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 وانحلاليتها 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 (الرئيسة) 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 بتشكل مراكز تبلور من

Scanned by CamScanner

الشائبة B . وبالرغم من ذلك فقلما تخلو من شائبة ولو صغيرة من B ، كأن تمتز 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 تنفصل 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 يتمتع 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 يتمتع 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 تنحل المادة بإحداهما بصورة جيدة وفي المذيب الآخر لا تنحل أو تكون انحلاليتها ضعيفة وعادة تستخدم أزواج المذيبات التالية :

(الغول الإيتلي- الماء) ــ (بنزن - إيتر بترول) ــ (أسيتون- إيتر بترول) ــ (بنزن - غول) ــ (أسيتون - غول) ــ (الإيتر - الكلوروفورم) ــ (الهكسان - الإيتر) ... الخ .

Scanned by CamScanner

الجدول (٤-١)

المذيب	الصيغة	درجة الغليان C^o	درجة التجمد C^o	قابلية المزج في الماء
إيتر البترول	-----	٦٠-٣٥	٠٠	-
الأسيتون	$CH_3-CO-CH_3$	٥٦	٩٥-	+
الإيتر الإيتلي	$(C_2H_5)_2O$	٣٤,٦	١١٦-	-
البنزن	C_6H_6	٨٠,٢	٥,٥	-
رباعي كلور الكربون	CCl_4	٧٦,٧	<٠	-
الكلوروفورم	$CHCl_3$	٦١,٣	<٠	-
الغول الميتلي	CH_3OH	٦٥	٩٨-	+
الغول الإيتلي	C_2H_5OH	٧٨	١١٦-	+
الماء	H_2O	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 الانحلال عن المحلول ، تبرد الرشاحة إما في حمام ثلجي مائي ، أو توضع في الثلاجة وبعد إتمام الترسيب نرشح الراسب المتشكل ونغسله على قمع الترشيح ونجففه .

Scanned by CamScanner

ـ 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 والملتصقة على الجدار ، كي تعمل كنواة للتبلور .

١ ـ 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 :

المردود = (وزن المادة الناتجة × ١٠٠) ÷ 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 لتحريض عملية البلورة .

٢ ـ تنقية حمض البنزوئيك بإعادة البلورة :

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

Scanned by CamScanner

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 البنزوئيك ، تفصل البلورات المتشكلة بالترشيح على قمع بوخنر، 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 يوجب إعادة البلورة مرة ثانية .

المواد والأدوات اللازمة :

أنابيب اختبار – قمع بوخنر – حوض زجاجي – قمع ترشيح – كأس زجاجي – قضيب زجاجي – أسبرين – السكروز – حمض البنزوئيك – حمض الساليسيليك – أسيتون – بنزن – غول ايتلي – ورق ترشيح .

٤-٢- الإبانة والاستخلاص :

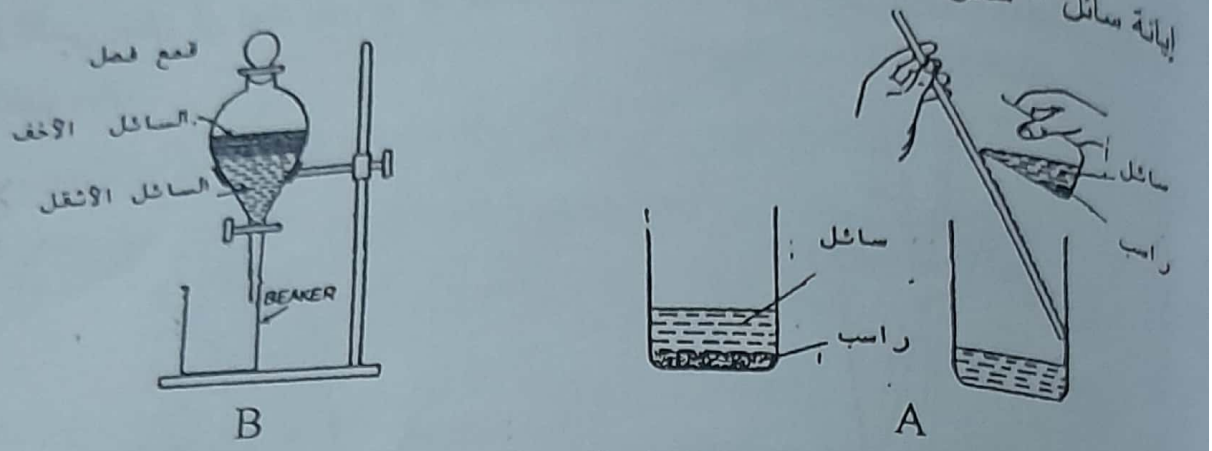
٤-٢-١ - الإبانة :

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

Scanned by CamScanner

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

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



الشكل (٤-١)

٤-٢-٢- الاستخلاص :

الاستخلاص: هو عملية فصل جسمين محلولين في مذيب ما أحدهما عن الآخر بالاستفادة من اختلاف توزعهما ما بين المحلول ومذيب أخر(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 صنبور القمع من وقت لآخر بعد توجيه فتحة الصنبور للأعلى ، تستمر هذه العملية حتى بلوغ التوازن (ما بين الضغط الموجود داخل القمع والضغط الخارجي) ، كما هو موضح في الشكل (٤-٢- A) .

Scanned by CamScanner

٤ - من الممكن فصله عن المزيج
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 الامتزاج بالمذيب A إذا مـا خضضـنا محلـول 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 :

لـنفرض أن X gr مـن 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 X_1 gr من المادة مذاباً في المذيب A وينتقل بالتالي $(X - X_1)$ gr من المادة إلى المذيب B . يمكن حساب عامل التوزع بالعلاقة :

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

حيث أن :

C_1 : تركيز الجسم المنحل في المذيب A

C_2 : تركيز الجسم المنحل في المذيب B

لدى توازن الجملة يكون لدينا : $C_1 = X_1 / V$ و $C_2 = (X - X_1) / L$

وبالتعويض في علاقة الثابت K نجد :

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

Scanned by CamScanner

الأدوات والمواد اللازمة :

بيشـــر عدد /٢/ سعته ١٠٠ و ٦٠٠ مل ـ قمع فصل ـ قمع بوخنر ـ جهـاز تقطـير بسيط ـ ورق ترشيح ـ ميزان حرارة ـ حمام مائي ـ شاي ـ كلوروفورم ـ أنابيب اختبار ـ إيتر البترول ـ حمض الأزوت المركز ـ حمض البيكريك ـ ماءات الأمونيوم ـ محلول خلات الرصاص ذو التركيز ١٠% وزناً

٤-٣- التسامي أو التصعيد :

التســامي أو التصــعيد : هــو تحول المادة الصلبة بالتسخين من الحالة الصــلبة إلــى الحالة البخارية (الغازية) دون المرور بالحالة السائلة وذلك في درجة حرارة محددة تتوقف على الضغط المطبق على هذه المادة . وتعرف **نقطة التصــعيد** 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 تتشطر هذه الأخيرة كلياً مما يؤدي إلى عدم نقاوة المــادة المتصعدة ، 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 .

هــناك أجهــزة عديدة ومتنوعة لتحقيق هذه العملية فمنها ما يعمل تحت الضــغط الجوي النظامي وبعضها يعمل تحت الضغط المنخفض ، ويتألف أبسط هــذه الأجهــزة كما هو مبين بالشكل (٤ - ٤) من جفنة من البورسلان توضع فــيها المــادة المراد تصعيدها وتغطى الجفنة بورقة ترشيح مثقبة ، تغطى الجملة بعدها بقمع زجاجي بعد سده بقطعة من الصوف الزجاجي ، تسخن الجفنة تسخيناً لطــيفاً 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 .

Scanned by CamScanner

الأدوات اللازمة :

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

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 .

٤-٤-١- 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 مثلا 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 وستنخفض 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 .

Scanned by CamScanner