلى نوعين من أنواع الترشيح المستخدمة .

٢-٤-١- الترشيح العادي (الترشيح تحت الضغط الجوي) :

يستخدم في الترشيح العادي قمع الترشيح الزجاجي ، حيث يجهز بورقة ترشيح مطوية بشكل مناسب ، ثم تبلل بالمذيب المستخدم في المحلول المراد فصل

الراسب أو الشوائب عنه وذلك لتسريع عملية الترشيح، أما إذا كانت المادة المنحلة في المذيب تتبلور بالتبريد المفاجيء مترسبة فوق ورقة الترشيح ، فيجب ترشيح المحلول على الساخن أو باستخدام أقماع الترشيح على الساخن . يبين الشكل (٢-٩-أ) كيفية الترشيح وطريقة ثني ورقة الترشيح ووضع قمع الترشيح على الساخن . ويظهر الشكل (٢-٩-ب) الأقماع الزجاجية المستخدمة .



الشكل (٢-٩-أ)



الشكل (٢-٩-ب)

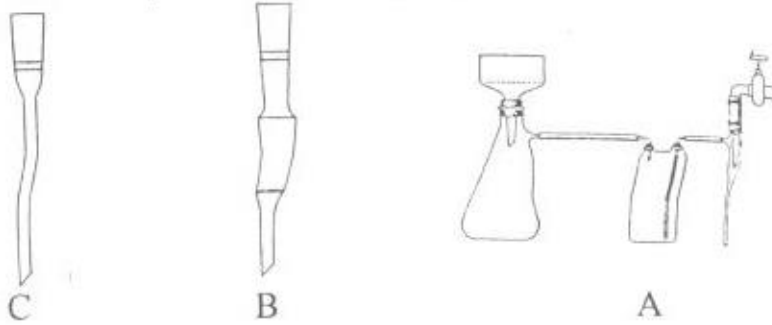
٢-٤-٢- الترشيح تحت الفراغ :

تعتبر طريقة الترشيح تحت التفريغ من أهم طرائق الترشيح المستخدمة في مخابرة الكيمياء العضوية نظراً للسرعة التي تتم بها ، ويتم اللجوء إلى هذه الطريقة حين تكون طريقة الترشيح العادي بطيئة .

ويختلف جهاز الترشيح تحت الفراغ من مضخة مائية موصولة من ذراعها الجانبي (الساحب للهواء) بأنبوب مطاطي مع زجاجة أمان ، وهذه بدورها موصولة بأنبوب مطاطي مع أرلينة الترشيح ذات الجدران السمكية ، التي

يوضع عليها قمع بوخنر المزود بسدادة من الفلين أو المطاط ، وتلعب زجاجة الأمان دوراً هاماً في عملية الترشيح تحت التفريغ ، حيث تقلل من كميات المحل التي قد تتطاير تحت التفريغ وتذهب مع الماء الجاري من المضخة ، وتحمي الرشاحة في أرلينة الترشيح من الاختلاط بماء الصنبور إذا حدث هبوط مفاجيء لضغط الماء لسبب ما ، ولذلك يجب فصل أرلينة الترشيح بنزع الأنبوب المطاطي المرتبط بذراعها الجانبي قبل إيقاف المضخة المائية كي لا يتسرب ماء المضخة الى أرلينة الترشيح بسبب التغير المفاجيء للضغط في حال عدم استخدام قارورة الأمان .

ويبين الشكل (٢ - ١٠ - A) جهاز الترشيح تحت التفريغ . وعند الترشيح يجهز قمع بوخنر (المصنوع من البورسلان) بورقة ترشيح أصغر من السطح الكلي للقمع ، وأكبر من السطح المتقوب ، وتبلل ورقة الترشيح بالمحل قبل استعمالها ، كي يتم إغلاق جميع الثقوب خوفاً من تسرب الراسب في فراغات يمكن أن تظهر أثناء الترشيح ، كما لا يسمح للهواء بالمرور عبر ثقوب القمع مباشرة بل عبر ورقة الترشيح فحسب ، يصب السائل تدريجياً فوق القمع بعد فتح صنبور الماء والتأكد من عمل المضخة ، ويعصر الراسب على القمع بكبسه بسدادة زجاجية مستوية وعريضة، حتى توقف سقوط قطرات الرشاحة من القمع. وللحصول على بلورات جافة تماماً يتم اللجوء أحياناً إلى غسل الراسب بمذيب بارد درجة غليانه منخفضة ، لاسيما إذا كان الراسب موجوداً في محل درجة غليانه مرتفعة ، شريطة أن تكون انحلالية الراسب في المحل المأخوذ قليلة .



الشكل (١٠-٢)

يتم اللجوء عادة إلى استعمال أقماع هيرش (غوش أو شوت) عند العمل مع مواد قلووية أو حمضية قوية أو بلا ماعات أو مؤكسدات وغيرها من المواد التي يمكن أن تتلف ورقة الترشيح . كما تستعمل أقماع هيرش الصغيرة الشكل (٢ - ١٠ - C) أو الأقماع ذات المسمار الزجاجي من أجل ترشيح كميات صغيرة الحجم من الراسب كما في الشكل (٢ - ١٠ - B) .

٤ - ٥ - التبريد :

تتطلب بعض التفاعلات العضوية درجات حرارة أخفض من درجة حرارة الجو المحيط بالتجربة ، وللوصول إلى الدرجة المطلوبة ، يلجأ إلى تبريد الوسط التفاعلي أو مزيج التفاعل .

يستخدم الماء كعامل (كمادة) تبريد بصورة واسعة لأنه أحد المواد الرخيصة والمتوفرة ، والتي تتمتع بسعة حرارية كبيرة ، ويستعمل مجروش الجليد الناعم مع قليل من الماء للحفاظ على درجة الصفر المئوي .

وللحصول على درجات حرارة أخفض من الصفر المئوي ، يستعمل مزيج التبريد المكون من ملح الطعام ومجروش الجليد الممزوجين جيداً . فمزيج مكون من جزء واحد من ملح الطعام مع (٣) أجزاء من الجليد يسمح لنا بتخفيض درجة الحرارة حتى (- ١٨) درجة مئوية .

وللحصول على درجات حرارة تتراوح ما بين (- ٤٠) و (- ٥٠) درجة مئوية يجب مزج (٥) أجزاء من كلور الكالسيوم سداسي الماء $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ مع (٤) أجزاء من مجروش الجليد . وفي حال عدم توافر الجليد يلجأ إلى التبريد بمزج بعض الأملاح مع الماء :

فدرجات الحرارة الناتجة عن إذابة جزء من كلور الأمونيوم NH_4Cl مع جزء من نترات الصوديوم $NaNO_3$ في جزء من الماء تتراوح ما بين (- ١٠) و (- ١٥) درجة مئوية .

بينما المزيج المكون من (٣) أجزاء من NH_4Cl و (١٠) أجزاء من الماء ، يسمح لنا بتخفيض درجات الحرارة حتى (- ١٥) درجة مئوية .
والمزيج المكون من (١١) جزءاً من ثيوكبريتيت الصوديوم البلورية $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ و (١٠) أجزاء من الماء يسمح لنا بتخفيض درجة الحرارة حتى (- ٨) درجة مئوية .

والمزيج المكون من (٣) أجزاء من نترات الأمونيوم NH_4NO_3 و (٥) أجزاء من الماء يسمح لنا بتخفيض درجة الحرارة حتى (- ١٣) درجة مئوية .

ويستعمل في التبريد أيضاً ثنائي أكسيد الكربون الصلب (الثلج الجاف) عندما يراد الحصول على درجات حرارة منخفضة تصل حتى (- ٦٠) درجة مئوية . ويمكن الحصول على درجات حرارة منخفضة جداً باستعمال مزيج من ثنائي أكسيد الكربون الصلب والمذيبات العضوية .

فمزيج مكون من ثنائي أكسيد الكربون الصلب والغول الإيثيلي ، يسمح لنا بتخفيض درجة الحرارة حتى (- ٧٢) درجة مئوية .

بينما المزيج المكون من ثنائي أكسيد الكربون الصلب والإيثير الإيثيلي أو الكلور فورم أو الأسيتون ، يسمح لنا بتخفيض درجة الحرارة حتى (- ٧٧) درجة مئوية . ويمكن أن نخفض درجة الحرارة حتى (- ١٨٠) درجة مئوية باستخدام الأزوت السائل .

٢ - ٦ - التسخين :

تحدث معظم التفاعلات العضوية ببطء ، لذلك يلجأ إلى التسخين لتسريع التفاعل العضوي وللحصول على مردود أعظمي . ويتم التسخين في المخابر الكيماوية بشكل مباشر أو غير مباشر ، لأن اختيار طريقة التسخين يعتمد على درجة الحرارة المطلوبة وسرعة الوصول إليها ، وعلى طبيعة المواد المسخنة .

٢-٦-١- التسخين المباشر :

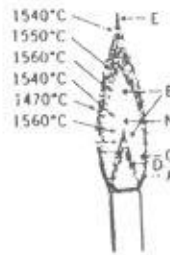
يستخدم في التسخين المباشر للأجهزة أو السوائل مصباح بنزن أو المخانات الكهربائية ، ويؤدي ذلك إلى ارتفاع موضعي في الحرارة في المادة المسخنة ويستحيل نتيجة لذلك ضبط حرارة الجملة تلقائياً . إضافة لذلك يجب أن لا نسخن مزيجاً سائلاً سريع الاشتعال في كأس مفتوح ، لأن ذلك يؤدي إلى اشتعال الأبخرة المنطلقة .

تستخدم في حال التسخين المباشر شبكة أميانت معدنية ، تفصل بين اللهب والجسم المراد تسخينه ، مما يساعد على تنظيم عملية التسخين والسيطرة عليها . ويجب عندها اتباع ما يلي :

١- تجنب اللهب الشديد أو التسخين بلهب مضيء (برتقالي اللون) ، فهو لهب ضعيف يؤدي إلى طلي الشبكة المعدنية بالهباب ، فلو أردنا تخفيف شدة اللهب يجب أن لا نمنع دخول الهواء مع الغاز للاحتراق ، بل يكون ذلك بإنقاص الغاز الداخل ، فاللهب الأزرق البنفسجي هو اللهب الأشد سخونة ، وهو المسمى باللهب المؤكسد .

٢- إن أشد أجزاء اللهب حرارة هو الجزء الكائن فوق مخروط اللهب الأزرق بعدة ميليمترات .

٣- تجنب حادثة فرط التسخين التي يمكن أن تخرب المركبات العضوية .
ويبين الشكل (٢-١١) مناطق توزع الحرارة في شعلة مصباح بنزن .



الشكل (٢-١١)

٢-٦-٢-٢ - التسخين غير المباشر :

يعد هذا النوع من التسخين بطيئاً في الوصول إلى الدرجة المطلوبة ويتم في حمامات خاصة ، ويمكن بهذه الطريقة تذليل بعض الصعوبات السابقة بالإضافة إلى تحقيق تسخين أكثر تجانساً ، وإمكانية ضبط الحرارة . ومن هذه الحمامات :

١ - الحمام الهوائي :

يستعمل هذا الحمام في تسخين السوائل التي تغلي بدرجة حرارة أخفض من (٨٠) درجة مئوية ، وتلك التي تصبح قابلة للالتهاب فوق هذه الدرجة . ويمكن تحقيق مثل هذا الحمام بشكل بسيط . إذا ما وضعنا حوجلة التفاعل المراد تسخينها على إرتفاع بسيط عن شبكة الأميانت الموجودة فوق اللهب . أو كما هو مبين بالشكل (٢ - ١٢) يتألف الحمام الهوائي من كأس زجاجي أو أسطوانة زجاجية مقاومة للحرارة تستند على شبكة من الأسبستوس (الأميانت) ومغطاة بصفيحة أسبستوس أخرى يخرقها ميزان حرارة وعنق الدورق المراد تسخينه .



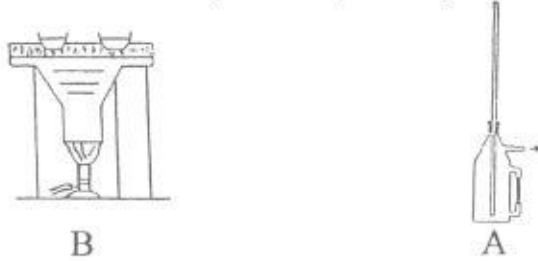
الشكل (٢ - ١٢)

٢ - الحمام البخاري (حمام ماري) :

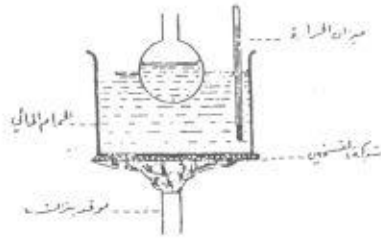
يستعمل عادة من أجل المواد سريعة التطاير والاشتعال ، ويقوم بخار الماء بتسخين وعاء التفاعل . يمكن تحقيق التسخين بهذه الوسيلة باستخدام مولد البخار كما في الشكل (٢ - ١٣ - A) ، حيث ينقل البخار ليلامس حوجلة التفاعل وفي هذه الحالة يجب وضع مصرف للبخار المتكثف ، أو وضع الحوجلة المراد تسخينها في تماس مع الأبخرة المنطلقة من حمام مائي كما في الشكل (٢ - ١٣ - B) .

٣ - الحمام المائي :

يعطي هذا الحمام تجانساً جيداً للحرارة وبدون أبخرة مزعجة وسامة ويسمح بالتسخين إلى درجات حرارة تتراوح ما بين ٢٥ درجة مئوية و ١٠٠ درجة مئوية مع إمكانية ضبط جيد لدرجة حرارة الحمام بواسطة ميزان حرارة يغمس في حوض الماء كما في الشكل (٢ - ١٤) .



الشكل (٢ - ١٣)



الشكل (٢ - ١٤)

٤ - الحمام الزيتي :

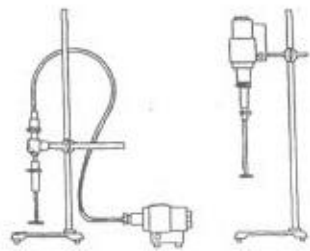
يشبه الحمام الزيتي الحمام المائي ، حيث يسمح لنا برفع درجات الحرارة حتى ٢٠٠ درجة مئوية ، ويؤخذ من أجل ذلك الزيت أو البارافينات العليا. ويفضل استخدام هذا الحمام تحت مخليات الهواء الجيدة ، وذلك لأنه يعطي دخاناً مزعجاً في درجات الحرارة المرتفعة ، ويلوث الأوعية المسخنة بالزيت ، ويطلق الأكرولينين إذا كان الحمام مملوءاً بالجليسيرين بوجود حمض الكبريت المركز وتتفادي ذلك يتم اللجوء إلى استخدام زيت السيليكون .

٢ - ٧ - خلط أو تحريك المواد المتفاعلة :

يتم اللجوء إلى الخلط في حالات الجمل المتجانسة وغير المتجانسة ، ففي

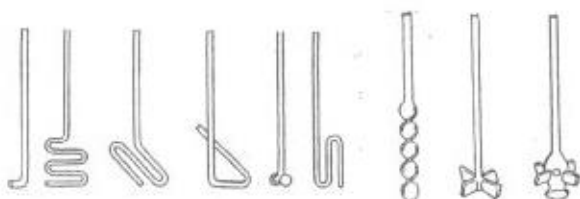
حالة الجمل غير المتجانسة مثلاً ، نجد أنه عند مزج سائلين غير قابلين للمزج فإن شفرات الخلاط يجب أن تمر عبر السطح الفاصل بين السائلين ، بحيث يؤمن ذلك مزجاً جيداً للمواد المتفاعلة .

أما في حالة الجمل المتجانسة فقد نحتاج إلى مزج جيد لمواد التفاعل من أجل توزيع سريع ومتجانس للمادة المضافة إلى وسط التفاعل في كافة أنحاء السائل ولكي نتجنب ارتفاعاً موضعياً في التركيز أو في درجة الحرارة . يتم الخلط إما يدوياً بالخشخ المستمر أو بالتحريك الآلي ، إذ إن التحريك الآلي يقصر زمن التفاعل ، ويسهل مراقبة درجة الحرارة ، ويزيد في المردود . تُحرَّك الأوعية المفتوحة كالدوارق والكؤوس بقضيب معدني أو زجاجي رأسه مزود بخلاط يديره محرك كهربائي صغير ؛ الشكل (٢-١٥) .



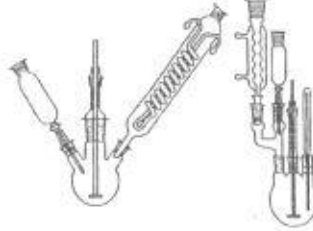
الشكل (٢-١٥)

ويبين الشكل (٢-١٦) بعض الخلاطات المستخدمة في خلط المواد المتفاعلة وهي مصنوعة من مواد خاملة كيميائياً مثل الزجاج والفولاذ غير القابل للصدأ أو من التفلون (متعدد فلور الإثيلين) المادة اللدنة الخاملة كيميائياً والعازلة كهربائياً .



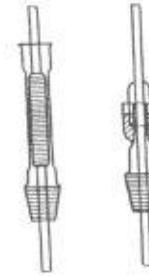
الشكل (٢-١٦)

أما إذا كان من الضروري عزل الجملة المحركة عن الجو كما هو مبين بالشكل (١٧-٢) فيجب استعمال سدادات سائلة (زئبقية أو غليسيرينية) يخرقها قضيب التحريك المتصل بالمحرك الكهربائي .



الشكل (١٧-٢)

يبين الشكل (١٨ - ٢) بعض السدادات المستخدمة :



الشكل (١٨-٢)

وتستخدم الخلاطات المغناطيسية في عمليات الهدرجة وعند العمل تحت تفريغ عال وغير ذلك من الحالات وخاصة تلك التي تستخدم فيها كميات ضئيلة من الكواشف ، في هذه الحالة تستعمل حوجلات مسطحة القعر كوعاء تفاعل كما في الشكل (١٩ - ٢) .

تتألف هذه الخلاطات من قضيب مغناطيسي صغير مغلف بغلاف من التفلون أو موضوع في أنبوب من البيريكس يوضع في السائل المراد تحريكه ويتم توليد حقل كهرومغناطيسي بواسطة محرك كهربائي موجود تحت الوعاء الحامل للسائل ويتحرك عندها هذا المغناطيس ويخلط السائل .

وتوضع أيضا تحت الوعاء الحامل للسائل صفيحة مشعة لتسخينه إذ دعت الحاجة إلى ذلك .



الشكل (٢-١٩)

الفصل الثالث

الثوابت الفيزيائية للمركبات العضوية

تعد درجة الانصهار ودرجة الغليان والكثافة وقرينة الانكسار من أهم الثوابت الفيزيائية ، وذلك لتحديد طبيعة المادة العضوية وتمييزها عن غيرها من المواد والتأكد من نقاوتها ، إذ نستطيع القول إن المركب العضوي المدروس هو مركب نقي فقط إذا لم تتبدل ثوابته أو صفاته الفيزيائية ، وقد تم تخصيص هذا الفصل من أجل تحديد بعض الخواص الفيزيائية للمركبات العضوية .

٣-١- تحديد درجة الإنصهار :

تتوضع عادة جزيئات الجسم الصلب البلوري حسب توزيع منتظم يسمى بالشبكة البلورية . وعندما نسخن الجسم الصلب ، تمتص الجزيئات الطاقة الحرارية مما يؤدي إلى تصدع الشبكة البلورية نتيجة لحركة الجزيئات وتباعدها وتبدأ البلورات بالانصهار ، و تبقى درجة حرارة الانصهار ثابتة لا تتغير طالما الانصهار لم ينته بعد لأن الطاقة الحرارية الممتصة تصرف على تحطيم الشبكة البلورية .

يمكن تعريف درجة الانصهار لمركب ما : بأنها تلك الدرجة من الحرارة التي عندها يوجد الطور الصلب للمادة في حالة توازن مع الطور السائل لها تحت الضغط الجوي النظامي .

كما ويعرف مجال درجة الانصهار : بالمجال الكائن بين الدرجة التي تبدأ عندها المادة بالتميع ، والدرجة التي تصبح عندها المادة تامة السيولة ، وهذا المجال يساوي أو يقل عادة عن نصف درجة مئوية بالنسبة للمواد المتناهية في النقاوة . أما بالنسبة للمواد النقية تجارياً فيتراوح مجال درجات انصهارها بين الدرجة

المئوية الواحدة والدرجتين . غير أن وجود بعض الشوائب في المركب العضوي

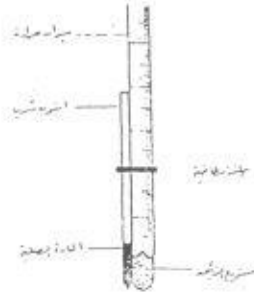
يؤدي إلى جعل هذا المجال كبيراً ، لذلك يجب أن يكون المركب المراد تحديد درجة انصهاره نقياً . وتستخدم أحيانا درجة الانصهار لمطابقة مادتين لهما درجات انصهار متماثلة حيث نخلط قليلاً من المادتين إحداهما بالأخرى ، ونقيس درجة انصهار هذا الخليط ، فإذا بقيت درجة الانصهار ثابتة ، يمكن القول عندئذ أن المادتين متطابقتان ، وإذا لاحظنا انخفاضاً في الدرجة فهذا يعني أن المادتين مختلفتان .

يوجد طرائق عديدة لقياس درجات الانصهار ولكن أبسطها هي :

طريقة الأنبوب الشعري :

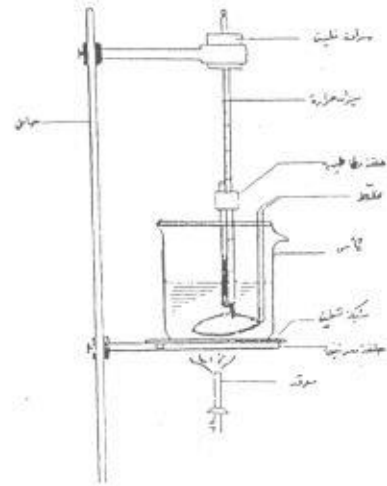
تعد هذه الطريقة من أسهل الطرق المستخدمة في تحديد درجة الانصهار ولا تحتاج إلا إلى بضعة ميليغرامات من المادة المراد قياس درجة انصهارها. يؤخذ أنبوب شعري طوله 6 - 8 سم وقطره من 0.8 - 1 ملم ، ثم يغلق من إحدى نهايتيه عن طريق تعريضه إلى اللهب المباشر . تدخل كمية قليلة من المادة الصلبة الجافة المسحوقة جيداً في الأنبوب الشعري عبر نهايته المفتوحة بطريقة الغمس ، حتى تشغل ارتفاع 2 - 3 ملم في الأنبوب الشعري . يطرق الأنبوب من نهايته المغلقة على الطاولة ، كي تسقط بلورات المادة إلى قعر الأنبوب وتتراص . ويمكن تحقيق تراص أفضل بإسقاط الأنبوب الشعري شاقولياً وقعره إلى الأسفل عبر أنبوب زجاجي طوله 50 - 60 سم وقطره 10 ملم عدة مرات . يثبت الأنبوب الشعري الحاوي على المادة العضوية الصلبة على ميزان حرارة بواسطة حلقة مطاطية ، بحيث يصبح الجزء الحاوي للمادة في مستوى المستودع الزئبقي لميزان الحرارة ، كما هو موضح بالشكل (3 - 1) .

يدخل ميزان الحرارة مع الأنبوب الشعري الملاصق له في كأس يحتوي على سائل تسخين (زيت البارافين أو الغليسيرين أو حمض الكبريت المركز مع الحذر الشديد أثناء استخدامه) ، ويغمس المستودع الزئبقي على بعد كاف من قعر الحمام المستخدم لتجنب التسخين الموضعي .



الشكل (٣ - ١)

يُثبت ميزان الحرارة في هذه الجملة عبر سداة فلين متقوية أو حلقة مطاطية بالمربط والحامل كما هو موضح بالشكل (٣ - ٢) .



الشكل (٣ - ٢)

بعد ذلك يسخن سائل الحمام بلطف مع التحريك المستمر بواسطة قضيب زجاجي للحصول على تجانس في الحرارة في جميع نقاط السائل ، وعند الاقتراب من درجة الانصهار ، يبدأ بالتسخين البطيء بحيث ترتفع حرارة الحمام درجة مئوية كل دقيقة ، هذا بالنسبة إلى المواد ذات درجات الانصهار المعروفة . أما إذا كنا نجهل درجة الانصهار التقريبية للمادة المطلوب قياس درجة انصهارها يتم اللجوء بداية عندئذ إلى تحديدها بشكل تقريبي بالتسخين السريع ، ثم تكرر التجربة على عينة أخرى من المادة للتحديد الدقيق لدرجة الانصهار .

تسمح هذه الطريقة بتحديد جيد لدرجات الانصهار حيث تعتمد على الملاحظة الدقيقة للتغيرات التي تتم داخل الأنبوب الشعري لضبط اللحظة التي تبدأ فيها المادة الصلبة بالتميع حيث تسجل درجة الحرارة ، ثم يعمل على ملاحظة نهاية الانصهار (أي عندما تصبح المادة تامة السيولة) وتسجل درجة الحرارة أيضاً ويجب أن لا يتجاوز الفرق نصف درجة مئوية بالنسبة للمواد المتناهية النقاوة . وكلما كان التسخين بطيئاً عند الاقتراب من درجة الانصهار (أي قبل الوصول إلى درجة الانصهار بحوالي ١٥ درجة مئوية) كانت القراءات أكثر دقة وأقرب إلى درجة الحرارة الحقيقية . والجدول (٣-١) يبين درجات الانصهار لبعض المركبات العضوية .

الأعمال المطلوبة في الجلسة :

١ - حدد درجات الانصهار ومجالات الانصهار لبعض المركبات المعطاة في

الجدول (٣-١) .

٢ - امزج جيداً قليلاً من البولة وحمض السيناميك وحدد درجة ومجال انصهاره .

٣ - قس درجة انصهار الجسم المجهول المعطى لك بواسطة الأنبوب الشعري .

٤ - أكتب تقريراً يتضمن اسمك ورقم المجهول المعطى ودرجة انصهاره

بالإضافة إلى درجة ومجال انصهار مزيج البولة وحمض السيناميك .

المواد والأدوات اللازمة :

بولة - أسبرين - حمض السيناميك - حمض البنزوثييك - النفتالين -

أنابيب شعرية - حمام غليسيريني - محرك - ميزان حرارة - حلقة مطاطية .

الجدول (١-٣)

| درجة الانصهار C° | المركب | درجة الانصهار C° | المركب |
|------------------|----------------------------|------------------|---------------|
| ٥٣ | ثنائي كلور البنزن | ١٣٢ | البولة |
| ١٥٨ | حمض الساليسيليك | ١١٥ | الأسيت أنيليد |
| ١٨٩ | حمض السوكسينيك | ١٣٢ | الأسبرين* |
| ١٣٣ | حمض السيناميك المفروق | ٠ | الجليد |
| ١٣١ | بلا ماء حمض الفثاليك | ١٢٨ | البنز أميد |
| ٩٠ | m- ثنائي نثرو البنزن | ١٢٢,٤ | حمض البنزونيك |
| ٥٣,٥ | ثنائي ميتل أمين | ١٣٧ | البنزوين |
| ١٤٠ | حمض أورثوكلور البنزونيك | ١٥٣ | حمض الليمون |
| ١٤٤ | حمض ٣- نثرو الساليسيليك | ١٥٢ | حمض الأديبيك |
| ٢٣٩ | حمض p- نثرو البنزونيك | ١٤٦ | الغلوكوز |
| ١٦١ | البنز أنيليد | ٢١٦ | الانتراسين |
| ٨١ | النفثالين | ١١٩ | اليونفورم |

* ملاحظة : الأسبرين هو أسيتيل حمض الساليسيليك

٣ - ٢ - تحديد درجة الغليان :

تعرف درجة غليان سائل ما : بأنها درجة الحرارة التي يكون عندها ضغط بخار السائل مساوياً للضغط الخارجي المطبق عليه ، ويمكن فهم هذه العلاقة بين درجة الغليان والضغط الخارجي المطبق بمقدار تحرر الجزيئات من على سطح السائل . بازدياد درجة الحرارة تزداد معها حركة الجزيئات ، ويزداد بذلك تحولها من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية . لذلك عند كتابة درجة الغليان يجب وضع الضغط الذي قيست عنده هذه الدرجة ، وفي حال عدم كتابة الضغط بجانب درجة الغليان ، فإن هذا يعني بأنها قيست تحت الضغط الجوي النظامي الذي يساوي (٧٦٠ مم زئبقي) .

يؤدي وجود آثار ضئيلة من الشوائب إلى تأثير ضعيف على درجة الغليان بالمقارنة مع التأثير الكبير الذي سيظهر على درجة الانصهار فيما لو وجدت مثل هذه الكمية من الشوائب ، مما يدل على أنه لا يمكن استخدام درجة غليان سائل ما كدليل على درجة نقاوته ، كما هي الحال مع درجة الانصهار . تتعلق درجة غليان مركب ما بحجم جزيئاته ودرجة تفرعها وبالأفعال المتبادلة بين الجزيئات ، فمثلاً تزداد درجة غليان السلاسل البارافينية النظامية ($C_4 - C_{12}$) بنحو ٢٠ - ٣٠ درجة مئوية لدى إطالة السلسلة الفحمية بذرة كربون واحدة .

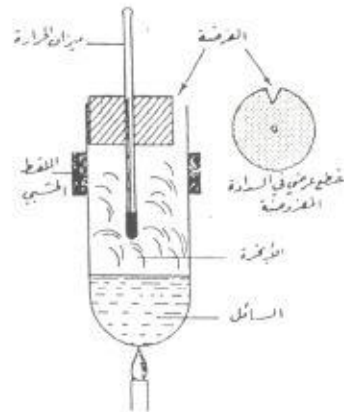
أما الجزيئات الفحمية المتفرعة فلها درجة غليان أخفض من أقرانها غير المتفرعة ، والتي تحتوي على العدد نفسه من ذرات الكربون . ومن الطرائق المستخدمة في قياس درجة الغليان نذكر :

أولاً : قياس درجة حرارة البخار في حالة التوازن :

يوضع في أنبوب اختبار ٢ - ٣ مل من المادة المراد قياس درجة غليانها مع عدة قطع زجاجية صغيرة تلعب دور منظمات غليان ، ثم يغلق بسدادة مفروضة الجانب لجعل ضغط أبخرة السائل متساوية مع الضغط الخارجي .

وتزود السدادة بميزان حرارة تقع نهايته السفلى على بعد ٠,٥ سم فوق سطح السائل كما في الشكل (٣ - ٣) .

يمسك الأنبوب بملقط الخشب ، ويسخن على لهب ضعيف حتى يبدأ السائل بالغليان ، وإذا كان السائل سريع التطاير ، يفضل أن يتم تسخين الأنبوب في حمام مائي ، وبعدها ينظم اللهب أو تنظم المسافة الكائنة بين الأنبوب واللهب بحيث تغمر أبخرة السائل المستودع الزئبقي لميزان الحرارة ، ويستقر على وضع معين عندما تغمر الأبخرة المتصاعدة مستودعه الزئبقي ، وتكون درجة الحرارة المقروءة على ميزان الحرارة هي الدرجة المطلوبة بتقريب درجة واحدة تقريباً .



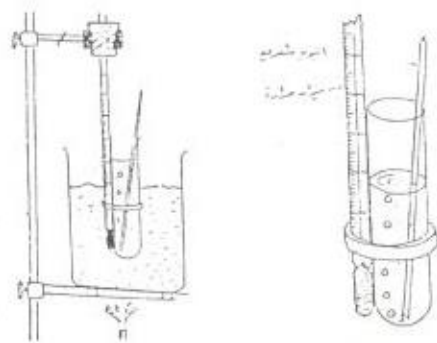
الشكل (٣ - ٣)

تالياً : تحديد درجة الغليان بواسطة الأنبوب الشعري :

يتم اللجوء إلى هذه الطريقة عندما لا تتوفر كميات كبيرة من المادة العضوية السائلة . يوضع في أنبوب اختبار صغير ورفيع كمية من السائل المراد تحديد درجة غليانه ثم يوضع فيه أنبوب شعري مغلق بحيث تكون نهايته المفتوحة إلى الأسفل ، يثبت الأنبوب الحاوي على الأنبوب الشعري إلى ميزان حرارة بواسطة حلقة مطاطية ثم تؤخذ هذه الجملة وتثبت في الحمام المناسب . كما هو موضح بالشكل (٤-٣) .

وبالتسخين سوف ترتفع درجة الحرارة وعند اقترابها من درجة الغليان تبدأ

الفقاعات الهوائية بالانطلاق من الأنبوب الشعري ، يستمر بالتسخين حتى يبدأ السائل في أنبوب الاختبار بالغليان بلطف ، عندئذ يوقف التسخين مع ملاحظة درجة الحرارة في اللحظة التي يرتفع فيها السائل في الأنبوب الشعري . تشير هذه الدرجة إلى درجة غليان المادة السائلة . ويبين الجدول (٢-٣) درجات الغليان والكثافة لبعض المواد العضوية .



الشكل (٣ - ٤)

الأعمال المطلوبة في الجلسة :

- ١- اتبع الطريقتين السابقتين في قياس درجة غليان بعض المواد السائلة المذكورة في الجدول (٢-٣) وقارنها بدرجة الغليان النظرية .
- ٢- قس درجة غليان المادة السائلة المجهولة المعطاة لك بكلتا الطريقتين .

المواد والأدوات اللازمة :

- إيتانول - رباعي كلور الكربون - الأسيتون - التولوين - كلوروفورم - حمام غليسريني - ميزان حرارة - أنابيب اختبار صغيرة - أنابيب شعيرية - حلقة مطاطية - سداة فلينية .

الجدول (٢-٣)

| الكثافة غ/مل | درجة الغليان تحت C° الضغط النظامي | اسم المادة |
|--------------|---|-------------------|
| ٠,٦٣ | ٦٣ | N - بنتان |
| ٠,٧٩ | ٥٦,١ | الأسيتون |
| ٠,٧١ | ٣٥ | ثنائي إيثيل إيثر |
| ١,٤٨ | ٦١ | كلوروفورم |
| ٠,٧٩ | ٦٥ | الغول الميتلي |
| ٠,٦٦ | ٦٩ | N - هكسان |
| ١,٥٩ | ٧٧ | رابع كلور الكربون |
| ٠,٩٠ | ٧٧ | خلات الإيثيل |
| ٠,٨٠ | ٧٨ | الغول الإيثيلي |
| ٠,٧٧٩ | ٨٠,٧٤ | حقي الهكسان |
| ٠,٨٨ | ٨٠ | البنزن |
| ١,٠٣ | ١٠١ | ديوكسان |
| ١,٠٥ | ١١٨ | حمض الخل |
| ٠,٨٧ | ١١١ | تولوين |
| ١,٠٨ | ١٤٠ | بيلاماء حمض الخل |
| ٠,٨١ | ١١٨ | بيوتانول - ١ |
| ٠,٩٨ | ١١٥ | بريندين |
| ٠,٨٠ | ٩٨ | بروبانول - ١ |

الفصل الرابع

٤-١- البلورة وإعادة البلورة :

تعرف البلورة بأنها عملية فصل جسم صلب بشكل بلوري من محلوله المتجانس في المذيب . أما إعادة البلورة فهي إذابة البلورات الناتجة عن عملية البلورة في مذيب مناسب ثم إعادة تشكيلها للحصول عليها بحالة أعلى نقاوة . وتعد البلورة وإعادة البلورة من الطرق الهامة في مجال تنقية المركبات العضوية الصلبة من الشوائب ، حيث نضطر إلى إعادة بلورة المركب المصطنع ربما أكثر من مرة للحصول على النقاوة المطلوبة . تعتمد هذه الطريقة على إذابة المادة المراد إعادة بلورتها (تنقيتها) في المذيب المناسب مع التسخين ، ثم ترشيح المحلول الساخن لفصل الشوائب العالقة وتركه يبرد ، وعادة يتم التسخين في حمام مائي لأن أغلب المذيبات العضوية المستخدمة لإعادة البلورة سريعة الاشتعال .

مبدأ البلورة :

تعتمد البلورة على وجود اختلاف كبير بين انحلالية المادة على البارد وتحليليتها على الساخن . فإذا ما حضرنا محلولاً مشبعاً على الساخن للمادة A المشوبة بشائبة من المادة B (يمكن أن تصل الشائبة B إلى بضع أجزاء مئوية من المادة A) ، وتركنا المحلول المشبع الساخن يبرد ، فإنه يصبح محلولاً فوق مشبع بالمادة A في درجات الحرارة الأدنى ، ولكنه لا يكون فوق مشبع بالمادة B (لأن تركيزها منخفض) ، وفي أثناء عملية التبريد للمحلول الساخن تتشكل مراكز تبلور ، ويكون احتمال تشكلها من المادة A (الرئيسية) أكبر من احتمال تشكلها من المادة B في معظم الأحيان ، وبعد تشكل مراكز التبلور تجري عملية البلورة بسرعة كبيرة ، وتترسب بلورات من المادة A ويغدو المحلول ممدداً بالنسبة لكل من المادتين A و B ، بينما تكون البلورات قد اغتنت أكثر بالمادة A ويمكن أن تكون نقية ، إذا كانت شروط البلورة لا تسمح بتشكيل مراكز تبلور من

الشائبة B . وبالرغم من ذلك فقلما تخلو من شائبة ولو صغيرة من B ، كأن تَمْتَر على سطحها بعض جزيئات الشائبة B ، وفي حالات كثيرة يتطلب الأمر إعادة بلورة المادة A الناتجة عن البلورة الأولى للحصول على نقاوة أعلى ، وبعد ترشيح البلورات تتفصل بلورات المادة A ، وتبقى المادة B في المحلول الأم (الرشاحة) .

من الملاحظ أن نجاح عملية البلورة ، يتوقف بشكل أساسي على اختيار المذيب المناسب . وبشكل عام يجب أن يَتَمَع المذيب المناسب ببعض الصفات الخاصة وأهمها :

١. أن يكون هناك فرق ملحوظ في قدرة إذابته للمركب المطلوب تنقيته في درجات الحرارة المنخفضة والمرتفعة .
٢. أن يَتَمَع بقابلية إذابة مرتفعة نسبياً أو منخفضة جداً للشوائب ، التي ترافق المركب المطلوب تنقيته .
٣. أن يكون خاملاً كيميائياً بالنسبة للمادة المنحلة .
٤. أن يكون طياراً بشكل كاف كي نستطيع فصله بالتبخير .
٥. أن يعطي بلورات جيدة التشكيل للمركب النقي .

يبين الجدول (٤-١) بعض الخواص الفيزيائية للمذيبات العضوية المستخدمة في عمليات البلورة وإعادة البلورة .

يتم اللجوء في أغلب الأحيان إلى استخدام أزواج من المذيبات لإعادة البلورة ، بحيث تتحل المادة بإحدهما بصورة جيدة وفي المذيب الآخر لا تتحل أو تكون انحلاليتها ضعيفة وعادة تستخدم أزواج المذيبات التالية :

- (الغول الإيثيلي - الماء) - (بنزن - إيثير بترول) - (أسيتون - إيثير بترول) -
(بنزن - غول) - (أسيتون - غول) - (الإيثير - الكلوروفورم) -
(الهكسان - الإيثير) ... الخ .

الشائبة B . وبالرغم من ذلك فقلما تخلو من شائبة ولو صغيرة من B ، كأن تَمْتَر على سطحها بعض جزيئات الشائبة B ، وفي حالات كثيرة يتطلب الأمر إعادة بلورة المادة A الناتجة عن البلورة الأولى للحصول على نقاوة أعلى ، وبعد ترشيح البلورات تتفصل بلورات المادة A ، وتبقى المادة B في المحلول الأم (الرشاحة) .

من الملاحظ أن نجاح عملية البلورة ، يتوقف بشكل أساسي على اختيار المذيب المناسب . وبشكل عام يجب أن يَتَمَع المذيب المناسب ببعض الصفات الخاصة وأهمها :

١. أن يكون هناك فرق ملحوظ في قدرة إذابته للمركب المطلوب تنقيته في درجات الحرارة المنخفضة والمرتفعة .
٢. أن يَتَمَع بقابلية إذابة مرتفعة نسبياً أو منخفضة جداً للشوائب ، التي ترافق المركب المطلوب تنقيته .
٣. أن يكون خاملاً كيميائياً بالنسبة للمادة المنحلة .
٤. أن يكون طياراً بشكل كاف كي نستطيع فصله بالتبخير .
٥. أن يعطي بلورات جيدة التشكيل للمركب النقي .

يبين الجدول (٤-١) بعض الخواص الفيزيائية للمذيبات العضوية المستخدمة في عمليات البلورة وإعادة البلورة .

يتم اللجوء في أغلب الأحيان إلى استخدام أزواج من المذيبات لإعادة البلورة ، بحيث تتحل المادة بإحدهما بصورة جيدة وفي المذيب الآخر لا تتحل أو تكون انحلاليتها ضعيفة وعادة تستخدم أزواج المذيبات التالية :

- (الغول الإيثيلي - الماء) - (بنزن - إيثير بترول) - (أسيتون - إيثير بترول) -
(بنزن - غول) - (أسيتون - غول) - (الإيثير - الكلوروفورم) -
(الهكسان - الإيثير) ... الخ .

الجدول (١-٤)

| المذيب | الصيغة | درجة الغليان C° | درجة التجمد C° | قابلية المزج في الماء |
|-----------------------|---|--------------------|-------------------|-----------------------------|
| إيثير البترول | ----- | ٦٠-٣٥ | ٠٠ | - |
| الأسيتون | CH ₃ -CO-CH ₃ | ٥٦ | ٩٥- | + |
| الإيثير الإيثيلي | (C ₂ H ₅) ₂ O | ٣٤,٦ | ١١٦- | - |
| البنزن | C ₆ H ₆ | ٨٠,٢ | ٥,٥ | - |
| رباعي كلور الكربون | CCl ₄ | ٧٦,٧ | <٠ | - |
| الكوروفورم | CHCl ₃ | ٦١,٣ | <٠ | - |
| الغول الميتلي | CH ₃ OH | ٦٥ | ٩٨- | + |
| الغول الإيثيلي | C ₂ H ₅ OH | ٧٨ | ١١٦- | + |
| الماء | H ₂ O | ١٠٠ | ٠٠ | |

ويسترشد عند اختيار المذيب المناسب عادة بالقاعدة القديمة القائلة بأن

((الشبيه ينحل بالشبيه)) . إن ذوبان المركبات القطبية يعتبر عادة كبيراً في

المذيبات القطبية وضعيفاً في المذيبات اللاقطبية والعكس صحيح أيضاً ، ولكن
لهذه القاعدة استثناءات كثيرة .

بعد ترشيح المحلول الساخن لفصل الشوائب الميكانيكية أو الصعبة

الاحتلال عن المحلول ، تبرد الرشاحة إما في حمام ثلجي مائي ، أو توضع في

التلاجة وبعد إتمام الترسيب نرشح الراسب المتشكل ونغسله على قمع الترشيح
ونجففه .

في حال تأخر ظهور البلورات في المحلول ، نلجأ إلى رمي بلورة نقية من المادة المراد بلورتها في المحلول أو نحك جدران الوعاء الزجاجي بواسطة قضيب من الزجاج .

الأعمال المطلوبة في الجلسة :

– دراسة قابلية ذوبان بعض المواد الصلبة واختيار المذيب المناسب :

خذ أربعة أنابيب اختبار وضع في كل منها (٢) مل من المذيبات التالية :
(ماء - أسيتون - غول إيتلي - بنزن) ، ثم أضف إلى كل أنبوب (٠,٥) غ من المادة الصلبة المراد دراسة قابلية ذوبانها في المحلات .

حرك هذه الأنابيب بالخض أو بالقضيب الزجاجي محاولاً إذابة محتوياتها بدرجة حرارة المخبر . ماذا تلاحظ ؟

إذا انحلت المادة في المذيب بالتحريك فقط وعلى البارد كان هذا المذيب غير مناسب لإعادة البلورة . ثم سخن الأنابيب التي لم تتحل فيها المادة في حمام مائي حتى انحلال المادة . بعد ذلك برد الأنابيب إلى درجة حرارة الغرفة أو بوضعها في حمام ثلجي ، لاحظ ظهور بلورات ، وكميتها بالنسبة للمادة الأصلية . ويجب أن يعطي المذيب المناسب أكبر كمية ممكنة من المادة المراد تنقيتها، ويمكن أن تعاد التجربة أكثر من مرة حتى الوصول إلى المذيب المناسب .

كرر هذه العملية من أجل المواد الصلبة التالية : الأسبرين – حمض البنزويك – الأسيت أميد – النفثالين – السكروز وسجل النتائج في الجدول التالي :

| اسم المحل | | الماء | | الأسيتون | | غول إيتلي | | بنزن | |
|--------------|--|-------|------|----------|------|-----------|------|------|------|
| اسم المادة | | بارد | ساخن | بارد | ساخن | بارد | ساخن | بارد | ساخن |
| الأسبرين | | | | | | | | | |
| حمض البنزويك | | | | | | | | | |
| السكروز | | | | | | | | | |

١ - تنقية مادة صلبة بإعادة البلورة :

تذاب المادة الصلبة بأقل كمية ممكنة من المذيب المناسب والساخن حتى تمام الذوبان ، ثم يرشح الناتج وهو ساخن للتخلص من الشوائب الميكانيكية أو غير الذوابة ، وبعدها تترك الرشاحة لتبرد ، كي تتم عملية البلورة ، ويفضل التبريد البطيء ، لأنه يؤدي إلى تكوين بلورات جيدة ، ويضاف عادة للمحلول المشبع بلورة من المادة كنواة للتبلور بغية تسريع عملية التبلور ، ويكفي في بعض الأحيان حك جدار الكأس الداخلي بقضيب زجاجي ، لتحرير بعض البلورات المتشكلة والملصقة على الجدار ، كي تعمل كنواة للتبلور .

١ - تنقية حمض الساليسيليك بإعادة البلورة :

يذاب (٥) غ من حمض الساليسيليك المشوب في (٥٠) مل من الماء المقطر ويسخن حتى تمام الذوبان ، يرشح بعد ذلك مباشرة وعلى الساخن لفصل الشوائب الميكانيكية أو غير الذوابة . تترك الرشاحة لتبرد في حمام ثلجي - مائي فنلاحظ تشكل بلورات من حمض الساليسيليك ، وعندما ينتهي التبلور تفصل البلورات بالترشيح على قمع بوخنر وتغسل على قمع الترشيح ثلاث مرات كل مرة بـ (١٠) مل من الماء المقطر ، وذلك لطرد الشوائب الذوابة المتبقية ، ثم تجفف البلورات الناتجة ، وتوزن بدقة ونحسب مردود البلورة بالشكل التالي :

$$\text{المردود} = (\text{وزن المادة الناتجة} \times 100) \div \text{وزن المادة الداخلة} .$$

ونتأكد من نقاوة المادة المتبلورة بتعيين درجة الانصهار البالغة ١٥٦ م° .

ملاحظة : في حال تأخر البلورة تلقى بعض البلورات في المحلول المشبع لتحيض عملية البلورة .

٢ - تنقية حمض البنزويك بإعادة البلورة :

يذاب (٢) غ من حمض البنزويك المشوب في (٥) مل من الماء المقطر ويسخن حتى تمام الذوبان ، ويفضل استعمال الحمام المائي في التسخين

يرشح بعد ذلك على قمع ترشيح لفصل الشوائب الميكانيكية أو غير الذوابة ، ثم تترك الرشاحة لتبرد بواسطة حمام جليدي أو بصب الماء البارد على السطح الخارجي للكأس الزجاجي فتتشكل بلورات حمض البنزويك ، تفصل البلورات المتشكلة بالترشيح على قمع بوختر، وتغسل وهي على قمع الترشيح بقليل من الماء البارد للتخلص من الشوائب الذوابة المتبقية ، ثم تجفف البلورات الناتجة وتوزن بدقة ، ويحسب المردود ودرجة الانصهار والبالغة ١٢٢ درجة مئوية .
وإذا كان المطلوب هو الحصول على بلورات ذات درجة عالية من النقاوة ، وجب إعادة البلورة مرة ثانية .

المواد والأدوات اللازمة :

أنايب اختبار - قمع بوختر - حوض زجاجي - قمع ترشيح - كأس زجاجي - قضيب زجاجي - أسبرين - السكروز - حمض البنزويك - حمض الساليسيليك - أسيتون - بنزن - غول ايتلي - ورق ترشيح .

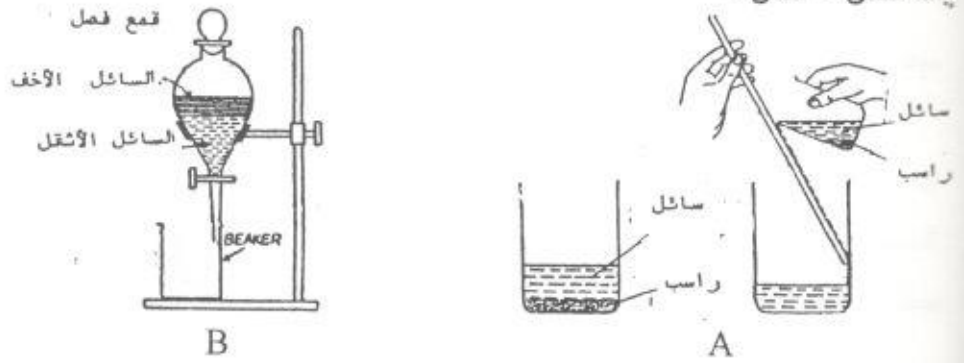
٤-٢-٤ - الإبانة والاستخلاص :

٤-٢-٤ - الإبانة :

تعرف بأنها عملية فصل جسمين سائلين غير قابلين للمزج بعضهما عن بعض باستخدام قمع الفصل ، أو عملية فصل جملة غير متجانسة مكونة من جسم صلب وسائل أحدهما عن الآخر ، دون اللجوء إلى الترشيح ، ولإجراء ذلك يصب مزيج السائلين في قمع الفصل ويترك ليرقد ، وبعد تشكيل طبقتين واضحتين ترفع سدادة القمع ، لأننا إذا تركناها فإما أن يقف هبوط السائل بسبب انخفاض الضغط ، أو تدخل فقاعات من الهواء من خلال الصنبور عند السيلان فتصعد من خلال السائل لتخلط السائلين من جديد . يفتح الصنبور ويجمع السائل الأكثر كثافة (الأثقل في الأسفل) في وعاء مخصص له ، ويغلق الصنبور عندما يبلغ سطح الفصل بين السائلين إلى سطح الفتحة العلوية من الصنبور ، ثم يفتح

الصنوبر لإمرار السطح الفاصل الذي هو خليط من السائلين ، ويغلق الصنوبر من جديد عندما يبلغ سطح الفصل بين السائلين إلى سطح الفتحة السفلية من الصنوبر ، بعدها يفتح الصنوبر ويجمع السائل الثاني الأقل كثافة (الأخف) في وعاء آخر ، أو أن يرفع قمع الفصل عن حامله ، ونصب من فتحة العلوية السائل الأقل كثافة .

يبين الشكل (A-١-٤) إيانة صلب - سائل ، بينما يظهر الشكل (B-١-٤) إيانة سائل - سائل .



الشكل (١-٤)

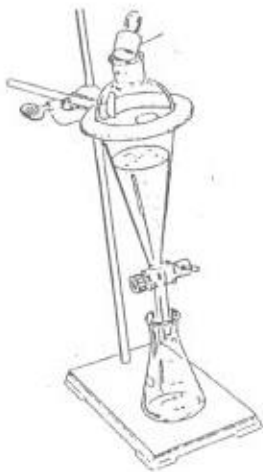
٤-٢-٢- الاستخلاص :

الاستخلاص: هو عملية فصل جسمين محلولين في مذيب ما أحدهما عن الآخر بالاستفادة من اختلاف توزعهما ما بين المحلول ومذيب آخر (يدعى بالمستخلص) لا يقبل المزج مع المحلول .

يوضع في قمع الفصل السائل المراد استخلاصه على أن لا يزيد حجمه على نصف حجم القمع ، ثم يضاف المذيب (المستخلص) ، يسد بعدها القمع جيداً ويخض ببطء مع فتح صنوبر القمع من وقت لآخر بعد توجيه فتحة الصنوبر للأعلى ، تستمر هذه العملية حتى بلوغ التوازن (ما بين الضغط الموجود داخل القمع والضغط الخارجي) ، كما هو موضح في الشكل (A-٢-٤) .

ثم يوضع القمع في الحلقة المعدنية ، ويترك المزيج ليرقد ، وعند تشكل طبقتين واضحتين تفصل الطبقة السفلى ، وذلك بفتح الصنبور بعد رفع السدادة كما هو مبين بالشكل (٤ - ٢ - B) .

ثم يجمع المحلول العضوي في أرلينة ، ويضاف إليه مادة مجففة مناسبة (راجع التجفيف) حتى يجف المذيب، بعد ذلك يرشح المحلول على ورقة ترشيح عادية ويقطر المحل العضوي ، وذلك لفصله عن المادة العضوية المستخلصة والتي يمكن أن تعاد بلورتها إذا كانت المادة صلبة ، أو تنقى بطريقة التقطير إذا كانت سائلة .



B



A

الشكل (٤-٢)

ومن المعروف بأن أغلب المواد العضوية تتحل بشكل جيد في المحلات العضوية مثل الإيثر والبنزن وخلات الإيثيل وإيثر البترول ، وهي أخف من الماء وبعضها أثقل من الماء مثل ثنائي كلور الميثان والكلوروفورم ورباعي كلور الكربون وثنائي كبريت الكربون .

ويعتبر الإيثر الإيثيلي من أهم المركبات العضوية الشائعة الاستعمال في عمليات الاستخلاص من الطور المائي وذلك لأنه :

- ١ - يذوب أغلب المركبات العضوية ولا يذوب معظم الأملاح المعدنية للحموض الكربوكسيلية ولألأمينات ، وذلك لأنها تتشرد كالمركبات اللاعضوية .
- ٢ - حامل كيميائياً فهو لايتفاعل مع المركبات المستخلصة .
- ٣ - درجة غليانه منخفضة ٣٥ درجة مئوية .
- ٤ - من الممكن فصله عن المركب المستخلص بالتقطير دون التعرض إلى تفكك هذا المركب ، ولكن يجب الحذر الشديد عند استعماله ، وذلك لقابليته الكبيرة للاشتعال .

مبدأ الاستخلاص وعامل التوزع :

يعتبر المذيب A أفضل من المذيب B الذي لا يقبل الامتزاز بالمذيب A إذا ما خضضنا محلول جسم ما في المذيب B بعد خلطه مع حجم مساوٍ من المذيب A انتقل أكبر قسم من الجسم المنحل إلى المذيب A .

حساب عامل التوزع :

لنفرض أن X gr من مادة ما مذابة في V ml من المذيب A ، وأننا نريد استخلاص ما انحل من هذه المادة بواسطة L ml من المذيب B . يبقى في هذه الحالة X₁ gr من المادة مذاباً في المذيب A وينتقل بالتالي (X - X₁) gr من المادة إلى المذيب B . يمكن حساب عامل التوزع بالعلاقة :

$$K = \frac{C_1}{C_2}$$

حيث أن :

C₁ : تركيز الجسم المنحل في المذيب A

C₂ : تركيز الجسم المنحل في المذيب B

لدى توازن الجملة يكون لدينا : C₁ = X₁/V و C₂ = (X-X₁)/L

وبالتعويض في علاقة الثابت K نجد :

$$K = \frac{X_1 / V}{(X - X_1) / L} = \frac{X_1 \cdot L}{(X - X_1) \cdot V}$$

وبحساب X_1 من هذه العلاقة نجد :

$$X_1 = X \frac{K \cdot V}{K \cdot V + L}$$

وهي العلاقة الناظمة للاستخلاص . وتعطي هذه العلاقة كمية المادة المتبقية في المذيب A بعد عملية استخلاص واحدة .

فلو أردنا استخلاص هذا المحلول الناتج بحجم آخر هو أيضا L ml من

المذيب B لبقينا لدينا كمية من المادة في المذيب A هي X_2 gr وانتقل $(X_1 - X_2)$ gr من المادة إلى المذيب B ، وبتطبيق علاقة معامل التوزع على العملية الثانية نحصل على :

$$K = \frac{X_2 / V}{(X_1 - X_2) / L}$$

$$X_2 = X_1 \frac{K \cdot V}{K \cdot V + L}$$

وبعد تعويض X_1 بقيمتها ، نجد أن قيمة X_2 والتي تبين ما تبقى من المادة المذابة في المذيب الأصلي A بعد عمليتي استخلاص متتاليتين أجرينا عليه كل منهما بواسطة حجم L ml من المذيب الثاني B تساوي :

$$X_2 = X \left(\frac{K \cdot V}{K \cdot V + L} \right)^2$$

إذا افترضنا أننا أجرينا n عملية استخلاص على المحلول الأول A وفي كل مرة استخدمنا L ml من المذيب الثاني B ، فإنه سيبقى لدينا X_n من المادة المذابة في المذيب A وتعطى بالعلاقة :

$$X_n = X \left(\frac{K \cdot V}{K \cdot V + L} \right)^n$$

من البديهي أن نلاحظ أن $X_1 > X_2 > \dots > X_n$ وبالتالي نستنتج ، أنه لو أجرينا عملية الاستخلاص بواسطة المذيب الثاني B على دفعات صغيرة أفضل من إجراء هذه العملية بواسطة المذيب الثاني B دفعة واحدة . لأنه في كل دفعة ينتقل من المادة المراد استخلاصها كمية معينة حتى بلوغ التوازن . تستخدم عادة كمية من المذيب الثاني B تعادل تقريباً ثلث حجم المذيب الأول A .

١ - الاستخلاص المستمر للسوائل بالمحلات :

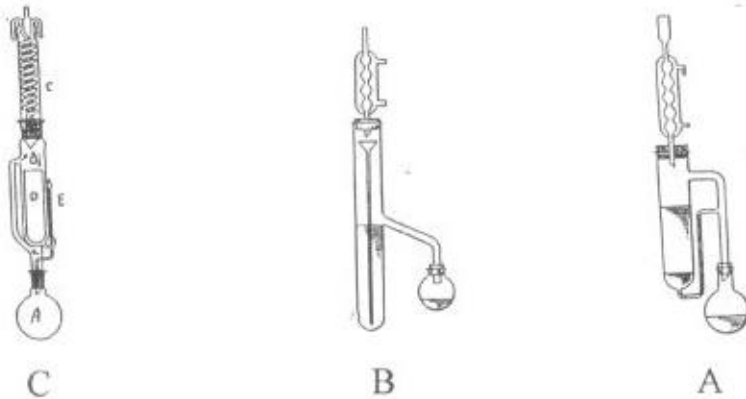
عندما يكون معامل التوزع بين الماء والمذيب العضوي صغيراً ، فإن هذا يعني أن المركب العضوي أكثر ذوباناً في الماء منه في المذيب العضوي ، وبالتالي فإن عملية الاستخلاص في هذه الحالة تستلزم كميات كبيرة من المذيب ولتجنب ذلك تستعمل أجهزة استخلاص مستمرة ، وعندها لا نحتاج إلا إلى حجوم صغيرة من المذيب .

يمثل الشكل (٤ - ٣ - A) جهازاً يستخدم في الاستخلاص من سائل خفيف بسائل ثقيل ، كالاستخلاص من محلول مائي بالكوروفورم أو برباعي كلور الكربون . ويمثل الشكل (٤ - ٣ - B) جهازاً يستخدم في الاستخلاص من سائل ثقيل بسائل خفيف كاستخلاص محلول مائي بالإيتر . يمكن بهذه الأجهزة استخلاص المواد السائلة بواسطة كمية صغيرة من المذيب ، حيث يتم تبخير المذيب الموجود في الدورق فتصعد أبخرته إلى المبرد المرتد فتتكثف وتعود قطراته لتمر عبر السائل المراد استخلاصه، مما يساعد على اغتناء الخلاصة بالمادة المراد استخلاصها تدريجياً .

٢ - الاستخلاص المستمر للأجسام الصلبة بالمذيبات الساخنة :

تستخدم لهذه الغاية جهاز سوكسيلييه المبين في الشكل (٤ - ٣ - C) . يتألف الجهاز من دورق للمذيب (A) ، يثبت على هذا الدورق وبشكل جيد

اسطوانة سوكسيليه للاستخلاص (B) مفتوحة من طرفها السفلي إلى ورق المذيب ، ويثبت بإحكام على طرفها العلوي مكثف بشكل شاقولي (C) .
 عندما يسخن المذيب تتصاعد أبخرته لتخرج من فتحة جانبية في أسطوانة سوكسيليه وتصعد إلى المبرد فتتكثف وتسقط في الحجيرة المسامية الحاملة للمادة الصلبة المعدة للاستخلاص . تتجمع هذه القطرات في أسطوانة الاستخلاص حتى تصل إلى سوية الذراع الجانبي (E) الذي يعمل كممص يقود المذيب الملامس للمادة الصلبة إلى ورق المذيب (A) . يتبخر المذيب ثانية وتبقى المادة المذابة في الدورق وتتكرر العملية مرات ومرات حتى انتهاء الاستخلاص وتحتاج هذه العملية إلى أكثر من ٦ ساعات وذلك حسب نوعية المادة الخاصة للاستخلاص . عند الاستخلاص بالمذيبات التي درجة غليانها أقل من ١٠٠ م° يفضل استخدام حمام مائي للتسخين .



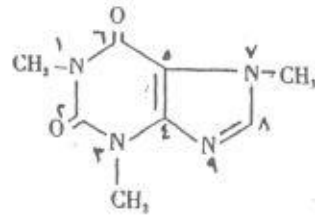
الشكل (٣-٤)

الأعمال المطلوبة في الجلسة

— استخلاص الكافيين من الشاي :

تعتبر القلويدات أو أشباه القلويدات من المنتجات الطبيعية التي تصطنعها النباتات ومن أشهرها المورفين وحمض الليزرليك والكافيين وغيرها .

تشبه أشباه القلويات هذه القلويات حيث تعود الخواص الأساسية لأشباه القلويات هذه إلى وجود ذرة آزوت أميني أو أكثر . فالكافئين هو أحد أشباه القلويات المشتقة من البورين :



الكافئين (١ - ٣ - ٧ - ثلاثي ميثيل - ٢ ، ٦ - ثنائي كيتو البورين) تحوي أوراق الشاي والمتمة وحبوب القهوة وجوزة الكولا كميات لا بأس بها من الكافئين . حيث تتراوح نسبته في أوراق الشاي من ٢ % إلى ٣,٥ % وفي حبوب القهوة من ٠,٦٥ % - ٢,٧ % وفي المتمة من ١ % إلى ١,٥ % . يعمل الكافئين على تنشيط القلب والأجهزة التنفسية والجملة العصبية المركزية .

طريقة العمل :

اغل حوالي (١٠) غ من أوراق الشاي في (٣٠٠) مل من المادة لمدة (٢٠) دقيقة ، ثم أضف لمغلي أوراق الشاي (٣٥) مل من محلول خلات الرصاص ١٠ % ، من أجل ترسيب حموض العفص الموجودة في أوراق الشاي وبعد التحريك الجيد بقضيب زجاجي .

رشح أوراق الشاي المعالجة بواسطة مصفاة ثم رشح حموض العفص على قمع بوختر باستعمال المضخة المائية من أجل تسريع عملية الترشيح، بعد ذلك قم بتبخير الرشاحة ليصبح حجمها (٥٠) مل بهدف تركيز الرشاحة .

برد إلى درجة الحرارة العادية ثم ضع المحلول في قمع الفصل واستخلص بواسطة (٦٠) مل من الكلوروفورم على ثلاث دفعات (٢٠) مل في كل دفعة .

بعد ذلك اجمع قطفات الكلوروفورم (حيث تكون طبقة الكلوروفورم هي الطبقة السفلى في قمع الفصل لأنه أثقل من الماء) ورشحها خلال ورقة ترشيح جافة إلى دورق التقطير .

قطر الكلوروفورم حتى لايبقى في الدورق سوى (٥) مل منه ، ثم انقل
محتوى الدورق إلى بيشر واغسل الدورق بكمية قليلة من الكلوروفورم وأضفها
إلى البيشر، ثم ركز المحلول إلى حجم (٣) مل بالتسخين في حمام مائي ، وأضف
إلى الأخير حوالي (١٠) مل من إيتر البترول وحركه جيداً ، حتى تظهر بلورات
الكافئين .

رشح على قمع عادي أو قمع بوختر واغسل الراسب بقليل من الإيتر
البترولي . ثم اضغط الراسب بين ورقتي ترشيح وجففه جيداً .
زن الراسب واحسب المردود علماً بأن المردود وزناً يتراوح ما بين
٠,١٥ - ٠,٢٥ غ .

أما المردود مئويةاً فيحسب بالشكل التالي :

$$\frac{\text{وزن الكافئين الناتج من التجربة} \times 100}{\text{المردود \%}} =$$

وزن الشاي الجاف المأخوذ

الكشف عن الكافئين :

اختبار فوركسيد : ضع كمية صغيرة من الكافئين في جفنة من
البورسلان وأضف إليها قطرة من حمض الأزوت المركز . بخر المحلول على
حمام مائي حتى الجفاف ، ثم أضف قطرة من ماءات الأمونيوم (بواسطة قضيب
زجاجي) فيتشكل لون أرجواني دليل وجود الكافئين .

تشكل البيكرات : خذ كمية صغيرة من الكافئين في أنبوب اختبار
وأضف إليها عدة قطرات من محلول حمض البيكريك ، سخن قليلاً ثم برد
المحلول وانتظر تشكيل بلورات البيكرات الموافقة (يمكن تسريع ذلك بحك جدار
الأنبوب من الداخل بقضيب زجاجي) .

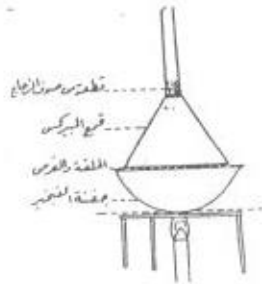
الأدوات والمواد اللازمة :

بيشر عدد ٢/ سعته ١٠٠ و ٦٠٠ مل - قمع فصل - قمع بوختر -
جهاز تقطير بسيط - ورق ترشيح - ميزان حرارة - حمام مائي - شاي -
كلوروفورم - أنابيب اختبار - إيتر البترول - حمض الأزوت المركز - حمض
البكريك - ماءات الأمونيوم - محلول خلات الرصاص ذو التركيز ١٠% وزناً

٤-٣- التسامي أو التصعيد :

التسامي أو التصعيد : هو تحول المادة الصلبة بالتسخين من الحالة
الصلبة إلى الحالة البخارية (الغازية) دون المرور بالحالة السائلة وذلك في
درجة حرارة محددة تتوقف على الضغط المطبق على هذه المادة . وتعرف نقطة
التصعيد بأنها درجة الحرارة التي يكون فيها ضغط بخار المادة الصلبة مساوياً
للضغط الخارجي المطبق ، في هذه الدرجة من الحرارة تتبخر البلورات ليس
فقط من سطوحها الخارجية بل تنتشر هذه الأخيرة كلياً مما يؤدي إلى عدم نقاوة
المادة المتصاعدة ، لذا يجب إجراء عملية التصعيد في درجات حرارة أدنى من
نقطة التصعيد حيث يبقى ضغط بخار المادة الصلبة أدنى قليلاً من الضغط الجوي
أو الخارجي المطبق .

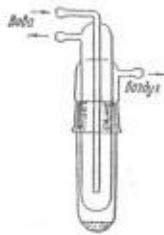
هناك أجهزة عديدة ومتنوعة لتحقيق هذه العملية فمنها ما يعمل تحت
الضغط الجوي النظامي وبعضها يعمل تحت الضغط المنخفض ، ويتألف أبسط
هذه الأجهزة كما هو مبين بالشكل (٤ - ٤) من جفنة من البورسلان توضع
فيها المادة المراد تصعيدها وتغطي الجفنة بورقة ترشيح متقبة ، تغطي الجملة
بعدها بقمع زجاجي بعد سده بقطعة من الصوف الزجاجي ، تسخن الجفنة تسخيناً
لطيفاً على مصباح بنزن وعندما تبدأ المادة بالتصعيد تتطلق الأبخرة عبر ورقة
الترشيح وتتجمع على شكل بلورات نقية بعد أن تتكاثف على الجوانب الباردة في
القمع الزجاجي .



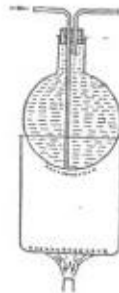
الشكل (٤-٤)

يمكن إجراء عملية التصعيد أيضاً في بيشر زجاجي توضع المادة المراد تصعيدها في قعره على شكل طبقة رقيقة ، ثم تغلق فتحة البيشر العليا بحوجلة مدورة ومبردة بتيار من الماء بحيث تغلق هذه الأخيرة فتحة البيشر العلوية . سخن البيشر بلطف شديد ولاحظ تجمع المادة المتصاعدة على الجدران الخارجية للحوجلة المبردة كما هو موضح في الشكل رقم (٤ - ٥ - A) .

يمكن إجراء التصعيد تحت الضغط المنخفض باستخدام جهاز كما في الشكل رقم (٤ - ٥ - B) الذي يتألف من إصبع تبريد مثبتة بواسطة سدادة مطاطية في أنبوب عريض له ذراع تفريغ جانبي يقود إلى مضخة مائية لتفريغ الهواء منه . توضع المادة الخام في قعر الأنبوب العريض ويشغل الجهاز ، ثم يسخن الأنبوب العريض بغمسه في حمام مائي تسخيناً لطيفاً فتتجمع المادة النقية على السطح البارد .



B



A

الشكل (٥-٤)

التجارب : اجر تنقية المواد التالية بالتصعيد : النفثالين - البولة - الانتراسين - حمض البنزونيك بإحدى الطرق السابقة وأحسب المرودود .

الأدوات اللازمة :

جفنة بورسلان - قمع - ورق ترشيح - بيشر سعة (٥٠٠) مل وآخر سعة (٥٠) مل - دورق له أنبوب جانبي - أنابيب مطاطية .

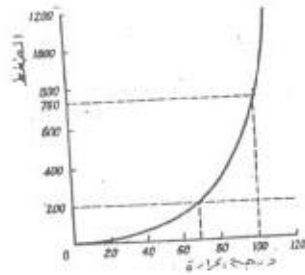
٤-٤-٤ - التقطير :

تعتبر عملية التقطير من الطرق الهامة المستخدمة لفصل وتنقية السوائل العضوية إذ يسخن السائل حتى الغليان وتمرر الأبخرة ذات درجة الحرارة الثابتة (درجة الغليان) عبر مكثف بارد ، فتتكثف وتشكل القطارة التي يكون لها درجة غليان هي نفسها درجة حرارة الأبخرة الداخلة في المكثف ، حيث تجمع في مستقبل .

٤-٤-٤-١ - التقطير البسيط :

يجرى هذا النوع من التقطير تحت الضغط الجوي النظامي ، وتعرف درجة غليان سائل ما : بأنها درجة الحرارة التي يساوي فيها ضغط بخار السائل الضغط الخارجي المطبق عليه ، فإذا كان الضغط الخارجي المطبق على مادة ما مساوياً ٧٦٠ ملم زئبقي ، فإن المادة ستغلي عندما يبلغ ضغط بخارها هذه القيمة .
تبلغ درجة غليان الماء مثلاً ١٠٠ °م عندما يكون الضغط الخارجي المطبق عليه ٧٦٠ ملم زئبقي ، أو بعبارة أخرى إن ضغط بخار الماء يساوي ٧٦٠ ملم زئبقي في الدرجة ١٠٠ درجة مئوية .

إذا ما فرغ جهاز التقطير من الهواء إلى درجة يصبح فيها الضغط داخل الجملة ٥٢٦ ملم زئبقي ، فإن الماء فيها سيغلي عندئذ في الدرجة ٩٠ درجة مئوية وستتخفض درجة الغليان إلى الدرجة ١٠ درجة مئوية ، إذا أصبح الضغط ٩,٢ ملم زئبقي . ويوضح الخط البياني التالي الطريقة التي تتغير فيها درجة الغليان بتغير الضغط .



تغير درجة الحرارة مع تغير الضغط

تتم أحياناً عمليات تقطير المركبات (التي تميل إلى التفكك عند تسخينها تحت الضغط الجوي) تحت ضغوط منخفضة ، إذ يسمح الضغط المنخفض بتقطيرها في درجات حرارة منخفضة تكون فيها ثابتة لا تتفكك ، لذلك يجب عند تسجيل درجة الغليان تسجيل الضغط الذي قيس فيه إلا إذا كان مفهوماً بأن التقطير قد تم تحت الضغط الجوي أي ٧٦٠ ملم زئبقي .

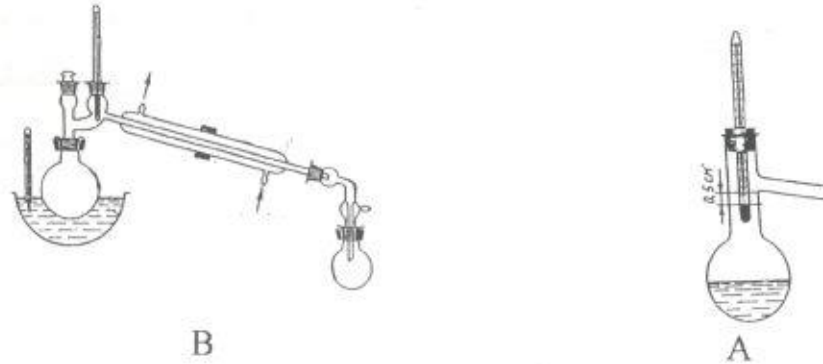
في هذه الطريقة من التقطير يوضع المركب السائل المراد تقطيره في حوالة مجهزة بميزان حرارة وموصولة بمكثف ينتهي بدورق لاستقبال القطارة وعادة يكون المكثف مزوداً بفتحتين الأولى سفلية لدخول الماء يتم وصلها بصنبور الماء والثانية علوية لخروج الماء ، ويجب أن يكون جريان الماء في المكثف بشكل منظم وبطيء . قبل البدء بالتسخين يجب وضع منظمات غليان في حوالة التقطير التي هي عبارة عن قطع زجاجية صغيرة وذلك لتنظيم عملية الغليان ولكي تقلل إمكانية فرط التسخين التي تسبب ضخ السائل من الحوالة أو جرفه كلياً إلى المكثف .

عند البدء بالتسخين ترتفع درجة حرارة السائل ويبدأ بالتقطر حيث يستبعد القسم الأول من القطارة (رأس التقطير) التي تكون درجة غليانه أقل من درجة غليان السائل . تجمع بعد ذلك القطارة الموافقة لدرجة حرارة ثابتة ، ويمكن أن تختلف قليلاً عن درجة الغليان الواردة في المصادر الكيميائية النظرية ، وليس الأمر الجوهري أن تكون هذه الدرجة مساوياً تماماً لما يرد في المصادر ، بل أن تبقى ثابتة خلال عملية التقطير لأن هذا الثبات هو البرهان على نقاوة السائل.

بعد ذلك تجمع القطارة (ذيل التقطير) الموافقة لدرجة غليان أعلى من درجة غليان السائل . إن ما ندعوه (رأس التقطير) و (ذيل التقطير) يقابلان الشوائب التي يتخلص السائل منها .

ملاحظات :

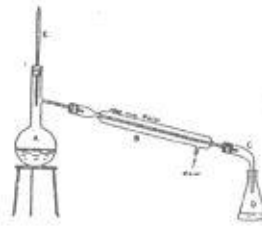
- ١ - لا تحاول التقطير بحوجلة مملوءة إلى أكثر من نصفها .
 - ٢ - يجب أن تكون قمة مستودع الزيتق في ميزان الحرارة تحت الذراع الجانبي لحوجلة التقطير بـ ٠,٥ سم كما هو موضح بالشكل (٤ - ٦ - A) .
 - ٣ - لا تقطر السائل الموجود في حوجلة التقطير حتى الجفاف .
- ويمثل الشكل (٤ - ٦ - B) جهاز التقطير البسيط :



الشكل (٤ - ٦)

الأعمال المطلوبة في الجلسة :

- أولاً : التقطير البسيط لسائل مؤلف من مكون واحد :
- ركب جهاز التقطير التالي كما في الشكل (٤ - ٧) .



الشكل (٤ - ٧)

ضع (٣٠) مل من الأنيلين أو كلور البنزن (المادة المراد تقطيرها) في حوجلة التقطير وأضف إليها عدة قطع زجاجية صغيرة ضرورية كمنظمات غليان ، ثم أغلق الحوجلة بسدادة يخترقها ميزان حرارة . صل حوجلة التقطير بالمكثف وثبت الجهاز جيداً واستدع الأستاذ المشرف للتأكد من صحة تركيب الجهاز .

سخن حوجلة التقطير بواسطة مصباح بنزن ، فتصاعد الأبخرة وتغمر المستودع الزئبقي في ميزان الحرارة ، فيرتفع الزئبق في الميزان مشيراً إلى درجة حرارة الأبخرة . تخرج الأبخرة إلى المكثف وتسقط كقطرات في البيشر أو الأريلينة . اجمع القطرات الأولى (رأس التقطير) حتى ثبات درجة الحرارة عندئذ اجمع القطارة في بيشر آخر واستمر بجمعها ما دامت درجة الحرارة ثابتة وعندما تبدأ درجة الحرارة بالارتفاع اجمع القطارة المتبقية في بيشر آخر (ذيل التقطير) .

لاحظ أثناء عملية التقطير تغير درجة الحرارة ، سجل ذلك .

ثانياً : تقطير مزيج سائل مؤلف من مكونين :

بعد تنظيف جهاز التقطير جيداً ، ضع (٣٠) مل من مزيج الغول الإيتلي والكلوروفورم ومنظمات الغليان في حوجلة التقطير وسخن على نار هادئة وعندما ترتفع درجة حرارة المزيج يبدأ السائل بالتقطير .

اجمع القطرات الأولى (رأس التقطير) في بيشر ، وعندما تثبت درجة الحرارة على قيمة محددة ، ابدأ بجمع القطارة في وعاء آخر واستمر بجمعها ما دامت درجة الحرارة ثابتة ، سجل هذه الدرجة وحدد حجم السائل المنقطر أولاً . بعد ذلك ترتفع درجة الحرارة حيث تسقط بعض القطرات في ذيل المادة الأولى ورأس المادة الثانية ، فاجمعها منفصلة إلى أن تصل درجة الحرارة إلى درجة غليان المكون الثاني عندئذ تثبت درجة الحرارة ويبدأ عندها هذا المكون بالتقطير . اجمع هذه القطارة في وعاء آخر واستمر في جمعها ما دامت درجة الحرارة ثابتة

سجل هذه الدرجة وحدد حجم السائل المتقطر . وعندما تبدأ درجة الحرارة بالارتفاع ، اجمع القطارة المتبقية في وعاء آخر (نيل التقطير) .
احسب النسب التالية :

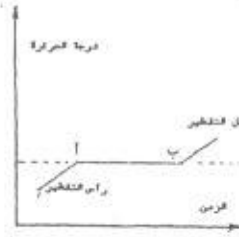
النسبة الحجمية للغول في المزيج

النسبة الحجمية للكلوروفورم في المزيج

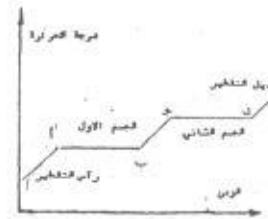
سجل : درجة غليان الغول

درجة غليان الكلوروفورم

انظر مخططات عملية التقطير المبينة في الشكل التالي :



حالة سائل مؤلف من مكون واحد



حالة مزيج سائل مؤلف من مكونين

المواد والأدوات المطلوبة :

حوجلة سعتها ٥٠٠ مل - مبرد - ميزان حرارة - بيشر عدد/٥ -

غول إيتلي - كلوروفورم - أنيلين - كلور البنزن .

٤-٢-٤- الجرف ببخار الماء :

تستخدم هذه الطريقة لتنقية المركبات العضوية المرتفعة درجة الغليان وغير القابلة للاندخال في الماء والتي تعاني تفككاً عند تقطيرها تحت الضغط الجوي النظامي ، والتي يساوي ضغط بخارها ٥ ملم زئبقي على الأقل قرب الدرجة ١٠٠ درجة مئوية والتي لا تتفكك بالبخار .

تتم عملية الجرف في درجة حرارة أخفض من درجة غليان الماء .

ويفيد الجرف في فصل المركب العضوي :

١ - من المركبات التي لا تتجرف في البخار بشكل واضح .

- ٢ - من المزائج المائية الحاوية على أملاح لاعضوية منحلة .
 ٣ - من المواد القطرانية غير الطيارة المتشكلة كنواتج ثانوية .
 ٤ - في الحالات التي تفشل فيها طرق الفصل الأخرى لصعوبتها .

مبدأ الجرف :

من المعلوم أن المركب يتقطر عندما يبلغ ضغط بخاره الضغط الخارجي المطبق عليه . فإذا وضعنا مركبين غير قابلين للمزج كالنفتالين والماء في نفس الدورق ، فإن كلا من المركبين يتمتع بضغط بخار خاص به ومستقل عن الآخر . ولما كان ضغط مزيج من الغازات يساوي مجموع الضغوط الجزئية التي تطبقها الغازات المكونة للمزيج ، لذلك يغلي خليط النفطالين والماء عندما يبلغ مجموع ضغطي بخار المادتين الضغط الخارجي المطبق عليهما في الدورق . يغلي خليط النفطالين والماء في الدرجة ٩٩,٣ °م تحت الضغط ٧٦٠ ملم زئبقي إذ يساوي ضغط بخار النفطالين في هذه الدرجة ١٨ ملم زئبقي ، ويساوي ضغط بخار الماء ٧٤٢ ملم زئبقي تقريباً (٧٤٢ + ١٨ = ٧٦٠ ملم زئبقي) . تحوي قطارة النفطالين والماء على هذين المركبين بنسبة جزئية قدرها (١) جزيء غرامي من المركب العضوي الى ٤١,٢ جزيء غرامي من الماء وهذه النسبة هي نسبة ضغطي بخار النفطالين والماء في المزيج المتقطر ؛ أي :

$$\frac{P_a}{P_b} = \frac{m_a / M_a}{m_b / M_b} = \frac{18}{742} = \frac{1}{41.2}$$

حيث أن :

P_a : ضغط بخار النفطالين في درجة حرارة الجرف

p_b : ضغط بخار الماء في درجة حرارة الجرف

m_a : وزن النفطالين المجروف

m_b : وزن الماء المتقطر

M_a : الوزن الجزيئي للنفثالين

M_b : الوزن الجزيئي للماء المتقطر

ولا تكون النسبة المذكورة مجدية إلا إذا كان الوزن الجزيئي للمركب العضوي المجروف عالياً ، وضغط بخاره ما بين ١٠ - ٢٠ ملم زئبقي في الدرجة ١٠٠ م .

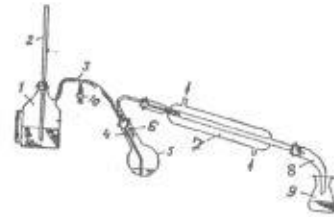
لذلك يتم اللجوء الى الجرف بالبخار بصورة عامة للمواد المرتفعة درجة الغليان ، وغير القابلة للانحلال في الماء ، والتي يتراوح ضغط بخارها ما بين ١٠ - ٢٠ ملم زئبقي في الدرجة ١٠٠ م والتي لا تتفكك بالبخار . وهكذا نجد أن النفثالين ينجرف ببخار الماء في الدرجة ١٠٠ م تقريباً علماً بأن درجة غليانه ٢١٨ م .

الأعمال المطلوبة في الجلسة :

تنقية الكيروسين بطريقة الجرف بالبخار :

البنزين والكيروسين (الكاز) والمازوت هي عبارة عن مزائج معقدة من الفحوم الهيدروجينية المشبعة ، وهي تباع في الأسواق عادة بشكل غير نقي . يمكن تنقية الكيروسين أو المازوت بالتقطير الجزأ ، إلا أن ذلك يتطلب درجات حرارة عالية قد تفكك بعض مكوناتها . من الحلول المستخدمة لمواجهة ذلك عملية التقطير تحت ضغط منخفض (تحت التفريغ) أو الجرف ببخار الماء أو التنقية الكيماوية .

ركب جهاز الجرف بالبخار كما في الشكل (٤ - ٨) :



الشكل (٤ - ٨)

بعد تركيب جهاز الجرف وبعد التأكد من إحكام إغلاقه بشكل جيد .
افصل مولد البخار (1) عن دورق الجرف (5) عن طريقة الوصلة المطاطية .
ضع في دورق الجرف (٢٥) مل من الكيروسين التجاري ، ثم اسكب
عليها كمية من الماء تعادل ثلاثة أضعافها . سخن مولد البخار المفصول عن
دورق الجرف ، وكذلك سخن المزيج في دورق الجرف إلى درجة حرارة مناسبة
كي لا يتكثف فيه بخار الماء القادم من مولد البخار ، ثم أوقف التسخين .
صل دورق الجرف بمولد البخار عندما يبدأ البخار بالانطلاق منه
ملاحظاً وضع النهاية السفلي لأنبوب الأمان تحت سطح الماء ، وتابع تسخين
مولد البخار . نظم عملية تسخين المولد والدورق بحيث ينجرف الكيروسين ببخار
الماء دون عنف . تنطلق الأبخرة المائية بعد قرقرتها في الكيروسين التجاري
لتخرج جارفة معها الكيروسين إلى المكثف حيث تتكثف هذه الأبخرة . راقب
تزايد ما تجمع في المستقبل من القطارة ، وتوقف عن التسخين (مع فتح
الأنبوب المطاطي الواصل بين مولد البخار ودورق الجرف في نفس الوقت)
عندما تلاحظ أنه لم يعد هناك من سائل زيتي يضاف إلى الطبقة العليا في القطارة
مع الزمن .

افصل الكيروسين عن الماء بالإبانة في قمع الفصل ثم جففه في وعاء
جاف بإضافة عدة قطع من كلور الكالسيوم اللامائي والتحرك من حين لآخر لعدة
دقائق . افصل الكيروسين عن كلور الكالسيوم بالإبانة وبحذر . ما هو الفرق بين
لوني الكيروسين المنقى بهذه الطريقة والكيروسين التجاري) ؟
ما هو الفرق بين رائحتهما ؟
حدد حجم الكيروسين المنقى وسلمه للمحضر للاحتفاظ به لجلسة قادمة .

الأدوات والمواد المطلوبة :

أرلينة سعتها ٨٠٠ - ١٠٠٠ مل - دورق سعته ٥٠٠ مل - مبرد -
كأس سعته ١٠٠ مل - أنابيب زجاجية - سدادات فلينية - قمع فصل - قمع

زجاجي - كيروسين تجاري - حبات صغيرة من كلور الكالسيوم اللامائي -
ورق ترشيح .

٤- ٥ - كروماتوغرافيا العمود والطبقة الرقيقة :

تعرف عملية الكروماتوغرافيا : بأنها عملية توزع المادة بين طورين
أحدهما ثابت والآخر متحرك يمر خلال الطور الثابت الذي يكون عادة مادة صلبة
أو مادة سائلة مدمصة على مادة صلبة .

يعتبر العالم الروسي سفيت أول من أشار إلى أهمية هذه الطريقة ، فقد
استخدم في عام ١٩٠٣ كربونات الكالسيوم كمادة مدمصة في عمود ، واستطاع
بذلك أن يفصل مكونات محلول الكلوروفيل في إيتر البترول بشكل توضعات
ملونة من أعلى العمود إلى أسفله بشكل يشبه خطوط الطيف .

يعتمد فصل مكونات مزيج المواد المنحلة على درجة الفتها الادمصاصية
تجاه الطور الثابت .

يساعد استخدام المحلات العضوية على انجاز عملية الكروماتوغرافيا
ويلاحظ أن قدرتها على سحب أو انتزاع المواد المنحلة المعتدلة من الطور الثابت
تتناسب عادة مع قطبيتها .

يعطى تسلسل تزايد قوة سحب المحلات العضوية غالباً بالشكل التالي :
إيتر البترول > البنزن > الكلوروفورم > الإيتر > خلات الإيثل > الأسيتون
> الميتانول > حمض الخل .

تكفي إضافة الميتانول أو الإيتانول بنسبة ٥% من الناحية العملية لزيادة قدرة
سحب المحل بشكل كبير .

يتألف الطور الثابت في الكروماتوغرافيا من مادة شديدة القطبية مثل :
الألومين (أكسيد الألمنيوم Al_2O_3) أو هلام السيليس (Silica gel) ، وهكذا
فإن الطور الصلب يدمص المواد المنحلة القطبية أكثر من المواد غير القطبية
ولهذا فإنه يمكن سحب المواد الأقل قطبية كالفحوم الهيدروجينية بواسطة محلات

ضعيفة القطبية كإيتر البترول ، أما المركبات المتوسطة القطبية كالمركبات الكربونية ، فإن سحبها يستدعي استخدام محلات الإيتر أو خللات الإيثل وأما المركبات القطبية فإن سحبها يستدعي استخدام المحلات الأكثر قطبية كالميتانول وحمض الخل أو أحياناً الماء .

لقد جاء اسم الكروماتوغرافيا من ظاهرة انفصال ألوان مختلفة اعتباراً من مزيج للمركبات الملونة بإمراره على عمود أو صفيحة أو ورقة كروماتوغرافيا . إلا أن العملية تطبق الآن على كافة المواد الملونة منها وغير الملونة . يستلزم ذلك استخدام وسائل كشف خاصة للمركبات غير الملونة ؛ من أشهرها حالياً الكشف بالحرق بوجود حمض الكبريت والكشف ببخار اليود والكشف بالأشعة فوق البنفسجية التي تعطي لمعظم المركبات ألواناً واضحة تسمح بتحديد موقعها في عملية الكروماتوغرافيا .

٤-٥-١ - كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة :

تجرى كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة على صفائح زجاجية مثبتة عادة عليها طبقة رقيقة من السيليس أو الألومين الناعمين .

يوضع محلول مزيج المواد الشاهدة (التي تستخدم للمقارنة وتمييز المركبات الموجودة في المزيج) على بعد حوالي ١ سم من الحافة السفلية للصفحة بكميات صغيرة جداً ، ثم تغمس في وعاء كبير يحوي في أسفله على محل (يجب أن لا يتجاوز ارتفاع المحل في الوعاء عن ٠,٣ سم) له قدرة على فصل مكونات المزيج .

يترك المحل الساحب ليصعد تدريجياً خلال المادة الدامصة ، وعندما يصل إلى ما قبل نهاية الصفحة بـ ١ سم ترفع الصفحة ، ثم تجفف ، وتجرى عملية إظهار أو كشف المواد بإحدى الطرق المذكورة سابقاً .

تعتبر الانتقالات التي تقوم بها المواد المختلفة نتيجة سحب محل معين لها في شروط معينة مميزة للمادة وتقدر عادة بالمسافة النسبية (R_f) التي تعطى

بالعلاقة :

المسافة التي قطعتها المادة

$$R_f = \frac{\text{المسافة التي قطعتها المادة}}{\text{المسافة التي قطعها المحل}}$$

المسافة التي قطعها المحل

وقيمة R_f محصورة دائماً بين الصفر والواحد .

الأعمال المطلوبة في الجلسة :

١ - تحضير شرائح الطبقة الرقيقة :

يحضر الطالب الشرائح اللازمة (٤ - ٥) شرائح خلال إجراء تجربة

كروماتوغرافيا العمود كما يلي :

تغمس شريحة زجاجية نظيفة وجافة حوالي ١٠ سم من طولها ضمن

قارورة تحتوي على معلق هلام السيليس في الكلوروفورم وذلك بعد خض

القارورة جيداً قبل الاستعمال ، ثم تخرج الشريحة بلطف وتترك لتجف في الهواء .

يتكون على وجهيها طبقتان رقيقتان من هلام السيليس . تختار الطبقة الأكثر

تجانساً وتكشط الطبقة الثانية فوق فوهة قارورة المعلق ليعود هلام السيليس الى

القارورة وتصبح بذلك الشريحة جاهزة للاستعمال .

٢ - تحليل العينات :

حضر أنابيب شعيرية من صنعك وتصور خطأ وهمياً على بعد ١ سم من

الحد السفلي للشريحة وضع عليه كمية ضئيلة من الأجزاء أو القططات السابقة

بواسطة أحد الأنابيب الشعيرية (يجب وضع كميات المحاليل السابقة على مسافات

متباعدة بعضها عن بعض وعن حواف الشريحة) .

اترك المحل يجف في مكان البقع ، ثم انقل الشريحة إلى بيشر يحوي

المحل الساحب وورقة مبللة بالمحل الساحب نفسه على جدرانه الداخلية بحيث

تستند الشريحة على المنطقة المركزية في الورقة التي توضع بشكل مائل قليلاً

(يجب أن لا يتجاوز ارتفاع المحل الساحب في البيشر عن ٠,٣ سم) .

غط البيشر بغطاء مناسب (صفيحة زجاجية أو ورقة دفتر) كما هو موضح في الشكل (٤ - ٩) ، ثم اترك المحل يصعد تدريجياً خلال هلام السيليس وعندما يصل إلى ما قبل نهاية طبقة هلام السيليس بـ اسم ، ارفع الشريحة وجففها في الهواء ثم ضعها في بيشر آخر يحوي عدة بلورات من اليود وغطه وانتظر صعود بخار اليود حتى مستوى جبهة السائل في الشريحة ، وتشكل بقع ملونة بفعل البخار .

ارسم مخططاً للبقع في الشريحة تبين فيها قيمة R_f لكل من المواد السابقة والمركبات الأخرى التي قد تكون موجودة في المزيج .



الشكل (٤ - ٩)

٤ - ٥ - ٢ - كروماتوغرافيا العمود :

تطبق كروماتوغرافيا العمود باستخدام أنبوب عمودي له صنوبر من الأسفل ويملأ بالمادة الصلبة الدامصة (الألومين أو السيليس) بشكل معلق في سائل ضعيف القطبية كإيتر البترول .

يوضع محلول مزيج المركبات المراد فصلها في أعلى العمود وتترك لتمر خلاله . يساعد على ذلك إضافة كمية مناسبة من محل ساحب مناسب . تمر المركبات بسرعات مختلفة في العمود وتتفصل على مدى طوله حيث تستقبل من الصنوبر بشكل منفصل .

الأعمال المطلوبة في الجلسة :

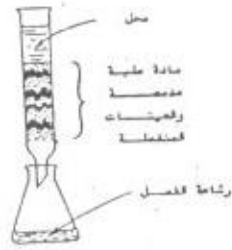
١ - فصل مزيج الكروماتوغرافيا العمود :

يثبت عمود الكروماتوغرافيا الجاف و التنظيف شاقولياً وتوضع قطعة صغيرة من الصوف الزجاجي في أسفله وترص بقضيب زجاجي مصمت بحيث تكون سماكتها ٠,٥ سم تقريباً ولا تسمح لهلام السيليس بالتسرب خلالها كما في الشكل (٤ - ١٠) .

يوزن في أرلينة سعتها ١٠٠ مل ٢٥ غ من هلام السيليس أو السيليكاجل المخصص لكروماتوغرافيا العمود ويحول إلى معلق (مستحلب) يسهل سكه ضمن العمود بواسطة قمع وذلك بإضافة كمية مناسبة من إيتير البترول ، يطرق العمود بلطف بواسطة سداة مطاطية مثبتة على طرف قضيب زجاجي بغية تأمين التراص المنتظم لهلام السيليس ولطرده الفقاعات الهوائية ومنعها من التشكل ثم تغسل جوانب العمود من هلام السيليس بقليل من المحل بواسطة ممص .
يشكل هلام السيليس (السيليكاجل) المترسب عموداً متجانساً ، ثم يفتح الصنبور ويترك إيتير البترول يسيل على شكل قطرات بطيئة حتى يعلو سطح هلام السيليس بحوالي ١ سم فقط من المحل ، عندها يغلق الصنبور ويضاف ٠,٥ مل من المزيج العضوي بواسطة ممص ويلطف لتجنب تشوه الطبقة العلوية للمادة الدامصة ، ثم يفتح الصنبور ثانية حتى يصل سطح السائل في أعلى العمود إلى مستوى هلام السيليس، توضع بعدها طبقة من الصوف الزجاجي أعلى العمود، ثم يملأ أنبوب العمود بالمحل الساحب مع المحافظة على انتظام السطح العلوي لهلام السيليس الذي يسمح للمحل بالخروج من الصنبور بشكل قطرات متتالية ٣٠ - ٤٠ قطرة في الدقيقة .

لاحظ عصابات الألوان التي تتشكل في العمود ، اجمع بدءاً من وصول العصابة الأولى الملونة إلى أسفل العمود المحل الخارج بشكل أجزاء أو قطفات في أرلينات صغيرة ومرقمة تضعها بشكل متتالي أسفل العمود بحيث لا تجمع

عصابتين ملونتين في أرلينة واحدة . كنف هذه القطفات أو الأجزاء بواسطة حمام مائي .



الشكل (٤ - ١٠)

المواد والأدوات اللازمة :

- عمود كروماتوغرافيا - صوف زجاجي - صفائح زجاجية عدد (٥) قياس
- ١٢ × ٤ سم - بيشر سعة ١٠٠ مل - حوض زجاجي - أنابيب اختبار - ملقط
- أنابيب شعرية - هلام السيليس - إيتر البترول - كلوروفورم - أزرق الميتل
- برتقالي الميتل - يود معدني .