

العمل التطبيقي الأول : اعادة البلورة

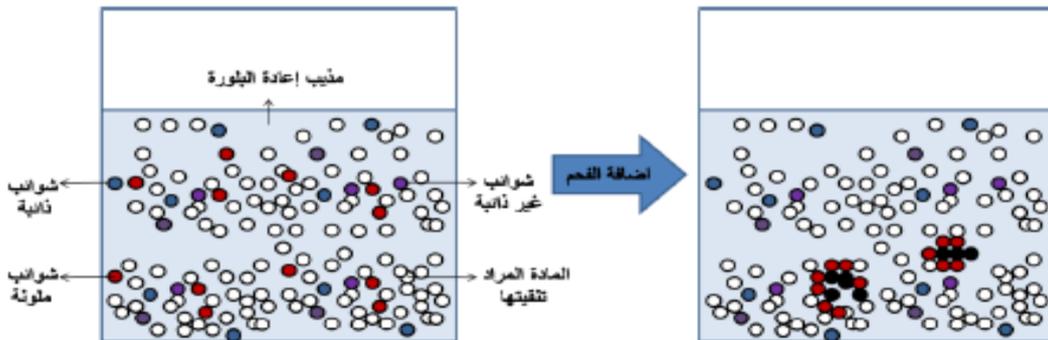
1. مقدمة :

المواد النقية هي مواد تحتوي على جزيئات لها نفس التركيب الكيميائي ، لكن للأسف ، معظم المركبات الكيميائية المحضرة أو المستخلصة من مصدر طبيعي تحتوي على العديد من الشوائب (غير نقية) ، ومن هنا لابد من إيجاد طرق كيميائية للحصول على المواد في صورة نقية من أهم هذه الطرق طريقة إعادة البلورة recrystallization . إعادة البلورة هي طريقة تستخدم لتنقية المواد الصلبة اعتمادا على اختلاف الذوبانية للمادة المراد تنقيتها والشوائب في مذيب ما (مذيب تنطبق عليه شروط إعادة البلورة) . حيث تتم عملية إعادة البلورة عن طريق إذابة المادة المحتوية على الشوائب في مذيب (يذوب المادة عند درجة حرارة عالية) وعندما يترك المذيب ليبرد تدريجيا تبدأ جزيئات المادة المراد تنقيتها بالتجمع و التبلور مخلفة وراءها الشوائب في المحلول .

2. تعريف التقنية

يستخدم في عملية إعادة التبلور محلول مشبع من المادة المراد تنقيتها، ويرشّح على الساخن، وذلك من أجل التخلص من الشوائب غير المنحلة، تجري بعد ذلك عملية تبريد من أجل دفع المواد على التبلور مرة أخرى وذلك بشكل تدريجي بحيث نحصل على المادة النقية المرغوبة.

في حال وجود مواد شائبة ملوّنة تضاف مواد مازّة مثل الفحم المنشط أو الألومينا المنشطة أو تراب المشطورات (تراب دياتومي) إلى المحلول المشبع الساخن لإزالة اللون، ثم بترشيح المادة المازة على الساخن.



تعتمد هذه الطريقة من التنقية على اختلاف ذوبانية المركبات العضوية الصلبة في مذيبات متعددة. وإذا كانت الشوائب أكثر ذوبانية من المركب الرئيسي في ذلك المذيب فإن عزل المركب الرئيسي يكون بدون أية مصاعب ويتبلور بعد تبريد المحلول المشبع الساخن. بينما تبقى الشوائب ذائبة في المحلول البارد والذي يدعى السائل أو المذيب الأم.

على العموم و لأن معدل التبلور مختلف ، فإن عملية عزل تامة يمكن تحقيقها للمركب النقي بعد فترة من الزمن، بينما تبقى الشوائب ذائبة في المحلول لقلّة تركيزها وعدم وصول بلورتها إلى حالة فوق الإشباع . تستخدم عادة المذيبات العضوية في تنقية وإعادة بلورة المركبات العضوية مثل الكحولات والأسيتون والأثير والبنزين والكلورفوم وحمض الخليك الثلجي وخلات الإيثيل وغيرها من المذيبات، كما يستخدم في بعض الأحيان الماء لقطبيته العالية.

تستخدم المذيبات الثنائية في عمليات البلورة عندما لا يذوب المركب غير النقي في أحد هذه المذيبات.

3. أنواع إعادة التبلور :

إعادة تبلور باستخدام مذيب وحيد

إعادة تبلور باستخدام عدة مذيبات

إعادة تبلور بالترشيح على الساخن

4. خواص المذيب الذي يستعمل في عملية التبلور :

1. يجب ان تذاب المادة المراد تنقيتها في المذيب عند درجة حرارة غليانه وتترسب على هيئة بلورات بالتبريد اذ لا يجوز استعمال المذيب الذي فيه المادة غير النقية قبل التسخين.
 2. عدم تفاعله مع المركب المراد تنقيته.
 3. يفضل ان يكون رخيص الثمن وعدم اشتعاله وعدم سميته.
 4. يجب ان لا يذيب الشوائب او يذيب اقل ما يمكن منها.
 5. قلة درجة غليانه حتى يسهل ازالته من بلورات المركب النقي (في عملية التجفيف).
- في بعض الاحيان قد يصعب او يتاخر انفصال المذيب في المحلول ففي هذه الحالة يجب اجراء ما يلي :

1. اضافة بلورة او بلورتين من المركب المذاب ان كانت متوفرة لكي تعمل هذه البلورة كنواة تتجمع حولها بلورات المادة المراد تنقيتها.

2. خدش جدارن الدورق او البيشر الحاوي على المركب المراد جمعه بمحرك زجاجي حتى تعمل الشحنات المتولدة بالحث كنواة تتجمع حولها البلورات.
3. اضافة كمية من مذيب اخر بحيث تمتزج امتزاج تام بالمذيب الأول ويكون اقل اذابة للمادة الذائبة من المذيب الأول ففي هذه الحالة يعمل المذيب الثاني على دفع البلورات خارج المذيب الأول.
4. التسخين.
5. التبريد.

5. خطوات التقنية

• اختبار المذيب المناسب :

لاجراء تجربة على قابلية ذوبان مادة صلبة تنقل كمية صغيرة (20ملغم) من المادة المراد تنقيتها بواسطة ملعقة صغيرة الى انبوب اختبار ويضاف اليها حوالي (0,5 مل) من المذيب نحرك المادة بواسطة قضيب زجاجي فعندما تكون المادة العضوية عديمة الذوبان في المذيب البارد يسخن المحلول ويلاحظ ذوبان المادة العضوية , وفي حالة استعمال مذيبات قابلة للاشتعال يسخن انبوب الاختبار في حمام مائي فاذا ذابت المادة كلها في المذيب الساخن ففي هذه الحالة يكون المذيب مناسباً لاذابة المادة العضوية اما في حالة عدم ذوبان المادة الصلبة بصورة تامة في المذيب الساخن يجب اضافة كمية اخرى من المذيب للحصول على محلول لائق , يبرد المحلول الناتج تحت صنبور الماء واذا احتاج الامر تحك جدران الانبوبة بواسطة قضيب زجاجي ويلاحظ ظهور البلورات .

وهكذا تكون عملية اختبار المذيب المناسب بأخذ عدة مذيبات مثل الماء والكحول الايثيلي والاسيتون او البنزين وغيرها , ويلاحظ في عملية اختبار المذيب المناسب المصطلح المعروف (الشبيه يذيب الشبيه) اي ان المذيب المستقطب يذيب المادة المستقطبة والمذيب غير المستقطب يذيب المادة غير المستقطبة اي ملاحظة التشابه في تركيب وخاصية المادة العضوية الصلبة مع المذيب المناسب.

• الترشيح :

بعد تذويب المادة على السخان الكهربائي يرشح المحلول المتكون للتخلص من الشوائب الغير ذائبة .

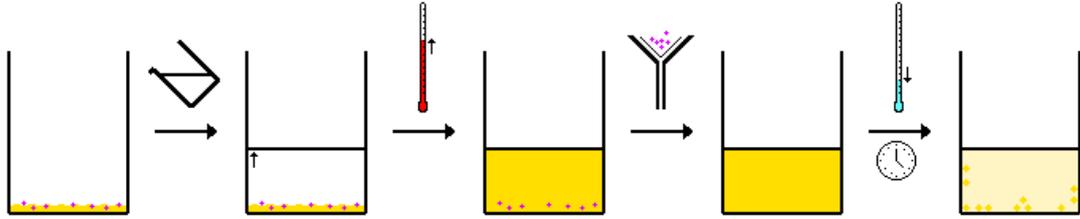
عند الترشيح يجب مراعاة الأتي :

- أن تكون درجة حرارة المستقبل (الدورق والقمع و ورقة الترشيح) مرتفعة أي أن جميع الأدوات يجب أن تكون على السخان وذلك لمنع ترسب المادة على سطح ورق الترشيح إذا كانت درجة حرارة المستقبل أقل

- أن يتم الترشيح على هيئة دفعات صغيرة لكي لا يتعرض المحلول للهواء البارد فتترسب المادة المراد تنقيتها على ورقة الترشيح

● تبريد المحلول و تكون البلورات :

يترك الدورق ليبرد ببطء و بدون تحريك حتى تتكون بلورات المادة العضوية ملاحظة : تحريك المحلول يؤدي إلى تكسر البلورات و التبريد السريع (باستخدام الحمام الثلجي يسرع من عملية تجمع البلورات فتحجز بين جزيئاتها الشوائب و ترشح في الاخير بقمع بختل فصل البلورات النقية .



العمل التطبيقي الثاني : الاستخلاص سائل – سائل

1. مقدمة :

تعتمد طرائق الفصل على وجود اختلاف في خاصية واحدة أو أكثر من الخواص الفيزيائية أو الكيميائية للمواد المراد فصلها مثل : درجة الغليان - الانحلالية - درجة الانصهار - الكثافة وكلما زاد الاختلاف في خاصية من هذه الخصائص لمادتين كلما سهل فصل هاتين المادتين، فالاستخلاص يعد من الطرق العملية الهامة المستعملة في فصل المركبات العضوية وتنقيتها ويستخدم على نطاق واسع في استخلاص المركبات العضوية الموجودة و يمكن تعريف الاستخلاص : بأنه عملية فصل مركب من مزيج بواسطة مذيب مناسب.

و عمليا : يستخدم الاستخلاص في فصل مركب عضوي من محلول مائي ، أو فصل مادة معلقة في محلول ما . يتم الاستخلاص مثلا بواسطة خض المحلول المائي مع مذيب عضوي لا يمتزج مع الماء ومن ثم السماح للطبقتين السائلتين بالانفصال عن بعضهما البعض وأثناء هذه العملية تتوزع المادة المذابة التي يراد استخلاصها بين الطبقتين المائية والعضوية بدرجة تركيز معتمدة على درجة قدرة الإحلال للمذيبين (الماء والمذيب العضوي) ويدعى المذيب العضوي بشكل عام بالمذيب المستخلص ويعتمد اختياره على عاملين أساسيين :

الأول : قدرته الجيدة على إذابة المادة المراد استخلاصها

الثاني : سهولة فصله من المذاب.

الاستخلاص سائل سائل طريقة تستخدم لفصل المادة بناء على نسبة انحلالها في طورين غير ممتزجين مع بعضهما البعض ويستخدم لتحقيق الأهداف التالية :

• التخلص من المتداخلات

- لزيادة تركيز المادة قبل التحليل
- انتاج مادة قابلة للتقدير والقياس

2. الشروط الواجب توافرها بالمذيب العضوي المستخدم للاستخلاص :

- أن يكون مذيب جيد للمادة المراد استخلاصها
- أن ينفصل عن الماء بسرعة وبشكل كامل عند استقرار المحلول (لا يمتزج)
- الوزن النوعي Specific gravity وهو يساوي كثافة المذيب العضوي مقسوما على كثافة الماء (الفرق بالكثافة عن الماء كبير) كلما كان الوزن النوعي للمحل العضوي أكبر بكثير من واحد أو أصغر بكثير من الواحد كلما كان الانفصال تامة وسريعة
- عدم حدوث أي تفاعل كيميائي مع المذيب
- تكلفته منخفضة
- امكانية استعادة المادة منه
- أن يمتلك لزوجة منخفضة

سؤال : لماذا تفضل بعض المركبات (كالمواد الدوائية مثلا) أن تبقى في الطور العضوي على

الطور المائي وبعضها بالعكس يبقى في الطبقة المائية ؟

لا يوجد جواب قاطع لهذا السؤال ولكن نستطيع أخذ الملاحظات التالية بعين الاعتبار : المادة

المنحلة تفضل المذيب الذي تكون فيه أكثر ثبات و الشبيه يحل الشبيه : والمواد القطبية ، والأملاح

تنحل بالمذيبات القطبية, والغير قطبية لا تذوب بالماء ولكنها تذوب بالمذي البات العضوية

3. الاستخلاص بالمذيبات :

يتجزأ المذاب في الاستخلاص سائل - سائل بين طورين غير قابلين للمزج ، وفي معظم الحالات يكون أحد

الطورين مائية والطور الثاني عبارة عن مذيب عضوي مثل ثنائي اتيل ايترا أو الكلوروفورم ،

بفرض أن المحلول المائي يحوي مادتين A ، B فعند اضافة المذيب العضوي وبعد التحريك الكافي وترك المزيج ليستقر فالمادة التي تذوب بالجزء العضوي سيتم استخلاصها أو استخلاص جزء منها وبسبب كون الأطوار غير قابلة للمزج فإنها تشكل طبقتين مع طور أكثف يكون في القاع .

يوجد المذاب في البداية في أحد الأطوار وبعد الاستخلاص فإنه يتواجد بالطورين ، وتتحدد كفاءة الاستخلاص سائل - سائل بثابت توازن المذاب المتجزئ بين الطورين, كما تتأثر كفاءة الاستخلاص بأي من التفاعلات الثانوية المتضمنة للمذاب مثل توازنات حمض- أساس وتشكل المعقدات .



4. معاملات التجزئة ونسب التوزيع Partition Coefficients and Distribution ratios

وجدنا فيما سبق أن تجزئة المذاب بين الطورين توصف بمعامل التجزئة ، فإذا كان المذاب بداية في الطور المائي واستخلص في الطور العضوي

$$S_{aq} \rightleftharpoons S_{org}$$

يكون معامل التجزئة معطيا بالعلاقة التالية :

$$K_D = \frac{[S_{org}]}{[S_{aq}]}$$

إن القيمة المرتفعة لـ K تشير إلى أن استخلاص المذاب في الطور العضوي يكون مشجعة، و لتقييم كفاءة الاستخلاص يجب النظر إلى التركيز الكلي للمذاب في كل طور ، لذلك نعرف نسبة التوزع D ، الممثلة لنسبة التركيز الكلي في كل طور

$$D = \frac{[S_{org}]_{tot}}{[S_{aq}]_{tot}}$$

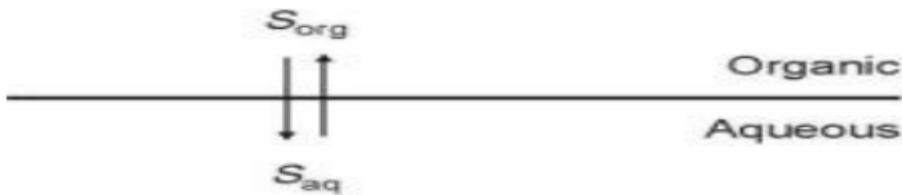
عند وجود مذاب بصيغة واحدة فقط في كل طور ، فإن معامل التجزئة ونسبة التوزع تكون متماثلة وإذا كان المذاب متواجداً بأكثر من صيغة واحدة في أحد الطورين يأخذ كل من K_D و D قيمة مختلفة .
فمثلاً لنفرض أن مذاباً موجوداً بصيغتين بالطور المائي A و B ، فإن صيغة واحدة فقط ولتكن A تتجزأ بين الطورين وبالتالي :

$$D = \frac{[S_{org}]_A}{[S_{aq}]_A + [S_{aq}]_B} \leq K_D = \frac{[S_{org}]_A}{[S_{aq}]_A}$$

ويكون هذا التمييز بين K_D و D هاما لأن معامل التجزئة عبارة عن ثابت توازن له قيمة ثابتة من أجل تجزئة مذاب بين طورين

5. الاستخلاص سائل - سائل بدون تفاعلات ثانوية :

في الصيغة البسيطة للاستخلاص سائل - سائل يكون التفاعل الوحيد الذي يؤثر بكفاءة الاستخلاص هو تجزئة المذاب بين الطورين كما هو موضح في الشكل التالي :



في هذه الحالة يكون معامل التجزئة ونسبة التوزع متساوية كما هي موضحة في المعادلة (1) :

$$D = \frac{[S_{org}]_{tot}}{[S_{aq}]_{tot}} = \frac{[S_{org}]}{[S_{aq}]}$$

ويتطلب مبدأ حفظ الكتلة أن تكون مولات المذاب الموجودة في البداية في أحد الأطوار مساوية للمولات المدمجة للمذاب في الطور المائي والعضوي بعد الاستخلاص كما هي موضحة في المعادلة (2) :

$$(\text{Moles aq})_0 = (\text{moles aq})_1 + (\text{moles org})_1$$

حيث تشير الأدلة خارج الأقواس إلى عدد مرات الاستخلاص ، ويكون تركيز S في الطور المائي بعد الاستخلاص كما هو موضح في المعادلة (3) :

$$[S_{aq}] = \frac{(\text{moles aq})_1}{V_{aq}}$$

أما التركيز S بالطور العضوي فيكون كما هو موضح في المعادلة (4) :

$$[S_{org}] = \frac{(\text{moles org})_1}{V_{org}}$$

حيث V_{org} و V_{aq} حجبي الطورين المائي والعضوي على الترتيب وبحل المعادلة (2) من أجل $(\text{moles org})_1$ والتعويض في المعادلة (4) نحصل على المعادلة (5) :

$$[S_{org}] = \frac{(\text{moles aq})_0 - (\text{moles aq})_1}{V_{org}}$$

نعوض المعادلة (3) و المعادلة (4) في المعادلة (1) نحصل على :

$$D = \frac{\{(\text{moles aq})_0 - (\text{moles aq})_1\}/V_{org}}{(\text{moles aq})_1/V_{aq}}$$

$$D = \frac{(\text{moles aq})_0 V_{aq} - (\text{moles aq})_1 V_{aq}}{(\text{moles aq})_1 V_{org}}$$

وبالترتيب و الحل من كسر (جزء) المذاب المتبقي في الطور المائي بعد استخلاص واحد نحصل على المعادلة (6) :

$$(q_{aq})_1 = \frac{(\text{moles } aq)_1}{(\text{moles } aq)_0} = \frac{V_{aq}}{DV_{org} + V_{aq}}$$

ويكون كسر المذاب الموجود في الطور العضوي بعد استخلاص واحد معطيا العلاقة التالية

$$(q_{org})_1 = \frac{(\text{moles } org)_1}{(\text{moles } org)_0} = 1 - (q_{aq})_1 = \frac{DV_{org}}{DV_{org} + V_{aq}}$$

ويبين المثال التالي كيفية استخدام المعادلة (6) في حساب كفاءة استخلاص بسيط سائل - سائل .

مثال : مذاب S يأخذ فيه K_D القيمة 5.00 بين الماء والكلوروفورم وقد استخلص 50.00 mL من عينة تركيز مذابها في محلول مائي 0.050 M مع 15.00 mL من الكلوروفورم والمطلوب :

1. ما هي كفاءة الاستخلاص لهذا الفصل
2. احسب التركيز النهائي للمذاب في كل طور
3. ما هو حجم الكلوروفورم اللازم لاستخلاص % 99.9 من المذاب وفسر النتيجة الحاصلة الحل :

نعلم أنه من أجل استخلاص بسيط سائل - سائل تكون نسبة التوزيع D ومعامل التجزئة K_D

متماثلة

الحل :

1- يعطى كسر المذاب المتبقي في الطور المائي بعد الاستخلاص بالعلاقة

$$(q_{aq})_1 = \frac{V_{aq}}{DV_{org} + V_{aq}} = \frac{50.00 \text{ mL}}{(5.00)(15.00 \text{ mL}) + 50.00 \text{ mL}}$$

وبالتالي فان الكسر الموجود من المذاب في الطور العضوي يساوي :

$$(q_{org})_1 = 1 - (q_{aq})_1 = 1 - 0.400 = 0.600$$

وتكو كفاءة الاستخلاص هي النسبة المئوية للمذاب المنقولة بنجاح من الطور الابتدائي الى الطور المستخلص , لهذا فان كفاءة الفصل تساوي 60%

2- إن مولات المذاب الموجودة في الطور المائي قبل الاستخلاص هي :

$$(Moles\ aq)_0 = [S_{aq}] \times V_{aq} = \frac{0.05\text{mol}}{L} \times 0.05000\ L = 0.0025\text{mol}$$

وبما أن 40 % من المذاب بقيت في الطور المائي و 60% استخلصت في الطور العضوي , فامولات المذاب في كل طور بعد الاستخلاص تحسب بالشكل التالي :

$$(Moles\ aq)_1 = 0.0025\text{mol} \times (0.400) = 0.001\text{mol}$$

$$(moles\ org)_1 = (moles\ aq)_0 - (moles\ aq)_1$$

$$= 0.0025\text{mol} - 0.0010\text{mol} = 0.0015\text{mol}$$

ويكون تركيز المذاب في كل طور وفق التالي :

$$[S_{aq}]_1 = \frac{(moles\ aq)_1}{V_{aq}} = \frac{0.0010\text{mol}}{0.0500L} = 0.020M$$

$$[S_{org}]_1 = \frac{(moles\ org)_1}{V_{org}} = \frac{0.0015\text{mol}}{0.01500L} = 0.10M$$

3- ومن أجل استخلاص 99.9% من المذاب يجب أن يكون :
 $(q_{aq})_1 = 0.001$, وبحل المعادلة (7-2) من أجل V_{org} وإجراء الاستبدالات المناسبة نحصل على :

$$V_{org} = \frac{V_{aq} - (q_{aq})V_{aq}}{(q_{aq})_1 D} = \frac{50.00\text{mL} - (0.001)(50.00\text{mL})}{(0.001)(5.00)} = 9990\text{mL}$$

من الواضح في هذا الجواب أن عملية استخلاص واحدة ليست معقولة تحت هذه الشروط لان حجم الطور العضوي اللازم كبير جدا وغير مناسب لهذه العملية, وهكذا نجد من المثال السابق أن استخلاصا واحدا يقود إلى كفاءة استخلاص مقدارها 60 % فقط ، فإذا أجري استخلاص ثان فإن كسر (جزء) المذاب المتبقي في الطور المائي $(aq)_2$ يعطى بالعلاقة:

$$(q_{aq})_2 = \frac{(moles\ aq)_2}{(moles\ aq)_1} = \frac{V_{aq}}{DV_{org} + V_{aq}}$$

فإذا كانت حجوم الطبقات المائية والعضوية هي نفسها من أجل كلا الاستخلاصين فإن الكسر التراكمي للمذاب المتبقي في الطبقة المائية بعد عمليتي استخلاص $(Q_a)_2$ يساوي:

$$(Q_{aq})_n = \left(\frac{V_{aq}}{DV_{org} + V_{aq}} \right)^n$$