

عنوان الكتاب : الكيمياء العضوية

ج ١ ، ج ٢

المؤلف : د/و.هـ. بركن و د/ كينيچ

سنة النشر : ١٩٢٥

رقم العهدة : ٥٥٧٦

الـ ACC : ٢٣٦٦

عدد الصفحات : ٢٩٣

رقم الفيا م : ٩

AC/C277
وزارة المعارف العمومية



كتاب

الكيمياء العضوية

الجزء الأول والثاني
٥٤٦

تأليف

الدكتور و. ه. بركن (W. H. Perkin)

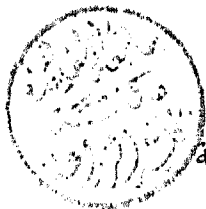
أستاذ علم الكيمياء بجامعة فنكوتور يا بمدينة منشستر

والدكتور كيبينج (F. Stanley Kipping)

أستاذ علم الكيمياء بجامعة نوتنجهام

المطبعة الأميرية بالقاهرة

١٩٢٥



محتويات

كتاب الكيمياء العضوية

الجزء الأول

صفحة

مقدمة	(٨)
الباب الأول — تركيب المركبات العضوية وتنقيتها وتحليلها	١
الباب الثاني — استنتاج الرمز من نتائج التحليل وتقدير الوزن الجزيئي	٢٥
الباب الثالث — بنية أى تركيب المركبات العضوية	٣١
الباب الرابع — الأيدروكربونات المركبة المشبعة	٣٧
الباب الخامس — الأيدروكربونات المركبة غير المشبعة	٥٣
الباب السادس — الكحولات الأحادية الادرات	٦٦
الباب السابع — الأثيرات	٨٦
الباب الثامن — الألديدات والكيثونات	٩٠
الباب التاسع — الأحماض الدهنية	١٠٣
الباب العاشر — الأستيرات	١٢٧
الباب الحادى عشر — مركبات الأزوت الألكيلية أى الأمينات	١٤١
الباب الثانى عشر — الجليكولات وحاصلات أكسيداتها	١٤٨
الباب الثالث عشر — الاستيريواسوميرزم	١٦٣
الباب الرابع عشر — كحول ثلاثى ايدريك وكحول البولى ايدريك	١٧١
الباب الخامس عشر — الكربوايدرات	١٧٧
الباب السادس عشر — مركبات السيانوجين ومشتقاتها	١٨٩
الباب السابع عشر — أحماض الأمينو ومشتقاتها	٢٠١

(أ)



مقدمة

رأت وزارة الزراعة سعياً وراء نشر العلوم باللغة العربية ترجمة كتاب "الكيمياء العضوية" تأليف الدكتورين و. ه. بركن (W.H. Perkin) أستاذ علم الكيمياء بجامعة فيكتوريا بمدينة منشستر، ف. استانلي كيننج (F. Stanley Kipping) أستاذ علم الكيمياء بجامعة نوتنجهام أسوة بكتاب الكيمياء غير العضوية الذي تقدمه .

وقد راعت الوزارة حاجة الطلبة بمدرسة الزراعة العليا بالجيزة فدفعت الكتاب إلى أستاذي هذا العلم بالمدرسة المذكورة أحدهما لمراجعة مادته قبل الشروع في الترجمة وحذف ما ليس له كبير شأن من فروع البحث في دراسة علم الكيمياء العضوية رغبة في تسهيل التحصيل على المتعلم ، والآخر لمراجعة الترجمة بعد أن تولأها قلم الترجمة الفنية بالوزارة .

وإذ أن علم الكيمياء على الجملة علم مطروق من زمن غير قريب وتكاد ألفاظه الاصطلاحية لا يتغير منطوقها بتغير اللغات فلم تكن هناك صعوبة في نقلها إلى العربية بمراعاة قواعد النقل التي أجمع عليها المؤلفون والمترجمون في هذا العلم من زمان بعيد .

والمأمول أن يجيء هذا الكتاب وافياً بالفرض الذي نقل من أجله .

(د)



الجزء الثاني

صفحة	
٢٠٥	الباب الثامن عشر — استحضار وتفتيح ونحوها البنزين
٢١١	الباب التاسع عشر — تركيب البنزين وتشابه تركيب (ايسوميريه) مشتقاته
٢٢٣	الباب العشرون — الخواص العامة للركبات العطرية
٢٢٧	الباب الحادي والعشرون — مجانسات البنزين وايدروكربونات أخرى
٢٣١	الباب الثاني والعشرون — المشتقات الهلوجينية للبنزين ومجانساته
٢٣٦	الباب الثالث والعشرون — المركبات الأزوتية
٢٤٠	الباب الرابع والعشرون — مركبات الامينو والأمينات
٢٤٥	الباب الخامس والعشرون — أملاح الديازونيوم
٢٤٨	الباب السادس والعشرون — أحماض الكبريتونيك
٢٥٠	الباب السابع والعشرون — الفينولات
٢٥٦	الباب الثامن والعشرون — الكحولات والالدهيدات العطرية
٢٦١	الباب التاسع والعشرون — أحماض الكربوكسيليك
٢٦٤	الباب الثلاثون — أحماض الفينيليك وايدروكس الكربوكسيليك
٢٦٨	الباب الحادي والثلاثون — الفثالين ومشتقاته
٢٧١	الباب الثاني والثلاثون — الأنتراسين
٢٧٤	الباب الثالث والثلاثون — القلويات النباتية
٢٨٠	الباب الرابع والثلاثون — بعض المكونات المركبة المكونة للحيوان والنبات
٢٨٦	الباب الخامس والثلاثون — التربينات وما يتصل بها من المركبات
٢٨٩	الباب السادس والثلاثون — الأصباغ واستعمالها

والظاهر أن التسليم بهذا الفارق الكائن بين المركبات العضوية وغير العضوية كان هو المذهب الشائع حتى عام ١٨٢٨ إذ تمكن العالم وهلمن استحضار اليوريا (وهي إحدى مفرزات بعض الكائنات الدنيا الحيوانية) من سيانات النوشادروهي مادة يمكن اعتبارها غير عضوية أى معدنية لا مكان استحضارها في المعمل . وقد دلت هذه العملية التركيبية على أن تأثير الكائن الحي ليس ضروريا لاستحضار المادة العضوية — اليوريا .

ثم ظهر على مدى الأزمان أن عدّة مواد أخرى مما يسمى "مواد عضوية" يمكن استحضارها في المعمل من أجسام غير عضوية وانتهى الأمر بانتشار الرأي الآتى وهو : بالرغم من أن كثيرا من العمليات التى تحدث فى الحيوانات والنباتات لا يمكن حتى الآن إجراؤها فى المعمل وذلك لغير سبب سوى قلة الدراية فان تكوّن المركب العضوى ليس أكثر احتياجا الى معونة قوّة حيوية من تكوّن المركب غير العضوى .

وبما أن هذا الفارق المفروض وجوده بين فرقتي المركبات قد تقتر أنه وهى فقط فقد ترتب على ذلك أن الاصطلاحين "عضوى" و"غير عضوى" فقدا . غير أنهما لا يزالان مع ذلك يستعملان فى تقسيم المركبات الكيميائية للأسباب الآتية :

(١) ان مركبات الكربون التى قد اهتدى الى معرفتها حتى الآن هى أكثر بكثير من المعروف من مركبات أى عنصر آخر ؛ (٢) هذه المركبات الكربونية متشابهة وهى شديدة المخالفة لمركبات العناصر الأخرى من حيث السلوك . والواقع أنها تؤلف فرقة متميزة . لذلك يحسن جعلها فرقة قائمة بذاتها وتمييزها بالاصطلاح "عضوية" وهو ذلك الاسم الذى يذكرنا أن المركبات الكربونية هى أهم مكونات الحيوانات والنباتات كافة . وبناء عليه فالكيمياء العضوية هى كيمياء المركبات الكربونية .

بعض الأبسط من المركبات الكربونية مثل ثانى أكسيد الكربون وأول أكسيد الكربون مما هو ذو أهمية عامة يشرح دائما فى كتب الكيمياء غير العضوية لأنه أكثر ملاءمة . وهى مع ذلك مركبات عضوية لاشتمالها على الكربون .

أما الأسباب التى من أجلها كان عدد المعلوم من مركبات الكربون كثيرا جدا فهذه ليست عويصة المطلب . وذلك أن جميع المهتم من مكوّنات الحيوانات والنباتات مشتق من الكربون وكثير من هذا المهتم يوجد بكثرة مفرطة . وهذه المركبات الكائنة طبيعيا قد كان كل واحد منها هو الأصل الذى منه استخرجت عدّة مركبات أخرى بطريقة صناعية فى المعمل . وهذه المواد الجديدة جعلت أيضا أغراضا لمواولة الفحص .

تركيب المركبات العضوية — ان معظم المركبات العضوية هى على كثيرها لا يتجاوز عدد المكونات فيها ما بين عنصرين الى أربعة أو خمسة عناصر وكثير من هذه المركبات لا تحوى خلاف الكربون والايديروجين وتسمى الايديروجينات المكبنة .

وأهم فارق بين الكربون وبين سائر العناصر هو أن ذرات الكربون يظهر أنها ذات قدرة على الاتحاد بعضها ببعض أو على الاتحاد بالايديروجين الى درجة غير محدودة مكونة بذلك ايديروجينات مكبنة من قبيل ك_٢ يد_٦ ك_٢ يد_٦ وهلم جرا مما تكون جزئياته مؤلفة غالبا من عدد عظيم من الذرات . أما غير الكربون من العناصر فقلما تتحد بالايديروجين لتكوين أكثر من بضعة مركبات قلائل ويظهر أن قدرة ذراتها على الاتحاد بعضها ببعض إنما هى قدرة محدودة جدا .

المركبات العضوية — أمثال السكر واللشا وحامض الطرطريك الكائنة فى عالم النبات تتألف عادة من الكربون والايديروجين والأكسجين وان كان القليل من هذه المركبات — كالمورفين والاسترخين — تشتمل على الأزوت أيضا . والمركبات العضوية الكائنة فى عالم الحيوان تحتوى عادة الأزوت مع الكربون والايديروجين والأكسجين . فاليوريا وحامض اليوريك مثلا يتألفان من هذه العناصر الأربعة . وبعض المواد النباتية والحيوانية تتضمن أيضا الكبريت والفسفور .

والمركبات العضوية المحضرة فى المعمل تكون غالبا مشتتة على هلوچين أو معدن فضلا عن احتوائها اثنين أو ثلاثة من العناصر المذكورة آنفا . ومعظم

المواد الالامعدنية تعرف لها مشتقات عضوية . ثم لا شك في أنه قد يمكن تحضير مركب كربوني مشتمل على أى عنصر معلوم خلاف عناصر فصيلة الأرجون .

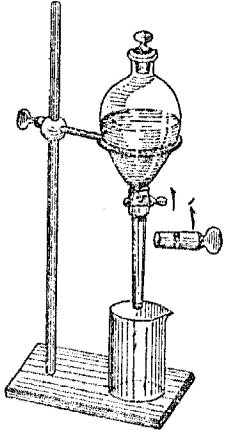
فصل المركبات العضوية وتنقيتها — لا تكاد تكون هناك حاجة الى القول بأن كل مادة عضوية يجب أن تحلل تحليلًا كيميا إذا أريد أن يجعل لها رمز . وأن تحضير المركب على حالة نقاء هو أمر يجب أن يكون سابقا للتحليل الكمي . ومعلوم أن تنقية المركب العضوى أعنى فصله من أى مخلوط كان هو فى الغالب أمر عظيم المشقة ثم ينبغى استعمال طرق مختلفة لاختلاف الحالات . وبناء على ذلك فانه ان استحال علينا أن نورد من الارشادات ما يكون منطبقا على كل حالة فقد يمكننا إيراد بيان موجز بالطرق الأكثر أهمية .

فأول شيء يبدأ به هو إشعال جزء صغير من المادة فوق لوح رقيق من البلاطين . فاذا تحلقت بقية عديمة الاشتعال فيحتمل أن تكون هذه المادة ملحا لبعض الأحماض العضوية أو انها تشتمل على مركبات غير عضوية كائنة فيها هيئة شوائب .

وفصل المادة العضوية عن المادة غير العضوية يمكن اجرائه عادة برج المخروط أو تدفنته مع مادة مذيبة كالكحول أو الأثير أو البنزين أو الكلوروفورم أو البتروليوم أو غيرها مما يجرى مجراها . ومعظم المركبات العضوية يذوب فى واحد من هذه السوائل بينما المركبات غير العضوية بوجه عام لا تذوب أو لا تكاد . وقد يستعمل الماء أو الأحماض المخففة لعين هذا الغرض إذ أن كثيرا من المواد غير العضوية يذوب فى هذه السوائل وكثيرا من المواد العضوية لا يذوب فيها .

والفصل بين مادتين عضويتين أو أكثر قد يمكن اجرائه أحيانا بطريقة مشابهة لما ذكره . وفى أمر المخروط المؤلف من سكر القصب وحامض الطرطريك وحامض البنزويك مثلا فكل ما يمكن فصله بواسطة إذابته بالأثير هو حامض البنزويك فقط . بعد ذلك يمكن فصل حامض الطرطريك عن السكر بواسطة المعالجة بالكحول الذى هو أسرع اذابة للحامض المذكور منه للسكر .

أما المواد العضوية الصلبة أو السائلة مما هو معلق فى الماء أو ذائب فيه فيمكن فصلها غالبا برج المخروط أو المحلول مع مادة مذيبة مثل الأثير أو البنزين أو الكلوروفورم أو ما شاكل ذلك مما لا يمتزج بالماء . وهذا يعمل فى قمع فاصل (شكل ١) .



(شكل ١)

وبعد العملية يفصل المحلولان بإدارة الصنبور (١٦٦) وارقة ما هو كائن أسفل . ثم تكرر هذه العملية الاستخراجية اذا اقتضت الحال ذلك باضافة كمية جديدة من المادة المذيبة العضوية . ثم ان المستخرجات المتحددة تجفف بمعالجتها بمادة سالبة للتأدرت . وبعد ذلك تفصل المادة المذيبة بواسطة التقطير أو يترك المحلول ليتبخر .

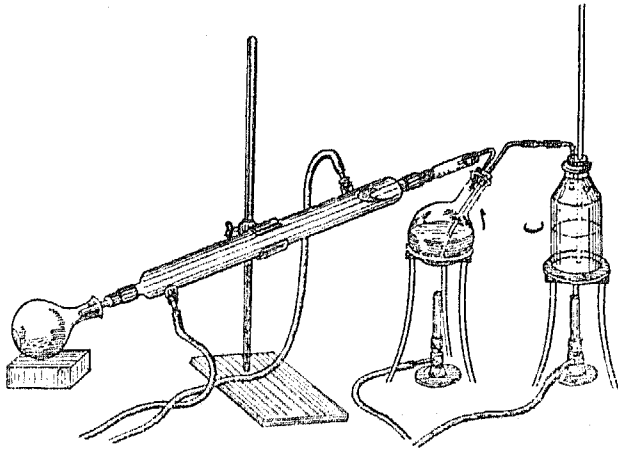
فى العمليات الاستخراجية المؤداة بواسطة الأثير أو البنزين أو البترول تكون الطبقة العليا هى المادة العضوية المذيبة . غير أن الكلوروفورم أثقل من الماء .

عملية البلورة — هى طريقة فعالة لفصل المواد الصلبة العضوية وتنقيتها شرط أن تكون المادة المذيبة ملائمة .

يسخن نحو ستيجرام من المادة فى أنبوبة اختبار مع ١-٢ سم. م. من مادة مذيبة (كالماء أو الأثير أو الكحول أو ثانى كبريتور الكربون أو البنزين أو البترول الخفيف وهلم جرا) ثم يترك السائل الساخن ليبرد . فاذا رسبت المادة حينئذ على هيئة بلورات جاز لنا اعتبار المادة المذيبة ملائمة . ثم يعامل سائر الجسم على هذا النحو مع اختبار الجزء العديم الذوبان (اذا وجد) على انفراد . أما اذا لم تتفصل بلورات فيركز المحلول بواسطة التبخير ثم يترك ليبرد . فاذا لم ترسب بلورات بعد ذلك فلتجرب مادة مذيبة أخرى .

ثم ان البلورات الحاصلة فى النهاية تجمع على مرشح مصاص . فتغسل بكمية صغيرة من المادة المذيبة ثم تنقى باعادة البلورة اذا كان هناك ضرورة .

المائى . ويانها أن توضع المادة مع قليل من الماء فى دورق (١ شكل ٢)



(شكل ٢)

متصل بمكثف ومسخن فوق حمام مائى أو رملى . ثم يمر فى هذا المخلوط تيار سريع من البخار المائى يولد فى إناء منفرد (ب) . ثم أن المقطر المشتمل على المادة العضوية الطيارة بحالة ذوبان أو بحالة تعليق يستخرج بعد ذلك بواسطة الأثير أو ريشع أو يعالج بغير ذلك من الطرق طبقا لمقتضى الحال . وهذه الوسيلة البسيطة يمكن غالبا عزل المركب اذا عجزت سائر الوسائل . على أن الوسيلة المذكورة لا يمكن استعمالها إلا مع تلك الفئة القليلة (نسبيا) من المواد العضوية التى هى طيارة فى البخار المائى . هذا وبعض المركبات المتعذر تقطيرها بالطريقة العادية لتحللها هى طيارة فى البخار المائى وتتطلق دون أن يصيبها تغير حتى ولو كانت تقط غليانها أعلى بكثير من نقطة غليان الماء .

إذا كان تطاير المادة بطيئا جدا فالغالب أن يستعمل البخار المائى فوق المسخن . وفى مثل هذه الحالات يمرر البخار المائى الصادر عن (ب) خلال لفافة نحاسية مسخنة بشدة ومشكلة على صورة أنبوبة قبل إدخالها فى (أ) .

المواد العضوية التى تغلى دون أن تتحلل يمكن تنقيتها بالتقطير فتوضع المادة فى دورق مقطر (١ شكل ٣) متصل بمكثف وعنق الدورق مسدود بغطاء من الفل يمر خلاله ترمومتر وتجعل كرة الترمومتر تحت فتحة الأنبوبة الجانبية

أما فصل الحاصل البلورى من كميات صغيرة من السائل الأمى أو من الشوائب الزيتية فإن أحسن طريقة لإجرائه هى ضغط المادة فوق قطعة من الترميد أو البلور غير المزيج من شأنها امتصاص السوائل .

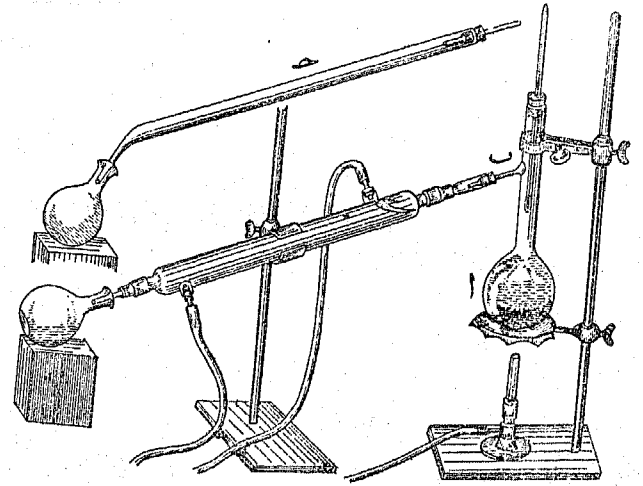
فإذا كان السائل المستعمل لا يذيب إلا واحدا من مكونات المخلوط فإن هذه المادة المعينة يمكن الحصول عليها نقية بلا صعوبة لأنه يسهل إزالة المواد الأخرى بالترشيح أما إذا كان السائل المستعمل يذيب اثنين أو أكثر من المكونات فإنه يمكن فصل هذه المكونات عادة بواسطة البلورة الجزئية وفى هذه العملية يستعان بالفرق الكائن بين المواد فى قابلية الذوبان . وإذا أخذ محلول ساخن مؤلف من مادتين (أو أكثر) فبرد تدريجا فإن إحدى هذه المواد ترسب غالبا على هيئة بلورات قبل الأخرى وبعد ذلك يمكن فصلها بالترشيح . أما المادة الباقية فى السائل الأمى فإنه يمكن الحصول عليها حينئذ على هيئة بلورات وذلك بتركيز المحلول . بعد ذلك تعاد إذابة محصول البلورات كل على حدة وتكرر التجزئة حتى تحصل كل مادة بحالة نقاء كما يبين بواسطة تعيين نقطة انصهارها .

والفحم الحيوانى المستحضر بتسخين العظام أو الدم تسخيننا شديدا بمعزل عن الهواء كثيرا ما يستعمل فى تنقية المركبات العضوية لما له من خاصية امتصاص الشوائب الملونة أو الراتنجية من المحاليل . فلهذا الغرض تذاب المادة الكدرة فى مذيب ملائم وتضاف كمية صغيرة من الفحم الحيوانى ثم يسخن المخلوط برهة من الوقت (بمكثف راد) . وتبخير السائل فيما بعد يحصل عادة محلول عديم اللون أو ذى لون أفتح بكثير من اللون الأصيل ثم إن المادة المذابة تكون عادة أسرع تبلورا . وقبل الاستعمال ينبغى تكرار استخراج الفحم الحيوانى بواسطة حامض الكلوريدريك المغلى لازالة الأملاح الكالسيومية وغيرها من الشوائب ثم غسله جيدا وتجفيفه وتسخينه بشدة فى بوتقة مسدودة بغطاء .

وهناك طريقة أخرى كثيرة الاستعمال فى فصل المواد العضوية وتنقيتها سواء كانت صلبة أو سائلة . وهذه هى طريقة التقطير فى تيار من البخار

مباشرة وتوضع شظايا قليلة من الصيني غير المزجج أو من البلاتين في الدورق المقطر لمنع حدوث الفقاعات أو الغليان الفجائي . وفي أمر السوائل التي تزيد تقط غليانها على 130° تستعمل أنبوبة زجاجية طويلة (ح) بلا غلاف مائي بدلا من مكثف "بييج" الذي هو عرضة للتصدع . وإذا كان المركب المراد تنقيته لا يحتوي إلا مواد غير طيارة فإن الترمومتر يرتفع بسرعة عظيمة متى ابتداء السائل في الغليان ولكنه يبقى بعد ذلك ثابتا تقريبا إلى أن ينقطر جميع السائل بوجه التقريب على أنه قرب نهاية العملية يبدأ الترمومتر ثانيا في الارتفاع ويمنع التقطير عند ذلك . فإذا نقل المقطر حينئذ إلى دورق نظيف ثم أعيد تقطيره فإنه يغلي على درجة حرارة ثابتة هي نقطة غليان المادة .

جميع المواد النقية التي تغلي بلا تحلل لها نقطة غليان ثابتة (ن غ) متوقفة على الضغط . وكلما نقص الضغط انخفضت نقطة الغليان حتى أنه بجراء العملية تحت الضغط المنخفض يمكننا غالبا تقطير المادة التي يصعبها التحلل تحت الشرائط الجوية العادية وذلك لأن في الحالة الثانية يلزم تسخين المادة بدرجة أشد .



(شكل ٣)

إن نقطة الغليان هي إحدى الثوابت الطبيعية الأكثر أهمية للمادة وهي وسيلة عظيمة لتحقيق ذاتيتها ومعاينة نقطة الغليان يجب إجراؤها دائما بواسطة جهاز مماثل للبين في (شكل ٣) . ثم يجب أن تؤخذ عينة من

السائل فتقطر تقطيرا تاما للتثبت من أن لها نقطة غليان ثابتة . فإذا وجد أنه ليس لها ذلك فهي إذا كدرة أو هي تتحلل .

قبل تقطير المادة يجب تجريبها باعتماد ما عساها تحتويه من الماء ولهذا الغرض ترج السوائل مع بضع قطع قلائل صغيرة من مصهور كلورور الكالسيوم أو كربونات البوتاسيوم أو البوتاش أو غيرها من المواد السالبة للتأدرت وذلك تبعا لمهية السائل وبعد ذلك تجرى على المواد عمليّة السكب أو عمليّة الترشيح .

إذا كان المخروط المؤلف من مادتين (أو أكثر) طيارتين يقطر بالطريقة الموصوفة آنفا فإن السائل يبدأ في الغليان على درجة حرارة واقعة بين نقطتي غليان المادتين . وباستمرار التقطير ترتفع نقطة الغليان وعند قرب نهاية العملية تصير هي عين نقطة غليان السائل الذي يغلي على درجة الحرارة العليا . وعند ما يكون المخروط مؤلفا من الكؤول (ن غ $78,3^{\circ}$) والماء (ن غ 100°) مثلا يرى أن الترمومتر يسجل أولا درجة حرارة ما بين $78,3^{\circ}$ و 100° تبعا للنسبة الكائنة بين المادتين وأن الدفع الأولي من المقطر تحتوي من الكؤول نسبة أكبر مما يحتويه المخروط الأصلي . وفي أثناء التقطير يرتفع الترمومتر ببطء ولكن باستمرار ويسجل في النهاية $99 - 100^{\circ}$ وتكون الدفع المنطلقة على تلك الدرجة الحرارية مكونة من ماء نقي تقريبا . والتغير الملاحظ في نقطة الغليان راجع إلى تغير في تركيب المخروط . فلكون الكؤول هو الأكثر تطايرا تراه أسرع انطلاقا من الماء . فمن الممكن إذا فصل السائلين لدرجة ما بجمع المقطر دفعا أو أجزاء على فترات قدر الواحدة منها 10° أو 10° . وهذه العملية تسمى التقطير الجزئي . ثم باعادة تقطير كل جزء على حدة يستأنف الفصل مرة أخرى وبعد إجراء العملية مرات كافية يحصل على مكونات المخروط بحالة نقية تقريبا مع غليانها على درجات حرارية ثابتة على أن هذا الفصل لا يمكن إجراؤه بسهولة إلا إذا كان بين نقطتي غليان السائلين فرق $20 - 30^{\circ}$ على الأقل وفي كثير من الحالات يتعذر إحداث فصل تام حتى مع وجود فرق أكبر من هذا .

ولايضاح عملية التقطير الجزئى نأخذ مثلا محلولاً مؤلفاً من ٥٠ س . م . ٣ .
بنزيناً (ن . غ ٨١°) ومن ٥٠ س . م . ٣ . من الزيلين (ن . غ ١٤٠°) .
هذا المخلوط يبدأ فى الغليان على نحو ٨٧° ثم يرتفع الترمومتر تدريجاً الى ١٤٠°
فتغيير القابلة كل ١٠ درجات يحصل على الأجزاء الآتية :

١٠٠-٨٧	١١٠-١٠٠	١٢٠-١١٠	١٣٠-١٢٠	١٤٠-١٣٠
٣٣ س . م .	١٦ س . م .	٨,٥ س . م .	٨ س . م .	٣٣ س . م .
(١)	(٢)	(٣)	(٤)	(٥)

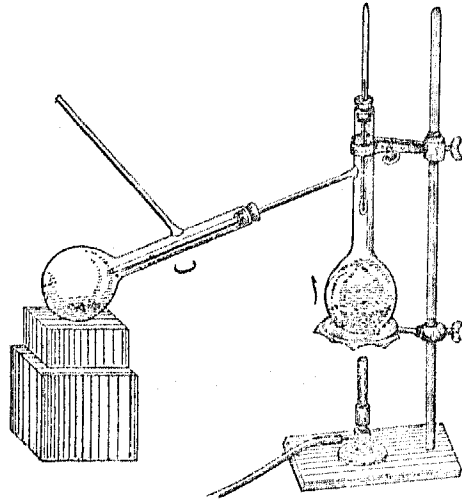
فأقول هذه الأجزاء وآحرها هما أكبر من الباقي وذلك لأن درجتى الحرارة
التيين يجعان عليهما قريبتان من نقطتى غليان المكونين . بعد ذلك اذا
أعيد تقطير الجزئين ١ و ٥ كل على حدة وجد أن الأول يعطى جزءاً كبيراً يغلى
على ٨١-٨٥° فى حين أن الثانى يعطى جزءاً يغلى على ١٣٥-١٤٠° .
ويحصل أيضاً على أجزاء أخرى تجمع على انفراد وتضاف الى ٢ أو ٣ أو ٤ .
وبتكرار هذه العمليات مع الأجزاء ٢ و ٣ و ٤ ينتهى الأمر بانقسام نسبة
عظيمة من المخلوط الى جزئين رئيسيين يمكن أن يستحضر منهما البنزين
والزيلين على التناظر بحالة نقية تقريباً بعملية تقطير نهائية .

مما يسهل عملية التقطير الجزئى تسهيلاً عظيماً استعمال ورق طويل العنق
أو تمرير الأبخرة المختلطة خلال أنبوبة رأسية طويلة (العمود التجزئى) قبل
دخولها المكثف . فهذه الوسيلة يتكثف بعض بخار السائل ذى نقطة الغليان
العايا فيرند السائل فى الدورق المقطر بدلاً من انطلاقه مع المكون الأشد تطايراً .

والتقطير الجزئى كثيراً ما يجرى تحت الضغط المنخفض للأسباب التى ذكرت
فما يتعلق بالتقطير العادى . ولهذا الغرض يسهل عمل جهاز بسيط وذلك
بإبلاج الأنبوبة الجانبية من دورق مقطر (أ شكل ٤) فى عنق دورق آخر (ب)
ووصل الأنبوبة الجانبية للدورق (ب) بمضخة مائبة ومقياس ضغط . فيوضع
السائل المراد تقطيره فى (أ) ثم تشغل المضخة ومتى بلغ الضغط الحد اللازم
من الانخفاض يجرى التقطير بالطريقة العادية . وتعطل العملية ريثما تغير
القابلة .

اختبارات النقاء — انه يجدر بنا لعدة أغراض أن نعرف عن أى
مركب معين ما اذا كان نقياً أولاً . فاذا كانت المادة صلبة فإنه يمكن حينذاك

معرفة النقاء أو الكدورة
بالامتحان بالمجهر . فالمادة
النقية ترى متجانسة واذا
كانت بلورية فإن البلورات
تكون كلها متحدة شكلاً .
على أن هنالك دليلاً أصدق
من هذا بكثير وذلك هو
معاينة نقطة الانصهار .



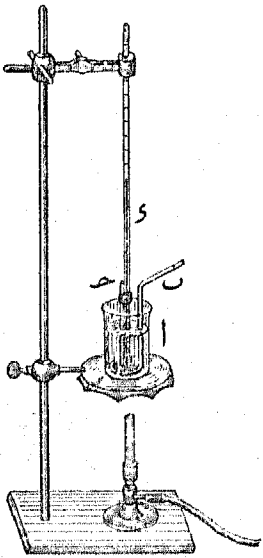
(شكل ٤)

فالمواد النقية التى تنصهر،
أى تستحيل سائلاً ، دون
تحلل هى ذات نقطة انصهار

محدودة . أما اذا كانت المادة كدرة فان نقطة الانصهار فضلاً عن أنها تنخفض

تصير كذلك غير محدودة . والمادة الكدرة تصير
طرية وعجينية على درجة حرارة معلومة ولا تنصهر
تماماً حتى تسخن الى درجة حرارة أعلى بكثير من
تلك ادرجة المعلومة . وعليه فتعيين نقطة الانصهار
هو وسيلة عظيمة القيمة لاختبار النقاء ووسيلة
أيضاً لتحقيق ذاتية المركب .

والجهاز المستعمل عادة فى تعيين نقطة الانصهار
يتكوّن من انيق صغير (أ شكل ٥) سعته نحو
٥٠ س . م . ٣ . مشتمل على حامض كبريتيك مركز
ومزود بمجذح زجاجى (ب) . فنوضع كمية صغيرة
جداً من المادة فى أنبوبة شعيرية (ج) مسدودة
من أسفل متصلة بترمومتر (د) بواسطة حلقة
صغيرة من المطاط أو ملصقة به بواسطة الحاذبية



(شكل ٥)

الشعرية ويسخن الحامض تسخيناً بطيئاً مع إدامة تقليبه ثم تعين درجة الحرارة التي تستحيل المادة عندها إلى السيولة — أعنى تعين نقطة انصهار المادة (ن . ص) .

أما في أمر المركب الذي يتفطر دون تحلل فإن تعين نقطة غليانه أو بالأحرى اختبار سلوكه عند التفطير يبين لنا ما إذا كان نقياً أو لا .

التحليل الوصفي الابتدائي

الطرق المستعملة في التحليل الوصفي للمركبات العضوية هي بسيطة (نسبياً) ومغايرة البتة لما يستعمل في شأن المواد غير العضوية وليس الأمر مقصوراً على أن معظم المركبات العضوية عديم الذوبان في الماء وفي الأحماض بل أن القابلة للذوبان منها لا تظهر ، إلا في أحوال نادرة ، سلوكاً يبلغ من التخصص والتمييز درجة تمكننا من معرفتها بواسطة "الطرق الرطبة" التحليلية العادية . زد على ذلك أنه بينما نرى أن المخلول المؤلف من المركبات غير العضوية يجوز أولاً امتحانه مباشرة امتحاناً وصفيًا ثم امتحاناً كيميائياً فإن المخلول المؤلف من المركبات العضوية يكاد يتحتم في جميع الأحوال فصله إلى مكوناته قبل أن يستطاع الشروع في امتحان هذه المكونات امتحاناً وصفيًا وكيميائياً . وعليه فإن اصطلاح "التحليل الوصفي" من حيث استعماله للمركبات العضوية يعنى به عادة استكشاف العناصر التي منها يتكوّن المركب النقي . ولذا فالعملية تسمى غالباً "التحليل الوصفي الابتدائي" . وهذه العملية هي خطوة لا بدّ منها في سبيل تعيين الرموز للمركبات العضوية كافة .

إذا كان الغرض من امتحان المركب العضوي هو تحقيق ذاتية المادة — أعنى إثبات أنها مطابقة لمادة معلومة التركيب — فإن العملية تسمى عادة "تحقيق الذاتية" وكثيراً ما تحقق ذاتية المركب بأدراك منظره ورائحته وشكله البلوري وقابلية ذوبانه وغير ذلك من الخواص وتعيين نقطة انصهاره أو نقطة غليانه . على أنه إذا كان لا يكتمل بأمثال هذه الطرق أو كانت ماهية المركب مجهولة بتاتا فلا بدّ إذاً من إجراء تحليل وصفي ابتدائي بل لا بدّ في كثير من الأحوال من إجراء تحليل كيمي .

إذا كانت المادة المراد امتحانها قد علم أنها مركب عضوي فلا ضرورة إذاً لاختبارها بقصد استكشاف "الكربون" . أما إذا كانت ماهية المادة مجهولة البتة فإنه يمكن إذ ذلك استكشاف الكربون بالطرق الآتية :

تسخن المادة على لوح رقيق من البلاطين . فإذا التهبت وفيت احتراقاً أو إذا انتفخت مستحيلة إلى كتلة سوداء من شأنها أن تخفى برمتها عند تسخينها بشدة فالمرجح إذاً أن المادة عضوية . والعادة أن الأملاح المعدنية للأحماض العضوية تنتفخ إذا عولت بهذه الطريقة ثم باستمرار تسخينها تحترق المادة الكربونية إلى الفناء تاركة بقية يمكن اذابتها في الماء أو في الأحماض وامتحانها بواسطة العادي من طرق التحليل غير العضوي . مثال ذلك : أن خلاص الصوديوم تخلف كربونات الصوديوم ولكن خلاص النحاس تعطي أكسيد المعدن وخلاص الفضة تعطي المعدن . وإذا كان الملح يحتوي هلو جينا أو كبريتاً أو فوسفوراً فإن إحدى هذه الثلاث توجد عادة في البقية متحدة بالمعدن .

والمادة إذا سخنت مع حامض الكبريتيك المركز فالغالب أن سلوكها إذ ذلك يكون فيه دليل على وجود الكربون وذلك لأن كثيراً من المواد العضوية يسود تحت هذه الشروط بسبب انفصال المادة الكربونية .

فإذا لم يأت أي هذين الاختبارين بنتيجة فاصلة فإن المخلول (٠.١ — ٠.٥ جرام) يخلط بمقدار من أكسيد النحاس النقي مساوٍ ١٠ — ٢٠ وزنه ثم يسخن المخلول إلى درجة الاحمرار في أنبوبة من الزجاج العسر مسدودة أحد الطرفين ويساق الغاز المنطلق فينفذ في ماء الجير . فتحت هذه الشروط تحلل جميع المواد العضوية (ما عدا الكربونات والسيانورات الثابتة للقلويات والأتربة القلوية) معطية ثنائي أكسيد الكربون الذي يبرهن على تكوّنه تعكر ماء الجير .

قلما يحتاج إلى استكشاف الأيدروحين في المركبات العضوية والطريقة الوحيدة المعول عليها في ذلك هي خلط المادة الجافة (٠.١ — ٠.٥ جرام) بأوكسيد النحاس الجاف وتسخين المخلول في تيار من جاف الهواء أو الأوكسيجين . فإذا كان الأيدروحين حاضراً فإنه يتأكسد إلى ماء وهذا الماء يتجمع في أنبوبة كلورور الكالسيوم ويمكن رؤيته هنالك عادة غير أنه

استكشاف الهلوجينات : ولا يمكن استكشاف الكلور والبروم واليود في المركبات العضوية عادة بالطرق المستعملة في امتحان المواد غير العضوية كطريقة استعمال أزوتات الفضة مثلا أو ثاني أكسيد المنجنيز أو حامض الكبريتيك . مثال ذلك :

ان الكلوروفورم يحتوي نسبة عظيمة جدًا من الكلور غير أنه في حالة تقائه لا يعطى راسبا مع أزوتات الفضة ثم هو اذا سخن مع ثاني أكسيد المنجنيز أو حامض الكبريتيك فإنه لا يعدو أن يتطاير غليانا .

وهالك اختبارا بسيطا للهلوجينات : تسخن قطعة من سلك النحاس في المنطقة المؤكسدة من لب بزن حتى يرى أن جزء السلك الذي يلى طرفه بنحو ثلاثة فراريط قد امتنع عن اكسابه اللهب لونا أخضر . بعد ذلك تسخن كمية صغيرة من المادة على طرف السلك في اللهب فاذا كان الهلوجين حاضرا شوهد عادة لون أخضر ناشئ عن تكوّن مركب نحاسي هلوجيني طيار . غير أنه لما كان هذا الاختبار ربما أخفق في بعض الأحيان وكذلك لما كان لا يبين لنا نوع الهلوجين الحاضر فالغالب استعمال الطريقة الآتية :

تسخن المادة باعتماد مع قطعة لامعة من الصوديوم أو البوتاسيوم على نحو ما قد وصف في شأن الأزوت بالضبط . ويرشح المحلول القلوي من المادة الكربونية ثم تجمض قطعة المرشح بنامض الأزوتيك وتختبر بأزوتات الفضة . فاذا تكوّن راسب ثبت وجود الهلوجين (أو الأزوت أنظر ما يأتي) في المادة الأصلية ثم يمكن تعيين نوعه بامتحان سائر المحلول أو الراسب بالطرق العادية . وهذا الاختبار مترتب على ما هو معلوم من أنه بتسخين أى مادة عضوية مشتملة على الكلور أو البروم أو اليود مع الصوديوم يتحد الهلوجين بالمعدن لتكوين كلورور أو برومور أو يودور الصوديوم .

وفي حالة حضور الأزوت لا يكون الاختبار الآنف الذكر فاصلا إذ يجوز أن يكون الراسب سيانور الفضة . فتحت هذه الشروط وفي حالة تعذر اثبات وجود الهلوجين بطريقة الاختبار بالنحاس يجمع الراسب ويحف ثم يشعل على غطاء بوتقة صيني فعند ذلك يتحلل السيانور تاركا الفضة في حين أن

إذا كانت النسبة المئوية للايدروجين صغيرة جدًا فالواجب أن توزن أنبوبة كلورور الكالسيوم قبل التجربة وبعدها لاقامة الدليل على أن الماء قد تكوّن . وكثير ما يمكن استكشاف الأزوت في المادة العضوية بشدة تسخين قليل (٠.١ - ٠.٥ جرام) من المادة في أنبوبة زجاجة عسرة مع الصودا الخيرية وهي مخلوط اثتلافي من الجير المطفأ والصودا الكاوية قد سخن بشدة الى درجة الجفاف التام . فاذا انبعث النوشادر قام الدليل على حضور الأزوت . غير أنه لما كان بعض المركبات العضوية المشتملة على الأزوت لا يعطى النوشادر عند تسخينه مع الصودا الخيرية فلا بد من اجراء الاختبار الآتى بيانه قبل الاقرار بقيام الدليل على غياب الأزوت :

توضع كمية صغيرة (٠.١ - ٠.٢ جرام) من المادة في أنبوبة اختبار مع قطعة لامعة من الصوديوم (أو البوتاسيوم) في نحو حجم الحصاة ثم تسخن برفق مع العناية - ولا سيما اذا كان المركب طيارا - بجعل المعدن يلامس المادة ويفتحهما تماما . بعد ذلك يسخن المخلوط بشدة متزايدة حتى ينقطع الحدث (التفجيم) ومتى بردت الأنبوبة قليلا يغمس الطرف الساخن في نحو ٥ سم من ماء يحتويه حوض مبخر حيث تنكسر الأنبوبة ويذاب الناتج القابل للذوبان .

يرشح المحلول القلوي من المادة الكربونية وتضاف قطرات قليلة من كبريتات الحديدوز الى المرشح . بعد ذلك يذف المخلوط لحظة ويجمض بحامض الكلوريدريك النقي ثم يختبر بواسطة قطرة من كلورور الحديديك فاذا كانت المادة الأصلية تحتوى الأزوت فإنه يظهر لون أخضر مزرق قائم أى راسب ذوزوقة بروسية .

وهذا الاختبار مترتب على ما هو معلوم من أن الأزوت وبعض الكربون اللذين في المركب العضوى يتحدان بالصوديوم لتكوين سيانور الصوديوم . وعند ما يذف المخلوط القلوي من سيانور الصوديوم مع كبريتات الحديدوز يرسب ايدرات الحديدوز ويتكوّن سيانور حديدوز البوتاسيوم

٦ ص ك ز + ح (ايد) = ص ح (ك ز) + ٢ ص ايد
بحيث انه باضافة ملح حديدى الى المحلول المحمض تظهر الزرقة البروسية .

الملح الفضي الهلوجيني لا يعدو أن ينصهر . بعد ذلك تدفأ البقية مع حامض الأزوتيك المخفف . فاذا لم يذوب تماما كان ذلك دليلا على حضور الهلوجين . والكبريت والفوسفور يمكن استكشافهما باضافة المادة تدريجيا وبكميات صغيرة جدًا الى مخلوط مصهور من كربونات البوتاسيوم وملح البارود أو فوق أوكسيد الصوديوم مسخن على قطعة من لوح البلاتين . فتحت هذه الشرائط يؤكسد الكبريت الى حامض كبريتيك ويؤكسد الفوسفور الى حامض فوسفوريك . ثم تذاب البقية في الماء ويختبر محلول الأملاح القلوية بالطريقة العادية بقصد استكشاف الحمضين الآتني الذكر . وهناك طريقة أخرى مماثلة للطريقة المتقدمة في القاعدة وهذه هي أكسدة المادة بحامض الكبريتيك في أنبوبة مسدودة كما تقدم .

وكذلك يمكن استكشاف الكبريت بتسخين المادة مع الصوديوم أو البوتاسيوم بالطريقة الآتفة الذكر ومس جزء من المحلول القلوي بقطعة لامعة من العملة الفضية . فاذا كانت المادة الأصلية تحتوي الكبريت فانه يتكون كبريتور قلوي ويحدث المحلول في العملة الفضية لوثة سوداء .

المعادن الكائنة في الأملاح العضوية يمكن استكشافها عادة بطرق التحليل العادية ولكن الأفضل من ذلك بوجه عام هو إشعال المركب ثم استكشاف المعدن في البقية .

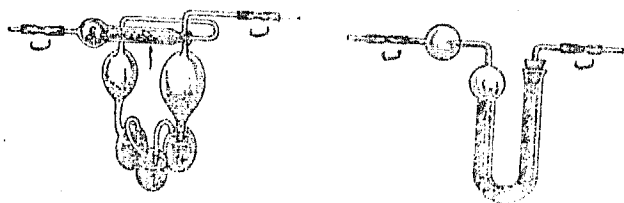
التحليل الكمي الابتدائي

ان ما نورده ههنا من ذكر الطرق المستعملة عادة في التحليل الكمي للمركبات العضوية لا يراد به إلا بيان ماهية العمليات أما تفاصيل الشغل اليدوي التي عليها يتوقف النجاح فهذه لا يمكن معرفتها إلا بالتدريب في المعمل .

كما أن التحليل الوصفي يتألف عادة من سلسلة اختبارات لاستكشاف العناصر الكائنة في المادة فكذلك التحليل الكمي للمركب العضوي يتألف عادة من عملية واحدة أو أكثر لتقدير هذه العناصر . فهذا الغرض ولأن حضور بعض العناصر يستلزم تغييرات طفيفة في الطرق المستخدمة ينبغي إتمام الامتحان الوصفي قبل الشروع في التحليل الكمي .

تقدير الكربون والايديروجين — تتحلل المركبات العضوية كافة عند ملامستها أو أكسيد النحاس المحمي الى درجة الحرارة الحمراء إذ يستحيل الكربون الى ثاني أوكسيد كربون ويستحيل الايديروجين الى ماء . فباستعمال وزن معلوم من المادة وجمع ثم وزن حاصل الاحتراق هذين يسهل علينا تعيين النسبة المئوية للكربون والايديروجين أما الجهاز المستعمل عادة لهذا الغرض فمبين في الشكلين الآتيين .

تملاً أنبوبة كلورور البوتاسيوم أى أنبوبة الماء (شكل ٦) بكلورور الكالسيوم الاندريدي المحبب أو بقطع من الخفان مباللة بحامض الكبريتيك المركز ووظيفة الأنبوبة المذكورة امتصاص الماء . وبقاعات البوتاسا (شكل ٧)



(شكل ٦)

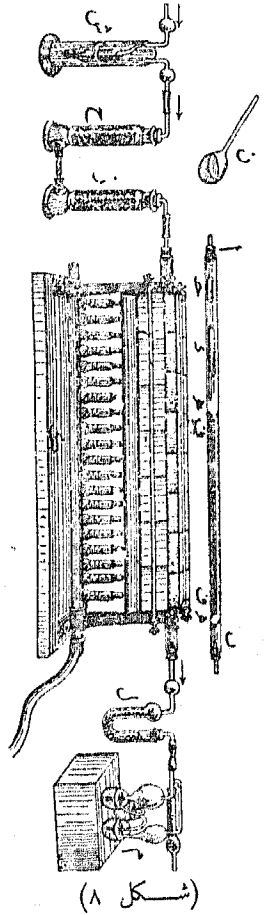
(شكل ٧)

تملاً أجزاءها — كما هو مبين — بالبوتاسا الكاوية القوية (تقل نوعي نحو ١,٢٨) . ووظيفة الأنبوبة الصغيرة (١) المشتملة على كلورور الكالسيوم الأندريدي هي استبقاء البخار المائي الذي تحتازه الغازات أثناء مرورها خلال البوتاسا . فتوزن أنبوبة كلورور الكالسيوم وبقاعات البوتاسا باعثناء قبل الاحتراق وبعده ويراعى في الحالتين رفع الغطاءين (ب و ب) اللذين هما سدادتان للأنبوبة والبقاعات . فزيادة الوزن الحاصلة في الأنبوبة تكون مطابقة لكمية الماء الناتج . وزيادة الوزن الحاصلة في القاعات تكون مطابقة لكمية ثاني أوكسيد الكربون المتكون .

يجرى الاحتراق في قطعة أنبوية من زجاج عسر (أ و ب شكل ٨) طولها عادة نحو ٩ سنتيمترا ومفتوحة الطرفين ويكون جزء منها (من ف الى ف) مملوء بطبقة من أوكسيد النحاس المحبب وهذه الطبقة تحفظ مكانها بواسطة محبين مخلخلين من الحرير الصخري (هـ و هـ) . وقبل الشروع في التحليل

تسخن الأنبوبة في فرن احتراقي (ك) على حرارة حمراء كامدة ثم يساق خلالها تيار هوائى (قد أجمد تجريده من ثانى أكسيد الكربون والرطوبة وذلك بواسطة إمراره أولاً خلال كمية من البوتاسا موضوعة في زجاجة الغسل (ش) ثم خلال البرجين (ح و ز) المشتملين على خفان مبلل بجماض الكبريتيك المركز وذلك لإزالة ما عساه يكون بالأنبوبة من الرطوبة أو من آثار المادة العضوية . بعد ذلك يخص الجزء الفارغ دون سائر الأجزاء بتركه ليبرد .

وبعد تثبيت الأنبوبة المائية (ل) في الطرف (ب) خلال سداده من المطاط وإلحاق الفقاعات البوتاسية (م) بالأنبوبة المائية بواسطة قطعة أنبوبية قصيرة من المطاط يوزن مقدار ٠,١٥ إلى ٠,٢ جرام من المادة وزنا مضبوطاً في "قارب" ضيق من البلاطين أو الفضة ثم يدفع في الأنبوبة . بعد ذلك توضع وراء القارب شبكة نحاسية قد أشعلت توتاً وذلك للتوصل جهد الطاقة إلى منع حدوث أى تبدد خلفى في حاصلات الاحتراق . وعند ما يراد تحليل سائل شديد التطاير يوزن هذا السائل في فقاعة زجاجية رقيقة ترى مكبرة في (ن) وهذه الفقاعة توضع بعد ذلك في القارب عند (د) .



وهنا يمرر خلال الأنبوبة تيار هوائى بطيء قد جرد جيداً من الرطوبة ومن ثانى أكسيد الكربون كما تقدم ثم يشرع في إحراق المادة وتنظم عملية الاحتراق بإيقاد المساعرة الغازية ابتداءً من (ج) . فتمت الأنبوبة بأسرها إلى درجة حرارة الاحمرار الكامل يحول التيار الهوائى ويمرر تيار من الأوكسيجين النقي لإحراق أى فضلة باقية من المادة العضوية ولا أكسدة

النحاس الذى تكوّن باختزال بعض أكسيد النحاس . وأخيراً يعاد تمرير الهواء حتى يطرد الأوكسيجين من الجهاز . والعملية بأكملها تستغرق ما بين $\frac{1}{4}$ إلى ٣ ساعات وذلك حسب ماهية المادة . بعد ذلك يفصل بين الأنبوبة المائية والفقاعات البوتاسية وتسد أطرافها بالأغطية المطاطية . وبعد تركها نحو ساعتين لتبرد تماماً يعاد وزنها .

ولما كانت زيادة الوزن الحاصلة في فقاعات البوتاسا ناشئة عن امتصاص ثانى أكسيد الكربون الذى تكوّن أثناء الاحتراق فإن $\frac{12}{44}$ أى $\frac{3}{11}$ من (ك/ك) هذه الزيادة يمثل مقدار الكربون في الكمية المأخوذة من المادة . وكذلك لما كانت زيادة الوزن الحاصلة في الأنبوبة المائية تطابق كمية الماء المتكوّنة فإن $\frac{2}{18}$ أى $\frac{1}{9}$ (يد / يد) من هذه الزيادة يمثل مقدار الأيدروجين وعليه يمكن حساب النسبة المئوية للكربون والأيدروجين .

مثال : ٠,١٥٨٢ جرام من المادة أعطت عند الاحتراق ٠,٦١٤ جرام من يد^٢ ٠,٣٦٢٠ من ك^٢ . يستنتج من ذلك أن ٠,١٥٨٢ جرام من المادة تحتوى ٠,٦١٤ $\times \frac{1}{9} = ٠,٠٦٨$ جرام من الأيدروجين و ٠,٣٦٢٠ $\times \frac{3}{11} = ٠,٩٨٧$ جرام من الكربون وعليه فإن ١٠٠ جزءاً من المادة تحتوى $\frac{١٠٠ \times ٠,٠٦٨}{٠,١٥٨٢} = ٤,٣$ أجزاء من الأيدروجين و $\frac{١٠٠ \times ٠,٩٨٧}{٠,١٥٨٢} = ٦٢,٤$ من الكربون .

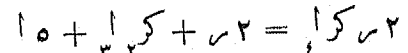
فلو كانت المادة لا تحتوى شيئاً بخلاف الكربون والأيدروجين والأوكسيجين إذاً لوجب أن يكون الفرق بين مجموع العددين الآتى الذكر يمثل النسبة المئوية للأوكسيجين . وعليه يكون تركيب المادة هكذا :

ك	٦٢,٤	في المائة
يد	٤,٣	»
أ	٣٣,٣	» (الفرق)

والنسبة المئوية للأوكسيجين يحصل عليها دائماً بواسطة الطرح إذ ليس هناك طريقة ملائمة يستطاع بها تقدير هذا العنصر مباشرة .

لا يزال هنالك بعض مسائل متعلقة بموضوع تقدير الكربون والايديروجين تحتاج الى ملاحظة وهالك بيانها : إذا كانت المادة تحتوى الأزوت فلا بد من إدخال شبكة نحاسية لامعة طوطها نحو أربعة قراريط في الجزء الأمامي (ب) من الأنبوبة لتحل مكان بعض أكسيد النحاس . وهذه الشبكة تُحفظ على درجة حرارة الاحمرار أثناء الاحتراق ووظيفتها تحليل ما عساه ينتج أثناء العملية من أكاسيد الأزوت التي لولا ذلك لكنت تمتص بواسطة الماء الكائن في أنبوبة كلورور الكالسيوم وبواسطة البوتاسا . وإذا كانت المادة تحتوى هلوچينا فالواجب استعمال شبكة فضية وذلك لمنع أى هلوچين أو أى مركب نحاسى هلوچينى من النفاذ الى جهاز الامتصاص .

عند مزاولة تحليل مادة مشتملة على هلوچينات أو على كبريت أو فوسفور يراعى ملء المسافة ف الى ف (شكل ٨) بقطع من مصهور كرومات الرصاص بدلا من ملئها بأوكسيد النحاس . وأما كرومات الرصاص فانه كأوكسيد النحاس عامل مؤكسد قوى على درجات الحرارة العالية .



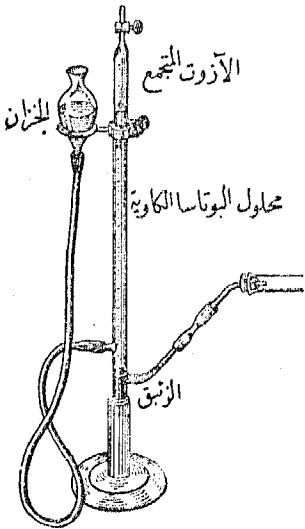
تقدير الأزوت — يمكن تقدير الأزوت بثلاث طرق : فهو على صورة أزوت يقدر بطريقة دواماس . وعلى صورة نوشادر يقدر بطريقة ول وفارنتراب أو بطريقة كيكليدال .

(١) طريقة دواماس — هذه العملية مبنية على المعروف من أن المواد الأزوتية العضوية إذا أشعلت مع أكسيد النحاس تحللت تماما الى ثانى أكسيد كربون وماء وأزوت (أو أكاسيد الأزوت) . فبإمرار حاصلات الاحتراق الغازية فوق النحاس المحمى لتحليل أكاسيد الأزوت ثم يجمع تلك الحاصلات فوق البوتاسا يمتص ثانى أكسيد الكربون ويكون الغاز المتخلف مكونا من أزوت . وبقياس حجم الغاز المستحضر من وزن معلوم من المادة يمكن تقدير النسبة المئوية للأزوت .

وتجرى عملية التحليل في أنبوبة احتراق كالمستعملة في تقدير الكربون والايديروجين (شكل ٨) ولكنها مشتملة في طرفها الأمامى (ب) على شبكة

نحاسية لتحليل ما عساه يكون قد تكون من أكاسيد الأزوت . غير أنه بدلا من وضع المادة في قارب تخطط الكمية الموزونة خطأ اثنافيا مع مسحوق

ناعم من أكسيد النحاس . وهذا الخليط يشغل الحيز ح الى ه . وقبل تسخين المادة يمرر تيار من ثانى أكسيد الكربون خلال الأنبوبة حتى يطرد الهواء وهذا يكون عند ما يشاهد أن جميع الفقاعات تقريبا قد امتصت بواسطة البوتاسا . وفي الوقت نفسه ترفع حرارة الشبكة النحاسية والجزء الأمامى من الأنبوبة الى درجة الاحمرار الكامل . بعد ذلك يوقف تيار الغاز ويبدأ الاحتراق بايقاع التسخين التدريجى على مخلوط المادة وأوكسيد النحاس . وتجمع الغازات المنطلقة أما فوق الزئبق في بوديومتر



(شكل ٩)

مشمتمل على البوتاسا وأما — وهذا أوفق — في الجهاز المعروف باسم "ترومترسكيف" المبين في شكل (٩)

ان وزن الأزوت في الكمية المأخوذة من المادة يسهل تحقيقه متى تم تقدير حجمه (بالسنتيمترات المكعبة) . لما كان الحجم يقاس في درجة و تحت ضغط ص — ت حيث تساوى ص ارتفاع البارومتر كات قوة توتر بخار الماء بملايمترات الزئبق في درجة الحرارة و فان الحجم ح في درجة الصفر وتحت ضغط ٧٦٠ مليمترا يساوى : ح × $\frac{ص - ت}{٧٦٠}$ × $\frac{٢٧٣}{٥ + ٢٧٣}$

ولما كان السنتيمتر المكعب الواحد من الأزوت يزن ٠,٠٠١٢٥١ من الجرام في معادل الضغط والحرارة فان وزن ح من السنتيمترات المكعبة يساوى ح × ٠,٠٠١٢٥١ من الجرام .

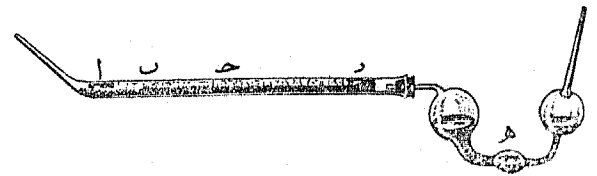
مثال : ٠,٢٢٤٨ جرام من المادة أعطت ٧,١ سم^٣ من الأزوت مقيسة في درجة حرارة = ١٦° ص = ٧٥٣,٥ م م كات = ١٣,٥

وزن الغاز هو $7,1 \times \frac{74}{71} \times \frac{273}{289} \times 0,01251 = 0,00817$ جرام
والنسبة المئوية للأزوت هي $\frac{100 \times 0,00817}{0,2348} = 3,6$

(٢) طريقة "ويل وفارنتراب" — مؤسسة على ما تقدم من أن كثيرا من المواد العضوية الأزوتية إذا سخن مع القلويات الكاوية يتحلل بكيفية يتحول معها جميع أزوت المادة الى نوسادر . فبتقدير النوسادر الناتج من تحلل وزن معلوم من المادة يمكن تعيين النسبة المئوية للأزوت .

والجهاز (شكل ١٠) المستعمل لهذا الغرض يتكون من قطعة أنبوبة زجاجية عسرة (ا و s) طولها نحو ٤٥ سم . م مسحوبة ومسدودة عند أحد طرفيها (أ) . وهذا الطرف يحشى بالحري الصخرى حشوا غير محكم والحيز الكائن بين ا و ب يملأ بمسحوق جريش من الصودا الجيرية التي قد أشعلت توا . والحيز الممتد من ب الى ح يحتوي مخلوطا اثنالفا من المادة الموزونة ومسحوق ناعم من الصودا الجيرية . وسائر الأنبوبة (ح الى s) مملوء بمسحوق جريش من الصودا الجيرية فقط . وجميع هذه المحتويات مثبتة في موضعها بواسطة حشوة من الحري الصخرى (عند s) .

والجهاز المصاحب (هـ) يحتوي حامض الكلوريدريك المخفف ووظيفته امتصاص النوسادر . وهو مثبت في طرف الأنبوبة المفتوح بواسطة سدادة من المطاط .



(شكل ١٠)

فتفتح الأنبوبة بلطف لتهدئ مسلك خالص لمرور الحاصلات الغازية ثم تسخن تدريجيا في فرن احتراق (ابتداء من s) كما هو الواقع في عملية تقدير الأزوت حجما . فتنى رفعت حرارة الأنبوبة برمتها الى الدرجة الحمراء يدفع النوسادر (الباقى في الأنبوبة) الى الفقاعة الماصة وذلك بفض ختام الطرف المسدود (أ) وادخال الهواء في الجهاز .

وكمية النوسادر الناتجة يمكن تقديرها من وجهة الكثافة بواسطة الترسيب بكلورور البلاتينيك . وهناك طريقة أخرى وهي إدخال حجم معلوم من حامض الكلوريدريك الأساسى فى الفقاعات مبدئيا ثم أن الكمية التي تتم معادلتها بواسطة النوسادر تقدر حجما بواسطة التقيط بقلوى أساسى .

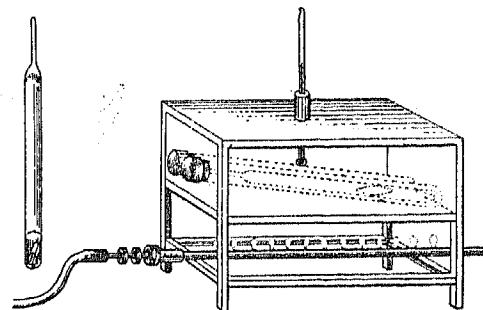
وطريقة الصودا الجيرية ليست على أكمل ما يرام وذلك لأنه نظرا لتحلل بعض النوسادر المتكثون أثناء العملية تجيء النتائج عادة أقل مما ينبغي . وهذا التحلل يمكن منعه الى حد ما بضافة قليل من السكر الى مخلوط المادة والصودا الجيرية . زد على هذا أن الطريقة المذكورة غير شائعة الاستعمال وذلك لأن كثيرا من المواد العضوية الأزوتية لا يعطى كل أزوته على صورة نوسادر عند تسخينه مع الصودا الجيرية .

(٣) طريقة كحيدال — وتستعمل على الأخص فى المعامل الزراعية لتحليل الأغذية والأسمدة وهلم جرا مؤسسة على ما هو معلوم من أنه بتحليل المركبات الأزوتية العضوية تحليلا تاما بتأثير حامض الكبريتيك المركز يحصل على أزوتها فى هيئة كبريتات النوسادر .

توضع المادة (٥٠ - ٥ جرام) فى دورق مستدير القعر مصنوع من يابس الزجاج ومغضى بنحو ٢٠ سم . م . من حامض الكبريتيك المركز . بعد ذلك يسخن الدورق مباشرة على موقد "ارجاند" ويكون التسخين لطيفا فى بادئ الأمر ثم يشتد فيما بعد الى درجة يغلى عندها الحامض . وتستمر العملية حتى يرى السائل (الذى هو عادة شديدة السمرة بسبب انفصال مادة كربونية) قد زال لونه تقريبا . وما يزيد فى سرعة هذه العملية عادة اضافة كبريتات البوتاسيوم (٥ - ١٠ جرام) بعد مضى ١٥ - ٣٠ دقيقة من ابتداء التسخين بقصد رفع نقطة الغليان . ثم أن النوسادر الناتج يفصل بواسطة التقطير مع كمية زائدة من الصودا الكاوية فى تيار من البخار المائى ثم يجمع فى حامض الكبريتيك الأساسى ويقدر بواسطة التقيط .

تقدير الكلور والبروم واليود — ان الهليوجينات المشتمل عليها مركب عضوى تقدر عادة بالطريقة التي أبدعها كاربوس وهي أكسدة المادة

بحامض الأزوتيك في أنبوبة محتومة (شكل ١١) على درجة حرارة عالية مع وجود أزوتات الفضة . فتحت هذه الشرائط يتأكسد الكربون تماما الى ثاني أكسيد كربون ويتأكسد الايدروجين الى ماء بينما الهيلوجين يتحد بالفضة . ثم أن ما ينتج بهذه الطريقة من كلورور أو برومور أو يودور الفضة يجمع ويوزن بالطريقة المعتادة .



(شكل ١١)

وهناك طريقة أخرى لتقدير الهيلوجينات نافعة على الأخص في شأن المواد الصعبة التحليل وهذه الطريقة هي تسخين المركب مع الجير الحى (المحضر بتكليس الرخام) المشعل توا النقي في قطعة ضيقة من أنبوبة احتراق طولها نحو ٥٠ سم . مسدودة أحد الطرفين . ولشحن الأنبوبة يلقى فيها أولا قليل من الجير ثم يتبع ذلك مخلوط المادة مع نحو عشرة أمثال وزنها من الجير الحى و باقى الأنبوبة يملأ تقريبا بالجير الحى . ثم تفتح الأنبوبة لتتبرأ مسلك خالص لتمرر الغازات وبعد ذلك تسخن في فرن احتراق . هذا مع رفع حرارة الجزء الأمامى الى درجة الاحمرار الزاهى قبل الشروع في تحليل المادة . وبعد ما تبرد محتويات الأنبوبة تماما ترج هذه المحتويات باحتراس في كمية زائدة من حامض الأزوتيك المخفف ثم يرشح المحلول الحمضى من المادة الكربونية ويسبب الهيلوجين بأزوتات الفضة . ويشتر الكبريت والفوسفور بتسخين المادة في أنبوبة محتومة مع حامض الأزوتيك ولكن بدون اضافة أزوتات الفضة . فجميع الكبريت يتأكسد الى حامض كبريتيك وجميع الفوسفور يتأكسد الى حامض فوسفوريك وهذا يمكن تقديرهما حينئذ بطرق التحليل العادية .

الباب الثانى

استنتاج الرمز من نتائج التحليل وتقدير الوزن الجزيئى

ان التحليل الكيى لمركب عضوى نقي يقصد به عادة أمران : (أ) إثبات أن مركبا معلوما هو عين المفروض فيه ، (ب) تحقيق التركيب المئوى لمادة معلومة بقصد تعيين رمزها .

ففى أول الأمرين تعمل مقارنة بين نتائج التحليل وبين التركيب المئوى المحسوب فاذا وجدت بين مجموعتي القيم مطابقة فيما لا يتجاوز حدود الخطأ التجريبي كان هذا دليلا على أن المادة المذكورة هي عين ما كانت تعرف به . (مثال) لدينا مادة مستحضرة بأكسدة أحد الأدهان بواسطة حامض الأزوتيك وهذه المادة يظن أنها حامض السكسينيك ك يد ١٠٠ . فبتحليلها أعطيت النتائج الآتية ك = ٤٠,٥٦ ك يد = ٥٠,١٢ = ١٦٦,٣٢ (بالطرح) فى المائة ولما كان التركيب المئوى محسوبا من رمزه هو ك = ٤٠,٦٨ ك يد = ٥٠,٠٨ = ١٦٥,٢٤ فى المائة فنتائج التحليل تؤدى برهانها قاطعا عن ماهية المادة المتحنة .

أما فى ثانى الأمرين حيث الغرض من التحليل انما هو استنتاج رمز لمادة فالعملية هي عين المستعملة فى شأن نتائج تحليل المركبات غير العضوية ، أعنى أن النسبة المئوية لكل عنصر تقسم على الوزن الذرى لذلك العنصر وبعد ذلك تبين النسبة بالأرقام الصحيحة وذلك بقسم كل عدد على القيمة الدنيا أو على أى كسر بسيط من هذه القيمة .

(مثال) قد وجد أن التركيب المئوى لمادة ما هو ك = ٨٤,٠ ك يد = ١٦,٠ . وعليك استنتاج الرمز .

لما كان وزن ذرة الكربون قدر وزن ذرة الايدروجين اثنتى عشرة مرة فان النسبة بين عدد ذرات الكربون وعدد ذرات الايدروجين هي : $\frac{٨٤}{١٦} : \frac{١٦}{١٦}$

= ٧ : ١٦ وعلى ذلك يكون الرمز ك_٧ يد_{١٦}

(مثال) التركيب المئوى لمادة هو ك = ٣٩,٩٥ ك يد = ٦,٦٩ = ١٦٥,٣٦ . وعليك استنتاج الرمز .