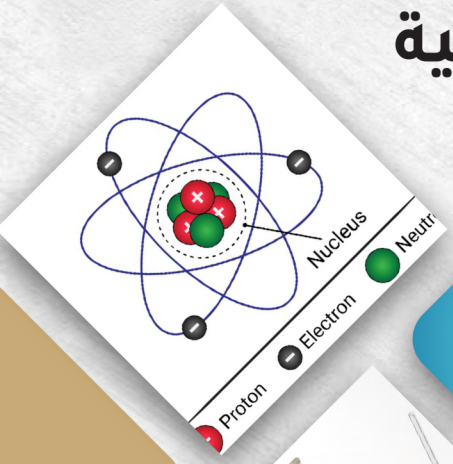
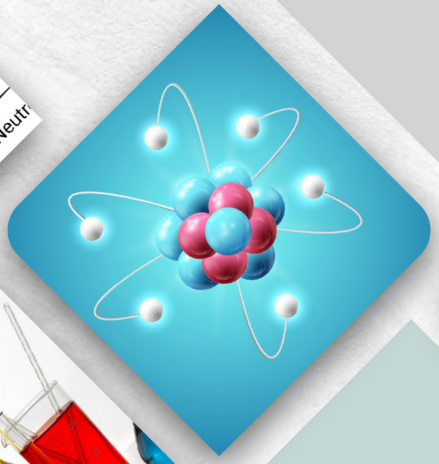
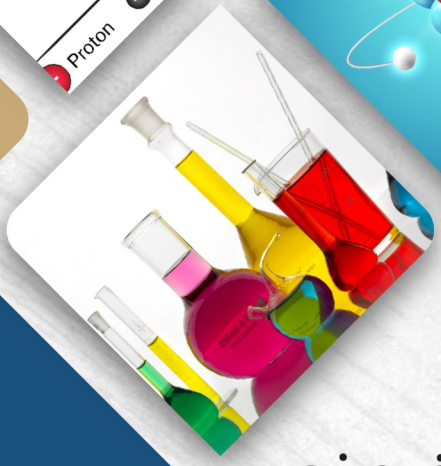
سلسلة الدراسات العلمية (2)

تجارب الكيمياء العامة العملية

لطلاب السنة الأولى الجامعية للكليات التطبيقية







د. آدم أحمد فرح نصر

الطبعة الأولى - 2023

تجارب الكيمياء العامة العملية
لطلاب السنة الأولى الجامعية للكليات التطبيقية

د. آدم أحمد فرح نصر

الطبعة الأولى
2023

سلسلة الدراسات العلمية (2)

تجارب الكيمياء العامة العملية

لطلاب السنة الأولى الجامعية للكليات التطبيقية

د. آدم أحمـد فـرح نصـر

الطبعة الأولى 2023م

اســم الكــتاب

تجارب الكيمياء العامة العملية
لطلاب السنة الأولى الجامعية للكليات التطبيقية

الـمؤلــف

د. آدم أحمد فرح نصر

الناشـــــر

دار آريثيريا للنشر والتوزيع - الخرطوم - السودان

جوال: -00249122094856 121566207

البريـــد الإلكترونـي

arithriaforpublishing@gmail.com

تاريخ النشر

الطبعة الأولى 2023م

جميع حقوق الطبع محفوظة للناشر والمؤلف
لا يسمح بإعادة إصدار هذا الكتاب أو أي جزء منه أو تخزينه كنسخة إلكترونية
أو نقله بأي شكل من الأشكال دون إذن خطي مسبق من المؤلف والناشر

إهداء

إلى روح والــدي مع الخالديـــن

ربي أرحمهما كما ربياني صغيرا

..... إلي رفيقة الدرب والمشوار .....

..... فايـــزة .....

.... إلـــى ....

أعــزائي وملــح حيـاتــي

... محمد ....

... مآل ....

... مُنصف ....

... نجاح ....

... قمر الأنبياء ....

..... عين الله ترعاهم .....

الـمحتويـــات

الرقم	العنـــوان	الصفحة
أ	الإهداء	3
ب	مقدمة المؤلف	13
الباب الأول: التحليل الكيفي للأملاح الغير العضوية		
1	المقدمة	16
2.1	التحليل الكيميائي	17
1.2.1	التحليل الكيفي	18
2.2.1	التحليل الكمي	18
3.1	أهمية دراسة التحليل الكيميائي	18
3.1.1	خطوات التحليل الكيميائي	19
2.3.1	تجفيف ووزن العينة	20
3.3.1	تصنف المواد وفقاً للذوبانية في الماء إلي ثلاثة	20
4.3.1	إذابة المركبات غيرالعضوية	21
5.3.1	إذابة المركبات العضوية وفصل الشوائب أو المتداخلات	21
6.3.1	اختيار طريقة التحليل	22
4.1	إحتياطات السلامة والآمان في معمل الكيمياء	22

1.4.1	تعليمات السلامة داخل المختبر الكيميائي:	23
2.4.1	المواد الكيميائية الضارة وكيفية التعامل معها	25
3.4.1	كيفية إعداد التقرير عن التجارب المعملية	27
5.1	الكشف عن الانيونات والكاتيونات في المركبات غير العضوية	27
1.5.1	التجربة الأولى: الكشف عن الشقوق الحامضية للأملاح الغير عضوية	28
2.5.1	خطوات الكشف عن الشق الحمضي للأملاح الغيرعضوية	33
3.5.1	الكشف عن مجموعة حامض الهيدروكلوريك المخفف:	34
3.5.1	التجربة الثانية: الكشف عن مجموعة حامض الكبريتيك المركز	41
4.5.1	التجربة الثالثة: الكشف عن المجموعة العامة	44
5.5.1	التجربة الرابعة: الكشف عن الشقوق القاعدية للأملاح غير العضوية	47
6.5.1	التجربة الخامسة: الكشف عن كاتيونات المجموعة الأولي للشقوق القاعدية	49
7.5.1	التجربة السادسة: المجموعة الثانية Group (II) الكشف عن كاتيونات المجموعة (أ) للشقوق القاعدية	50
8.5.1	التجربة السابعة: الكشف عن للشقوق القاعدية المجموعة الثانية (ب)	57
9.5.1	التجربة الثامنة الكشف عن للشقوق القاعدية للمجموعة الثالثة	57
10.5.1	التجربة التاسعة: الكشف عن للشقوق القاعدية للمجموعة الرابعة	62
11.5.1	التجربة العاشرة: الكشف عن للشقوق القاعدية للمجموعة الخامسة	67

12.5.1	التجربة الحادية عاشر: الكشف عن للشقوق القاعدية للمجموعة السادسة	71
الباب الثاني: التحليل الكمي الحجمي		
.2	أسس التحليل الحجم	76
2.1	أدوات المعايرة	76
2.2	تحضير المحاليل	85
1.2.2	طرق التعبير عن التركيز	85
2.2.2	طرق تحضير المحاليل	85
3.2.2	التجربة الأولى: تحضير المحاليل القياسية	86
4.2.2	أنواع المعايرات الحجمية	92
5.2.2	معايرات الأحماض والقواعد	92
5.2.2	معايرات الأكسدة والاختزال	93
6.2.2	معايرات الترسيب	94
7.2.2	معايرات التعقيد	94
8.2.2	التجربة الثانية: تحديد تركيز هيدروكسيد الصوديومNaOH بواسطة محلول HCl القياسي	95
9.2.2	التجربة الثالثة: تحديد تركيز حامض HCl باستخدام محلول قياسي من كربونات الصوديوم	96
10.2.2	التجربة الرابعة: معايرة خليط من كربونات الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم بواسطة محلول HCl القياسي	98
11.2.2	التجربة الخامسة: ايجاد تركيز حامض الكبريتيك H2SO4 باستخدام محلول حامض الهيدروكلوريك القياسى وهيدروكسيد الصوديوم	101

12.2.2	معايرات الأكسدة والإختزال	103
13.2.2	التجربة السادسة: إيجاد تركيز لمحلول كبريتات الحديد (II) المائية باستخدام محلول بيرمنجنات البوتاسيوم القياسي	104
14.2.2	التجربة السابعة: تعيين تركيز محلول برمنجينات البوتاسيوم باستخدام محلول قياسي من حامض الأكساليك المائي	104
15.2.2	التجربة الثامنة: إيجاد تركيز محلول كبريتات الحديد II المائية باستخدام محلول قياسي من ثاني كرومات البوتاسيوم	105
16.2.2	التجربة التاسعة: الأكسدة بواسطة اليود	107
17.2.2	التجربة العاشرة: تحديد تركيز لخليط من حامض الأوكساليك وأكسلات الصوديوم باستخدام $MnSO_4$ القياسي ومحلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي	109
3.2	أنواع معايرات الترسيب	111
1.3.2	طريقة تكوين راسب ملون (طريقة مورMohr′s Method)	111
2.3.2	طريقة تكوين راسب ملون (طريقة فولهارد Volhard′s Method)	112
3.3.2	طريقة أدلة الإمتزاز طريقة فاجان Fajan′s Method:	112
4.3.2	طريقة ليبيج Liebigs Method (طريقة التعكير Turbidity method)	113
5.3.2	التجربة الحادية عشر: إيجاد تركيز مح محلول نترات الفضة باستخدام محلول قياسي من كلوريد الصوديوم باستخدام قريقتي موهر وفاجان	113
6.3.2	التجربة الثانية عشر: تقدير عيارية ومولارية كلاً من كلوريد الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك في الخليط بأستخدام محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم ونترات الفضة عملياً	116
7.3.2	التجربة الثالثة عشر: معايرات تكوين المعقدات (المتراكبات) التي تستخدم فيها الأديتا EDTA	119

8.3.2	ايجاد تركيز ايونات الكالسيوم بوحدة ppmبمعايرته ضد محلول EDTA القياسى	122
الباب الثالث تجارب الكيمياء العضوية العملية		
.3	التجربة الأُولى: إختبارات ذوبانية المركبات	125
2.3	التجربة الثانية: تفاعلات الكشف النوعي للعناصر في المركبات العضوية	128
3.3	التجربة الثالثة: تفاعلات التحليل الكيفي للكحولات	133
3.4	التجربة الرابعة: تفاعلات الكحول الإيميلي	135
3.5	التجربة الخامسة: تفاعلات الكشف الألدهيدات والكيتونات	136
3.6	التجربة السادسة: تفاعلات الأحماض العضوية الأليفاتية	140
3.7	التجربة السابعة: تفاعلات الأحماض الأروماتية:	144
3.8	التجربة الثامنة: تفاعلات المركبات الأروماتية	144
3.9	التجربة التاسعة: تفاعلات الفينولات	149
10.3	التجربة العاشرة: تفاعلات الأمينات	150
الباب الرابع: فصل وتنقية المركبات العضوية		
.4	التقطير	154
1.4	التجربة الأولى التقطير عند الضغط الجوي	155
2.4	التجربة الثانية: تقطير حجم معلوم من الماء عند الضغط الجوي	158
3.4	التجربة الثالثة: التقطير التجزيئي	158
4.4	التجربة الرابعة: التقطير التجزئي لفصل خليط الماء والميثانول	160
5.4	التجربة الخامسة: إعادة البلورة للكافيئين المستخلص من أوراق نبات الشاي	162

6.4	التجربة السادسة: إستخلاص الكافيئين من أوراق الشاي وإعادة بلورته	166
7.4	التجربة السابعة: إعادة بلورة حامض البنزويك	168
8.4	التجربة الثامنة: تحضير الإسبيرين	169
9.4	التجربة التاسعة: تحضير حامض البكريك	169
10.4	التجربة العاشرة: تجربة تحضير وصناعة الصابون	170
11.4	التجربة الحادية عشر: تحليل زيت زهرة الشمس بتحديد عدد البيروكسيد	172
12.4	التجربة الثانية عشر: تحليل عينة من الزبادي التجاري بتحديد نسبة حامض اللاكتيك	173
الباب الخامس: تحليل الجزيئات الحيوية		
.5	تحليل الجزيئات الحيوية	175
1.5	الكاربوهيدرتات	176
2.5	تحليل الكاربوهيدرتات	179
3.5	إختبارات الخواص الكيميائية للكربوهيدرات	180
1.3.5	التجربة الأُولى: إختبار مولش	180
2.3.5	التجربة الثانية: تفاعل الأنثرون	182
3.3.5	التجربة الثالثة: إختبارات التعرف على السكريات المختزلة 1. إختبار فهلنج	183
4.3.5	التجربة الرابعة: إختبار بندكت	184
5.3.5	التجربة الخامسة: إختبار بارفويد	185
6.3.5	التجربة السادسة: إختبار تولوين	186

7.3.5	التجربة السابعة: إختبار سيليوانوف	187
8.3.5	التجربة الثامنة: إختبار خلات الأنيلين	188
9.3.5	التجربة التاسعة: تكوين بلورات الأوسازونات	188
10.3.5	التجربة العاشرة: إختبار تأثير حامض الكبريتيك المركز	190
11.3.5	التجربة الحادية عشر: إختبارات السكريات المتعددة	191
12.3.5	التجربة الثانية عشر: إختبارات الذوبان للسكريات 1. إختبار الذوبانية 2. إختبار اليود 3. إختبار اليود خاص بالنشا 4. إختبار التحلل المائي 5. إختبار خلات الرصاص القاعدية	192
4.5	تحليل الدهون	195
1.4.5	التجربة الأولى: الخواص الطبيعية للدهون الذوبانية	199
2.4.5	التجربة الثانية: اختبار التشبع	199
3.4.5	التجربة الثالثة: تقدير عدد التصبن	201
4.4.5	التجربة الرابعة: تقدير العدد اليودي	202
5.4.5	التجربة الخامسة: تقدير عدد البيروكسيد	204
6.4.5	التجربة السادسة: تقدير عدد الحامض	205
7.4.5	التجربة السابعة: تقدير عدد الأسيتيل	207
5.5	البروتينات Proteins	209
1.5.5	التجربة الأولى: التحلل المائي للبروتينات الكشف عن النيتروجين الكشف الكيفي عن النيتروجين العضوي	211

2.5.5	التجربة الثانية: الكشف عن الكبريت الكلي وغير المؤكسد	212
3.5.5	التجربة الثالثة: التحليل الكيفي عن الفسفور في البروتينات	214
4.5.5	التجربة الرابعة: إختبارات التحليل الكيميائي للبروتينات 1. إختبار البيوريت العادي 2. تجربة اختبار البيوريت مع اليوريا: 3. تجربة تفاعل النينهيدرين	214
5.5.5	التجربة الخامسة: تفاعل ميللون	216
6.5.5	التجربة السادسة: تفاعل زانثوبريتك	217
7.5.5	التجربة السابعة: ترسيب البروتينات	218
8.5.5	التجربة الثامنة: ترسيب البروتينات بواسطة الكواشف الفعالة للقلويدات	219
9.5.5	التجربة التاسعة: ترسيب البروتينات بواسطة محاليل مركزة لبعض الأملاح	219
10.5.5	التجربة العاشرة: ترسيب البروتينات بالكحولات	220
11.5.5	التجربة الحادية عشر: ترسيب البروتينات بحامض النيتريك	220
12.5.5	التجربة الثانية عشر: تجميع البروتينات بالحرارة	221
المراجع		222
الملحقات		223

الـمقدمـــة

نبعت فكرة هذا الكتاب من خلال التجربة والممارسة والخبرة في تدريس طلاب السنة الأولى مادة الكيمياء العامة والأساسية للكليات التطبيقية (كليات التربية القسم العلمي، كلية العلوم، كلية الطب والعلوم الصحية، كلية الصحة العامة وصحة البيئة، كلية الهندسة ، وكلية الموارد الطبيعية وبالإضافة لكليتي شمال كردفان وكلية شيكان الطبيتين ، بجامعات كردفان، جامعة الدلنج، جامعة السلام وجامعة غرب كردفان وجامعة شرق كردفان). حيث أني من خلال التدريس لأكثر من عشر سنوات لهذه المقررات لاحظتً حوجة الطلاب وخلو المكتبات لمثل هذا النوع من الكتب وخاصة كتب التجارب المعملية. ما يميز الكتاب أنه يًعتبر أول محاولة لتقديم الخبرات وعرض كل التجارب المعملية التي تخص طلاب السنة الأًولى الجامعية للكليات التطبيقية بين دفتي كتاب واحد لما لأهمية الكيمياء الأساسية لطلاب السنة الأولى.

آمل أن يجد الكتاب قبولاً ويكون مرجعاً أساسياً لهذه الفئة من الطلاب، وذو أهمية خاصة للعاملين والمشتغلين في مجال تقنية المختبرات العملية، ويضع الأسس لقواعد البحث العلمي وذلك باتباع الطرق العلمية لتنفيذ التجارب.

إرتكز الكتاب بصورة اساسية على الجانب التطبيقي العملي لهذه الكليات، حيث جاءت كل تجربة قائمة بذاتها تشمل المحتوى النظري للتجربة وفكرتها الاساسية ونظريتها وأدواتها وموادها وطرق تحضير كواشفها والطريقة أو الخطوات التي تًجرى بها التجربة في تنظيم وتسلسل منطقي يساعد الطلاب على التفكير والبحث وتعودهم على طريقة البحث العلمي وذلك بتتع الخطوات العلمية وأن يتعرف الطلاب على أهمية ورؤية الحقائق العلمية والإحتكام للواقع العملي مع إبراز القواعد النظرية لكل تجربة مما يسهم في فهم الكيمياء العامة وربطها بالواقع.

إن التجارب المعملية تكسب الطالب المهارات والخبرات الأساسية مثل استخدام الأدوات والأجهزة وكيفية التعامل مع المواد الكيميائية المختلفة والتي تستخدم في معامل الكيمياء الاساسية، لذلك تنمي فيه حس التفكير العلمي وقوة الملاحظة والمقدرة على الإستنتاج وتفسير النتائج واستصدار الحكم على الموقف العلمي

والتعليمي. حاولت قدر جهدي أن تكون التجارب شاملة لكل المقرر النظري بحيث يتمكن الطالب من إجرائها لوحده أو في صورة مجموعة.

إشتمل الكتاب على خمسة أبواب تغطي كل الجوانب العملية للكيمياء العامة والاساسية، والتي تشمل الكيمياء العامة والأساسية والكيمياء العضوية والكيمياء الحيوية الأساسية. الباب الأول يحتوي أساسيات تجارب التحليل الكيفي للأملاح الغير عضوية وأهميتها، وإحتياطات السلامة والأمان ، المواد الكيميائية الضرورية، وكيفية كتابة تقرير التجارب المعملية. أما الباب الثاني يُعطي وصفاً تفصيلياً للتحليل الحجمي وطرق وأساسيات تحضير المحاليل وطرق التعبير عنها ووصف لانواع المعايرات. والباب الثالث يتعلق بتحارب الكيمياء العضوية وتفاعلات الزمر والمجموعات الوظيفية للمركبات العضوية. والباب الرابع يحتوي على طرق فصل وتنقية المركبات العضوية. وأخيراً الباب الخامس يصف تحليل المركبات الحيوية الأساسية الكاربوهيدرتات، الدهون، والبروتينات، إشتمل الكتاب على أكثر من سبعين تجربة علمية.

من خلال التجربة الطويلة في تدريس المقرر لاحظت قصورا في تنفيذ الجانب العملي وأن هناك مشكلة حقيقية متعددة الجوانب منها حوجة الطلاب لتنفيذ الجانب العملي بالصورة التي تعزز فيهم روح البحث وحب العلم، تناثر المحتوى العملي، وخلو المكتبات لمثل هذا النوع من الكتب وإعانة القائمين على تنفيذ الجانب العملي بالقدر الكافي من المعلومات المتعلقة بكل تجربة. أرجو أن يستفيد الأساتذة ومساعدو التدريس والتفنيون والعاملين في مجالات المختبرات ورفد المكتبة بهذا النوع من الكتب.

المـؤلـــف

Chapter One الباب الأول

التحليـل الكيفـي للأمـلاح الغيـر العضويـة

Qualitative Analysis for Inorganic Salts

الباب الأول Chapter One
التحليـل الكيفـي للأمـلاح الغيـر العضويـة
Qualitative Analysis for Inorganic Salts

1. الـمقـدمـــة:

يُعتبر التحليل الكيميائي من أهم الوسائل التي تُحدد بها هوية العناصر الكيميائية الموجودة في عينة ما فيما يُعرف بالتحليل الكيميائي الكيفي. هناك طرق متعددة لتحديد وجود الأيونات أو عدم وجودها في مركب ما. ومن ابسطها تلك الطرق التي تعتمد علي إضافة كاشف كيميائي إلي الايون مباشرة لتحديد هويته أو تحديد وجود أو عدم وجود الأيون. فعند إضافة كاشف كيميائي إلي ايون ما يعطي هذا الكاشف نتيجة مميزة لذلك الأيون، هذه النتيجة يمكن أن تكون في أشكال وصور متعددة أو علي هيئة راسب يظهر بلون محدد أو إعطاء لون جديد للمحلول يميزه أو انطلاق رائحة أو غاز مميز. من خلال التحليل الكيفي للعناصر يتم التعرف علي مكونات المادة سواءاً كانت نقية أو خليطاً. يُعرف التحليل الكيفي بأنه سلسلة من التفاعلات (التجارب) المناسبة تُجري للكشف عن المكونات الاساسية للمادة علي اساس التغيرات التي تحدث في هذه التفاعلات. في تحليل المركبات العضوية مثل الكربون والهيـدروجين والهاليـدات والكبريـت والنيتـروجين وغيرها. والمواد العضوية لها طرق كيميائية للتعرف عليها وعلـى مجوعاتها الفعالة. هناك طُرقاً مختلفة للكشف عن الأيونات السـالبة حيـث قُسـمت إلـى مجموعات مختلفة لتسهيل عملية الكشف. يتم التعرف علي الأيونات التي يتكون منها المركب غير العضوي ويشمل الكشف عن الأنيونات (الشق الحمضي) والكاتيونات (الشق القاعدي). يعتمد التحليل الكيفي للأملاح في محاليلها المختلفة «أو المختلطة» الأيونات الموجبة والسالبة علي مبدأ الترسيب لمجموعة الأيونات علي شكل مجموعات وفقاً لسلوكها مع الكواشف الكيميائية، بحيث يتم عزل تلك الرواسب وتميزها عند بعضها البعض بألوان مميزة أو بإمكانية ذوبانها في كواشف كيميائية اخري. من المفيد جداً معرفة الأملاح الغيرعضوية الشائعة وقدرة ذوبانها في الماء

للتمييز بنها كخطوة أولي في عمليات الكشف عن الشقوق الموجبة والسالبة. يهدف هذا التحليل إلى معرفة مكونات العينة، والكشف عن العناصر الموجودة فيها، وهذا يتضمن الكشف المبدئي على العينة والاستفادة من خواصها الفيزيائية أولًا ثم إتباع طـرق كيميائيـة مختلفـة للتعرف عليها، وتأكيد ذلك بتجارب إضافية تسمى التجارب التأكيدية، هناك طُرقاً مختلفة للكشف عن الأيونات السـالبة حيـث قُسـمت إلـى مجوعات مختلفة لتسهيل عملية الكشف. يعنى هذا الفرع من التحليل الكيميائي بدراسة الطرق الخاصة بالكشف عن العناصر أو المجموعات والتعرف على مكونات أي مركب أو خليط من مركبات في الحالة الصلبة أو الحالة السائلة. يهدف التحليل الكيميائي إلي التعرف على المادة العضوية أو الغير عضوية المراد تحليلها كميا وكيفيا وهو ما يسمى بالتحليل الكمي Quantitative Analysis والتحليل الكيفي -Quali tative Analysis ويتم التحليل الكيميائي إما بالوسائل التقليدية باستخدام الكواشف أو من خلال إجراء المعايرات المختلفة أو باستخدام الأجهزة العلمية الحديثة وهو ما يسمى بالتحليل الآلي I nstrumental Analysisقد نستخدم في التحليل الوصفي عدد من الأجهزة التي نقيس بواسطتها الخواص الطبيعية لهذه العناصر ومن أهمها طيف الانبعاث الذرى أو اختبار اللهب Emission Spectroscopy and Atomic Absorption Spectroscopy كما يمكن التعرف على تركيب العينة المراد تحليلها ونستخدم الأجهزة التي تقيس الخواص الطبيعية أو الكيميائية مثل جهاز الرنين النووي المغناطيسي وجهاز الاشعة تحت الحمراء Nuclear Magnetic Resonance and IR and UV-visible

2.1 التحليل الكيميائي Chemical Analysis

التحليل الكيميائي: يُعرف التحليل الكيميائي بأنه التحليل المستخدم لتحديد المادة كيفما كانت طبيعتها تحديداً كيفياً أو كمياً (بمعنى تحديد مكون المادة ونسبة كل مكون). الكيمياء التحليلية فرع مهم من فروع الكيمياء هدفه الأساسي تحليل المواد الكيميائية غير العضوية والعضوية تحليلاً كيميائيًا. والتحليل الكيميائي عملية يتم بواسطتها تحديد المادة كمياً وكيفيـاً، ويشـتمل هذا التعريف التحليل الكيفي والكمي للمركبات الكيميائية المختلفة وكذلك العناصر. كما يتضمن تحديـد شكل المركب وصيغته الكيميائية حيث يمكن التعرف على المركبات حديثـة التحضـير، كمـا

يمكـن بواسطته التعرف على مكونات المادة المجهولة والتي ربما تتكون من عدة عناصر على هيئة أيونـات موجبة. Cationsأو أيونات سالبة Anions.

1.2.1التحليل الكيفي Qualitative Analysis

ويهدف هذا النوع من التحليل إلى معرفة مكونات المادة والكشف عن العناصر الموجودة فبها وذلك باتباع طرق كيميائية مختلفة وعندما يراد الكشف عن عنصر معين يسمى ذلك بالتحليل العنصري Elemental Analysis حيث بتم التعرف على العناصر مثل الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم والباريوم وغيرها وقد يستخدم التحليل العنصري في التحليل العضوي للتعرف على العناصر الرئيسية في المركبات العضوية مثل الكربون والهيدروجين والنتروجين الهاليدات وغيرها. يختص هذا النوع من التحليل بمعرفة نوع العنصر المكونة للمركب أو المادة الكيميائية وتبحث أيضاً في كيفية فصل هذه العناصر أوالمواد من المخاليط والتعرف عليها وعلي الشقوق الحمضية والقاعدية في المركب الكيميائي، ويمكن أن يتم ذلك عن طريق الحواس، أو الخواص الفيزيائية أو عن طريق بعض طرق الفصل الكيميائي مثل الترشيح والترسيب.

2.2.1 التحليل الكمي Quantitative Analysis:

ويهدف هذا النوع من التحليل إلى معرفة كمية المواد الموجودة في عينة ما أي التعرف على تركيز المادة وذلك باستخدام غدة طرق منها التحليل الكمي المعتمد على وزن المواد المتفاعلة ووزن المواد الناتجة من التفاعل ويسمى بالتحليل الوزني Gravimetric Analysis أو بالتحليل الكمي المعتمد على حساب حجوم المواد المتفاعلة عند نهاية التفاعل وهو ما يسمى بالتحليل الحجمي Volumetric Anal-ysis . وكلا النوعين من هذا التحليل يعتمدان على مهارة المحلل ودقته للوصول إلي النتائج الصحيحة وذلك بخلاف التحليل الآلي الذي يتسم بالدقة العالية.

تعريف التحليل الكيميائي وأهميته: يعرف التحليل الكيميائي بأنه التحليل المستخدم لتحديد المادة كيفما كانت طبيعتها تحديداً كيفياً أو كمياً (بمعنى تحديد مكون المادة ونسبة كل مكون)

3.1 أهمية دراسة التحليل الكيميائي:

1. يفيد التحليل الكمي والحجمى للمواد المختلفة الموجودة على شكل مركبات

كيميائية حيث يمكن تحديد شكل المركب والتعرف على المركبات المحضرة وتصنيع العقاقير واكتشاف المنتجات الطبيعية.

2. تقدير الملوثات الموجودة في مياه الشرب والهواء الجوى وغيرها من المواد الضارة وذلك للأثر الضار على صحة الإنسان والبيئة.

3. استغلال الصفات الطبيعية واستخدامها كمقياس لتحديد صلاحية بعض المواد مثل تغير اللون لبعض المنتجات دليلا على انتهاء فترة صلاحيتها للاستخدام الإنسان.

4. تحديد دقيق للأوزان الجزيئية وهى مهمة ليست شاقة إذا كان المطلوب هو تحديد الوزن الجزيئي لمادة واحدة نقية. يزداد الأمر صعوبة وتعقيداً اذا كانت المادة المراد تحليلها عبارة عن مخلوط يراد تقدير أوزان مكوناته الجزيئية.

5. كما توجد أيضاً عدة مجالات يعتبر التحليل الكيميائي فيها جزء مهم منها:

6. مجال الصناعة: مثل مصانع المشروبات الغازية، مصانع السيارات، البوهيات، مستحضرات التجميل و صناعة العطور.

7. مجال الصحة: معامل التحاليل الطبية والبحثية.

8. مجال العقاقير: تحضير العقاقير، الكشف عن مدى صلاحية الدواء واحتوائه على المادة الفعالة وصلاحيته قبل عرضة للتداول في الأسواق.

9. مجال سلامة البيئة: تلوث الماء ونقاء مصدرها، التلوث الهوائي، أثر إضافة الأسمدة على التربة والمحاصيل الزراعية.

خطوات ما قبل التحليل:

1. تحديد الهدف من عملية التحليل

2. توفير الوسائل المتاحة للتحليل

3 اختيار أكثر الطرق التحليلية مناسبة لتحقيق هدف التحليل

4. الحصول على نتائج دقيقة يستخدمها في حساباته

5. إعداد تقرير مفصل يحتوى على الحسابات

3.1.1 خطوات التحليل الكيميائي:

أخذ العينة: هي العينة المطلوب تحليلها ويجب عند اخذها أن تكون معبرة وممثلة تمام التمثيل لنفس مكونات الكمية الكلية. مثلاً إذا كان خام الحديد في جبل ما لذا يجب جمع كمية تبلغ وزنها 500g ضعف لأكبر قطعة من الخامة بشكل عشوائي ولاستحالة جلب العينة الكبيرة إلى المختبر فانه يجرى طحنها جيداً ثم تقسم بطريقة «التربيع» والهدف من هذا هو تصغير العينة مع الاحتفاظ بمعدل محتوياتها ثابتاً قدر الإمكان.

2.3.1تجفيف ووزن العينة:

حسب طبيعة المادة إذا كانت صلبة يجب تجفيفها داخل فرن درجة حرارته تتراوح بين 110-120 لمدة ساعة أو أكثر ثم وضعها بعد ذلك داخل مجفف بداخلة مادة ممتصة للماء - مثل كبريتات الصوديوم اللامائية - وذلك لضمان جفاف العينة حتى تتمكن من وزنها بدقة على زجاجة ساعة ثم تنقل إلى إناء زجاجي مناسب لإذابة العينة دون أي فقد للمادة الموزونة.

3.3.1 تصنف المواد وفقاً للذوبانية في الماء إلي ثلاثة:

أولا: استخدام الماء المقطر لإذابة العينة سواء كان ماء بارد أو ساخن.

1. أملاح ذائبة في الماء: والتي يذوب منها أكبر10g/Lمن الماء.
2. أملاح متوسطة الذوبان في الماء: والتي يذوب منها أقل 10g/L وأكبر من 1g/L.
3. أملاح ضعيفة الذوبان في الماء: والتي يذوب منها اقل من 1g/L. ونذكر منها الآتي:
    1. أملاح النترات كلها تذوب في الماء.
    2. أملاح الخلات كلها تذوب في الماء.
    3. أملاح المعادن القلوية كلها تذوب في الماء ماعدا الأملاح المعقدة.
    4. أملاح الأمونيوم كلها تذوب في الماء.
    5. جميع أملاح الأحماض الهالوجينية للكلور والبروم واليود تذوب في الماء ما عدا أملاح الرصاص والفضة والزئبق لا تذوب فيه.
    6. جميع أملاح حامض الكبريتيك تذوب في الماء ما عدا كبريتات الباريوم والرصاص

والإسترانشيوم لا تذوب أما أملاح كبريتات الكالسيوم والفضة والزئبق متوسطة الذوبان.

7. جميع أملاح الكربونات والفوسفات ضعيفة الذوبان في الماء.
8. جميع أملاح الكبريتيدات ضعيفة الذوب في الماء.

4.3.1 إذابة المركبات غيرالعضوية:

- إذا كانت العينة المراد تحليلها غير ذائبة في الماء نستخدم الأحماض المخففة سواء حمض الهيدروكلوريك أو النيتريك سواء على البارد أو على الساخن وفى حالة عدم ذوبان العينة نستخدم الاتى:
- الأحماض المركزة ثم في النهاية إذا لم تذب العينة نستخدم الماء الملكي وهو عبارة عن مخلوط من حمض الهيدروكلوريك المركز وحمض النيتريك المركز(بنسبة 1:3)
- إذا لم تذاب العينة في الأحماض المخففة أو المركزة فإننا نلجأ إلى الصهر.
- يتم صهر العينة المراد تحليلها مع مركبات كيميائية معينة عند درجات حرارة عالية حتى يختلطا وينتج مادة سهلة الإذابة. مثال لهذه المركبات المستخدمة فى عملية الصهر:

1. بيرو كبريتات البوتاسيوم $K_2S_2O_7$
2. كربونات الصوديوم Na_2CO_3
3. فوق أكسيد الصوديوم Na_2O_2

بعد الصهر يمكن إذابة العينة الناتجة بعد تبريدها في محلول مائي أو حمض مخفف.

5.3.1 إذابة المركبات العضوية وفصل الشوائب أو المتداخلات:

استخدام مذيب عضوي إذا كانت المادة عضوية قطبية نستخدم مذيب قطبي مثل الكحولات أو الكيتونات مثل الأسيتون أو الكلوروفورم. وإذا كانت عضوية غير قطبية نستخدم مذيب غير قطبي مثل الايثر البترولي أو الهكسان أو ثنائي مثيل الايثر.

بعد ذوبان العينة يجرى فصل كل العناصر أو المكونات التي تتداخل مع العنصر المراد تقديره والتعرف علية وتشمل أي مادة غريبة يمكن أن تمنع التقدير المباشر للمادة المطلوب يجب أن تكون الطرق الكيميائية المستخدمة في الكشف عن المكونات طرق

انتقائية selective methods بمعنى أنها تستخدم لتقدير مجموعة من العناصر أو المكونات بحيث يمكن تقدير أي عنصر من هذه المكونات في أي خليط بشرط عدم وجود أي من العناصر الأخرى في نفس المجموعة فإذا وجد احد هذه العناصر أثناء التحليل فإننا نتعرض لما يعرف بالتداخل Interference والذي يشمل أي مادة غريبة يمكن أن تمنع التقدير المباشر للعنصر المطلوب لذا فان فصل المتداخلات (الشوائب) يعد أمرا مهما لنجاح التحليل ويتم الفصل عن طريق ترسيب الشوائب أو بطريقة الترسيب الكهربائي electrodepositing أو بواسطة طرق الفصل الكروماتوجرافية chromatographic methods مثل التبادل الأيوني أو الاستخلاص extraction أو عن طريق الحجب الكيميائي .masking

6.3.1 اختيار طريقة التحليل:

بعد فصل المتداخلات (الشوائب) عن المادة المراد تقديرها يتم اختيار طريقة التحليل المناسبة للإجابة عن السؤال المطروح وهو ما هي مكونات العينة المقدمة؟ هناك عدة اعتبارات تساعد المحلل الكيميائي على اختيار انسب هذه الطرق من أهمها:

- السرعة.
- الدقة والمصداقية.
- سهولة تطبيق الطريقة وتوفر الأجهزة والمواد الكيميائية.
- عدد التحاليل المطلوبة.

4.1 إحتياطات السلامة والآمان في معمل الكيمياء:

إن العمل في معمل أو مختبر الكيمياء يتطلب حداً أدني من المعرفة بالأدوات Ap-paratus المعملية المختلفة والمواد الكيميائية Chemicals في حالاتها «غازية gas سائلة Liquid أو صلبة Solid» ولا بد من معرفة مسبقة بخطوات التجربة والنتائج المحتملة. وليس هذا فحسب فالقيام باجراء التجارب المعملية Experiments يتطلب معرفة وسائل السلامة والأمان في المعمل لتجنب الحوادث المعملية، حيث أن المواد الكيميائية معظمها سامة Toxic أو مؤذية أو مميتة بصور مختلفة ومتعددة كإصابة الجهاز التنفسي نتيجة لإستنشاق الغازات أو الإصابة بالحروق وغيره. فقبل بداية أي تجربة معملية لا بد من أخذ الإحتياطات اللازمة لتلافي الأخطار التي تحدث أثناء

إجراء التجربة المعملية لأن العمل بمعمل الكيمياء يتضمن التعامل مع مواد وادوات زجاجية أو كهربائية ومواد كيميائية متعددة وبعضها يشكل خطورة إذا أُسيئ إستخدامه. حتي يصبح المعمل مكاناً آمناً للعلم والتعلم لابد من الإلمام بإحتياطات الأمان والسلامة داخل المعمل من الأمور المهمة يجب معرفتها في النقاط التالية:

1.4.1 تعليمات السلامة داخل المختبر الكيميائي:

- لبس زي المعمل بالطو باللون الأبيض قبل دخول المعمل.Lab Coat
- يمنع الأكل والشرب والتدخين داخل المعمل.
- يتم التعامل مع المحاليل المركزة والمواد السامة بحذر وحرص شديد.
- يُمنع استخدام الماصة بالفم في نقل المحاليل الأحماض والقواعد المركزة ومحاليل المواد السامة وعليه يجب التأكد من أن طرف الماصة مغمور بالمحلول المراد نقله بها.
- عند إجراء التجارب أو تفاعل أو التعامل مع مواد يتنج عنها أبخرة ذات روائح نفاذة أن تُجري في خزانة الأبخرة.
- يجب إستعمال أقل كمية ممكنة من المواد الكيميائية ولا يتم إرجاع المتبقي للزجاجة الاصلية.
- التأكد من سريان الماء وبإستمرار بكميات كافية.
- عدم لبس الأحذية المفتوحة في المعمل للمحافظة علي الرجلين من المواد الحارقة والكاوية.
- يمنع القيام بأي اجراء تجارب خارج وقت المعمل إلا في وجود المشرف وعدم القيام بأي تجربة لم يُطلب منك إجرائها.
- لا بد من التأكد من أسماء المواد الكيميائية التي تُستخدم في التجربة وحالتها وذلك بقراءة إسم المادة علي الزجاجة ومطابقتها مع إسم المادة الواردة في التجربة.
- يجب مراعاة نظافة المختبر والأدوات المستخدمة به.
- يجب عدم إلقاء المواد الكيميائية بالأحواض إلا بعد تخفيفها، ولا يجوز نهائياً إلقاء قطع أو قشور الصوديوم في الأحواض.
- يجب أن تكون الأرضيات وكذلك أسطح الطاولات من مواد مقاومة للحريق والمواد الكيميائية وسهلة التنظيف .

- يجب عدم تخزين الكيماويات أو عينات المواد المراد حفظها داخل المختبر إلا بأقل قدر ممكن ولحاجة العمل فقط.
- يجب حفظ السوائل السريعة التبخر في الثلاجات ويجب الانتباه عند تغطية زجاجات الكيماويات .
- يجب وضع إناء مملوء بالرمل تحت القناني التي لا يوجد سبيل آخر لحمايتها، واعلم أن استخدام الرمال والتراب لامتصاص الأحماض المنسكبة على الأرض من الوسائل الآمنة من وجهة نظر السلامة .
- عند تسخين مواد سريعة الاشتعال يجب استخدام حمام مائي .
- لا تحاول أن تدخل بقوة أنبوبة في سدادة فلين أو مطاط ، بلل الزجاج بالماء أو الزيت أولاً لان ذلك يسهل ألي حد كبير هذه العملية .
- يجب تداول المواد الخطرة حسب الأسس العلمية، وكمثال عند تخفيف حمض الكبريتيك فأن الحمض يضاف للماء ولا يضاف الماء إليه .
- يجب عدم استخدام المواد الخطرة كالفوسفور إلا تحت الإشراف الفعلي لمسئول المختبر، ومراعاة حفظ الفوسفور الأبيض والأصفر تحت سطح الماء لمنع اشتعالها تلقائياً حيث إنها تشتعل بمجرد تعرضها للهواء
- يجب أن يكون بكل مختبر أكثر من مخرج ويفضل أن تكون الأبواب من النوع المفصلي التي تفتح للداخل والخارج .
- يجب أن يتأكد محضر المختبر من فصل الكهرباء وإغلاق الغاز والماء عند انتهاء العمل بالمختبر يومياً ما لم يكن هناك أجهزة تلزمها الكهرباء باستمرار مثل الثلاجات أو أجهزة تكييف الهواء لظروف معينة .
- يجب على محضر المختبر إجراء التفتيش الدوري على توصيلات الغاز والمياه والمجاري والكهرباء للتأكد من سلامتها والإبلاغ عن أي خلل بها فور اكتشافه .
- يجب على محضر المختبر التأكد من توفير التهوية المناسبة والإضاءة المناسبة بالمختبر .
- يجب التأكد من أن غرفة الغازات (غرفة التجارب) محكمة الغلق لمنع تسرب الغازات الضارة منها أثناء إجراء التجارب الخطرة وان تكون مزودة بمروحة سحب مناسبة.

2.4.1 المواد الكيميائية الضارة وكيفية التعامل معها

هناك مواد كيميائية Chemicals صلبة أو سائلة أو غازية تستخدم في إجراء التجارب المعملية وهي قد تكون سامة أو مؤذية بطريقة او اخري وكذلك نتائج التجارب العملية ينتج عنها مواد كيميائية صلبة او سائلة او غازية لها ذات الصفات الضارة لذلك لابد من معرفة صفاتها وخطورتها خصوصاً المواد الغازية التي تنتج عن التفاعلات الكيميائية التي يتم التعامل معها فهذه الغازات سامة او مؤذية للجهاز التنفسي والهضمي والاعصاب وتؤثرعلي حاستي الشم والنظر فهذه الغازات لابد من التخلص منها وذلك لسهولة إنتشارها في محيط المعمل وذات تأثير مباشر علي البيئة فيجب إجراء التجارب التي تنتج عنها هذه الغازات في خزانة الابخرة Cub fume

1. **غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 Carbon dioxide:** أثقل من الهواء وجوده يقلل من نسبة الأكسجين في الهواء لذلك فهو غاز خانق. يمكن التخلص منه بإمراره في محلول ماء الجير فيتحول إلي راسب أبيض من كربونات الكالسيوم.

$$CO_2 + Ca(OH_2) \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

2. **غاز الأمونيا :NH3 غاز مهيج للاغشية المخاطية وكثرة استنشاقه قد يؤثر علي الجهاز العصبي يمكن التخلص منه بإمراره في الماء فيتحول إلي هيدروكسيد الأمونيوم.خ**

$$H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + 2NH_3$$

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH$$

3. **أكاسيد النيتروجين: NO2, NO, N2O مميزة بلونها البني المحمر هي سامة جداً يمكن التخلص منها بامرارها في محاليل كبريتات الحديد فيتكون مركبات سامة معقدة يمكن فصلها.**

4. **غاز كبريتيد الهيدروجين: H2Sرائحته كريهة مثل رائحة البيض الفاسد سام جداً ويستخدم في الكشف عن الشقوق القاعدية للأملاح الغيرعضوية لذا يجب تثبيت جهاز كب** Kipps في خزانة الأبخرة لتحضيره.يتم التخلص منه بامراره في محاليل الفلزات الثقيلة مثل الذهب والرصاص والنحاس فيتحول إلي كبريتيد الفلز مترسب.

5. غاز ثاني اكسيد الكبريت: SO_2 سام ينتج عن تفاعلات الأحماض مع أملاح الكبريتيت ويمكن التخلص منه باذابته في الماء أو بامراره في محلول الرصاص أو الباريوم.
6. غاز الكلور Cl_2: استنشاقه بكميات قليلة يخدش الجهاز التنفسي والزيادة منه سامة يمكن التخلص منه بامراره في الماء أو في محلول هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم.

$$Cl_2 + 2NaOH \quad NaCl + NaOCl + H_2O$$

7. غاز البروم Br_2: سام وقاتل يمكن تقليل أثره هو والكلور بإعطاء من استنشقهما غرغرة من محلول بيكربونات الصوديوم. أو شرب سوائل دافئة ترطب الجهاز التنفسي. أما بخار اليود سام جداً ويسبب أوراماً سرطانية يجب الحذر عند التعامل معه.

2.6.1 أساليب إجراء التجارب المعملية:

الهدف الأساسي من إجراء التجارب المعملية هو التعريف بالأسلوب العلمي وعلي التقنية اللازمة لإجراء القياسات الكيميائية الكمية والكيفية الناجحة.وطريقة إجراء التجربة المعملية بمعمل الكيمياء تُعد الأساس للنواحي العملية والعلمية المتعددة، ولا بد من ربط التجارب بالمبادئ العلمية الاساسية حتي يتم فهم التجارب وذلك بالتفكير والتفسير المنطقي العلمي ويمكن التحقق من أهمية كل خطوة من خطوات التجربة ومدي أهميتها في عمليات القياس والتقدير.

والنقاط التالية توضح أهم الاساليب المهمة المتبعة في إجراء التجارب المعملي:

1. يجب المحافظة علي مكان العمل نظيفاً ومرتباً ويجب إستغلال وقت المعمل بكفاءة غذ يجب قراءة وفهم كل من طريقة إجراء التجربة والمبادئ الأساسية قبل دخول المعمل.
2. التأكد من صحة القياس والدقة والتقليل من الأخطاء وذلك بتكرار التجربة عدة مرات.
3. يجب فهم خطوات التجربة والتأني في إجرائها بتتبع الخطوات بصورة جيدة.
4. يجب الغهتمام بكراسة المعمل وهي تمثل سجل لنتائج التجربة يمكن الرجوع إليها عند الحاجة.

5. يجب الحذر واليقظة في حالة حدوث الطوارئ.

6. يجب التأكد من ذوبان المادة ذوباناً تاماً قبل نقلها إلي الدورق القياسي

3.4.1 كيفية إعداد التقرير عن التجارب المعملية

عند قيام الطالب بتجربة ما في المختبر يطلب منه كتابة تقرير عن تلك التجربة ويشمل هذا التقرير الذي ينبغي أن يكون نظيفاً ومرتباً ما يلي:

التاريخ: تاريخ اليوم الذي تم فيه إجراء التجربة.

عنوان التجربة: تقدير البروتين في الدقيق كمثال:

اسم الجهاز: يذكر اسم الجهاز المستخدم في إجراء التجربة مع ذكر أهم مواصفاته.

نظرية التجربة: ويتضمن ذلك ملخص عن فكرة التجربة والتفاعلات الكيميائية وأهم المشاكل المتوقعة وكيفية التعامل معها إن وجدت أو بمعنى آخر شرح الهدف من كل خطوة مهمة في التجربة.

النتائج والحسابات: لابد من كتابة النتائج في جدول خاص حسب طبيعة التجربة وعند عمل القياسات لابد من تكرار كل قياس ثلاث مرات وتدون النتائج عادة حسب طبيعة العينة .

مناقشة النتائج: ويتضمن ذلك تعليق على طريقة التحليل، هل هي سهلة أم معقدة؟ هل نتائجها دقيقة أم لا؟ وهل يلزمها وقت طويل أم أنها سريعة؟ هل التداخلات المحتملة كثيرة؟ وهل يمكن تلافيها بسهولة؟ وهل الطريقة حساسة أم متوسطة الحساسية؟ وهل يلزمها مواد كثيرة؟ أو بمعنى آخر هل الطريقة مكلفة أم رخيصة؟ هل هي أفضل طريقة أم أن هناك طرق أخرى أفضل منها؟ قارنها بتلك الطرق. هل لديك اقتراح بتطوير هذه الطريقة.

5.1 الكشف عن الانيونات والكاتيونات في المركبات غير العضوية

Investigation of Anion and Cation in Inorganic Compounds

التحليل الكيفي أو التحليل النوعي فرع من فروع الكيمياء التحليلية يبحث في الكشف عن أيونات العناصر في أملاحها والملح عادة يتألف من شقين : شق حمضي وهو ما يسمى بالآنيون (Anion) وشق قاعدي وهو ما يسمى الكاتيون (Cation)

فيتحدد بذلك ويتعين مما تتألف هذه المركبات بدقة دون أن تتبين المسبة المئوية التي يشغلها كل عنصر في أي مركب من المركبات.

1.5.1 التجربة الأولى: الكشف عن الشقوق الحامضية للأملاح الغيرعضوية Investigation of Anions in Inorganic salts

تنقسم أنيونات الشقوق الحامضية إلي ثلاث مجموعات لكل منها كاشف محدد وهي:

- **مجموعة أنيونات حامض الهيدروكلوريك المخفف:**
- **مجموعة أنيونات حامض الكبرتيك المركز:**
- **مجموعة أنيونات محلول كلوريد الباريوم المخفف:**

الأساس العملي للكشف عن الشقوق الحمضية : الحامض الأكثر ثباتاً (الأقل تطايراً) يطرد الحامض الأقل ثباتاً (الأكثر تطايراً وذوباناً) من ملحه في صورة غازات يمكن التعرف عليها بالكاشف المناسب ويُفضل التسخين الهين لكرد الغازات.

الاختبارات الأولية التي تجري على المادة الصلبة: Preliminary tests

تتم معظم تفاعلات التحليل الكيفي في المحاليل المائية وتسمي بطريقة الإختبارات الرطبة حيث تعتمد هذه الطريقة علي إستخدام محاليل مواد كيميائية مختلفة تسمي بالكواشف. Reagents.

الشكل الخارجي: ويشمل دراسة الشكل البلوري للمركبات ولونها.

أ – اختبار اللهب: كثيراً ما يتطلب التحليل الوصفي استعمال مصباح بنزن إذ يدل لون لهب بعض العناصر على حقيقتها ولهذا يؤخذ سلك بلاتين يغمس في محلول حمض HCI المركز ويعاد غمسه في المادة المجهولة ومن ثم يوضع فوق اللهب فيظهر اللهب وقد اكتسب لوناً من الألوان يدل على وجود عنصر معين.

الجدول (1.1) يبين ألوان بعض العناصر المعدنية :

العنصر	اللون الذي يظهر على اللهب	العنصر	اللون الظاهر على اللهب
الصوديوم Na	أصفر ذهبي	الباريومSr	أخضر باهت
البوتاسيوم K	بنفسجي باهت	الكالسيومCa	أحمر مصفر
الرصاص Pb	أزرق	الاسترنشيومSr	أحمر قرمزي
النحاسCu	أخضر	الزرنيخ As	أزرق

ب - قابلية ذوبان المواد الكيميائية:

تمتاز بعض المواد الصلبة خاصة الأملاح الغيرالعضوية منها بالذوبان في الماء وهذا ما يسهل عملية التحليل الكيفي ويساعد على تقسم هذه الأملاح وتوزيعها على مجموعات غير أن هناك مركبات كثيرة لا تذوب في الماء . تعتبر المادة ذائبة تماماً عند إضافة كمية قليلة منها إلي كمية مناسبة من المذيب بحيث يُعطي هذا الخليط محلولاً شفافاً رائقاً بعد خلطه جيداً. وهناك فوائد من معرفة قابلية ذوبان المواد المختلفة في الماء في التحليل الكيميائي إذ يمكن تحديد المادة التي تذوب فيه من عدمها.

أملاح تذوب في الماء	أملاح لا تذوب في الماء
• نترات العناصر المعدنية NO_3^- . • جميع أملاح الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم • جميع الكلوريدات والبرومات ما عدا كلوريد الزئبق الأحادي، كلوريد الفضة، كلوريد الرصاص وإن كان هذا يذوب في الماء الساخن • جميع الكبريتات تذوب ماعدا كبريتات الباريوم والرصاص	• جميع الكربونات ماعدا كربونات الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم. • جميع الفوسفات ماعدا فوسفات الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم والكالسيوم والماغنسيوم . • جميع الاكاسيد ماعدا أكسيد الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم .

أما إذا كان الملح صعب الذوبان في الماء فيجري عليه الخطوات الآتية :

1. يجرب الذوبان في محلول مخفف من HCl على البارد ثم الساخن أو
2. يجرب الذوبان في محلول مركز منHCl على البارد ثم الساخن أو
3. يجرب الذوبان في محلول مخفف من HNO_3 على البارد ثم الساخأو
4. يجرب الذوبان في محلول مركز من HNO_3على البارد ثم الساخن.
5. يجرب أخيراً الذوبان في الماء الكلي (3حجم من حمض HCI المركز وحجم واحد من حمض النتريك المركز HNO_3 .

جميع الأكاسيد والهيدروكسيدات لا تذوب في الماء ما عدا مركبات الصوديوم والبوتاسيوم، أما هيدروكسيدات والكالسيوم والإسترانشيوم والباريوم فهي قليلة الذوبان في الماء. الهيدروكسيدات والاكاسيد لا تعتبر أملاحاً إلا أن محاليل بعضها تُستخدم في بعض تجارب التحليل الكيفي للأملاح غير العضوية. والملح مركب كيميائي يحتوي علي شقين أحدهما يسمي القاعدي «كاتيون» وعادة هو أيون فلز أو مجموعة الأمونيوم، أما الآخر هو الشق الحمضي «الأنيون» وهو الشق السالب في الملح. والأملاح التي تذوب في الماء تتفكك (تتأين) لتعطي أيوناتها الموجبة والسالبة.

يعتمد الكشف عن الشق الحمضي للملح علي درجة ثباته، فكلما إرتفعت درجة غليان الحامض مقارنة بحامض آخر كلما إرتفعت درجة ثباته والعكس صحيح. فالأحماض الأكثر ثباتاً تحل محل الأحماض الأقل ثباتاً في أملاحها كما يتضح ذلك في المعادلة التالية:

الحامض الأكثر ثباتاً+ملح الحمض الأقل ثباتاً ملح الحمض الأكثر ثباتاً+الحمض الأقل ثباتاً.

فالحامض الأقل ثباتاً الناتج في المعادلة أعلاه يظهر في صورة أنهيدريد الحامض، أو صورة غاز أو رائحة مميزة أو خاصية كيميائية مميزة له مما يمكن من الإستدلال علي نوع الشق الحمضي، ويمكن تصنيف الأحماض الغيرعضوية (المعدنية) وفقاً لدرجة ثباتها.

جدول (2.1) يوضح أقسام الأحماض حسب درجة ثباتها.

أحماض غير ثابتة	أحماض متوسطة الثبات	أحماض ثابتة
حامض الكربونيك H_2CO_3	حامض HCl الهيدروكلوريك	حامض H_2SO_4 الكبريتيك
حامض HSO_4 الهيدروكبريتيك	حامض HBr الهيدروبروميك	حامض H_3PO_4 الفسفوريك
حامض النيتروز HNO_2	حامض الهيدرويوديك HI	
حامض الكبريتوز H_2SO_3	حامض النتريك HNO_3	
حامض $H_2S_2O_3$ الثيوكبريتيك		

الكشف عن الشقوق الحمضية

بناءاً علي هذا التقسيم تُصنف الشقوق الحمضية للأملاح الغيرعضوية حسب تفاعلاتها مع الاحماض إلي ثلاث مجموعات. ويتألف أي ملح من الأملاح الغير عضوية من شقين كما ذكرنا سابقاً ويسمى الشق السالب بالشق الحمضي (anion) وقد جرت العادة أن تقسم هذه الآنيونات إلى أنواع:

- أنيونات تختزل إلى أحماض تتطاير إذا ما أضيف إليها حمض HCl مخفف مثل الكربونات CO_3^{--} والثيوكبريتات $S_2O_3^{--}$ / النتريت NO_2^-.
- أنيونات تختزل إلى أحماض قوية تتحرر لذا يضاف حمض H_2SO_4 المركز إلى محاليل أملاحها مثل الكلوريد Cl^- ، البروميد Br^- ، والنترات NO_3^-
- أنيونات لا تتأثر بكلا الحامضين السابقين ولكن يمكن التعرف عليها عن طريق ترسيب أملاحها المتميزة مثل SO_4^{--} ، الفوسفات PO_4^{---} ، وبالتالي يمكن جعل الآنيونات في مجموعات

شروط إجراء الكشف عن الشقوق الحمضية:

1. يُستخدم الملح الصلب عند إجراء التجربة الأساسية.
2. يُحضر محلول الملح عند إجراء التجربة التأكيدية.

3. تُستخدم غالباً أملاح الصوديوم لأنها سهلة الذوبان.
4. تُسجل الخواص الطبيعية (الفيزيائية) أولاً وهي: اللون والشكل البلوري، الذوبان في الماء وتأثير ورقة تباع الشمس علي محلول الملح.

جدول (13.) يوضح مجموعات الشقوق الحمضية والكواشف المميزة لها.

المجموعة	الكاشف	الاساس العلمي	الأنيون	صيغته
الأولي	حامض الهيدروكلوريك المخفف HCl	حامض الهيدروكلوريك المخفف أكثر ثباتاً من الأحماض التي أُشتقت منها أنيونات هذه المجموعة فيطردها من أملاحها في صورة غازات واضحة يمكن التعرف عليها بسهولة بالكاشف المناسب.	الكربونات البيكربونات الكبريتيد الكبريتيت الثيوكبريتات النترتيت	CO_3^{-2} HCO_3^{-} S^{-2} SO_3^{-2} $S_2O_3^{-2}$ NO_2^{-}
الثانية	حامض الكبريتيك المركز H_2SO_4	حامض الكبريتييك المركو الساخن أكثر ثباتاً من الأحماض المكونة لأنيونات هذه المجموعة فيطردها حيث تنفل هذه الأحماض في صورة غازات واضحة يمكن التعرف عليها بسهولة بالكاشف المناسب.	الكلوريد البروميد اليوديد النترات	Cl^{-} Br^{-} I^{-} NO_3^{-}
الثالثة	محلول كلوريد الباريوم $BaCl_2$	لا تتأثر هذه المجموعة بكاشف محدد، يُجري الكشف عنها بصورة منفردة خاصة بها.	الكبريتات الفوسفات البوراكس	SO_4^{-2} PO_4^{-3} $B_2O_7^{-2}$

2.5.1 خطوات الكشف عن الشق الحمضي للأملاح الغيرعضوية

يجب إتباع الخطوات الآتية عند إجراء الكشف عن الشق الحمضي للملح مع تسجيل المشاهدات والإستنتاجات أولاً بأول.

1. تسجيل الخواص الفيزيائية للملح وتشمل اللون والكل البلوري وقابلية الذوبان في الماء وتأثير المحلول المائي علي ورة تباع الشمس بنوعيه.

2. اختبار الخواص الكيميائية: تجري التجارب الكيميائية للتعرف علي الشق الحمضي الذي يحتويه الملح وذلك بإجراء التجربة الأساسية حيث يستخدم فيها الملح الصلب المُراد التعرف عليه، ثم تُجري التجارب التأكيدية علي محلول الملح المراد التعرف عليه وذلك للتأكد من الشق الحمضي المعين. ويتم تسجيل النتائج كما يلي:

1. تاريخ إجراء التجربة
2. عنوان التجربة
3. أساس التجربة «نظرية التجربة»
4. المشاهدة والإستنتاج
5. مناقشة نتائج التجربة
6. الخلاصة.
7. جدول يوضح نتائج تجربة.

جدول (4.1) يوضح كيفية كتابة نتائج التجربة.

.No	التجربة الإختبار Test	المشاهدةObservation	الإستنتاج Conclusion
.1			
.2			
.3			
.4			

3.5.1 الكشف عن مجموعة حامض الهيدروكلوريك المخفف:

لإجراء الكشف عن أي من الشقوق الحمضية CO_3^{-2} ، HCO_3^-، SO_3^{-2}، $S_2O_3^-$و NO_2^- تُؤخذ كمية قليلة من الملح الصلب في أنبوبةغختبار جافة ونظيفة ثم يُضاف إليها الكاشف وهو حامض الهيدروكلوريك المخفف وبكمية مناسبة لحدوث التفاعل الكيميائي ويمكن ملاحظة نوعوخواص الغاز المتصاعد للتمييز بين الشقوق المختلفة.

جدول (5.1) يُوضح أنواع الغازات الناتجة هن تفاعل الشقوق الحمضية للمجموعة الأُولي مع حامض الهيدروكلوريك المخفف.

الملاحظة	الأيون	المعادلات الدالة على التفاعل
1. حدوث فوران على البارد وانطلاق غاز يعكر ماء الجير CO_2	إما كربونات بيكربونات CO_3^{--}, HCO_3	$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$ $NaHCO_3 + HCI \rightarrow NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$
2 . غاز عديم اللون له رائحة البيض الفاسد ويسود ورقة مبللة بخلات الرصاص .	كبريتيد S^{-2}	$Na_2S + HCl \rightarrow NaCl + H_2S\uparrow$ $(CH_3COO)_2 Pb + H_2S \rightarrow PbS + CH_3COOH$
3. غاز عديم اللون ولـه رائحة خانقة ويحول ورقة مبللة لثاني كرومات البوتاسيوم إلى اللون الأخضر.	كبرتيت SO_3^{-2}	$Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + SO_2\uparrow$
4. غاز عديم اللون ولـه رائحة خانقة ويحول ورقة مبللة بثاني كرومات البوتاسيوم إلى اللون الأخضر مع تكوين راسب أبيض مصفر من الكبريت.	الثيوكريتات $S_2O_3^{-2}$	$Na_2S_2O_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + S + SO_2\uparrow$
5 . غاز له لون بني يميل إلى الاحمرار (يحول ورقة مبللة بمحلول النشا المذاب فيه يوديد البوتاسيوم إلى اللون الأسود .	النتريت NO_2^{--}	$NaNO_2 + HCl \rightarrow NaCl + HNO_2$ $2HNO_2 \rightarrow H_2O + NO + NO_2\uparrow$

أنيون الكربونات: التجربة الأساسية يُضاف إلي كمية قليلة من ملح الكربونات أو البيكربونات الصلب في أنبوبة إختبار ثم يُضاف إليه قليل من حامض الهيدروكلوريك المخفف يُشاهد حدوث فوران نتيجة لتصاعد غاز ثاني أكسيد الكربون عديم اللون والرائحة وعند إمرار هذا الغاز المتصاعد علي أنبوبة تحتوي علي محلول ماء الجيرالنقي يُلاحظ حدوث تعكير نتيجة لتكون كربونات الكالسيوم عديمة الذوبان في الماء. جميع كربونات الفلزات لا تذوب في الماء ما عدا كربونات الصوديوم والبوتاسيوم الامونيوم. جميع الكربونات تذوب في الأحماض.

1 $Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2\ NaCl + CO_2 + H_2O$

2 $CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$

3 $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

أ – الكشف عن الكربونات CO_3^{-2} Carbonate:

تجربة تأكيدية: يعطي أيون الملح الذي يحتوي أيون الكربونات لونا أحمر إذا ما أضيف إليه قطرتان من محلول دليل الفينولفثالين phenolphthalein. إذا أضيف قليل من حمض HCl المخفف يتصاعد غاز CO_2 الذي يعكر ماء الجير ويحوله إلى محلول بني باهت.

التجارب التأكيدية للتمييز بين الكربونات البيكربونات HCO_3^{-2} Bicarbonate:

يُضاف إلي محلول الملح قليل من محلول كبريتات المغنيسيوم علي البارد يتكون راسب أبيض علي البارد ويذوب في حامض الهيدروكلوريك يختفي الراسب بالتسخين. الملح الصلب+حامض الهيدروكلوريك المخفف يحدث فوران ويتصاعد غاز ثاني أكسيد الكربون يعكر ماء الجير لفترة قصيرة نتيجة لتكون كربونات الكالسيوم ويزول التعكير لفترة طويلة نتيجة لتكوين بيكربونات الكالسيوم ذائبة.

$2NaHCO_3 + MgSO_4 \rightarrow Mg(NaHCO_3)_2 + Na_2SO_4$

$2Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3 + H_2O + CO_2$

إضافة محلول كبريتات المغنيسيوم $MgSO_4$ يُضاف إلي عينة محلول الملح قليل من محلول كبريتات المغنيسيوم $MgSO_4$ يتكون راسب أبيض من كربونات المغنيسيوم في الحال (علي البارد) في حالة الكربونات.

$MCO_3 + MgSO_4 M_2SO_4 + MgCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + MgSO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + MgCO_3$

لا يتكون راسب عند إضافة محلول $MgSO_4$ إلي محلول البيكربونات أما عند تسخين المحلول لدرجة الغليان يُلاحظ تكون الراسب الأبيض نتيجة لتحلل بيكربونات المغنيسيوم إلي كربونات المغنيسيوم التي لا تذوب في الماء.

$$MHCO_3 + \rightarrow \quad \mathbf{MgSO_4}Mg)HCO_3)_2 + \mathbf{M_2SO_4}$$

$$Mg(HCO_3)_2 + MgCO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$$

يُضاف محلول كلوريد الزئبق (II) إلي محلول الملح:عند إضافة قدر ضئيل من محلول كلوريد الزئبق (II) إلي محلول الملح يتكون راسب بني محمرمن كربونات الزئبق (II) القاعدية في الحال في حالة ملح الكربونات.

$$\mathbf{4Na_2CO_3 + 4HgCl_2 \rightarrow Hg_4O_3CO_3 + 8NaCl + 3CO_2}$$

لا يتكون راسب بني محمر عند إضافة قدر ضئيل من محلول كلوريد الزئبق (II) إلي محلول ملح البيكربونات إلا عند التخسين لدرجة أقل من درجة الغليان أو الإنتظار فترة زمنية قصيرة بعد الإضافة.

3. الكبريتيت: SO_3^{-2}

التجربة الأساسية: يضاف قليل من حامض الهيدروكلوريك HCl المخفف إلي كمية قليلة من ملح الكبريتيت الصلب (معالتسخين الهين إذا لزم الأمر) يلاحظ تصاعد غاز ثاني أكسيد الكبريت $\mathbf{SO_2}$ عديم اللون ذو رائحة خانقة. عند تعريض ورقة مبللة بمحلول ثاني كرومات البوتاسيوم $\mathbf{K_2Cr_2O_7}$المحمضة إلي الغاز المتصاعد يتجول لونها البرتقالي إلي اللون الأخضر.

$$\mathbf{Na_2SO_3 + HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + SO_2}$$

$$\mathbf{SO_2 + K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O}$$

التجارب التأكيدية:

1 . **إضافة محلول نترات الفضة $AgNO_3$:**عند إضافة قطرات من محلول ملح الكبريتيت إلي 1mL من محلول نترات الفضة في أنبوبة إختبار نظيفة يتكون راسب أبيض من كبريتيت الفضة يذوب الراسب بإضافة المزيد من محلول الكبريتيت.

$$Na_2SO_3 + AgNO_3 \rightarrow 2\ NaNO_3 + Ag_2SO_3$$

$$Ag_2SO_3 + Na_2SO_3 \rightarrow 2Ag[AgSO_3]$$

2. **إضافة محلول خلات الرصاص:** عند إضافة محلو خلات الرصاص إلي محلول ملح الكبريتيت يتكون راسب أبيض من كبريتيت الرصاص يذوب الراسب في حامض النتريك المخفف.

$$Na_2SO_3 + Pb(CH_3CO_2)_3 \rightarrow 2NaCH_3CO_2 + PbO$$

4. الكثيوكبريتات: $S_2O_3^{-2}$

التجربة الأساسية: يضاف قليل من حامض الهيدروكلوريك HCl المخفف إلي كمية قليلة من ملح الثيوكبريتات الصلب (مع التسخين الهين) يلاحظ تكون راسب أبيض مصفر «عالق» من الكبريت ويتصاعد غاز ثاني أكسيد الكبريت SO_2 عديم اللون ذو رائحة خانقة. عند تعريض ورقة مبللة بمحلول ثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ المحمضة إلي الغاز المتصاعد يتجول لونها البرتقالي إلي اللون الأخضر.

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl + 3H_2SO_4 \rightarrow 2NaCl + H_2O + SO_2 + S$$

راسب أبيض مصفر من الكبريت

عند تعرض الورقة المبللة بمحلول ثاني كرومات البوتاسيوم للغاز المتصاعد يتحول لونها للأخضر.

$$SO_2 + K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

التجارب التأكيدية:

1. **إضافة محلول نترات الفضة $AgNO_3$:** عند إضافة قطرات من محلول ملح الثيوكبريتات إلي 1mL من محلول نترات الفضة في أنبوبة إختبار نظيفة يتكون راسب أبيض من ثيوكبريتات الفضة الذي يتحول بسرعة إلي اللون البني فاللون الاسود نتيجة لتكوين كبريتيد الفضة.

$$Na_2S_2O_3 + AgNO_3 \rightarrow 2NaNO_3 + Ag_2S_2O_3$$

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow Ag_2S + H_2SO_4$$

2. **محلول كلوريد الباريوم:** عند إضافة محلول كلوريد الباريوم إلي محلول ملح الثيوكبريتات يتكون راسب أبيض من ثيوكبريتات الباريوم لا يذوب في HCl المخفف.

$$Na_2S_2O_3 + BaCl_2 \rightarrow BaS_2O_3 + 2NaCl$$

ومع الكبريتيت يتكون راسب أبيض من كبريتيت الباريوم يذوب حامض **HCl** المخفف.

$$\mathbf{Na_2SO_3 + BaCl_2} \rightarrow BaSO_3 + \mathbf{2NaCl}$$

$$\mathbf{BaSO_3 + HCl} \rightarrow BaCl_2 + \mathbf{H_2O} + \mathbf{SO_3^{-2}}$$

5. **الكبريتيد:**

التجربة الأساسية: عند إضافة محلول حامض **HCl** المخفف إلي ملح الكبريتيد الصلب في أنبوبة اختبار يحدث فوران خفيف ربما لا يكون ملحوظاً ويتصاعد غاز كبريتيد الهيدروجين $\mathbf{H_2S}$ عديم اللون ذو رائحة تشبه رائحة البيض الفاسد والذي يحول ورقة مبللة بمحلول خلات الرصاص إلي اللون الأسود نتيجة لتكوين كبريتيد الرصاص.

$$\mathbf{Na_2S + 2HCl} \rightarrow \mathbf{2NaCl + H_2S}$$

$$\mathbf{H_2S + Pb(CH3CO_2)_2} \rightarrow \mathbf{PbS + 2CH_3COOH}$$

التجارب التأكيدية:

1. **محلول نترات الفضة:** عند إضافة قطرات من محلول الكبريتيد إلي محلول نترات الفضة يُعطي راسباً أسوداً من كبريتيد الفضة الذي يذوب في حمض HNO_3 المخفف الساخن.

$$\mathbf{Na_2S + AgNO_3} \rightarrow \mathbf{Ag_2S + NaNO_3}$$

2. **محلول خلات الرصاص:** عند إضافة قطرات من محلول خلات الرصاص إلي محلول الكبريتيد يتكون راسباً أسوداً من كبريتيد الرصاص الذي يذوب في حمض HNO_3 المخفف الساخن.

$$\mathbf{Na_2S + Pb(CH3CO_2)_2} \rightarrow \mathbf{PbS + 2CH_3COOH}$$

سادساً: النتريت:

عند إضافة حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى ملح النتريت الصلب في أنبوبة اختبار يتصاعد **غاز أوكسيد النتريك HNO_2 عديم اللون، ويتلون المحلول داخل الأنبوبة باللون الأزرق** لتكوين حامض النتروز. عند فوهة الأنبوبة يشاهد تكون **غاز ثاني أوكسيد النتروجين ذو اللون البني المحمر** نتيجة لأكسدة أوكسيد النتريك عند ملامسته لأوكسجين الهواء الجو عند فوهة أنبوبة الاختبار.

التجربة الأساسية:

$$NaNO_2 + HCl \rightarrow HNO_2 + NaCl$$

$$3HNO_2 HNO_3 + 2NO + H_2O \rightarrow 2NO + O_2\ 2\ NO_2$$

التجارب التأكيدية:

1. **إضافة محلول يوديد البوتاسيوم:** عند إضافة محلول يوديد البوتاسيوم KI إلي محلول ملح النتريت ثم إضافة قطرات من حامض H_2SO_4 المخفف، يلاحظ تلون المحلول باللون البني نتيجة لإنفصال اليود. وعند إضافة قطرتين من مجلول النشا يلاحظ تلون المحلول باللون الأزرق.

$$2KNO2 + 2KI + 2H2SO4 \xrightarrow{¾} 2K2SO4 + 2NO\uparrow + 2H2O + I2$$

2. **محلول برمنجينات البوتاسيوم:** عند إضافة قطرتين من محلول البرمنجينات البنفسجي إلي محلول النتريت المحمضة بقطرتين من حامض الكبريتيك المخفف يُلاحظ إختفاء اللون البنفسجي للبرمنجينات.

$$5NaNO_2 + 2KI + 3H_2SO_4 + KMnO_4 \rightarrow 2NaNO_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2O$$

3. **محلول كبريتات الحديدوز:** عند إضافة محلول كبريتات الحديدوز المحمضة بحامض الخليك أو حامض الكبرتيك المخفف إلي محلول النتريت تتكون حلقة سمراء $Fe(NO)SO_4$ عند نقطة تلاقي المحلولين.

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HNO_2 + Na_2SO_4$$

$$3HNO_2 2NO + HNO_3 + H_2O \rightarrow$$

$$2FeSO_4 + NO \rightarrow Fe(NO)SO_4$$

جدول (1.6) يُوضح ملخص نتائج الكشف عن الشقوق الحمضية للمجموعة الأُولي مجموعة حامض الهيدروكلوريك المخفف.

الملاحظة	الأيون المحتمل	المعادلات الدالة على التفاعل
1. حدوث فوران على البارد وانطلاق غاز يعكر ماء الجير CO_2	إما كربونات بيكربونات CO_3^{--}, HCO_3	$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2 \uparrow$ Or $NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + CO_2 \uparrow + H_2O$

الملاحظة	الأيون	المعادلات الدالة على التفاعل
2. غاز عديم اللون له رائحة البيض الفاسد ويسود ورقة مبللة بخلات الرصاص .	كبريتيد S^{-2}	$Na_2S + HCl \rightarrow NaCl + H_2S \uparrow$ $(CH_3COO)_2 Pb + H_2S \rightarrow PbS + CH_3COOH$
3. غاز عديم اللون وله رائحة خانقة ويحول ورقة مبللة لثاني كرومات البوتاسيوم إلى اللون الأخضر.	كبرتيت SO_3^{--}	$Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + SO_2 \uparrow$
4. غاز عديم اللون وله رائحة خانقة ويحول ورقة مبللة بثاني كرومات البوتاسيوم إلى اللون الأخضر مع تكوين راسب أبيض مصفر من الكبريت.	الثيوكريتات $S_2O_3^{--}$	$Na_2S_2O_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + S + SO_2 \uparrow$
5. غاز له لون بني يميل إلى الاحمرار (يحول ورقة مبللة بمحلول النشا المذاب فيه يوديد البوتاسيوم إلى اللون الأسود .	النتريت NO_2^{--}	$NaNO_2 + HCl \rightarrow NaCl + HNO_2$ $2HNO_2 \rightarrow H_2O + NO + NO_2 \uparrow$

3.5.1 التجربة الثانية: الكشف عن مجموعة حامض الكبريتيك المركز:

عند إضافة محلول حامض **HCl** المخفف إلي لأملاح هذه المجموعة لا يحدث تفاعل ولكن عند إضافة قطرات من حامض الكبريتيك المركز إلي الملح الصلب لأملاح هذه المجموعة يتحرر أحد الغازات (الأبخرة) وفيما يلي سنوجز أهم ما سبق ذكره في الجدول التالي :

جدول (6.1) يوضح تجارب المجموعة الثانية الملح الصلب + حمض H_2SO_4 المركز:

الملاحظة	الآيون المحتمل	المعادلات الدالة على التفاعل
تصاعد غاز عديم اللون ذى رائحة نفاذة يكون سحبا بيضاء إذا تعرض لقضيب مبلل بالنشادر .	الغاز هو HCl الأيون:الكلوريد Cl^-	$2NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$ $2HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$
تصاعد أبخرة لها رائحة نفاذة وتدخن في الهواء الرطب ولها لون أحمر كما يأخذ المحلول اللون الأحمر .	البروميد Br^-	$2KBr + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2HBr$ $2HBr + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + 2H_2O + Br_2 \uparrow$
تصاعد أبخرة ذات لون بنفسجي ويتحول اللون إلى اللون الأزرق الأبخرة هي أبخرة اليود والغاز هو يوديد الهيدروجين .	اليوديد I^-	$KI + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2HI$ $2HI + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + 2H_2O + I_2$
أبخرة بنية (من ثاني أكسيد النتروجين) ذات رائحة نفاذة سامة، يزداد تصاعدها عند إضافة قليل من برادة النحاس فالغاز المتكون هو ثاني أكسيد النتروجين .	النترات NO_3^-	$2KNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2HNO_3$ $Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$

ملحوظة: يجب إجراء هذه التجارب في دولاب الأبخرة Fume Chamber لأن كل التجارب الاساسية لهذه المجموعة ذات روائح نفاذة وخانقة ينتج عن إستنشاقها أضرار بالغة. يتم التعرف علي هذه الغازات بالنظر إليها فقط دون استنشاقها.

1. الكلوريد:

التجربة الأساسية: عند إضافة قليل من حامض H_2SO_4 المركز إلي ملح الكلوريد الصلب في أنبوبة اختبار داخل دولاب الأبخرة يُلاحظ تصاعد غاز عديم اللون ذي رائحة نفاذة يكون سحباً بيضاء عند تعرض ساق زجاجية مبللة بمحلول هيدروكسيد الأمونيوم. هو غاز HCl .

$$2NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$

$$HCl + NH_4OH \rightarrow NH_4Cl$$

التجارب التأكيدية:

1. **محلول خلات الرصاص:** عند إضافة محلول خلات الرصاص إلي محلول ملح الكلوريد يتكون راسباً أبيضاً من كلوريد الرصاص الذي يذوب في الماء الساخن.

$$2NaCl + Pb(CH3CO_2)_2 \rightarrow PbCl_2 + 2CH_3COONa$$

2. **محلول نترات الفضة:** عند إضافة محلول نترات الفضة إلي محلول الكلوريد يُعطي راسب أبيضلا يذوب في حمض HNO_3 المخفف ويذوب في محلول محلول الامونيوييوم يتحول الراسب إلي اللون البنفسجي عند تعرضه للهواء.

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

2. البروميد:

التجربة الأساسية: عند إضافة قطرات من حامض H_2SO_4 المركز إلي ملح البروميد الصلب في أنبوبة اختبار يُلاحظ تصاعد أبخرة لها رائحة نفاذة بلون أحمر داكن. هذه الابخرة هي خليط من غازات HBr والبروم Br_2 وثاني أكسيد الكبريت.

$$2NaBr + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HBr$$

$$2HBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + SO_2 + H_2O$$

التجارب التأكيدية:

1. **محلول خلات الرصاص:** عند إضافة محلول خلات الرصاص إلي محلول البروميد يتكون راسباً أبيضاً من بروميد الرصاص الذي يذوب في الماء الساخن.

$$2NaBr + Pb(CH3CO_2)_2 \rightarrow PbBr_2 + 2CH_3COONa$$

2. **محلول نترات الفضة:** عند إضافة قطرات محلول نترات الفضة إلي محلول البروميد يُعطي أصفر باهت من بروميد الفضة الذي يذوب في حمض HNO_3 المخفف ويذوب بقلة في محلول الامونيا.

$$NaBr + AgNO_3 \rightarrow AgBr + NaNO_3$$

3. اليوديد:

التجربة الأساسية: عند إضافة قطرات من حامض H_2SO_4 المركز إلي ملح اليوديد الصلب في أنبوبة اختبار يُلاحظ تصاعد أبخرة لها رائحة نفاذة بلون بنفسجي داكن. يمكن الكشف عن هذه الابخرة بتعرض ورقة مبللة بمحلول النشا فتتكون باللون الأزرق هذه الأبخرة خليط من غازات **HI** والبروم I_2 وثاني أكسيد الكبريت.

$$2I^{-2} + H_2SO_4 \rightarrow SO_4^{-2} + 2HI$$

$$2HI + H_2SO \rightarrow {}_4I_2 + SO_2 + H_2O$$

التجارب التأكيدية:

1. **محلول خلات الرصاص:** عند إضافة محلول خلات الرصاص إلي محلول اليوديد يتكون راسب أصفر من يوديد الرصاص الذي يذوب في الماء الساخن عند الترسيب في صورة بلورات ذهبية.

$$2NaI + Pb(CH3CO_2)_2 \rightarrow PbI_2 + 2CH_3COONa$$

2. **محلول نترات الفضة:** عند إضافة قطرات محلول نترات الفضة إلي محلول اليوديد يُعطي أصفر باهت من يوديد الفضة الذي لا يذوب في حمض HNO_3 المخفف.

$$NaI + AgNO_3 \rightarrow AgI + NaNO_3$$

4. النترات:

التجربة الأساسية: عند إضافة قطرات من حامض H_2SO_4 المركز إلي ملح النترات الصلب في أنبوبة اختبار مع قليل من برادة النحاس مع التسخين يُلاحظ تصاعد غاز بني هوثاني أكسيد النيتروجين.

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NaSO_4 + HNO_3$$

$$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + SO_2 + H_2O$$

التجارب التأكيدية:

كشف الحلقة السمراء: عند وضع حوالي $1cm^3$ من محلول النترات في أنبوبة إختبار ثم إضافة $2cm^3$ من محلول مركز من كبريتات الحديدوز المحضرة حديثاً ثم يُضاف هذا الخليط بحذر شديد وعلي جدار الأنبوبة حوالي (2-3mL) من حامض الكبريتيك المركز بحيث يكون طبقة تحت سطح المخلوط بلون بني أسمر عند السطح الفاصل بين المحلولين.

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_2 + 2HNO_3$$

$$\mathbf{6FeSO_4 + 2HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO}$$

$$\mathbf{FeSO_4 + NO \rightarrow [Fe_2(NO)]\ SO_4}$$

1. إختزال النترات:

عند إضافة قليل من برادة الخارصين ومحلول هيدروكسيد الصوديوم إلي محلول ملح النترات مع تسخين الخليط حتي درجة الغليان يُلاحظ تصاعد غاز النشادر NH_3 ذو رائحة مميزة والذي يكون سحباً بيضاء مع حامض الهيدروكلوريك المركز.

$$2NaNO_3 + 4Zn + 7NaOH \rightarrow 4Na_2ZnO_2 + NH_3 + H_2O$$

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

4.5.1 التجربة الثالثة: الكشف عن المجموعة العامة

إذا لم يتفاعل الملح الصلب عند إضافة قطرات من حمض البريتيك H_2SO_4 المركز حتي بعد التسخين وإضافة برادة النحاس فإن الشق الحمضي للملح لا ينتمي للمجموعة

الثانية، وعليه يتم البحث عن الشق الحمضي للمجموعة الثالثة والتي تسمي بالمجموعة العامة حيث لا يوجد كاشف Reagent محدد لأفراد هذه المجموعة فأملاحهالا تتأثر بحامض الهيدروكلوريك HCl المخفف ولا حامض الكبريتيك المركز لذلك يتم الكشف عن أملاحها في محاليلها المائية ونكتفي بمجموعتين فقط هما أيون SO_4^{-2} وأيون PO_4^{-3}.

التجربة الأساسية: عند إضافة محلول كلوريد الباريوم $BaCl_2$ إلي الملح الصلب وإذابة الراسب في حامض HCl المخفف يتكون راسب أبيض ذائب إذاً الشق هو **الكبريتات SO_4^{-2} أو الفوسفات PO_4^{-3}.**

أيون فوسفات: PO_4^{3-}:

مع محلول نترات الفضة : يتكون راسب أصفر من Ag_3PO_4 يذوب في النشادر المائي.

مع محلول كلوريد الباريوم : راسب أبيض يذوب في الأحماض المعدنية .

مع محلول موليبدات الأمونيوم : إذا أضيف قليل من محلول هذا الكاشف الحمضي (في حمض النتريك) إلى بعض قطرات من محلول الفوسفات ينتج راسب أصفر من فوسفو موليبيدات الأمونيوم ولا ينشأ هذا الراسب إلا في وسط حمض مع التسخين .

البورات : $B_4O_7^{--}$:

مع محلول نترات الفضة : يتكون راسب أبيض من ميتابورات الفضة الذي يذوب في الحموض و في محلول النشادر ويتفكك عند الغليان مكوناً راسباً بنياً من أكسيد الفضة .

$$B_4O_7^{--} + 4\,Ag + H_2O \rightarrow 4AgBO_2\downarrow + 2H^+$$

$$2\,Ag\,BO_2 + 3H_2O \rightarrow 2H_3BO_3 + Ag_2O\downarrow$$

مع محلول كلوريد الباريوم :راسب أبيض في المحاليل المركزة ويذوب في الأحماض المخففة وفي محلول الأمونيوم .

$$SO_4^{-2} + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 + 2Cl$$

$$PO_4^{-3} + BaCl_2 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2 + 2Cl$$

إذا ذاب الراسب في HClالمخفف إذاً الشق هو ايون SO_4^{-2}، إذا لم يذوب الراسب في HClالمخفف إذاً الشق هو ايون PO_4^{3-}

التجارب التأكيدية:

1. الكبريتات: تذوب معظم الكبريتات في الماء ما عدا كبريتات الرصاص $PbSO_4$، كبريتات الإسترانشيوم $SrSO_4$، كبريتات الكالسيوم $CaSO_4$وكبريتات الزئبق -Hg_2SO_4.تتميز تفاعلات الكبريتات بتفاعلات مميزة تُستخدم في الكشف عنها وهي:

1. إضافة محلول كلوريد الباريوم: عند إضافة محلول كلوريد الباريوم إلي ملح الكبريتات يتكون راسب أبيض كبريتات الرصاص لا يذوب في الأحماض المعدنية.

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 + 2NaCl$$

راسب أبيض

1. **محلول خلات الرصاص:** عند إضافة محلول خلات الرصاص إلي محلول الكبريتات يتكون راسب أبيض من كبريتات الرصاص.

$$2NaSO_4 + Pb(CH3CO_2)_2 \rightarrow PbSO_4 + 2CH_3COONa$$

2. **محلول نترات الفضة:** عند إضافة قطرات محلول نترات الفضة إلي محلول الكبريتات يكون راسب أبيض من كبريتات الفضة.

$$Na_2SO_4 + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2SO_4 + 2NaNO_3$$

2. الفوسفات: أغلب أملاح الفوسفات شحيحة الذوبان في الماء فيما عدا فوسفات الأمونيوم والفلزات القلوية مثل الصوديوم والبوتاسيوم فهي تذوب في الماء. تتميز تفاعلات الفوسفات بتفاعلات مميزة تُستخدم في الكشف عنها

التجربة الأساسية: إضافة محلول كلوريد الباريوم: عند إضافة محلول كلوريد الباريوم إلي ملح الفوسفات يتكون راسب أبيض من الفوسفات الباريوم يذوب في الأحماض المعدنية وحامض الخليك.

$$Na_2HPO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaHPO_4 + 2NaCl$$

راسب أبيض

2. **محلول نترات الفضة:** عند إضافة محلول نترات الفضة إلي محلول ملح افوسفات يتكون راسب أصفر من فوسفات الفضة يذوب في حامض النتريك المخفف وهيدروكسيد الأمونيوم.

$$Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 \rightarrow Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3$$

3. عند إضافة محلول **كلوريد الحديد** (III) إلي محلول ملح الفوسفات يتكون راسب أبيض مصفر من فوسفات الحديد (III) يذوب في حامض الهيدروكلوريك وحامض النتريك ولا يذوب في حامض الخليك.

$$Na_2HPO_4 + 2FeCl_3 \rightarrow 6Fe_2(HPO_4)_3 + 6NaCl_3$$

5.5.1 التجربة الرابعة: الكشف عن الشقوق القاعدية للأملاح غير العضوية
Investigation of Anions of Inorganic Salts

- الكشف عن الشق القاعدي أكثر تعقيداً من الكشف عن الشق الحمضي وذلك لتزايد عدد الشقوق القاعدية وللتداخل فيما بينها ، علاوة على إمكان وجود الشق الواحد في صور متعددة كحالات التأكسد المختلفة والأيونات المتراكبة.
- تقسم الفلزات في التحليل الكيفي إلى ست مجموعات ويعتمد هذا التقسيم على اختلاف ذوبان أملاح هذه الفلزات في الماء فمثلاً لا تذوب كلوريدات المجموعة الأولى في الماء ولذلك يسهل ترسيبها وفصلها عن المجموعاتالأخرى على هيئة كلوريداتChlorides وكذلك المجموعة الثانية على هيئة كبريتيدات Sul-phidesفي الوسط الحمضي وهكذا وفيما يلي سنوضح الأسس النظرية للكشف عن الشقوق القاعدية وفصلها ويسمى المحلول أو المحاليل التي تستعمل في ترسيب أي مجموعة باسم كاشف المجموعة والجدول يوضح فلزات كل مجموعة والكاشف المميز لها :

جدول (7.1) الشقوق القاعدية و الكواشف المميزة لها مع نوع الراسب

المجموعة	الفلـــــــــــزات	كاشف المجموعة	الراسب
الأولى	فضة ، رصاص ، زئبقوز	حمضHCl	كلوريدات
٢ أ ٢ ب	زئبقيـق، نحـاس، بزمـوث، كادميـوم، زرنيـخ + أتتيمـون، قصد يـر	حمض HCl + كبرتيد الهيدروجين H_2S	كبريتيدات
الثالثة	ألومنيوم، كروم، حديد	NH_4OH+NH_4Cl	هيدروكسيدات
الرابعة	خارصـين، منجنيـز، كوبالـت، نيـكل	$H_2S+NH_4OH+N-H_4Cl$	كبريتيدات
الخامسة	كالسيوم، استرانشيوم، باريوم	$NH4)_2CO_3+N-)$ $H_4OH\ NH_4Cl$	كربونات
السادسة	ماغنسيوم، صوديوم، بوتاسيوم	لا يوجد	--

المجموعة الأولي: (Group (I

تشمل ثلاثة أيونات وهي: أيون الفضة Ag Hg_2^{2+} Pb^{2+} تُسمي أحياناً بمجموعة HCl المخفف وذلك لأنها تترسب علي هيئة كلوريدات عند إضافته إلي أملاحها المائية. حامض HCl حمض قوي يتأين في المحاليل المخففة فعند إضافة هذا الحامض إلى أي محلول يحتوي على أملاح Ag^+Pb^{2+} و Hg_2^{2+} تترسب كلوريدات Chlorides هذه الفلزات. أما كلوريدات الفلزات الأخرى فإنها تذوب بسهولة فيما عدا كلوريد الباريوم الذي قد يترسب في حالة وجود تركيز عال من أيونات الباريوم . وتتكون رواسب هذه المجموعة من كلوريدات الرصاص والفضة الزئبقوز وتعتمد طريقة فصل هذه الكلوريدات على الحقائق التالية:

1. كلوريد الرصاص يذوب في الماء بالغليان بينما لا يذوب كل من $AgCl$ ، Hg_2Cl_2.
2. كلوريد الفضة يذوب في NH_4OH نظراً لتكوين المتراكب $Ag(NH_3)\ ]^{[4]}$. أما كلوريد الزئبقوز فيتحول إلى راسب أسود عبارة عن خليط مِّن أمينو كلوريد

الزئبقيك $Hg(NH_2)Cl$ والزئبق المجزأ تجزيئاً دقيقاً يمكن فصله من متراكب الفضة الذائب بالترشيح.

6.5.1 التجربة الخامسة: الكشف عن كاتيونات المجموعة الأولي للشقوق القاعدية

تترسب أيونات هذه المجموعة علي هيئة كلوريدات لا تذوب في الأحماض المعدنية المخففة وتضم: Ag^{+} Hg_2^{2+} Pb^{2+}.

الجدول (8.1) يوضح التجارب التأكيدية التي تميز بين أيونات المجموعة الأولي:

التجربة	الفضة Ag^{+}	الرصاص Pb^{2+}	الزئبق Hg_2^{2+}
محلول الملح + حامض HCl المخفف	يتكون راسب أبيض من AgCl يتحول إلي بنفسجي لا يذوب قي الإحماض ويذوب في NH_4OH	يتكون راسب أبيض من $PbCl_2$ يذوب في الماء الساخن ولا يذوب في NH_4OH	يتكون راسب أبيض من Hg_2Cl_2 لا يذوب في الأحماض المخففة ويتحول إلي لون اسود في وجود NH_4OH
محلول الملح + KI	يتكون راسب أصفر من AgI لا يذوب في الأحماض المعدنية ولا يذوب في NH_4OH	يتكون راسب أصفر من $PbCrO_4$ يذوب في الزيادة من KI	يتكون راسب أصفر مخضر من Hg_2I_2 يذوب في زيادة من الكاشف.
محلول الملح + K_2CrO_4	يتكون راسب أحمر طوبي من Ag_2CrO_4 يذوب في حامض النتريك المخفف ومحلول NH_4OH	يتكون راسب أصفر من $PbCrO_4$يذوب في حامض النتريك المخفف والهيدروكسيدات القلوية ولا يذوب في NH_4OH	يتكون راسب بني من Hg-CrO_4يتحول بالتسخين إلي بلورات حمراء

المعادلات الكيميائية: تفاعلات أملاح الفضة:

1. $AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl + HNO_3$
2. $AgNO_3 + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2Cl$
3. $AgNO_3 + KI \rightarrow AgI + KNO_3$
4. $AgNO_3 + K_2CrO_4 \rightarrow Ag_2CrO_4 + 2KNO_3$

تفاعلات أملاح الرصاص:

1. $\mathbf{Pb(NO_3)_2 + HCl \rightarrow PbCl_2 + 2HNO_3}$
2. $\mathbf{Pb(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow PbI_2 + 2KNO_3}$
3. $\mathbf{PbI_2 + 2KI \rightarrow K_2PbI_4}$
4. $\mathbf{Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 \rightarrow PbCrO_4 + 2KNO_3}$

تفاعلات أملاح الزئبق:

1. $\mathbf{Hg_2(NO_3)_2 + HCl \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2HNO_3}$
2. $\mathbf{Hg_2(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow Hg_2I_2 + 2KNO_3}$
3. $\mathbf{Hg_2(NO_3)_2 + K_2CrO_4 \rightarrow Hg_2CrO_4 + 2KNO_3}$

7.5.1 التجربة السادسة: المجموعة الثانية (Group II) الكشف عن كاتيونات المجموعة الثانية للشقوق القاعدية

تترسب فلزات هذه المجموعة علي هئة كبريتيدات Sulphides في وجود حامض HCl المخفف وتنقسم هذه المجموعة فيما بينها إلى مجموعتين :

(2 أ) كبريتيدات الزئبق $\mathbf{Hg^{2+}}$ والبيزموت $\mathbf{Bi^{3+}}$ والنحاس $\mathbf{Cu^{2+}}$ والكادميوم $\mathbf{Cd^{2+}}$. كبريتداتها لا تتأثر بمحلول كبريتد الأمونيوم الأصفر.

(2 ب) كبريتيدات الزرنيخ $\mathbf{As^{2+}}$ $\mathbf{As^{3+}}$ والأنتيمون $\mathbf{Sb^{2+}}$ $\mathbf{Sb^{5+}}$ والقصدر $\mathbf{Sn^{2+}}$ $\mathbf{Sn^{4+}}$. تذوب كبريتيدات هذه المجموعة في محلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر.

- **ملحوظة:** كثيراً ما يهرب الرصاص من المجموعة الاولي لأن كلوريد الرصاص يذوب إلي حد ما في الماء ويترسب في هذه الحالة في صورة كبريتيد الرصاص. لا تذوب كبريتيدات هذه المجموعة في محلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر.

غاز كبريتيد الهيدروجين مشجع الذوبان في الماء نظراً لأنه حمض ضعيف فإن درجة تأينه ضعيفة. وهذا يعني أنه في المحاليل المتأينة كبريتيد الهيدروجين توجد صلة اتزان بين الأيونات والجزئيات غير المتأينة ومن وجود حمض HCl يزداد تركيز أيونات الهيدروجين مما يتسبب في انخفاض درجة تأين كبريتيد الهيدروجين وتبعاً لذلك يقل تركيز أيونات الكبريتيد في المحلول للحفاظ على حالة الاتزان. مع هذا فإن التركيز الصغيرمن أيونات الكبرتيد يكفي لترسيب كبريتيدات المجموعة الثانية نظراً لصغر حاصل الإذابة وبهذا الطريقة يمكن فصل فلزات المجموعة الثانية على هيئة كبريتدات بواسطة $HCl + H_2S$.

$$H_2S \rightarrow [HS^-] + [H^+]$$

$$HS \rightarrow [S^{--}] + [H^+]$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة : ثابت = $\frac{[H^+]^2[S^{=}]}{[H_2S]}$

مجموعة (2 أ) يحتوي الراسب غير الذائب في محلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر على كبريتيدات الزئبقيك والبزموت والنحاس والكادميوم وتعتمد طريقة فصل هذه الكبريتيدات على الحقائق التالية:

1. كبريتيد الزئبقيك لا يتأثر بحمض النتريك المخفف بينما تتحول باقي الكبريتدات إلى نترات ذائبة وعلى ذلك يمكن فصل كبريتد الزئبقيك .
2. يحتوي الراشح الناتج مع حمض النتريك على نترات البزموث والنحاس والكادميوم وتفصل على شكل كبريتات بواسطة حمض الكبرتيك المخفف .
3. عند إضافة NH_4OH إلى الراشح، يترسب البزموث على هيئة هيدروكسيد البزموث بينما يكون كل من النحاس والكادميوم أملاح متراكبة ذائبة .
4. يمكن الكشف عن الكادميوم في وجود النحاس فعند إضافة محلول سيانيد البوتاسيوم إلى المحلول الأزرق (الناتج نبعد فصل هيدروكسيد البزموث) حتى يختفي اللون. يكون كل من النحاس والكادميوم سيانيدات متراكبة .

المجموعة (2 ب): يحتوي الراسب المتكون عند تحميض محلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر (الناتج بعد فصل المجموعة (2 أ)) على كبريتيدات الزرنيخ والأنتمون والقصدير وتعتمد طريقة فصل هذه الكبريتدات على الحقائق التالية :

1. كبريتيد الزرنيخ لا يتأثر بحمض HCl المركز بينما يذوب كل من كبريتيد الأتنمون وكبرتيد القصدير مكوناً كلوريدات ذائبة .

$$Sb_2S_3 + 6HCl \rightarrow 2SbCl_3 + 3\ H_2S + 2S$$

$$SnS_2 + 4HCl \rightarrow\ SnCl_2 + 2H_2S$$

2. يمكن فصل الأنتمون والقصدير بإحدى طريقتين :

1. حمض الأكساليك يكون أيونات متراكبة غير ثابتة مع الأنتمون مما يسمح ترسيب كبريتيد الأنتمون عند إضافة كبرتييد الهيدروجين .
2. عند إضافة قطعة من الخارصين إلى المخلوط يختزل كلوريد الأنتمون إلى راسب أسود من فلز الأنتمون أما كلوريد القصديريك فيتخزل إلى كلوريد القصديروز الذائب.

التجربة الاساسية: خذ في أنبوبة إختبار نظيفة كمية قليلة من محلول الملح ثم إضف نقاط (قطرات) من محلول حامض HCl المخفف ثم مرر غاز كبريتيد الهيدروجين H2S (أو محلول كبريتيد الصوديوم) إذا تكون راسب فإن الملح يحتوي علي أحد أيونات المجموعة الثانية. يتم التخلص من معظم الراسب في الخطوة الأولي ويُضاف إلي الراسب المتبقي في الأنبوبة محلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر $(NH_4)_2S$ للتمييز بين المجموعتين أ و ب.

التجربة	الإستنتاج
محلول الملح+ HClالمخفف+H_2S أو Na_2S	يتكون راسب اسود
الراسب+محلول $(NH_4)_2S$ الأصفر	إذا ذاب الراسب في $(NH_4)_2S$ الشق القاعدي من المجموعةالثانية (أ) وإذا لم يذب فهو من المجموعة (ب)
CuS, HgS وراسب أسود بني Bi_2S_3 أو برتقالي Sb_2S_3 أو بني SnS	

التجارب التأكيدية للكشف عن شقوق المجموعة الثانية (أ):

1. محلول الملح + إضافة حامض النتريك المخفف مع التسخين

التجربة	الإستنتاج
لا يذوب الراسب الأسود في حامض HNO_3المخفف	الشق هو Hg^{2+}
يذوب الراسب الأسود في حامض HNO_3المخفف	$Bi^{3+}Cu^{2+}Cd^{2+}$.

إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم + محلول الملح.

التجربة	الإستنتاج
إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم + محلول الملح	راسب أصفر لا يذوب في المزيد من الكاشف ويتحول إلي اللون الأسود بالتسخين إذاً الشق هو C^{u2}+
إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم + محلول الملح	راسب أبيض لا يذوب في مزيد من الكاشف إذاً الشق هو Cd^{2+}. Bi^{3+}
	راسب بني محمر يتحول إلي أصفر نتيجة لتكون أكسيد الزئبق(II) إذاً الشق هو Hg^{2+}

المعادلات الكيميائية:

1. $Cu^{2+} + 2NaO \rightarrow HCu(OH)_2 + 2Na^+$
2. $Cd^{2+} + 2NaOH \rightarrow Cd(OH)_2 + 2Na^+$
3. $3Bi^{3+} + 3NaOH \rightarrow Bi(OH)_3 + 3Na^+$
4. $Hg^{2+} + 2NaOH \rightarrow Hg(OH)_2 + 2Na^+$
5. $Hg(OH)_2 \rightarrow HgO + 4H_2O$

3. إضافة قليل من محلول الأمونيوم NH_4OH + محلول الملح.

التجربة	الإستنتاج
إضافة قليل من محلول الأمونيوم NH_4OH + محلول الملح	راسب أبيض يذوب في المزيد من الكاشف إذاً الشق هو Hg^{2+} راسب أبيض من معقد الزئبق (II) Mercury (II) Amin-complex
إضافة قليل من محلول الأمونيوم NH_4OH + محلول الملح	راسب أزرق مخضر يذوب في مزيد من الكاشف NH_4OH إذاً الشق هو . Cu^{2+}

المعادلات الكيميائية

1. $Hg^{2+} + 2NH_4^+ \rightarrow Hg(NH_4)_2$
2. $Cu^{2+} + 2NH_4OH \rightarrow Cu(OH)_2 + 2NH_4^+$
3. $Cu(OH)_2 + 4NH_4^+ \rightarrow Cu(NH_3)_2 + H_2O + 2H^+$

4. إضافة محلول يوديد البوتاسيوم KI + محلول الملح.

التجربة	الإستنتاج
إضافة محلول يوديد البوتاسيوم KI + محلول الملح	لا يكون راسب إذاً الشق هو Cd^{2+}
إضافة محلول يوديد البوتاسيوم KI + محلول الملح	راسب أحمر قرمزي يذوب في المزيد من الكاشف
إضافة محلول يوديد البوتاسيوم KI + محلول الملح	راسب أسود يذوب في المزيد من الكاشف KI مكوناً معقد ذو لون أصفر برتقالي $+B^{i3}$

المعادلات الكيميائية:

1. $Cu^{2+} + 4KI \rightarrow 2Cu_2I_2 + 2K^+$

2. $Hg^{2+} + 2KI \rightarrow HgI_2 + 2K^+$

3. $Bi^{3+} + 3KI \rightarrow BiI_3)_2 + 3K^+ + KBiI_4$

جدول(8.1) يوضح التجارب التأكيدية المميزة لأيونات المجموعة الثانية (أ)

التجربة	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Bi^{3+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}
محلول الملح + $HCl+H_2S$	راسب أسود من CuS يذوب في HNO_3 يذوب الساخن	راسب أصفر من Cd_2S_3 في HNO_3 المخفف الساخن	راسب بني من Bi_2S_3 في HNO_3 المخفف الساخن	راسب أبيض من HgS في HNO_3 المخفف الساخن	راسب أبيض من PbS في HNO_3 المخفف الساخن
محلول الملح + NaOH	راسب أزرق من $Cu(OH)_2$ لا يذوب في المزيد من الكاشف	راسب أزرق من $Cd(OH)_2$ لا يذوب في المزيد من الكاشف	راسب أزرق من $Bi(OH)_3$ يتحوب إلي أصفر بالتسخين	راسب بني محمر من $Hg(OH)_2$ يتحوب إلي أصفر عند إضافة مزيد من الكاشف	راسب أبيض من $Pb(OH)_2$ يذوب في المزيد من الكاشف
محلول الملح + NH_4OH	راسب أزرق من $Cu(OH)_2$ يذوب في المزيد من الكاشف متحولاً إلي الأزرق	راسب أبيض من $Cd(OH)_2$ يذوب في المزيد من الكاشف	راسب أبيض من $Bi(OH)_3$ لا يذوب في المزيد من الكاشف	راسب أبيض من $Hg(HN_3)Cl$	راسب أبيض من $Pb(OH)_2$ لا يذوب في المزيد من الكاشف
محلول الملح + محلول KI	راسب أبيض من CuI_2 يتحول إلي بني	لا يحدث تفاعل	راسب بني من BiI_3 يذوب في المزيد من الكاشف	راسب أحمر من HgI_2 يذوب في المزيد من الكاشف	راسب بني من PbI_2 يذوب في المزيد من الكاشف

المعادلات الكيميائية: تفاعلات أملاح النحاس:

1. $CuSO_4 + Na_2S \rightarrow CuS + Na_2SO_4$
2. $CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$
3. $CuSO_4 + 2NH_4OH \rightarrow Cu(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$
4. $CuSO_4 + 2KI \rightarrow CuI_2 + K_2SO_4$
5. $CuI_2\ 2KI \rightarrow Cu_2I_2 + I_2$

المعادلات الكيميائية: تفاعلات أملاح الكادميوم:

1. $CdSO_4 + Na_2S \rightarrow CdS + Na_2SO_4$
2. $CdSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cd(OH)_2 + Na_2SO_4$
3. $CdSO_4 + 2NHOH \rightarrow Cd(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$

المعادلات الكيميائية: تفاعلات أملاح البزموث:

1. $Bi(NO_3)_3 + 3Na_2S \rightarrow Bi_2S_3 + 6NaNO_3$
2. $Bi(NO_3)_3 + 3NaOH \rightarrow Bi(OH)_3 + 3NaNO_3$
3. $Bi(NO_3)_3 + 3NH_4OH \rightarrow Bi(OH)_3 + 3NH_4NO_3$
4. $Bi(NO_3)_3 + 3KI \rightarrow BiI_3 + 3KNO_3$

المعادلات الكيميائية: تفاعلات أملاح الزئبق:

1. $HgCl_2 + Na_2S \rightarrow HgS + 2NaCl$
2. $HgCl_2 + 2NaOH \rightarrow Hg(OH)_2 + 2NaCl$
3. $Hg(OH)_2 \rightarrow HgO + H_2O$
4. $HgCl_2 + 2NH_4OH \rightarrow Hg(NH_3)_2 + NH_4Cl + H_2O$

المعادلات الكيميائية: تفاعلات أملاح الرصاص:

1. $Pb(NO_3)_2 + 2Na_2S \rightarrow PbS + 2NaNO_3$
2. $Pb(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Pb(OH)_2 + 2NaNO_3$
3. $Pb(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow NaPbO_2 + H_2O$
4. $Pb(NO_3)_2 + 2NH_4OH \rightarrow Pb(OH)_2 + 2NH_4NO_3$
5. $Pb(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow PbI_2 + 2KNO_3$

8.5.1 التجربة السابعة: الكشف عن للشقوق القاعدية المجموعة الثانية (ب)

التجربة الاساسية: خذ في أنبوبة إختبار نظيفة كمية قليلة من محلول الملح ثم إضافة كمية قليلة من محلول حامض HCl المخفف ثم مرر غاز كبريتيد الهيدروجين H_2S او (Na_2S) إذا تكون راسب أسود يذوب في محلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر $(NH_4)_2S$ فإن الملح يحتوي علي أحد أيونات المجموعة الثانية (ب). والتي يمكن إجراء التجارب الواردة في الجدول التالي.

جدول(9.1) يوضح التجارب التأكيدية المميزة لأيونات المجموعة الثانية (ب)

التجربة	المشاهدة	الإستنتاج
إضافة جامض HCl المركز إلي راسب الكبريتيد	**إذا لم يذب الراسب** **إذا يذاب الراسب**	**الشق هو: As^{5+} As^{3+}** **الشق: Sb^{3+} Sn^{4+} Sn^{2+}**
محلول الملح+ $HgCl_2$	**إذا لم يتكون راسب**	**الشق هو: As^{5+} As^{3+}**
محلول الملح+ $HgCl_2$	**إذا تكون راسب أبيض يتحول إلي الأسود تدريجياً**	**الشق: Sb^{3+} Sn^{4+} Sn^{2+}**
محلول الملح+ NH_4OH	**إذا لم يتكون راسب**	**الشق هو: As^{5+} As^{3+}**
محلول الملح+ NH_4OH	**إذا تكون راسب أبيض يذوب في المزيد من الكاشف**	**الشق: Sb^{3+} Sn^{4+} Sn^{2+}**
محلول الملح+ HCl+قطعة من الخارصين	**يكتسي الخارصين بطبقة بنية** **يكتسي الخارصين بطبقة سوداء** **يبقي الخارصين بدون تغيير**	**الشق هو: As^{5+} As^{3+}** **الشق هو: Sb^{3+}** **الشق: Sn^{4+} Sn^{2+}**

9.5.1 التجربة الثامنة: الكشف عن للشقوق القاعدية للمجموعة الثالثة

هيدروكسيد الأمونيوم وهو الكتروليت ضعيف التأين يعطي قدراً صغيراً من أيونات الهيدروكسيد. وبالرغم من أن درجة تأين NH_4OH صغيرة إلا أن تركيز أيونات OH^- في المحلول يكفي لترسيب هيدروكسيدات Hydroxides فلزات المجموعة الثالثة والرابعة والخامسة وكذا هيدروكسيد الماغنسيوم ولذا وجب إضافة وفرة

من محلول كلوريد الأمونيوم الذي يتسبب في زيادة تركيز الأمونيوم مما يؤدي إلى خفض تركيز أيونات OH^- في المحلول بالقدر الذي يسمح بترسيب هيدروكسيدات المجموعة الثالثة فقط (وهي أيونات الألومنيوم والكروم والحديد) نظراً لصغر قيمة حاصل الإذابة لهذه الهيدروكسيدات).

$$NH_3 + H_2O \Leftrightarrow NH_4OH \Leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

التجربة الاساسية: خذ في أنبوبة إختبار نظيفة كمية زائدة من محلول كلوريد الأمونيوم NH_4Cl وقطرات من محلول هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH إلي قليل من محلول الملح. والتي يمكن إجراء التجارب الواردة في الجدول التالي.

جدول(10.1) يوضح التجارب التأكيدية المميزة لأيونات المجموعة الثالثة.

• إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH إلي محلول الملح:

التجربة	المشاهدة	الإستنتاج
محلول الملح+ NaOH	**يتكون راسب بني هلامي لا يذوب في المزيد من الكاشف**	**الشق هو: Fe^{3+}**
محلول الملح+ NH_4OH	**يتكون راسب أبيض جلاتيني يذوب في المزيد من الكاشف ويذوب في الأحماض المعدنية**	**الشق: Al^{3+}**
محلول الملح+ NaOH	**يتكون راسب أخضر رمادي يذوب في المزيد من الكاشف**	**الشق هو: Cr^{3+}**

المعادلات الكيميائية:

1. $Fe^{3+} + 3NaOH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3Na^+$

2. $Al^{3+} + 6NaOH \rightarrow 2Al(OH)_3 + 6Na^+$

3. $Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow NaAlO_2 + H_2O$

4. $Cr^{3+} + 3NaOH \rightarrow Cr(OH)_3 + 3Na^+$

• **إضافة محلول فوسفات الهيدروجين ثنائية الصوديوم Na_2HPO_4 إلي محلول الملح:**

المشاهدة	الإستنتاج
يتكـون راسـب أبيـض يميـل للإصفـرار لا يـذوب في حامـض الخليـك ولكـن يـذوب في الأحـماض المعدنيـة	**الشق هو: Fe^{3+}**
يتكـون راسـب أبيـض جلاتينـي يـذوب في الأحـماض المعدنيـة وفي هيدروكسـيد الصوديـوم ولا يـذوب في حامـض الخليـك	**الشق: Al^{3+}**
يتكون راسب رمادي مخضر يذوب في الأحماض المعدنية	**الشق هو: Cr^{3+}أو Fe^{2+}**

المعادلات الكيميائية:

1. $Fe^{3+} + 2Na_2HPO_4 \rightarrow FePO_4 + 3Na^+ + Na_2HPO_4$
2. $Al^{3+} + 2Na_2HPO_4 \rightarrow AlPO_4 + 3Na^+ + Na_2HPO_4$
3. $Cr^{3+} + 2Na_2HPO_4 \rightarrow CrPO_4 + 3Na^+ + Na_2HPO_4$
4. $Fe^{2+} + 2Na_2HPO_4 \rightarrow Fe_3(PO_4)_2 + 3Na^+ + Na_2HPO_4$

• **إضافة محلول ثيوسيانات الأمونيوم NH_4SCN إلي محلول الملح:**

المشاهدة	الإستنتاج
لا يتكون راسب بل يعطي لون بني محمر	**الشق هو: $Fe^{3+}Al^{3+}Cr^{3+}$**
يتحول المحلول إلي اللون الأحمر دمي	**الشق: Fe^{3+}**

إضافة محلول خلات الصوديوم CH_3COONa إلي محلول الملح:

المشاهدة	الإستنتاج
لا يتكون راسب ابيض بعد التسخين	**الشق هو: Al^{3+}**
يتحول المحلول إلي اللون الأحمر المسود وينفصل راسب اسود بعد التسخين	**الشق: Fe^{3+}**
لا يحدث تفاعل	**الشق: Fe^{3+} أو Cr^{3+}**

جدول(11.1) يوضح التجارب التأكيدية المميزة لأيونات المجموعة الثالثة

التجربة	Fe^{3+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{2+}
محلول الملح + NH_4Cl + NH_4OH	راسب بني هلامي من $Fe(OH)_3$ يذوب في المزيد من الكاشف	راسب أبيض جلاتيني من $Al(OH)_3$ يذوب في المزيد وفي الأحماض المعدنية وفي NaOH	راسب أخضر رمادي من $Cr(OH)_3$ يذوب في المزيد وفي الأحماض المعدنية وفي NaOH	راسب أبيض يتحول إلي أخضر من $Fe(OH)_2$ يذوب في المزيد وفي الأحماض المعدنية وفي NaOH
محلول الملح + NH_4Cl + NH_4OH	راسب بني هلامي من $Fe(OH)_3$ لا يذوب في المزيد من الكاشف	راسب أبيض جلاتيني من $Al(OH)_3$ يذوب في المزيد من الكاشف	راسب أخضر رمادي من $Cr(OH)_3$ يذوب في المزيد من الكاشف	راسب أبيض يتحول إلي أخضر فاتح من $Fe(OH)_2$يذوب في المزيد من الكاشف
محلول الملح Na_2H- + PO_4	راسب أبيض يميل الأصفر من $FePO_4$ لا يذوب في حامض الخليك ويذوب في الأحماض المعدنية	راسب أبيض من $AlPO_4$ لا يذوب في الأحماض المعدنية وفي NaOH ولا يذوب في الخليك	راسب رمادي مخضر من $CrPO_4$ يذوب في الأحماض المعدنية	راسب رمادي مخضر من $Fe_3(PO_4)_2$ يذوب في الأحماض المعدنية
محلول الملح + محلول خلات الرصاص	تتكون خلات الحديد وتصبح اللون أحمر بني وعند التسخين تترسب خلات الحديد(III) القاعدية البنية	يحدث تفاعل دون ظهور راسب وعند التسخين وفي وجود زيادة من الكاشف تترسب خلات الالمونيوم القاعدية $(Al(OH)_3(C_2H_3O_2$	لا يحدث تغيير	لا يحدث تفاعل

المعادلات الكيميائية:

$FeCl_3 + 3NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3NH_4Cl$

$FeCl_3 + 3NaOH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3NH_4Cl$

$FeCl_3 + 2Na_2HPO_4 \rightarrow FePO_4 + 3NaCl + NaHPO_4$

$FeCl_3 + 3CH_3CO_2H \rightarrow (CH_3CO_2H)Fe + 3NaCl$

$(CH_3CO_2H)Fe + H_2O \rightarrow Fe(OH)CH_3CO_2 + 2CH_3CO_2H$

$Al_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH \rightarrow Al(OH)_3 + 3(NH_4)_2SO_4$

$Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3Na_2SO_4$

$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow NaAlO_2 + H_2O$

$CrCl_3 + 3NH_4OH \rightarrow Cr(OH)_3 + 3NH_4Cl$

$CrCl_3 + 3NaOH \rightarrow Cr(OH)_3 + 3NH_4Cl$

$Cr(OH)_3 + NaOH \rightarrow NaCrO_2 + H_2O$

$CrCl_3 + 2Na_2HPO_4 \rightarrow CrPO_4 + 3NaCl + NaHPO_4$

تعتمد طريقة الفصل على الحقائق التالية:

نظراً للصفات المترددة لكل من $Al(OH)_3$ ، $Cr(OH)_3$ على خلاف $Fe(OH)_3$ فهما يذوبان في محلول NaOH لتكوين ألومنيات الصوديوم وكروميت الصوديوم. عند تسخين $NaCrO_2$ يترسب هيدروكسيد الكروميك مرة أخرى أما الألومنيوم فيبقى في المحلول على هيئة ألومنيات الصوديوم الذائبة وبذلك يمكن فصله.

$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow NaAlO_2 + 2\ H_2O$

$Cr\ (OH)_3 + NaH \rightarrow NaCrO_2 + 2\ H_2O$

- عند معاملة هيدروكسيد الكروميك وهيدروكسيد الحديديك بفوق أكسيد الصوديوم (أو هيدروكسيد الصوديوم وفوق أكسيد الهيدروجين) يتأكسد هيدروكسيد الكروميك إلى كرومات الصوديوم الذائبة ذات لون أصفر.

$2Cr\ (OH)_3 + 3H_2O_2 + 4\ NaOH \Leftrightarrow 2\ Na_2\ CrO_4 + 8\ H_2O$

وبهذا يمكن فصل الكروم .

10.5.1 التجربة التاسعة: الكشف عن للشقوق القاعدية للمجموعة الرابعة

وتشمل هذه المجموعة علي أيونات الفلزات التي تُرسب في هيئة كبريتيدات في الوسط القاعدي وهي: Co^{2+} Ni^{2+} Mn^{2+} Zn^{2+} بواسطة محلول كبريتيد الأمونيوم (H_2SNH_4OH+) وكبريتيد الأمونيوم ($NH_4)_2S$. نظراً لارتفاع حاصل الإذابة لكبريتدات فلزات هذه المجموعة الرابعة فإنه لا يمكن ترسيبها في الوسط الحمضي. كباقي الأملاح بتأين لدرجة كبيرة وعلى هذا يزداد تركيز الخارصين والمنجنيز والنيكل فيتم ترسيبها. قد تتسبب إضافة NH_4OH في ترسيب فلزات هذه المجموعة وكذا فلز (Mg) على هيئة هيدروكسيدات ولذا يجب إضافة محلول NH_4Cl أولاً قبل إضافة NH_4OH للحد من تركيز أيونات OH^- لدرجة لا تسمح ترسيب هيدروكسيد الماغنسيوم.

التجربة الاساسية: إضافة فائض من محلول كلوريد الأمونيوم NH_4Cl وقطرات من محلول هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH إلي قليل من محلول الملح ثم إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين أو محلول Na_2S.

جدول(12.1) يوضح التجارب الأساسية المميزة لأيونات المجموعة الرابعة.

التجربة	الإستنتاج
محلول الملح ++ NH_4ClH_2S NH_4OH	يتكون راسب أبيض يذوب في الأحماض المعدنية المخففة إذاً الشق Zn^{2+}
محلول الملح ++ NH_4ClH_2S NH_4OH	يتكون راسب وردي يذوب في الأحماض المعدنية المخففة وفي حامض الخليك إذاً الشق $Mn2+$
محلول الملح ++ NH_4ClH_2S NH_4OH	راسب أسود لا يذوب في حامض HCl المخفف الشق $Co2+$ $Ni2+$

$$Zn^{2+} + H_2S \rightarrow ZnS + 2H^+$$

$$Mn^{2+} + H_2S \rightarrow MnS + 2H^+$$

$$Co^{2+} + H_2S \rightarrow CoS + 2H^+$$

جدول(13.1) يوضح التجارب التأكيدية المميزة لأيونات المجموعة الرابعة

1. إضافة محلول هيدروكسيد الأمونيوم HN_4OH إلي محلول الملح:

التجربة	المشاهدة	الإستنتاج
محلول الملح+ HN_4OH	**يتكـون راسـب أبيـض جلاتينـي يـذوب في المزيـد مـن الكاشـف**	**الشق هو: Zn^{2+}**
محلول الملح+ HN_4OH	**يتكـون راسـب أبيـض يتحـول إلي بنـي عنـد تعرضـه للهـواء لا يـذوب في المزيـد مـن الكاشـف**	**الشق هو: Mn^{2+}**
محلول الملح+ HN_4OH	**يتكـون راسـب أخـضر لا يـذوب في المزيـد مـن الكاشـف**	**الشق هو: Zn^{2+}**
محلول الملح+ HN_4OH	**راسب أزرق يذوب في زيادة من الكاشف**	**الشق هو: Co^{2+}**

المعادلات الكيميائية:

$$Zn^{2+} + 2NH_4OH \rightarrow Zn(OH)_2 + 2NH_4^+$$
$$Mn^{2+} + 2NH_4OH \rightarrow Mn(OH)_2 + 2NH_4^+$$
$$Co^{2+} + 2NH_4OH \rightarrow Co(OH)_2 + 2NH_4^+$$
$$Ni^{2+} + 2NH_4OH \rightarrow Ni(OH)_2 + 2NH_4^+$$

2. إضافة محلول هيدروكسيد الأمونيوم NaOH إلي محلول الملح:

التجربة	المشاهدة	الإستنتاج
محلول الملح+ NaOH	**يتكـون راسـب أبيـض يـذوب في المزيـد مـن الكاشـف**	**الشق هو: Zn^{2+}**
محلول الملح+ NaOH	**يتكـون راسـب أبيـض يتحـول إلي البنـي بعـد تركـه لفـترة لا يـذوب في المزيـد مـن الكاشـف**	**الشق هو: Ni^{2+}**
محلول الملح+ NaOH	**يتكـون راسـب أزرق يتحـول إلي الـوردي بإضافـة مزيـد مـن الكاشـف والتسـخين**	**الشق هو:Co^{2+}**

المعادلات الكيميائية:

$Zn^{2+} + 2\ NaOH \rightarrow Zn(OH)_2 + 2Na^+$

$Co^{2+} + 2\ NaOH \rightarrow Co(OH)_2 + 2Na^+$

$Ni^{2+} + 2\ NaOH \rightarrow Ni(OH)_2 + 2Na^+$

3. إضافة محلول ثيوسيانات الأمونيوم NH_4SCN إلي محلول الملح:

التجربة	المشاهدة	الإستنتاج
محلول الملح+ NH_4SCN	لا يتكون راسب أو يتغير اللون	الشق هو: Zn^{2+} $Mn^{2+}Ni^{2+}$
محلول الملح+ NH_4SCN	يتكون لون أزرق يذوب في الكحول الإيثيلي "الإيثانول"	الشق هو: Co^{2+}

المعادلات الكيميائية:

$$Zn^{2+} + 2\ NH_4SCN \rightarrow Zn(SCN)_2 + 2\ NH_4^+$$

$$Co^{2+} + 2NH_4SCN \rightarrow Co(SCN)_2 + 2\ NH_4^+$$

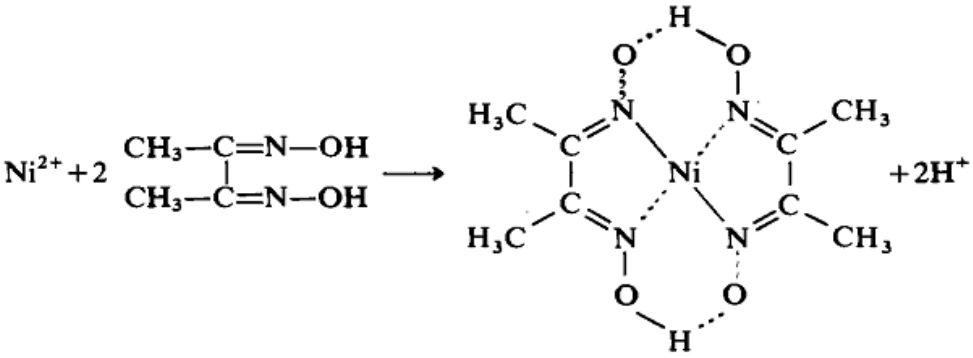
$$Ni^{2+} + 2\ NH_4SCN \rightarrow Ni(SCN)_2 + 2\ NH_4^+$$

$$Mn^{2+} + 2NH_4SCN \rightarrow Mn(SCN)_2 + 2\ NH_4^+$$

$$Co(SCN)_2 + 4SCN^- \rightarrow [Co(SCN)_4]^{2+}$$

4. إضافة محلول هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH ومحلول NH_4Cl ونقاط من محلول ثنائي ميثيل جلايكوزيم Dimethyl glycoxime إلي محلول الملح:

التجربة	المشاهدة	الإستنتاج
محلول الملح+ NH_4OHNH_4Cl+	لا يتكون راسب أو تغير في اللون	الشق هو: Zn^{2+} Mn^{2+-} Co^{2+}
محلول الملح+ NH_4OH+NH_4Cl + DMG	يتكون راسب أحمر	الشق هو: Ni^{2+}



جدول(14.1) يوضح التجارب التأكيدية المميزة لأيونات المجموعة الرابعة

التجربة	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}
محلول الملح $+NH_4Cl$ NH_4OH $+ H_2S$	راسب أبيض من **ZnS** يذوب في الأحماض المعدنية المخففة	راسب وردي من **MnS** يذوب في الأحماض المعدنية المخففة وحمض الخليك	راسب وردي من **NiS** يذوب في HCl وحامض NHO_3المركز الساخن	راسب أبيض من **CoS** يذوب في HCl المخفف وحامض NHO_3المركز الساخن
محلول الملح + NH_4OH	راسب أبيض جلاتيني من $Zn(OH)_2$ يذوب في المزيد من الكاشف	راسب أبيض جلاتيني يتحول إلي بني من $Mn(OH)_2$ لا يذوب في المزيد من الكاشف	راسب أخضر من $Ni(OH)_2$ لا يذوب في المزيد من الكاشف	راسب أزرق من $Co(OH)_2$ يذوب في المزيد من الكاشف
محلول الملح $+ NaOH$	راسب أبيض جلاتيني من $Zn(OH)_2$ يذوب في المزيد من الكاشف	راسب أبيض جلاتيني يتحول إلي بني من $Mn(OH)_2$ يتحول إلي البني عند تعرضه للهواء	راسب أخضر باهت من $Ni(OH)_2$ لا يذوب في المزيد من الكاشف	راسب أزرق من $Co(OH)_2$ يتحول إلي الوردي بإضافة المزيد من الكاشفمع التسخين

المعادلات الكيميائية:

$ZnSO_4 + Na_2S \rightarrow ZnS + Na_2SO_4$

$ZnSO_4 + 2NH_4OH \rightarrow Zn(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$

$ZnSO_4 + 2NaOH \rightarrow Zn(OH)_2 + Na_2SO_4$

$MnCl_2 + Na_2S \rightarrow MnS + 2NaCl$

$MnCl_2 + 2NH_4OH \rightarrow Mn(OH)_2 + 2NH_4Cl$

$MnCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mn(OH)_2 + 2NaCl$

$NiCl_2 + Na_2S \rightarrow NiS + 2NaCl$

$NiCl_2 + 2NH_4OH \rightarrow Ni(OH)_2 + 2NH_4Cl$

$NiCl_2 + 2NaOH \rightarrow Ni(OH)_2 + 2NaCl$

$Co(NH_3)_2 + Na_2S \rightarrow CoS + 2NaNH_3$

$Co(NH_3)_2 + 2NH_4OH \rightarrow Co(OH)_2 + 2NH_4Cl$

$Co(NH_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Co(OH)_2 + 2NaCl$

تعتمد طريقة الفصل على الحقائق التالية:

1. تذوب كبريتات من كل من الخارصين والمنجنيز في الحمض HCl مخفف بسهولة بينما لا تذوب كبريتات كل من الكويلت والنيكل وبالتالي يمكن فصلهم.
2. عند معاملة المحلول المحتوي على كلوريد كل من الخارصين والمنجنيز بمحلول NaOH يترسب كل من الخارصين والمنجنيز ولكن نظراً للخواص المترددة لفلز الخارصين والمنجنيز فإن هيدروكسيد الخارصين يذوب في الزيادة من NaOH مكوناً خارصينات الصوديوم $Na_2 2_n O_2$ وبذا يمكن فصل الخارصين.
3. أما فيما يتعلق بالكوبالت والنيكل فيمكن الكشف عن كل منهما باختبارات خاصة مميزة لا تتأثر بوجود العنصر الآخر مثل اختبار بثيوسيانات الكوبالت واختبار ثنائي ميثيل الجليوكزيم للنيكل.

11.5.1 التجربة العاشرة: الكشف عن للشقوق القاعدية للمجموعة الخامسة

وتشمل هذه المجموعة علي أيونات الفلزات التي يتم تُرسيبها في هيئة كربونات في الوسط القاعدي باستخدام محلول كلوريد الأمونيوم NH_4Cl ثم إضافة نقاط من محلول من هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH وهي ايونات: Ba^{2+} Sr^{2+} Ca^{2+} بواسطة محلول كربونات الأمونيوم $(NH_4)_2CO_3$.

التجربة الاساسية: إضافة محلول كلوريد الأمونيوم NH_4Cl وقطرات من محلول هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH إلتي تجعل الوسط قاعدي ثم اضافة محلول كربونات الامونيوم $(NH_4)_2CO_3$.

المشـــــــاهدة	الإستنتاج
يتكون راسب أبيض يذوب في الأحماض المعدنيةالمخففة وحمض الخليك	الشق Ca^{2+} $Ca^{2+}+(NH_4)_2CO_3 \rightarrow CaCO_3+2NH_4^+$
يتكون راسب أبيض يذوب في حامض HCl	الشق Sr^{2+} $Sr^{2+}+(NH_4)_2CO_3 \rightarrow SrCO_3+2NH_4^+$
يتكون راسب أبيض يذوب في الأحماض المعدنية المخففة وحمض الخليك	الشق Ba^{2+} $Ba^{2+}+(NH_4)_2CO_3 \rightarrow BaCO_3+2NH_4^+$

التجارب التأكيدية المميزة لأيونات المجموعة الخامسة:

1. إضافة محلول كبريتات الكالسيوم $CaSO_4$ إلي محلول الملح.

المشاهدة	الإستنتاج
لا يتكون راسب	**الشق هو: Ca^{2+}**
يتكون راسب أبيض ببطء ويزداد بالتسخين	**الشق هو: Sr^{2+}** $Sr^{2+}+CaSO_4 \rightarrow SrSO_4+Ca^{2+}$
يتكون راسب أبيض فوري مع المحاليل المركزة يذوب في الاحماض المعدنية المخففة ولا يذوب في حامض الخليك	**الشق هو: Ba^{2+}** $BaCl_2+CaSO_4 \rightarrow BaSO_4+CaCl_2$

إضافة محلول أوكسلات الأمونيوم $(NH_4)_2C_2O_4$ إلي محلول الملح.

المشاهدة	الإستنتاج
يتكون راسب أبيض فوري مع المحاليل المركزة يذوب في الاحماض المعدنية المخففة ولا يذوب في حامض الخليك.	**الشق هو: Ca^{2+}** $Ca^{2+} + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow CaC_2O_4 + 2NH_4^+$
يتكون راسب أبيض بعد التسخين يذوب في الأحماض المعدنية.	**الشق هو: Sr^{2+}** $Sr^{2+} + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow SrC_2O_4 + 2NH_4^+$
يتكون راسب أبيض مع المحاليل المركزة يذوب في في حامض الخليك الساخن وفي الأحماض المعدنية	**الشق هو: Ba^{2+}** $Ba^{2+} + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow BaC_2O_4 + 2NH_4^+$

إضافة محلول حامض الكبريتيك H_2SO_4 إلي محلول الملح.

المشاهدة	الإستنتاج
يتكون راسب أبيض فوري مع المحاليل المركزة يذوب في كبريتات الأمونيوم المركزة.	**الشق هو: Ca^{2+}** $^+Ca^{2+} + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2H$
يتكون راسب أبيض بطئ التكوين لا يذوب في كبريتات الأمونيوم.	**الشق هو: Sr^{2+}** $^+Sr^{2+} + H_2SO_4 \rightarrow SrSO_4 + 2H$

إضافة محلول كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 إلي محلول الملح.

المشاهدة	الإستنتاج
يتكون راسب أصفر لا يذوب في حامض الخليك	**الشق هو: Ba^{2+}** $^+Ba^{2+} + K_2CrO_4 \rightarrow BaCrO_4 + 2K$
لا يتكون راسب	**الشق هو: Ca^{2+}**
يتكون راسب أصفر لا يذوب في حامض الخليك بعد التسخين	**الشق هو: Sr^{2+}** $^+Sr^{2+} + K_2CrO_4 \rightarrow SrCrO_4 + 2K$

جدول( ) يوضح التجارب التأكيدية المميزة لأيونات المجموعة الرابعة

التجربة	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
محلول الملح +NH_4Cl +NH_4OH $(NH_4)2CO_3$	راسب أبيض من **$CaCO_3$** يذوب في الأحماض المعدنية المخففة وحمض الخليك	راسب أبيض من **$SrCO_3$** يذوب في HCl	راسب أبيض من **$BaCO_3$** يذوب في الأحماض المعدنية المخففة وحمض الخليك
محلول الملح + H_2SO_4	راسب أبيض من **$CaSO_4$** مع المحاليل المركزة يذوب في كبريتات الأمونيوم	راسب أبيض من **$SrSO_4$** ببطء لا يذوب في كبريتات الأمونيوم	راسب أبيض ثقيل وسريع التكوين من **$BaSO_4$** لا يذوب في كبريتات الأمونيومولا يذوب في الاحماض المعدنية
محلول الملح + $(NH_4)2CO_3$	راسب أبيض من **$CaCO_3$**مع المحاليل المركزة يذوب في الأحماض المعدنية المخففة ولا يذوب في حامض الخليك	راسب أبيض من **$SrCO_3$** يذوب في الأحماض المعدنية المخففة وقليل الذوبان في حامض الخليك	راسب أبيض من **$BaCO_3$** مع المحاليل المركزة يذوب في الأحماض المعدنية المخففة وقليل الذوبان في حامض الخليك الساخن
محلول الملح + $CaSO_4$	لا يتكون راسب	راسب أبيض ببطء من **$SrSO_4$** يزداد بالتسخين	راسب أبيض كثيف في الحال من **$BaSO_4$** مع المحاليل المخففة
محلول الملح + K_2CrO_4	لا يتكون راسب	يتكون راسب أصفر من **$SrCrO_4$**يذوب في حامض الخليك الساخن	يتكون راسب أصفر من **$BaCrO_4$** لا يذوب في حامض الخليك

المعادلات الكيميائية لتفاعلات أملاح الكالسيوم:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NH_4Cl$$
$$CaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HCl$$
$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow CaC_2O_4 + 2NH_4Cl$$

المعادلات الكيميائية لتفاعلات أملاح الإسترانشيوم:

$$SrCl_2 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow SrCO_3 + 2NH_4Cl$$
$$SrCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow SrSO_4 + 2HCl$$
$$SrCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow SrC_2O_4 + 2NH_4Cl$$
$$SrCl_2 + CaSO_4 \rightarrow SrSO_4 + CaCl_2$$
$$SrCl_2 + K_2CrO_4 \rightarrow SrCrO_4 + 2KCl$$

المعادلات الكيميائية لتفاعلات أملاح الباريوم:

$$BaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow BaCO_3 + 2NH_4Cl$$
$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2HCl$$
$$BaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow BaC_2O_4 + 2NH_4Cl$$
$$BaCl_2 + CaSO_4 \rightarrow BaSO_4 + CaCl_2$$
$$BaCl_2 + K_2CrO_4 \rightarrow BaCrO_4 + 2KCl$$

تعتمد طريقة الفصل على الحقائق التالية:

تترسب فلزات هذه المجموعة وهي الكالسيوم والاستراتشيوم والباريوم على هيئة كربونات بواسطة كربونات الأمونيوم في وجود كل من كلوريد الأمونيوم وهيدروكسيد الأمونيوم. ويحتوي الراشح من المجموعة الرابعة على تركيز عال من أيونات الأمونيوم أعلى بكثير من الحد الضروري لمنع ترسيب هيدروكسيد الماغنسيوم وهذا التركيز العالي من أيونات NH_4^+ يؤثر على كربونات الأمونيوم المضافة حيث يعمل على خفض تركيز أيونات الكربونات وهذا بدوره يؤدي إلى عدم إتمام ترسيب كربونات الكالسيوم والاسترانشيوم والباريوم ولذا وجب التخلص من أملاح الأمونيوم أولاً قبل البدء في ترسيب المجموعة الخامسة وذلك بالتسخين مع حمض HNO_3 المركز ثم يضاف قليل من كلوريد الأمونيوم ثم هيدروكسيد الأمونيوم حتى يصبح المحلول

قلوياً وبعد ذلك تضاف وفرة من محلول كربونات الأمونيوم لترسيب المجموعة الخامسة.

1. عند إضافة محلول كرومات البوتاسيوم إلى محلول خلات الفلزات الثلاثة (بإضافة حمض الخليك) يترسب كرومات الباريوم أولاً ولا يترسب كرومات الكالسيوم أو الاسترانشيوم .
2. تعتمد طريقة فصل كل من الكالسيوم والاسترانشيوم على الاختلافات في حاصل الإذابة لكبريتات كل منهما فكبريتات الاسترانشيوم أقل ذوباناً من كبريتات الكالسيوم حتى أنه يمكن ترسيب كبريتات الاسترانشيوم بواسطة محلول من كبريتات الكالسيوم ولذا يمكن فصل الاسترانشيوم تماماً على هيئة كبريتات بواسطة محلول كبريتات الأمونيوم.

12.5.1 التجربة الحادية عاشر: الكشف عن للشقوق القاعدية للمجموعة السادسة

تحتوي هذه المجموعة التي تعرف بالمجموعة القلوية إلى الفلزات التي لم يمكن ترسيبها على هيئة كلوريدات أو كبريتات أو هيدروكسيدات أو كربونات بواسطة كواشف المجموعات الخمس السابقة وهذه الفلزات هي (الماغنسيوم، الصوديوم، البوتاسيوم ومجموعة الأمونيوم). ولا يوجد كاشف لهذه المجموعات وإنما يجري عن كل عنصر على حده.

- من الأفضل إجراء عملية الكشف عن الأمونيوم على جزء من المخلوط الأصلي للكشف عن شق الأمونيوم قبل البدء في الكشف عن المجموعة الأولي وتعتمد طريقة الكشف عن الأمونيوم على سهولة تطاير غاز النشادر عند تسخين أملاح الأمونيوم مع القواعد مثل NaOH.
- تعتمد طريقة الكشف عن الماغنسيوم على ترسيبه على هيئة فوسفات الأمونيوم والماغنسيوم بواسطة فوسفات الصوديوم في وجود كل من كلوريد الأمونيوم وهيدروكسيد الأمونيوم NH_4Cl يضاف لمنع ترسيب هيدروكسيد الماغنسيوم.
- عند الكشف عن الصوديوم والبوتاسيوم يجب التخلص من آثار الأمونيوم حيث أنها تعطي اختبار الكوبالتي نتريت مثل البوتاسيوم. يمكن التخلص من أملاح الأمونيوم

بتبخير جزء من راشح المجموعة الخامسة. في وجود حمض النتريك المركز.

- تعتمد طريقة الكشف عن الصوديوم والبوتاسيوم أساساً على اختبار اللهب. حيث يعطي الصوديوم لهبا لونه أصفر ذهبي بينما يعطي البوتاسيوم لهبا لونه بنفسيجي.

تجربة الكشف عن لمجموعة الامونيوم NH_4^+:

- يُسخن قليل من ملح الأمونيوم الصلب أو محلول أحد أملاحه مع محلول هيدروكسيد الصوديوم يثلاحظ تصاعد غاز النشادر ذي الرائحة المميزة.

$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + NaCl + H_2O$$

ويتم الكشف عن غاز الأمونيا كما يلي:

1. له رائحة نفاذة ومميزة.
2. يكون النشادر سُحباً بيضاء مع محلول كلوريد الأمونيوم عند تعرض ساق زجاجية مبللة بحامض HCl المركز للغاز المتصاعد.

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

- مع محلول كوبالتي نيتريت الصوديوم $Na_3[Co(NH_3)_6]$عند إضافة محلول كوبالتي نيتريت الصوديوم $Na_3[Co(NH_3)_6]$ إلي محلول الأمونيوم يعطي محلول الامونيوم راسباً أصفراً من كوبالتي نيتريت الصوديوم $([NH_3)_3[Co(NH_3)_6]$

$$\rightarrow [NH_4Cl + Na_3[Co(NH_3)_6 \ ([NH_3)_3[Co(NH_3)_6$$

- **مع كاشف نسلر Nessler's Reagent** وكاشف نسلر هو محلول قاعدي ليوديد البوتاسيوم الزئبقي K_2HgI_4ومحلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOHعند إضافة هذا الكاشف إلي أحد أملاح الأمونيوم فإنه يعطي راسباً بنياً أو محلولاً أصفراً او بنياً وذلك إعتملداً علي تركيز الملح.

$$2K_2HgI_4 + NH_3 + KOH \rightarrow Hg_2ONH_2I + H_2O + 7KI$$

تجربة الكشف عن أيون الماغنيسيوم Mg^{2+}:

- **إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم** :NaOH عند إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH إلي أحد أملاح الماغنيسيوم يتكون راسب أبيض من هيدروكسيد

الماغنيسيوم لا يذوب في زيادة من الكاشف ولكنه يذوب في محلول كلوريد الأمونيوم.

$$MgSO_4 + NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + Na_2SO_4$$

- **عند إضافة محلول فوسفات الصوديوم الهيدروجينية Na_2HPO_4** في وجود محلول كلوريد الأمونيوم يتكون راسب أبيض من فوسفات الماغنيسيوم الامونيومي يذوب في حمض الخليك وفي الاحماض المعدنية.

$$\mathbf{MgSO_4 + 2Na_2HPO_4 + NH4OH \rightarrow Mg(NH_3)PO_4 + NaSO_4 + H_2O}$$

تجربة الكشف عن أيون البوتاسيوم K^+:

- مع محلول كوبالتي نيتريت الصوديوم $\mathbf{[Na_3[Co(NH_3)_6}$عند إضافة محلول كوبالتي نيتريت الصوديوم $[Na_3[Co(NH_3)_6$ إلي محلول البوتاسيوم يتكون راسباً أصفراً من كوبالتي نيتريت البوتاسيوم $[K_3[Co(NH_3)_6$

$$\mathbf{K_3[Co(NH_3)_6] + 3NaCl \rightarrow Na_3[Co(NH_3)_6] + 3KCl}$$

إختبار كارنوت:

يُحضر خليط من قطرة من محلول نترات البزموث المخفف وقطرتين أو ثلاث من محلول ثيوكبريتات الصوديوم وحوالي 10mL من الإيثانول «إذا تعكر المحلول المتكون تُضاف نقتطان من الماء بحذر». يُضاف هذا الخليط إلي محلول البوتاسيوم يُلاحظ تكون راسب اصفر من ثيوكبريتات البزموث البوتاسيومي. $[K_3[Bi(S_2O_3)_3$

كشف اللهب: يُغمر طرف ساق زجاجي في محلول أحد أملاح البوتاسيوم ويُوضع في المنطقة الزرقاء «المظلمة» من لهب موقد البنزين فإن المنطقة تتلون باللون البنفسجي.

الكشف عن أيون الصوديوم Na^+:

مع ملح أنتيمونات البوتاسيوم ثنائي الهيدروجين KH_2SbO_4عند إضافة ملح أنتيمونات البوتاسيوم ثنائي الهيدروجين إلي أحد أملاح الصوديوم في وسط قاعدي أو قلوي ضعيف يتكون راسباً أبيضاً من أنتيمونات الصوديوم ثنائي الهيدروجين NaH_2SbO_4.

$$\mathbf{KH_2SbO_4 + NaCl \rightarrow NaH_2SbO_4 + KCl}$$

كشف اللهب: يُغمر أحد طرفي ساق زجاجي في محلول أحد أملاح الصوديوم ويُوضع في المنطقة الزرقاء «المظلمة» من لهب موقد البنزين فإن المنطقة تتلون باللون الأصفر الذهبي.

كيفية تسجيل نتائج التحليل الكيفي للكشف عن الشقوق القاعدية للأملاح الغيرعضوية

أولاً: الكشف عن الخواص الفيزيائية:

اللون:

الشكل:

الذوبان في الماء:

تأثير المحلول المائي علي ورقة تباع الشمس:

ثانياً: الكشف عن الخواص الكيميائية:

التجربة	المشاهدة	الأستنتاج
محلول الملح+HCl	لم يحدث تفاعل	الملح لا ينتمي للمجموعة الأُولي
محلول الملح+HCl+ H_2S	لم يحدث تفاعل	الملح لا ينتمي للمجموعة الثانية
محلول الملح+NH_4Cl+ NH_4OH	لم يحدث تفاعل	الملح لا ينتمي للمجموعة الثالثة
محلول الملح+NH_4Cl+ H_2S +NH_4OH	ظهور راسب أسود لم يذب في HCl ويذوب في حامض HNO_3المركز	الشق هو Co^{2+} أو Ni^{2+}
محلول الملح + NH_4OH	يتكون راسب أزرق يتحول إلي وردي عند إضافة المزيد من الكاشف مع التسخين	الشق هو ايون C^{o2}+

الخلاصة: الشق القاعدي للملح هو ايون الكوبالت Co^{2+}

Chapter Two الباب الثاني

التحليل الكمي الحجمي
Quantitative Volumetric Analysis

الباب الثاني Chapter Two

التحليل الكمي الحجمي
Quantitative Volumetric Analysis

2. أسس التحليل الحجم

يهدف هذا النوع من التحليل إلى تحديد تركيز المواد المتفاعلة من خلال إجراء المعايرات Titrations بين الحجوم معلومة من محاليل معلومة التركيز وأخرى معلومة الحجم غير معلومة التركيز .المحلول المعلوم التركيز بالضبط يسمى المحلول القياسي Standard Solution وهو يحتوي على عدد معين من الجزيئات الجرامية في اللتر و بمعرفة حجم المحلول القياسي الذي يتفاعل تماماً مع محلول المادة الأخرى ذات التركيز المجهول عند نقطة التكافؤ(نقطة النهاية) End point Equivalent or و بتطبيق قوانين التكافؤ الكيميائي يمكن حساب تركيز المحلول المجهولة. ويمكن الكشف عن نقطة النهاية (نقطة التكافؤ) عن طريق ملاحظة التغير في إحدى الخواص الطبيعية للمحلول المعاير Titrant الناتج عن التغير في تركيز إحدى المواد المتفاعلة قرب تلك النقطة. ويمكن تقسيم الخواص التي يُعتمد عليها في الكشف عن نقطة النهاية إلى قسمين:

1. **خواص مرئية:** وهي الخواص التي يمكن ملاحظتها بالعين المجردة مثل التغير في لون المحلول أو ظهور تعكر أو اختفاء هذه التغيرات وعادة ما يستخدم الدليل حيث يتغير لون الدليل بشكل مميز للغين عند نقطة النهاية وهذا ما سنتناوله بالتفصيل في هذا الفصل
2. **خواص قابلة للقياس:** وهذا النوع من الخواص لا يمكن كشفها بالعين المجردة وانما يمكن متابعة تغيرها أثناء المعايرة عن طريق قياسها باستخدام الطرق الآلية.

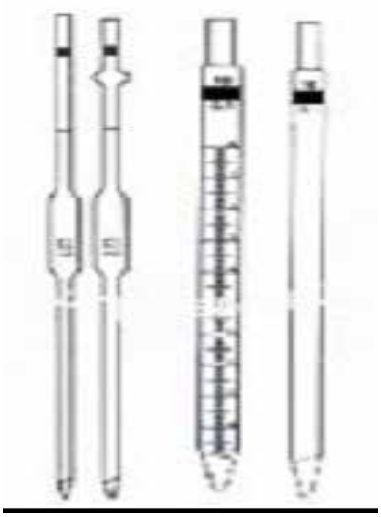
2.1 أدوات المعايرة Titration Equipment's

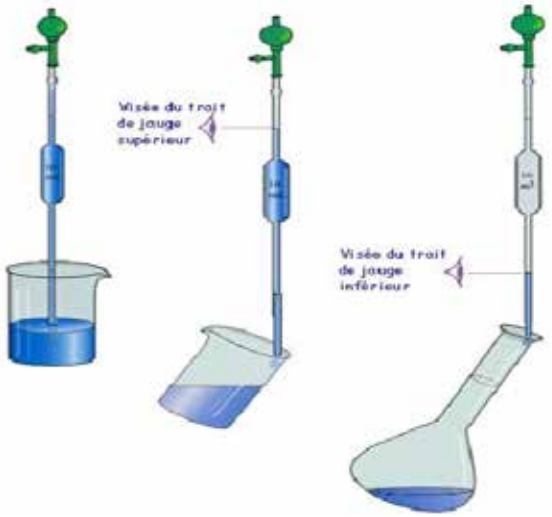
يتم إجراء المعايرة باستخدام أدوات خاصة بها وهي الماصة Pipette والسحاحة Burette ودورق المعايرة «الدورق المخروطي: Conical Flask بالإضافة إلي أدوات أخري. فيجب التأكد من نظافتها بالماء والصابون أو بمحلول منظف.

الماصة :Pipette هي أنبوبة زجاجية ضيقة لها طرف اسطواني مدبب في نهايتها السفلي يُستخدم لسحب السائل او المحلول المراد سحبه وهي ذات أحجام مختلفة (5, 10, 25 cm) يتم بها نقل المحلول بحجم محدد إلي الدورق المخروطي.

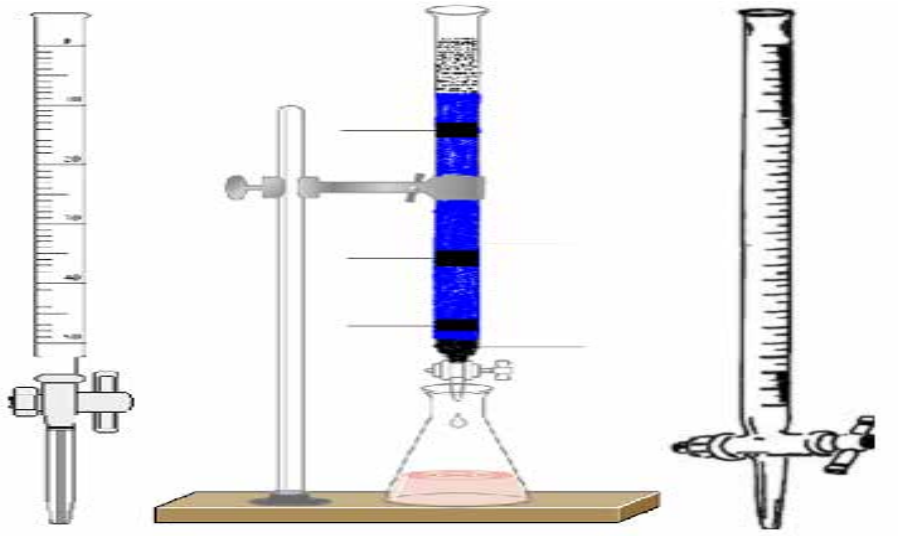
أنواع الماصات والطريقة الصحيحة لإستخدامها:

- يجب أن تكون نظيفة ثم يُعاد غسلها بالمحلول المُراد أخذه بها.
- عند الضبط يُجفف طرفها الذي كان مغموراً في المحلول بورقة ترشيح.
- يجب أن تكون العلامة في مستوي العين.
- لا تُفرغ الماصة بالنفخ وتترك بعد نزول المحلول لمدة 15ثانية لتفريغ ما بقي بها.



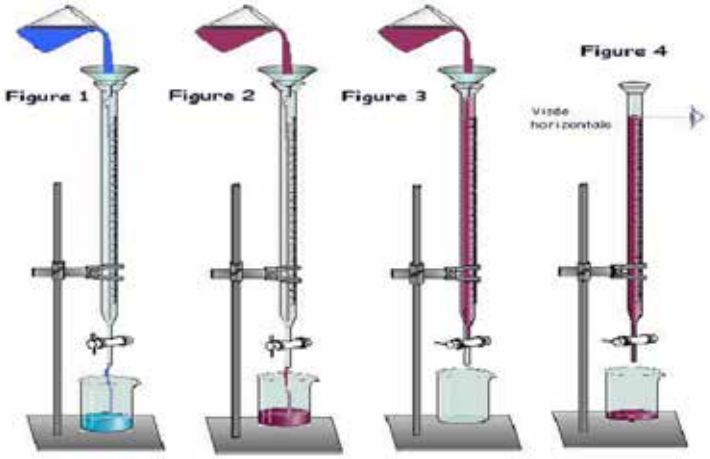


السحاحة : :Burette هي أنبوبة زجاجية مدرجة عريضة إلي حد ما تنتهي بأنبوبة رقيقة يتم إغلاقها بإحكام وهي تُستخدم لنقل حجم معلوم من المحلول إحدا المادتين المتفاعلتين. وحجم المحلول من السحاحة يحتوي علي كمية تُكافئ كمية المادة الأُخري التي توجد بالدورق المخروطي. وهي ذات أحجام مختلفة (50, 25 cm).

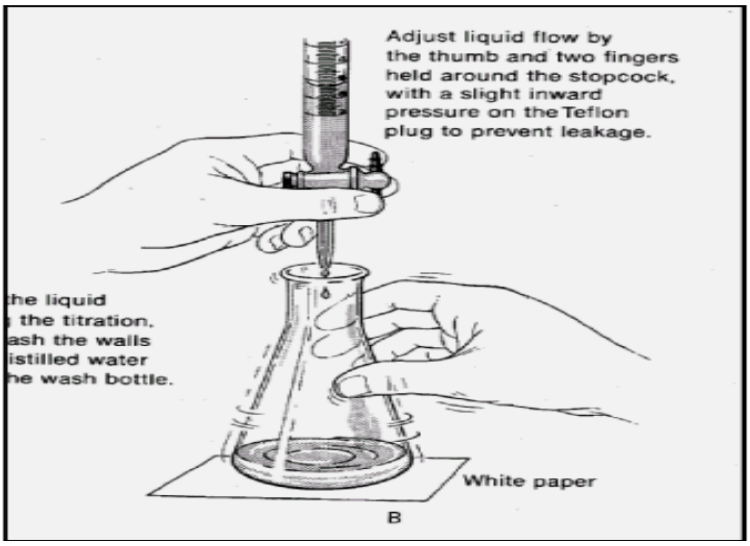


الطريقة الصحيحة لتنظيف السحاحة وملئها:

- غسل السحاحة جيداً بالماء المقطر، ثم غسلها بالمجلول الذي يُراد أن تُملأ به.
- ملء السحاحة بالمحلول باستخدام قمع صغير والصنبور مغلق ويفرغ السائل ببطء حتي يسيل علي الجدار وذلك لتجنب فقاقيع الهواء.
- بعد ملء السحاحة يجب إبعاد القمع ثم نفتح الصنبور حتي يملأ الجزء الاسفل وضبط مستوي المحلول عند مسنوي الصفر مع مراعاة أن يكون مستوي النظر مع نفس مستوي المحلول بالسحاحة كما في الشكل (2.2) التالي.

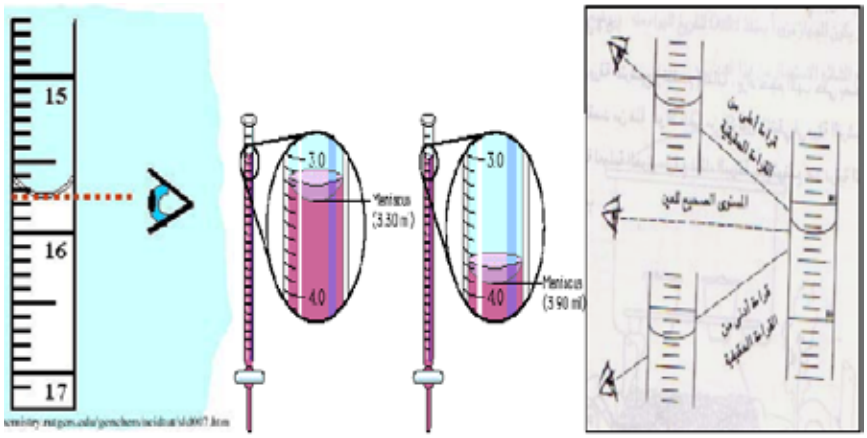


الطريقة الصحيحة للإمساك بدورق المعايرة والسحاحة معاً أثناء المعايرة:



الطريقة الصحيحة لقراءة السحاحة:

عند قراءة حجم السائل المستهلك من السحاحة يجب أن تكون العين في مستوي سطح السائل والقراءة الصحيحة تتم بأن يكون أسفل تقعر السائل ملامساً اعلي خط التدريج الذي نريد قياسه في خالة المحاليل الشفافة، أما في حالة المحاليل الملونة تلويناُ شديداً حيث تصعب القراءة عند التقعر فتُقرأ عند السطح العلوي. ويجب أن تثضع السحاحة عمودياً عند القراءة بوضع الحامل علي سطح مستوي ثابت وتُوضع ورقة بيضاء خلف السحاحة لدقة القراءة.

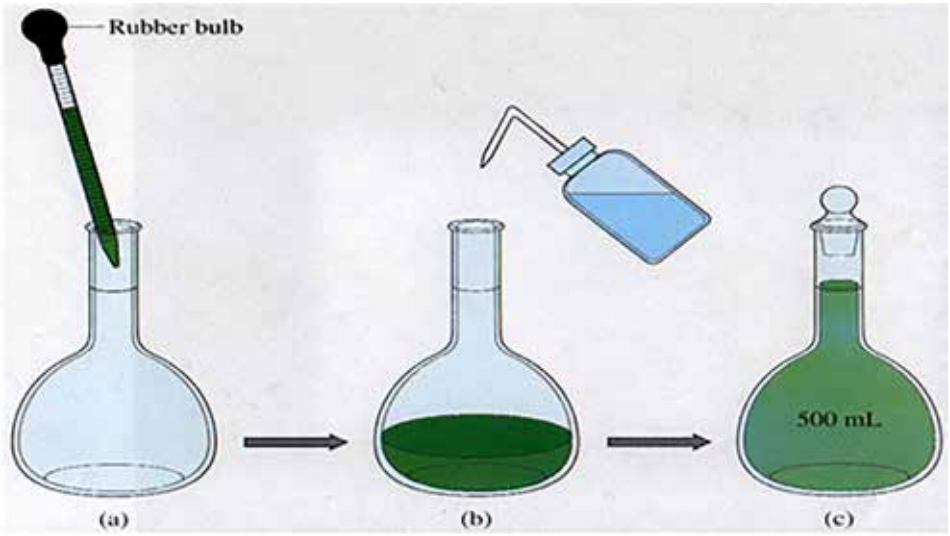


الدورق المخروطي :Conical Flask هو الذي تتم فيه عملية المعايرة أي الإناء الذي يحدث فيه التفاعل بين كمية معينة من مادة وكمية معينة من مادة أخري وذات احجام مختلفة. وهو ذو أحجام مختلفة.

أنواع الكؤوس :Beakers تُعتبر الكؤوس ذات المصبات الضيقة في نهاية الكأس أو ذات الشق الضيق هي مناسبة لجميع الأغراض وهي مقاومة للحرارة لها سعات (800-25mL) تستخدم لنقل المحاليل وتذويب الأملاح الصلبة وتسخين المحاليل.

أنواع الأسطوانات المدرجة Cylinders هي أوعية زجاجية أسطوانية الشكل توجد بسعات مختلفة (2000-1mL) تُستخدم لنقل الحجم المعلوم من المحاليل وهي ليست دقيقة والشكل التالي يوضح أنواع الإسطوانات المختلفة.

أنواع الدوارق الحجمية Volumetric Flasks هي اوعية زجاجية لها قعر مستوي وشكل كمثري ينتهي بساق طويلة ضيقة توجد بها العلامة الدالة علي الحجم وذات سعات مختلفة (5000-5mL) تُجهز بأغطية زجاجية أو بلاستيكية كما في الشكل التالي.



أنواع الأقماع: Funnels تنقسم الأقماع إلي عد أنواع مثل الأقماع العادية التي تستخدم في عملية الترشيح Filtration العادي عن طريق أوراق الترشيح التي تُثبت داخل القمع، واقماع الفصل التي تستخدم في عملية الغستخلاص لفصل السوائل وتستخدم فيها المذيبات العضوية، وأقماع بوخنر Büchner بها ثقوب صغيرة تُصنع من الخذف وتستخدم في عملية الترشيح السريع الشكل التالي يوضح انواع الأقماع.

أنواع الموازين: Balances الموازين من أهم الاجهزة التي تَستخدم في المعامل التحليلية بصورة دائمة لأن الميزان هو الخطوة هي الأولي لتحضير المحاليل القياسية للمواد الصلبة وهي عدة انواع موازين عادية وإلكترونية وكهربية الحساسة ذات الدقة العالية فهي

تحوي اربعة ارقام عشرية ذات كفة واحدة (0.0000g)، لأهمية عملية الوزن يجب علي الطالب أن يتدرب تدريباً جيداً عليه والشكل الآتي يوضح بعض أنواع الموازين.

أنواع المجففات Desiccators هي أوعية تُهيئ الجو الخالي من بخار الماء تصلح لتخزين العينات لفترات بعد تجفيفها في الفرن أو بعد الحرق أو الترميد وتُصنع عادة من الزجاج ولها فتحة تستخدم لتفريغ الهواء وهي توفر مكان خالياً تماماً من الرطوبة والهواء والشكل التالي يوضح بعض انواع المجففات والجدول (2-1) يوضح المواد الكيميائية الخاصة التي تستعمل في هذه المجففات لإمتصاص بخار الماء.

جدول (2.1) يوضح المواد المجففة الشائعة:

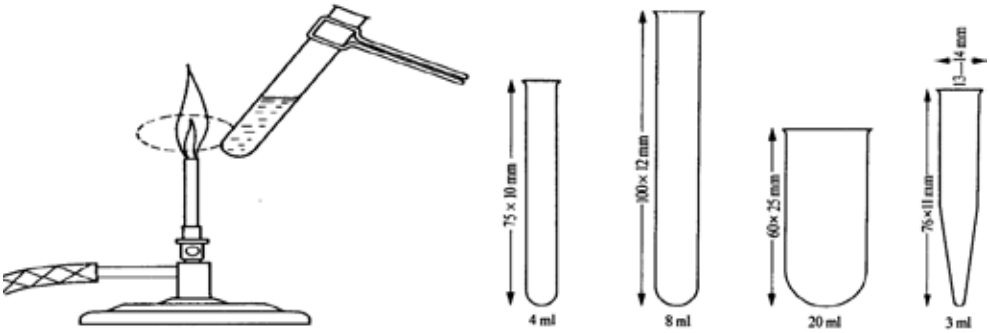
المادة المجففة	الصيغة الكيميائية	المادة المجففة	الصيغة الكيميائية
كلوريد كالسيوم	$CaCl_2$	كبريتات الكالسيوم	CaSO4
أُكسيد كالسيوم	CaO	حامض الكبريتيم المركز	H_2SO_4
هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	الرمل	SiO_2
أكسيد الماغنيسيوم	MgO	خامس أكسيد الفسفور	P_2O_5

أنواع أفران الترميد Ashing Furnaces هناك عدة أنواع من افران التجفيف حسب الغرض أفضلها الذي يتالف من عدة ارفف وتتراوح درجة حرارته (50-260) تستخدم للتجفيف الرواسب ولطرد الرطوبة من المواد الكيميائية، وهناك أفران الترميد هي عبارة عن أفران كهربائية مبطنة بطوب حراري يتحمل درجات الحرارة العالية وتُستخدم لحرق أو ترميد المواد المترسبة وتتراوح درجات حرارتها (40-1000) والشكل التالي يوضح أنواع الأفران.

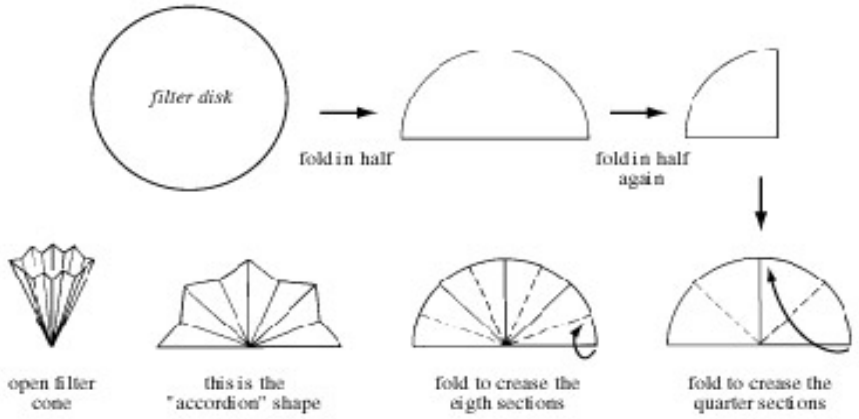
أنواع البواتق :Crucibles تُستخدم لغرض التجفيف أو الحرق أو الترميد حيث يوضع فيها الراسب أو العينة بعد الترسيب والترشيح وهي عدة انواع حسب المادة المصنعة منها فتوجد البواتق الزجاجية والخذفية والبلاتينية والرصاصية تتحمل درجات حرارة تصل حتي 1000 كما في الشكل التالي.

أجهزة قياس الأس الهيدروجيني pH: مفهوم الأس الهيدروجيني: يعبر عن نشاط وفعالية أيون الهيدروجين في المحاليل المائية، أي أنه يعبر عن قوة تركيز أيون الهيدروجين أو ما يعرف بدرجة حموضة المحلول ويتراوح مداه من (1-14) والمحلول الحمضي أقل من 7 والمحلول القاعدي أكثر من 7 وللمحلول المتعادل القيمة 7 ويُعد جهاز pH من الأجهزة التي تُستخدم بشكل يومي في معمل الكيمياء التحليلية.

أنابيب الإختبار :Test Tubes واحدة من الادوات المهمة في المعمل أنابيب الإختبار test tubes هي ذات أحجام وأطوال واغراض مختلفة وهي تُستخدم في التحليل الكيفي للاملاح الغيرعضوية في الكشف عن الشقوق الحضية والقاعدية ووهذه الأنابيب لها ادوات خاصة لحملها اثناء عمليات التسخين تسمي test tube holder.



ورق الترشيح عديم الرماد: هو نوع من أوراق الترشيح تتميز بأنة عند حرقها لا يتبقى أي آثار من رماد يمكن كشفها بالميزان التحليلي حسب درجة الدقة المطلوبة. وعند استخدام ورق الترشيح يستخدم الحجم المناسب من الورق بحيث يكون أقل من ارتفاع القمع ب ١سم ويوضع بحيث لا توجد فراغات بينها وبين جدار القمع حتى لا يقلل ذلك من سرعة الترشيح. وحجم ورقة الترشيح يجب أن يتناسب مع حجم الراسب وليس مع حجم الراشح المار خلالها.



2.2 تحضير المحاليل Preparation of Solutions :

المحلول هو عبارة خليط متجانس Homogeneous mixture من مادتين أو أكثر ومكوناته هي المذاب solute والمذيب solvent وهو يمثل الجزء الأكبر ونظراً لتأثر المحاليل (مثلاً: درجة الغليان، درجة التجمد، درجة الحموضة، والقاعدية، وقابلية التوصيل الطهربائي) بالمقادير المستخدمة من المذاب والمذيب أصبح من المهم جداً تعيين كميات ونسب هذه المواد في المحلول وهذا ما يُعبر عنه بالتركيز concentration.

1.2.2 طرق التعبير عن التركيز Methods Expressing concentration

بما أن طرق قياس المادة متعددة كقياسها مثلاً بدلالة الكتلة أو بعدد المولات أو الحجم إلا أنها جميعها تتفق في كونها تُعبر عن مقدار أحد مكونات المحلول الموجودة إما في مقدار محدد من بقية مكونات المحلول أو في مقدار محدد من كل مكونات المحلول ومن أهم هذه الطرق.

2.2.2 طرق تحضير المحاليل Methods of preparation solutions

1. حساب كمية المادة المذابة النقية أو التي تحتوي علي كمية محددة ومعلومة من ماء التبلر أو أي شوائب اخرى.
2. وزن كمية المادة بصورة دقيقة باستخدام ميزان حساس.
3. نقل كمية المادة الموزونة إلي الدورق الحجمي القياسي Standard volumetric flask نظيف وجاف.

4. إضافة المذيب إلى الدورق الحجمي القياسي تدريجياً وبحجوم مناسبة حتى ذوبان المادة المذابة ثم يُملأ الدورق الحجمي القياسي حتى العلامة.

5. التأكد من تركيز المحلول بمعايرته مع محلول قياسي آحر باستخدام دليل indi-cator مناسب.

ويتبع **المحاليل المئوية**: جزء من المليون (ppm) أو mg/kgملجم/ كيلوجرام وجزء من البليون (ppb) أوμ g/ kg ميكروجرام/ كيلوجرام. ويتبعها أيضاً التركيز (التخفيف dilution) (3:1): حجم واحد من الحامض + 3 أحجام مساوية من الماء.

3.2.2 التجربة الأولى: تحضير المحاليل القياسية-Preparation of Stand-ard Solutions

يُعرف المحلول القياسي أو العياري standard solution بأنه المحلول معلوم التركيز. إن أفضل الطرق لتحضير محلول قياسي هي إذابة وزن معلوم من مادة أولية نقية وتخفيف المحلول لحجم معلوم وبهذه الطريقة يمكن حساب التركيز بدقة متناهية. ومع هذا فهناك مواد يصعب وزنها بدقة، مثل هيدروكسيد الصوديوم والبوتاسيوم، نظراً لسرعة امتصاصها لرطوبة الجو زيادة على أن معظم الأحماض المعروفة توجد في شكل سائل وفي مثل هذه الحالات فإن الطريقة العملية لضبط عيارية مثل هذه المواد هي الطريقة الغير مباشرة، حيث يحضر محلول منها بعيارية تقريبية وتضبط عياريته بواسطة محلول قياسي أولي Primary standard معلوم النقاوة. والشروط التي يجب توفرها في المحلول القياسي الأولي هي:-

1. سهولة الحصول عليه وسهولة تنقيته دون حدوث تغير في تركيبته.

2. سهولة اختبار وجود الشوائب به.

3. لا يتغير وزنه عند تعرضه للجو أثناء وزنه أو تخزينه.

4. أن يكون له وزن مكافئ عالي لتقليل الخطأ في الوزن.

5. أن يتفاعل مع المحلول القياسي بالكامل في تفاعل مباشر ومحدد.

المواد الكيميائية والمحاليل Chemical and Solvents

1. كلوريد الكالسيوم المجفف أو السليكا (للمجففات).

2. فثلات البوتاسيوم الحامضية القياسية الأولية.
3. كربونات الصوديوم القياسية الأولية.
4. حمض الهيدروكلوريك المركز.
5. محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز (يضاف جزء من الماء المقطر إلى جزء مساوي من هيدروكسيد الصوديوم NaOH ويرج حتى تمام الذوبان. يقفل الدورق بقفل مطاطي ويترك جانباً حتى تترسب كربونات الصوديوم في قاع الدورق).
6. دليل الفينولفثالين (1g فينولفثالين مذاباً في 100mL كحول ميثيلي).
7. دليل الميثيل البرتقالي (0.1g مذاباً في 100mL ماء مقطر).
8. ثيوكبريتات الصوديوم المائية ($Na_2S_2O_3 . 5H_2O$).
9. أيودات البوتاسيوم (KIO_3).
10. يوديد البوتاسيوم (KI).
11. نترات الفضة ($AgNO_3$).
12. كلوريد البوتاسيوم (KCl).
13. كرومات البوتاسيوم (K_2CrO_4).

تحضير محاليل مائية Experiments in preparation of aqueous solutions

1. **حضر محلول حجمه 100مل وتركيزه 0.1M من هيدروكسيد الصوديوم** يوجد هيدروكسيد الصوديوم النقي على هيئة صلبة عند درجة حرارة الغرفة وهو شره تجاه الماء عند تعرضه للهواء ل1لك لا يمكن تحضير محلوله بصورة قياسية.
2. **حضر محلول حجمه 100مل وتركيزه 0.1M من كربونات الصوديوم:** توجد كربونات الصوديوم النقية علي هيئة صلبة ويمكن استخدامها كمادة قياسية أولية بعد التجفيف عند درجة حاراة 120 درجة لمدة نصف ساعة.محاليلها هي محاليل قياسية أولية النظرية تساوي المحسوبة و لا تتغير مع مرور الزمن.

3. **حضر محلول حجمه 100مل وتركيزه 0.15M من حامض الأوكساليك:** يوجد حامض الأوكساليك النقي في صورة مادة صلبة ويمتاز بنقاوته العالية وعدم تحلله لذلك يستخدم كمادة قياسية أولية إلا انه يجب الحذر عند استخدامه وذلك لسميته.

أ- طريقة تحضير محلول قاعدي قياسي O.1N NaOH

1. توضع كمية قليلة (3-4g) من المادة القياسية الأولية، فثلات البوتاسيوم الحامضية potassium acid phthalate"، في زجاجة وزن نظيفة ومجففة. تترك الزجاجة التي تحتوى المادة القياسية غير محكمة القفل في فرن تجفيف (100) لمدة 24 ساعة. يحكم بعدها قفل الزجاجة وتنقل إلى مجفف Desiccators لتبرد في درجة حرارة الغرفة.
2. يحضر حوالي 1.5L من الماء المقطر الخالي من ثاني أكسيد الكربون CO_2 وذلك بغلي الماء المقطر لمدة 20 دقيقة.
3. يبرد الماء المقطر الخالي من ثاني أكسيد الكربون بسرعة إلى درجة حرارة الغرفة وانقل 1000mL إلى زجاجة بلاستيك ذات غطاء بقلووز ويحتفظ ببقية الماء لعينات المعايرة.
4. يعمل محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم بإضافة كمية متساوية من الهيدروكسيدات والماء.
5. تضاف كمية من محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز لتعطى محلول عياريته 0.1N تقريباً كما هو موضح في الجدول التالي:

جدول: تخفيفات هيدروكسيد الصوديوم المركز:

العيارية التقريبية "N"	كمية NaOH (مل) المركز التي تخفف إلى لتر واحد
0.02	1.1mL
0.1	**5.4mL**
0.5	**27mL**
1.0	**54mL**

توزن بدقة كمية من فثلات البوتاسيوم الحامضية المجففة تكفى للتفاعل مع حوالي 40mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي(0.1N) (حوالي 500mg). تنقل المادة القياسية الأولية بعد وزنها مباشرة إلى دورق مخروطي (250mL) نظيف ومجفف. توزن على الأقل 4 وزنات من المادة القياسية الأولية وتوضع كل وزنة في دورق مخروطي منفصل. تعاد الكمية المتبقية من المادة القياسية الأولية إلى المجفف.

- تنقل 50mL من الماء المقطر الخالي من الكربونات إلى كل من الدوارق أعلاه التي تحوي المادة القياسية الأولية مباشرة قبل بدء المعايرة. يقفل الدورق ويرج بهدوء حتى ذوبان المادة القياسية.
- تملأ سحاحة (سعة 50mL) بمحلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي(0.1N). تضاف 3 نقط من دليل الفينولفثالين إلى الدورق الذي يحوي المادة القياسية الأولية وتعاير مع محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي (0.1N) إلى نقطة النهاية End point والمتميز بظهور اللون الوردي (Pink) الناتج والمستمر لمدة 15 second بعد الرج (يختفي اللون بعد أن يمتص المحلول ثاني أكسيد الكربون (CO_2) من الهواء).
- يسجل حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المطلوب لمعايرة محلول فثلات البوتاسيوم الحامضية (Two decimal). تكرر عملية التسحيح ثلاث مرات أخري ويؤخذ المعدل.

ب- طريقة تحضير محلول حامض قياسي- 0.1N HCl:

- يحضر محلول الحامض القياسي بنفس طريقة تحضير المحلول القاعدي القياسي إلا أن المادة القياسية الأولية هنا هي كربونات الصوديوم والتي يجب تجفيفها على درجة حرارة 150-160 لمدة ساعتين قبل بدء المعايرة.
- يضاف الحامض المركز إلى الكمية المطلوبة من الماء المقطر وليس ضرورياً هنا أن تغلى الماء المقطر للحامض. والجدول التالي يعطي كميات تقريبية من حمض HCl (35-37%) والتي تضاف إلى ماء مقطر وتكمل إلى اللتر من جدول التالي يمكن تخفيف حامض HCl المركز لتحضير محاليل منه بالتراكيز الموضحة.

العيارية التقريبية N""	كمية HCl (mL) المركز التي تخفف إلى لتر واحد
0.02N	1.8mL
0.1N	8.9mL
0.5N	44.5mL
1.0N	89.0mL

طريقة المعايرة مشابهة للطريقة المستخدمة في ضبط عيارية هيدروكسيد الصوديوم القياسي. توزن كمية من كربونات الصوديوم المجففة (حوالي 200mg) تكفي لمعايرة حوالي 40mL من الحامض القياسي في دورق سعة 250mL. تذاب الكربونات في 40mL ماء مقطر وتضاف 3 نقط من دليل المثيل البرتقالي Methyl orange وتجرى المعايرة حتى ظهور لون يختلف عن لون محلول مرجع Reference solution (مكون من 80mL ماء مقطر خالي من الـ CO_2 مضافاً إليه 4-3 نقط من دليل المثيل البرتقالي).

- تكرر عملية التسحيح ثلاث مرات أخرى ويؤخذ المعدل.

ج- يجب أن تحفظ المحاليل المحضرة في زجاجات محكمة القفل وعليها بطاقات بالاسم والتاريخ والعيارية لأنها سوف تستخدم في تجارب لاحقة.

2- محاليل الأكسدة والاختزال Redox Solutions

تحضير محلول قياسي من مادة ثيوكبريتات الصوديوم ($0.1N\ Na_2S_2O_3.5H_2O$) وضبط عياريته بمادة قياسية أولية وهي أيودات البوتاسيوم KIO_3:

1. يوزن حوالي 12.5g من الثيوكبريتات وتنقل إلى دورق معياري (سعة 500mL) وتذاب في ماء مقطر ويكمل الحجم حتى العلامة ويضاف حوالي 0.3g من كربونات الصوديوم لحفظ المحلول من الفساد وترسيب بعض المعادن مثل النحاس وتحلل الثيوكبريتات من امتصاص CO_2 من الجو.
2. توزن كمية مناسبة من اليودات تكفي لمعادلة 30mL من الثيوكبريتات (حوالي 120-100mg) وتنقل إلى دورق مخروطي وتذاب في حوالي 30mL ماء فقط.
3. يضاف لمحتوى الدورق المخروطي 3-2من يوديد البوتاسيوم KI مع 10mL حامض HCl (2N).

4. ينقط بمحلول الثيوكبريتات من السحاحة.

5. عند قرب نقطة النهاية end point يكون لون المحلول أصفر، يضاف 1مل من دليل النشا وتكمل عملية التنقيط حتى يختفي اللون الأزرق.

6. تعاد عملية التنقيط 3 مرات ويؤخذ المعدل.

3- تفاعلات الترسيب Precipitation Reactions:

تحضير محلول قياسي من نترات الفضة 0.1N $AgNO_3$ وضبط عياريته بمحلول كلوريد البوتاسيوم القياسي الأولي KCl:

- توزن 8.5g من نترات الفضة وتنقل إلى دورق معياري نظيف ومجفف (سعة 500mL) وتذاب في ماء مقطر ويكمل الحجم حتى العلامة وبعد تمام الإذابة بالرج ينقل المحلول إلى زجاجة ملونة لتجنب تأثير الضوء على المحلول.
- توزن كمية مناسبة من المادة القياسية الأولية وهي كلوريد البوتاسيوم تكفي لمعايرة 30mL من محلول نترات الفضة (200mgتوزن بالضبط وتنقل إلى دورق مخروطي سعة 250mL).
- تذاب الوزنة من كلوريد البوتاسيوم في حوالي 30mL ماء مقطر ثم تضاف 2-3 نقط من دليل كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 (محلول مشبع).
- ينقط بمحلول نترات الفضة من السحاحة حتى ظهور لون أحمر برتقالي ناتج من راسب كرومات الفضة ولابد من رج المحلول أثناء عملية التنقيط حتى يتكون لون ثابت عند نقطة النهاية.

مطلوبات عملية المعايرة:

عملية المعايرة تهدف بصورة اساسية لمعرفة حجم محلول أحد المواد الذي يتفاعل مع حجم معين من المادة الأُخري لذلك يجب مراعاة التوجيهات التالية.

1. عند نقل المحلول بالماصة إلي الدورق المخروطي يجب التأكد من وضع المحلول في قاع الدورق وليس علي الجدار.
2. يجب عند رج shaking الدورق الحذر من تناثر قطرات المحلول خارجه.

3. يجب الإنتباه عند إضافة المحلول من السحاحة إلي قرب قاع الدورق وليس علي الجدران أو خارجه خاصة عند قرب نقطة النهاية.

4.2.2 أنواع المعايرات الحجمية

تنقسم المعايرات الحجمية حسب نوع التفاعل بين المادة المعايرة والكاشف إلى أربعة أنواع :

1. معايرات الأحماض والقواعد:Acid - Base Titration

ويتم هذا النوع من المعايرات بين حمض وقاعدة وقد تعاير القاعدة المجهولة بحمض معلوم فتسمى Acidimetry كما أن الحمض المجهول قد يعاير بقاعدة فتسمى Al-kalimetry وفي كلتا الحالتين تحصل عملية تفاعل بين الحمض والقاعدة مما يترتب عليه عملية تعادل Neutralization ولهذا تسمى هذه المعايرات بمعايرات التعادل Neutralization Titration والتي يصحبها تغير في الرقم الهيدروجيني pH

2. معايرات الأكسدة والاختزال Oxidation-Reduction Titration

وأساس هذا النوع من المعايرات تفاعلات الأكسدة والاختزال حيث تضاف المادة المؤكسدة إلي المادة المختزلة أو العكس فتحدث عملية أكسدة واختزال أي تغير في الجهد

3. معايرات الترسيب Precipitation Titration

ويصحب هذا النوع من المعايرات تكون راسب عند اضافة المحلول القياسي من السحاحة ومن أشهرها معايرات الهاليدات بمحلول قياسي من نترات الفضة والمعروفة بمعايرات الفضة Argentimetry

4. معايرات التعقيد Complexiметric Titration

وفي هذا النوع من المعايرات يتكون مركب معقد باضافة الكاشف الى المادة المجهولة ومن أشهرها معايرات الEDTA وتستخدم غالبا لتقدير الفلزات القلوية

5.2.2 معايرات الأحماض والقواعد Acid - Base Titration

ويتم هذا النوع من المعايرات بين حامض وقاعدة وقد تُعاير القاعدة المجهولة بحمض معلوم فتسمى Acidimetry كما أن الحامض المجهول قد يُعاير بقاعدة فتسمى Alkalimetry وفي كلتا الحالتين تحصل عملية تفاعل بين الحامض والقاعدة مما يترتب عليه عملية تعادل Neutralization ولهذا تسمى هذه المعايرات بمعايرات

التعادل Neutralization Titration والتي يصحبها تغير في الرقم الهيدروجيني pH والمعادلة الاساسية الإتحاد بين ايونات الهيدروجين والهيدروكسيد.

1. $H^+ + OH^-$ H_2O
2. $HCl + NaOH$ $NaCl + H_2O$
3. $CH_3COOH + NaOH$ $CH_3COONa + H_2O$
4. $2HCl + Na_2CO_3$ $2NaCl + H_2O + CO_2$

الغرض من معايرة محلول قلوي باستخدام محلول قياسي لحامض هو تحديد كمية الحامض الذي يكافئ بالضبط كمية القاعدة الموجودة ويستدل على ذلك بنقطة التكافؤ Stoichiometric Point ,Equivalent Point أو ما يسمى بنقطة التعادل النهائية Theoretical Endpoint ويمكن تحديدها في محلول مائي للحامض والقاعدة . فإذا كان كل من الحامض والقاعدة الكتروليتات قوية فان المحلول الناتج يصبح متعادلاً ورقمه الهيدروجيني .pH =7 أما اذا كان الحامض أو القاعدة الكتروليتاً ضعيفاً فان الملح الناتج من تعادله يتميأ إلى حد ما ويصبح المحلول بذلك عند نقطة التكافؤ اما قلوياً ضعيفاً أو حامضياً ضعيفاً. ويمكن حساب الرقم الهيدروجيني للمحلول بالضبط عند نقطة التكافؤ بعرفة ثابت التأين للحامض الضعيف أو القاعدة الضعيفة وتركيز المحلول. وبالنسبة لأي عملية معايرة فان نقطة التكافؤ يمكن تمييزها بواسطة تعيين تركيز أيون الهيدروجين في المحلول ويعتمد ذلك على طبيعة كل من الحامض والقاعدة وتركيز المحلول. وهذه المعايرات التي يتم فيها ارتباط أيون الهيدروجين H^+ مع أيون الهيدروكسيل OH^- لتكوين الماء.

5.2.2 معايرات الأكسدة والاختزال Redox titration

وأساس هذا النوع من المعايرات تفاعلات الأكسدة oxidation والاختزال Reduc-tion (Redox Reaction) حيث يحدث إنتقال للإلكترونات بين الذرات والأيونات الأمر الذي يؤدي إلي تغير في أعداد الأكسدة بين المادة المؤكسدة و المادة المختزلة أو العكس فتحدث عملية أكسدة واختزال أي تغير في الجهد. فالأكسدة هي:

1. إضافة الأكسجين
2. إنتزاع الهيدروجين من مركب
3. فقدان الالكترونات «زيادة الشحنة الموجبة».

والإختزال هو:

4. إنتزاع الأكسجين
5. إضافة الهيدروجين إلي عنصر أو مركب
6. إكتساب الالكترونات «نقصان الشحنة الموجبة».

أمثلة:

$$CuO + H_2 \quad Cu + H_2O$$

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \; MnSO_4 + K_2SO_4 + \; 8H_2O + 10CO_2$$

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \; MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

6.2.2 معايرات الترسيب Precipitation Titration

ويصحب هذا النوع من المعايرات تكون راسب عند اضافة المحلول القياسي من السحاحة ومن أشهرها معايرات الهاليدات بمحلول قياسي من نترات الفضة والمعروفة بمعايرات الفضة Argentometry

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \quad 2NaCl + BaSO_4$$

7.2.2 معايرات التعقيد Complexometric Titration

وفي هذا النوع من المعايرات يتكون مركب معقد باضافة الكاشف الى المادة المجهولة ومن أشهرها معايرات الEDTA وتستخدم غالباً لتقدير الفلزات القلوية.

$$^{+}H_4Y + Ca^{+2} \quad CaH_2Y + 2H$$

نقطة التكافؤ Equivalent Point:

هي النقطة التي يتم عندها تفاعل طمية من المادة الموجودة في السحاحة تُكافئ الكمية الموجودة في الدورق المخروطي ويتم تحديدها باستخدام الادلة. **أدلـــــة المعـــايرة في تفاعلات التعادل :** عند معايرة حمض مع قاعدة نلاحظ أنه يلزم دليل مناسب لكل نقطة تعادل والأدلة إما أحماض عضوية ضعيفة H^+In^- مثل الفينولفثالين Phenonaphthalein أو قواعد عضوية ضعيفة In^+OH^- مثل الميثيل البرتقالي Me-

thyl Orange. يتغير لونها تبعاً للوسط الموجودة فيه ويختلف لون الصورة المتأينة عن الصورة غير المتأينة . حيث أن In: تعني شق الدليل Indicator: أي: دليل.

8.2.2 التجربة الثانية: تحديد تركيز هيدروكسيد الصوديومNaOH بواسطة محلول HCl القياسي

الهدف من التجربة: إيجاد تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم بمعايرته ضد محلول حامض الهيدروكلوريك القياسي.

نظرية التجربة: يتفاعل هيدروكسيد الصوديوم مع حامض الهيدروكلوريك وفقاً للمعادلة التالية.

$$HCl + NaOH \quad NaCl + H_2O$$

إذا كان تركيز الحامض معلوماً يمكن تحديد تركيز القاعدة بمعاداتها بكمية مكافئة من الحامض، ويمكن تحديد هذه الكمية بإجراء معايرة بين المحلولين بإستخدام الدليل المناسب وربما أن كلاً من الحامض والقاعدة قويين يمكن إستخدام دليل الميثيل البرتقالي أو دليل الفينولفثالين عند إجراء التجربة إلا أنه يُفضل دليل الميثيل البرتقالي.

الأدوات :Apparatus:

دورق مخروطي سعة 250mL وماصة وسحاحة وقمع وكأس وزجاجة غسيل.

المواد الكيميائية :Chemicals

- محلول حامض الهيدروكلوريك القياسي (0.1M)
- محلول هيدروكسيد الصوديوم
- دليل M.O ودليل ph.ph

الطريقة Procedure :

1. إملأ السحاحة بمحلول حامض الهيدروكلوريك القياسي وأضبط صفر التدرج.
2. أغسل الماصة بالماء وبجزء من محلول هيدروكسيد الصوديوم ثم اسحب بالماصة 25mL من محلول NaOH بجذر شديد لأن هيدروكسيد الصوديوم مادة كاوية

وأنقله إلي الدورق المخروطي ثم أضف (2-3نقاط) من دليل M.O إلي المحلول فيتلون المحلول باللون الأصفر.

3. عاير محلول هيدروكسيد الصوديوم بإضافة محلول الحامض من السحاحة تدريجياً مع الرج المستمر حتي أول قطرة يتحول عندها اللون إلي البرتقالي، سجل قراءة السحاحة.
4. كرر التجربة ثلاث مرات وخذ متوسط الحجوم.
5. أحسب الآتي: تركيز المحلول بالجم/لتر ثم قوة المحلول؟

6.أرسم جدول نتائج معايرة حامض HCl القياسي ضد محلول NaOH

9.2.2 التجربة الثالثة: تحديد تركيز حامض HCl باستخدام محلول قياسي من كربونات الصوديوم

الهدف من التجربة: إيجاد تركيز محلول حامض الهيدروكلوريك بمعايرته ضد محلول قياسي من كربونات الصوديوم.

نظرية التجربة: تتفاعل كربونات الصوديوم القياسي مع حامض الهيدروكلوريك وفقاً للمعادلات التالية.

$$HCl + Na_2CO_3 \longrightarrow NaHCO_3 + NaCl$$

$$HCl + NaHCO_3 \longrightarrow NaCl + H_2O + CO_2$$

$$2HCl + Na_2CO_3 \longrightarrow CO_2 + H_2O + 2NaCl$$

المعادلة (3) تمثل معادلة التفاعل الكلي بين حامض الهيدروكلوريك وكربونات الصوديوم أي أنه يلزم مولين من الحامض لمعادلة كل الكربونات، عند إضافة مول واحد من الحامض إلي الكربونات فإنها تتحول إلي البيكربونات المعادلة (1). يستخدم في هذه الخطوة دليل ph.ph أما عند إضافة مول آخر من الجامض فإن البيكربونات المتكونة في التفاعل الأول تتحول إلي كلوريد الصوديوم وماء وثاني أكسيد الكربون المعادلة (2) هنا يستخدم دليل

M.O الذي يتغير لونه من الاصفر إلي البرتقالي الباهت. فعند إستخدام دليل ph.ph كدليل لمعايرة حامض HCl ضد الكربونات فإن الحجم المستهلك من الحامض المأخوذ من السحاحة عند نقطة التكافؤ تُكافئ نصف الكربونات فقط ويلزم هنا عندئذ ضرب الحجم × 2 للحصول علي حجم الحامض الذي يُكافئ كل الكربونات. أما عند إستخدام دليل M.O فإن حجم الحامض المأخوذ من السحاحة عند نقطة التكافؤ يكافئ كل الكربونات ولذلك يُفضل استخدام دليل الميثيل البررتقالي دليلاً لهذه المعايرة.

المواد والأدوات: دورق المعايرة، ماصة سعة 10 مل، كأس سعة 100 مل، دليل Ph.ph و M.

الطريقة Procedure :

1. إملأ السحاحة بمحلول حامض الهيدروكلوريك وأضبط صفر التدرج.
2. أغسل الماصة بالماء وبجزء من محلول كربونات الصوديوم ثم اسحب بالماصة 10mL من محلول Na_2CO_3 وأنقله إلي الدورق المخروطي ثم أضف (2-3نقاط) من دليل M.O إلي المحلول فيتلون المحلول باللون الأصفر.
3. عاير محلول كربونات الصوديوم بإضافة محلول الحامض من السحاحة تدريجياً مع الرج المستمر حتي أول قطرة يتحول عندها اللون إلي البرتقالي.
4. كرر الخطوة التجربة ثلاث مرات وخذ متوسط الحجوم.
5. **.ارسم جدول النتائج باستخدام دليل الميثيل البرتقالي M.O**

ثانياً: المعايرة باستخدام دليل الفينولفثالين ph.ph:

الطريقة Procedure:

1. إغسل السحاحة بالماء المقطر جيداً.
2. إملأ السحاحة بمحلول حامض الهيدروكلوريك وأضبط صفر التدرج.
3. أغسل الماصة بالماء وبجزء من محلول كربونات الصوديوم ثم اسحب بالماصة 10mL من محلول Na_2CO_3 وأنقله إلي الدورق المخروطي ثم أضف (2-3نقاط) من دليل Ph.ph إلي المحلول فيتلون المحلول باللون الوردي.

4. عاير محلول كربونات الصوديوم بإضافة محلول الحامض من السحاحة تدريجياً مع الرج المستمر حتي أول قطرة يتحول عندها اللون إلي البرتقالي.
5. كرر الخطوة التجربة ثلاث مرات وخذ متوسط الحجوم.
6. **ارسم جدول النتائج باستخدام دليل الفينولفثالين ph.ph:**

أحسب الآتي:

1. **تركيز الحامض بالجم/لتر**
2. **قوة المحلول؟**

10.2.2 التجربة الرابعة: معايرة خليط من كربونات الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم بواسطة محلول HCl القياسي

الغرض من التجربة: معايرة خليط من كربونات الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم ضد محلول حمض الهيدروكلوريك القياسي.

نظرية التجربة: تعتمد قريقة تقدير مولارية وقوة تركيز كل من كربونات الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم في خليط منهما، باستخدام حمض الهيدروكلوريك القياسي، على أن حمض الهيدروكلوريك يتفاعل مع كربونات الصوديوم فى خطوتين كما في المعادلات التالية:

$$HCl + Na_2CO_3 \longrightarrow NaHCO_3 + NaCl$$
$$HCl + NaHCO_3 \longrightarrow NaCl + H_2O + CO_2$$

$$2HCl + Na_2CO_3 \longrightarrow CO_2 + H_2O + 2NaCl$$

المعادلة (3) تمثل معادلة التفاعل الكلي بين حامض HCl وكربونات الصوديوم ويتفاعل مع NaOH في خطوة واحدة كما في المعادلة التالية:

$$HCl + NaOH \quad NaCl + H_2O$$

ومن المعادلات أعلاه عند معايرة حجم محدد من خليط ضد حامض HCl نجد أكثر من نقطة تكافؤ وهذ يعتمد علي نوع الدليل المستخدم لتحديد نقطة التكافؤ،

عندما نستخدم دليل ph.ph في المعايرة نجد أن حجم الحامض المستهلك معادلاً لكل الهيدروكسيد ونصف الكربونات (V_1) وعند إستخدام دليل M.O فإن الحجم المستهلك من الحامض يكون معادلاً لكل الهيدروكسيد وكل الكربونات فليكن (V_2). الفرق بين **V1 – V2** هو حجم الحمض الذي يتفاعل مع نصف الكربونات في الخليط.

- **حجم الحامض الذي يكافئ كل الكربونات في الخليط = (2 × (V2 – V1مل.**

ويكون حجم الحامض الذي يكافئ الهيدروكسيد في الخليط =

$V_2-[2(V_2-V_1)]mL$

الطريقة: معايرة الخليط ضد الحمض باستخدام دليل الفينولفثالين:

1. أغسل السحاحة بالماء المقطر ثم بجزء من محلول حامض HCl. إملأ السحاحة بحامض الهيدروكلوريك وأضبط صفر التدريج.
2. اسحب بواسطة 10mL من محلول الخليط وأنقله إلي دورق المعايرة ثم أضف قطرة إلي قطرتين من دليل ph.ph يتلون المحلول باللون الوردي
3. عاير محتويات الدورق ضد محلول حامض HCl القياسي حتي يختفي اللون الوردي.
4. أضف الى نفس المحلول في الدورق قطرة أو قطرتين من دليل الميثيل البرتقالي إلى المحلول، فيتلون المحلول باللون الأصفر.
5. كرر الخطوة (4) حتى الحصول ثم خذ متوسط الحجوم.
6. **أرسم** جدول النتائج باستخدام الفينولفثالين والميثيل البرتقالي

الحسابات:

- متوسط حجم الحمض الماخوذ من السحاحة = V1مل وهو حجم الحمض الذي يكاف كل الهيدروكسيد ونصف الكربونات في الخليط.
- متوسط حجم الحمض المستخدم = V2مل وهو حجم الحمض الذي يكاف كل الكربونات وكل الهيدروكسيد في الخليط

الحجم الذي يكافئ **نصف** الكربونات **وكل** الهيدوكسيد في الخليط V_1 مل

الحجم الذي يكافئ كل الكربونات وكل الهيدوكسيد في الخليط V_2 مل

الحجم الذي يكافئ **نصف** الكربونات $V_1 - V_2$ ..... مل

الحجم الذي يكافئ **كل** الكربونات $(V_1 - V_2)$ 2..... مل

$$V_1 = V_{HCl\left(NaOH \xrightarrow[V]{HCl} NCl + H_2O\right)} + V_{HCl\left(Na_2CO_3 \xrightarrow[V]{HCl} NaHCO_3 + NaCl\right)}$$

V_1 all NaOH + Na_2CO_3

$$V_2 = V_{HCl\left(NaOH \xrightarrow[V]{HCl} NCl + H_2O\right)} + V_{HCl\left(Na_2CO_3 \xrightarrow[2V]{2HCl} CO_2 + H_2O + NaCl\right)}$$

V_2 all NaOH + all Na_2CO_3

بعد إجراء المعايرة باستخدام الدليلين تتكزن المعادلتين التاليتين:

(1 ..... (V_1 Na_2CO_3 + all NaOH

(2 ..... (V_2 all NaOH + all Na_2CO_3

بطرح المعادلة (2) من المعادلة (1) بعد ضرب المعادلة (1) × معامل المعادلة (2) نحصل علي الحجم الذي يكافئ كل الهيدروكسيد.

(1) ..... ($2V_1$ Na_2CO_3 + 2NaOH)

(2 ..... (V_2 all Na_2CO_3 + all NaOH

($2V_1 - V_2$) Na_2CO_3 + 2NaOH - Na_2CO_3 - 2NaOH)

(3) ..... ($2V_1 - V_2$) all NaOH

أما المعادلة التي تعطي كمية الكربونات فقط فتنتج بطرح (V_1) من (V_2)

(1 ..... ($2V_1$ Na_2CO_3 + all NaOH

(2 ..... (V_2 Na_2CO_3 + all NaOH

$(2V_2 - V_1)$ $2(Na_2CO_3 + 2NaOH - Na_2CO_3 - NaOH)$

$2V_2 - V_1)$ $2(Na_2CO_3)NaOH)$

$(2V_2 - V_1)$ **all** Na_2CO_3 ..... (4)

من المعادلتين (3) و (4) يمكننا حساب تركيز كل من الكربونات والهيدروكسيد.

1. أولاً: لحساب مولارية الكربونات في الخليط.

2. لحساب قوة (تركيز بالجم/لتر) محلول الكربونات في الخليط من العلاقة:

التركيز بالجم/لتر = المولارية × الوزن الجزيئي

أحسب مولارية الهيدروكسيد ثم قوة المحلول؟

ثانياً : حسابات الهيدروكسيد:

3. لحساب مولارية الهيدروكسيد في الخليط من العلاقة:

$$\frac{\text{م للحمض} \times [(V_1 - V_2)\,2 - V_2]}{\text{عدد مولات الحمض}}$$

11.2.2 التجربة الخامسة: ايجاد تركيز حامض الكبريتيك H_2SO_4 باستخدام محلول حامض الهيدروكلوريك القياسى وهيدروكسيد الصوديوم

الهدف من التجربة: ايجاد تركيز حامض الكبريتيك باستخدام محلول حامض الهيدروكلوريك القياسى وهيدروكسيدالصوديوم.

نظرية التجربة:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

المواد: حامض الهيدروكلوريك 0.025M، حامض الكبريتيك ؟ م، ومحلول هيدروكسيد الصوديوم؟ م، ماء مقطر، دليل الفينولفثالين.

الأدوات :Glass ware دورق مخروطي سعة 250mL، ماصة سعة 10mL، سحاحة سعة 50mL ، كأسان، زجاجيان، قمع

الطريقـــة:

1. املأ السحاحة بحامض الهيدروكلوريك واضبط صفر التدريج
2. أغسل الماصة بجزء من الهيدروكسيد ثم اسـحب بالماصـة 10mL مـن محلـول الهيدروكسيد بحذر شديد لأن هيدروكسيد الصوديوم مادة كاوية، وأنقله إلى الدورق المخروطي، ثـم أضـف قطـرة أو قطـرتين مـن دليـل الفينولفثـالين إلـى محلـول الهيدروكسـيد فـي الـدورق، فيتلـون المحلول باللون الوردى.
3. عـاير محلـول هيدروكسـيد وذلـك بإضـافة الحمـض مـن السـحاحة تـدريجياً مـع الـرج المسـتمر حتـى يتحـول اللـون إلـى الـوردى الباهـت، سـجل قـراة السـحاحة باسـتمرار حتـى أول قطـرة يختفـى عندها اللون الوردى، خذ قراءة السحاحة قبل آخر قطرة يختفى عندها اللون.
4. كرر التجربة ثلاث مرات وخذ متوسط الحجوم.
5. اغسل السحاحة بالماء المقطر ثم بجزء من محلول حامض الكبريتيك.
6. املأ السحاحة بحامض الكبريتيك واضبط صفر التدريج .
7. خـذ بالماصـة 10mL مـن محلـول الهيدروكسـيد وحولـه إلـى الـدورق المخروطـي، ثـم أضـف قطـرة أو قطـرتين مـن الميثيل البرتقالي إلـى محلـول الهيدروكسـيد فـي الـدورق، فيتلـون المحلـول باللون الأصفر.
8. عـاير محلـول هيدروكسـيد وذلـك بإضـافة الحامـض مـن السـحاحة تـدريجياً مـع الـرج المسـتمر حتـى يتحـول اللـون إلـى الـوردى الباهـت، سـجل قـراة السـحاحة باسـتمرار حتـى أول قطـرة يختفـى عندها اللون الوردى، خذ قراءة السحاحة **قبل اخر قطرة** يختفى عندها اللون ، كـرر التجربة ثلاث مرات وخذ متوسط الحجوم.
9. أرسم جدول النتائج باستخدام الفينولفثالين

من نتائج الجدول نجد تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم كما يلي:

$$HCl + NaOH \quad NaCl + H_2O$$

$$\frac{\text{حجم محلول الحمض A} \times \text{مولاريته} \times \mathbf{nB}}{1000} = \frac{\text{حجم محلول القاعدة B} \times \text{مولاريته} \times \mathbf{mA}}{1000}$$

$$\frac{\text{حجم محلول A} \times \text{مولاريته}}{\mathbf{mA}} = \frac{\text{حجم محلول B} \times \text{مولاريته}}{\mathbf{nB}}$$

حيث ان عدد مولات حمض الهيدروكلوريك = mA وعدد مولات هيدروكسيد الصوديوم = nB

ارسم جدول النتائج باستخدام الميثيل البرتقالي

أحسب تركيز حامض الكبريتيك

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$\frac{\text{حجم محلول A} \times \text{مولاريته}}{\mathbf{mA}} = \frac{\text{حجم محلول B} \times \text{مولاريته}}{\mathbf{nB}}$$

1) حيث نجد أن عدد مولات حامض الكبريتيك = mB = 1

2) وعدد مولات محلول هيدروكسيد الصوديوم nB =2 =

12.2.2 معايرات الأكسدة والإختزال Redox titration

في هذا النوع من تفاعلات التحليل الحجمي تحدث **عملية أكسدة** لإحدى المواد، وهي تلك المواد التي تفقد إلكترونات، وعملية اختزال للمادة الأخرى في نفس الوقت، وهي تلك المواد التي تكسب الإلكترونات. وتسمى المادة التي تُمنح سبب الأكسدة لمادة أخرى بالعامل المؤكسد، والمادة التي تسبب الاختزال لمادة أخرى بالعامل المختزل، ويؤد ذلك إلى تغيير في التكافؤ أو تغيير في عدد الأكسدة نتيجة لانتقال الإلكترونات بين المواد المتفاعلة. وتسمى تفاعلات الأكسدة والاختزال اختصارا بـ : Redox Reactions وتفاعلات الأكسدة والاختزال أكثر استخداماً في التحليل الحجمي من تفاعلات التعادل والترسيب، ويرجع السبب في ذلك إلى أن تفاعلات كثير من المواد يمكن أن تتأكسد أو تختزل بسهولة ووضوح نقطة التكافؤ فيها.

13.2.2 التجربة السادسة: إيجاد تركيز لمحلول كبريتات الحديد (II)المائية باستخدام محلول بيرمنجنات البوتاسيوم القياسي

الغـرض من التجربة: إيجـاد مولاريـة وتركيـز (جـم/لتـر) لمحلـول كبريتـات الحديـد(II) المائيـة باسـتخدام محلول بيرمنجنات البوتاسيوم القياسي

الأدوات: دورق مخروطي سعة 250mL، ماصـة سـعة 10mL، سـحاحة سـعة 50mL، كأسان، زجاجات غسيل، قمع.

المحاليـــل: محلـــول حمـــض الكبريتيـــك 5M، محلـــول بيرمنجنـــات البوتاســـيوم 0.025M، محلـــول كبريتات الحديد (II) M؟ ، ماء مقطر.

نظرية التجربة: تتفاعـل كبريتـات الحديـد (II) مـع بيرمنجنـات البوتاسـيوم فـي وجـود حمـض الكبريتيـك المخفـف وعند درجة الحرارة الغرفة وفقاً للمعادلة التالية:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4\ MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

الطريقة Procedure:

1. أملأ السحاحة بمحلول برمنجنات البوتاسيوم القياسي.
2. أغسل الماصة بجزء من محلول كبريتات الحديد الثنائية ثم اسحب بالماصة 10mL من محلول الكبريتات وأنقله إلي دورق المعايرة ، ثم أضف 10mL من حامض الكبريتيك تركيزه 5M باستخدام أسطوانة مدرجة.
3. عاير ضد محلول برمنجينات البوتاسيوم القياسي من السحاحة ببطء مع التحريك المستمر حتي ظهور لون بنفسجي فاتح.
4. كرر الخطوة السابقة ثلاث مرات وخذ متوسط الحجوم.
5. ارسم جدول النتائج:
6. أحسب متوسط الحجوم؟ وأحسب تركيز الحديد الثنائة بالجم/لتر؟

14.2.2 التجربة السابعة: تعيين تركيز محلول برمنجينات البوتاسيوم باستخدام محلول قياسي من حامض الأكساليك المائي

الغرض من التجربة: تعيين مولارية و تركيز (جم/ لتر) محلول برمنجنات البوتاسيوم باستخدام محلول قياسي من حمض الأوكساليك المائى.

الأدوات: دورق مخروطي سعة 250mL، ماصة سعة 10mL، سحاحة سعة 50mL، كأسان، زجاجات غسيل، قمع.

المحاليل: محلول حمض الكبريتيك 5M، محلول بيرمنجنات البوتاسيوم مجهول التركيز، محلول حامض الأكساليك القياسي ((0.05M، ماء مقطر.

نظرية التجربة: تتفاعل برمنجنات البوتاسيوم مع حامض الأوكساليك في وجود حامض الكبريتيك كما في المعادلة التالية:

$$KMnO_4 + 5H_2C_2O4 + 3H_2SO_4 \quad K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 10CO_22$$

الطريقة Procedure:

1. أملأ السحاحة بمحلول برمنجنات البوتاسيوم مجهول التركيز.
2. أغسل الماصة بجزء من محلول حامض الأكساليك القياسي 0.05M اسحب بالماصة 10mL من حامض الأكساليك المائي وأنقله إلي دورق المعايرة ، ثم أضف 10mL من حامض الكبريتيك تركيزه 5M باستخدام أسطوانة مدرجة.
3. عاير ضد محلول برمنجينات البوتاسيوم من السحاحة ببطء مع التحريك المستمر حتي ظهور لون بنفسجي فاتح.
4. كرر الخطوة السابقة ثلاث مرات وخذ متوسط الحجوم.
5. **ارسم جدول النتائج.**

الحسابات: أحسب متوسط الحجوم؟ **وأحسب** التركيز المولاري لمحلول برمنجينات البوتاسيوم؟

التركيز بالجم/لتر = الوزن الجزيئي الجرامي × المولارية

15.2.2 التجربة الثامنة: إيجاد تركيز محلول كبريتات الحديد II المائية باستخدام محلول قياسي من ثاني كرومات البوتاسيوم

الغرض من التجربة: إيجاد مولارية وتركيز (جم/لتر) لمحلول كبريتات الحديد (II) المائية باستخدام محلول ثاني كرومات البوتاسيوم القياسي.

الأدوات: دورق مخروطي سعة 250mL، ماصة سعة 10mL، سحاحة سعة 50mL، كأسان، زجاجات غسيل، قمع.

المحاليل: محلول حمض الكبريتيك 5M، محلول ثاني كرومات البوتاسيوم 0.0116M، محلول كبريتات الحديد II محلول حمض الفوسفوريك ، دليل ثنائي فينيل أمين ، ماء مقطر.

نظرية التجربة: تتفاعل كبريتات الحديد (II) مع ثاني كرومات البوتاسيوم في وجود حمض الكبريتيك المخفف وفقار للمعادلة التالية:

$$3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O \quad K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4$$

الطريقة Procedure::

تحضير المحلول القياسي: تمتاز ثاني كرومات البوتاسيوم بأنها توجد فى حالة نقية جدا وثابتة التكوين وهي تُعد من **المواد القياسية الأولية**، ولهذا يتم الحصول على المحاليل القياسية منها بأخذ وزن معلوم منه واذابته في حجم معلوم من الماء المقطر. المطلوب منك الآن تحضير 250mL من محلول قياسي (0.0166M) من محلول ثاني كرومات البوتاسيوم. ولكي تقوم بذلك اتبع الخطوات التالية: حساب الوزن الجزيئي لثاني كرومات البوتاسيوم .

وزن المادة المطلوبة = المولارية × الوزن الجزيئي × الحجم باللتر.

الطريقة: Procedure

1. املأ السحاحة بمحلول ثاني كرومات البوتاسيوم واضبط صفر التدريج.
2. أغسل الماصة بجزء من محلول كبريتات الحديد (Fe II ثم اسحب بالماصة 10mL من المحلول وأنقله إلى دورق المعايرة، ثم أضف 10mL من حمض الكبريتيك 5M باستخدام ماصة مدرجة أواسطوانة مدرجة، ثم أضف 5mL من حمض الفوسفوريك و 1mL من ثنائي فينيل أمين.
3. **أضف محلول ثاني كرومات** من السحاحة **ببطء** مع التحريك المستمر في دورق المعايرة. لاحظ تكون لون أخضر في بداية الإضافة ثم يقتم اللون إلى **أخضر مائل للزرقة** قبل نقطة التكافؤ بقليل. استمر في عملية الإضافة حتى ظهور **لون أزرق بنفسجي زاهي** لا يتأثر بالرج أو إضافة المزيد من محلول ثاني كرومات البوتاسيوم.
4. كرر التجربة ثلاث مرات وخذ متوسط الحجوم.
5. أرسم جدول النتائج:
6. أحسب التركيز المولاري لمحلول كبريتات الحديدII

16.2.2 التجربة التاسعة: الأكسدة بواسطة اليود

إيجاد مولارية وتركيز (بالجم/لتر) محلول كبريتات النحاس بمعايرته ضد محلول يوديد البوتاسيوم القياسي

الهدف: إيجاد مولارية وتركيز)بالجم/لتر) لمحلول كبريتات النحاس بمعايرته ضد محلول يوديد البوتاسيوم.

الأدوات: الأدوات: دورق حجمى سعة 250 مل، دورق مخروطي سعة 250 مل، ماصة سعة 5 أو 10 مل، سحاحة سعة 50 مل، كأسان، زجاجات سيل، قمع، ميزان رقمي.

المحاليل: كبريتات النحاس CuSO4 ثيوكبريتات الصوديوم القياسي (0.1M) -Na 2S2O4 يوديد البوتاسيوم 10% KI دليل النشا، ماء مقطر.

النظريـــــة:

وجد أن القوة التأكسدية لليود أقل من القوة التأكسدية لثاني كرومات البوتاسيوم، ولا يمكن تحضير محاليل قياسية من اليود لأنه يتسامى Sublimation عند درجات الحرارة العادية مما يؤد إلى تغيير تركيزه مع مرور الزمن، كما أن اليود شحيح الذوبان في الماء. **وتنقسم المعايرة بواسطة اليود إلى نوعين:**

1. **الطريقة المباشرة Iodimetry:** وفيها تتفاعل المادة المتأكسدة مع محلول اليود مباشرة كما في تفاعل ثيوكبريتات الصوديوم مع اليود:

$$Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

2. **الطريقة الغير مباشرة Iodometry:**

3. وفيها تتفاعل تفاعل الثيوكبريتات الصوديوم مع يود منطلق من تفاعل مادة مؤكسدة مثل يوديد البوتاسيوم مع مادة مختزلة مثل كبريتات النحاس، وتستخدم هذه الطريقة لتقدير المواد المؤكسدة بأن تتفاعل أولاً مع يوديد البوتاسيوم في وسط حمضي فتنطلق كمية مكافئة من اليود تُعاير بمحلول الثيوكبريتات القياسي كما في المعادلة التالية.

$$2CuSO_4 + 4kI \rightarrow Cu_2I_2 + 2KSO_4 + I_2$$

وتجب الإشارة أن نقطة التكافؤ يمكن تحديدها باستخدام اليود كدليل ذاتي، لأنه

عند الإختزال يختفي لون االيود البني نظراً لتكون أيونات اليوديد عديمة اللون إلا انه يُفضل استخدام محلول النشا دليلاً في هذه المعايرات لتعيين نقطة التكافؤ بصورة أكثر دقة لأن النشا مادة حساسة جداً لأي أثر من مادة اليود.

ملاحظات عامة على معايرات اليود:

1. لا تُسخن المحاليل في دوارق مفتوحة لان اليود سريع التطاير.

2. تُجرى عمليات المعايرة باستخدام اليود في ضوء خافت لأن ضوء الشمس أو الضوء المباشر يزيد من قدرة أيونات اليود على التأكسد.

3. لا تُستخدم محاليل اليود في وسط قلوي حيث تتكون الهيبويوديت وهو عامل مؤكيد قوي يفوق في قوته المؤكسدة اليود نفسه.

$$NaOH + I_2 \rightarrow NaIO + HI$$

4. لا بد من إضافة النشا قرب نقطة التكافؤ لأن لون اليود الشاحب يكون خير دليل على قرب الوصول إلى هذه النقطة بينما لو أضيف النشا أولاً يحدث اصطياد لليود داخل النشا.

5. تُحفظ محاليل اليود القياسية في زجاجات ملونة ومحكمة القفل كما تستخدم مع اليود سحاحات ذات صنابير زجاجية لأن اليود يتفاعل مع الصنابير البلاستيكية أو المطاطية. وتفاعل كبريتات النحاس مع يوديد البوتاسيوم كما يلي:

$$2CuSO_4 + 4kI \rightarrow Cu_2I_2 + 2KSO_4 + I_2$$

تتلخص فكرة التجربة في معاملة كمية من محلول كبريتات النحاس بواسطة يوديد البوتاسيوم ثم معايرة اليود المنطلق من هذه المعادلة مع محلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي، حيث ان حجم الثيوكبريتات يُكافئ اليود المنطلق فإنه يطرح هذا الحجم من حجم يوديد البوتاسيوم المستخدم يمكن معرفة الحجم الذي يُكافئ كبريتات النحاس.

الطريقـــة:

1. إملأ السحاحة بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي بعد غسل السحاحة بالماء المقطر جيداً.

2. إغسل الماصة بجزء من محلول كبريتات النحاس ثم اسحب بالماصة 10مل من

المحلول وأنقله إلى دورق المعايرة ثم اضف 10 مل من محلول يوديد البوتاسيوم باستخدام الماصة أو اسطوانة مدرجة.

3. عاير محتويات الدورق وذلك بإضافة محلول الثيوكبرتات من السحاحة تدريجياً مع التحريك المستمر للدورق باحتراس حتى يصبح لون المحلول أصفر باهت، عند هذه النقطة اضف 1 مل من محلول النشا إلى الخليط في دورق المعايرة فيتلون المحلول باللون الأزرق، أكمل عملية المعايرة حتى يختفي اللون الأزرق، عند هذه النقطة سجل قراءة السحاحة.

4. كرر الخطوة السابقة اعلاه حتى الحصول على راءتين متتاليتين متطابقتين دون الحجوم ثم خذ متوسط القراءات من جدول النتائج.

متوسط حجم الثيوكبريتات المستخدم يساوي ..... مل هنا الحجم يَكافئ اليود المنلطق من المعادلة التالية:

$$2CuSO_4 + 4kI \rightarrow Cu_2I_2 + 2KSO_4 + I_2$$

ولمعرفة الحجم الذيي يُكافئ كبريتات النحاس يساوي 10 – متوسط قراءة السحاحة = ... مل.

أحسب مولارية محلول كبريتات النحاس من العلاقة التالية

$$M2 \ V2 = M1$$

حيث M1 هي مولارية الثيوكبريتات V1 هي حجم الثيوكبريتات متوسط قراءة السحاحة، M2 هي مولارية كبريتات النحاس V2 هي الحجم المحسوب من الخطوة السابقة.

احسب قوة محلول كبريتات النحاس بالجرام / اللتر مستخدماً العلاقة التالية:

التركيز بالجم/لتر = الوزن الجزيئي الجرامي المولارية.

17.2.2 التجربة العاشرة: تحديد تركيز لخليط من حامض الأوكساليك وأكسلات الصوديوم باستخدام $MnSO_4$ القياسي ومحلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي

نظرية التجربة:

تتفاعل برمنجينات البوتاسيوم مع خليط يحتوي علي كلاً من حامض الأوكساليك

المائي وأكسلات الصوديوم في وجود حامض الكبريتيك وفقاً للمعادلات التالية.

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \quad K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 10CO_2$$

عند معايرة حجم معين من خليط حامض الأوكساليك المائي وأكسلات الصوديوم ضد محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي فإن NaOH يتفاعل مع حامض الأكساليك فقط كما يلي:

$$H_2C_2O_4 + NaOH \quad Na_2C_2O_4 + 2H_2O$$

عند الخليط ضد محلول البرمنجينات القياسي فإنه يتم معادلة تامة لكل مكونات الخليط.

أولاً: معايرة الخليط ضد هيدروكسيد الصوديوم القياسي (0.01M):

الطريقة: Procedure

1. املأ السحاحة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي واضبط صفر التدريج.
2. خذ بواسطة الماصة 10mL من الخليط وأنقله إلى دورق المعايرة، ثم أضف (2.1) قطرة من دليل ph.ph إلي الدورق عديم اللون.
1. عاير محتويات الدورق ضد محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي من السحاحة تدريجياً مع الرج المستمر لدورق المعايرة. حتي ظهور لون وردي باهت.
2. كرر التجربة ثلاث مرات وخذ متوسط الحجوم.
3. أرسم جدول النتائج.

ثانياً: معايرة الخليط ضد برمنجينات البوتاسيوم القياسي (0.01M):

الطريقة: Procedure

1. املأ السحاحة بمحلول البرمنجينات القياسي واضبط صفر التدريج.
2. خذ بالماصة 25mL من الخليط وأنقله إلى دورق المعايرة، ثم أضف 10mL من حامض الكبرتيك 5M بواسطة أسطوانة مدرجة سخن الدورق في سخان كهربائي عند درجة حرارة 60 ثم عاير محتويات الدورق وهي ساخنة ضد محلول البرمنجينات من السحاحة حتي ظهور لون بنفسجي باهت.

3. **كرر التجربة ثلاث مرات وخذ متوسط الحجوم.**
4. جدول النتائج باستخدام برمنجينات البوتاسيوم القياسي
5. أحسب مولارية الخليط وقوته؟

3.2 معايرات الترسيب Precipitation Titration

تسمى التفاعلات التي يصاحبها انفصال راسب بسيط في التحليل الحجمي معايرات الترسيب، ومثال ذلك ترسيب كلوريد الفضة عند معايرة محلول نترات الفضة مع محلول كلوريد الصوديوم. وتُعد نترات الفضة من أهم المواد التي تستخدم في تفاعلات الترسيب وخصوصاً في تقدير الهاليدات لأن هاليدات الفضة لا تذوب في الماء ماعدا فلوريد الفضة، ولذلك تسمى هذه المعايرات عادة باسم القياس الفضي، Argentimetry ونظراً لأن نترات الفضة ملح غير متميع ويمكن الحصول عليه على درجة عالية من النقاوة ، فيمكن استخدامه لتحضير محاليل قياسية مباشرة. أما إذا استخدمت نترات الفضة التجارية فلابد من معايرتها مع محلول قياسي من كلوريد الصوديوم. كما توضحه المعادلة التالية:

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

في هذه التفاعلات تتحد الأيونات مكونة أملاحا عديمة أو شحيحة الذوبان في الماء ويلاحظ أن معظم تجارب التحليل الحجمي في تفاعلات الترسيب تجرى باستخدام نترات الفضة لمعايرة الهاليدات وشبيهات الهاليدات مثل السيانيد والثيوسيانات وللكشف عن نقطة التكافؤ في تفاعلات الترسيب يتم إتباع إحدى الطرق التالية:

1.3.2 طريقة تكوين راسب ملون (طريقة مورMohr′s Method)

يتم ذلك باستخدام كرومات البوتاسيوم كدليل. فعند إضافة نترات الفضة إلى محلول يحتوي على أيونات الكلوريد المضاف إليه نقطتين أو ثلاث من محلول كرومات البوتاسيوم فإن أيون الفضة يتفاعل مع أيون الكلوريد مكونا راسب أبيض من كلوريد الفضة ويتفاعل مع أيون الكرومات مكونا راسب أحمر من كرومات الفضة.

$$\downarrow AgCl \rightarrow {}^{-}Ag^{+} + Cl$$

$$\downarrow Ag_2CrO_4 \rightarrow {}^{-}2Ag^{+} + CrO_4^{2}$$

ولكن كلوريد الفضة أقل ذوبان من كرومات الفضة وعلى هذا فكلوريد الفضة

يترسب أولا وعند نقطة التكافؤ أي عندما يترسب آلكلوريد في صورة كلوريد الفضة فإن الزيادة من محلول نترات الفضة، عند إضافة قطرة أخرى منه، تتفاعل مع أيون الكرومات مكونة كرومات الفضة ويتلون المحلول باللون الأحمر أو البني الباهت. وهذه الطريقة لا تستخدم الإ في حالة المحاليل المتعادلة أو ضعيفة القاعدية نظرا لكون آرومات الفضة تذوب في الأحماض آما أن الوسط القلوي يؤدي إلى ترسيب هيدروكسيد الفضة قبل كرومات الفضة. علاوة على أن الراسب الذي يتكون من أكسيد الفضة بالإضافة إلى كلوريد الفضة يؤدي إلى نتائج خاطئة في كلتا الحالتين.

3.2 .2 طريقة تكوين راسب ملون (طريقة فولهاردVolhard′s Method)

تستخدم هذه الطريقة في تقدير الكلوريدات في وسط حمضي. وفيها يضاف إلى المحلول زيادة من محلول قياسي من نترات الفضة والزيادة منها تقدر في وسط حمضي بواسطة محلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم أو الأمونيوم مع استخدام محلول شب الحديديك كدليل فعند إضافة محلول ثيوسيانات البوتاسيوم إلى نترات الفضة في وجود الدليل يتكون أولا راسب أبيض من ثيوسيانات الفضة.

$$\downarrow Ag^{+} + SCN^{-} \rightarrow \quad AgSCN$$

وعند نقطة التكافؤ بعد ترسيب الفضة تتفاعل أقل زيادة من الثيوسيانات مع أيون الحديديك المستخدم كدليل، ويتكون راسب ذائب ذو لون أحمر مميز من ثيوسيانات الحديديك.

$$Fe(SCN)]^{2+}] \quad \rightarrow {}^{-}Fe^{3+} + SCN$$

وفي هذه الطريقة تضاف الثيوسيانات من السحاحة إلى نترات الفضة في الدورق المخروطي وليس العكس.

3.3.2 طريقة أدلة الإمتزاز طريقة فاجانFajan′s Method:

أدلة الإمتزاز عبارة عن أصباغ عضوية تمتز عند نقطة التكافؤ على سطح الراسب مكونة لون مميز ومن أمثلتها دليل الفلورسين. فعند إضافة نترات الفضة إلى محلول كلوريد الصوديوم مثلا في وجود الفلورسين فإن كلوريد الفضة المتكون يظل أبيض حتى نقطة التكافؤ وعندها يصبح لون الراسب مشابا بحمرة خفيفة. أي أن التغير في اللون يحدث على سطح الراسب نفسه.

4.3.2 طريقة ليبيج Liebigs Method (طريقة التعكير Turbidity method)

تعكير بعد تحدد نقطة التعادل في هذه الطريقة بحدوث نقطة التعادل مباشرة ومن أمثلتها معايرة محلول سيانيد البوتاسيوم بمحلول نترات الفضة. وعند إضافة نترات الفضة إلى محلول سيانيد قلوي يتكون متراكب شديد الثبات يسمى ارجنتو سيانيد القلوي وهذا المتراكب يتكون نتيجة لذوبان سيانيد الفضة المتكون أولا في زيادة من سيانيد القلوي.

$$AgNO_3 + KCN \rightarrow AgCN\downarrow + KNO_3$$

ولكن سيانيد الفضة المتكون لا يترسب ما دامت هناك زيادة من سيانيد البوتاسيوم إذ أنه يذوب طبقا للمعادلة التالية:

$$AgCN + KCN \rightarrow K[Ag(CN)_2]$$

هذا ولما كان التفاعل يشتمل على إضافة نترات الفضة إلى محلول سيانيد البوتاسيوم فإن المتراكب يتكون في الحال ولا يحدث أي راسب. وعندما يتم التفاعل السابق أي عند الوصول إلى نقطة التكافؤ فإن إضافة زيادة من محلول نترات الفضة ينتج راسب أبيض من سيانيد الفضة ويتعكر المحلول تعكيرا خفيفا.

$$AgNO_3 + KAg(CN)_2 \rightarrow Ag[Ag(CN)_2]\downarrow + KNO_3$$

وهكذا تتميز نقطة التكافؤ بظهور التعكير وتنحصر الصعوبة الوحيدة في كيفية الحصول على نقطة التعادل بالدقة والسهولة المطلوبتين إلا أنه يمكن التغلب على هذه الصعوبة بإضافة محلول النشادر الذي يذوب فيه سيانيد الفضة.

$$Ag[Ag(CN)_2] + 4NH_4OH \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2CN^- + H_2O$$

وإذا أضيف قليل من يوديد البوتاسيوم فإن الفضة عديمة الذوبان في محلول النشادر تتفاعل مع اليوديد ويتعكر المحلول بلون أصفر باهت لتكوين يوديد الفضة عديم الذوبان.

5.3.2 التجربة الحادية عشر: إيجاد تركيز مح محلول نترات الفضة باستخدام محلول قياسي من كلوريد الصوديوم باستخدام قريقتي موهر وفاجان

الغرض من التجربة: تعيين المولارية والتركيز (جم/لتر) لمحلول نترات الفضة باستخدام محلول قياسي من كلوريد الصوديوم باستخدام طريقتي موهر وفاجان.

الأدوات: سحاحة سعة 50mL ، ماصات سعة 10mL، دوارق قياسية سعة 250 100mL، دوارق مخروطية سعة 250mL، أقماع وكؤوس، زجاجات غسيل، زجاجات وزن، ميزان رقمي، اسطوانات مدرجة، ورق ترشيح

المحاليل:كلوريد الصوديوم، نترات الفضة، ماء مقطر، كرومات البوتاسيوم و دليل الفلوريسنس.

نظرية التجربة: يتفاعل محلول نترات الفضة مع محلول كلوريد الصوديوم كما في المعادلة التالية:

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

ومن معادلة التفاعل أعلاه أن مولاً واحداً من نترات الفضة يُكافئ مولاً من كلوريد الصوديوم.

تحضير محلول 0.1Mمن كلوريد الصوديوم:

كلوريد الصوديوم من المواد القياسية الأولية ولهذا يتم الحصول على المحاليل القياسية منها بأخذ الوزن المطلوب واذابته في حجم معلوم من الماء المقطر. زن بدقة 1.4625g من كلوريد الصوديوم باستخدام الميزان الرقمي في زجاجة الوزن أو كأس صغير، ثم ذوب الكلوريد في كمية مناسبة من الماء المقطر مع التحريك المستمر حتى تمام الذوبان. أنقل المحلول كمياً إلى الدورق القياسي سعة 250mL وأكمل المحلول بالماء المقطر حتى العلامة ورج الدورق جيدا بعد لقه لتتأكد من تجانس المحلول.

تحضير محلول 0.1Mمن نترات الفضة:

نترات الفضة التجارية وهي المتوفرة غالباً في المختبرات لا تصل لتحضير محاليل قياسية، ولكن يمكن استخدامها لتحضير محاليل ذات تراكيز تقريبية. فإذا كان المطلوب تحضير 250mL من محلول 0.1M من نترات الفضة يمكن إتباع الخطوات التالية: والوزن الجزيئي لنترات الفضة $AgNO_3$ يساوي 169.89g. **زن** بدقة 4.25g من نترات الفضة باستخدام الميزان الرقمي Digital Balance في زجاجة الوزن أو كأس صغير، ثم أذب النترات في كمية مناسبة من الماء المقطر مع التحريك المستمر حتى تمام الذوبان. أنقل المحلول كمياً إلى الدورق القياسي سعة 250mL وأكمل المحلول بالماء المقطر حتى العلامة ورج الدورق جيداً بعد نلقه للتأكد من تجانس المحلول.

تحضير دليل كرومات البوتاسيوم:

زن بدقة 4.2g من كرومات البوتاسيوم وكذلك زن 0.7g من ثاني كرومات البوتاسيوم باستخدام الميزان الرقمي Digital Balance في زجاجة الوزن، ثم ذوب الوزنين معاً في حوالي 100mL من الماء المقطر مع التحريك المستمر حتى تمام الذوبان. تستخدم قطرات قليلة من هذا الدليل عند المعايرة.

تحضير دليل الفلوريسنس Florescence

زن 0.2g من مادة الفلوريسنس باستخدام الميزان الرقمي في زجاجة الوزن ثم أذب الكمية الموزونة في حوالي 100mL من الكحول الإيثيلي مع التحريك المستمر حتى تمام الذوبان. تستخدم قطرات قليلة من هذا الدليل عند المعايرة.

أولا: باستخدام طريقة موهر:

1. املأ السحاحة بمحلول نترات الفضة واضبط صفر التدريج .
2. اغسل الماصة بجزء من محلول كلوريد الصوديوم ثم اسحب بالماصة 5mL من المحلول وأنقله إلى دورق المعايرة، ثم خفف المحلول بإضافة 25mL بالماء المقطر باستخدام ماصة مدرجة أو اسطوانة مدرجة، ثم أضف 4 قطرات من دليل كرومات البوتاسيوم.
3. عاير محلول كلوريد الصوديوم في دورق المعايرة وذلك بإضافة محلول نترات الفضة من السحاحة تدريجياً مع التحريك المستمر لدورق المعايرة باحتراس حتى يتكون ارسب أبيض من كلوريد الفضة وراسب أحمر طوبى من كرومات الفضة.
4. حرك الدورق باحتراس حتى تتجمع جزيئات الراسب مع بعضها وفي نفس الوقت يزول الراسب الأحمر من كرومات الفضة بسرعة.
5. استمر في إضافة نترات الفضة حتى يبدأ زوال اللون المتكون ببطء وعندئذ تكون قد اقتربت من نقطة النهاية التي يُستدل عليها عند إضافة أول قطرة من النترات لتعطي لوناً **باهتاً يميل إلى الحُمرة**، وهذا اللون لا يزول بالرج.
6. كرر التجربة ثلاث مرات وخذ متوسط الحجوم.
7. أحسب التركيز المولار لمحلول نترات الفضة الذ قمت بتحضيره من العلاقة:

$$M_1 \times V_1 / 1 = M_2 \times V_2 / 1$$

حيث M_1مولارية محلول نترات الفضة، و V_1متوسط قراءات السحاحة (حجم محلول نترات الفضة الذي يكاف محلول الكلوريد) ، و M_2مولارية محلول كلوريد الصوديوم القياسي ، و V_2الحجم المأخوذ بالماصة.

ثانياً: باستخدام طريقة فاجان :

1. املأ السحاحة بمحلول نترات الفضة واضبط صفر التدريج
2. اسحب بالماصة 5mL من محلول كلوريد الصوديوم وأنقله إلى دورق المعايرة، ثم خفف المحلول بإضافة 25mL من الماء المقطر باستخدام ماصة مدرجة أو اسطوانة مدرجة، ثم أضف خمس قطرات من دليل الفلوريسنس.
3. عاير محلول كلوريد الصوديوم في دورق المعايرة، بإضافة محلول نترات الفضة من السحاحة تدريجياً مع التحريك المستمر لدورق المعايرة باحتراس حتى يتلون الراسب **الأبيض** من كلوريد الفضة **باللون الأحمر.**
4. كرر التجربة ثلاث مرات وخذ متوسط الحجوم.

متوسط حجم نترات الفضة المستخدم = ... مل كيفية حساب التركيز المولاري لمحلول نترات الفضة الذي قمت بتحضيره من العلاقة:

$$\mathbf{M_1 \times V_1 / 1 = M_2 \times V_2 / 1}$$

حجم M_1مولارية محلول نترات الفضة، و V_1متوسط قراءات السحاحة (حجم محلول نترات الفضة الذي يكاف محلول الكلوريد) ، و M_2مولارية محلول كلوريد الصوديوم القياسي ، و V_2الحجم المأخوذ بالماصة.

6.3.2 التجربة الثانية عشر: تقدير عيارية ومولارية كلاً من كلوريد الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك في الخليط بأستخدام محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم ونترات الفضة عملياً

الأساس النظري

يقدر كل أيونات الكلوريد في الخليط بإضافة زيادة معلومة من محلول معلوم التركيز من نترات الفضة حيث تترسب على هيئة كلوريد الفضة . وتقدر الزيادة من نترات الفضة بواسطة محلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم مع استخدام دليل

شب الحديديك. وتقدر كمية حمض الهيدروآلوريك في المخلوط مباشرة بالمعايرة مع محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم.

1. تتم معايرة حمض الهيدروكلوريك HCl فقط باستخدام محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم NaOH ويتم تعيين حجم هيدروكسيد الصوديوم المكافئ للحمض.
2. يتم معايرة حجم جديد من الخليط مضاف إليه حجم هيدروكسيد الصوديوم المكافئ للحمض ثم يضاف قطرات من دليل كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 ثم تجرى عملية المعايرة بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة (N 0.1) بالنسبة لكلوريد الصوديوم في الخليط.

الهدف من التجربة: تقدير عيارية ومولارية كلاً من كلوريد الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك في الخليط بأستخدام محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم ونترات الفضة عملياً.

الأدوات والمواد المطلوبة

1. السحاحة - حامل السحاحة - ماصة قياسية - دورق المعايرة - كأس سعة 400 مل - ساق زجاجية.
2. محلول قياسي من نترات الفضة $N\ (AgNO_3\ 0.1)$
3. محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم$N\ (NaOH\ 0.1)$
4. دليل كرومات البوتاسيوم ودليل الميثيل البرتقالي او الفينول نفثالين
5. محلول خليط مجهول من كلوريد الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك.

الطريقـــة:

1. نظف أدوات التجربة جيداً بالماء المقطر.
2. نظف السحاحة قبل ملئها بقليل من محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي للتخلص من بقايا الماء المقطر ثم املأ السحاحة مع مراعاة عدم وجود فقاعات هواء وامتلأ الجزء ما تحت الصنبور.
3. خد بواسطة ماصة 25 مل من محلول الخليط ثم أضف قطرات من دليل الفينول نفثالين او دليل الميثيل البرتقالي.

4. عاير محلول الخليط بتنقيط محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي قطرة قطرة مع الرج واستمر في عملية المعايرة حتى الوصول إلي نقطة نهاية التفاعل أي حتى يتحول لون المحلول من عديم اللون الى الأحمر في حالة دليل الفينول نفثالين او من الأحمر إلي الأصفر في حالة دليل الميثيل البرتقالي وسجل الحجم المستهلك من هيدروكسيد الصوديوم وليكن (V) مل.
5. كرر الخطوات (4,3) وخد متوسط ثلاثة حجوم ($\mathbf{V_1}$) الذي يكافئ حمض الهيدروكلوريك.
6. خد 25 مل جديدة من الخليط في دورق المعايرة ثم أضف إلي الدورق حجم هيدروكسيد الصوديوم الذى يكافئ حمض الهيدروكلوريك ($\mathbf{V_1}$) ثم أضف قطرات من دليل كرومات البوتاسيوم.
7. بعد تنظيف السحاحة من محلول هيدروكسيد الصوديوم جيدا تملأ السحاحة بمحلول نترات الفضة القياسي ويفضل أستخدام سحاحة أخرى نظيفة.
8. ابدأ عملية المعاسرة بتنقيط محلول نترات الفضة القياسي قطرة قطرة حتى الوصول نقطة نهاية التفاعل أي حتى ظهور راسب احمر ثابت.
9. كرر الخطوات (8,7) وخد متوسط ثلاثة حجوم من محلول نترات الفضة الذى يكافئ كلوريد الصوديوم وليكن ($\mathbf{V_2}$)

احسب كلاً من عيارية حمض الهيدروكلوريك وعيارية كلوريد الصوديوم على النحوالتالي:

يمكن اعتبار حجم المخلوط (25 مل) حجم كلاً من كلوريد الصوديوم وحجم حمض الهيدروكلوريك.

أولاً: عيارية حمض الهيدروكلوريك ($\mathbf{N_3}$)

N_1:عيارية هيدروكسيد الصوديوم القياسي N 0.1

V_1:حجم هيدروكسيد الصوديوم المستهلك من السحاحة

N_3:عيارية حمض الهيدروكلوريك المجهولة في الخليط

V:حجم المخلوط (يمثل هنا حجم الحمض)

$$\therefore N_3 \times V_{(HCl)} = N_1 \times V_{1(NaOH)}$$

$$N_3 \times 25 = 0.1 \times V_1$$

$$\therefore N_3 = \frac{0.1 \times V_1}{25} = eq/L$$

ثانياً: عيارية كلوريد الصوديوم (N_4)

N_2: عيارية نترات الفضة القياسي N 0.1

V_2: حجم نترات الفضة القياسي المستهلك من السحاحة

N_4: عيارية كلوريد الصوديوم المجهولة في الخليط

V: حجم المخلوط (حجم كلوريد الصوديوم)

$$\because N_4 \times V = N_2 \times V_2$$

$$\therefore N_4 = \frac{N \cdot \left[V - \left(\frac{N_1 \cdot V_1}{N_2} \right) \right]}{25} =$$

$$\therefore N_4 = \frac{N_2 \times V_2 - N_1 \times V_1}{25} = eq/L$$

بعد تعيين العيارية لكلاً من كلوريد الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك يمكن حساب التركيز بالجرام /لتر وحساب المولارية.

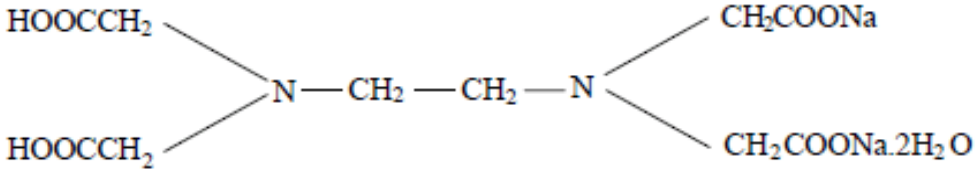
7.3.2 التجربة الثالثة عشر: معايرات تكوين المعقدات (المتراكبات) التي تستخدم فيها الأديتا EDTA

(1) يعتبر EDTA حمضاً عضوياً ضعيفاً وهو من أهم عوامل التعقيد المستخدمة في المعايرات التى تتضمن تكون معقد وذلك لأنه يكون معقدات كلابية Chelating complex's مع عدد كبير من الفلزات باستثناء الفلزات القاعدية.

(2) بما أن EDTA سداسي الأسنان فإنه دائماً يتفاعل مع أيونات الفلزات بنسبة 1:1

$$^{+}M^{+2} + H_2Y^{2-} \quad MY^{2-} + 2H$$

(3) الحمض الحر H_4Y عديم الذوبان فى الماء ولكن ملحه الصوديومي الثنائي Na_2H_2Y يذوب في الماء ولذلك فهو الأكثر استعمالاً في تحضير محاليل EDTA القياسية.



التركيب الكيميائي لملح إدتا الصوديومي الثنائي Na_2H_2Y

أنواع معايرات الأديتا Types of EDTA Titration

(1) **المعايرة المباشرة Direct titration:** في هذه الطريقة يتم أولاً تثبيت الرقم الهيدروجينى للمحلول الذي يحتوي على أيون الفلز عند الرقم المطلوب وذلك باستخدام محلول منظم معين وبعد ذلك يعاير هذا المحلول مباشرة بواسطة محلول قياسي من EDTA في وجود الدليل المناسب. الأيونات التى يمكن معايرتها بهذة الطريقة هي أيونات الفلزات التى:

(أ) يوجد لها دليل مناسب
(ب) تتفاعل مع EDTA بسرعة

(2) المعايرة الخلفية Back titration: كثير من أيونات الفلزات لا يمكن معايرتها بالطريقة المباشرة لعدة أسباب منها:

1. قد تترسب هذه الأيونات عند الرقم الهيدروجيني المطلوب للمعايرة على هيئة هيدروكسيدات.
2. قد تترسب مع بعض الآنيونات تحت هذة الظروف.
3. تفاعلها مع EDTA يكون بطيئاً كما في حالة الألومنيوم.
4. عدم توفر دليل مناسب للفلز.

- في تلك الحالات يضاف إلى محلول الأيون كمية زائدة من EDTA ثم يثبت الرقم الهيدروجيني وبعد ذلك تعاير الكمية الزائدة من EDTA في وجود الدليل Erio-T

أدلة معايرات المركبات المعقدة Complexmetric titration indicators

الأدلة الشائعة الاستعمال في معايرات EDTA هي الأدلة الفلزية وهى عبارة عن أصباغ أو مواد عضوية ملونة تتفاعل مع بعض أيون الفلزات لتعطى مركبات معقدة ذات لون يختلف عن لون الدليل نفسه.

خصائص أدلة معايرات المركبات المعقدة

(1) مركبات صبغية قابلة للذوبان في الماء.

(2) مركبات لها المقدرة لتكوين مركبات معقدة مع أيون الفلز.

(3) المركب المعقد المتكون بين الدليل والفلز يختلف لونه عن لون الدليل الحر.

(4) ثابت المركب المعقد (إدتا - الفلز) أعلى بكثير عن ثابت المركب المعقد (الدليل - الفلز).

أمثلة للأدلة المستخدمة فى معايرات المركبات المعقدة

(أ) أريوكروم بلاك تي Eriochrome black T

- ✓ يسمى هذا الدليل مختصراً بـ Erio-T
- ✓ رمزه الكيميائي NaH_2D
- ✓ يمكن تمثيل اتزان هذا الدليل كالآتي:

$$H_2D^- \underset{}{\overset{pH=6.3}{\rightleftharpoons}} HD^{2-} \overset{pH=11.6}{\rightleftharpoons} D^{3-}$$

أحمر أزرق برتقالي

(ب) دليل الميروكسيد Murexide indicator

- ✓ دليل الميروكسيد عبارة عن ملح أمونيوم لحمض البربيوريك Ammonium salt of purpuric acid.
- ✓ لون هذا الدليل يعتمد على الرقم الهيدروجيني عند pH=9 يتحول من البنفسجي المحمر إلى البنفسجي وعن pH=11 يتحول إلى لون أزرق وهكذا:

✓ هذا الدليل يعطى معقداً ذا لون وردي محمر مع الكالسيوم بينما لا يعطي أى لون مع الماغنسيوم لذلك فإنه يناسب تحديد تركيز الكالسيوم في خليط يحتوى على الماغنسيوم.

8.3.2 ايجاد تركيز ايونات الكالسيوم بوحدة ppm بمعايرته ضد محلول EDTA القياسى

الغرض من التجربة: ايجاد تركيز ايونات الكالسبوم، ppm بمعايرته **ضد محلول EDTA القياسى.**

الأدوات: دورق حجمى سعة 250mL ، دورق مخروطي سعة 250mL، ماصة سعة 30mL، سحاحة سعة 50mL، كأسان، زجاجات سيل، قمع.

نظرية التجربة: تعتبر تفاعلات تكوين المعقدات من التفاعلات المميزة فى الكيمياء، حيث نجد كثير من المركبات لها القدرة على تكوين معقدات مع عناصر فلزية مثال لتكوين المعقدات التفاعل بين اثيلين ثنائي الأمين رباعي الخلات EDTAوايون الكالسيوم Ca^{2+} أو Mg^{2+}حيث يكون الناتج معقدا.

$$^{+}H_4Y + Ca^{+2} \; CaH_2Y + 2H$$

الماء العسر: الماء الذى يصعب امتصاصه بواسطة النباتات، لانه يحتوى على ايونات ثقيلة مثل ايونات الكبريتات، الفوسفات، والكربونات. الماء اليسر: الماء الذى يسهل امتصاصه بواسطة النباتات، لانه لايحتوى على ايونات ثقيلة. عسر الماء المؤقت: يصعب امتصاص الماء احياناً بواسطة النباتات، نسبه لاحتوائه على ايونات مثل الكربونات، التى يمكننا التخلص منها بواسطة طرق فيزيائية بسيطة مثل الغليان لتكسير الكربونات وطرد ثانى اوكسيد الكربون. عسر الماء الدائم: يصعب امتصاص الماء احياناً بواسطة النباتات، نسبه لاحتوائه على ايونات مثل الكبريتات، الفوسفات ، التى لا يمكننا التخلص منها الا بواسطة طرق كيميائية مختلفة.

الطريقـــة:

1. املأ السحاحة EDTAواضبط صفر التدريج .

2. اسحب بالماصة 30mL من محلول كلوريد الكالسيوم وأنقله إلى دورق المعايرة، ثم أضف 10mL من المحلول المنظم باستخدام ماصة مدرجة أو اسطوانة مدرجة.

3. عاير محلول كلوريد الكالسيوم في دورق المعايرة وذلك بإضافة EDTA من السحاحة تدريجياً مع التحريك المستمر لدورق المعايرة باحتراس حتى يتحول لون المحلول من البنفسجى الى أزرق.

4. كرر التجربة ثلاث مرات وخذ متوسط الحجوم.

5. متوسط حجم EDTAالمستخدم = ... mL

أولاً نحسب تركيز أيونات الكالسيوم المولارية:

$$\mathbf{M_2 \times V_2)Ca^{2+} = (M_1 \times V_1)EDTA)}$$

6. حيث M_1 مولارية EDTAو V_1متوسط قراءات السحاحة ، و M_2 مولارية Ca^{2+} +المطلوب تعيينها، و V_2هو الحجم المحسوب في الخطوة السابقة. أحسب قوة تركيز محلول ايونات الكالسيوم بالجم/ لتر مستخدما العلاقة التركيز بالجم/ لتر = الوزن الجزيئي الجرامي × المولارية.

لحساب التركيز ppmلايونات الكالسيوم= التركيز الجرامي × 10^6 ppm

الخلاصة: وجد ان تركيز ايونات الكالسيوم ppm = ...

Chapter Three الباب الثالث
الكيماء العضوية العملية
Practical Organic Chemistry

الباب الثالث Chapter Three
الكيماء العضوية العملية
Practical Organic Chemistry

3. التجربة الأُولى: إختبارات ذوبانية المركبات: Solubility of Organic Compounds

إن دراسة ذوبانية أي مادة عضوية في مذيب معين أو تفاعلها معه مفيدة في معرفة طبيعة وسلوك المواد العضوية وبذلك يسهل تصنيفها. والذوبانية هي تداخل جزيئات المذاب Solute في جزيئات المذيب Solvent. وتذوب المواد السائلة بتكوين محاليل متجانسة Homogenous solutions أما المواد الصلبة فتكون محاليل بإختفاء جزيئات المذاب في المذيب وتكون محلول متجانس كذوبان السكر في الماء وهي نوعان ذوبانية فيزيائية وهي عبارة عن تداخل بين جزيئات المذاب والمذيب دون حدوث تفاعل كيميائي. أما الذوبانية الكيميائية فيها يتم كسر وتكوين روابط جديدة بين الجزيئات أو الذرات المكونة للمذيب والمذاب والذوبانية قد تكون تامة أو غير تامة.

1. **الذوبان في الماء Hydrolysis:** المركبات التي تحتوي في تركيبها الجزيئي علي عناصر S, O, N وعدد ذرات الكربون لا يزيد عن أربع ذرات تذوب في الماء مثل الكحولات، الالدهيدات، الكيتونات، الأحماض الكاربوكسيلية، الأمينات والأميدات. والهيدروكربونات بأنواعها وهاليدات الألكيل لا تذوب في الماء.
2. **الذوبان في محلول هيدروكسيد الصوديوم 5%:** المركبات العضوية التي لا تذوب في الماء والتي لها الخواص الحمضية تذوب في في محلول NaOH مكونة أملاحاً متجانسة مع الأحماض والفينولات.
3. **الذوبان في محلول بيكربونات الصوديوم 5%:** يُستحدم هذا الإختبار للتمييز بين الأحماض الكاربوكسيلية والفينولات حيث نجد أن المركبات التي تذوب في محلول NaOH تذوب في محلول $NaHCO_3$ بحدوث فوران وتصاعد غاز CO_2 بينما الفينولات لا تذوب فيه إلا إذا إحتوت علي مجموعة نيترو.

4. **الذوبان في حامض HCl5%:** المركبات التي لا تذوب في المذيبات السابقة تذوب في حامض HCl مثل المواد القاعدية كالأمينات مكون أملاحاً تذوب في الماء.

5. **الذوبان في حامض الكبريتيك المركز:** المركبات التي لا تذوب في المذيبات السابقة تذوب في حامض H_2SO_4 المركز مثل الكحولات، الألدهيدات، الكيتونات، الأمينات والأميدات ذات الأوزان الجزيئية العالية أكثر من خمس ذرات كربون والألكينات والألكاينات والمركبات الاروماتية. أما إذا لم تذب المادة العضوية في جميع المذيبات آنفة الذكر قد يكون المركب ألكان أو هيدروكربوناً أروماتياً غير نشطاً أو هاليد الكيل عطري.

الطريقـــــة:

1. خذ كمية قليلة من المادة العضوية المراد الكشف عنها ف أنبوبة إختبار Test tube جافة ونظيفة إذا كانت سائلة خذ 1mL وإذا كانت صلبة خذ بطرفة ملعقة Spatula (0.5g) تقريباً.

2. أضف كمية قليلة من المذيب تقدر بثلاثة أضعاف العينة مع الرج بشدة. إستخدم مواد مثل: حامض البنزويك، الهكسان الحلقي، حامض السلساليك، الهكسان العادي، الإيثانول وحامض الخليك.

1. **إختبار الإحتراق Combustion:** يتم التعرف في هذا الإختبار علي طبيعة الروابط بين الذرات المركبات العضوية بصفة عامة وإعطاء فكرة مبسطة عن عدد ذرات الكربون المكونة للمادة وذلك بتعريض كمية قليلة من المادة العضوية للهب مباشرة لتحترق حسب طبيعة الروابط الكيميائية. حيث يتم إجراء هذا الإختبار في خزانة الابخرة وذلك لكثرة الغازات والابخرة المتصاعدة الناتجة عن إحتراق هذه المواد وذلك بتعريض المركب العضوي للهب مباشرة.

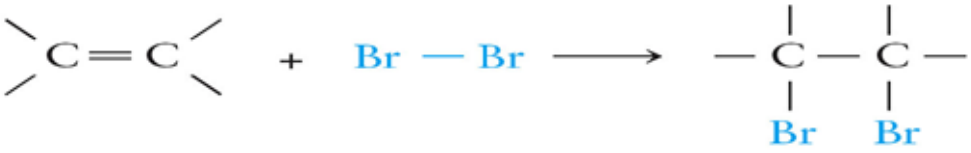
$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + 212.8Kcal$$

المشاهدة	الإستنتاج
إحتراق المادة بلهب أزرق خفيف دون تصاعد دخان.	المادة مركب إليفاتي بسيطة مشبع
إحتراق المادة بلهب أزرق خفيف مائل للإصفرار دون تصاعد غاز مع تصاعد خفيف للدخان.	المركب عبارة عن 1. مركب أليفاتي بسيط به روابط ثنائية 2. مركب أليفاتي بسيط متفرع مع وجود أو عدم وجود روابط ثنائية.
إحتراق المادة بلهب أصفر واضح مع تصاعد أبخرة سوداء كثيفة وواضحة.	المركب أروماتي

الطريقـــــة:

1. ضع كمية قليلة من المادة العضوية علي طرف ملعقة الحرق.
2. عرض الملعقة مباشرة للهب دون الملاحظة.
3. اكتب النتائج مباشرة.

2. **إختبار التشبع Saturated test:** المركب المشبع Saturated هو المركب الذي يحتوي علي روابط أحادية فقط Single bond.**الكشف بمحلول البروم:** حيث يتفاعل البروم مع الروابط المتعددة في المركبات مباشرة وينتج مركب مشبع.



الطريقـــــة:

1. خذ كمية قليلة من المادة العضوية المراد الكشف عنها في أنبوبة إختبار Test tube جافة ونظيفة حوالي 1mL ثم أضف 3 قطرات من محلول البروم (أحمر دموي). رج الانبوبة جيداً ودون النتائج.
2. كرر الخطوة السابقة مع كل من الهكسان العادي والحلقي في انبوبتي اختبار نظيفتين ثم ضع أحدي الانبوبتين في مكان مظلم وأترك الأخري معرضة للضوء لعدد دقائق. أعد الخطوات أعلاه معكل من الهكسين والبنزين.

3. **الكشف بمحلول برمنجينات البوتاسيوم المخفف K_2MnO_4:** تُأكسد برمنجينات البوتاسيوم المركبات العضوية الغير مشبعة وتتحول إلي ثاني أكسيد المنجنيز البني.

الطريقـــــة:

1. خذ كمية قليلة من المادة العضوية المراد الكشف عنها في أنبوبة إختبار Test tube جافة ونظيفة حوالي mL1 ثم أضف 3 قطرات من محلول برمنجينات البوتاسيوم المخفف «أُرجواني اللون» ثم رج الأنبوبة جيداً ودون ملاحظاتك؟ وهو تفاعل يميز المركبات المشبعة عن الغيرمشبعة.
2. خذ في انبوبتي إختبار 1mL من الهكسان والهكسين الحلقي ثم إضف لكل منها
3. نقاط من محلول برمنجينات البوتاسيوم المخفف ورجهما جيداً.

2.3 التجربة الثانية: الكشف النوعي للعناصر في المركبات العضوية Qual-itative Elementary Analysis in organic compounds

المركبات العضوية هي مركبات الكربون لأنها جميعها تحتوي عليه وأغلبها يحتوي علي هيدروجين ويمثل الأكسجين العنصر الثالث الذي يوجد في أغلب المركبات العضوية وكذلك عناصر النيتروجين والكبريت والهالوجينات والفسفور. يضم التحليل الوصفي الكشف عن بعض العناصر التي تصادف بصورة غالبة في المركبات العضوية كالكربون والهيدروجين والنيتروجين، الكبريت والهالوجينات والفوسفور وغيرها ويمكن الكشف النوعي عن العناصر التالية.

1. **الكشف عن الكربون والهيدروجين:** تحتوي جميع المركبات العضوية على عنصر الكربون والهيدروجين وللكشف عنهما تسخن المادة مع أكسيد النحاس في أنبوبة اختبار حيث تتفكك المادة العضوية ويتأكسد الكربون بفعل أكسيد النحاس متحولاً إلى ثاني أكسيد الكربون CO_2 الذي يكشف عنه بتعكير ماء الجير. أما الهيدروجين فيتأكسد إلى الماء الذي يتبخر ويتكاثف على الطرف العلوي البارد للأنبوبة، ويمكن الكشف عن قطرات الماء باستعمال كبريتات النحاس اللامائية التي يتحول لونها إلى اللون الأزرق عند اختلاطها بالماء وفي اغلب الأحيان لا حاجة للكشف عن هذين العنصرين لأن جميع المركبات العضوية غالباً ما تحتوي على هذين العنصرين.

1. عند تسخين أي مركب عضوي فإن الملاحظة الأولى هو تفكك المركب. وإذا وصلنا إلى مرحلة الحرق فإنه يعطي لهب مع دخان اسود كثيف اعتماداً على ما موجود به من ذرات كربون.
2. لكن هذا الاختبار يكون بدون فائدة إذا كان المركب ذو درجة انصهار عالية أو حاوياً على عدد قليل من ذرات الكربون.
3. يكشف عن الكربون بكل دقة وتأكيد عند خلط المركب مع مسحوق جاف وجديد من أكسيد النحاس CuO ثم حرق الخليط. وثاني أكسيد الكربون المتكون سوف يعطي راسباً أبيض (كربونات الباريوم) عند إمراره في محلول هيدروكسيد الباريوم (Baryta water) وهو كربونات الباريوم.

$$CO_2 + 2CuO + C \quad 2Cu$$

$$H_2O + Ba(OH)_2 + CO_2 \quad BaCO_3$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \; CaCO_3 + H_2O$$

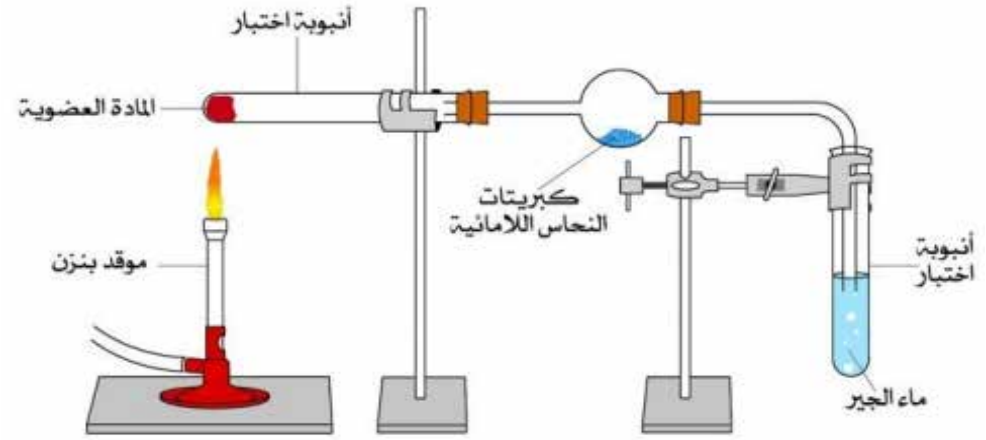
يكشف عن الهيدروجين في المركبات العضوية بأكسدة المركب العضوي مع أكسيد النحاس لتكوين الماء والذي يتكاثف على جدران الأنبوب الباردة.

$$H_2O + CuO + H_2 \quad Cu$$

$$CuSO_4 + 5H_2O \quad CuSO_4.5H_2O$$

الطريقة :

يمكن الكشف عن عنصري الكربون والهيدروجين في مركب عضوي عن طريق تسخين المادة العضوية في انبوبة إختبار حيث يتصاعد غاز ثاني اكسيد الكربون وبخار الماء. يمكن الكشف عن غاز ثاني أكسيد الكربون بتعكيره لماء الجير ويُكشف عن الماء بتحويله كبريتات النحاس اللامائية عديمة اللون إلي كبريتات النحاس المائية زرقاء اللون. كما في الشكل (1.3) التالي



.2 إختبار لايسين Lassaigne's test: فيه يتم حرق المادة العضوية مع فلز الصوديوم لتحويل العناصر الموجودة في المركب العضوي إن وجد إلي أملاح الصوديوم حيث يتحول النيتروجين إلي سيانيد الصوديوم NaCN والكبريت إلي كبريتيد الصوديوم Na_2S والهالوجينات إلي هاليدات الصوديوم NaX وجميعها يذوب في الماء فيسهل الكشف عنها بالطرق المعروفة. ومن الضروري استخدام زيادة من الصوديوم لغرض تحول مادة ثايوسيانات الصوديوم المتكونة في حالة وجود الكبريت والنتروجين معا إلى NaCN، Na_2S كما في المعادلة التالية.

1. **Na + C + N NaCN (Sodium cyanide)**
2. **2Na + S Na_2S (Sodium sulfide)**
3. **2Na + X Na_2X (Sodium halide)**
4. **NaSCN+2Na NaCN + Na_2S**

طريقة الكشف: وتتم العملية بإضافة 50mg أو قطرتين من المادة العضوية إلى قطعة صغيرة من الصوديوم (بحجم حبة العدسة) في أنبوبة اختبار صغيرة من الزجاج البايركس. ثم يسخن المزيج بهدوء وحذر مع عدم السماح للأبخرة بالخروج. وبعد احتراق المادة تسخن الأنبوبة بشدة إلى درجة الاحمرار ولمدة حوالي دقيقتين، برد أنبوبة الاختبار ثم أضف 1mL من الميثانول وبعد تحرر غاز الهيدروجين أضف 5mL من الماء المقطر وأغلي المزيج ثم رشحه بحيث نحصل على راشح رائق وبخلافه يعاد الصهر مع كمية أخرى من الصوديوم إذا كان الراشح ملون فالحرق غير كامل يسمي هذا المحلول بمحلول لايسين

تجري عليه الإختبارات اللزمة. أو تخلط المادة السائلة مع النفثالين ثم تسخن الأنبوبة حتى ينتهي التفاعل تسقط الأنبوبة وهي ساخنة في كأس يحتوي على 10mL من الماء المقطر حيث تكسر الأنبوبة ثم ترشح كما سبق في الحالة الصلبة وتحدث التفاعلات.الآتية:

3. **الكشف عن النيتروجين:** تفقد بعض المركبات النيتروجينية العضوية محتواها من عنصر النيتروجين على شكل أمونيا عند تسخينها مع ماء الجير ($CaO + H_2O$) أو مع أكسيد الكالسيوم أو مزيج ($NaOH + CaO$) ويمكن الكشف عن الأمونيا أما بواسطة الرائحة أو مع ورقة عباد الشمس الحامضية، ولكن تعتبر هذه الطريقة محدودة الاستعمال.

$$H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + 2NH_3$$

في حين تعتبر طريقة العالم لاسين (Lassaigne's) أكثر دقة من خلال صهر المركب العضوي مع قطعة صغيرة من فلز الصوديوم بالحرارة الشديدة حيث تتحول الروابط العضوية لكل من الكربون والنيتروجين إلى روابط أيونية من خلال تكوين مركب سيانيد الصوديوم حين تتم إذابته في الماء.

$$C + N \rightarrow Na^+CN$$

عند ترشيح المحلول القاعدي وغليانه مع قليل من كبريتات الحديدوز ثم تحميضه مع حمض الهيدروكلوريك المخفف فإن أيونات الحديديك الموجودة في المحلول سوف تتفاعل مع أيون السيانيد لتكوين فيروسيانيد الصوديوم (أزرق بروسيا).

$$FeSO_4 + 2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2 + Na_2SO_4$$
$$6NaCN + Fe(OH)_2 \rightarrow Na_4Fe(CN)_6 + 2NaOH$$
$$3Na_4Fe(CN)_6 + 4FeCl_3 \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12NaCl$$

4. **الكشف عن الكبريت:** يجري الكشف الوصفي عن الكبريت بنفس الطريقة بالنسبة للنتروجين وهي صهر المركب العضوي مع فلز Na ثم إذابة المادة المصهورة بالماء ويُرشيح المحلول للحصول على الراشح القاعدي (المادة المتوقع تكونها هي كبريتيد الصوديوم). وعند إضافة خلات الرصاص المحمضة بحمض الخليك للراشح يتكون راسب أسود من كبريتيد الرصاص (وهذا الاختبار حساس جداً).

$$(Pb(CH_3\text{-}COO)_2 + Na_2S \rightarrow PbS + Na_2(CH_3\text{-}COO$$

ويمكن إجراء كشف آخر للتأكد من وجود الكبريت وهو معاملة الراشح مع عدة قطرات من محلول محضر حديثاً من نيتروبروسيد الصوديوم $[Na_2[Fe(CN)_5NO]$ حيث يتكون لون أحمر- بنفسجي هو عبارة عن ملح معقد $[Na_4[Fe(CN)_5NOS]$ يكون حساساً للكميات القليلة من الكبريت.

5. **الكشف عن الهالوجينات:** يعتمد على كشف بايلشتاين (Beilstein test) في تأكيد وجود الهالوجينات حيث تؤخذ عدة بلورات من المركب المراد الكشف عنه وتسخن على سلك نحاسي بواسطة مصباح حيث يتحول لهب المصباح إلى اللون الأخضر- الأخضر الأزرق.

الطريقـــــة:

1. خذ 1mL من محلول لايسين في انبوبة إختبار جافة ونظيفة.
2. أضف حامض النتريك المخفف حتي يصبح المحلول حمضياً.
3. سخن محتويات الانبوبة مع الرج حتي يتبخر معظم المحلول ثم برد واضف 1mL من الماء المقطر وحوالي 1mL من $AgNO_3$ (5%).
4. تكون راسب يدل علي وجود هالوجين بالعينة (I, Br, Cl). للتمييز بينها:
5. إذا كان الراسب ابيض اللون ويذوب في بسهولة في محلول NH_4OH فالهالوجين هو الكلور.
6. إذا كان الراسب اصفر باهت يذوب بصعوبة في في محلول NH_4OH فالهالوجين هو البروم.
7. إذا كان الراسب أصفر ولا يذوب في محلول NH_4OH فهو اليود.

.6 الكشف عن المركبات الأخري: يكشف عن بقية العناصر الموجودة في المركب العضوي مثل الفوسفور والزرنيخ أو المعادن بواسطة أكسدة وتحطيم المركب مع حمض النيتريك المركز أو بصهر المركب مع مزيج (نترات البوتاسيوم + كربونات الصوديوم) ثم إذابة الراسب في الماء حيث يكون حاوياً على الرواسب اللاعضوية التي يمكن فصلها وتشخصيها بالطرق المعتمدة للكيمياء الغيرعضوية الوصفية.

$$K_3PO_4 + 3HNO_3 \quad H_3PO_4 + 3KNO_3$$

$$H_3PO_4 + 12(HN_4)_2MoO_4 + 12HNO_3 \quad 12H_2O + 21NH_4NO_3 + (NH_4)_3(MoO_3)_{12}PO_4$$

3.3 التجربة الثالثة: التحليل الكيفي للكحولات Qualitative Analysis of Alcohols

الكحولات هي مركبات هيدروكربونية أستبدلت فيها ذرة هيدروجين بمجموعة هيدروكسيل وتصنف إلي أحادية الهيدروكسيل مثل الميثانول والإيثانول وثنائية كالإيثيلين جليكول وثلاثية مثل الجليسيرول. ووفقاً لمجموعات الألكيل تصنف إلي أولية وثانوية وثالثية. أمثلة:

Ethanol (Ethyl alcohol) | 1-Propanol (Propyl alcohol) | 2-Propanol (Isopropyl alcohol) | 1-Butanol (Butyl alcohol)

Copyright © John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

الخواص الطبيعية للكحولات: الكحولات الأولية التي تحتوي على (1-5) ذرة كربون سوائل خفيفة تمتزج بالماء تماماً. والمتوسطة التي تحتوي على (5-14) ذرة كربون فهي سوائل زيتية القوام. أما الكحولات العالية فهي مواد صلبة ذات قوام شمعي. سوائل في درجات الحرارة العادية تكون روابط هيدروجينية بين جزيئاتها وهذا يفسر إرتفاع درجات غليانها مقارنة بالهيدروكربونات ذات الأوزان الجزيئية المقابلة تذوب في الماء. وتتأكسد بسهولة متحولة إلي ألدهيدات وكيتونات. المتوسطة التي تحتوي علي أربعة إلي خمسة ذرات كربون سوائل زيتية القوام أما الاعلي فهي صلبة ذات قوام سمعي.

الخواص الكيميائية للكحولات: الكحولات مركبات فعالة يرجع ذلك لوجود زمرة الهيدروكسيل القطبية وتقل الفعالية بزيادة الوزن الجزيئي.

1. **الكشف عن الماء في الكحولات:** يتم الكشف عن الماء في الكحولات بواسطة كبريتات النحاس اللامائية حيث تتحول إلى زرقاء اللون دليل علي وجود الماء. ويُستدل أيضاً علي وجود الماء في الكحولات بواسطة الإيثر البترولي Petroleum ether فإنه يتعكر بوجود الماء.

2. تتفاعل الكحولات بشدة مع الفلزات القلوية وخاصة الصوديوم تنتج مركبات صلبة تسمى بالألكوسيدات Alcoxides.

$$2CH_3OH + 2Na \rightarrow 2CH_3O^-Na^+ + H_2$$

3. الأحماض العضوية تعطي أسترات و ماء.

4. تفاعل الاكسدة تتأكسد الكحولات مثلا الأكسدة بواسطة محلول ثاني كرومات البوتاسيوم حسب نوع الكحول، فالكجولات الأولية تتأكسد في أقل من خمس دقائق والثانوية في أقل من عشر دقائق بينما الكحولات الثالثية لا تتأكسد.

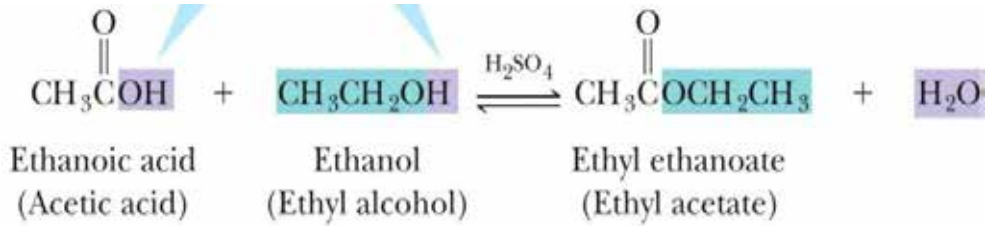
الطريقـــة:

1. **تجربة الكشف عن الماء:** خذ في أنبوبة إختبار جافة ونظيفة قليل حوالي 1 مل من عينة المركب العضوي ثم أضف إليه قليل من كبريتات النحاس اللامائية.
2. **تجربة الكشف عن الماء:** خذ في أنبوبة إختبار جافة ونظيفة حوالي 1 مل من عينة المركب العضوي ثم أضف إليه حوالي 1مل من الإيثر البترولي دون ملاحظاتك.
3. **تجربة التفاعل مع فلز الصوديوم:** خذ قليل في أنبوبة إختبار جافة ونظيفة حوالي 1 مل من عينة الكحول ثم أضف إليه قطعة صغيرة جداً من فلز الصوديوم.
4. **تجربة الأكسدة بثاني كرومات البوتاسيوم:** ضع 5مل من محلول ثاني كرومات البوتاسيوم المحمضة في انبوبة إختبار جافة ونظيفة ثم أضف قطرتين من من عينة الكحول ثم سخن في حمام مائي ولاحظ إذا تكون لون أخضر في اقل من خمس دقائق دل ذلك على أن الكحول أولي، وإذا تكون اللون بعد خمس دقائق فإن الكحول ثانوي، وإذا لم يتلون المحلول فإن الكحول ثالثي، فهو تفاعل يميز بين انواع الكحولات.

$$CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{C}HCH_2CH_3 \xrightarrow{Na_2Cr_2O_7 / H_2SO_4} CH_3\overset{\overset{O}{||}}{C}CH_2CH_3$$

5. **تحضير الإستر:** التفاعل مع الأحماض الكاربوكسيلية تكون إسترات وماء. أمزج 2mL من الكحول مع 1mL من حامض الخليك في أنبوبة إختبار جافة ونظيفة ثم أضف مل من حامض الكبريتيك المركز بحذر ثم سخن في حمام مائي لمدة خمسة دقائق، أفرغ محتويات الأنبوبة في كأس صغير يحتوي علي محلول

مخفف من بيكربونات الصوديوم تظهر رائحة خلات الإيثيل برائحة الفواكه.
اكتب المعادلات الكيميائية الموزونة لكل التفاعلات أعلاه.



3.4 التجربة الرابعة: الكحول الإيميلي ($CH_3)_2$-CH_2CH_2-OH)

خواصه الطبيعية: سائل عديم اللون، ذو رائحة مميزة، مذاقه حارق، يذوب في الإيثانول والإستر شحيح الذوبان في الماء. يغلي عند درجة حرارة 131 يذوب في الإيثانول والإستر وشحيح الذوبان في الماء. ومن **خواصه الكيميائية** يتفاعل مع حامض الخليك مكوناُ استر استر خلات الإيميل (رائحته تشبه رائحة الفاكهة). ويتأكسد بواسطة محلول ثاني كرومات البوتاسيوم المحمضة.

طريقة تحضير الإستر مع الكحول الإيميلي: أضف 5mL قطرات من حامض الخليك الثلجي في أنبوبة إختبار جافة ونظيفة ثم أضف 1مل من من الكحولي الإميلي وثلاث حامض الكبريتيك المركز بحذر ثم سخن في حمام مائي لمدة خمسة دقائق، أفرغ محتويات الأنبوبة في كأس صغير يحتوي علي محلول مخفف من كربونات الصوديوم إختبر رائحة خلات الإيميل برائحة الفواكه أكتب معادلة التفاعل؟.

6. **أكسدة الكحول الإيميلي بكرومات الصوديوم:** خذ 1mL من محلول الكحول الإيميلي في انبوبة اختبار ثم أضف 1mL من محلول ثاني كرومات الصوديوم المحمضة ثم أضف 5mL قطرات من حامض الكبريتيك المركز ثم سخن في حمام مائي لمدة ربع ساعة، يلاحظ تكون حامض الإيثوفلاريك (-$CH_3)_2$CHCH $COOH_2$ تشبه رائحته رائحة البيض الفاسد إكتب معدلات التفاعلات.
7. **تفاعل لوكاس:** ويستخدم للكشف عن الكحولات التى تذوب في الماء وهو عبارة عن محلول من حيث تتحول الأغوال إلى .(HCl) وحمض الكلور المركز ZnCl كلوريد الخارصين اللأمائي هاليدات الكيل حيث تنفصل الهاليدات لعدم ذوبانها في الماء

$$H_2O + HCl\ )\ \ R\text{-}Cl\ ZnCl_2+) + R\text{-}OH$$

الجليسرول Glycerol: سائل عديم اللون ثقيل القوام ذو مذاق سكري نتاج من تعدد مجموعات الهيدروكسيل من تفاعلاته اختبار الأكرولين واختبار البوراكس.

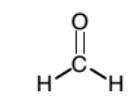
طريقة إختبار الأكرولين: سخن 0.5 مل مل الجليسرول مع 2 مل من حامض الكبريتيك المركز يلاحظ تكون الأكرولين.

طريقة إختبار البوراكس: خذ1mL من محلول البوراكس في انبوبة اختبار ثم أضف قطرتين من دليل الفينولفثالين، يلاحظ تحول اللون إلي وردي ثم اضف قطرات من الجلسيرول المخفف حتي اختفاء اللون. سخن محتويات الأنبوبة مرة أخري يُلاحظ ظهور اللون الوردي مرة اخري وعند التبريد يختفي اللون.

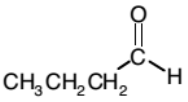
3.5 التجربة الخامسة: تفاعلات الكشف الألدهيدات والكيتونات

مجموعة الكربونيل ($C=O$) من اشهر المجموعات الوظيفية لانتشارها في عدد كبير من المركبات العضوية وفعاليتها من هذه المركبات الالدهيدات Aldehyde's والكيتونات ketones ومعظم مركبات الكاربونيل Carbonyl compounds عبارة عن سوائل ومعظمها له روائح مميزة واهم تفاعلاتها هو تفاعل الإضافة علي زمرة الكاربونيل حيث نجد أنها مجموعة وظيفية قطبية Polar.

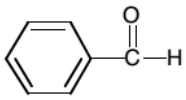
Common names are used for the simplest aldehydes and ketones:



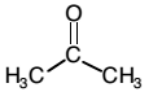
formaldehyde



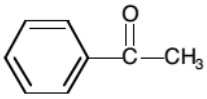
butyraldehyde



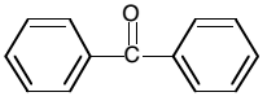
benzaldehyde



acetone



acetophenone



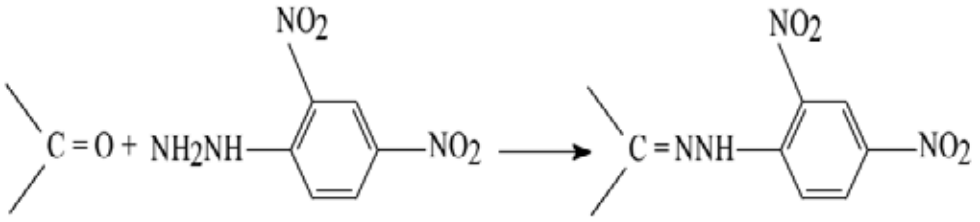
benzophenone

الكشف عن الألدهيدات والكيتونات: ومن التفاعلات المهمة المميزة للالدهيدات والكيتونات تفاعل التكاثف Condensation الذي يحدث علي زمرة الكاربونيل وتفاعلات الإضافة التي تشارك فيها الزمرة وتكون مشتقات Derivatives متبلرة ذات

درجات إنصهار مميزة تدل علي الألدهيدات والكيتونات. هاتين الطائفتين من المركبات العضوية لهما خواص مشتركة مثلًا تفاعلهما مع 2,4-dinitrophenyl Hydrazine حيث يكون رواسب ملونة من الأحمر البرتقالي والاصفر حيث يمكن بواسطه تمييزهما عن بقية المجموعات الوظيفية. وهناك كواشف مميزة للالدهيدات هن الكيتونات أهمها كاشف تولوين Toluene's, reagent وكاشف فهلنج .Fehling reagent

تحضير كاشف2,4-dinitrophenyl Hydrazine:

زن 0.5g من 4،2- ثنائي نيتروفينيل هيدرازين في كأس زجاجي صغير وذوب بإضافة 0.5mL من حامض الكبريتيك المركز ثم أضف 10mL من الإيثانول بحذر ثم سخن لمدة حتي يصبح الخليط متجانساً. إذا لم يتكون راسب مباشرة رج الأنبوبة جيداً واتركها لبضع دقائق وسخن محتويات الأنبوبة لمدة ثلاث دقائق ثم برد وأضف قطرات من الماء لزيادة عملية الترسيب. 2,4-dinitrophenyl Hydrazine



مشتق الهيدرازين (راسب ملون فاتح) 2,4- ثنائي نيتروفينيل هيدرازين

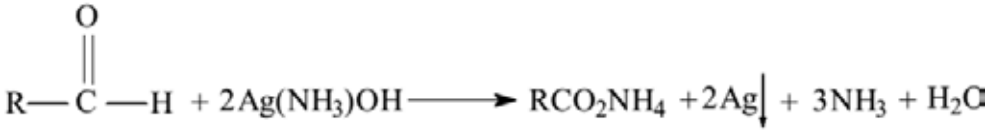
الألدهيد أو الكيتون

1. **تحضير كاشف شييف Schiff reagent:** هو مادة صبغية بنفسجية اللون يزول بإضافة SO_2 وتستعيد لونها بإضافة الألدهيد SO_2 ويتحرر الكاشف. خذ1mL من العينة في انبوبة اختبار ثم أضف قطرتين من الكاشف، إذا ظهر لون بنفسجي فالمادة هي ألدهيد وإذا لم يظهر فالمادة كيتون.
2. **تحضير كاشف تولوين Toluene's reagent** يترسب ايون الفضة في هذا الإختبار علي جدار الأنبوبة مكونة مرآة الفضة المميزة للألدهيدات دون الكيتونات. يُحضر الكاشف بإضافة من (3-2) قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف إلي حوالي 2مل من محلول نترات الفضة فيتكون راسب من أكسيد الفضة يذوب

هذا الراسب بإضافة محلول النشادر المخفف حتي تختفي البلورات الصلبة. (يُحضر الكاشف في نفس وقت إجراء التجربة لحساسيته للضوء).

الطريقـــــة:

ضع في أنبوبة اختبار جافة ونظيفة كمية قليلة من العينة ثم أضف من 2-3- نقاط من الكاشف سخن لمدة عشر دقائق تظهر مرآة فضية اللون علي جدار الانبوبة الداخلي نتيجة لتحرر أيون الفضة مع الالدهيد.



3. **تحضير كاشف فهلنج:** هذا الكاشف يتفاعل مع الالدهيدات دون الكيتونات فتتأكسد الألدهيدات إلي أحماض كاربوكسيلية ويُختزل النحاس إلي أيون النحاس Cu^{+2} إلي نحاس أحادي التكافؤ متحولاً إلي راسب أحمر يميل إلي البني. وهو محلولين مستقلين تماماً احدهما يسمي بكاشف فهلنج A أزرق اللون يتكون من $CuSO_4$ والآخر يسمي بمحلول فهلنج B عديم اللون يتكون من طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم حيث يتم خلطهما معاً بنسبة (1:1).

الطريقـــة:

ضع 1mL من العينة في أنبوبة اختبار جافة ونظيفة كمية قليلة من العينة ثم أضف 1mL من محلول بيكربونات الصوديوم ثم اضف بضع قطرات من محلول فهلنج (A) ونفس المقدار من محلول فهلنج (B) سخن لمدة 5 دقائق إلي 10 دقائق ظهور لون أخضر داكن يتحول إلي لون أحمر يميل إلي اللون البني يكون مؤشراً علي أن العينة هي الالدهيد.

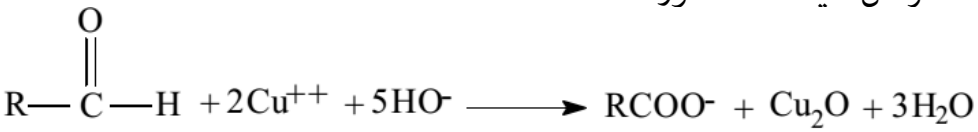
تفاعلات بعض الألدهيدات والكيتونات:

- **الاستالدهيد:** سائل عديم اللون ذورائحة حادة أو نفاذة قابل للإشتعال Flam-mable يمتزج بالماء. يتأكسد مباشرة إلي حامض الخليك لذلك فهو عامل مختزل قوي يتفاعل مع محلولي فهلنج وتولوين.
- **الفورمالدهيد** Formaldehyde غاز رائحته نفاذة يُؤثر علي أغشية الفم يمتزج بالماء وتركيزه بنسبة 40% يعرف بالفورمالين Formalin.

- **البنزالدهيد:** سائل عديم اللون ذو رائحة مميزة لا يمتزج بالماء يذوب في حامض الخليك والإيثر.

طريقة التفاعل مع كاشف فهلنج:

ضع 1mL من محلول فهلنج A ثم اضف 1mL من محلول فهلنج B في أنبوبة اختبار جافة ونظيفة ثم اضف 5 نقاط من الفورمالدهيد، الأستالدهيد والبنزالدهيد ثم سخن في حمام مائي Water bath لمدة 5 دقائق إلي 10 دقائق ظهور راسب بني محمر من اكيسد النحاسوز.



طريقة التفاعل مع كاشف تولوين:

ضع في أنبوبة اختبار جافة ونظيفة 1mL من حامض النتريك المخفف ثم 1mL من محلول نترات الفضة ثم أضف1mL من الفورمالدهيد، الأستالدهيد والبنزالدهيد، ثم سخن في حمام مائي Water bath لمدة 5 إلي عشر دقائق تظهر مرآة فضية اللون علي جدار الانبوبة الداخلي نتيجة لتحرر أيون الفضة مع الالدهيد كرر التجربة مع الاستون دون ملاحظاتك؟.

طريقة التفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم:

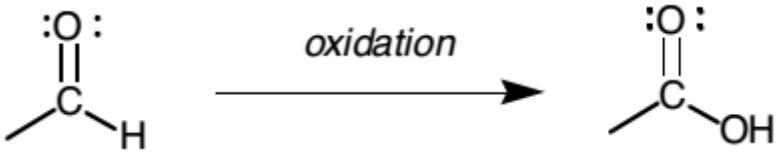
أضف بحذر في أنبوبة اختبار جافة ونظيفة 1mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلي قليل من الأستالدهيد ثم سخن في حمام مائي Water bath حتي يتحول المحلول إلي اللون الأصفر نتيجة لتكون $CH_3CH=CH-CHO$ الذي يتعكر نتيجة لترسيب رانتج الألدهيد وهذا التفاعل يميز الاستالدهيد عن الفورمالدهيد.

طريقة إختبار الأيودوفورم Iodoform:

التجربة: ضع في أنبوبة اختبار جافة ونظيفة 5mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم ثم 1mL من الأستالدهيد ثم أضف محلول اليود ببطء مع الرج، يُلاحظ تكون راسب اصفر من اليودوفورم سخن غذا لم يتكون الراسب كرر التجربة مع الاستون دون ملاحظتك واكتب المعادلات.

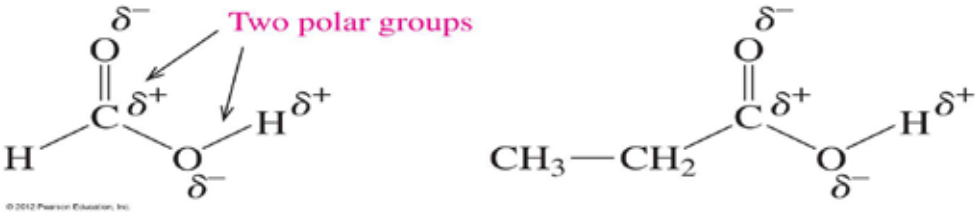
طريقة تفاعل كانزارو:

أضف في أنبوبة اختبار جافة ونظيفة 1mL من البنزالدهيد إلي 2mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم مع تسخين المزيج في حمام مائي مع الرج بشدة لمدة خمس دقائق أثناء التسخين ثم اضف قليل من الماء المقطر حتي يذوب الراسب «بنزوات الصوديوم» المتكونة يتم التخلص من البنزوات الغير متفاعلة بالسحب مع تبريد محتويات الانبوبة ثم أضف حامض الهيدروكلوريك المركز، يُلاحظ تكون راسب أبيض من حامض البنزويك.



3.6 التجربة السادسة: تفاعلات الأحماض العضوية الأليفاتية

1. **الأحماض العضوية الأليفاتية:** هي مركبات عضوية تحتوي على زمرة الكاربوكسيل COOH Carboxyl group والصيغة العامة لها R-COOH، الأحماض التي تحتوي على أربعة ذرات كربون فما دون تذوب في الماء، وهي أحماض ضعيفة مقارنة بالأحماض المعدنية ويمكن تحديد ذلك من محاليل املاحها بواسطة الأحماض.



الخواص الكيميائية:

1. محاليلها المائية تؤثر على ورق تباع الشمس
2. تذوب في محلول كربونات وبيكربونات الصوديوم مكونة أملاحاً وماء وثاني أكسيد الكربون.
3. تتفاعل مع الكحولات بوجود حامض الكبريتيك المركز لتكون استرات وماء.
4. تتفاعل مع محلول كلوريد الحديديك تكون راسب بني محمر.

الكشف عن زمرة الكاربوكسيل: إختبار الحامضية: يتم باستخدام ورقة تباع الشمس او جهاز pH للتعرف على مدى حمضية المادة سواء أن كانت صلبة أو سائلة، حيث يتم يتم ورقة تباع الشمس ذو اللون الأزرق والذي يتحول إلى اللون الأحمر في الوسط الحامضي أما جهاز pH فإنه اكثر دقة يعطي نتائج أقل من 7.

الطريقـــة:

1. خذ في أنبوب اختبار جاف ونظيف كمية قليقة من المادة، إذا كانت المادة سائلة خذ 1 مل وإذا كانت المادة صلبة فيتم إذابتها في المجلول الساخن أولاً إذا أمكن ثم تجرى التجربة.
2. أدخل ورقة تباع الشمس أو جهاز pH داخل الأنبوب حتى يلامس المحلول لاحظ النتيجة ودون النتائج في دفتر العملي.

الكشف بالتفاعل مع كربونات وبيكربونات الصوديوم: هذا الكشف من التفاعلات المشهورة بين الأحماض والقواعد وفيه يتفاعل الحامض مع القاعدة مطلقاً غاز ثاني اكسيد الكربون حسب قوة التفاعل والتي يعتمد عليها قوة الحامض نفسه.

الطريقـــة:

1. خذ في أنبوب اختبار جاف ونظيف كمية قليلة من المادة، إذا كانت المادة سائلة أو صلبة.
2. أضف إليها كمية مناسبة من محلول كربونات أو بيكربونات الصوديوم السائل إذا كانت العينة صلبة، أو إضافة كمية مناسبة من مسحوق الكربونات أو البيكربونات إذا كانت العينة سائلة.
3. لاحظ حدوث فوران وتصاعد غاز عديم اللون يدل ذلك على أن المركب يحمل صفة حامضية.

$$CH_3COOH + Na^+HCO_3^- \xrightarrow{H_2O} CH_3COO^-Na^+ + H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

$$CH_3COOH + Na^+HCO_3^- \longrightarrow CH_3COO^-Na^+ + CO_2 + H_2O$$

الكشف بكلوريد الحديد الثلاثي: تتفاعل الكثير من الأحماض الكاربوكسيلية مع هذا الكاشف معطياً ألواناً أو رواسب ملونة يمكن الإعتماد عليها في تمييز الأحماض الكاربوكسيلية البسيطة.

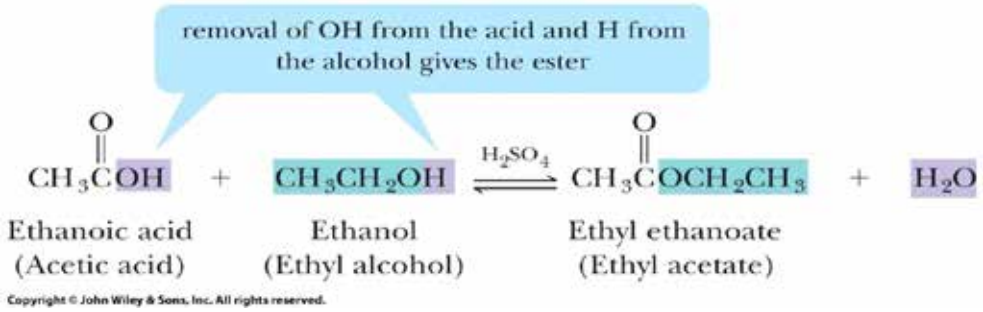
الطريقة:

1. خذ في أنبوب اختبار جاف ونظيف كمية قليلة من المادة، إذا كانت المادة سائلة أو صلبة.
2. أضف محلول الأمونيا حتى يصبح قلوياً ثم بخر الأمونيا الزائدة بالتسخين.
3. برد الانبوب ثم أضف إليه قطرات من محلول كلوريد الحديد الثلاثي إذا ظهر لون او راسب (احمر، أصفر أو بنفسجي) دل ذلك على أن العينة من الأحماض الكاربوكسيلية.

حامض الخليك: Acetic acid: من خواصه: سائل عديم اللون ذو رائحة نفاذة يمتزج بالماء وجميع أملاح الخلات تذوب في الماء عدا خلات الفضة والزئبيق (الزئبقوز).

تفاعلاتـــــه:

1. **إختبار الحامضية:** عند إضافة بيكربونات الصوديوم إلى حامض الخليك يتصاعد غاز ثاني أكسيد الكربون مع حدوث فوران.
2. **التفاعل مع حامض الهيدروكلوريك المركز:** عند إضافة HCl المركز إلى محلول متعادل لحامض الخليك أو محلول أحد إملاحه يتحرر الخليك ذو رائحة الخل.
3. **مع كلوريد الحديديك** $FeCl_3$: عند إضافة قطرات من محلول كلوريد الحديديك إلى محلول متعادل لحامض الخليك أو محلول أحد إملاحه في أنبوبة إختبار جافة ونظيفة يُلاحظ تلون المحلول باللون الأحمر الذي يتحول إلى راسب بني اللون.
4. **مع محلول نترات الفضة:** عند إضافة قطرات من محلول نترات الفضة إلى محلول متعادل لحامض الخليك أو محلول أحد إملاحه في أنبوبة إختبار جافة ونظيفة يُلاحظ تكون راسب أبيض من خلات الفضة يذوب بالتسخين اكتب معادلات التفاعل.
5. **طريقة تفاعل الاسترة:** أمزج 2 مل من الإيثانول مع 1 مل من حامض الخليك في أنبوبة إختبار نظيفة ثم اضف 1 مل من حامض الكبريتيك المركز وسخن في حمام مائي لمدة خمس دقائقن ثم أفرغ محتويات الانبوبة في كأس يحتوي على محلول مخفف من كربونات الصوديوم، اكتب معادلة التفاعل وميز رائحة الاستر.



Copyright © John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

6. تكوين المحلول المتعادل:

إذا الحامض العضوي في المذيب المناسب ماء أو كحول مخفف بالماء، ثم سخن المحلول حتى الغليان ثم ضع ورقة تباع الشمس (حمراء اللون) ثم أضف محلول الامونيوم نقطة نقطة مع التحريك المستمر حتى يتحول لون الورقة إلى اللون الأزرق سخن محتويات الكأس لطرد الأمونيا الزائدة أو حتى تختفي رائحة الأمونيا من المحلول اكتب معدلات التفاعلات أعلاه.

حامض الاوكساليك $H_2C_2O_4.2H_2O$: من خواصه حامض ثنائي القاعدية عبارة عن بلورات صلبة عديمة اللون ينصهر عند درجة حرارة 100 درجة مئوية قابل للذوبان في الماء والكحول.

تفاعلات حامض الاوكساليك وأملاحه:

1. **اختبار الحامضية:** عند إضافة بيكربونات الصوديوم إلى حامض الخليك يتصاعد غاز ثاني أكسيد الكربون مع حدوث فوران.
2. **مع كلوريد الكالسيوم:** عند إضافة محلول كلوريد الكالسوم إلي 1 مل من المحلول المتعادل لحامض الاوكساليك أو أحد أملاحه في انوبة اختبار جافة ونظيفة يتكون راسب ابيض من اوكسلات الكالسيوم الذي يذوب في الاحماض المعدنية.
3. **مع محلول نترات الفضة:** عند إضافة قطرات من محلول نترات الفضة إلى محلول متعادل لحامض الاوكسلات أو محلول أحد إملاحه في أنبوبة إختبار جافة ونظيفة يُلاحظ تكون راسب أبيض من اوكسلات الفضة يذوب في محلول هيدروكسيد الامونيوم والاحماض المعدنية.
4. **مع برمنجينات البوتاسيوم:** أضف 0.5 مل من حامض الكبريتيك المركز إلي 1 مل

من محلول حامض الأوكساليك او أحد أملاحه في أنبوبة إختبار جافة ونظيفة ثم سخن في حمام مائي ثم اضف نقاط من محلول برمنجينات البوتاسيوم يُلاحظ إختفاء لون البرمنجينات اكتب معادلات التفاعلات أعلاه.

3.7 التجربة السابعة: تفاعلات الأحماض الأروماتية:

حامض البنزويك Benzoic acid :C_6H_5=COOH من خواصه: عبارة عن بلورات إبرية الشكل عديمة اللون ينصهر عند درجة حرارة 121لا يذوب في الماء البارد با يذوب في الماء الساخن عند الغليان ويذوب في الكحولات.

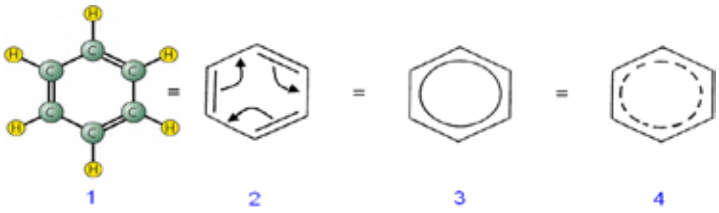
تفاعلات حامض البنزويك وأملاح البنزوات:

1. **اختبار الحامضية:** عند إضافة بيكربونات الصوديوم إلى حامض البنزويك يتصاعد غاز ثاني أكسيد الكربون مع حدوث فوران. أضف قليل من محلول بيكربونات الصوديوم المخفف في انبوبة إختبار جافة ونظيفة إلقطعة صغيرة من حامض البنزويك ماذا تلاحظ؟
2. **مع كلوريد الحديديك** $FeCl_3$: عند إضافة قطرات 1 مل من محلول كلوريد الحديديك إلى محلول متعادل لحامض البنزويك أو محلول أحد إملاحه في أنبوبة إختبار جافة ونظيفة يًلاحظ تكون راسب بيجي اللون من بنزوات الحديديك القاعدية والتي تذوب في جامض HCl المخفف.
3. **تفاعل الأسترة:** أضف في انبوبة إختبار جافة ونظيفة 1 مل من من حامض الكبريتيك المركز و2 مل من الكحول الإيثيلي ثم أضف كمية قليلة من حامض البنزويك الصلب أو أحد أملاحه ثم سخن في حمام مائي لمدة خمس عشر دقيقة، ثم افرغ محتويات الانبوبة في كأس صغير يحتوي علي قليل من محلول كربونات الصودوديوم تظهر رائحة إستر بنزوات الإيثيل التي تشبه رائحة العطر.
4. كرر نفس التجارب أعلاه مع حامض السلساليك ثم اكتب معادلات التفاعلات الموزونة.

3.8 التجربة الثامنة: تفاعلات المركبات الأروماتية

هي مركبات عضوية هيدروكربونية غير مشبعة تشترك مع بعضها في إحتوائها على حلقة بنزين سميت عطرية لأنها تحمل رائحة مميزة وتتصف بدرجة عالية من الثبات بسبب بنائها الحلقي.

تركيب جلقة البنزين Benzene ring: هي حلقة مسطحة سداسية الشكل لها الصيغة C_6H_6 أم صيغتها البنائية فهي كما يلي:



الخاصية الأروماتية: Aromaticity لكي يكون المركب اروماتي يجب ان تتوفر به الشروط التالية:

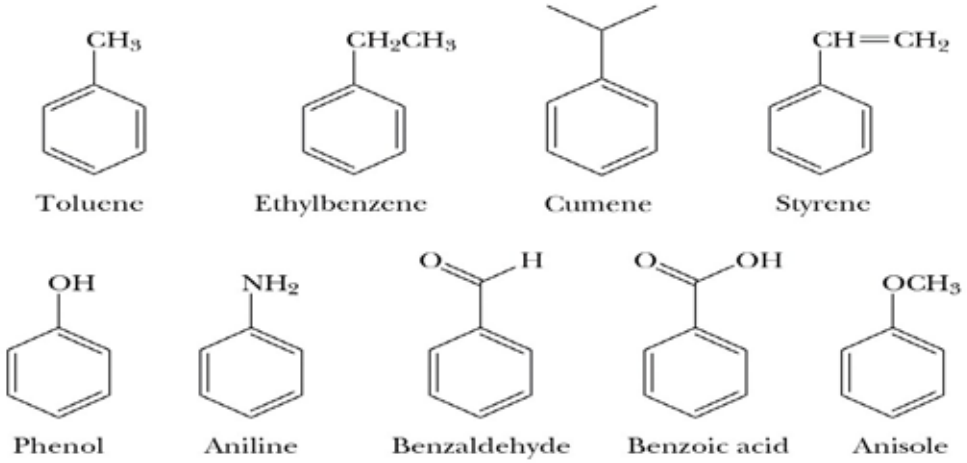
1. ان يكون حلقي يحتوي على سحابه في مسار دائري من الكترونات باى اللاموضعيه فوق وتحت مستوى الحلقه ناتجه عن التداخل بين الالكترونات الموجوده في مدارات P المتجاوره.
2. لكي يحصل اقصى تداخل بين مدارات P يجب ان تقع ذرات المركب الاروماتي على مستوى واحد (يكون الجزيئ مسطح) . تؤدى هذه السحابة من الكترونات باي اللاموضعية Delocalized electrons الى ثبات الحلقة الاروماتية وبالتالى هذه الحلقه تخضع لتفاعلات الاستبدال بدلاً من تفاعلات الاضافة .
3. يجب ان يكون عدد إلكترونات باي يساوي $4n+2$ ، حيث : $n = 0, 1,2,3$ ..,
اى ان تحتوي على 10، 6، 2 وهكذا من الالكترونات حتى يكون المركب اروماتياً.

خواص البنزين: البنزين سائل عديم اللون، ذو رائحه عطرية مميزة، يغلي عند 80°C واذا برد تحول الى بلورات شفافة تنصهر عند 5.4°C, شحيح الذوبان في الماء وأقل كثافة من الماء لكنه يمتزج مع معظم المذيبات العضوية (نسبياً اعلى قطبية من الهيدروكربونات المشبعة لاحتوائه على الكترونات باي).

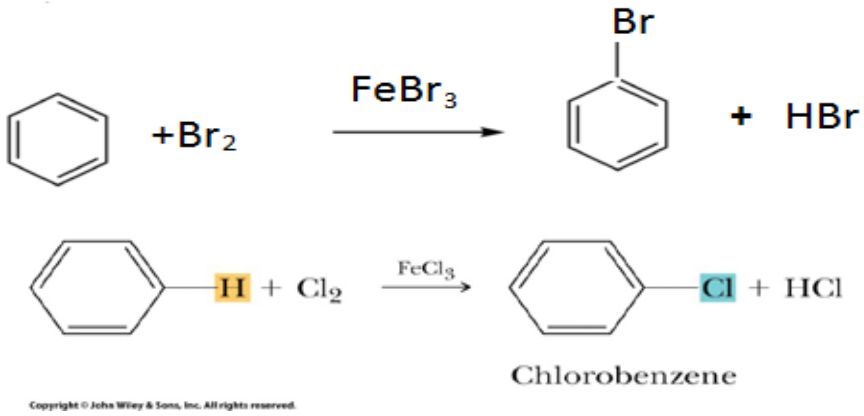
تفاعلات البنزين: يعتبر البترين من أبسط المركبات الهيدروكربونية الاروماتيه وفي عام 1834 تبين أن الصيغة الأولية للبترين C_6H_6هي وتشير إلى أن النسبة بين ذرات الهيدروجين والكربون منخفضة مقارنة بالمركبات الهيدروكربونية المعروفة، وهذا يظهر درجة مرتفعة من عدم الإشباع حيث يحتوي على روابط مضاعفة، ومع ذلك فإن التجارب العملية على البترين تبين أنة لايتفاعل بالإضافة حيث أنه لا يزيل لون

البروم ولا لون برمنجنات البوتاسيوم وإنما يتفاعل عن طريق الاستبدال بدل الإضافة وهذا يدل على ثبات الروابط المضاعفة في البترين.

التسمية الشائعة لبعض المركبات: بعض مشتقات البنزين لها اسماء شائعة. وتستخدم كمركب ام مثل البنزين.



1. **إختبار التجمد:** خذ 1 مل من البنزين في أنبوبة إختبار جافة ونظيفة وضعه في حمام ثلجي يلاحظ تكون بلورات عدمة اللون. البنزين لا يتأكسد.
2. **التفاعل مع الهالوجينات:** الهلجنة: يتفاعل البنزين مع الهالوجينات في وجود الحديد كعامل حفاز. يتفاعل البنزين مع البروم ويكون بروميد البنزين ويتصاعد غاز بروميد الهيدروجين كما في التفاعل الآتي.



Copyright © John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

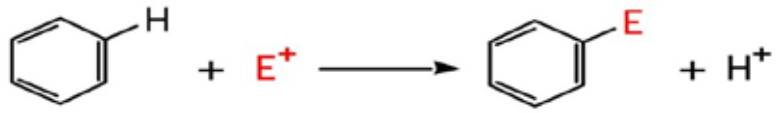
الطريقـــة:

خذ بجذر نقطة واحدة من البروم أو ماء البروم في أنبوبة اختبار جافة ونظيفة ثم اضف إليها 1 مل من البنزين ثم اضف كمية قليلة من المادة الحفازة (برادة الحديد) مع التسخين يتكون بروميد البنزين ويتصاعد غاز بروميد الهيدروجين.

طريقة التفاعل مع حامض الكبريتيك المركز: تفاعل السلفنة: يتفاعل البنزين مع حامض الكبريتيك المركز ليعطي حامض السلفونوبنزين.

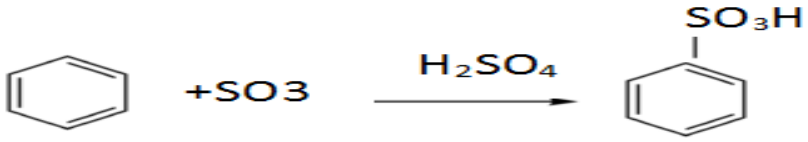
خذ 1 مل من حامض الكبريتيك المركز في انبوبة اختبار جافة ونظيفة ثم اضف 1 مل من البنزين سخن في حمام مائي ثم برد على حمام ثلجي اكتب ملحظاتك.

تفاعل استبدال الكتروفيلي اروماتي: من أهم خواص المركبات الاروماتية خضوعها لتفاعلات الاستبدال بدلاً عن تفاعلات الاضافة. فوجود سحابة من الكترونات باي اللاموضعية على حلقة البنزين تجعل هذه الحلقة غنية بالالكترونات، غنية بالالكترونات لذلك يتوقع بان تتفاعل مع المركبات التي لديها نقص في الالكترونات (الكتروفيلات) لذلك فإن المركبات الاروماتيه تخضع لتفاعلات استبدال الكتروفيلية.



Copyright © John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

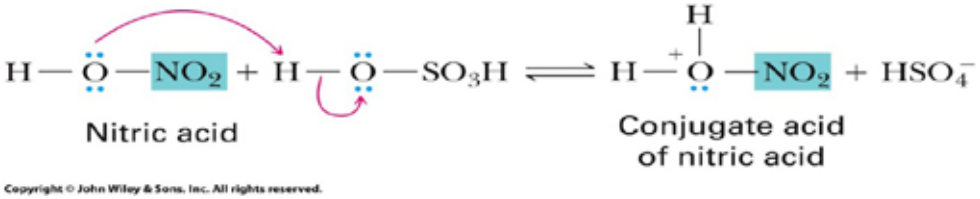
يتفاعل البنزين مع حمض الكبريتيك المركز الغني بثالث أكسيد الكبريت ليعطي حمض بنزين سلفونيك الكاشف الالكتروفيلي في السلفنه اما SO_3 او $^+SO_3H$



نيترة حلقة البنزين: يتفاعل البنزين مع حمض النتريك في وجود حمض الكبريتيك المركز كعامل مساعد ليعطي نيتروبنزينnitrobenzene. آلية التفاعل: خليط التفاعل يتكون من حامضي النيتريك والكبريتيك المركزين.

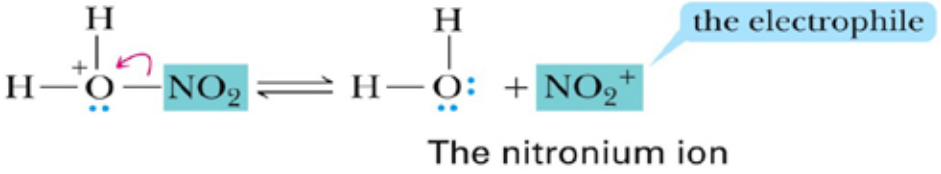
$$HNO_3 \quad H^+ + NO_3^-$$

في وجود حامض الكبريتيك المركز يحدث التفاعل التالي



Copyright © John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

1. **الخطوة الأولي:** يُضاف بروتون من حامض الكبريتيك المركز ليكون ماء كمجموعة مغادرة.

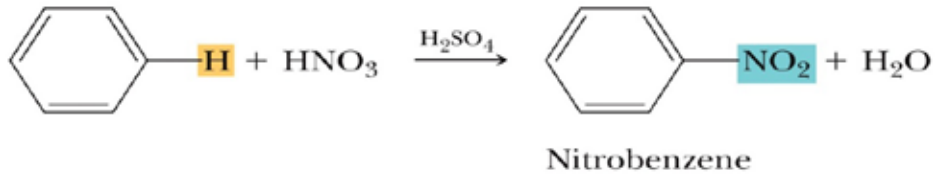


Copyright © John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

2. **في الخطوة الثانية يتكون أيون النيترونيوم:** تهاجم مجموعة النيترو المتكونة وهي مجموعة محبة للإلكترونات حلقة البنزين النيتروبنزين وكثير من المركبات العضوية السائلة المحتوية على مجموعة النيترو NO_2^+ سامة نوعاً ما ويجب ألا يسمح بانتشارها في جو المعمل وهي تؤثر على الجلد ويغلي النيتروبنزين عند 220 درجة مئوية.

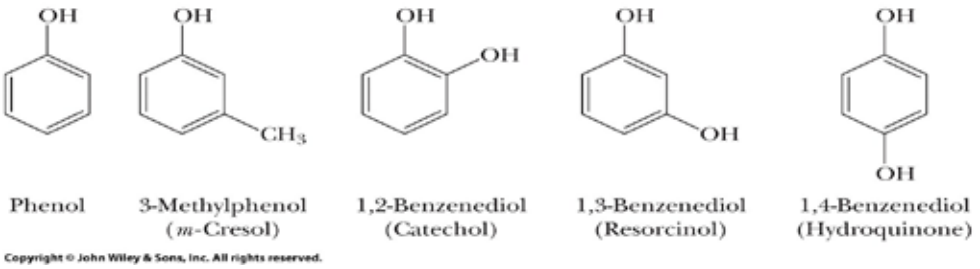
الطريقـــــة:

1. خذ 5 مل من حامض الكبريتيك المركز في انبوبة اختبار جافة ونظيفة ثم اضف 1 مل حامض النيتريك المركز مع التحريك المستمر (مخلوط النيترة)
2. برد الخليط ثم اضف 1 مل من البنزين نقطة نقطة بجذر مع الرج المستمر يتكون النيتروبنزين.
3. رج الخليط جيداً لمدة دقيقة ثم حول إلي كأس يجتوي على ماء بارد ثم اختبر رائحة النيتروبنزين أو تكون بلورات صفراء من ثنائي نيتروبنزين.



Copyright © John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

3.9 التجربة التاسعة: تفاعلات الفينولات phenols: هي مركبات هيدروكربونية أروماتية متصلة بمجموعة هيدروكسيل مباشرة بحلقة بنزين الصيغة البنائية للفينول هي:



Phenol | 3-Methylphenol (*m*-Cresol) | 1,2-Benzenediol (Catechol) | 1,3-Benzenediol (Resorcinol) | 1,4-Benzenediol (Hydroquinone)

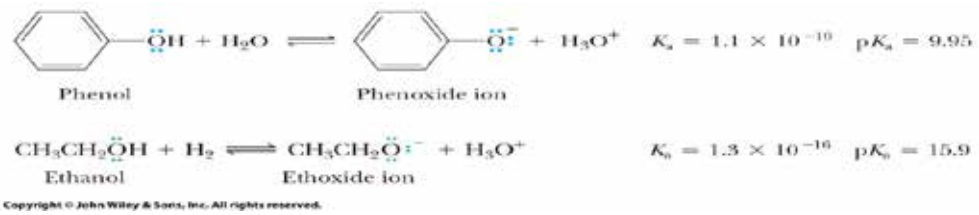
Copyright © John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

الخواص الفيزيائية للفينولات:

1. مواد بلورية صلبة عند رجة الحرارة العادية.
2. لها درجات غليان عالية بسبب بةوب إحتوائها على روابط هيدروجينية بين جزيئاتها
3. تذوب في بنسب قليلة وتذوب بصورة أكبر في المذيبات القطبية كالكحولات.
4. تتميز بأن لها راحتة مميزة .
5. تتميز بسهولة تأكسدها عند تعرضها للهواء والضوء.

تفاعلات الفينولات:

1. التفاعل مع فلز الصوديوم تتكون أملاح الفينوكسيد كما في المعادلة التالية



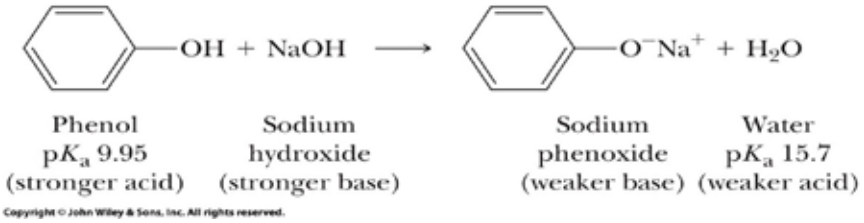
$$\text{Phenol} + H_2O \rightleftharpoons \text{Phenoxide ion} + H_3O^+ \quad K_a = 1.1 \times 10^{-10} \quad pK_a = 9.95$$

$$CH_3CH_2OH + H_2 \rightleftharpoons CH_3CH_2O^- + H_3O^+ \quad K_a = 1.3 \times 10^{-16} \quad pK_a = 15.9$$

Copyright © John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

فينوكسيد الصوديوم

2. التفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم ينتج عنه فينوكسيد الصوديو كا في المعالدلة التالية

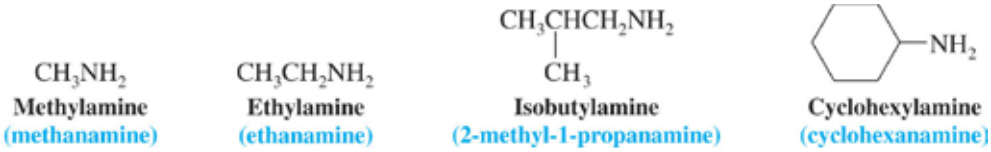


Copyright © John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

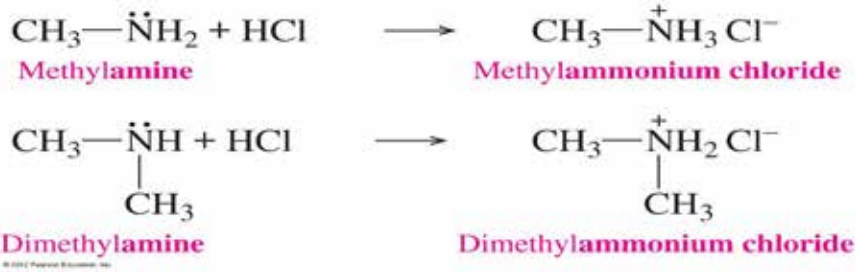
فينوكسيد الصوديوم

10.3 التجربة العاشرة: تفاعلات الأمينات Amines

هي مشتقات هيدروكربونية أروماتية كمركب النشادر أستبدلت فيها ذرة هيدروجين أو أكثر بمجموعات أمين –NH2 وهي أليفاتية واروماتية قد تكون أولية أو ثانوية أو ثالثية. أمثلة:مثيل أمين CH_3-NH_2، إثيل أمين CH_3CH_2-NH_2 أو الأنلين C_6H_5- NH_2 . هي مركبات سامة خاصة العطرية منها وهي قواعد تحتوي على ذرة نيتروجين تحمل زوج من الإلكترونات الحرة.



تتفاعل مع الأحماض وفقاً للمعادلة التالية:



$$CH_3CH_2\ddot{N}H_2 + HCl \xrightarrow[H_2O]{} CH_3CH_2\overset{+}{N}H_3\ Cl^-$$

Ethylaminium chloride
(an aminium salt)

$$(CH_3CH_2)_2\ddot{N}H + HBr \xrightarrow[H_2O]{} (CH_3CH_2)_2\overset{+}{N}H_2\ Br^-$$

Diethylaminium bromide

$$(CH_3CH_2)_3\ddot{N} + HI \xrightarrow[H_2O]{} (CH_3CH_2)_3\overset{+}{N}H\ I^-$$

Triethylaminium iodide

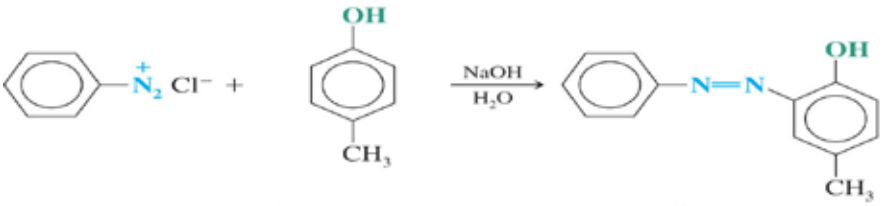
الأنلين: Aniline مثال لأمين اروماتي صيغته هي $C_6H_5\text{-}NH_2$ ذو لون بني لا يذوب في الماء له رائحة مميزة. أثناء التقطير سائل عديم اللون له تأثير سام يغلي عند 83 درجة مئوية. بصورة عامة الأمينات مركبات سامة جداً خاصة الأروماتية منها ولها خاصية قطبية وهي قواعد تحتوي على ذرة نيتروجين تحمل زوج إلكتروني حر.

طريق تفاعلات الأنيلين:

1. **تكوين الأملاح:** يذوب الأنيلين في الأملاح المعدنية البسيطة ويكون مواد صلبة

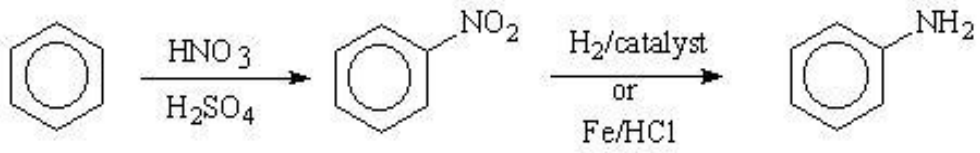
$$C_6H_5\text{-}NH_2 + HCl \rightarrow C_6H_5\text{-}NH^+Cl^-$$

2. **التفاعل مع الماء:** أضف 0.5 مل من الأنيلين إلى 1 مل من الماء ماذا تلاحظ؟
3. **التفاعل مع حامض HCl:** أضف قليلاً من حامض HCl المخفف إلى المزيج السابق يُلاحظ إختفاء لون الأنيلين نتيجة لتكوين أملاح هيدريد كلوريد أنيلين الذي يذوب في الماء.
4. **التفاعل مع NaOH:** أضف محلول NaOH حتى يصبح المحلول قلوي يُلاحظ إنفصال المحلول إلى طبقتين مرة أخرى.

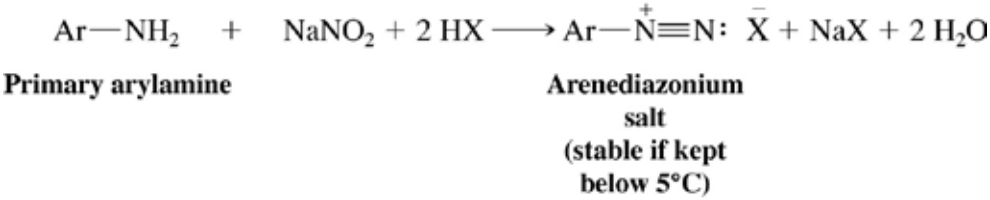


4-Methylphenol
(*p*-cresol)

4-Methyl-2-(phenylazo)phenol



5. **تفاعل الأكسدة:** أذب بضع قطرات من الأنيلين في 1 مل من حامض الكبريتيك المخفف ثم أضف قطرتين من محلول ثاني كرومات البوتاسيوم، يصطبق المحلول باللون الأخضر.
6. **التفاعل مع $FeCl_3$:** أضف قطرة صغيرة من الأنيلين إلى 1 مل من الماء ثم أضف قطرة من محلول كلوريد الحديد الثلاثي، يُلاحظ تكون لون بنفسجي أو أخضر من كلوريد الأنيلين.
7. **التفاعل مع ماء البروم:** أضف 1 مل من ماء البروم إلى قليل من الأنيلين المخفف في انبوبة اختبار يُلاحظ تكون راسب اصفر من بروميد الأنيلين.
8. **التفاعل مع HNO_2:** الذي يُحضر أثناء التجربة من معاملة نيتريت الصوديوم بحمض معدني HCl مثلاً يُعطي أملاحاً ثنائية النيتروجين لها القدرة على الإقتران مع المركبات العطرية فتُعطي أصباغاً ذات ألوان حمراء زاهية وعهي أصباغ الآزو Ar-N=N-NH. تُستخدم أمينات الأنيلين، الميثيل أنيلين، N-N – ميثيل أنيلين في هذه التجربة.



الطريقـــــة:

ضع 0.5 مل من الأمينات أعلاه في انبوبة اختبار جافة ونظيفة ثم أضف 1 مل من HCl إلى كل أنبوبة وخفف المحاليل بإضافة 0.5 مل من الماء برد في ماء ثم في حمام ثلجي ثم اضف قطرات من نيتريت الصوديوم $NaNO_2$ المخفف لكل أنبوبة ولاحظ التغير الذي يحدث. أضف إلى أنبوبة الأنيلين محلول مبرد من بيتا نافثول وهيدروكسيد اصوديوم تركيزه 10% يُلاحظ تكوين صبغة أزو على هيئة راسب أصفر باهت.

Chapter Four الباب الرابع
فصل وتنقية المركبات العضوية
Separation and Purification of Organic Compounds

الباب الرابع Chapter Four
فصل وتنقية المركبات العضوية
Separation and Purification of Organic Compounds

هناك عدة طرق فيزيائية تستخدم لتحضير preparation وفصل separation وتنقية purification للمواد الكيميائية السائلة والصلبة.

4. التقطير Distillation:

التقطير هي عملية تحويل المادة السائلة الى بخار ثم تكثيف البخار وذلك بملامسته لسطح بارد (المكثف) الى سائل نقي مرة ثانية (سائل نقي) او هو تسخين السائل الى درجة الحرارة التي يتحول عندها الى بخار ثم تكثيف البخار ليعود الى سائل مرة اخرى واستقباله في جزء اخر من الجهاز اي تحدث عمليتين في آن واحد التبخر والتكثيف التبخر يحدث عند تسخين السائل والتبريد يتم في جزء من الجهاز يدعى بالمكثف. والتقطير هو عبارة عن عملية تستخدم لتنقية المواد السائلة والتي تعتمد علي الاختلاف في درجات الغليان للسوائل المراد تنقيتها. ويستخدم هذا النوع من التقطير في تنقية السوائل التي تحتوي علي شوائب صلبة غيدر متطدايرة) اي مادة صلبة أو سائل آخر نقطة غليانه عالية (ووجود مثل هذه الشوائب تؤدي الي نقص قيمة الضغط البخاري له .

ويعرف الضغط البخاري للسائل على أنه قابلية الجزيئات للافلات مدن سدطا السدائل وهدو يعتمدد علدى درجدة الحدرارة حيث أنه يزداد الضغط البخاري للسائل بزيادة درجة الحرارة إلى أن يصل إلى الضغط الجدوي عندها تكون درجة الحرارة هدي نفسها درجده الغليان والمركبات التي لها ضغط بخاري عالي تكون درجة غليانها منخفضة. من هنا يتضح ان درجة الغليان للسائل هى درجة الحرارة التى يتساوى عندها الضغط البخارى للسائل مع الضغط الجوى. لذلك نجد نقطة غليان السائل الغير نقي أعلي من نقطة غليان السائل النقي .

يستخدم التقطير لفصل وتنقية المواد السائلة وتتكون عملية التقطير من التسخين Heating للسوائل إلى درجة حرارة تحولها إلى بخار Vapor في إحدى نهايتي جهاز

التقطير من ثم تكثيفه Condense البخار في النهاية الأخرى. وتجتوي على مستقبل Reviver وتعتمد تقنية التقطير على الإختلاف في درجة غليان كل مادة.

أنواع التقطير Types of Distillation:

1.4 التجربة الأولى التقطير عند الضغط الجوي Distillation at Atm Pressure:

الفكرة الاساسية في عملية التقطير: تعتمد عملية التقطير على أساس الاختلاف في درجات الحرارة (درجة الغليان) للسوائل المختلفة بحيث تتم عملية الغليان عندد درجدة حرارة تكفي لتبخير سائل فقط من الخليط ثم يتم تكثيفه مرة أخري , لذلك نجد هذه العمليدة تعتمدد علدي عمليتي التبخير والتكثيف مدرة أخري. نجد أنه تم تقسيم عملية التقطير الي اربعة أنواع استنادا علي نوع الشائب المراد التخلص منده وكدذلك مددي التفداوت (الاخدتلاف) فدي درجة غليان مكونات السائل المراد تنقيته.

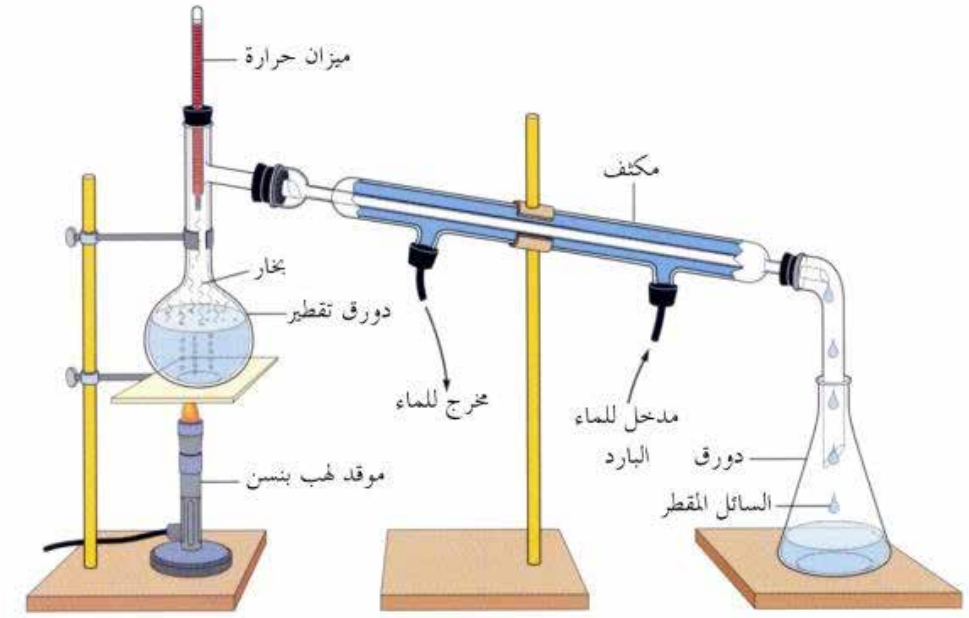
يستعمل التقطير البسيط لاغراض متعددة منها:-

1. تنقية المواد العضوية السائلة من المواد الصلبة غير المتطايرة .
2. قياس درجة الغليان الحقيقية للسوائل .
3. لفصل سائلين او اكثر اعتماداً على الاختلاف في درجات غليانها اكثر من50 م

مكونات جهاز التقطير

1. دورق دائري القعر بحجم مناسب .
2. سخان.
3. دورق استلام المادة (دورق مخروطي).
4. مكثف .
5. مصباح بنزن.
6. انبوب توصيل Adapter

فيه يكون خليط السوائل تحت الضغط الإعتيادي ويتحقق عملياً بوجود فتحة في الجهاز تقع هذه الفتحة بعد المكثف وهي تسمح بتوصيل الضغط الجوي داخل وخارج جهاز التقطير كما هو موضح في الشكل 4.1 التالي.



شكل 1.4 يوضح جهاز التقطير تحت الضغط الجوي

يُستخدم التقطير تحت الضغط الجوي لفصل وتنقية السوائل المستقرة حرارياً Ther-mal stable عند درجات غليانها ومن أجل زيادة كفاءة Efficiency عملية التقطير يجب مراعاة الآتي:

1. توصيل الثيرموميتر بغمس مستودع الزئبق في بخار السائل عند تكونه.
2. يجب ـلا يزيد حجم السائل عن ثلثيى حجم الإناء.
3. يجب وضع حجارة الغليان Boiling stones.
4. معدل التقطير قطرة كل ثانية.
5. التسخين تدريجياً مع ملاحظة إرتفاع درجة الحرارة (إرتفاع عمود الزئبق).
6. يستخدم الحمام المائي Water bath للسوائل المشتعلة Flammable ذات درجات الغليان المنخفضة.

كيف تحدث عملية التقطير: عند تسخين مادة في دورق التقطير بلهب ضئيل فالضغط البخاري للسائل) وهو قابلية الجزيئات على الافلات من سطح سائل (سوف

يزداد حتى يتساوى مع الضغط الخارجي وباستمرار التسخين يجهز حرارة تسخين كافية لتحويل التقطير وعندما نسخن رقبة الدورق تخرج الابخرة من خلال الفتحة الجانبية لدورق التقطير ثم تمر عبر المكثف الى اناء جمع المادة ويستمر التقطير حيث يكون بمعدل قطرة او قطرتين كل ثانية .

وعندإجراء عملية التقطير يجب مراعاة النقاط الاتية:

1. يجب استخدام حجر الغليان. Boiling chips للحصول على غليان منتظم لان حجر الغليان هو عبارة عن خزف يحتوي على مسامات صغيرة فعندما يغلي السائل بفقاعات كبيرة تدخل الفقاعة داخل المسامات وتتحول الى فقاعات صغيرة وفي حالة عدم اضافة الحجر فأن درجة غليان السائل ترتفع الى ما فوق درجة غليانه Supper heating مما يؤدي الى الفو ا رن المفاجئ وخروج السائل الى المكثف وفقدانه.
2. لا تستمر بعملية التقطير لحين جفاف المادة السائلة كليا (اوقف التسخين قبل ان تجف المادة تماما)
3. يكون التبريد في المكثف بالماء اذا كانت درجة غليان السائل الم ا رد تقطيره أقل من140 م ° وفي حالة درجة الغليان الاعلى يكون التبريد بواسطة الهواء .
4. يكون التسخين بواسطة حمام مائي ساخن في حالة السوائل ذات درجات الغليان المنخفضة مثل الايثر أو ثنائي كبريتيد الكاربون، الكحول وغيرها. اما اذا كانت درجات غليان السوائل مثل رباعي كلوريد الكاربون CCl_4 او الأنيلين والنتروبنزين وغيرها من المواد غير القابلة للاشتعال فيكون التسخين مباشرة .

طريقة العمل

1. يوضع (50 مل) من المزيج الم ا رد تقطيره في دورق التقطير(دورق دائري القعر) ويضاف اليه عدد من حجر الغليان .
2. يوضع المسخان بحيث تقع البصلة بموازاة الفتحة الجانبية عمودية في المكثف حيث يمكن قياس درجة حرارة البخار .
3. يربط الجهاز كما موضح في الشكل .

4. يسخن الدورق بواسطة مسخن كهربائي heater او غازي) مصباح بنزن (.
5. يوضع دورق مخروطي لاستلام المادة النقية من المكثف .
6. نستمر بعملية التقطير لحين جفاف المادة السائلة كليا .
7. تسجل درجة الحرارة
8. احسب النسبة المئوية.

2.4 التجربة الثانية: تقطير حجم معلوم من الماء عند الضغط الجوي

الهدف: جمع 50 mL من الماء بواسطة التقطير عند الضغط الجوي

الـمــواد والأجهـــزة:

150 mL من الماء، دورق دائري برقبة واحدة Bottom flask حجارة الغليان، مكثف، ثيرموميتر، اسطوانة مدرجة، ماسك، جامل حديدي، وصلة رأس التقطير، سخان.

الطريقة Procedure:

1. ضع 150 mL من ماء الحنفية Tap water في الدورق الدائري.
2. صل أجزاء جهاز التقطير مع بعضها البعض كما هو واضح في الشكل 4.1.
3. سخن تدريجياً حتى درجة الغليان.
4. سجل درجة الحرارة التي تظهر عندها أول قطرة من الماء مع ملاحظة درجة الحرارة عند جمع ضع 150 mL من الماء هل كانت ثابتة أم متغيرة؟
5. أجمع ضع 150 mL من الماء مع حساب الزمن اللازم لذلك.

3.4 التجربة الثالثة: التقطير التجزيئي Fractional Distillation

يستخدم هذا النوع من أنواع التقطير في تنقية سائل ما يحتوي علي سوائل أخري ممتزجه معه كشوائب أي أنه يستخدم لتنقية او فصل خليط من عدة سوائل تختلف درجة الغليان لكل منها ويكون هذا الاختلاف واضحا (اي أن الفرق في درجات الغليان بينها كبيرا).

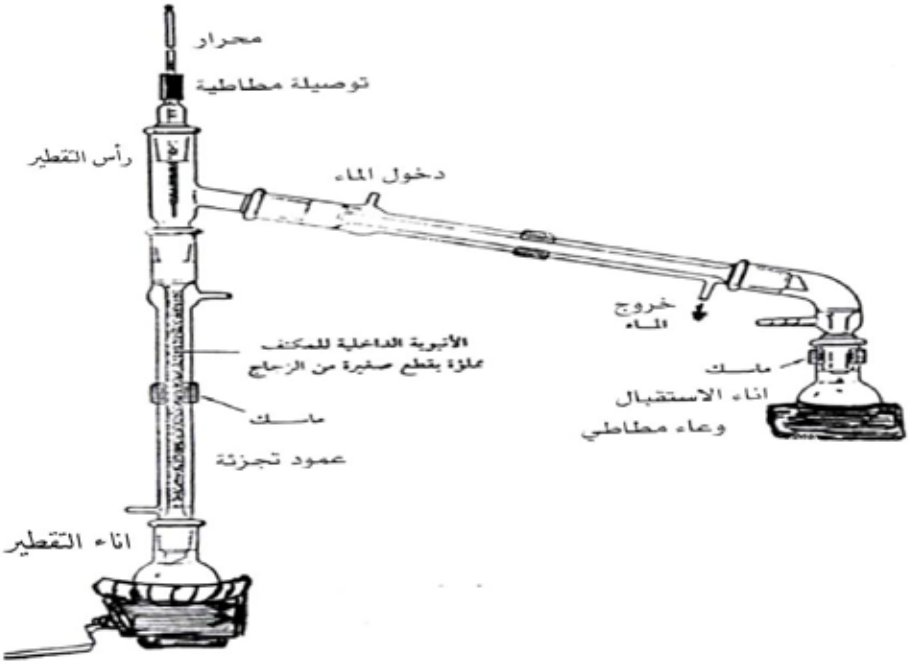
الفكرة الأساسية في التقطير التجزيئي: وهي الاختلاف الواضح في درجات الحرارة بين مكونات السائل المادة تنقيته بحيث يتم تسخين المخلوط عند درجة حرارة غليان

السائل الأقل فيحدث له عملية تبخير ويتم تكثيفه مرة أخري في دورق مستقبل وترك السائل الاخر الاعلي في درجة حرارة غليانه وبهذا تم تنقية مخلوط من سائلين الفرق في درجة غليان مكوناتهما عالى . أما اذا كان هناك خليط يتكون من أكثر من سائلين الفرق في درجات حرارة غليانها عالى يتم تخسين الخليط عندد درجة الغليان الاقل فيتبخر السائل ذات درجة الغليان الاقل أولا ويتم تكثيفه مرة أخري في دورق) قارورة (مستقبل وبعدها يتم رفع درجة الحرارة قليلا فيتم تبخير السائل الثاني ذات درجة الغليان الاعلي قليلا ويتم تكثيفه واستقباله في قارورة أخري وهكذا الي ان يتم فصل كل سائل علي حدة من مخلوط السوائل الاساسي) المراد تنقيته (أما اذا كان هناك سوائل الاختلاف في درجة غليانها اقل) أو متقارب الي حد ما (فيفضل في هذه الحالة استخدام مدا يعرف باسم اعمدة التقطير التجزيئية .

أعمدة التقطير التجزيئي : وهي عبارة عن أسطوانة طويلة تتصل بالدورق المحتوي علي السائل المراد فصدله) الغلاية (وتثبت من أعلي براس التقطير وبها ثرمومتر لقياس درجة الحرارة ن نجد أن بعض الاعمدة تحتوي علدي أنابيب زجاجية تحتوي علي كرات زجاجية تزيد من مساحة السطح البارد داخل العمود مما يعمل علي زيادة عملية تكاثف السائل الاعلي في درجة الغليان.

يُستخدم هذا النوع لفصل وتنقية الآتي:

1. فصل مكونات خليط درجات غليانه متقاربة.
2. فصل مكونات خليط أيزوتروبي Azeotropic mixture وهو الخليط المكون من سوائل ممتزجة مع بعضها بنسب محددة (في حالة بخار) مثال خليط الماء والإيثانول بنسبة وزنية 4% و 96%. وخليط البنزين مع السايكلوهكسان بنسبة 52% و 48% ولفصل الخليط الأيزوتروبي يستخدم عمود التجزئة Fractioning column ويوضع عمود التجزئة بين الإناء الذي يحتوي على الخليط الأيزوتروبي المراد فصله ومكونات ووصلة راس التقطير كما هو موضح في الشكل 4.2 التالي.



الشكل 2.4 يوضح أجزاء جهاز التقطير التجزئي

4.4 التجربة الرابعة: التقطير التجزئي لفصل خليط الماء والميثانول

Fractional distillation of saparation mixture water and methanol

الهدف: فصل خليط من الماء وميثانول عن طريق التقطير التجزيئي ودرجة الغليان، تبنى فكرة فصل المخاليط بين سائلين على أسس الإختلاف في درجة غليان كل سائل عن طريق جهاز التقطير البسيط.

الـمواد والأجهـــزة:

150 mL من خليط الماء و الميثانول، دورق دائري برقبة واحدة Bottom flask حجارة الغليان، عمود تجزئة مناسب، مكثف بتوصيلاته، ثيرموميتر، اسطوانة مدرجة، ماسك، وصلة رأس التقطير، سخان.

الطريقة Procedure:

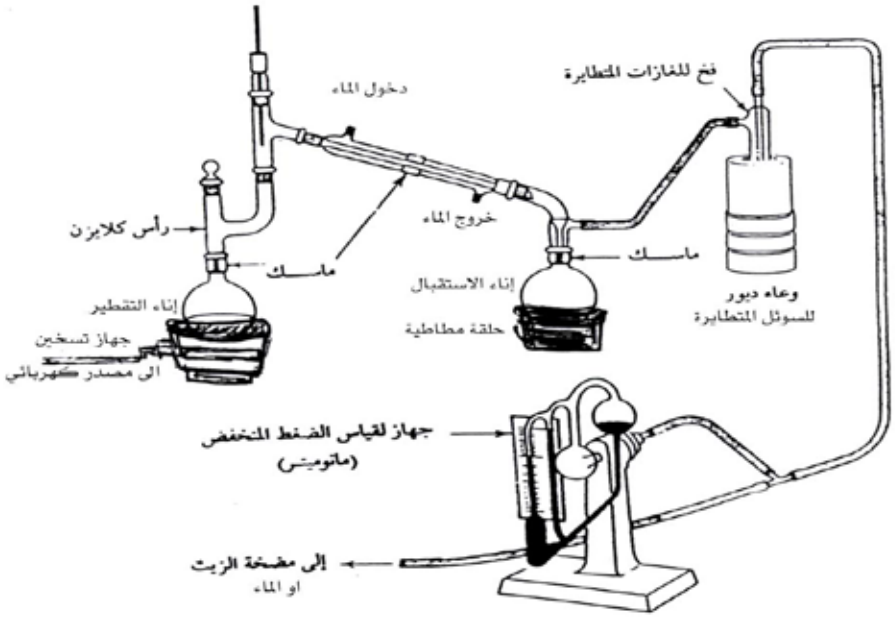
1. ضع 150 mL من خليط من الماء والميثانول وضع حجارة الغليان في الدورق الدائري.

2. صل أجزاء جهاز التقطير التجزيئي مع بعضها البعض كما هو واضح في الشكل 4.2.
3. سخن تدريجياً مع ملاحظة تكوين قطرات بالمكثف.
4. اجمع القطارة الأولى وسجل الحجم ودرجة الحرارة التي تكونت عندها أول قطرة.
5. عند توقف عملية التقطير زيد درجة الحرارة تدريجياً. استبدل دورق الإستبدال بآخر عند زيادة درجة الحرارة إلى 15 أكثر من الدرجة التي ظهرت عندها أول قطرة مع الإستمرار في التسخين.
6. سجل درجة الحرارة واجمع القطارة حتى يتبقى حوالي 5mL في الدورق الدائري.
7. اكتب تقريراً علمياً وافياً بجميع الملاحظات والمشاهدات من خلال عملية فصل الماء والميثانول.

3. التقطير البخاري Steam distillation

الفكرة: تتم عملية التقطير البخاري للمادة العضوية المتطايرة والماء بواسطة إمرار بخار الماء الذي يتم توليده في إناء آخر كما في الشكل 4.3 أدناه. في خليط ساخن، جيث يؤدي إرتفاع الضغط البخاري الكلي للمواد غير الممتزجة (المادة العضوية والماء) إلى خفض درجة تبخر أو غليان كل المادة العضوية والماء مما يُساعد على تقطيرهما سوياً. ومن هناك تكمن أهمية النقطير البخاري في تنقية المركبات التي تتكسر بالقرب من درجة غليانها في عزل المركبات من خليط التفاعل. ويُستخدم هذا النوع من التقطير في الآتي:

1. فصل السوائل العضوية المتطايرة Volatile وغير الممتزجة مع الماء والتي تتكسر عند إقتراب درجة الغليان.
2. فصل السوائل العضوية المتطايرة وغير الممتزجة مع الماء من خليط التفاعل الذي يحتوي على كميات كبيرة من الشوائب Non- volatile impurities



الشكل 3.4 التقطير تحت الضغط المنخفض (Distillation at Reduce Pressure)

5.4 التجربة الخامسة: إعادة البلورة للكافيئين المستخلص من أوراق نبات الشاي

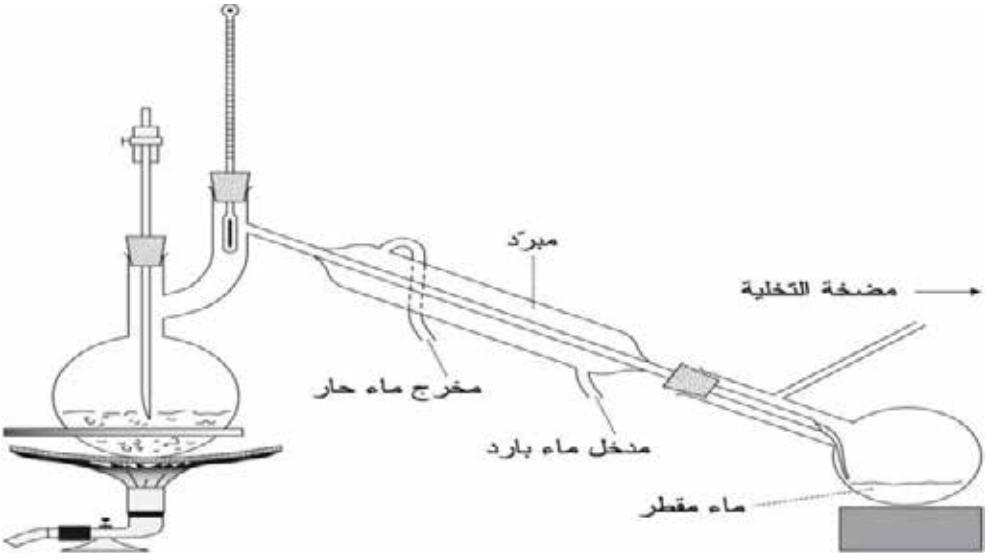
وهو عبارة عن تقنية تستخدم في تنقية السوائل التي لهدا درجات غليان عالية جدا بحيث لا يمكن تقطيرها تحت الضغط الجوي المعتاد. عندما يكون هناك مخلوط من سوائل لها درجات غليان عالية ونريد تقطيره فاعتمد علي المبدا العام لتنقية السوائل (التقطير) وهو رفع درجة الحرارة ثم التبخير فيليه التكثيف مرة أخري فهذا لا يصلا للسوائل التي لهدا درجة غليان عالية

تجنبا لحدوث تكسير حراري لها يؤدي الي تغير في الخواص الكيميائية أو الفيزيائية لها أو أكسدة جزء منها واعادة ترتيب الذرات بها ن لذلك تتم عملية التقطير لهذا النوع من السوائل تحت ضغط منخفض.

الفكرة الاساسية: كما عرفنا أن نقطة غليان سائل هي عبارة عن درجة الحرارة التي يتساوي عندها الضغط البخاري لهدذا السدائل مدع الضدغط الجوي (الخارجي).

مكونات جهاز التقطير تحت ضغط منخفض: يتكون هذا الجهاز من قارورة زجاجية

بها السائل المراد تنقيته تتصل بوصلة زجاجية تسمي وصلة كليزن والتي توصدل بمكثف يتصل في نهايته بقارورة أخري تسمي الدورق المستقبل ن ويقفل فرع راس كليزن المتصل بالمكثف بثرمومتر لقياس درجة الحرارة واما الفرع الاخر كليزن فيقفل بواسطة انبوبة زجاجية يسحب أحد طرفيها بيحث يصبح مثل الانبوبة الشعرية ويجب أن يكون الطرف الرفيع للانبوبة الشعرية مغمورا في السائل وفائدتها التحكم في غليان السائل أثناء عملية التسخين وضبطه تحت ضغط منخفض .



شكل 4.4 يوضح الجهاز المستخدم في عملية التقطير تحت ضغط منخفض

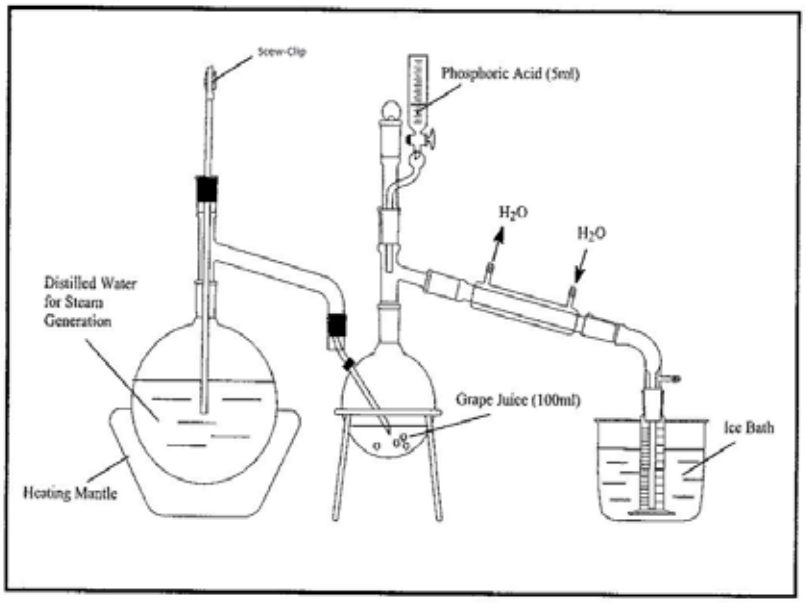
التقطير البخاريDistillation: Steam نجد أيضا هذا النوع من أنواع التقطير يستخدم في تنقية السوائل التي لها درجات غليان عالية والتي عند رفع درجة حرارتها لدرجة غليانها فانه من الممكن حدوث تغيرات كيميائية وتركيبية لها بسبب حدوث تكسير حراري بفعل رفع درجة حرارتها .

الفكرة الأساسية: في هذا النوع نجد أنه يتم تقليل الضغط الكلي للمخلوط المراد تنقيته من السوائل وعليه يغلي عند درجة غليان اقل فانه يتم خلط السائل بالماء ومن المعروف أن الضغط البخاري للماء وعليه فتكون نقطة غليان المخلوط الكلي هي عبارة عن درجة الحرارة التي يتساوي فيها الضغط الجوي) الخارجي (مع مجموع ضغط بخار الماء النقي و ضغط بخار المركب العضوي وحيث أن ضغط بخار الماء يكدون

عادة أكبر من ضغط بخار المركب العضوي فعليه نتوقع أن المخلوط الكلي) الماء مع المركب العضوي (سيغلي عند درجة غليان أقل لانه بخلط الماء مع المركب العضوي اصبا الضغط البخاري أعلي الي حد ما من ضغط بخار المركب العضوي فقط وعليه فتقدل درجة غليان المخلوط عن درجة غليان المركب العضوي فقط ويتم فصله وتنقيته .والشروط التي يجب توافرها في المركب العضوي الذي ينقي باستخدام هذه التقنية :

1. ألا يمتز بالماء
2. ألا يتحلل حراريا عند تسخينه لفترة طويلة عند نقطة غليان الماء .
3. أن يكون له ضغط بخاري لا يقل عن 5 جم زئبق عند 100

الجهاز المستخدم في عملية التقطير البخاري: يتكون من سخان له عنقان أحدهما يتصل بقمع فصل به ماء وفي العنه الثاني يوضع راس كليزن به ثرمومتر ومكثف يثبت في نهايته بمكثف يتصل طرفه بدورق مستقبل. عند اجراء عملية التقطير البخاري يجب عدم ملء الغلاية أكثر من منتصفها . وان يكون معدل اضافة الماء من قمع الفصل مساويا لمعدل القطارة الخارجة من المكثف يستخدم عادة التقطير البخاري في تنقية الزيوت النباتية الطبيعية من مصادرها المختلفة حيث أنها لا تحتاج لغير الماء ومصدر للحرارة.



الشكل 5.4 يوضح جهاز التقطير البخاري

البلورة :Crystallization هي عملية تكوين مواد صلبة ذات أشكال معينة تمتاز بدرجة نقاوة عالية من محاليلها أو مضهوراتها تُسمى بالمواد المتبلرة Crystals. توجد البلورات في شكل صفائح plates أو شكل إبري needles او منشوري prisms ورقائق flake شكل وحجم البلورات يعتمد على العوامل التالية:

1. الحجم واتجاه الجزيئة التي تكون البلورة.
2. كمية ونوع المذيب المستخدم.
3. سرعة البلورة.
4. درجة الحرارة التي عندها تتكون البلورة.

العوامل التي تعيق عملية البلورة:

1. التحريك المستمر للاناء.
2. التبريد السريع للمحلول او المصهور.
3. استخدام محلول مخفف للمادة المراد بلورتها.

تُستخدم البلورة في العمليات التالية:

1. تنقية المواد الصلبة المتبلرة والتي تعتبر تغيراً كيميائياً.
2. فصل وتنقية نواتج التفاعلات الكيميائية من المواد الصلبة الغير نقية impurities.

تعتمد عملية البلورة على مبدأ الإختلاف قي الذوبانية solubility في المذيبات الساخنة بين المواد المراد بلورتها والمواد غير المرغوبة. بحيث لا تذوب المذيبات الغير مرغوبة في المذيب الساخن الذي يذيب المادة المراد بلورتها. وتتضمن عملية البلورة الخطوات التالية:

1. اختيار المذيب المناسب.
2. تحضير محلول مشبع أو قريب من الإشباع.
3. ترشيح filtration المحلول المشبع الحار .
4. التبريد المحلول المفلتر الشفاف transparent filtrated solution الحار لبرد تدريجياً إلى درجة حارة الفرفة أة إلى ما دونها.

5. جمع المادة المتبلرة الصلبة.
6. قياس درجة نقاوة المادة الصلبة المتبلرة الجافة بإحدى الطرق الآتية:
   a) قياس طيفي IR, NMR.
   b) تعيين درجة الإنصهار ومقارنتها بالمادة النقية.
   c) تحديد شكل ولون البلورات.استخدام طرق الفصل اللوني Chromatography.

6.4 التجربة السادسة: إستخلاص الكافيئين من أوراق الشاي وإعادة بلورته

الفكرة: يُستخلص الكافيئيين من اوراق نبات الشاي بالماء المقطر ثم الكلوروفورم ومن ثم تعاد بلورته بالإيثانول ويتسامى sublimation الناتج يمكن الحصول على كافئين ذي درجة نقاوة عالية، ومن خصائص الكافيئين أنه منبه كما أن له علاقة بالأمراض القلبية.

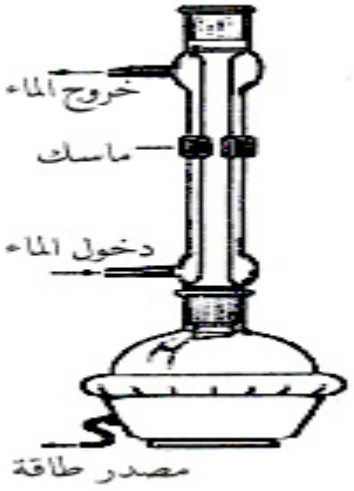
الهدف من التجربة: إعادة بلورة الكافيئين المستخلص من أوراق نبات الشاي بواسطة الإيثانول 95%

الأدوات والأجهـــزة:

12 جرام من أوراق الشاي، 120 مل من الماء المقطر، 12 جرام من مسحوق $CaCO_3$ ، 120 مل من الكلوروفورم، كحول إيثيلي (5مل لكل جرام من الكافيئين). دورق دائري زجاجي Bottom flask سعة 500 مل ، قمع فصل سعة 500 مل، كأس زجاجي سعة 250 مل، جمام مائي، جهاز تسخين heating mantle حجارة الغليان، جهاز تسخين تحت ضغط منخفض كما في الشكل 4.3، مكثف بتوصيلاته، ثيرموميتر، جهاز قياس درجة الإنصهار.

الطريقة Procedure:

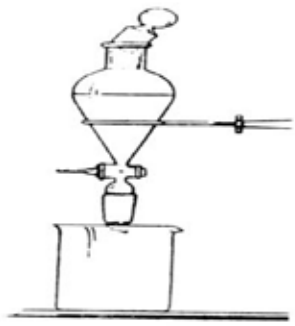
1. ذوب 12 جرام من أوراق الشاي وانقلها إلى الدورق الزجاجي سعة 500مل يحتوي على 120 مل من الماء المقطر، ثم أضف 12 جرام من مسحوق $CaCO_3$ ثم ضع الدورق الزجاجي في جهاز التسخين ثم صله بالمكثف كما في الشكل 4.4 التالي ثم سخن محتويات الدورق حتى درجة الغليان ولمدة عشرون دقيقة.



2. رشح الخليط الساخن تحت الضضغط المنخفض ثم إضغط على أوراق الشاي بالملعقة لإنزال كل السائل.

3. أنقل الراشح Filtrate إلى قمع الفصل separating funnelسعة 500 مل بعد أن يبرد الراشح إلى درجة حرارة الغرفة، ثم اضف 150 مل من محلول الكلوروفورم وضع سداد زجاجي stopper ثم رج محتويات القمع لمدة عشر دقائق على أن تعمل على خفض الضغط الناشئ عن عملية الرج داخل القمع وذلك بفنح صنبور القمع من وقت لآخر.

4. أربط قمع الفصل بالحامل الحديدي وأتركه ليستقر لمدة عشر دقائق دون تحريك، تخلص من الطبقة المائية السفلى ثم أنقل طبقة الكلوروفورم إلى كأس زجاجي سعة 250 مل



5. بخر الكلوروفورم بوضع الكأس الزجاجي على خمام مائي يغلي. ثم أغسل محتويات الكأس بواسطة 2 مل من الإيثانول البارد وذلك لإزاحة باقايا الماء والمواد الملونة.
6. سسخن الكأس على حمام مائي لمدة عشر دقائق للتخلص من الالإيثانول وبقايا الماء.
7. أنقل المادة الجافة الصلبة إلى إناء زجاجي معلوم الوزن وأحسب نسبة الكافيئين.
8. وفي عملية إعادة البلورة ذوب الكافيئين في حجم معلوم من الإيثانول (5 مل لكل جرام من الكافيئين) بعد الذوبان اترك الإناء بدون حركة حتى يبرد غلى درجة حرارة الغرفة (يمكنك ملاحزة عملية البلورة للكافيئين).
9. اجمع البلورات بالترشيح عند ضغط منخفض ثم جفف البلورات بصورة تامة ثم تأكد من نقاوتها بقياس درجة الإنصهار للكافيئين 235.
10. احسب النسبة المئوية للكافيئين ثم اكتب تقريراً علمياً مفصلاً بالناتج.

7.4 التجربة السابعة: إعادة بلورة حامض البنزويك

المـــواد والأدوات:

حامض بنزويك غير نقي

ماء مقطر

فحم جيواني أو نباتي

الطريقـــــة:

1. زن حوالي 2 جرام من حامض البنزويك غير النقي في دورق مخروطي ثم أضف 100 مل من الماء المقطر الساخن في دفعات 15 مل لللكل دفعة مع التحريك المسنمر بقضيب زجاجي.
2. سخن الدورق على لهب بينزن باستعمال شبكة معدنية مثبتة على حامل حتى الغليان.
3. بعد إكتمال عملية الذوبان أضف قليل من من الماء ولاحظ التغيير.
4. رشح المحلول على الساخن في دورق محروطي سعنه 250 مل يحتوي على (10- 15 مل) من الماء المغلي، جفف بعد تكوين البلورات ثم رشح وجفف الؤاسب واحسب المردود المئوي.

8.4 التجربة الثامنة: تحضير الإسبيرين

يُستخدم الإسبيرين كعلام للآلام وهو مادة متبلرة شحيحة الذوبان في الماء وينصهر عند درجة حرارة 155 درجة مئوية

النظرية: يتم تحضير الإسبيرين بتفاعل أنهيدريد حامض الخليك مع حاوض السلساليك في وجود حامض الكبريتيك المركز وفقاً للمعادلة.

المواد والأدوات: حامض السالساليك

أنهيدريد حامض الخليك

حامض الكبريتيك المركز

دورق مخروطي سعة 250 مل ، كأس

الطريقـــــة:

1. زن 5 جرامات من حامض السلساليك الجاف وضعه في الدورق المخروطي ثم أضق إليه 7 مل من أنهيدريد حامض الخليك.
2. أضف 5 نقاط من حامض الكبريتيك المركز ثم حرك الدورق بشكل دائري لمزج المحتويات.
3. سخن الدورق على حمام مائي لدرجة حرارة 50 – 60 درجة مئوية مع التحريك من وقت لآخر لمدة 15 دقيقة، ثم برد مع استمرار التحريك من فترة لأخرى في حمام ثلجي.
4. أضف 75 مل من الماء المقطر للمزيج ثم حرك بشدة يلاحظ تكون راسب أبيض، رشح تحت التفريغ حتى الحصول على كتلة بيضاء من الإسبيرين الخام
5. أغسل الراسب بالماء البارد ثم أتركه لمدة يوم إلى أسبوع ليجف أحسب المردود المئوي.

9.4 التجربة التاسعة: تحضير حامض البكريك Preparation of Picric acid

النظرية: يتم تحضيره بالنيترة المتكررة للفينول ويًسمى 2,4,6-tri-nitrophenol ((TNT

الـمـــواد والأدوات:

فينول، جامض كبريتيك

مركز، وحامض نتريك مركز

دورق مخروطي سعة 250 مل ، كأس

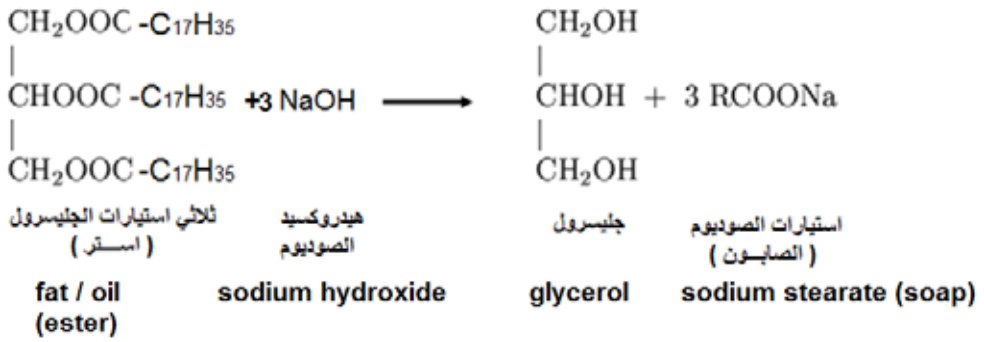
الطريقـــــة:

1. زن 4 جرامات من الفينول وضعه في الدورق المخروطي سعة 250 مل ثم أضق إليه 10 مل من حامض الكبريتيك المركز ثم رج جيداً ثم سخن في حمام مائي لمدة 30 دقيقة حتى يتم الحصول على محلول رائق من حامض السلفونيك.
2. برد الدورق في حمام ثلجي ثم ضعه في لوح خشبي وضعه في خزانة الأبخرة.
3. أضف 10 مل من حامض النتريك المركز رج جيداً لعدة ثواني ثم أترك المحلول لفترة زمنية قليلة حيث يجدث تفاعل شديد خلال دقيقة واحدة وتتصاعدة أبخرة كثيفة من غاز NO_2 بلون أحمر ويصبح المحلول أحمر غامق Red pink بعد استقرار التفاعل (إنتهاء تصاعد الأبخرة) سخن في حمام مائي لفترة زمنية تتراوح من ساعة إلي ساعتين مع الرج المستمر من حين لآخرحيث يتحول الزيت ثقيل القوام إلى بلورات صفراء اللون عند إكتمال عملية التسخين، برد عند درجة حرارة الغرفة لمدة عشرة دقائق ثم اضف 50 مل من الماء المقطر البارد ثم برد مرة أخرى في حمام ثلجي.
4. رشح الراسب بواسطة مضخة هوائية وأغسل الراسب بالماء البارد لإزالة كل الأحماض ثم جففه أحسب المردود المئوي اكتب تقريراً علميا بالنتائج.

10.4 التجربة العاشرة: تجربة تحضير وصناعة الصابون

فكرة عامة: هدرجة الإسترات الدهنية (الزيوت والدهون) النباتية والحيوانية بواسطة المحليل القلوية ينتج عنه الصابون. والزيوت والدهون هي إسترات الجلسيرول والأحماض الكاربوكسيلية طويلة السلسلة الهيدروكربونية. وتتهدرج هذه الدهون بالتسخين في محلول قلوي من الصورة الكاوية Caustic soda وتستخدم NaOH في هدرجة الاحماض العضوية.

الصابون: هو الملح الصوديومي والبوتاسيومي للاحماض الدهنية طويلة السلسلة الكربونية ويمكن الحصول عليه بواسطة غليان الزيت والدهون بواسطة مثل الكاوية Caustic soda وتستخدم NaOH وهي الاساس في صناعة الصابون كما يلي:



الادوات: كأس، قضيب زجاجي، انابيب اختبار، موقد.

المواد: زيت او دهن، NaOH، محلول NaCl%، نشا، دليل ph.ph.

الطريقـــة:

1. خذ 5 جرام من الزيت أو الدهن أو الشحم في كأس زجاجي جاف ونظيف سعة 400مل ثم أضف 50 مل من محلول NaOH ثم سخن إلي دون الغليان لمدة 15 دقيقة.
2. دع المحلوط لبرد عند درجة جرارة الغرفة ثم أضف 5 مل من محلول NaCl المشبع مع التحريك المستمر بواسطة قضيب زجاجي في حركة دائرية.
3. أضف كمية قليلة من النشا غلى الخليط حتي يصير عجينة.
4. إختبر قاعدية العجينة الناتجة لضمان كونها قلوية أي يجب التأكد أن جميع الحامض قد تفاعل مع الصوديوم باستخدام ورقة تباع الشمس.

تجربة إختبار الصابون:

1. ضع في أنبوبة اختبار جافة ونظيفة 0.5 جم من الصابون المحضر اعلاه ثم أضف 10 مل من الماء المقطر ثم ضع طمية قليلة جداً من ملح كبريتات الماغنيسيوم فيتكون راسب، حيث أن الصابون المصنع من الدهون يكون راسباً مع أملاح الماغنيسيوم والكالسيوم وهو ما نشاهده عند استعمال الماء العسر.

2. ضع في أنبوبة اختبار جافة ونظيفة كمية قليلة من الصابون المحضر أعلاه ثم أصف 10 من الماء المقطر ثم اضف نقاط من دليل الفينولفثالين الكحولي إلى انبوبة الاختبار يُلاحظ ظهور لون وردي يدل على وجود أملاح والتي تتحلل بفعل الماء لتعطي محلول قلوي هذا يدل على تكون الصابون.

11.4 التجربة الحادية عشر: تحليل زيت زهرة الشمس بتحديد عدد البيروكسيد

المـــواد:

1. عينة من زيت زهرة الشمس
2. كلوروفورم
3. حامض خليك ثلجي
4. يوديد بوتاسيوم
5. محلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي (0.1N)
6. ماء مقطر

الأدوات: دورق مخروطي سعة 250 مل سحاحة، ماصة، كأس، اسطوانة مدرجة.

الطريقـــة:

1. ضع في دزرق مخروطي جاف ونظيف 5 مل من عينة زيت زهرة الشمس ثم أضف 30 مل من مخلوط الكلوروفورم وجامض الخليك الثلجي.
2. رج الخليط جيداً ثم أضف 2 مل من محلول يوديد البوتاسيوم المشبع باليود باستخدام الماصة.
3. عاير محتويات الدورق بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي من السحاحة مع الرج المستمر اثناء المعايرة حتى يتحول اللون إلى اصفر باهت، ثم اضف 3-2 نقاط من محلول النشا يتحول اللون إل الأزرق ، استمر في عملية المعايرة مع الرج المستمر حتى يختفي اللون الأزرق من طبقة الكلوروفورم سجل قراءة السحاحة.
4. احسب عدد البيروكسيد = قراءة السحاحة العيارية 1000 مقسوماً على وزن العينة.

12.4 التجربة الثانية عشر: تحليل عينة من الزبادي التجاري بتحديد نسبة حامض اللاكتيك

النظريـــــة:

$$CH_3CHOH\text{-}COOH + NaOH \rightarrow CH_3CHOH\text{-}COONa + H_2O$$

الأدوات: سحاحة، دورق معايرة، كأس ، ماصة، قمع، حامل،

الـــمـــواد:

- عينة من الزبادي التجاري
- محلول NaOH القياسي تركيزه (0.05N)
- دليل الفينولفثالين

الطريقـــة:

زن بدقة 3.5 جم من عينة الزبادي وضعها في دورق المعايرة ثم أضف 3-2 نقاط من دليل Ph.ph.عاير محتويات الدورق بواسطة محلول NaOH القياسي من السحاحة حتى نقطة النهاية ثم احسب متوسط حجم القاعدة ثم حدد نسبة حامض اللاكتيك في العينة.

الحسابـــات:

- عدد مولات NaOH = عدد مولات الحامض من المعادلة
- عدد مولات NaOH = المولارية الحجم مقسومة على 1000
- وزن حامض اللاكتيك بالجرام / لتر = عدد المولات وزنه الجزيئي
- النسبة المئوية للحامض = وزن الحامض بالجرام / وزن العينة 100%

الباب الخامس Chapter Five

تحليل الجزيئات الحيوية

Biomolecules

الباب الخامس Chapter Five

تحليل الجزيئات الحيوية
Biomolecules

5. تحليل الجزيئات الحيوية Biomolecules:

تتركب الكائنات الحية من أربع عناصر كيميائية رئيسية تشمل: الهيدروجين (H) والكربون (C) والنتروجين (N) والأوكسجين (O) ، بالإضافة إلى العناصر الأربعة السابقة يوجد هناك سبعة عناصر أخرى تتواجد بكميات متوسطة وهي: الصوديوم (Na) والماغنيسيوم (Mg) والفوسفور (P) والكبريت (S) والكلور (Cl) والبوتاسيوم (K) والكالسيوم (Ca) . وعدد آخر من العناصر مثل الحديد (Fe) واليود (I) تدخل في تركيب أجسام الكائنات الحية ولكن بكميات قليلة. تنتظم العناصر السابقة لتكون جزيئات عضوية وجزيئات غير عضوية والتي هي عادة ما تكون بسيطة وصغيرة وتتركب من عنصرين أو أكثر ترتبط بينها بروابط كيميائية . وتوجد الجزيئات الغيرعضوية في كل من الأشياء الحية وغير الحية ولعل أكثرها شيوعاً هو الماء(H_2O) . **تعرف الجزيئات الحيوية أو الجزيئات الكبيرة Macromolecule** بأنها جزيئات عملاقة تتكون من وحدات أصغرMonomers ترتبط ببعضها البعض لتكون البوليمرات Polymers وهي تشبه بذلك القطار الذي يتكون من العديد من العربات. ترتبط الوحدات الصغيرة Monomers بعملية تسمى التكثيف Con-densation أو التجميع بنزع الماء Dehydration synthesis يتم فيها نزع جزيئات ماء ، وتعتبر عملية التميه Hydrolysis «التحلل المائي» هي العملية المعكوسة حيث تتكسر البوليمرات إلى الوحدات الأصغر منها بإضافة الماء.

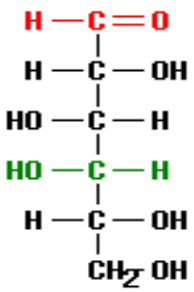
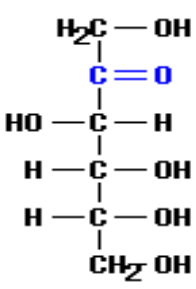
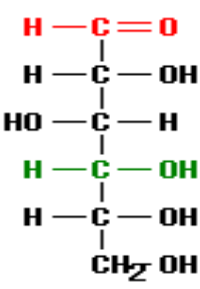
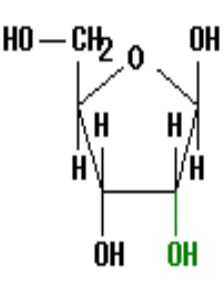
تقع الجزيئات الحيوية ضمن إحدى التصنيفات العامة التالية:

1. الكربوهيدرات carbohydrates
2. الدهون Lipids
3. البروتينات Proteins
4. الأحماض النوويةNucleic acids

1.5 الكاربوهيدرتات Carbohydrates

الكربوهيدرات Carbohydrates مركبات عضوية تتكون أساساً من الكربون والأكسجين و الهيدروجين. الصيغة العامة لهذه العائلة هي $(CH_2O)_n$ ، حيث أنها تتكون من الكربون C والهيدروجين H والأكسجين O وينتج عن اتحاد هذه العناصر مواد أولية تعرف بالسكريات الأحادية التي بدورها تتجمع لتعطي سكريات ثنائية وسكريات متعددة. **تصنف الكربوهيدرات الى الأقسام التالية:**

السكريات الأحادية Monosaccharide: تعتبر أبسط السكريات فيها يتكون السكر من عدد معين من ذرات الكربون تتراوح بين 6-3 ذرات، ومن أشهرها: الريبوز Ri-bose: وهو سكر خماسي ويدخل في تكوين الحمض النووي (RNA) في رايبوسومات الخلية، كذلك سكر الرايبوز منقوص الأكسجين يدخل في تركيب الحمض النووي DNA . الجلوكوز Glucose وهو سكر سداسي، يوجد في أنسجة الجسم وهو الناتج النهائي لهضم المواد الكربوهيدراتية وتبلغ نسبته في الدم (80: 120مجم/100 سم^3) . الجلاكتوز Galactose وهو سكر سداسي و يعتبر احد مكونات سكر اللبن . الفركتوز Fructose وهو سكر سداسي ويوجد في عسل النحل والفواكه.

			
Galactose	Fractose	Glucose	Ribose

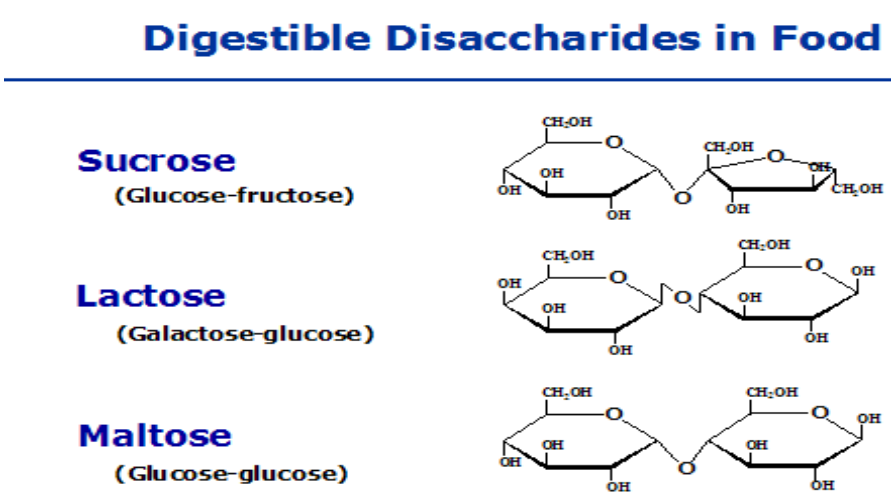
وللسكريات الأحادية أهمية بالغة في حياة الكائن الحي وذلك لعدة اسباب أهمها:

1. لها القدرة على النفاذ خلال الأغشية الحية وهذا عكس بقية المواد الكربوهيدراتية وتعتبر اسرع المواد وصولاً إلى الدم لأنها صغيرة الحجم ولها قدرة كبيرة على الذوبان.
2. تعتبر مصدر الطاقة في التنفس الخلوي.
3. تستخدم السكريات الأحادية في تخليق السكريات الثنائية والسكريات المتعددة.

السكريات الثنائية Disaccharide: تنتج السكريات الثنائية عن اتحاد جزيئين من السكريات الأحادية مصحوبًا بفقدان جزيء ماء وتسمى الرابطة المتكونة بالرابطة السكرية .Glycosidic bond من أشهر السكريات الثنائية :

السكّروز Sucrose : أو سكر القصب أو سكر المائدة، ويتكون من جلوكوز وفركتوز. ويوجد في قصب السكر بنسبة عالية تصل 20% وزناً. تؤدي حلمأته إلى إعطاء جزيئتين من D جلوكوز و- D فركتوز مرتبطتين عن -طريق ذرّتي الكربون الأنوميريتين C1 في إلجلوكوز و C2 في الفركتوز وفق 2 , 1-α، وبالتالي لا يوجد هيمي إسيتال وهو سكر غير مختزل.

1. سكر الشعير Maltose ويتكون من جلوكوز وجلوكوز.
2. سكر الحليب Lactose ويتكون من جلوكوز وجالاكتوز، وهو سكر ثنائي - : أو سكر إلحليب، ويوجد في حليب إلثدييات بنسبة 7% يتكون من وحدتي D جلوكوز و - 2 : - – D ، جالاكتوز مرتبطتين وفق - 2 , 4.



السكريات العديدة Polysaccharide **:** هي بوليمرات Polymers ناتجة عن ارتباط عدة مئات أو آلاف من السكريات الأحادية بروابط سكرية glycosidic bonds. تمتاز بأنها لاتذوب أو أنها قليلة الذوبان، كما أنها لا تمتلك مذاقًا حلواً. وتصنف السكريات العديدة الى :

1. السكريات العديدة التخزينية Storage polysaccharide**وتتضمن:**

النشا Starch **:** ويخزن على شكل حبيبات في بلاستيدات الخلايا النباتية وتعتبر درنات البطاطس والحبوب غنية بالنشا ، ويستطيع الانسان هضمه. يُستخرج النشا من الذرة والأرز في الصناعة حيث تطحن الموإد إلمذكورة بقصد تفتيت الخلايا التي تحتوي على النشا ، ثم تذوب في الماء.

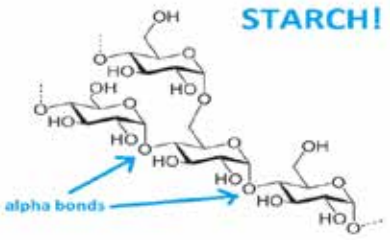
- ✓ لا تذوب حبيبات النشا في الماء إلبارد ، وتنتفخ الحبيات بالماء الساخن وتنفجر لتعطي محلولاً غروياً يشكل كتلة هلامية عند التبريد يدعى مطبوخ النشا.
- ✓ يعدّ النشا بصورة عامة هو ناتج لتكاثف المالتوز مشكلاً جزيئات ذات سلاسل متفرعة تميزه عن السليلوز. ويمكن تمييز نوعين من النشا هما الأميلوز والأميلوبكتين.

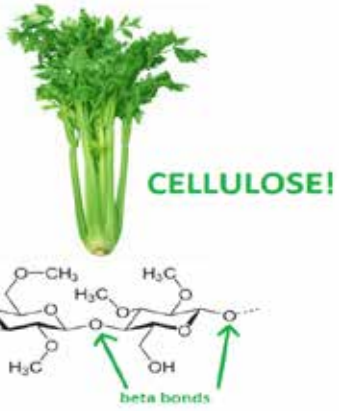
الجلايكوجين Glycogen **:** ويسمى النشا الحيواني حيث يخزن في الكبد و الألياف العضلية في الحيوانات ويتحول الى جلوكوز بناءً على حاجة الجسم.

2. السكريات المتعددة التركيبية أو البنائية Structural polysaccharide

تتضمن السليلوز Cellulose حيث تترتب جزيئاته في جدران الخلايا النباتية على شكل لييفات دقيقة microfiberls .

لا يستطيع الانسان هضم السليلوز لعدم امتلاكه الانزيمات القادرة على تكسير روابطه. يعتبر السليلوز خاملا من الناحية الغذائية الا أنه ذا أهمية حيث تحث ألياف السليولوز الغير مهضومة بطانة الأمعاء على افراز المخاط Mucous الذي يسهل مرور الغذاء في القناة الهضمية. تستطيع بعض الكائنات هضم السليلوز لامتلاكها الانزيمات الخاصة بهضمه ومنها المجترات Ruminants ، كذلك النمل الأبيض Termites والفطريات.



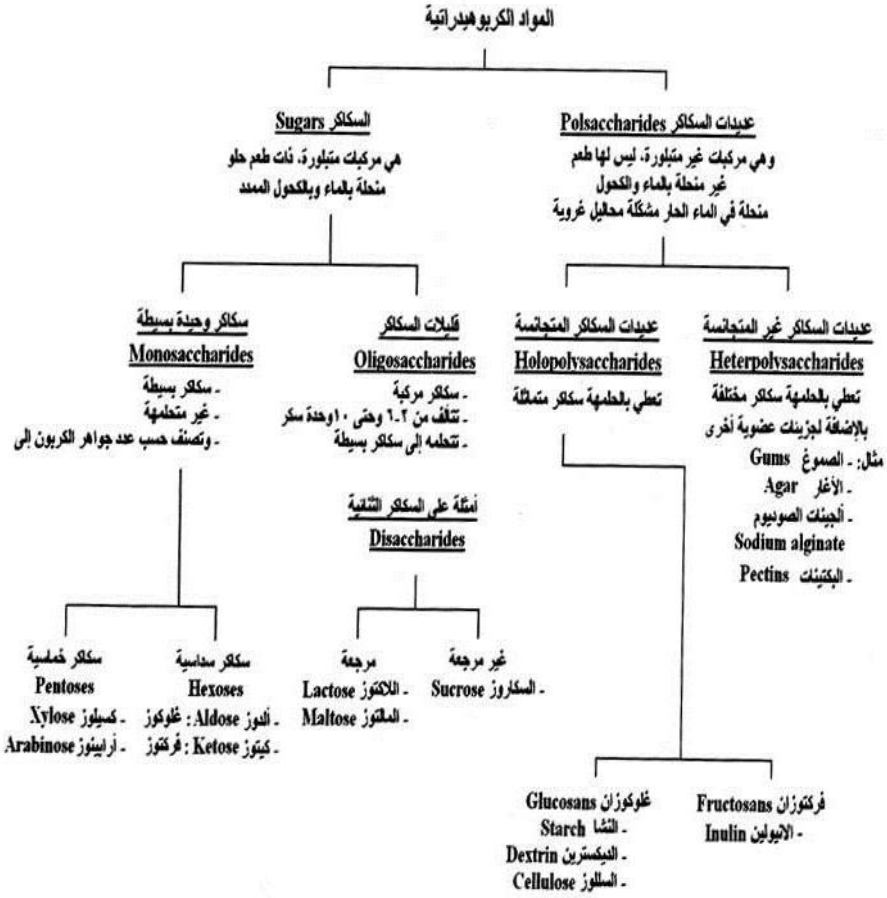


اهمية الكربوهيدرات:

1. تعتبر الكربوهيدرات المصدر الرئيسي للطاقة.
2. تدخل في تركيب الجدر الخلوية.
3. تستخدم في صنع الاحماض النووية.
4. يمنع السليلوز حدوث الامساك.
5. يعتبر الهيبارين (سكر مخاطي) مضاد لتخثر الدم.

2.5 تحليل الكاربوهيدرتات Carbohydrates Analysis

وتشمل الطرق التحليلية للمركبات الكربوهيدراتية الطرق الوصفية اللونية، ثم طرق التقدير الكمي سواء الكيميائية، أو اللونية، أو الكرماتوجرافيا ومنها الوصفية أو الكمية. إن مركّبات الكربوهيدرات هي متعددة الهيدروكسيل للألدهيات والكيتونات، أو مركّبات تُنتج متعددة الهيدروكسيل للألدهيدات والكيتونات عند حلمهتها . ومصادر الكربوهيدرات متعددة في الطبيعة، فالحبوب والبطاطس والذرة والبقوليات والفواكه المختلفة كلها غنية بالكربوهيدرات.



الشكل (1-5) مخطط يوضح تصنيف الكربوهيدرات

الخواص الطبيعية للكربوهيدرات: يتم تحليل ووصف البلورات السكرية ومدى ذوبانها في الماء، الإيثر، والمذيبات العضوية الأخرى وذلك بإذابة عينة قليلة من عينة السكر بإضافة الماء عند درجة حرارة الغرفة وبالتسخين ويمكن تسخينها لمعرفة مدى تفحمها ثم تسجيل النتائج.

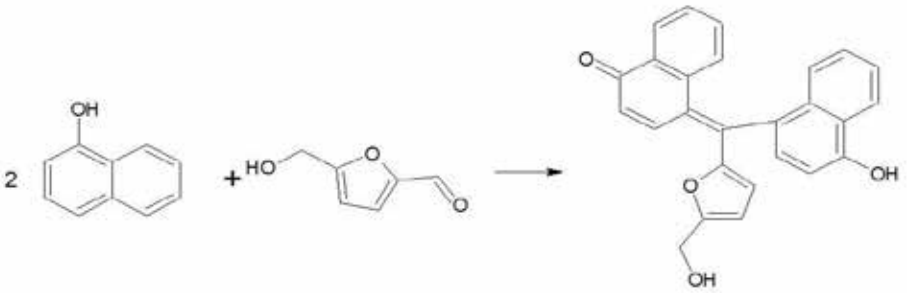
3.5 إختبارات الخواص الكيميائية للكربوهيدرات

1.3.5 التجربة الأولى: إختبار مولش Molish's Test

يهدف إلاختبار إلى إلتعرف على المواد السكرية وتمييزها عن البروتينات والشحوم وغيرها .

النظرية: يتم هذا التفاعل في وجود حامض معدني مثل حامض الكبريتيك المركز حيث تتحول السكريات الخماسية إلى فيورفورال Furfural وذلك بفقد ثلاث جزيئات ماء، أما السكريات السداسية تحت نفس ظروف التحليل تُعطي ميثيل- هديروكروكسي فورفيورال hydroxyl methyl furfural وفي وجود الفا-نافثول -naphthol يحدث تفاعل تكاثف condensation مع الفورفيورال وكذلك مع الهيدروكسي ميثيل فورفيورال تُعطي مركباً معقداً ملوناً علي صورة حلقة بنفسجية بين طبقتي الحامض وبقية محلول الكربوهيدرات. حيث يتم تفاعل الناتج مع كاشف α - نافتول، فيتشكل معقد يظهر على شكل حلقة بنفسجية بين سطحي السائلَين إلمنفصلَين. السكريات العديدة فيتم تحليلها بتأثير الحامض المعدني إلى سكريات أحادية تتفاعل بنفس الطريقة وتُفضي إلى اللون البنفسجي ذاته، كذلك يُعتبر إختبار مولش عاماً لكل الكربوهيدرات.

فيكون الحامض طبقة سُفلي تحت المزيج الأصلي، وتتشكل حلقة بنفسجية محمرة عند السطح الفاصل بين الطبقتين دليلاً على وجود السكر. وإذا خُلطت محتويات الأنبوب فإن الحلقة تتلاشى ويتوزع اللون في المحلول. تعطي محاليل السكريات المخففة إختباراً إيجابياً، وإن تفاوت ظهور الحلقة البنفسجية مرتبط بكمية السكر المستخدمة. ويتكون في بعض الأحيان لون أخضّر أسفل الحلقة نتيجة وجود كمية زائدة منα نافتول مع حمض الكبريتيك.



الشكل (5-1) يوضح تكوين الحلقة البنفسجية لإختبار مولش

المواد: تُجرى هذه التجربة على سكريات: (الجلوكوز، الفركتوز، الارابينوز، السكروز، المالتوز، النشا ، دكسترين والجليكوجين). حامض الكبريتيك المركز ، محلول الفا نافثول (50 جم/لتر مذابا في الكحول الإيثيلي) (حديث التحضير).

الأدوات: أنابيب إختبار جافة ونظيفة ، حمام مائي.

الطريقـــة:

1. ضع في سبع أنابيب إختبار جافة ونظيفة 0.5 مل من محلول السكر أو اضف 0.1 جم إذا كانت المادة صلبة، ثم أضف 2 مل من الماء المقطر.
2. أضف إلى كل أنبوبة قطرتين من محلول الفا نافثول تركيزه 2% محضر في كحول (يجب عدم لمس الفا- نافثول).
3. أضف خامض الكبريتيك المركز على جدار الأنبوبة وهي في وضع مائل، لاحظ ظهور حلقة بنفسجية فاتحة اللون تدريجياً عند سطح الإنفصال، اكتب تقريراً عملياً في كراسة العملي.

2.3.5 التجربة الثانية: تفاعل الأنثرون Anthrone reaction:

النظرية: يعتمد هذا التفاعل على نفس فكرة إختبار مولش حيث يتكون فورفيورال أو هيدروكسي فورفيورال الذي يتفاعل بدوره مع مركب الأنثرون المذاب في حامض الكبريتيك المركز ويعطي مركبات معقدة ملونة بلون أخضر أو أزرق. وكذلك هذا التفاعل عام لكل الكربوهيدرات كما يُمكن إستخدامه في في تقدير الكربوهيدرات كمياً quantitatively وذلك باستخدام الأجهزة الضوئية.

والصيغة الكيميائية للأنثرون هي $C_{14}H_{10}O$

المواد: تُجرى هذه التجربة علة السكريات الآتية: الجلوكوز، الفركتوز، الارابينوز، السكروز، المالتوز، النشا والجليكوجين، محلول الأنثرون، كحول إيثيلي.

الأدوات: أنابيب إختبار جافة ونظيفة ، حمام مائي.

الطريقـــة:

1. ضع في سبع أنابيب إختبار جافة ونظيفة 2 مل من محلول السكريات أعلاه، ثم اضف غلي كل أنبوبة حوالي 1 مل من الأنثرون.
2. رج الانابيب جيداً ثم ضعها في حمام مائي يغلي لمدة دقيقة واحدة فقط، ظهور لون أخضر يميل إلى الأزرق يدل على إيجابية التفاعل، أكتب تقريراً معملياً عن التجربة أعلاه في كراسة المعمل.

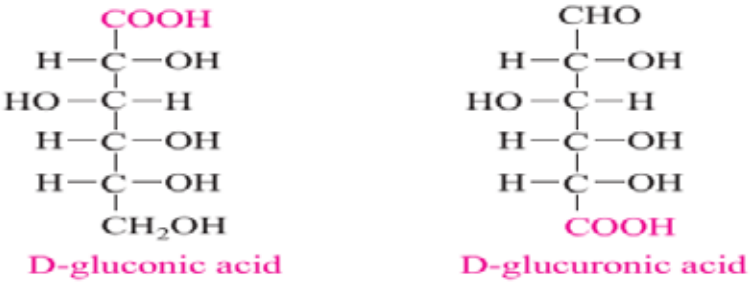
3. أضف خامض الكبريتيك المركز على جدار الأنبوبة وهي في وضع مائل، لاحظ ظهور حلقة بنفسجية فاتحة اللون تدريجياً عند سطح الإنفصال، اكتب تقريراً عملياً في كراسة العملي.

3.3.5 التجربة الثالثة: إختبارات التعرف على السكريات المختزلة Reac-tions of identify reducing sugar:

النظرية: السكريات المختزلة reducing sugars هي سكريات أحادية أو ثنائية تحتوي على مجموعة ألدهيدية أو كيتونية حرة، بحيث تكون لها خواص إختزالية لأيونات العوامل المؤكسدة oxidizing agents مثل $[Fe(CN)_6]^{3-}$ أو Cu^{2+} حيث تتأكسد وينتج خليط من الأحماض.

1. إختبار فهلنج Fehling's Test

نظرية التجربة: كاشف فهلنج عبارة عن مزيج من متساوي الحجوم من محلول كبريتات النحاس مع محلول قلوي من ترترات الصوديوم أو البوتاسيوم $KNaC_4H_4O_6$ يُسمى بملح روشيل، ويُؤدي تفاعل هذا الخليط إلى تكوين معقد أزرق اللون لترترات النحاسيك الذي يتأين ليُعطي ايونات النحاس التي تتحول في وجود الوسط القلوي إلى هيدروكسيد النحاسيك والتي تتفاعل مع المجموعات الألدهيدية والكيتونية الحرة وتحولها إلى الأحماض المقابلة (أكسدة) وذلك بعد تكوين المركب الوسيط سواءاً مع مركبات الألدهيدية أو الكيتونية في الوسط القاعدي.



الأدوات: أنابيب إختبار جافة ونظيفة ، حمام مائي.

المواد: تُجرى هذه التجربة على السكريات الآتية: الجلوكوز، الفركتوز، الارابينوز، السكروز، لاكتوز، كبريتات النحاس، تترترات الصوديوم والبوتاسيوم (ملح روشيل)، هيدروكسيد الصوديوم.

تحضير محلول فهلنجA : حضر محلول فهلنج A بإذابة 69.28 جم من كبريتات النحاس في 250 مل ماء مقطر ثم أكمل الحجم غلى لتر.

تحضير محلول فهلنجB : A إذاب 24.6 جم من ملح روشيل ثم أضف 120 جم من NaOH في 250 مل ماء مقطر ثم أكمل الحجم غلى لتر. يُخلط حجمين متساويين من A و B ليعطي محلول فهلنج.

$Glucose + 2CuSO_4 + 4NaOH\ Gluconic\ acid + Cu_2O + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$

$\mathbf{CH_2OH\text{-}(CHOH)_2\text{-}CHO\ \ CH_2OH\text{-}(CHOH)_2\text{-}CH(OH)_2}$

$\mathbf{CH_2OH\text{-}(CHOH)\ –CO\text{-}CH\text{-}OH}$

$\mathbf{KNaC_4H_4O_6 + CuSO_4\ \ Cu^{2+} + H_2O + Cu_2O}$

$\mathbf{CH_2OH\text{-}(CHOH)_2\text{-}COOH + CH_2OH\text{-}CHOH\ –COOH\text{-}CH_2OH}$

الطريقـــــة:

1. خذ 1 مل من محاليل السكريات أعلاه في أنابيب إختبار جافة ونظيفة، ثم اضف إليهمامحلول فهلنج المحضر من حجمين متساويين والمحضر اثناء التجربة.
2. سخن في حمام مائي يغلي لمدة خمس دقيقة، أكتب تقريراً معملياً عن التجربة أعلاه في كراسة المعمل عن كل سكر.

4.3.5 التجربة الرابعة: إختبار بندكت Benedict's Test

النظرية: يتكون محلول بندكت من كبريتات النحاس قاعدة ضعيف هو كربونات الصوديوم حيث يتكون راسب أزرق من هيدروكسيد النحاس، لذلك يضاف محلول سترات الصوديوم التي تذيب الراسب ويتكون محلول رائق ومركب سترات النحاس الثنائي . ويختزل هذا المركب في وجود سكر مختزل إلى أكسيد النحاسوز الأحمر حيث يظهر بشكل راسب أحمر أو برتقالي . والسكريات المختزلة هي تلك التي تحتوي على مجموعة الدهيد حرة CHO أو الكربونيل C=O وتوجد هاتان المجموعتان في الصيغ ذات السلسلة المفتوحة أما في الصيغ الحلقية فإن هذه المجموعات المختزلة تظهر بتحول التركيب الحلقي إلى التركيب ذات السلسلة المفتوحة أثناء التفاعل

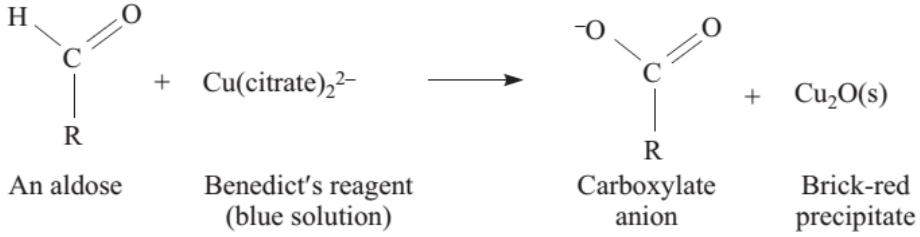
الأدوات: أنابيب إختبار جافة ونظيفة ، حمام مائي.

المواد: كبريتات النحاس، سترات الصوديوم المذابة في محلول كربونات الصوديوم. تُجرى هذه التجربة على السكريات الآتية: (الجلوكوز، الفركتوز، الارابينوز، السكروز).

حضر كاشف بندكت: أذب 17.3 جم من $CuSO_4$ و 17.3 جم من ىNa_2CO_3 في 250 مل ماء مقطر ثم أكمل إلى لتر.

الطريقـــة:

1. خذ 1 مل من محاليل السكريات أعلاه في أنابيب إختبار جافة ونظيفة، ثم اضف إليها 1 مل من مكاشف بندكت.
2. سخن في حمام مائي يغلي لمدة (5-10 دقائق) ، لاحظ الراسب المتكون وسجل نتائجك في التقرير العملي عن التجربة أعلاه في كراسة المعمل عن كل سكر.



5.3.5 التجربة الخامسة: إختبار بارفويد Barfoed's Tes

النظرية: خاص بالسكريات الأحادية فقط ، ويمكن بواسطة هذا الإختبار التمييز بين السكريات المختزلة الأحادية والثنائية ففي الوسط الحمضي الضعيف تكون السكريات الأجادية أكثر نشاطاً للعوامل المختزلة من السكريات الثنائية وبالتالي تُعطي رواسب من أكسيد النحاسوز أسرع من السكريات الثنائية. ويُستخدم في هذه التجربة محلول خلات النحاسيك المذابة في حامض الخليك ، يجب مراعاة عدم التسخين لأكثر من دقيقتين لأن السكريات الثنائية المختزلة يمكن أن تختزل أيون النحاسيك Cu^{2+} في كاشف بارفويد بعد فترة طويلة من التسخين.

الأدوات: أنابيب إختبار جافة ونظيفة ، حمام مائي.

المواد: خلات النحاسيك، حامض الخليك، يمكن إجراء هذه التجربة على السكريات الآتية: الجلوكوز، الفركتوز، الارابينوز، السكروز.

حضر كاشف بارفويد: أذب 13.3 جم من خلات النحاسيك $Cu(CH_3COO)_2$ في 200 مل من حامض الخليك تركيزه 1%.

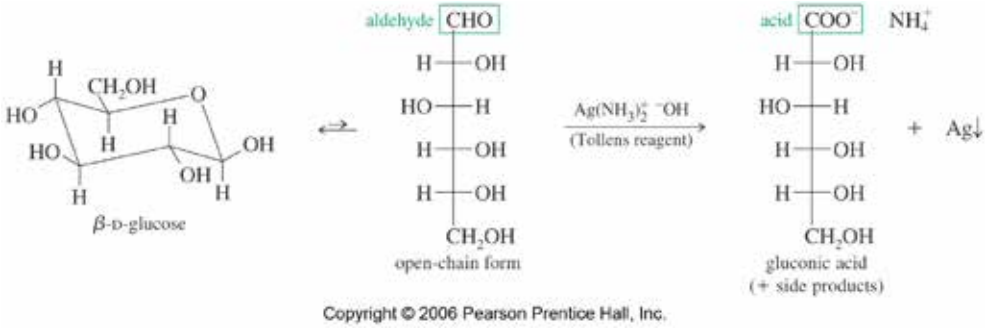
الطريقـــة:

1. جهز عدد من أنابيب إختبار جافة ونظيفة بعدد السكريات المراد تحليلها.
2. أضف إلى كل أنبوبة 1 مل من كاشف بارفويد وسخن في حمام مائي يغلي لمدة دقيقتين فقط.
3. لاحظ تشكل الراسب المتكون وسرعة يكونه،
4. إستمر في التسخين للأنابيب التي لم يحدث بها ترسيب لمدة 15 دقيقة، وسجل نتائجك واستنتاجاتك في التقرير العملي.

6.3.5 التجربة السادسة: إختبار تولوين Tollen's Test

نظرية التجربة: تُختزل فيه أكاسيد الفضة في المحاليل القلوية غلى أيون الفضة الذي يترسب على جدار الانبوبة من الداخل في صورة مرآة. السكريات المختزلة تختزل محلول نترات الفضة النشادرية $Ag(NH_3)_2OH$ غلى عنصر الفضة الحرة والذي يترسب في صورة مرآة شديدة اللمعان على جدار الانبوبة الداخلي.

$$Glucose + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow 2Ag + Gluconic\ acid + 4NH_3 + H_2O$$



Copyright © 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

الأدوات: أنابيب إختبار جافة ونظيفة ، حمام مائي.

المواد: محلول مخفف من نترات الفضة، أمونيا، يمكن إجراء هذه التجربة على السكريات الآتية: الجلوكوز، الفركتوز، الارابينوز، السكروز.

حضر تولوين: حضر محلول مخفف جداً من نقطة واحدة من الأمونيا وبضع ميللترات من محلول نترات الفضة المخففة.

الطريقـــة:

1. في أنابيب إختبار جافة ونظيفة أضف بضعة ميللترات من محلول السكر تحت التحليل إلى حجم متساوي من كاشف تولوين أعلاه.
2. بعدد السكريات المراد تحليلها.
3. سخن في حمام مائي يغلي بحذر ولاحظ تكوين المرآة اللامعة ببطء على جدار الأنبوبة.
4. كرر التجربة مع عدة سكريات وميز بينها وحدد تلك التي تُفضي إلى نتائج إيجابية ثم سجل نتائجك واستنتاجاتك في التقرير العملي.

7.3.5 التجربة السابعة: إختبار سيليوانوف Seliwanonff's Test

نظرية التجربة: هذا الإختبار خاص بالسكريات الكيتونية، تُسمى هذا الإختبار أيضاً باختبار ريزيوسينول Resorcinol جيث يتفاعل مع هيدروكسي فورفيورال الذي يتكون بدرحة كبيرة مع السكريات الكيتونية وببطء مع السكريات الألدهيدية والهيدروكسي ميثيل فوفيورال لا يتكون في الوسط الحمضي. إن سرعة تكون اللون الأحمر هي العامل الأساسي للتمييز بين النتيجة الإيجابية والسلبية ، ويمكن للسكروز أن يُعطي نتيجة إيجابية وذلك لتحلله في الوسط الحمضي معطياً سكري الفركتوز والجلوكوز.

الأدوات: أنابيب إختبار جافة ونظيفة ، حمام مائي.

المواد: محاليل مخففة من سكريات (الجلوكوز، الفركتوز، الارابينوز، السكروز تركيزها 0.1%)، حامض HCl المركز.

الطريقـــة:

1. في أربع أنابيب إختبار جافة ونظيفة ضع 2 مل من محلول الريوزرسينل 5%.
2. أضف إلى كل أنبوبة 0.5 مل من محلول أحد السكريات المراد تحليلها ثم اضف إلى كل منها 1 مل من حامض HCl المركز.

3. ضع الأنابيب في حمام مائي يغلي لمدة دقيقة واحدة تقريباً، ولاحظ اللون المتكون وسجل نتائجك واستنتاجاتك في التقرير العملي.

8.3.5 التجربة الثامنة: إختبار خلات الأنيلين Analine's Test

فكرة التجربة:

هذا الإختبار خاص بالسكريات الخماسية حيث تعتمد فكرة التفاعل على أساس أن بعض الأمينات العطرية تتفاعل بسهولة مع فورفيورال، حيث يتم تعرض ورقة مبللة بمحلول خلات الأنيلين للأبخرة المتصاعدة من تسخين محلول السكر الخماسي في وجود حامض HCl المركز فيتكون مركب معقد بلون أحمر أو لون الكرز أو لون قرمزي. يعطي هذا التفاعل نتيجة إيجابية مع السكريات الخماسية لأنها تُعطي فورفيورال بينما السكريات السداسية تُعطي هيدروكسي ميثيل فورفيورال الأقل تطايُراً من فورفيورال.

الأدوات: أنابيب إختبار جافة ونظيفة ، حمام مائي.

المواد: محاليل سكريات (الفركتوز، الارابينوز، السكروز تركيزها 0.1%)، حامض HCl المركز، محلول خلات الأنيلين.

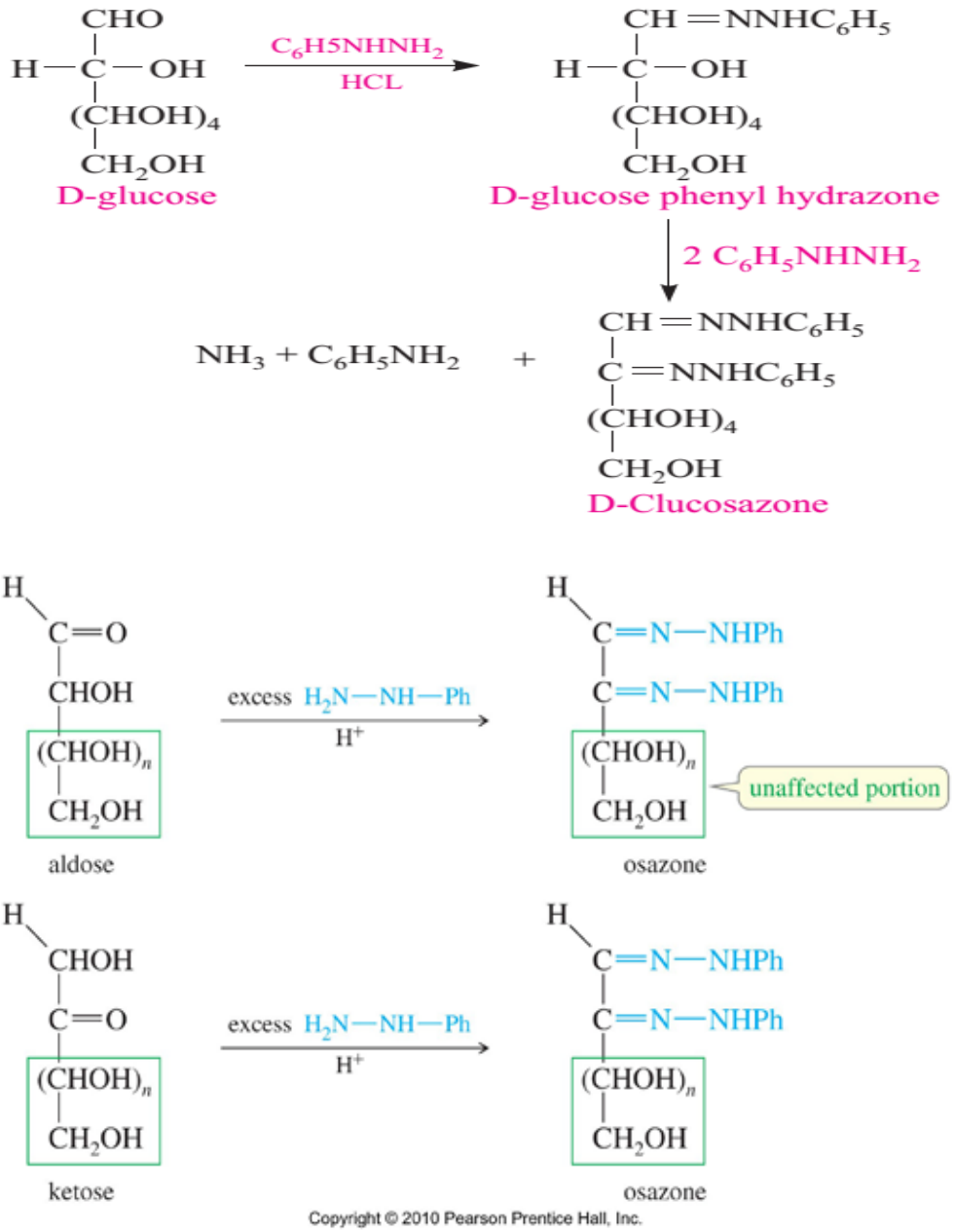
الطريقــة:

1. في ثلاث أنابيب إختبار جافة ونظيفة ضع 2 مل من محاليل السكريات أعلاه.
2. أضف إلى كل أنبوبة 2 مل من حامض HCl المركز.
3. حضر ثلاث قصاصات من ورق ترشيح مبللة بمحلول خلات الأنيلين وعرضها لفوهة الأنبوبة بعد وضع ضع الأنابيب في حمام مائي يغلي وراقب تأثير ابخرة كل سكر على خلات الأنيلين، وسجل نتائجك واستنتاجاتك في التقرير العملي.

9.3.5 التجربة التاسعة: تكوين بلورات الأوسازونات Osazones formation

فكرة التجربة: تتفاعل السكريات الأحادية والثنائية المختزلة والتي تحتوي على مجموعة هيمي أسيتال hemi acetal أو هيمي كيتال حرة hemi ketal مع مركب فينيل هيدرازين phenyl hydrazine وتعطي مركبات بلورية صفراء اللون تسمى أوسوزنات ozasones تختلف الأوسازونات في شكلها البلوري وكذلك في درجة

إنصهارها باختلاف السكر المتكونة منه ويتم التعرف عليها بواسطة المجهر، المعادلات الكيميائية التالية توضح مخطط تكوين مركب الأوزسازون لسكر D- glucose.



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

الأدوات: أنابيب إختبار جافة ونظيفة ، حمام مائي.

المواد: محاليل سكريات (الجلوكوز، الفركتوز، الارابينوز، تركيزها 0.1%).

الطريقــة:

1. في ثلاث أنابيب إختبار جافة ونظيفة أضف 5 مل من محاليل السكريات أعلاه.
2. أضف إلى كل أنبوبة 0.5 جم من محلول فينيل هيدرازين الصلب.
3. سخن الأنابيب في حمام مائي يغلي لفترة تتراوح ما بين 30 إلى 45 دقيقة ثم أتركها لتبرد ببطء لاحظ انفصال البلورات الصفراء، وسجل نتائجك واستنتاجاتك في التقرير العملي.

10.3.5 التجربة العاشرة: إختبار تأثير حامض الكبريتيك المركز Sulfuric acid effect test

فكرة التجربة: تتفحم المواد الكربوهيدراتية بواسطة حامض الكبريتيك المركز.

الأدوات: أنابيب إختبار جافة ونظيفة ، حمام مائي.

المواد: محاليل سكريات (الجلوكوز، الفركتوز، الارابينوز، تركيزها 0.1%).

الطريقــة 1:

1. أضف 1 مل من حامض الكبريتيك المركز إلى 2 مل من المادة السكرية تحت التحليل.
2. لاحظ تلون المخلوط مع التسخين إلى ما يشبه اللون البني نتيجة لتفحم المواد الكربوهيدراتية.
3. كرر التجربة مع أكبر عدد من السكريات وسجل نتائجك واستنتاجاتك في التقرير العملي.

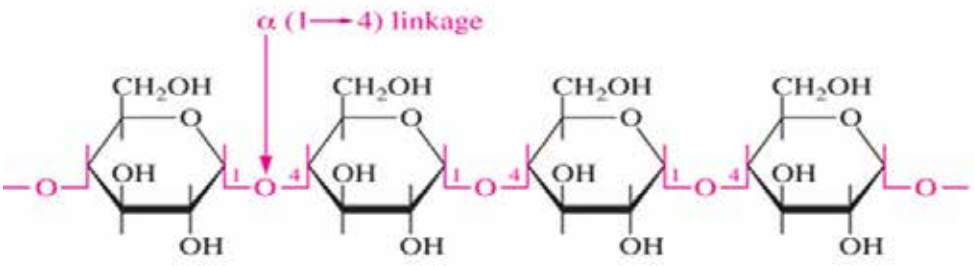
الطريقــة 2:

1. أضف 1 مل من ألف- نافثول تركيزه 2% إلى 1 مل من المادة السكرية تحت التحليل.
2. أضف ما بين 5 إلى 6 مل من حامض HCl المركز.
3. سخن الخليط في حمام مائي يغلي هل تكون راسب؟ ما لونه إذا تكون؟

4. أضف 5 مل من حامض HCl المخفف إلى 1 مل من المادة السكرية ثم سخن في حمام مائي لمدة دقيقة واحدة ومن ثم عرض ورقة مبللة بمحلول خلات الأنيلين (يُحضر محلول الخلات بخلط حجمين متساويين من حامض الخليك الثلجي ومادة الأنيلين $C_6H_5\text{-}NH_2$) إلى الأبخرة المتصاعدة أثناء التسخين والغليان فإن الورقة تتلون باللون الأحمر، سجل نتائجك واستنتاجاتك في التقرير العملي.

11.3.5 التجربة الحادية عشر: إختبارات السكريات المتعددة Polysaccharides tests

النظرية: السكريات المتعددة Polysaccharides مركبات عديمة الطعم والرائحة مكونة من اتحاد عدد كبير من جزيئات السكريات الأحادية monosaccharides المرتبطة مع بعضها بالروابط الجلايكوسيدية glycosidic bonds مكونة سلاسل ذات اطوال مختلفة، وهذه السلاسل قد تكون متفرعة branched مثل الاميلوبكتين amylopectin والجلايكوجين glycogen أو قد تكون مستقيمة السلسلة مثل الاميلوز amylase والسيليلوز cellulose وتتصف السكريات المتعددة كذلك بوزنها الجزيئي العالي وبعدم وجودها بحالة بلورية اضافية الى أن تحللها المائي يعطي وحدات عديدة من السكريات الأحادية. النشا starch يختزن في شكل حبيبات من الحبوب ودرنات البطاطس، وتختلف حبيبات النشا في حجمها وشكلها حسب نوع النبات الذي يختزنها ، وبهذا يمكن التعرف عليها بسهولة بناءاً على مصدر النشا بالميكروسكوب. طحين النشا لا يذوب في الماء البارد بل يكون معلقاً ولكن بالتسخين والغليان ، فإن انفجار الأميلوبكتين amylopectine بسبب انتفاخ وتذويب الأميلوز المكون الرئيسي للنشا ويتكون بذلك محلولاً غروياً Colloidal عكر اللون يسمى عجينة Dough. **التركيب الكيميائي للأميلوز.**



كشف اليود Iodine test :

فكرة الإختبار: يعتمد هذا الكشف على تكوين اليود لمعقدات ادمصاص ملونة Colored adsorption complexes مع السكريات العديدة حيث يمتص اليود على سطوحها ليعطي الوان مميزة والكشف حساس للحرارة ولا يصح اجراؤه الا في الوسطين الحامضي والمتعادل البارد.

12.3.5 التجربة الثانية عشر: إختبارات الذوبان للسكريات:

1. إختبار الذوبانية solubility test:

الفكرة الأساسية: يهدف الاختبار إلى التفريق بين إلسكريات الإأحادية والثنائية من جهة والسكريات المتعددة من جهة أخرى ، فتذوب إلسكريات الأحادية والثنائية في إلماء في حين تكون السكريات المتعددة قليلة أو عديمة الذوبان في الماء، وذلك بسبب ضخامة الجزيئات. وإذا ما تم ذوبانها فإنها تُعطي محاليل معلقة وععكرة. كما أن ذوبان السكريات في إلمُذيبات العضوية يختلف من سكر لآخر وتقل سرعة الذوبان بارتفاع الوزن الجزيئي للسكر. يمكن إختبار عدم ذوبان النشا في الماء البارد والمذيبات العضوية مثل الإيثر، الكلوروفورم ، الأستون إيثام ، ميثان وغيرها في أنابيب إختبار لكل مذيب على حده، ثم يمكن فحص وتحليل الذوبان في الماء الساخن مع التحريك المستمر حتى تكوين جل gel ابيض اللون.

الطريقــة:

خذ أنبوبتي إختبار وتُرقَّم ثم يوضع في كل منها0.5 جم من المادة المراد تحليلها، ويضاف إلى كل انبوبة 4 مل من إلماء البارد ورج جيداً. في حال عدم الذوبان سخن لبضع دقائق. وتُدوَّن على جدول المعمل حول سرعة ذوبان كل مادة . تكرر إلتجربة مع إالمذيبات العضوية مثل إلإيثانول، إلأسيتون.

2. إختبار اليود Iodine test:

مبدأ الاختبار من المعلوم أن حبات النشاء تتكون بشكل أساسي من **الأميلوز**) الطبقة الداخلية) القابلة - للذوبان في الماء ، والتي تتلّون باليود باللون إلأزرق نتيجة إدمصاص اليود على السلسلة المتحلزنة. فعند تسخين المحلول الأزرق يختفي اللون ويعود بالتبريد ، بينما تشكل مادة **الأميلوبكتن** الطبقة الخارجية الغير ذائبة في الماء،

ولا تعطي مع اليود اللون الأزرق.

النظرية: يُعطي اليود الحر مع النشا والجليكوجين والدكسترين مركبات ملونة غير ثابتة، تزول هذه الألوان في الوسط القلوي أي باضافة قاعدة مثل هيدروكسيد الصوديوم ، لذلك فأن هذا التفاعل يحدث في الوسطين الحمضي والمتعادل. يُعطي هذا التفاعل لون أزرق مع النشا ولون بني محمر مع الجليكوجين glycogen، واللون الأزرق الذي ينتج من تفاعل اليود مع النشا يتكون مع الأميلوز amylose وهو الجزء الذائب من النشا في الماء حيث يلتف في الوسط المائي على شكل حلزوني helix حاجزاً اليود بداخله.

الأدوات: أنابيب إختبار جافة ونظيفة ، حمام مائي.

المواد: نشا، محلول اليود ، سكروز، جليكوجين، محلول اليود في يوديد بوتاسيوم، حامض HCl تركيزه 3N، محلول NaOH تركيزه 3N.

- ✓ محلول اليود أذب 22 جم من يوديد البوتاسيوم في 22 مل من الماء المقطر ثم أضف 2.3 جم يود صلب ثم أكمل إلى 122 مل بالماء المقطر.
- ✓ محلول **HCl** تركيزه 3N)خذ 25 مل من الحامض المركّز ، ويضاف ماء مقطر حتى حجم 100 مل).
- ✓ محلول **NaOH** تركيزه 3N أذب 6جم في 250 مل ماء مقطر).

الطريقــة:

1. استخدم أربعة أنابيب إختبار جافة ونظيفة تحتوي على محاليل نشا، سكروز، جليكوجين، والرابعة تحتوي على ماء مقطر.
2. أضف إلى كل أنبوبة 3 نقاط من محلول اليود ورج جيداً.
3. لاحظ الألوان المتكونة وسجل ملاحظاتك بكراسة العمي.

3. إختبار اليود خاص بالنشا Iodine test:

الطريقــة:

أَضِف بضع نقاط من محلول إليود إلى 1 مل مإلى محلول من عجينة النشا الباردة

والرائقة فيتكون لون أزرق غامق يختفي بالتسخين ويعود بالتبريد، ويختفي عند إضافة القلوي ويعود عند إضافة الحامض. علل هذه الظاهرة الغريبة؟ هل تنخفض كثافة اللون الأزرق باضافة نقاط من محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف؟ سجل استنتاجاتك في دفتر العملي بصورة علمية.

4. إختبار التحلل المائي Hydrolysis test:

النظرية: بتسخين النشا مع مجموعة من الأحماض المعدنية المخففة يتكون ما يُسمى بالنشا القابل للذبوان وبزيادة التسخين تتكون مواد شبيه بالصموغ تُسمى الدكسترينات Dextrin's تتحلل مائياً إلى السكر مالتوز الثنائي ومن ثم غلى سكر جلوكوز أحادي.

الطريقــة:

1. في أنبوبة اختبار جافة ونظيفة خذ 1 مل من عجينة النشا المحضرة حديثاً ثم أضف إليها 2 مل من حامض HCl أو حامض الكبريتيك المخففين.
2. سخن الخليط في حمام مائي لمدة تتراوح ما بين 5- 7 دقائق.
3. اختبر خلال التسخين المحلول الناتج وذلك بأخذ عينة منه على قضيب زجاجي وإضافتها إلى محلول اليود.
4. حدد لحظة تكون السكريات الأصغر باعتبار أن النشا قد تحلل وذلك بتوقف تكوين اللون الأزرق الغامق.
5. في نهاية التجربة يمكن الكشف عن تكون سكر الجلوكوز باختبار فهلنج أو اختبار تولوين، سجل ملاحظاتك في التقرير العملي.

5. إختبار خلات الرصاص القاعدية Alkali Lead acetate test:

الطريقــة:

1. اضف 1 مل من عجينة النشا غلى 2 مل من محلول خلات الرصاص القاعدية.
2. لاحظ تكون راسب أبيض مميز.
3. اختبر مواد سكرية أخرى للتمييز.
4. سجل ملاحظاتك في التقرير العملي.

يمكن كتابة التقرير العملي لنتائج التجارب اعلاه في صورة جدول يوضح الخطوات العملية لتحليل الكربوهيدرات متبوع بشرح مفصل لما تم في التجارب.

الإختبار السكر	مولش	الأنثرون	اليود	فهلنج	بندكت	بارفويد	ماء مقطر	ملاحظات
نشا								
جليوكوجين								
سكروز								
لاكتوز								
جلوكوز								
فركتوز								
ارابينوز								
ماء مقطر								

4.5 تحليل الدهون Lipids Analysis

وهي مركبات عضوية غير قطبية وغير متجانسة تمتاز بعدم ذوبانها في الماء وتذوب في المذيبات العضوية الغير قطبية (مذيبات الدهون Fat Solvents) مثل (الأسيتون , الأيثر , $CHCl_3$, CCl_4 و الكحول الساخن). حيث تستخدم هذه المذيبات في استخلاص الدهون من الأنسجة المختلفة. وتعتبر الدهون من الجزيئات الحيوية الكبيرة Biomolecules وتنتشر في جميع الكائنات الحية، وتكثر في البذور الزيتية مثل (القطن Cotton Seeds، الكتان، Linseed، والسمسم Sesame) وكذلك في المصادر الحيوانية مثل الحليب، المخ وصفار البيض.

تمتاز الدهون بكونها مركبات عضوية تحتوي على عناصر C,H,O وأحياناً على عناصر مثل S,N,P ولبعضها أوزان جزيئية عالية. وان لطول السلسلة البارافينية R في الأحماض الشحمية Fatty Acid المكونة للدهون أهمية في تحديد خواص الدهون البسيطة التي تحتويها ، فكلما قصرت السلسلة R انخفضت درجة انصهارها-melt

ing point) تكون سائلة(ودرجة غليانها boiling point وبالعكس. الدهون هي مركبات تتكون من استرات الأحماض الدهنية وتحتوي على مجموعات أخرى بالإضافة للكحول.

ترجع أهمية الدهون في كونها :

1. تتفوق على الكربوهيدرات والبروتينات في القدرة على تخزين الطاقة، وذلك بفعل قوة الروابط الكيميائية بين جزيئاتها. حيث يعطي الجرام الواحد منها حوالي 9 كيلو سعر حراري. وتعتبر الدهون المصدر الثاني للطاقة في الجسم.
2. تساهم الدهون في تكوين الدهون المفسفرة Phospholipids التي تكون أغشية الخلايا.
3. خزن الدهون في الجسم كأنسجة دهنية Adipose tissues تعتبر وسادة لعدد أعضاء الجسم مثل الكلية.
4. تشكل الدهون عازل حراري حيث تقي الجسم من الفقد الحراري.
5. تقي الدهون الجسم من الصدمات.

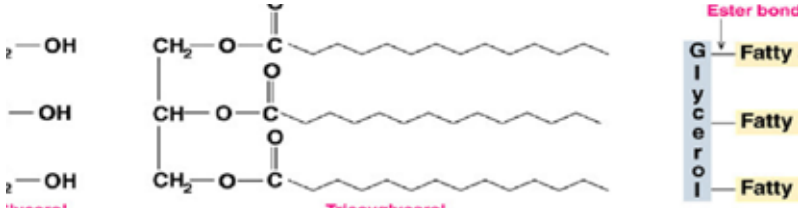
تصنيف الدهـون :**Lipids classification** تصنف الدهون إلى عدة أقسام وذلك حسب بنائها الكيميائي أو حسب مصادرها الغذائية أو حسب وظائفها.

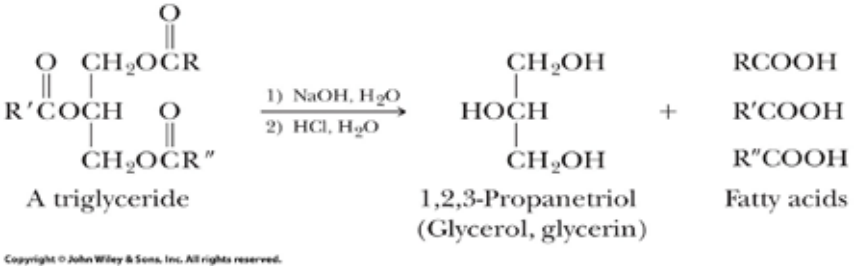
أولاً: التتصنيف الكميائي: تُصنف الدهون إلى بسيطة ومركبة ومشتقة.

1- الدهون أو اللبيدات البسيطة Simple Lipids:

أ- الزيوت والدهون (الشحوم الحيوانية) Oil and Fats: عبارة عن إسترات الأحماض الدهنية مع الجليسرول أو الجليسرين.

ب- الشموع Wax: وهي إسترات الأحماض الدهنية (ذات الأوزان الجزيئية العالية) مع كحول (ذو وزن عالي) غير الجليسرول مثل الكوليسترول. وتتكون من أتحاد الأحماض الدهنية مع الكحولات ذات السلاسل الطويلة تتواجد في ريش الطيور. والشموع ليست لها أهمية من الوجهة الغذائية خصوصاً للدواجن. **الحامض الدهني** عبارة عن سلسلة هيدروكربونية غير متفرعة و تنتهي بمجموعة كربوكسيل COOH-.





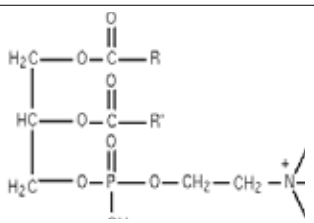
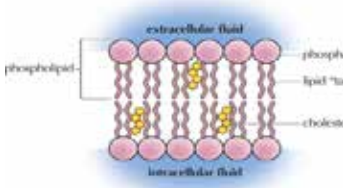
Copyright © John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

الدهون المركبة Complex lipids

2- اللبيدات المركبة Compound Lipids: وهي عبارة عن إسترات الأحماض الدهنية مع الجليسرول كما سبق في الزيوت والدهون، إلا أنها تحتوي على مجموعات إضافية أخرى كالتالي

أ- **الفسفو لبيداتPhospholipids:** وهي عبارة عن اتحاد بين الدهون وحمض الفسفوريك مثل الليسثين والسيفالين (توجد في مح البيض والنسيج الدماغي والأنسجة العصبية). والدهون المفسفرة Phospholipids تتكون من الآتي :

1. يتكون الجزيء منها من جليسيرول وحمضين دهنيين ومجموعة فوسفات.
2. تعتبر مكونًا هاما لأغشية الخلايا.
3. مثل الليسثين Lecethin الموجود في البيض.

	
Lecithine	Phospholipid

ب- الدهون السكرية Glycolipids: وهي الدهون المرتبطة بجزيء كربوهيدراتي (جلوكوز أو جالاكتوز) يوجد في الدماغ والغمد النخاعي.

ج- الدهون البروتينية Lipoprotein : وهي الدهون المرتبطة بجزيء بروتيني مثل

ليبوبروتين الدم الذي يرتبط فيه الكوليسترول مع جزيء البروتين ويلعب دوراً مهماً في انتقال الدهون داخل الجسم، كما يوجد مثل هذا النوع كمكون لأغشية الخلايا.

3- الدهون المشتقة Derived Lipids: وهي عبارة عن نواتج تحلل الدهون وتشمل الأحماض الدهنية الحرة أو الكحولات المختلفة مثل الجليسرول أو الكوليسترول وقد تكون منفردة أو مرتبطة ارتباط غير كامل ببعض الأحماض الدهنية. وقد تكون فيتامينات مثل فيتامين A– D– E– K .

ثانياً: التصنيف التغذوي:

1- دهون نباتية Plant Fats: وهي ناتجة من الزيوت النباتية الزيتية (زيت الزيتون، زيت بذور القطن وفول الصويا والفول السوداني والمكسرات والسمسم).

دهون حيوانية Animal Fats: مثل الشحوم الحيوانية ودهن البيض والألبان.

ثالثاً: التصنيف الوظيفي:

1- دهن بنائي Structural Fat: وهو الدهن الذي يدخل في تركيب الخلايا.

2- دهن هرموني Hormonal Fat: وهو الذي يدخل في تركيب الهرمونات مثل هرمونات قشرة الغدة الكظرية (فوق الكلوية) Cortisol أو الجنسية Oestro-gen وTestosterone.

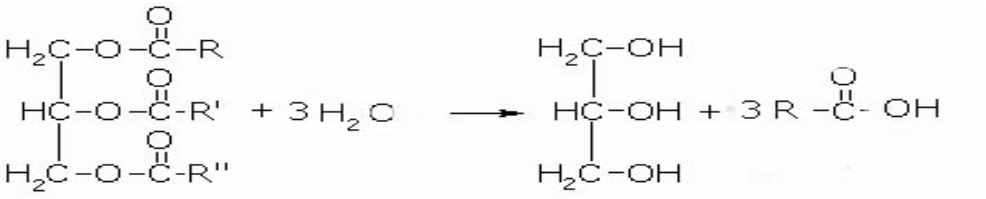
3- دهن تخزيني Stored Fat: وهو الدهن المخزن كاحتياطي للطاقة في الجسم.

التزنخ :Rancidityمن المعروف أن حفظ الدهون في الغذاء لفترات طويلة، وخاصةً في الظروف الغير مناسبة من الحرارة والرطوبة، يؤدي إلى التزنخ Rancidity لهذه الدهون والتي تكسب العلف طعماً ورائحةً غير مقبولين، كما أن التزنخ يعمل على تلف بعض الفيتامينات المهمة والتي تذوب في الدهون. و التزنخ هي العملية التي يتم من خلالها تحلل جزيء لثلاثي الجليسريد (الدهن) إلى أحماض دهنية منفردة خاصةً الغير مشبعة منها. ثم يتم أكسدة هذه الأحماض الدهنية إلى مركبات أخرى تسمى أوكسيدات أو فوق أوكسيدات والتي تتحول بدورها إلى الدهيدات أو كيتونات وهي التي تعطي الدهن هذه الصفات الغير مرغوب فيها.

1.4.5 التجربة الأولى: الخواص الطبيعية للدهون الذوبانية Solubility:

الفكرة الأساسية: التحلل المائي بواسطه الاحماض: تتحلل الجليسريدات بوجود حمض معدني وانزيم الليبيز كعامل مساعد وينتج الجليسرول وثلاث جزيئات من الحموض الدهنيه.

المواد: عينات مختلفة من زيوت (ذرة، عباد شمس، زيت فول سوداني، زيت بذرة قطن ، سمسم، زيت خروع ، زيت كتان ، سمن نباتي، سمن حيواني ، سمن صناعي ... إلخ). مذيبات مختلفة مثل: (الأستون، الماء ، الكلوروفورم ، الإيثر والإيثر البترولي ، الهكسان العادي n-hexane ، والهكسان الحلقي Cyclohexane ..... إلخ).



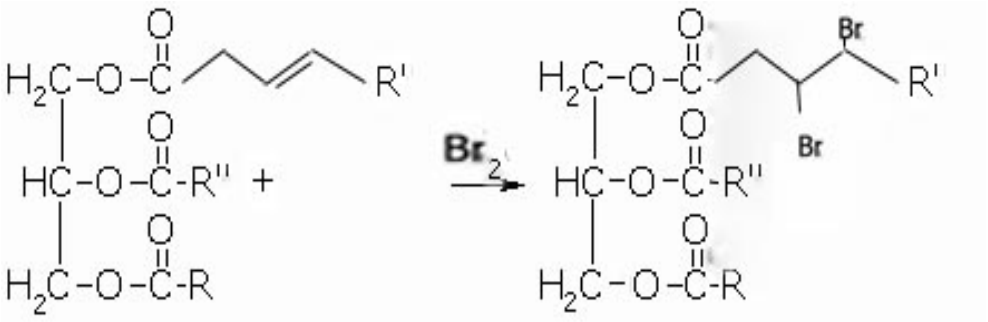
الأدوات: أنابيب إختبار

الطريقـــــة:

خذ 2 مل من عينة الزيت أو الدهن في أنبوبة إختبار جافة ونظيفة ثم أضف لكل ـنبوبة 5 مل من المذيب ثم رج جيداً. ماذا يحدث؟ اكتب ملاحظاتك في جميع الحالات؟ اكتب استنتاجاتك عن لون وطعم ورائحة كل هينة من الزيوت أعلاه؟

2.4.5 التجربة الثانية: اختبار التشبع Saturation test:

النظرية: تكمن أهمية إختبار التشبع في أن كثيراً من الزيوت والدهون النباتية تحتوي على رابطة ثنائية أو أكثر وعند التشبع هذه الرابطة ترتبط بالهالوجينات (بروم ، كلور ويود) وتتحول الزيوت إلى مشتقات Derivatives ، أما في حال هدرجة الروابط الثنائية فإن الزيت النباتي السائل يتحول إلى مادة دهنية صلبة وهذا التحول هو الأساس في صناعة السمن.



المواد: عينات مختلفة من زيوت (ذرة، عباد شمس، زيت فول سوداني، زيت بذرة قطن، سمسم، زيت خروع ، زيت كتان، سمن نباتي، سمن حيواني، سمن صناعي... إلخ). ماء البروم ، محلول اليود.

الأدوات: أنابيب إختبار

الطريقـــة:

1. أضف ماء البروم نقطة نقطة إلى عينة الزيت (5 مل) تقريباً في أنبوبة إختبار ورج المحتويات جيداً، هل اختفى لون البروم عند الإضافة مع التحريك؟
2. كرر التجربة مع محلول اليود، اختبر حامض الأوليك Oleilic acid بدلاً الزيت.
3. **اكتب ملاحظاتك في التقرير العملي؟**

1. اختبار الأكرولين Acrolein test:

النظرية: $CH_2CHCH_3 + O_2 \rightarrow CH_2CHCHO + H_2O$

المواد: الجليسيرول، محلول كبريتات البوتاسيوم.

الأدوات: أنابيب إختبار، حمام مائي.

الطريقة: خذ في أنبوبة إختبار جافة ونظيفة تحتوي على 1 جم من الجليسيرول محلول بيكريتات البوتاسيوم $KHSO_4$ نقطة نقطة مع التسخين التدريجي ، تنطلق رائحة الأكرولين المميزة وفقاً للتفاعل أعلاه. اكتب ملاحظاتك في التقرير العملي؟ واكتب معدلات تكوين الأكرولين؟

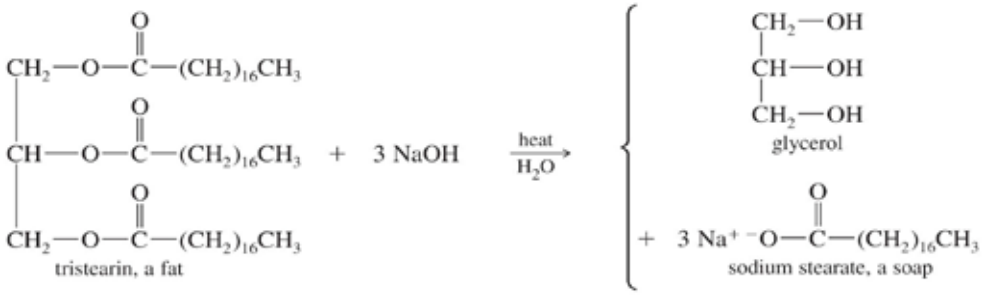
تقدير ثوابت الدهون Determination of lipids values

3.4.5 التجربة الثالثة: تقدير عدد التصبن Saponification value:

النظرية: معلوم أن الجلسيريدات الزيتية أما أن تكون احادية أو ثنائية أو ثلاثية، متشابهة أو متباينة وعند تحللها بالمحاليل القلوية فإنها تتفكك إلى احماض دهنية وجليسرول، ويمكن للأحماض الدهنية أن تتحد مع القلويات لتكون أملاحاً تسمى بالصابون Soap ولهذه العملية أهميتها القصوى في الصناعات الكيميائية وتعرف بعملية التصبن Saponification.

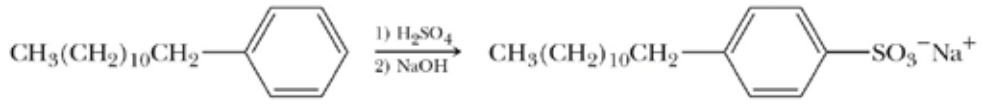
تعريف عدد التصبن SV: هو عدد ملجرامات KOH المطلوبة لتعادل الأحماض الدهنية الناتجة من حلمأة كاملة لواحد جرام من عينة الزيت أو الدهن.

$$C_3H_5(C_{17}H_{35}COO)_3 + 3\ KOH \rightarrow C_3H_5(OH)_3 + C_{17}H_{35}COOK$$



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Copyright © John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.



Copyright © John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

الأدوات: دورق مخروطي سعة 250 مل، كأس زجاجي سهعة 400 مل.

المواد: محلول KOH كحولي (أذب 40 جم من KOH وأذبها في 20 مل ماء مقطر ثم خفف إلى لتر بواسطة الكحول الإيثيلي 95%) أترك المحلول لمدة يوم ثم صفي المحلول وخذ المحلول الصافي. عينة من الزيت أو الدهن. حامض HCl تركيزه 0.5M

الطريقـــة:

1. زن 2 جم من عينة الزيت أو الدهن في دورق مخروطي سعته 250 مل ثم أضف 25 مل من محلول KOH الكحولي أوصل أجزاء المكثف جيداً وسخن الدورق في حمام مائي يغلي لمدة 60 دقيقة، مع رج الدورق مرات متعددة أثناء عملية التسخين.
2. أضف 1 مل من دليل الفينولفثالين (1%) ثم أجر معايرة للمحلول القلوي الساخن بواسطة حامض HCl تركيزه0.5M فلتكن المعايرة (A) ومن ثم أجري معايرة أخرى ضابطة control تسمى back titration ولتكن المعايرة (B)يحسب عدد التصبن من العلاقة.

$$SV = \frac{28.05 \times (B-A)}{Sample\ weight}$$

- إن تحديد قيمة SV يعتمد كلية على دقة المعايرة المتناهية ويمكن الإستغناء عن النعايرة غير الفعالة ، إذا استخدم محلول KOH مائي. وإذا أردنا تحديد الجزء غير المتصبن من الدهن فإن المحلول المعاير يُحتفظ به في الدورق المخروطي.
- الجزء غير المتصبن: هو الجزء الموجود في الزيت أو الدهن ولا يتصبن بواسطة المحلول القلوي Caustic alkali ويُستخلص بمذيب مناسب ولأنه مادة غير طيارة non-volatile يمكن تجفيفه عند درجة حرارة 80 ، حيث يبقى بالدورق المحروطي ويحتوي الجزء غير المتصبن على التوكوفيرولات والأستيرويدات والكولوسترول والكحولات العالية. أكتب معادلة تحضير الصابون ثم اكتب تقرير عملي علمي وجدول يحتوي على قيم أعداد التصبن النظرية.

4.4.5 التجربة الرابعة: تقدير العدد اليودي Iodine value:

النظرية: يُعتبر العدد اليود IV من أهم الثوابت وتحديده سهل جداً وذا قيمة مفيدة جداً للتعرف على الزيت أو الدهن وتصنيفه في مجموعة معينة ، علماً بأن الدهون الطبيعية ذات عدم التشبع القليل تمتاز بعدد أيودي منخفض وتكون

جامدة عند درجات الحرارة العادية والعكس صحيح فإن الزيوت ذات عدم التشبع العالي تكون سائلة مما يزيد من قيمة عددها اليودي. وكلما ارتفع عدد التشبع كلما ارتفع الرقم اليودي وكلما كانت قابلية الزيت أو الدهن أكثر للتزنخ الأكسيدي Ox-idation Rancidity.

ويُعرف العدد اليودي IV: بأنه وزن اليود الممتص بمئة جزيئ وزني من عينة الزيت أو الدهن ، فجليسريدات الأحماض الدهنية غير المشبعة الموجودة على السلسة الكربونية للاحماض مثلاً حامض الأوليبك Olelic acid تتحد مع كمية محددة من الهالوجين (اليود) ولذلك فإن العدد اليودي يُعتبر قياساً لدرجة عدم التشبع وهو قيمته ثابتة لكل زيت ولكن الرقم المحسوب بالضبط والمتحصل عليه من عملية التحليل يتوقف على الدقة والتقنية المستخدمة.

الجدول (1-5) يوضح قيم العدد اليودي لعينات من الزيوت والدهون

المجموعة	النموذج	قيمة العدد اليودي
شمعيات Waxes	شمع العسل bees wax	صغيرة جداً
دهون حيوانية Animal fats	ذبدة، دهن الخنزير Lard	30 – 70
زيوت غير جافة non-drying oils	زيت الزيتون والفول وزيت اللوز	80 - 110
زيوت شبه جافة semi-drying oils	زيت بذرة القطن، السمسم، فول الصويا	80 - 140
زيوت جافة drying oils	بذرة الكتان ، عباد الشمس	125 - 200

الأدوات: دورق مخروطي سعة 250 مل ، كأس زجاجي سهعة 400 مل.

المواد: تحضير كاشف Wij's: (أذب 8 جرامات من ثلاثي كلوريد اليود ICl_3 Iodine trichloride في 200 مل حامض الخليك الثلجي Glacial acetic acid ، ثم اذب 8 جم يود في 300 مل من محلول رابع كلوريد الكربون Carbon tetre chloride يتم خلط المحلولين ثم خفف الخليط إلى لتر بحامض الخليك الثلجي)، محلول KI، محلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي (0.1M).

الطريقــة: يتم تحديده بطرقة Wij's:

1. زن 2 جم من عينة الزيت أو الدهن في دورق مخروطي سعة 250 مل ومجهز بسدادة زجاجية.
2. أضف 10 مل من رابع كلوريد الكربون إلى عينة الزيت أو الدهن وذوبها فيه.
3. أضف 20 مل من كاشف wij,s وأدخل السدادة (ترطب قبل إدخالها بمحلول يوديد البوتاسيوم) وضعها في مكان مظلم لمدة 30 دقيقة.
4. أضف 15 مل من محلول KI تركيزه 10% و 100 مل ماء مقطر ، امزج جيداً وأجري المعايرة باستخدام محلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي (0.1M) مستخدما دليل النشا كدليل قبيل نقطة التعادل سمها (المعايرة A).
5. أجري معايرة ضابطة Control back tritration نفس الوقت مبتدئاً برابع كلوريد الكربون كما في الخطوة (2) وبدون عينة الزيت أو الدهن (المعايرة B). يُحسب قيمة الرقم اليودي من العلاقة التالية:

$$\text{odine Value IV} = \frac{1.269 \times (B-A}{Wt.of\ samp}$$

• إذا كان حاصل (B-A) أكبر من B تُعاد التجربة باستخدام كمية أقل من العينة المراد تحليلها.

5.4.5 التجربة الخامسة: تقدير عدد البيروكسيد Peroxide Number.:

النظرية: يُستخدم عدد البيروكسيد للزيوت والدهون لمعرفة تزنخ Rancidity وهو عبارة عن عدد مليمكافئات البيروكسيد الموجودة في 1000 جرام من عينة الزيت أو الدهن. وبشكل عام فإن التقدير الرقمي يُعبر عن مقدار البيروكسيدات ونواتج تفاعلات الأكسدة الأخرى في الزيت أو الدهن.

الأدوات: دورق مخروطي سعة 250 مل ، كأس زجاجي سهعة 400 مل ، سحاحة ، ماصة، قمع.

المـــواد:

تحضيرات الكواشف:

✓ حضر خليط من مذيب الكلوروفورم وحامض الخليك الثلجي بنسبة 2:3 بالحجم على لبتوالي،

✓ حضر محلول مشبع من KI في ماء مقطر.

✓ حضر محلول ثيوكبريتات الصوديوم تركيوه (0.1N).

✓ حضر محلول النشا بأخذ 1 جم منه قابل للذوبان في 16 مل من الماء المقطر.

الطريقـــة:

1. زن في دورق مخروطي سعة 250 مل جاف ونظيف 5 جرامات من عينة الزيت أو الدهن المراد تحليله ثم أضف 30 مل من محلول الخليط (كلوروفورم مع حامض الخليك الثلجي).
2. رج الدورق جيداً ثم اضف إليه 1 مللتر من محلول KI المشبع باستخدام الماصة أو اسطوانة مدرجة.
3. عاير محتويات الدورق بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي من السحاحة مع الرج المستمر بعد كل إضافة حتى يتحول الخليط إلى اللون الأصفر الباهت ثم أضف نقطتان من دليل النشا ليتحول اللون غلى اللون الأزرق ثم واصل في المعايرة حتي نقطة التعادل بزوال اللون الأزرق من طبقة الكلوروفورم.
4. عاير في تجربة أُخرى مماثلة (Blank) بدون عينة الزيت أو الدهن.
5. احسب عدد البيروكسيد للزيت أو الدهن تحت التحليل من العلاقة الآتية.

$$\text{Peroxide No.} = \frac{1000 \times N \times No.of\ mlliters\ of\ Thios}{Wt.oil\ sample}$$

مع العلم بأن كمية اليود المتطايرة تتناسب حسابياً مع كمية البيروكسيد.

6.4.5 التجربة السادسة: تقدير عدد الحامض Acid Value:

النظرية: العدد الحمضي هو يستخدم لتوضيح مدى تحلل الجليسريدات فيعينة الزيت أو الدهن بواسطة إنزيم Lipase أو غيره وهذا التحلل يتم بصورة اسرع في وجود الضوء والحرارة والرطوبة ولأن التزنخ عادة مع يُصاحبه تكوين أحماض دهنية حرة ، فإن هذه التجربة تستخدم كمؤشر عام لحالة الزيت او الدهن ومدى صلاحيته الغذاتية Edibility.

ويُعرف العدد الحمضي AV: بأنه عبارة عن ملجرامات هيدروكسيد البوتاسيوم KOH اللزمة لتعادل الأحماض الحرة في جرام واحد من عينة الزيت أو الدهن وعادة ما يُعبر عنه كنسبة مئوية للأحماض الدهنية الحرة.

الأدوات: دورق مخروطي سعة 250 مل ، كأس زجاجي سهعة 400 مل ، سحاحة ، ماصة، قمع.

المواد: عينة زيت او دهن ، ثنائي ميثيل الإيثر ، NaOH قياسي تركيزه (0.1M) ، دليل ph.ph ، إيثانول

الطريقــة:

1. أخلط 25 مل من ثنائي ميثيل الإيثر dimethyl ether مع 25 مل من الكحول الإيثيلي واضف 1 مل من دليل ph.ph. عاير بواسطة محلول NaOH القياسي من السحاحة.
2. أذب 1 جرام مع عينة الزيت أو الدهن في مذيب (الخليط) ثم عاير بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي من السحاحة مع الرج المستمر حتى ظهور لون قرنفلي احمر شاحب والي يستمر لمدة 15 ثانية. يجب ألآ يتعدى حجم المحلول المعاير 10 مل وإلا يتم بفصل المحلول إلى طبقتين. وهذا لا يحدث في حال استخدام المذيب الكحولي المحايد الساخن أو عندما تُعاير الأحماض الدهنية بواسطة محلول قلوي كحولي. وقيمة الحامض تُحسب بالعلاقة التالية.

$$\text{قيمة الحامض} = \frac{5.61 \times volume\ in\ mL}{Wt.Sample}$$

ويتم حساب العدد الجمضي عادة FFA كحامض الأوليك كما يلي:

العدد الحمضي 2FFA

حيث يتم حساب الحامض الأكثر وفرة في عينة الزيت تحت التحليل. مثلاً في زيت النخيل يُحسب على أساس حامض النخيل.

Palm oil = Palmitic acid 1mL 0.1M NaOH 0.0256g

أما الزيوت المشابهة لجوز الهند وزيت نواة النخيل يتم حسابه باعتباره حامض اللوريك

Loric acid 1mL 0.1M NaOH 0.0200g

في أغلب الزيوت تكون الأحماض الدهنية ملفتة لحاسة التذوق في تركيز 0.5 – 1.5 بالرقم من أن بعض الزيوت فاسدة بعدد حمضي متناهي الصغر أو صغير جداً.

7.4.5 التجربة السابعة: تقدير عدد الأسيتيل Acetyl Value:

النظرية: يُستخدم عدد الأستيل في تقدير عدد مجموعات الهيدروكسيل الحرة الموجودة في الدهون كما في الأحماض الدهنية الهيدوكسيلية Hydroxy fatty acids والأستيرولات Steroils والجليسريدات الأحادية والثنائية Mono and di glycerol's وتعتمد هذه الطريقة على التفاعل الذي يتم بين مجموعة الهيدروكسيل مع الأستيل كلوريد Acetyl chloride (CH_3-CO-Cl) أو أنهيدريد حامض الخليكAcetic acid anhydride وذلك بإحلال أو إستبدال مجموعة الأستيل (CH_3-COO-) محل ذرة الهيدروجين في مجموعة الهيدروكسيل كما في المعادلة التالية:

$$R\text{-}OH + (CH_3\text{-}COO_2)_2 \quad CH_3\text{-}CO\text{-}OR + CH_3\text{-}COOH$$

أي أن العملية في الأساس هي عملية استرة Esterification لمجموعة الهيدروكسيل بواسطة أنهيدريد حامض الخليك وتسمى في هذه الحالة عملية أسيلة Acetylat-ing ولتقدي عدد الأستيل معملياً تستخدم واحدة من طريقتين لحساب كمية حامض الخليك الداخل في العملية وذلك بعد تفكك أنهيدريد حامض الخليك بالغليان مع الماء.

- **الطريقة الأولى:** تقدر كمية حامض الخليك الزائدة عن التفاعل وطرحها منن كمية الحامض المضاف.
- **الطريقة الثانية:** تُجرى عملية استلة للدهن ثم يقدر رقم التصبن للدهن المؤستل وطرحه من رقم التصبن للدهن النقي (غير المؤستل) وبذلك يمكن تعيين عدد المجموعات الحرة.

ويُعرف رقم الهيدروكسيل بانه عدد ملجرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة للتفاعل مع حامض الخليك الناتج من تحلل واحد جرام من الدهن المؤستل.

الأدوات: دائري سعة 250 مل ، دورق مخروطي سعة 250 مل ، ماصة ، سحاحة ، قمع، مكثف راد بكل ملحقاته.

المواد: حضر محلول الأستلة (أذب 25 مل من أنهيدريد حامض الخليك المقطر حديثاً

في 250 مل من البريدين Pyridine)، عينة زيت او دهن ، محلول KOH تركيزه 0.5N ، دليل ph.ph.

الطريقــة:

1. زن 5 جرام من عينة الدهن أو الزيت في دورق دائري ثم أضف 5 مل من حامض الخليك ثم صل بمكثف راد ثم سخن محتويات الدورق على حمام مائي برفق عند درجة الغليان ولمدة ساعة بحيث لا يسمح للأبخرة بالإرتفاع عند النهاية السفلى للمكثف.
2. برد محتويات الدورق بتعرضه إلى ماء بارد ثم أضف كميات قليلة من الماء البارد إلى الخليط من فوهة المكثف مع الرج ومواصلة التسخين لمدة خمس دقائق أخرى يتم تحلل أنهيدريد حامض الخليك الزائد إلى حامض الخليك ثم برد محتويات الدورق في درجة الحرارة العادية.
3. أغسل المكثف وفوهة الدورق بكحول البيوتيل العادي حوالي 40 مل على مدي دقيقتين بغرض استكمال التجانس للخليط المتفاعل.
4. قدر حامض الخليك الزائد بواسطة معايرته بواسطة محلول KOH باستخدام دليل Ph.ph.

أجري تجربة ضابطة Blank control titration كما يلي:

a) أعد خطوات التجربة السابقة باستخدام كل المواد المتفاعلة عدا عينة الدهن أو الزيت، ثم أحسب كمية KOH اللازمة للتعادل مع حامض الخليك.

b) نفس حجم البيريدين (بدون الأنهيدريد) في دورق مماثل وأضف إليه نفس وزن الزيت أو الدهن المستخدم ثم عاير كما خطوات التجربة الأساسية ثم أحسب كمية KOH اللازمة للتعادل بإعتبار أن:

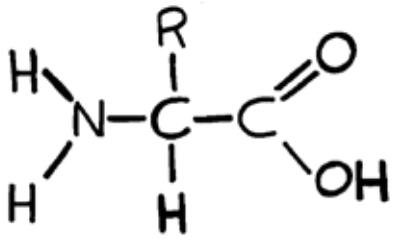
عدد مللترات KOH في التجربة Blank تجربة (1) + عدد مللترات KOH في التجربة A= (2)

$$No.of\ Hyroxyl = \frac{A-No.milliters\ of\ KOH \times N}{\text{Wt.of sample}} = \text{عدد الهيدروكسيل}$$

$$\text{ومنها نجد أن عدد الأسيتيل} = \frac{\text{عدد الهيدروكسيل}}{1+0.00075\times \text{عدد الهيدروكسيل}}$$

5.5 البروتينــات Proteins

تشكل البروتينات Proteins المادة الأساسية للخلايا لأن وظيفتها مرتبطة بالنمو وتجديد الأنسجة فهي تدخل في تركيب مختلف أنسجة الجسم بما في ذلك الشعر والقرون، كما أنها تشكل البنية الأساسية للأنزيمات ومعظم الهرمونات. تتركب من كربون وهيدروجين وأكسجين ونيتروجين ، وينتج عن اتحادها ما يسمى بالأحماض الأمينية Amino acids والتي تعتبر الوحدات الأساسية لتركيب ووظيفة البروتينات. الشكل المقابل يوضح الصيغة الكيميائية للأحماض الأمينية حيث تختلف مجموعة R من حمض أميني لآخر. يوجد في الطبيعة 20 حمضًا أمينياً ، حيث ترتبط الأحماض الأمينية بروابط ببتيدية Peptide bonds لتكون بوليمرات تسمى السلاسل متعددة الببتيد Polypeptide chain.



الرابطة الببتيدية: عبارة عن اتصال مجموعة الأمين في أحد الأحماض الأمينية مع مجموعة كاربوكسيل في الحمض الذي يليه ليتكون (بروتين) ويخرج ماء. يتكون البروتين من سلسلة متعددة الببتيد أو أكثر ملتفة لتعطي هيئة Conformation خاصة .ومن الممكن للبروتين أن يتلف ويتفكك عند تعرضه لظروف غير ملائمة مثل ارتفاع درجة الحرارة أو تغير في pH ويطلق على العملية Denaturation ويفقد البروتين منها هيئته ويتلف.

تصنيف البروتينات ووظائفها Classification of Protein and Functions:

1. بروتينات بنائية ذات وظائف تدعيمية منها الكولاجينcollagen والإيلاستين Elastin المكونة للأوتار والروابط في الجسم ، كما منها الكيراتينkeratin الموجود في الشعر.
2. بروتينات تخزينية حيث تخزن الأحماض الأمينية مثل الأوفالبيومين Ovalbumin الموجود في بياض البيض ، كذلك بروتين الكاسين Casein الموجود في الحليب.

3. بروتينات ناقلة وظيفتها النقل والتوصيل منها الهيموغلوبين Hemoglobin في الدم الذي ينقل الأكسجين.

4. بروتينات انقباضية وظيفتها الحركة مثل الأكتين Actin والميوسين Myosinفي العضلات.

5. بروتينات دفاعية لحماية الجسم مثل الأجسام المضادة Antibodies.

6. بروتينات أنزيمية لتسريع التفاعلات في الجسم مثل الأنزيمات الهاضمة.

7. بروتينات هرمونية وظيفتها تنسيق نشاطات الجسم مثل الانسولين Insulin الذي يفرزه البنكرياس لينظم السكر في الدم.

الشكل يوضح أنواع من البروتينات الطبيعية

الخواص الطبيعية: لا لون لها ، نوجد في صورة بلورات، بعضها حلو المذاق كالسيستين، الالنين والفالين، Glycine, Alanine, Valine بعضها لا طعم له مثل الليوسن Lusine أو مر الطعم كالأرجينين Aspartame. (Arginine Isoleucine) تذوب في الماء والأحماض والقواعد لكن لا تذوب في المذيبات العضوية ولها درجة إنصهار عالية. ومن طرق تحليل البروتينات Methods of proteins analysis

1.5.5 التجربة الأولى: التحلل المائي للبروتينات: Proteins hydrolysis

الفكرة: يمكن أن تتحلل البروتينات مائياً بواسطة عدة عوامل منها:

1. أحماض أو قواعد قوية.
2. بالتسخين لفترات طويلة وعند درجة حرارة 150 مئوية.
3. عن طريق الهضم بواسطة الإنزيمات البروثيولينية protheolytic enzyme علماً بأن التحلل المائي للبروتينات يُفضي إلى مركبات تتميز جزيئاتها بانها أقل تعقيداً من البروتين الأصلي وتُفضي في نهاية الأمر إلى تكوين الأحماض الأمينية الحرة.

Protein → Proteoses → Peptones → Polypeptides → Amino acids

1. الكشف عن النيتروجين:

النظرية: من الممكن التعرف على وجود الأمونيا والتي تدل على وجود النيتروجين برائحتها المميزة أو بتعرض قطرة واحدة من حامض HCl المركز فلى قضيب زجاجي عند فوهة الأنبوبة المحتوية على مركب الأمونيا فتظهر سحب بيضاء كثيفة تنتج من تكون مركب كلوريد الأمونيوم NH_4Cl.

الأدوات: أنابيب إختبار ، سخان، حمام مائي.

المواد: مسحوق الألبيومين ، خلات الرصاص ،

الطريقــة:

ضع قليل من مسحوق ألبيومين البيض في انبوبة إختبار جافة ونظيفة ثم سخن وعرض ورقة تباع الشمس الحمراء المبللة بمحلول خلات الرصاص على فوهة الأنبوبة ماذا تلاحظ؟ هل تفحمت محتويات الأنبوبة ؟ ما هو استنتاجك؟ هل تصاعد أبخرة الأمونيا؟ اختبر وجود الأمونيا بتكوين السحب البيضاء؟ اكتب المعادلات الكيميائية الموزونة؟

1. $Na + C + N \rightarrow Na\text{-}CC$

2. $2Na\text{-}CC + Fe(OH)_2 \rightarrow Fe(CN)_2 + 2NaOH$

3. $4Na\text{-}CC + Fe(CN)_2 \rightarrow Na_4Fe(CN)_6$

4. $Na_4Fe(CN)_6 + FeCl_3 \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

2. الكشف الكيفي عن النيتروجين العضوي:

الأدوات: أنبوبة إحتراق، أنبوبة اختبار، كأس زجاجي، سخان، حمام مائي. عباد الشمس.

المواد: مسحوق الألبيومين ، فلز الصوديوم ، $FeSO_4$ ، HCl.

الطريقــة:

1. في أنبوبة احتراق جافة ونظيفة خذ قطعة صغيرة من فلز الصوديوم ، سخن الأنبوبة حتي تنصر قطعة الصوديوم ثم اضف كمية قليلة من مسحوق البيومين البيض الجاف وواصل في عملية التسخين حتى درجة الإحمرار ثم كسر الانبوبة داخل كاس زجاجي يحتوي على قليل من الماء المقطر وواصل في عملية التسخين لمحتويات الكأس حتى درجة الغليان ثم رشح.
2. خذ 2 مل من الرشيح في أنبوبة اختبار جافة ونظيفة ثم اضف قليلاً من بلورات كبريتات الحديدوز $FeSO_4$ ، سخن (مجرد تدفئة) لبعض الوقت ثم برد وأضف بحرص شديد حامض HCl المركز حتي يتحمض المحلول (عباد الشمس) هل ظهر لون أخضر مزرق؟ يجب عدم غضافة كميات زائدة أو كبيرة من كبريتات الحديدوز لأن التفاعل يتوقف عند تكوين سيانيد الحديدوز $Fe(CN)_2$ وعليه فلن يتكون راسب أزرق بروسيا Prussia blue.

2.5.5 التجربة الثانية: الكشف عن الكبريت الكلي وغير المؤكسد –SH:

النظرية: وجود الكبريت بالمادة البروتينية بتكون راسب أسود في حالة وجود الكبريت غير المؤكسد ومن الممكن التعرف عليه بسهولة بإضافة نقاط من حامض HCl حيث يتم التفاعل التالي.

1. $K_2S + (CH_3COO)_2Pb \rightarrow PbS + 2CH_3COOK$

2. $PbS + 2HCl \rightarrow H_2S + PbCl_2$

يلاحظ ظهور رائحة مادة الكبريت المميزة الناتجة عن تصاعد غاز كبريتيد الهيدروجين التي تشبه رائحة البيض الفاسد.

الأدوات: أنابيب إختبار ، سخان، حمام مائي.

المواد: مسحوق الألبيومين ، خلات الرصاص ، حامض الخليك الثلجي ، KOH.

الطريقــة:

1. خذ في أنبوبة اختبار جافة ونظيفة حجمين متساويين من كل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم ومن محلول ألبيومين البيض ثم اضف نقطتين من محلول خلات الرصاص ثم سخن الخليط حتى درجة الغليان ، ماذا تُلاحظ؟
2. في أنبوبة اختبار جافة ونظيفة خذ حجمين متساويين من محلول البيومين البيض ومحلول KOH سخن حتى الغليان بحرص وبشدة ثم برد محتويات الأنبوبة في كأس يحتوي على ماء بارد ثم أضف نقطتين من حامض الخليك الثلجي ونقطتين من محلول خلات الرصاص ماذا حدث؟ ظهور قطرات مائية على جدران الانبوبة الداخلي دليل على وجدود غاز كبريتيد الهيدروجين.

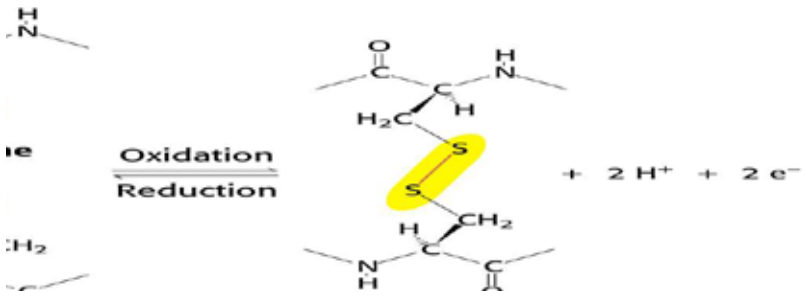
1. إختبار الكشف عن الكبريت الكُلي

الأدوات: بوتقة إحتراق بروسيلينية، أنبوبة اختبار ، سخان، حمام مائي.

المواد: مسحوق الألبيومين ، كربونات الصوديوم، نترات البوتاسيوم ، $BaSO_4$ ، HCl.

الطريقــة:

1. ضع كمية قليلة من مسحوق البيومين البيض في بوتقة إنصهار بروسيلين صغيرة ثم اضف كمية قليلة من مخلوط إحتراق محضر مسبقاً من كربونات الصوديوم ونترات البوتاسيوم بنسبة 1:2 على التوالي.
2. ثم سخن المخلوط في البوتقة بعناية حنى يتكون خليط عديم اللون ، برد محتويات البوتقة ثم أذيبها في قليل من الماء المقطر الدافئ، رشح. أضف حامض الهيدروكلوريك إلى الرشيح ثم سخن إلى درجة الغليان ثم اضف قليلاً من محلول كلوريد الباريوم. تكون راسب ابيض من $BaSO_4$ دليل على وجود الكبريت الكُلي.



3.5.5 التجربة الثالثة: التحليل الكيفي عن الفسفور في البروتينات:

الأدوات: بوتقة إحتراق ، أنبوبة اختبار ، كأس زجاجي.

المواد: الليسثين ، الكازين ، $Mo(NH_4)_2$ ، H_2SO_4.

الطريقــة:

1. ضع كمية قليلة من الليسثين أو الكازين في بوتقة صغيرة ثم اضف كمية مماثلة من بلورات KOH وكمية مماثلة من نترات البوتاسيوم ثم سخن الخليط بشدة وحرص ثم برد ثم أذب محتويات البوتقة في قليل من الماء المقطر ثم رشح.
2. خذ 3 مل من الرشيح في أنبوبة اختبار ثم أضف 2 مل من حامض الكبريتيك المركز و5 مل من محلول مولبيدات الأمونيوم $Mo(NH_4)_2$ ثم دفئ المحلول المتكون. إذا ترسبت بلورات بلون أصفر على جدران الأنبوبة من الداخل فهذا دليل على وجود فسفولبيدت تدل على وجود الفسفور.

4.5.5 التجربة الرابعة: إختبارات التحليل الكيميائي للبروتينات:

4. إختبار البيوريت العادي:

الأدوات: أنبوبة اختبار ، كأس زجاجي.

المواد: محلول البروتين، الكازين ، محلول البيوريت، كبريتات النحاس، NaOH تركيزه 10%.

الطريقــة:

1. ضع في أنبوبة اختبار 2 مل من محلول البروتين تحت التحليل ثم اضف حجماً مماثلاً من محلول NaOH تركيزه 10% ثم رج الأنبوبة وأضف 2 -3 نقاط من كبريتات النحاس تركيزها 0.5% عند الرج يظهر لون بنفسجي (وردي) قارن التجربة مع تجربة مماثلة بأستثناء محلول البروتين وتسمى تجربة مرجعية. الناتج يتوقف على طبيعة المادة البروتينية المستخدمة ، فالبروتينات البسيطة والبيتونات تُعطي لوناً ورديا أما باقي البروتينات فإنها تُعطي لوناً بنفسجياً ولا يختلف اللون الناتج من مادة الجلاتين عن اللون الأزرق.

2. تجربة اختبار البيوريت مع اليوريا:

محلول البيوريت يُعطي نتائج إيجابية في حال المركبات التي تحتوي على مجموعتي كابميل Carbamyl and amine ومجموعة أمين متصلتين ببعضهما البعض مباشرة بذرة كربون واحدة أو ذرة نيتروجين واحدة والمركبات التي تستجيب لهذا الإختبار هي التي يوجد في تركيبها الكيميائي $H_2N\text{-}CN$ or $-C\text{-}N\text{-}NH_2$ وعليه يمكن إجراء هذا التفاعل مع مركبات غير بروتينية ويجب ملاحظة أنه في خالة احتواء المحلول البروتيني على $(NH_4)2SO_4$ كبريتات الأمونيوم لابد من التخلص منها بإضافة كمية زائدة من المحلول القلوي والتسخين لطرد الأمونيا كما في المعادلة التالية:

$$2H2N\text{-}CO\text{-}NH2 \rightarrow OC\text{-}NH\text{-}NH_2\text{-}NH_2 -CO + NH_3$$

الأدوات: أنبوبة اختبار ، كأس زجاجي.

المواد: اليوريا ، محلول البيوريت، كبريتات الزنك 0.5% ، NaOH تركيزه 10%.

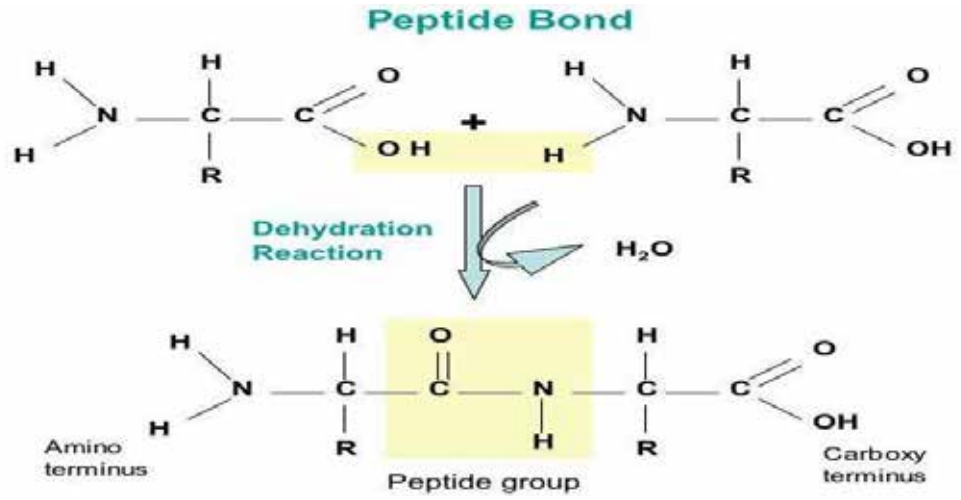
الطريقــة:

ضع في أنبوبة اختبار 1 جم من مادة اليوريا وسخن بلطف حتى ظهور أبخرة غاز الأمونيا ونتيجة تكوين البيوريت تتصلب محتويات الأنبوبة أتركها لتبرد ثم أذب البيوريت قي 5 مل من محلول NaOH تركيزه 10% ثم أضف 3 نقاط من محلول كبريتات الزنك تركيزه 0.5% ظهور لون وردي يؤكد إيجابية التجربة.

3. تجربة تفاعل النينهيدرين Ninhydrine reaction:

يُستخدم هذا التفاعل للكشف وتقدير كل الأحماض الأمينية سواء ان كانت موجودة في حالة حرة أو في صورة بيبتيدات أو في صورة بروتينات وتتنوع النواتج وفقاً لموقع مجموعة الأمين وأعدادها عندما تجاور مجموعة الكاربوكسيل ينتج غاز ثاني أكسيد الكربون وألدهيد وتنطلق الأمونيا ويتكون مركب معقد بنفسجي مزرق في حالة (البرولين والهيدركسي برولين). وعند تسخين المحاليل التي تحتوي على مجموعات أمين مع النينهيدرين تحدث تفاعلات أكسدة وإختزال وأن جزءاً من النينهيدرين غير المختزل يتحد مع الأمونيا الحرة ومع الهيدرابندلين ليُعطي مركباً معقداً بلون بنفسجي مزرق. وتفاعل النينهيدرين يمكن استخدامه في تقدير الأحماض الأمينية كمياً، فمثلاً يمكن تقدير الأمونيا الحرة كمياً ويُستدل بذلك على المجموعات الأمينية

$-NH_2$. او تقدير غاز CO_2 ليُستدل على مجموعة الكاربوكسيل وكذلك تقدير الألدهيد أو قياس درجة تركيز اللون التي تستخدم كوسيلة للتقدير الكمي.



الأدوات: أنبوبة اختبار.

المواد: محلول البروتين، النهيدرين تركيزه 0.01%.

الطريقــة:

خذ 5 مل من محلول البروتين تحت التحليل في أنبوبة اختبار ثم أضف 0.5 مل من محلول النهيدرين تركيزه 0.01% وسخن محتويات الأنبوبة حتى الغليان لمدة دقيقتين ثم أترك الانبوبة لتبرد. هل ظهر لون أزرق؟ بظهوره يكون التفاعل ÷يجابي. في كل الحالات التي تتواجد البروتينات والأحماض الأمينية التي تحتوي على مجموعة هيدروكسيل حرة ومن مجموعة امين في الموقع الفا . وكذلك يكون التفاعل إيجابياً إذا ما توفرت أملاح الأمونيوم للأحماض الأمينية الضعيفة بنسبة 1% فقط أو تراكيز عالية من أملاح الأمونيوم للأحماض القوية وكذلك في بعض الأمينات.

5.5.5 التجربة الخامسة: تفاعل ميللون Millon's :

النظرية: في هذا التفاعل خاص بالبروتينات الصلبة إذا ما توفر تخفيف حجم كاشف ميللون بواسطة أربعة أمثال حجمه من الماء المقطر ثم إضافة البروتين الصلب والتسخين بلطف، حيث يُلاحظ أن حبيبات البروتين غير الذائب في المحلول, وكذلك

يعطي تفاعل ميللون نتيجة إيجابية مع البروتينات الحاوية أحماض أمينية تحتوي مجموعات فينولية مثل التيروسن tyrosine حيث يعطي لوناً أحمراً عندما يتفاعل مع نترات الزيبقوز في حامض النتريك (كاشف ميللون) علماً أن التفاعل يكون إيجابياً سواءاً أن كان الحامض الأميني حراُ أو مرتبط في صورة بروتينية ، عموماً فإن اختبار ميللون لا يتفاعل بسهولة مع أملاح المواد غير العضوية الموجودة بتراكيز عالية إذ يترسب الزئبق ويصبح كاشف ميللون غير فعال واما إذا أُريد اختبار مواد قلوية فيجب معادلتها قبل إجراء التفاعل إذ يساعد القلوي على ترسيب أكاسيد الزئبق السوداء والصفراء على السواء.

الأدوات: أنبوبة اختبار

المواد: محلول البروتين ، (نترات الزئبقوز ونترات الزئبقيك في حامض النيتروز وحامض النيتريك). حضر كاشف ميللون بهضم جزء واحد بالوزن من الزئبق مع جزئين بالوزن من حامض النتريك المركز ثم خفف المحلول الناتج بالماء المقطر بحجمين منه.

الطريقــة:

ضع في أنبوبة اختبار 5 مل من محلول البروتين المخفف تحت التحليل ثم اضف 4 نقاط من كاشف ميللون (نترات الزئبقوز ونترات الزئبقيك في حامض النيتروز وحامض النيتريك). سخن المحتويات ببطء وجذر إلى درجة الغليان على لهب هادئ سجل ملاحظتك واستنتاجاتك عن أكبر عدد ممكن من البروتينات المتوفرة.

6.5.5 التجربة السادسة: تفاعل زانثوبريتك Xanthoprotic's :

النظرية: يًشترط في هذا التفاعل وجود مجموعة فينايل phenyl حلقية في المادة البروتينية تحت التحليل حيث تكون مع حامض النيتريكالمركز نيتروزات لونها أصفر وعند إضافة محلول قلوي تتحول إلى أملاح نيتروزات برتقالية اللون والتفاعل يكون إيجابياً مع معظم البروتينات لأنها غالباً تحتوي على أحماض أمينية مثل التيروسن tyrosine والفينايل انيلين phenyl aniline والتربتوفان tryptophan، الأمينات العطرية لأن حلقة البنزين تشكل الشرط الاساسي لإيجابية تفاعل النترتة nitra-tion وبها تتحول اللون إلى برتقالي وعند تعادل حامض النيتريك بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم.

الطريقــة:

ضع في أنبوبة اختبار 3 مل من محلول البروتين ثم أضف 1 مل من حامض النيتريك المركز وعندها سوف يتكون راسب ابيض اللون يتحول إلى اللون بالتسخين غلى اللون الأصفر الذي يذوب في في النهاية مُضفياً على الخليط لوناً أصفراً وعند تحويل الخليط إلى قلوي بإضافة كمية زائدة من محلول NH_4OH أو NaOH يتحول اللون تدريجياص غلى اللون البرتقالي. يمكن أن يحدث التفاعل مع الفينول بدلاً عن لبروتين يُلاحظ ظهور اللون الاصفر الذي يتحول إلى برتقالياً عند إضافة المحلول القلوي.

تفاعل نيتروبروسيد الصوديوم Na-Nitroprusside

النظرية: يُعطي محلول نيتروبيروسيد الصوديوم المحضر في محلول قلوي من هيدروكسيد الصوديوم أو الأمونيوم لوناً أحمراً مع البروتينات التي تحتوي على مجموعة سلفاهيدريل الموجودة في السيستين (-SH) ويتكون نتيجة لذلك لون احمر بنفسجي ويتلاشى تدريجياً بعد عدة دقائق. أما البروتينات التي تحتوي على مجموعة كبريتية مؤكسدة (-S-S-) فإنه يعطي نتيجة سالبة ما لم تتختزل المجموعات الكبريتية.

7.5.5 التجربة السابعة: ترسيب البروتينات Precipitation of Proteins:

ترسيب البوتينات بواسطة المعادن الثقيلة : Precipitation of proteins by heavy metals لتفاعلات ترسيب البروتينات أهمية بيولوجية قصوى وقد تمكن ترسيبها بواسطة عدة طرق وعوامل من اهمها ما يلي: من هذه المعادن الثقيلة والتي ترسب البروتينات الزئبق Hg والرصاص Pb والفضة Ag والنحاس Cu والتي توجد في صورة أيونات مع أملاحها مثل : , $AgNO_3$, $Pb(CH_3COO)_2$, HgCl , $CuSO_4$, حيث يترسب البروتين نتيجة لإرتباطه بأيون المعدن الثقيل.

الطريقــة:

خذ ست أنابيب إختبار تحتوي كل منها على 3 مل من محلول البروتين المخفف ثم أضف إلى الأولى محلول كلوريد الزئبقيك ببطء نقطة نقطة حتى يترسب البروتين لأن زيادة المحلول المعدني تذيب الراسب البروتيني المتكون، كرر نفس الخطوة في الأنابيب الأخرى مستخدماً محاليل خلات الرصاص، كبريتات النحاس، كلوريد الزئبقوز ، كلوريد الباريوم ومحلول نترات الفضة سجل نتائجك بكراسة المعمل.

8.5.5 التجربة الثامنة: ترسيب البروتينات بواسطة الكواشف الفعالة للقلويدات Precipitation of Proteins by Alkaloids reagents:

النظرية: كواشف الفعالة للقلويدات تشمل حامض التانيك Tannic acid وفسفوتنستيك phosphtenstic acid وحامض البكريك Picric acid حيث تترسب البروتينات نتيجة لإرتباطها بالشقوق الحامضية.

الطريقــة:

ضع في 6 أنابيب اختبار 3 مل من محلول البيومين البيض المخفف ثم أضف إلي الأنبوبة الأولى محلول حامض البكريك نقطة نقطة تدريجياً حتى يتم ترسيب تام للبروتين. كرر نفس التجربة لبقية الأنابيب الخمسة مستخدماً على التوالي أحماض الفسفومولبيديك ، سلفوسليتيستك ، وثلاثي كلورو خليك ، وحامض التانيك نقطة نقطة إلى استكمال الترسيب في كل الأنابيب ، سجل ملاحظتك واستنتاجاتك؟.

9.5.5 التجربة التاسعة: ترسيب البروتينات بواسطة محاليل مركزة لبعض الأملاح (Salting out) Precipitation of Proteins by concentrated salt

الفكرة: يتم ترسيب البروتينات نتيجة حدوث تفاعل تعادل في الشحنات الكهربائية ونزع طبقة الماء المحيطة بالجزيئات البروتينية عندها يحدث تراكم للبروتينات في المحاليل وفي هذه الحالة لا يحدث أي تغيير في التركيب الداخلي لجزيئات البروتينات وبالتالي من الممكن إعادة ذوبان البروتين بإضافة المزيد من المذيب الأصلي وتشمل الأملاح المرسبة كبريتات الأمونيوم وكبريتات الصوديوم وكلوريد الصوديوم.

الطريقــة:

أضف إلي انبوبة إختبار تجتوي على 5 مل من محلول البيومين البيض حجماً مماثلاً من محلول مشبع من كبريتات الأمونيوم يصبح المزيج نصف مشبع وعندها لا يلاحظ أي ترسيب للبروتين. خذ في أنبوبة أخرى تحتوي على 5 مل من محلول البيومين البيض وأضف 5 مل من محلول كبريتات الأمونيوم ورج حتى يصبح ورج حتى يصبح المحلول مشبعاً حينها يلاحظ ترسب البروتين الذي يمكن ترشيحه وعند أخذ جزء من الراسب واضافة قليل من الماء اليه ورجه يُلاحظ ذوبانه. أما عند تشبع 5 مل من محلول ألبيومين البيض بواسطة محلول من كلوريد الصوديوم لا يحدث ترسيب وعند

’ضافة 3 نقاط من حامض الخليك المخفف إلى محتويات الأنبوبة يترسب البروتين.

10.5.5 التجربة العاشرة: ترسيب البروتينات بالكحولاتPrecipitation of Proteins by Alcohol

النظرية: يتم ترسيب البروتينات أيضاً بواسطة عوامل توزع طبقة الماء حول البروتين (الكحولات) فيتحول البروتين نتيجة لنزع طبقة الماء إلى معلق يسهل تجميع حبيباته عند غضافة كمية قليلة من محلول ملحي ، معلوم أن الكحولات تؤثر على بعض البروتينات مثل البيومين البيض فتحدث نتيجة لذلك تغيرات لخواص البروتين (الذوبان) تسمى هذه العملية بالتجميع Coagulation والتي من الممكن إحرائها بواسطة الحرارة كما يحدث لكثير من البروتينات.

الطريقــة:

خذ 10 مل من الكحول الإيثيلي 95% في انبوبة اختبار ثم اضف إلي الأولى نقطة واحدة من حامض HCl المخفف وإلى الثانية أضف 5 نقاط من محلول NaOH تركيزه 5%، ولا يُضاف غلى الثالثة أي حامض او قلوي ثم اضف الى المخليط عدة نقاط من محلول ألبيومين البيض. ماذا يحدث؟ ما هي استنتاجاتك؟

أعلى نقطة لترسيب البروتين بواسطة الكحول هي نقطة التعادل الكهربي للبروتين أي عندما يصبح البروتين متعادلاً كهربائياً وفي حالة ألبيومين البيض تكون هذه النقطة عند درجة pH=4.6 وعندها يحدث تجميع للبروتين وذلك لتوفر بيئة كحولية عند نقطة التعادل الكهربائي ولا يعود البروتين إلى حالته الاصلية أبداً.

11.5.5 التجربة الحادية عشر: ترسيب البروتينات بحامض النيتريك Precipita-tion of Proteins by HNO_3

الفكرة: تكفي إضافة عدة نقاط من حامض النيتريك المركز إلى البروتين لظهور الراسب البروتيني.

الطريقــة:

ضع 2 مل من حامض النتريك المركز في انبوبة اختبار وبحذر شديد ثم اضف حجماً مماثلاً من محلول ألبيومين البيض على سطح الحامض تتجمع ببطء طبقة صلبة

من البروتين بين السائلين. يمكن تكرار التجربة باستخدام خليط من حامض النيتريك المركز ومحلول مشبع من كبريتات الماغنيسيوم بنسبة 5:1 على التوالي يلاحظ ظهور الراسب البروتيني وبصورة أوضح تشكيلاً.

12.5.5 التجربة الثانية عشر: تجميع البروتينات بالحرارة Coagulation of Proteins by heat

1. سخن في أنبوبة اختبار 5 مل من محلول ألبيومين البيض إلى درجة الغليان ، يتجمع البروتين و لا يذوب ثانية.
2. أعد التجربة مستخدماً حامض الكبريتيك المركز هل ترسب البروتين ؟ هل يمكن إرجاعه؟ سجل ملاحظاتك واستنتاجاتك عن عدة مواد بروتينية أخرى في كراسة المعمل.

الــمراجـــع

1. أحمد، عبدالعزيز عويس وعبدالعزيز إبراهيم الواصل، (1418)، **الكيمياء العامة العملية**، دار الخريجي للنشر والتوزيع، الرياض.
2. إبراهيم، زامل الزامل وآخرون، (1418ه)، **الكيمياء التحليلية**، دار الخريجي للنشر والتوزيع الرياض.
3. أحماد، مدحت سلام وآخرون، (1421ه)، **مبادئ الكيمياء العملية (الجزء الثاني)**، دار المعارف، القاهرة .
4. **اساسيات الكيمياء التحليلية**، (1429ه)، المؤسسة العامة للتدريب التقنى والمهنى، السعودية، طبعة الأولى .
5. البدر، عبدالرحمن بن عبدالعزيز، (1991)، **الكيمياء التطبيقية، كتاب العملي**، الطبعة الثانية، وزارة المعارف المملكة العربية السعودية.
6. خطاب، عبدالقادر حسن والحارث، محجوب، (1996)، **المرشد العملي في الكيمياء الحيوية الزراعية**، جامعة الخرطوم، شمبات، دار جامعة الخرطوم للطباعة والنشر.
7. خيرية محمد عبدالله الأحمري، (1430ه)، **محاضرات الكيمياء التحليلية (التحليل الحجمى والوزني)**، جامعة الملك عبد العزيز، المملكة العربية السعودية.
8. سالم، شويمان و إبراهيم صالح ، (1991)، **تقنية المختبرات**، الطبعة الأولى، وزارة المعارف المملكة العربية السعودية.
9. صآح الدين، مصطفى سلطان، محمد، عبدالعزيز الحجايل،(1426ه)، **التحليل النوعي غير العضوي**، جامعة الملك سعود،. الرياض.
10. عبد المطلب يوسف جابر وآخرون، (1986)، **الكيمياء التطبيقية والنشاطات العملية**، الطبعة الأولى، التطوير التربوي، الإدارة العامة للمناهج ، المملكة العربية السعودية.
11. فتحي، سيد زكي، (1424ه) ، **الكيمياء غير العضوية - سلسلة الكيمياء العملية، الجزء الثاني**، مطابع الحميضي، الرياض.
12. مسعود فرج أبوسته، (بدون تاريخ)، **تجارب في الكيمياء التحليلية (التحليل الكمي الحجمى والوزني**، كلية العلوم، جامعة سبها.

ملحقات متنوعة Miscellaneous Appendices

طرق التعبير عن تراكيز المحاليل:

المحاليل المئوية: يعبر عن تركيز المادة على أساس أنها تُؤخذ وزناً أو حجماً ثم تُذاب في المحلول ويستكمل إلى العلامة «100» وزناً أو حجماً.

النسبة المئوية الوزنية وزن/ وزن (w/w)

النسبة المئوية الوزنية: هي عبارة عن كتلة المادة المذابة مقاسة بالجرامات الموجودة في مائة جرام من المحلول

$$\text{Solute\%} = \frac{\text{m2}}{\text{msol}} \text{ x } 100$$

2-النسبة المئوية الحجمية هي عد الجرامات من المادة الذائبة في 1 لتر من المذيب

10جرام (Na_2CO_3) ذائبة في 100mL ماء محلول 10% (g/L).

تحضر المحاليل عادة بإذابة وزن معين من المادة المطلوب تحضيرها في حجم معين من المذيب بغستخدام الدوارق الحجمية Volumetric Flasks.

طرق وأساليب التعبير عن التركيز الى:

- **التركيز بدلالة وحدات كتلة / وحدات حجم**
  1. القوة (F): (**Volume/Liter**)
  2. النسبة المئوية الحجمية w/v%
  3. المولارية (M)
  4. العيارية (N)
- **التركيز بدلالة وحدات كتلة / وحدات كتلة**
  1. المولالية (M)
  2. النسبة المئوية الوزنية w/w%

أ- **التركيز بدلالة وحدات كتلة / وحدات حجم :**

1- **القوة (F) : (Volume/Liter):** هي عد الجرامات من المادة الذائبة في 1L من المذيب.

5جرام (NaCl) ذائبة في 100 mL محلول قوته 5g/L.

المحلول المولالي Molal solution : عبارة عن الوزن الجزيئى للمادة بالجرامات مذاباً في 1000g solvent

3- المحلول المولارى Molar solution :-

1000mL solvent عبارة عن الوزن الجزيئى للمادة بالجرامات مذاباً في

وزن المادة المطلوبة = المولارية × الوزن الجزيئي × الحجم باللتر

4- المحلول العياري Normal solution:

عبارة عن الوزن المكافئ للمادة بالجرامات مذاباً في 1000mL محلول. والنظام الشائع الاستخدام في تحليل الأغذية هو نظام العيارية ولكن المحلول العياري (1N) قليل الاستخدام بسبب قوة تركيزه ويفضل عليه استخدام محاليل قياسية أقل قوة مثل (0.1N) أو (0.05N) أو (0.01N).

الوزن المكافئ لحمض = الوزن الجزيئى ÷ عدد أيونات الهيدروجين

ويُصاغ القانون كما يلي: $\mathbf{N} = \frac{\text{No of equivalent grams}}{\text{volume of solution in L}}$

أحسب الوزن المكافئ لحمض الكبريتيك H_2SO_4. حيث :H=1,S=32,O=16

الوزن المكافئ لحمض الكبريتيك = الوزن الجزيئي

عدد أيونات H^+

$\frac{(16\times4)+32+(1\times2)}{2}$ =	49g =

49 جرام(H_2SO_4) ذائبة في 1L محلول 1N

4.9 جرام(H_2SO_4) ذائبة في 1L محلول 0.1N

✓ **الوزن المكافئ لقاعدة = الوزن الجزيئي/ عدد مجموعات OH**

✓ **الوزن المكافئ لملح = الوزن الجزيئي / عدد أيونات الفلز × تكافؤ الفلز**

✓ **وزن المادة المطلوب = العيارية (N)×الوزن المكافئ× الحجم باللتر**

- **التركيز بدلالة وحدات كتلة / وحدات كتلة:**

1. المولالية (M): وتمثل عدد الجرامات الجزيئية (المولات) من المادة الذائبة في 1000g من المذيب.

الكثافة والثقل النوعي للمحاليل Density and Specific Gravity of Solutions

الكثافة (density) هي العلاقة بين كتلة المادة ووحدة الحجم أما الثقل النوعي (sp.gr) فهو نسبة الكتلة للمادة الى حجم من الماء مساو لهذه الكتلة عند درجة حرارة (4) ووحدة الكثافة في النظان المتري عبارة عن (Kg/L) أو (g/mL).

الخطوة الأولي: يتم حساب عيارية أو مولارية الحامض او القاعدة المركزة Concentrated باستخدام العلاقة التالية.

العيارية = الكثافة النسبة المئوية 1000 مقسومة على الوزن المكافئ 100

المولارية = الكثافة النسبة المئوية 1000 مقسومة على الوزن الجزيئي 100

الخطوة الثانية: يتم حساب الحجم اللازم تخفيفه من المحلول المركز للحصول علي المحلول القياسي المطلوب تحضيره وذلك باستخدام قانون التخفيف Dilution Law

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

احسب التركيز المولاري لحمض النيتريك HNO_3 (M. wt = 63) في محلول اذا كانت قيمة ثقله النوعي (1.42g/mL) ونسبة الحمض تساوي 70%؟

عدد جرامات الحمض المركز في اللتر = 1000 = 1420g

الوزن الفعلى للحمض في اللتر = 0.70×1420 = 994g/L

M= No. of moles / L = 994/63= 16M

احسب الحجم المطلوب من الحمض المركز الذي يحتوي على 37% من HCl (M.wt= 36.5) وثقله النوعي (1.18g/mL) وذلك لتحضير 100mL من الحمض بتركيز 0.6M

مولارية للحامض المركز = وزن الحامض(g/L)النسبة الوزنية× 1mole

الوزن الجزيئي (M.wt)

مثال: Na_2CO_3

حيث :Na=23,C=12,O=16

الوزن المكافئ لكربونات الصوديوم Na_2CO_3=

2 =(16×3)+12+(23×2)

53 = 106 =46+12+48 جرام

2 2

53 جرام من Na_2CO_3ذائبة في ← محلول 1ع

1لتر

5.3جرام من Na_2CO_3ذائبة في ← محلول0.01ع

وزن المادة المطلوب = العيارية (N)×الوزن المكافئ× الحجم باللتر

المؤلف في سطور

الدكتور آدم أحمد فرح نصر

أستاذ مشارك، قسم الكيمياء، كلية التربية، جامعة كردفان، السودان.

1. تاريخ ومكان الميلاد: 1974/01/01م الأبيض ولاية شمال كردفان ، السودان.
2. الحالة الإجتماعية: متزوج وأب لخمسة أطفال
3. اللغات: اللغة العربية والانجليزية بطلاقة.
4. التخصص العام الكيمياء: التخصص الدقيق: الكيمياء التحليلية
5. دكتوراه في الكيمياء التحليلية، جامعة الجزيرة، ود مدني السودان، .2014
6. ماجستير الكيمياء التحليلية، جامعة الجزيرة، ود مدني السودان، 2007.
7. بكالوريوس في الكيمياء، جامعة الفاشر، كلية التربية، قسم الكيمياء، 2002.
8. أول رئيس هيئة تحرير لمجلة جامعة كردفان للعلوم التربوية والإنسانية. 2020/09/07م.
9. عضو مجلس الإدارة التأسيسي للجمعية الدولية للمجلات العلمية بيروت لبنان.
10. عضو هيئة تحرير مجلة الباحث للعلوم والتكنولوجيا بالمركز العربي الدنماركي للدراسات المستقبلية (داسفس DACFS) أكاديمية شمال أروبا بالدنمارك.
11. عضو الجمعية الكيميائية السودانية.
12. نائب عميد كلية التربية في الفترة 2018/03/01 إلى 2019/08/22م.
13. رئيس قسم الكيمياء لدورتين .
14. عضو الجنة الفنية للمعامل جامعة كردفان 2020/12/03م.

15. نائب عميد كلية التربية وعضو مجلس الأساتذة من 2018/03/01م حتي 2019/09/30.
16. عضو مجلس أساتذة جامعة كردفان في الفترة من 2010/08/12 -2018/03/31م.
17. عضو مجلس أبحاث كلية التربية من2010/03/01 -2014/08/12 م.
18. عضو لجنة تطوير منهج الكيمياء كلية التربية جامعة القضارف 2018/01/15م.
19. عضو لجنة وضع منهج قسم الكيمياء كلية التربية جامعة شرق كردفان 2017/04/18م.
20. أشرفت على 3 طلاب دكتوراه و12 طالب ماجستير، ومشرف مساعد علي 3 بحوث دكتوراه 12 طالب علي مستوي الماجستير .
21. المشاركة في أكثر من عشرون من المؤتمرات الدولية والدورات التدريبية والكورسات والورش.
22. البحوث المنشورة نشرت 18 ورقة علمية في مجلات علمية محكمة محلية وعالمية.
23. لي ثلاثة كتب قيد النشر.

القارىء الكريم:

سلسلة الدراسات العلمية هي مجموعة من الدراسات والبحوث العلمية الرصينة الهادفة، عملت دار آريثيريا للنشر والتوزيع على تبنيها والاهتمام بها ونشرها بالشراكة مع مجلة القُلزم للدراسات العلمية.. خدمةً للبحث العلمي في مجال الدراسات والبحوث العلمية.

القارئ الكريم:

تثمن دار آريثيريا للنشر والتوزيع المجهودات العلمية لجميع المفكرين والمختصين والباحثين من مختلف الدول العربية وخارجها، وتؤكد بأنها سوف تعمل بكل جد واجتهاد على توسيع قاعدة النشر العلمي وإتاحته عبر الدار وشركائها، لنشر البحوث التي تسهم في رفد المكتبة العربية والعالمية بالجديد المفيد.

القارئ الكريم:

العالم اليوم يؤمن بالعمل الجاد والبحوث العلمية الرصينة ذات المردود الإيجابي على الفرد والمجتمع، ومن خلال هذا المحور نعمل دائما - بحول الله تعالى - كي تكون الدار منبراً علمياً يشار إليه بالبنان. بإذنه تعالى.

APD
دار آريثيريا للنشر والتوزيع
Arrythria for Publishing and Distribution