الكيمياء الصيدلية (١)

الجزء العملي

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

السنة الثالثة

قسم الكيمياء الصيدلية و المراقبة الدوائية

منشورات جامعة دمشق
كلية الصيدلة

الكيمياء الصيدلية (١)

الجزء العملي

إعداد

الدكتور
فيصل الجندي
أستاذ في قسم الكيمياء الصيدلية
و المراقبة الدوائية

الدكتور
سامر حيدر
مدرس في قسم الكيمياء الصيدلية
و المراقبة الدوائية

جامعة دمشق

١٤٣٩ - ١٤٤٠هـ
٢٠١٧ - ٢٠١٨م

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفهرس

الباب الأول: ١٥

١- شروط السلامة في مخابر الكيمياء ١٧

٢- الأدوات و الأجهزة المستخدمة في مخبر الكيمياء الصيدلية ١٩

٣- واحدات الوزن و الحجم ٢١

الباب الثاني: ٢٣

١- التفاعلات الكيميائية الأساسية المستخدمة في التحليل الكيفي للعناصر ٢٥

١. ١. تفاعلات الترسيب ٢٥

١. ٢. تفاعلات الإزاحة ٢٦

١. ٣. تفاعلات التعديل ٢٧

١. ٤. تفاعلات الأكسدة و الإرجاع ٢٨

٢- الكشف الكيفي عن الشارسبيات و الشرجبيات الهامة صيدلانياً:

الصوديوم، البوتاسيوم، المغنيزيوم، الكالسيوم، الباريوم، الألمنيوم، الرصاص،

الأمونيوم، النترات، الفوسفات، البزموت، الكبريتات، شوارد الهالوجين (الكلوريدات،

البروميدات، اليوديدات)، النحاس، الفضة، الزنك، الزئبق،

الكرومات، الحديد. ٣٢

٣- استعراف المركبات صعبة الانحلال ٥١

٤- الطرق العامة للمقايسات الكمية ٥٥

٤. ١. مقياس البروتون ٥٥

٤. ٢. مقياس الحمض و الأساس ٥٦

٤. ٣. المقايسات بالوسط اللامائي ٥٧

٤. ٤. المقايسة بالترسيب ٥٩

٤. ٥. مقياس الأكسدة و الإرجاع ٥٩
٥- المحاليل العيارية ٦١
الباب الثالث القسم المعدني: **٦٥**
الفصل الأول استعراف بعض المركبات المعدنية: ٦٧
١- استعراف كلوريد الصوديوم ٦٧
٢- استعراف كلوريد المغنزيوم ٦٧
٣- استعراف كلوريد الكالسيوم ٦٨
٤- استعراف بروميد البوتاسيوم ٦٨
٥- استعراف كلوريد النشادر ٦٩
٦- استعراف يوديد البوتاسيوم ٦٩
الفصل الثاني فحص و مقايسة كلوريد الصوديوم ٧١
الفصل الثالث استعراف و مقايسة الماء الأكسجيني ٧٧
الفصل الرابع استعراف نتروبرسيات الصوديوم ٨١
الباب الرابع القسم العضوي **٨٣**
الفصل الأول الكربونات الهيدروجينية و مشتقاتها الهالوجينية ٨٥
١- الكربونات الهيدروجينية ٨٥
١. ١- الكربونات الهيدروجينية المشبعة ٨٧
١. ٢- الكربونات الهيدروجينية الإيتيلينية ٨٨
١. ٣- الكربونات الهيدروجينية الاسيتلينية ٨٩
١. ٤- الكربونات الهيدروجينية العطرية (الأزيولين) ٩٠
٢- مشتقات الكربونات الهيدروجينية ٩٢
٢. ١- الكلوروفورم ٩٢

٢. ٢- البودوفورم ٩٦

الفصل الثاني المركبات العضوية الهيدروكسيلية ٩٩

الكحولات ١٠٣

١- الميثانول ١٠٤

٢- الإيثانول ١٠٥

٣- الكحولات متعددة الهيدروكسيل :الغليسرول ١٠٧

الفصل الثالث الفينولات ١٠٩

- استعراف و مقايسة الفينول ١١١

- استعراف الريزورسين ١١٣

الفصل الرابع الألدهيدات ١١٧

- استعراف و معايرة الفورمول ١٢١

الفصل الخامس الكيتونات ١٢٧

- استعراف و مقايسة الأسيتون ١٢٩

الفصل السادس الحموض العضوية ١٣٣

- حمض اللبن ١٣٣

- حمض الخماض ١٣٧

- حمض الطرطير ١٣٨

- حمض البنزوئيك (الجاوي) ١٤١

الفصل السابع مشتقات الحموض العضوية: المخدرات الموضعية ١٤٣

- الليدوكائين (استعراف و مقايسة) ١٤٤

- البنزوكائين (استعراف و مقايسة) ١٤٧

الفصل الثامن السلفوناميدات: استعراف و مقايسة ١٤٩

- السلفانيلاميد ١٥٢

- السلفاغوانيدين ١٥٥
- السلفاميثوكزازول ١٥٦
- السلفاميثيزول ١٥٧
الفصل التاسع البولة و مشتقاتها ١٥٩
١- البولة ١٥٩
٢- مشتقات البولة ١٦١
- الباربيتورات: (استعراف و مقايسة) الباربيتال ١٦١
- الفينوباربيتال ١٦٤
- الكاربرومال ١٦٧
- بروميسوفال ١٦٨
- الهيدانتوئينات ١٧٠
- الفينتوئين ١٧٠
الفصل العاشر الكربوهيدات ١٧٣
- السكاكر البسيطة: الغلوكوز ١٧٥
- استعراف و مقايسة السكاروز ١٧٦
الباب الخامس الكواشف و المشعرات **١٧٧**
- الكواشف تركيبها و تحضيرها ١٧٩
- المشعرات ١٨٥
الباب السادس الجداول المرافقة ١٦٩
المصطلحات العلمية **١٩٥**
المراجع العلمية **٢٠١**

مقدمة

تعد دراسة الكيمياء الصيدلية بجزأيها العملي و النظري من المقررات الرئيسية في إعداد طالب الصيدلة، للتعرف و فهم تركيب المواد الفعالة من نواح متعددة، كدراسة تركيب المركبات الفعالة بالأدوية من الناحية الكيميائية، و تأثير تلك المركبات الفيزيولوجية بالإضافة إلى دراسة علاقة البنية بالتأثير، و الدراسة التحليلية لتلك المركبات أيضاً.

و يستخدم الطالب في عملي الكيمياء الصيدلية بعض التقنيات التي تعلمها في الكيمياء التحليلية، بالإضافة إلى معلوماته في الكيمياء العضوية من أجل تحري وجود المواد الفعالة و تحديد كمياتها و تحري الشوائب فيها.

يتضمن عملي الكيمياء الصيدلية:

١. دراسة المواصفات الخاصة بكل مركب كيميائي موجه إلى الاستعمال الدوائي.

٢. التأكد من بنية هذا المركب، و تحديد خواصه الفيزيائية و الكيميائية.

٣. إجراء المقايسات الدستورية.

٤. تحليل المركبات الدوائية، و التحقق من هذه المركبات الموجودة في دساتير الأدوية.

نأمل أن نكون قد وفقنا في اختيار التجارب التي تساعد الطالب على استيعاب مقرر الكيمياء الصيدلية.

و الله ولي التوفيق.

المؤلفون

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

مدخل

يمكن تلخيص الخطوط العريضة في عملي الكيمياء الصيدلية بما يلي:

١- التعرف على المادة و معرفة الأيونات (الشوارد) و الوظائف الكيميائية الداخلة فيها، و هو ما يطلق عليه اسم استِعْراف المادة (تَعْيينُ الهُوِيَّة) Identification و ذلك من خلال الصفات الفيزيائية و الكيميائية:

فيزيائياً (درجة الانصهار - القدرة التدويرية - قرينة االانكسار - الطرق الطيفية بالأشعة فوق البنفسجية أو تحت الحمراء)، أو كيميائياً و ذلك بتطبيق بعض التفاعلات البسيطة لهذه المادة كعنصر أساسي و التي تعطينا لوناً خاصاً أو راسباً وصفياً في نهاية التفاعل. تتميز هذه التفاعلات بأنها تمكننا من استعراف مادة بمجرد ملاحظة اللون أو الراسب الناتج، وقد تكون آلية التفاعل التي تعطي اللون في بعض الأحيان معقدة إلا أن اللون الظاهر يبقى وصفياً للمادة و محدداً لها.

و من الجدير ذكره أن التفاعلات اللونية ما تزال تأخذ حيزاً كبيراً في طرائق الكشف عن المواد الدوائية، بالرغم من تزايد استخدام الطرائق الفيزيائية في السنوات الأخيرة. فطرائق الكشف اللونية بسيطة لا تحتاج إلى كميات كبيرة من المادة أو إلى أجهزة معقدة و يمكن بالتالي إجراؤها حتى في الصيدلية، بالإضافة إلى أنها تتمتع في كثير من الأحيان بدقة كبيرة. إن صيغة المركب الملون الناتج يمكن أن تصنف ضمن عدد محدود من المركبات وهي: مركبات الآزو Azo dyes، شوارد الكاربينيوم carbenium ions كاربانيونات carbanions ،الكينونات quinons، و الجذور الحرة radicals و المعقدات.

و يمكن أن تكون التفاعلات غير وصفية في بعض الأحيان لمادة معينة (إذ قد تشترك أكثر من مادة في إعطاء اللون نفسه)، لكنها تعد وصفية لمجموعة محددة أو لبنية كيميائية معينة لذا يمكن الاعتماد على التفاعل الملون في تحديد استعراف كل المركبات التي تعود إلى مجموعة كيميائية واحدة .

و يتم اللجوء إلى طرق أكثر نوعية في استعراف تلك المادة، لتمييز بعض المركبات التي تملك المجموعة الوظيفية الكيميائية نفسها المسؤولة عن إظهار اللون.

٢- فحص نقاوة المادة الدوائية، و ذلك لمعرفة الشوائب التي يمكن أن ترافق تلك المادة، و التي قد تؤدي إما إلى إنقاص فعالية الدواء أو إلى زيادة سميته، لذا يعد التحري عن تلك الشوائب عملاً هاماً للمركبات الكيميائية المستعملة في المداواة، و قد تختلف مصادر تلك الشوائب التي قد تنتج عن عدم تنقية المركبات ذات المصدر الطبيعي (نباتات) بشكل جيد، أو عن عدم نقاوة المواد الكيميائية الأولية المستعملة في عملية الاصطناع العضوي، أو من بعض المركبات الثانوية الناتجة أثناء إجراء تفاعلات الاصطناع. و تعطي دساتير الأدوية طرقاً خاصة للكشف عن الشوائب.

٣- تحديد كمية المادة الموجودة، و ذلك عن طريق مقياستها Assay بالطرائق الكيميائية أو الطرائق الفيزيائية – الكيميائية، حيث تقدر نقاوة المسحوق ب غ/١٠٠ غ و للمحلول ب غ/ل.

و من الطرائق الكيميائية المستعملة في المقايسات استخدام محاليل مقايسة تتفاعل مع المركبات الدوائية، معتمدين في ذلك على طرائق التحليل المعروفة في الكيمياء التحليلية مثل مقياس البروتون (معايرة حمض أساس بوسط مائي أو وسط لا مائي)، أو مقياس

الأكسدة و الإرجاع- أو تفاعل الديأزة -أو مقياس البروم و اليود- أو مقياس المعقدات الخ .... ..

و تعد طرق الامتصاص الضوئي في الأشعة المرئية Visible و الأشعة فوق البنفسجية من أهم الطرق الفيزيائية - الكيميائية.

Damascus University

وقل رب زدني علما
Damascus University

الباب الأول

١- شروط السلامة في مخابر الكيمياء الصيدلية

٢- الأجهزة و الأدوات المخبرية المستخدمة في تجارب الكيمياء الصيدلية

٣- واحدات الوزن و الحجم

Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

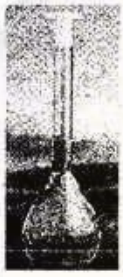
وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

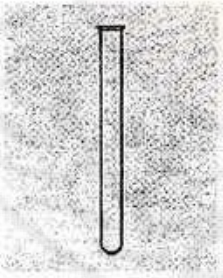
٢- الأجهزة و الأدوات المخبرية المستخدمة في تجارب الكيمياء الصيدلية

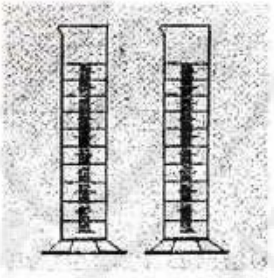
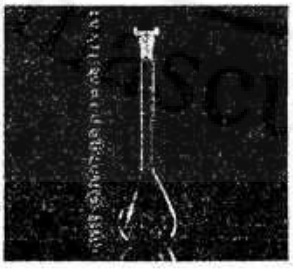
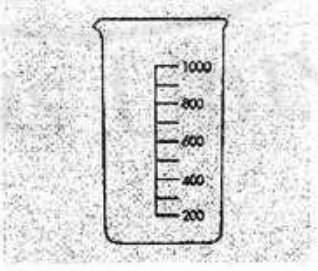
- جهاز الطيف الضوئي (السبيكتروفوتوميتر).
- جهاز قياس درجة الانصهار.
- مطياف الأشعة تحت الحمراء.
- أحواض فصل للاستشراب على طبقة رقيقة.
- موازين حساسة.
- مجهر.
- لمبة أشعة فوق بنفسجية.
- ستالات بقياسات مختلفة.
- ستالات آلية للمعايرات في الوسط اللامائي.
- أقماع زجاجية بمقياسات مختلفة.
- أقماع بوخنر.
- ممصات مدرجة بقياسات مختلفة.
- ممصات معايرة بقياسات مختلفة.
- بوالين معايرة بقياسات مختلفة.
- دوارق بقياسات مختلفة.
- أنابيب اختبار.
- حوامل أنابيب.
- ملاقط للأنابيب.
- مصباح بترن مع حامل و شبكة اميانت.
- أوارق ترشيح و أوراق عباد الشمس.
- محم.

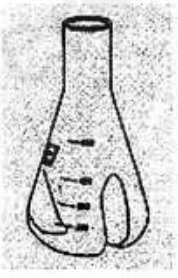
- أطباق استشراب ألمنيوم.
- حمام مائي.
- جهاز ارذاذ.
- جهاز تقطير ماء.
- حوامل ستالات.

أشكال بعض الأدوات الأساسية المستخدمة في عملي الكيمياء الصيدلية





٣- واحدات الوزن و الحجم

الواحدات	الرمز	المكافىء
كيلوغرام	كغ / Kg	$1\ kg = 10^3\ g$
غرام	غ / g	$1\ g = 10^3\ mg = 10^6\ \mu g$
ميللي غرام	ملغ / mg	$1\ mg = 10^3\ \mu g$
ميكروغرام	مكغ / µg	

الواحدات	الرمز	المكافىء
الليتر	ل / L	$1\ L = 10^3\ ml$
ميللي ليتر	مل / ml	$1\ ml = 10^3\ \mu l$
ميكرو ليتر	مكل / µl	

Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الباب الثاني

١- التفاعلات الكيميائية الأساسية المستخدمة في التحليل الكيفي للعناصر

٢- الكشف الكيفي عن الشارسبيات و الشرجبيات الهامة صيدلانياً

٣- استعراف المركبات صعبة الانحلال

٤- الطرق العامة للمقايسات الكمية

٥- التحاليل العيارية

Damascus University

وقل رب زدني علما
Damascus University

١- التفاعلات الكيميائية الأساسية المستخدمة في التحليل الكيفي للعناصر

١- طرائق التحليل الكيفي (الاستعراف) Qualitative analysis (Identification) للعناصر الهامة صيدلانياً:

تعتمد هذه الطرائق على تفاعلات كيميائية تستخدم في استعراف العناصر أو الأيونات (الشوارد)، و ذلك بالاعتماد على كواشف يكون بعضها نوعياً و بعضها الآخر عاماً، و يمكن تصنيف هذه التفاعلات الكيميائية كما يلي:

١. ١. تفاعلات الترسيب :Precipitation reactions

تتميز هذه التفاعلات بتشكيل رواسب وصفية، من خلال اتحاد الشاردات و الشرجبيات معطية مركبات غير متشردة تترسب في محاليل التفاعل، بسبب ضعف قابليتها للانحلال، و يمكن إيضاح سير هذه التفاعلات بشكل جيد من خلال المعادلات الأيونية الواردة في الأمثلة التالية:

١. ١. ١. تضاف ٥ قطرات من محلول كلوريد الباريوم $BaCl_2$ إلى ٣ مل من محلول كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 ١% فيظهر راسب أبيض هو كبريتات الباريوم:

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 + 2NaCl$$
$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4$$

١. ١. ٢. تضاف ٥ قطرات من محلول نترات الباريوم $BaNO_3$ إلى ٣ مل من محلول كبريتات الحديدي $FeSO_4$ (١ %) فيظهر راسب أبيض هو كبريتات الباريوم $BaSO_4$.

$$FeSO_4 + BaNO_3 \rightarrow BaSO_4 + Fe(NO_3)_2$$
$$SO4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4$$

١. ١. ٣ . تضاف ٥ قطرات من محلول نترات الفضة (١,٠ جزيء/ ليتر) إلى ٣ مـل من محلول كلوريد الصوديوم ١% فيظهر راسب هو كلوريد الفضة AgCl

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NaNO_3$$
$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl$$

١ .١. ٤. تضاف ٥ قطرات من محلول نترات الفضة $AgNO_3$ (١,٠جزيء/ ليتـر) إلى ٣ مل من محلول ١ % من يوديد البوتاسيوم، فيظهر راسب أصفر هو يوديد الفضة AgI .

$$KI + AgNO_3 \rightarrow AgI + KNO_3$$
$$I^- + Ag + \rightarrow AgI$$

١. ١. ٥. تضاف ٥ قطرات من محلول كبريت الصوديوم Na_2S إلى ٣ مل من محلول نترات الرصاص ١% فيظهر راسب أسود هو كبريت الرصاص PbS

$$Pb(NO_3)_2 + Na_2S \rightarrow PbS + 2\ NaNO_3$$
$$Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PBS$$

١. ٢. تفاعلات الإزاحة Displacement reactions :

تقوم الحموض القوية بإزاحة الحموض الضعيفة من أملاحها، كما أن الأسـس القويـة تؤثر بالطريقة نفسها، و يتم خلال ذلك تفكك الحمض أو الأساس، مما يؤدي إلى نشوء مركبات طيارة أو ضعيفة التشرد، أو صعبة الانحلال بالمقارنة مع المـواد الداخلـة في التفاعل، و يسمى هذا النموذج تفاعلات إزاحة، و فيما يلي بعض الأمثلة:

١. ٢. ١ تضاف بضع قطرات من محلول حمض كلور الماء (٦ جزيء/ ليتر) ببطء على ٣ مل من محلول كربونات الصوديوم Na_2CO_3 (٢٠%) فيلاحظ فوران في محلـول التفاعل، ثم انطلاق غاز عديم الرائحة هو ثاني أكسيد الكربون CO_2

$$Na_2CO_3 + 2\,HCl \rightarrow 2NaCl + H_2CO_3$$
$$H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$$
$$CO_3^{--} + 2\,H^+ \rightarrow H_2O + CO_2$$

١. ٢. ٢. تؤدي إضافة ٢ مل من حمض الكبريت الكثيف H_2SO_4 إلى ٠,٥ غ من كلوريد الصوديوم NaCl إلى فوران مزيج التفاعل، و انطلاق أبخرة مخرشة هي عبارة عن غاز HCl

$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl$$

١. ٢. ٣. يضاف ٢ مل من حمض كلور الماء (٣ جزيء/ليتر) إلى ٠,٥ غ من كبريتيت الصوديوم Na_2SO_3 ثم يسخن قليلاً، فينطلق ثاني أكسيد الكبريت الذي يعرف من رائحته الخاصة

$$Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow NaCl + H_2SO_3$$
$$H_2SO_3 \rightarrow H_2O + SO_2$$
$$SO_3^{--} + 2H^+ \rightarrow H_2O + SO_2$$

١. ٢. ٤. يضاف ٢ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH (٣ جزيء/ليتر) إلى ٣ مل من محلول كلوريد الأمونيوم NH_4Cl (٥%) يسخن قليلاً، فينطلق غاز النشادر NH_3 الذي يعرف من رائحته المخرشة.

$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O + NH_3$$
$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow H_2O + NH_3$$

١. ٣. تفاعلات التعديل Neutralization reactions:

تعتمد تفاعلات التعديل على معالجة الحموض مع الأسس أو العكس، حيث تتحد أيونات (شوارد) الهيدروجين و أيونات (شوارد) الهيدروكسيل لإعطاء الماء، بينما تبقى شارجيات الأسس و شارسبيات الحموض دون أي تبديل، و فيما يلي بعض الأمثلة:

١. ٣. ١. ينقط حمض كلور الماء HCl (٠,١ جزيء/ ليتر) على محلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH (١جزيء/ليتر) مع التحريك، و تقاس درجة الحموضة pH بواسطة مشعر أثناء ذلك، و يلاحظ ارتفاع ال pH ببطء حتى حصول التعديل، و خلال ذلك ينخفض تركيز أيونات (شوارد) الهيدروجين عبر اتحادها مع أيونات (شوارد) الهيدروكسيل و في درجة pH = ٧ يكون قد تم تعديل الحمض.

$$HCl + KOH \rightarrow H_2O + KCl$$
$$H^+ + OH^+ \rightarrow H_2O$$

١. ٣. ٢. ينقط ٥ مل من محلول KOH (٠,١ جزيء/ ليتر) على محلول حمض الكبريت H_2SO_4 (٠,٥ جزيء/ليتر)، و عند إضافة كل قطرة يحرك المزيج و تقاس درجة ال pH بواسطة مشعر حتى الوصول إلى نقطة التعادل، و هنا ينخفض تركيز أيونات (شوارد) الهيدروجين أيضاً عبر اتحادها مع أيونات (شوارد) الهيدروكسيل لإعطاء الماء.

$$2KOH + H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O + K_2SO_4$$
$$2OH^- + 2H^- \rightarrow 2H_2O$$

١. ٤. تفاعلات الأكسدة و الإرجاع Redox-reactions

تتم تفاعلات الأكسدة و الإرجاع عبر انتقال الألكترونات، حيث تعد المركبات التي تستقبل الألكترونات مؤكسدات يتم إرجاعها، أما المركبات المعطية للألكترونات فتسمى مرجعات تتأكسد خلال التفاعل. إن إعطاء الألكترونات (الأكسدة) يتجلى بارتفاع رقم الأكسدة، أما أخذ الألكترونات (الإرجاع) فإنه يتجلى بانخفاض رقم الأكسدة، و فيما يلي بعض الأمثلة النموذجية على هذه التفاعلات:

١. ٤. ١. يؤخذ ٣ مل من محلول يوديد البوتاسيوم KI ٥% و يضاف إليها ١ مل من محلول هلامة النشاء فيبدو المزيج عديم اللون، ثم تضاف قطرة من محلول ثالث كلوريد الحديد $FeCl_3$ ٥% فيظهر لون أزرق بنفسجي ناتج عن تحرر اليود العنصري الذي يعطي مع هلامة النشاء اللون المذكور، و هنا تلعب شاردة الحديد دور آخذ للألكترونات

$$Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

حيث تتمتع بخواص مؤكسدة، و يتم خلال ذلك إرجاعها إلى الحديد الثنائي، أما شوارد اليود فإنها تلعب دوراً معطياً للألكترونات

$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$$

و بذلك فإنها تتمتع بخواص مرجعة تتحول إلى شوارد متأكسدة معطية اليود العنصري.
و خلال عملية الأكسدة و الإرجاع هذه فإن عدد الألكترونات التي يتم إعطاؤها و أخذها يكون واحداً كما في المعادلة التالية:

$$2Fe^{+3} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2-} + I_2$$

١. ٤. ٢. يضاف إلى بضع قطع من زنك ٣ مل من حمض كلور الماء HCl (٣جزيء/ ليتر) فيلاحظ تحرر أيونات (شوارد) الهيدروجين بشكل فقاعات، حيث تلعب هنا دورا آخذاً للألكترونات كما يلي:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

أما الزنك فإنها تقوم بإعطاء الألكترونات، حيث تتأكسد خلال ذلك متحولة إلى أيونات (شوارد) زنك

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

و هنا يكون عدد الألكترونات التي يتم إعطاؤها و أخذها واحداً أيضاً كما يلي:

$$2H^+ + Zn \rightarrow Zn^{+2} + H2$$

١. ٤. ٣. يضاف ٢ مل من حمض الكبريت (١,٥ جزيء/ ليتر) إلى محلول يوديد البوتاسيوم KI ١٠% ، ثم تقطر ٥ قطرات من الماء الأوكسجيني الكثيف ، فيتحول لون المزيج إلى بني، و هنا يقوم الماء الأوكسجيني H_2O_2 بأخذ الألكترونات، حيث يلعب دورا مؤكسداً و يتم إرجاعه خلال ذلك إلى الماء.

$$H\text{-}O\text{-}O\text{-}H + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H\text{-}O\text{-}H + H\text{-}O\text{-}H$$

إن أيونات اليود في هذا التفاعل تعمل معطية للألكترونات

$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$$

و تتمتع هنا بفعل مرجع حيث تتحول خلال ذلك إلى اليود العنصري، و كما في تفاعلات الأكسدة و الإرجاع السابقة فإن عدد الألكترونات التي يتم إعطاؤها و أخذها تكون متساوية، و يمكن تلخيص المعادلات السابقة بما يلي:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- \rightarrow I_2 + 2H_2O$$

١. ٤. ٤. يضاف ٢ مل من حمض الكبريت H_2SO_4 (١,٥ جزيء/ليتر) إلى ٣ مل من فوق منغنات البوتاسيوم، ثم تقطر ٥ قطرات من الماء الأوكسجيني المركز، فيلاحظ فوران مزيج التفاعل و زوال لون المحلول و انطلاق غاز O_2 و هنا يلعب الماء الأوكسجيني دوراً معطياً للألكترونات

$$H\text{-}O\text{-}OH \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

حيث يعمل مرجعاً و يقوم خلال ذلك بإعطاء الأوكسجين الجزيئي، و يحصل ذلك بشكل دائم عند استعمال مركبات تتمتع بدرجة أكسدة أعلى من الماء الأوكسجيني كما في حالة فوق منغنات البوتاسيوم، حيث تلعب شاردة MnO_4^- في هذا التفاعل دوراً آخذا للألكترونات.

$$Mn^{+7}\ O4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

و هكذا تكون شاردة فوق المنغنات ذات خواص مؤكسدة، و تتحول إلى أيونة (شاردة) المانغان الثنائي (عديم اللون). و هنا يكون عدد الألكترونات التي يتم أخذها و إعطاؤها متساوياً أيضاً و يمكن تلخيص ما سبق بالمعادلات التالية:

$$5H_2O_2 \rightarrow 5O_2 + 10H^+ + 10e^-$$
$$2MnO4 + 16\,H^+ + 10e^- \rightarrow 2Mn^{+2} + 8H_2O$$

$$2MnO4 + 6\,H^+ + 5H_2O_2 \rightarrow 2Mn^{+2} + 8H_2O + 5O_2$$

Damascus University

٢- الكشف الكيفي عن الشارسبيات و الشرجبيات الهامة صيدلانياً:

يتطلب الكشف عن المركبات المعدنية إجراء فحوص الاستعراف التي تتم عادة في المحاليل المائية لتلك المركبات و التي تسمى بمجاهيل، و عندما تكون صعبة الانحلال في الماء فإنه يمكن تحضير محاليل حمضية أو قلوية.

إن الكشف عن الشارجبيات و الشارسبيات يتم من خلال استعمال كواشف مناسبة، و يجب أن تتوفر في تلك المواد المستخدمة و في الكواشف نقاوة عالية، و ذلك للحصول على تفاعلات نوعية، و في الحالات النموذجية يفضل أن يكون الكاشف قابلاً للتفاعل مع الأيونة (الشاردة) المعنية فقط، حيث أن معظم الكواشف التي تستعمل تكون موجودة مع أيونات (شوارد) أخرى، مما يتطلب القيام بالعديد من تفاعلات الكشف، فمثلاً يعطي كلوريد الباريوم راسباً أبيض، ليس مع أيونة (شاردة) الكبريتات فقط و إنما مع أيونة (شاردة) الكربونات و الحماضات أيضاً، و لكن الراسب الناتج مع الكبريتات يمكن تفريقه عن غيره من خلال عدم قابليته للانحلال في حمض النتريك و حمض كلور الماء، و كذلك فإن نترات الفضة تتفاعل مع العديد من الأيونات (الشوارد) حيث تعطي مع الكلوريدات والكربونات راسباً أبيض، و مع اليوديدات و الفوسفات راسباً أصفر، و هنا يعد تفاوت قابلية انحلال الراسب عاملاً هاماً في التفريق أيضاً.

إن التفاعلات المستعملة في الكشف يجب أن تؤدي إلى تغيرات تسمح بتحقيق الغاية من استعمالها، كظهور رواسب وصفية أو تبدلات لونية، أو انطلاق أبخرة ذات روائح مميزة، و أخيراً فإنه في كثير من الأحوال تؤدي تلك التغيرات الناتجة عن استعمال الكواشف إلى تحديد نوعية الأيونة (الشاردة) التي يتم الكشف عنها، و أثناء العمل فإنه لا بد من القيام بعملية مزج الكواشف و محاليل الفحص جيداً من ناحية أخرى ، و كذلك الالتزام باستعمال الكواشف حسب التسلسل المطلوب في طرق الكشف، فيما يلي استعراض لطرق الكشف عن الشارسبيات و الشارجبيات.

كواشف أيونة (شاردة) الصوديوم :

١- يحل ١٠٠ ملغ من الملح المحتوي على أيونة (شاردة) الصوديوم بـ ٢ مل ماء، ثم يضاف إليه ٢ مل من محلول كربونات البوتاسيوم ١٥% و/ح و يسخن حتى الغليان (لا يتشكل أي راسب)، ثم يضاف ٤ مل من محلول هيكزا هيدروكسو انتموانات البوتاسيوم $K(Sb(OH)_6)$ المحضر حديثاً و يسخن حتى الغليان. يترك ليبرد في الثلج فيظهر راسب أبيض كثيف هو عبارة عن هيكزا هيدروكسوانتمونات الصوديوم $Na(sb(OH)_6)$ (يمكن حك الأنبوب بقضيب زجاجي لتحريض ظهور الراسب)

يضاف إلى ٠,٥ مل من المحلول المفحوص ١,٥ مل من حمض ميثوكسي أسيتات الفينيل ثم يبرد على الثلج لمدة نصف ساعة فتترسب بلورات بيضاء. يترك الأنبوب ليسخن في حرارة الغرفة مع التحريك ثم يضاف ١ مل من محلول النشادر ٦ مول فينحل الراسب تماماً. لا يتشكل راسب عند إضافة ١ مل من محلول كربونات الأمونيوم ١٦ % و/ح.

٢- يوضع ٠,٥ مل من المحلول المفحوص في أنبوب، ثم يضاف إليه ٣ مل من كاشف سترانغ (خلات الأورانيل والمانيزا)، يحرك جيداً بقضيب زجاجي ويحك جدار الأنبوب, فيظهر بعد قليل راسب أصفر بلوري هو أسيتات الأورانيل والمانيزا الصودية:

$$NaCl + 3UO_2(CH_3COO)_2 + Mg(CH_3COO)_2 + CH_3COOH + 6H_2O \longrightarrow NaMg(UO_2)_3(CHCOO)_9.6H_2O$$

كواشف أيونة (شاردة) المغنزيوم:

١- تعطي أيونة (شاردة) المغنزيوم مع الهيدروكسيدات القلوية (KOH, NaOH) راسباً أبيض هو هيدروكسيد المغنيزيوم $Mg(OH)_2$ لا ينحل بزيادة الكاشف .

٢- تعطي أيونة (شاردة) المغتريوم مع كربونات الصوديوم أو كربونات البوتاسيوم راسبا أبيض هو كربونات المغتريوم $MgCO_3$.

٣- تعطي محاليل أملاح المغتريوم مع محلول مائي ألفي من أصفر التيتان في بيئة مقلونة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم لوناً أحمر فاتحاً يتحول إلى راسب أحمر. و يطبق التفاعل بإضافة قطرتين من محلول أصفر التيتان الألفي إلى ٠,٥ مل من المحلول المفحوص (المعتدل أو الحامض قليلاً) ثم يضاف ٠,٥ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم عشر النظامي، فيتشكل بوجود شاردة المغنيزيوم الراسب المذكور سابقاً، الذي ينتج من امتصاص أصفر التيتان (رابطة الأزو) هيدروكسيد المغتريوم.

٤- تعطي محاليل أملاح المغتريوم مع ١ مل من النشادر راسباً أبيض ينحل عند إضافة ١ مل من محلول كلوريد النشادر، ثم يتشكل من جديد راسب أبيض عند إضافة ١ مل من فوسفات ثنائية الصوديوم Na_2HPO_4 هو عبارة عن فوسفات النشادر و والمغتريوم. $MgNH_4PO_4$

كواشف أيونة (شاردة) الكالسيوم:

١- يضاف إلى ٥ مل من المحلول المفحوص ٠,٢ مل من محلول حماضات النشادر ٢% و /ح ، فيتشكل راسب أبيض هو عبارة عن حماضات الكالسيوم $Ca(HCOO)_2$ ينحل بالحموض المعدنية (حمض كلور الماء).

٢- يضاف إلى ٠,٢ مل من المحلول المفحوص المحتوي على ٢٠٠ ملغ/مل كالسيوم ٠,٥ مل من محلول غلايوكسال هيدروكسينيل (٢ هيدروكسيانيل) المنحل بالإيثانول ثم يضاف ٠,٢ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم الممدد و ٠,٢ مل من محلول كربونات الصوديوم، و يضاف بعد ذلك ٢ مل كلوروفورم و ٢ مل ماء و يحرك بشدة، فتتلون طبقة الكلوروفورم باللون الأحمر.

٣- يحل ٢٠ ملغ من العينة المفحوصة بواسطة ٥ مل حمض الخل ٥ مول، ثم يضاف ٠,٥ مل محلول بوتاسيوم هيكزاسيانوفيرات $K_4(Fe(CN)_6)$ (يبقى المحلول رائقاً)، يضاف ٥٠ ملغ من كلوريد الأمونيوم فيظهر راسب أبيض متبلور هو عبارة عن كالسيوم هيكزاسيانوفيرات.

٤- تعطي محاليل املاح الكالسيوم المركزة مع كرومات البوتاسيوم - و خصوصاً بوجود الإيثانول- راسباً أصفر، أما عند استعمال ثاني كرومات البوتاسيوم فلا يظهر أي راسب

كواشف أيونة (شاردة) البوتاسيوم :

١- يضاف إلى ١ مل من محلول الملح البوتاسي ٤ غ/ ليتر قطرات عدة من حمض الأسيتيك (٢ مول) و ١ مل محلول هيكزانتروكوبالتات الصوديوم ١٠% و/ح $Na_3(CO(NO_2)_6)$ حديث التحضير فيتشكل راسب أصفر أو أصفر برتقالي عديم الذوبان هو عبارة عن مزيج من $NaK_2(CO(NO_2)_6)$.

2- يحل ١٠٠ ملغ من المركب المفحوص بواسطة ٢ مل ماء، ثم يضاف ١ مل من محلول كربونات الصوديوم، يسخن و يضاف قطرة من محلول سلفيد الصوديوم ثم يبرد و يضاف إليه ٢ مل من حمض الطرطير ١٥% و/ح، و يترك لدقائق عدة فيظهر راسب أبيض متبلوراً هو عبارة عن طرطرات البوتاسيوم الحامضة عديمة الذوبان

CHOH.COOK

CHOH.COOH

3- تعطي أملاح البوتاسيوم مع حمض المر $C_6H_2(NO_2)_3OH$ راسباً أصفر ليموني اللون هو بيكرات البوتاس $C_6H_2(NO_2)_3OK$.

٤- تعطي مقادير زهيدة من أملاح البوتاسيوم (١مكغ) مع ترافينيل بورات الصوديوم $Na(B(C_6H_5)_4)$ راسباً عديم الذوبان هو عبارة عن $K(B(C_6H_5)_4)$

٥- تعطي أيونة (شاردة) البوتاسيوم مع حمض فوق الكلور $HClO_4$ راسباً أبيض عديم الذوبان هو عبارة عن فوق كلورات البوتاسيوم $KClO_4$ ، و يطبق التفاعل كما يلي: يذاب ٠,٣ غ من الملح البوتاسي في ١٠ مل من الماء، و يؤخذ ٣ مل من المحلول و يحمض بواسطة ١ مل من حمض كلور الماء (٣ جزيء/ ليتر) ، ثم تضاف ١٠ قطرات من حمض فوق الكلور (٦ جزيء/ ليتر) فيظهر الراسب المذكور سابقاً.

كواشف أيونة (شاردة) البروم:

١- يضاف إلى ٢ مل من المحلول المفحوص المحتوي على ٣ ملغ من أيونة (شاردة) البروم على الأقل ٠,٥ مل محلول نترات الفضة، بعد إضافة قطرة من حمض النتريك فيتشكل راسب أبيض مصفر هو بروميد الفضة AgBr و الذي ينحل بإضافة النشادر الكثيف، و غير قابل للانحلال في حمض النتريك.

٢- يضاف إلى قليل من المادة المفحوصة المحتوية على ٥ ملغ من أيونات (شوارد) البروم ٠,٢٥ مل ماء و ٧٥ ملغ أكسيد الرصاص و ٠,٢٥ مل حمض الأسيتيك ٥مول و يمزج بلطف، تجفف الطبقة العليا من المزيج بواسطة ورقة ترشيح، و يترك المزيج ليجف مدة ٥ دقائق، تبلل ورقة ترشيح بمحلول الفوكسين المزال لونه، و تغمس هذه الورقة بالمزيج، فيتشكل لون بنفسجي واضح خلال ١٠ ثوان.

٣- إذا سخنت محاليل البروميدات مع حمض الكبريت و أحد المؤكسدات (فوق منغنات البوتاسيوم أو ثاني كرومات البوتاسيوم) فيتحرر البروم الذي يمكن كشفه بتعريض الأبخرة الناتجة على قضيب زجاجي مغموس في محلول هيدروكسيد الصوديوم الكثيف ثم وضعه في أنبوب يحوي قليلاً من ماء الأنيلين، فيظهر راسب يتراوح لونه بين الأصفر البرتقالي و الأحمر القرمزي و ذلك حسب كمية البروم.

٤- يحرر الكلور أيونة البروم من البروميدات و يطبق التفاعل كما يلي: يحل ٠,١ غ من بروميد البوتاسيوم في ١٠ مل من الماء، و يؤخذ ٣ مل من المحلول و تحمض بحمض

الكبريت (١,٥ جزيء/ ليتر) ثم يضاف ٣ مل من الكلوروفورم و قطرات عدة من محلول تولوين سولفونواميد الصودي (كلورامين T) $(CH_3-C_6H_4-SO_2NCl)Na$ يمزج جيدا فتتلون طبقة الكلوروفورم بلون بنفسجي (يمكن استعمال محلول هيبوكلوريت الصوديوم بدلاً من تولوين سلفونواميد الصودي).

كواشف أيونة (شاردة) الكلور:

١- تعطي أيونة (شاردة) الكلور مع نترات الفضة راسباً أبيض ينحل في محلول النشادر معطيا دي امين كلوريد الفضة $(Ag(NH_3)_2)Cl$ و يطبق التفاعل كما يلي: يذاب ٠,٣ غ من كلوريد الصوديوم، و تضاف ١٠ قطرات من حمض النتريك (٥ جزيء/ليتر) ثم ١ مل من محلول نترات الفضة (٠,١ جزيء/ليتر) فيتشكل راسب أبيض عديم الانحلال، و عند إضافة ٢ مل من محلول الأمونياك (٦ جزيء/ليتر) ثم المزج بشدة يذوب الراسب معطياً مركب دي امين كلوريد الفضة.

٢- إذا سخنت الكلوريدات مع مؤكسد, (يمكن أن يستعمل كمؤكسد فوق منغنات البوتاسيوم الكثيف $KMnO_4$ أو ثاني أكسيد المنغنيز MnO_2، وذلك بوجود حمض الكبريت الكثيف , فينطلق غاز الكلور ويتم العمل كما يلي:

يضاف إلى ٢ مل من المحلول المائي للملح الكلوريدي ١٠ قطرات من محلول فوق منغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ أو ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ و ١ مل حمض الكبريت, يغلى بلطف فينطلق غاز الكلور الذي يعرف بأبخرته المخرشة الثقيلة الصفراء، و التي تكشف بتحويل لون ورقة ترشيح مبللة بمحلول دي فينيل كاربازيد إلى اللون الأحمر البنفسجي.

٣- يغمس قضيب زجاجي في محلول الصود الكثيف, ثم يعرض على أبخرة الكلور المنطلقة في التجربة السابقة, فيتشكل مزيج من كلور الصوديوم وتحت كلوريت

الصوديوم NaOCl , يغمس بعدها القضيب في أنبوب تجربة يحتوي على ماء الأنيللين C_6H_5-NH_2 , فيظهر لون أحمر بنفسجي يتحول إلى أزرق بإضافة الكحول.

كواشف أملاح النشادر:

١- يوضع محلول الملح النشادري في أنبوب تجربة، ويضاف قرص من الصود أو البوتاس، ويسخن فتنتشر أبخرة النشادر التي يمكن كشفها بعرض قضيب زجاجي مبلل بكاشف نسلر (رابع يود الزئبق والبوتاس المنحل في هيدروكسيد البوتاسيوم $K_2(HgI_4)KOH$ على الأبخرة فيسمر القضيب، أو باستعمال ورقة عباد الشمس التي تتحول إلى اللون الأزرق عند تعرضها لأبخرة النشادر.

٢- إذا أضيف للملح النشادري بضع قطرات من كاشف نسلر يظهر لون أصفر أو راسب بني اللون حسب اختلاف التركيز، و يمكن أن يذوب هذا الراسب في حمض كلور الماء.

٣- تعطي محاليل أملاح النشادر مع حمض هيكزاكلوربلاتين H_2PtCl_6 راسباً أصفر هو عبارة عن هيكزاكلوربلاتينات النشادر $(NH_4)_2PtCl_6$

٤- تعطي محاليل النشادر المركزة مع كبريتات الألمنيوم $Al_2(SO_4)_3$ راسباً أبيض هو كبريتات الألمنيوم و النشادر $Al(SO_4)NH_4$

٥- يضاف إلى المحلول المفحوص ٢٠٠ ملغ من أكسيد المغنيزيوم. يمرر تيار من الهواء على المزيج، و يستقبل الهواء الناتج تحت سطح مزيج من ١ مل حمض كلور الماء ١,٠ن و ٠,٠٥ مل من محلول حمرة الميتيل، فيتحول لون المشعر إلى الأصفر، و يتشكل راسب أصفر عند إضافة ١ مل من محلول كربونات الصوديوم المحضر حديثاً بتركيز ١٠٠ غ/ل.

كواشف أيونة (شاردة) اليود:

١- يضاف إلى ٢ مل من المحلول المدروس ٠,٥ مل من حلول نترات الفضة بعد التحميض بحمض النتريك ٢ مول، يحرك المزيج ثم يترك قليلاً، فيتشكل راسب أصفر فاتح هو يوديد الفضة AgI لا ينحل بالنشادر ولا بحمض النتريك.

٢- تحرر المؤكسدات حتى الضعيفة منها (فوق كلور الحديد، الماء الأكسجيني) اليود من اليودورات في بيئة محمضة بحمض الكبريت الطبي، و يكشف اليود الناتج كمايلي:

- عند إضافة الكلوروفورم يظهر لون بنفسجي.

- عند إضافة هلامة النشاء إلى محلول مشبع من اليود يظهر لون أزرق، يسخن المزيج حتى زوال اللون و يعود اللون عند التبريد.

٣- توضع عدة قطرات من المحلول المفحوص (تركيزها ٥ ملغ/مل) و يضاف إليها ٠,٥ مل من حمض الكبريت و قطرات عدة من محلول كرومات البوتاسيوم، و ٢ مل ماء و ٢ مل كلوروفورم، يحرك المزيج ثم يترك ليهدأ فيظهر لون بنفسجي أو بنفسجي محمر في طبقة الكلوروفورم.

٤- يعطي مع محلول $HgCl_2$ المشبع راسباً بلون برتقالي فاتح هو عبارة عن ثاني يود الزئبق HgI_2.

٥- يضاف إلى ٠,٢ مل المحلول المفحوص ١ مل من تحت خلات الرصاص يضاف إلى المزيج ١٠ مل ماء، فيظهر راسب أصفر برتقالياً هو يود الرصاص PbI .

كشف أملاح الألمنيوم:

١- يحل حوالي ١٥ ملغ من المركب المفحوص في ٢ مل ماء، ثم يضاف حوالي ٠,٥ مل من حمض كلور الماء الممدد و حوالي ٠,٥ مل من محلول تيواسيت أميد، فلا يتشكل راسب، يضاف بعد ذلك قطرة فقطرة من محلول هيدروكسيد الصوديوم الممدد

فتتشكل طبقة بيضاء جيلاتينية تنحل لدى إضافة زيادة من محلول هيدروكسيد الصوديوم. يضاف بالتدريج محلول كلوريد الأمونيوم فتتشكل الطبقة الجيلاتينية مجدداً.

٢- يذاب ٠,٥ غ من كبريتات الأمونيوم البوتاسية بمقدار ١٠ مل من الماء ، يؤخذ ٣مل من المحلول و يعالج بمقدار ١ مل من محلول النشادر (٦ جزيء/ليتر) فيتشكل راسب أبيض جيلاتيني ينحل عند إضافة ٢ مل من هيدروكسيد الصوديوم (٦ جزيء/ليتر).

$$KAl(SO_4)_2 + NH4OH \longrightarrow Al(OH)_3$$
$$Al(OH)_3 + NaOH \longrightarrow Al(OH)_4Na$$

تتراهيدروكسي الومينات الصوديوم

كواشف الحديد و أملاح الحديد:

يصادف الحديد في مركباته بشكل أساسي بحالة ثنائي أو ثلاثي القيمة الإتحادية. و تكون مركبات الحديد المستعملة في الصيدلة قابلة للانحلال في الماء، حيث تتلون المحاليل المائية للأملاح الثنائية بلون مخضر، بينما تعطي الأملاح الثلاثية لوناً بنياً.

و تميل الأملاح الثنائية في محاليلها للأكسدة حيث تتحول إلى ثلاثية. و تتميز الأملاح الثلاثية بأنها تعطي مع تيوسيانات لوناً أحمراً دموياً، و مع هيكزاسيانوفيرات الثنائي لوناً أزرق غامقاً و مع القلويات لوناً أحمر بنياً.

أ- أملاح الحديد الثنائي FeII- Iones:

١- يذاب ٠,١ غ من كبريتات الحديد الثنائي في ١٠ مل من الماء. يؤخذ ٣ مل من المحلول و يضاف إليها ٥ قطرات من محلول فيروسيانور البوتاسيوم (بوتاسيوم_هيكزاسيانوفيرات ٣) فيظهر راسب أبيض يزرق ببطء بالهواء و بسرعة بفعل المؤكسدات.

٢- تعطي مع حمض الحماض راسباً أصفر هو عبارة عن حماضات الحديدي.

٣- تعطي محاليل الحديدي مع القلويات راسباً أبيض هو هيدروكسيد الحديدي $Fe(OH)_2$ يتحول إلى أخضر بسرعة في الهواء ثم يصبح بلون الصدأ.

٤- إذا عولجت أملاح الحديد الثنائي بمحلول فوق منغنات البوتاسيوم، فإنها تتأكسد إلى الحديد الثلاثي، و يترافق ذلك بزوال لون فوق منغنات البوتاسيوم.

ب- أملاح الحديد الثلاثي Fe III Iones:

١- يمدد ١ مل من محلول كلوريد الحديد ١٠% بمقدار ٩ مل بالماء، ثم يؤخذ ٣ مل من المحلول وتعالج بمقدار ٥ قطرات من محلول بوتاسيوم هيكزسيانوفيرات ٢ (فيروسيانور البوتاسيوم) فيظهر راسب أزرق غامق هو عبارة عن حديد ٣- هيكزاسيانورفيرات ٢

$$4\,Fe^{3+} + 3\,(Fe(CN)_6)^{4-} \longrightarrow Fe_4\,(Fe(CN)_6)_3$$

٢- تعطي أملاح الحديد الثلاثي مع تيوسانات الأمونيوم لوناً يتراوح بين الأحمر المصفر و الأحمر الدموي، و ذلك حسب تركيز شاردة التيوسيانات.

$$3SCN(NH_4) + FeCl_3 \longrightarrow Fe\,(SCN)_3 + 3\,NH_4Cl$$

كواشف الرصاص:

١- تحل ١٠٠ ملغ من المادة المدروسة في ١ مل حمض الخل؛ ثم يضاف ٢ مل محلول كرومات البوتاسيوم ، فيتشكل راسب أصفر و الذي ينحل لدى إضافة ٢ مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم المركز.

٢- يحل حوالي ٥٠ ملغ من المادة المفحوصة في ١ مل حمض الاسيتيك ثم يضاف ١٠ مل ماء و ٠,٢ مل من محلول يود البوتاسيوم فيتشكل راسب أصفر، يسخن المزيج حتى الغليان فينحل المزيج و يترك ليبرد فيتشكل الراسب مجدداً بشكل صفائح صفراء.

٣- تعطي أملاح الرصاص المنحلة بإمرار غاز H_2S أو بمعالجتها بكبريت النشادر $(NH_4)_2S$ راسباً أسود غير قابل للانحلال في الحموض الممددة أو الأسس PbS.

٤- تعطي أملاح الرصاص المنحلة مع الكبريتات القلوية أو حمض الكبريت راسباً أبيض، لا ينحل في الحموض الممددة و ينحل في خلات النشادر.

كشف شاردة الزئبق:

يصادف الزئبق في مركباته بحالة زئبق أحادي أو ثنائي و فيما يلي طرائق كشف كل منها:

أ- الزئبق الأحادي:

١- تعطي أملاح الزئبق الأحادي مع حمض كلور الماء راسباً أبيض هو عبارة عن كلوريد الزئبقي Hg_2Cl_2 لا ينحل في الحموض، و يتحول إلى لون أسود بمعالجته مع النشادر.

٢- تعطي أملاح الزئبق الأحادي مع يوديد البوتاسيوم راسباً أصفر مخضر هو عبارة عن Hg_2I_2.

٣- تعطي أملاح الزئبق الأحادي مع الهيدروكسيدات القلوية (هيدروكسيد الصوديوم، هيدروكسيد البوتاسيوم) راسباً أسود لا ينحل بزيادة الكاشف $Hg_2(OH)_2$.

٤- تحرر أملاح القصديري $(SnCl_2)$ الزئبق من أملاحه الأحادية، و ذلك بشكل راسب أسمر مسود.

٥- تغمس صفيحة نحاسية في محلول حمضي لأحد أملاح الزئبق الأحادي، فتظهر طبقة لامعة من الزئبق الحر.

ب- الزئبق الثنائي:

١- تعطي أملاح الزئبق الثنائي مع H_2S راسباً أبيض يتحول إلى راسب أسود هو عبار عن HgS.

٢- تعطي أملاح الزئبق الثنائي مع الهيدروكسيدات القلوية راسباً أصفر هو عبارة عن أكسيد الزئبق الأصفر HgO.

٣- تعطي أملاح الزئبق الثنائي مع يوديد البوتاسيوم KI راسباً أحمر ينحل بزيادة الكاشف هو عبارة عن HgI_2.

٤- تعطي أملاح الزئبق الثنائي مع كرومات البوتاسيوم راسباً أحمر ينحل في الحموض هو عبارة عن كرومات الزئبق $HgCrO_4$.

كشف الفضة و مركباتها:

١- يحل حوالي ١٠ مل من المادة المراد فحصها في ١٠ مل ماء، ثم تضاف قطرات عدة من حمض كلور الماء، فيظهر راسب أبيض, ينحل الراسب عند إضافة ٣ مل من النشادر (٦ جزيء/ليتر) معطيا كلوريد ذي امين الفضة $(Ag(NH_3)_2)Cl$.

٢- تعطي محاليل الفضة مع H_2S راسباً أسود قابلاً للانحلال في حمض النتريك.

٣- تعطي محاليل الفضة مع هيدروكسيدات القوية راسباً رماديـاً، لا ينحل بزيادة الكاشف، و لكنه ينحل في النشادر و هو عبارة عن أكسيد الفضة Ag_2O.

٤- تعطي محاليل أملاح الفضة مع كرومات البوتاسيوم في وسط معتدل راسبا أحمر ينحل في حمض النتريك و في النشادر، و هو عبارة عن كرومات الفضة Ag_2CrO_4.

٥- تعطي محاليل أملاح الفضة مع فوسفات الصوديوم Na_3PO_4 راسباً أصفر ينحل في النشادر و في حمض النتريك.

٦- تعطي محاليل أملاح الفضة مع اليوديدات راسباً أبيض مصفراً لا ينحل في حمض النتريك أو النشادر.

كشف أيونة (شاردة) الزنك:

١- يحل ١٠٠ ملغ من المادة المراد فحصها في ٥ مل ماء، ثم يضاف إليها قطرات عدة من محلول هيدروكسيد الصوديوم فيظهر راسب أبيض هو عبارة عن $Zn(OH)_2$. يضاف مجدداً ٢ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز، فينحل الراسب بشكل معقد هو هيدروكسيد الزنك الصودي $Na_2(Zn(OH)_4$، يبقى المحلول رائقاً عند إضافة ١٠ مل من محلول كلوريد الأمونيوم . يضاف ٠,١ مل من محلول سلفيد الصوديوم فيظهر راسب أبيض.

٢- تعطي محاليل الزنك الحامضية بمعالجتها مع محلول حديدي-هيكزا سيانور البوتاسيوم $K_4(Fe(CN)_6)$ راسباً أبيض عبارة عن معقد $K_2Zn(Fe(CN)_6)$.

٣- تعطي محاليل أملاح الزنك بمعالجتها مع محلول حديد هيكزا سيانور البوتاسيوم $K_3(Fe(CN)_6)$ راسباً أصفر محمراً ينحل في حمض كلور الماء.

٤- تعطي محاليل أملاح الزنك مع فوسفات الصوديوم Na_3PO_4 بوجود كلوريد النشادر راسباً أبيض هو عبارة عن ملح مضاعف الزنك و النشادر $ZnNH_4PO_4$.

٥- يمكن الكشف عن كميات زهيدة من أملاح زنك بمعالجتها مع محلول Dithizon (دي فينيل نيوكاربازون C_6H_5-NH-NH-CS-N=N-C_6H_5) حيث يعطي معقداً أحمر اللون تتناسب شدته مع تركيز شاردة الزنك.

كشف أيونة (شاردة) البزموت:

١- يضاف إلى ٥٠٠ ملغ من المادة المفحوصة ١٠ مل من حمض كلور الماء الممدد. يسخن المزيج لمدة دقيقة واحدة، يضاف إلى ١ مل من المزيج ٢٠ مل ماء، فيظهر راسب أبيض مصفر يتحول إلى اللون البني عند إضافة قطرات عدة من محلول سلفيد الصوديوم حيث ينتج كبريت البزموت Bi_2S_3.

٢- يضاف إلى ٤٥ ملغ من المادة المدروسة ١٠ مل من حمض النتريك الممدد ثم يسخن المزيج لدقيقة واحدة . يضاف إلى ٥ مل من المزيج السابق ٢ مل من المحلول المائي العشري ١٠% للبولة الكبريتية، فيظهر لون أصفر برتقالي أو راسب برتقالي. يزول اللون السابق خلال نصف ساعة عند إضافة ٤ مل من محلول فلوريد الصوديوم ٢٥ غ/ل. (و يحول وجود أيونات الزئبق و الإثمد و الحديد الثلاثي و الكرومات دون ظهور هذا التفاعل).

٣- تعطي محاليل البزموت بوسط من حمض الكبريت أو حمض النتريك الممدد مع محلول يوديد البوتاسيوم راسباً أسود هو عبارة عن يود البزموت BiI_3، ينحل بزيادة الكاشف معطيا لوناً أصفر هو تترايودوبزموتات البوتاسيوم $K(BiI_4)$ الذي يعطي محلوله الأساسي كاشف دراجندورف.

٤- يتم إرجاع أملاح البزموت بمعالجتها مع محلول ستانيت الصوديوم $Na(Sn(OH)_3)$ (هيدروكسيد القصدير الصودي) حيث يتحرر البزموت و يترسب بلون أسود.

٥- يمكن الكشف عن أملاح البزموت بطريقة حساسة، و ذلك باستعمال البولة الكبريتية مع حمض النتريك الممدد، حيث يتشكل معقد لونه أصفر و مع حمض كلور الماء يبدو المعقد بلون أصفر مخضر.

كشف الزرنيخ :

أ- كواشف مشتركة لأملاح الزرنيخ الثلاثي و الخماسي.

١- يضاف إلى ٣ مل من المحلول المفحوص الحجم نفسه من كاشف تيلس (بوغو) ثم يحرك المزيج، و تضاف بضع بلورات من يوديد البوتاسيوم ، و يوضع في حمام مائي غال لمدة ١٥ دقيقة فيظهر لون أو راسب أسمر أو أسود هو عبارة عن الزرنيخ الحر.

٢- تعطي مع H_2S في وسط محمض بحمض كلور الماء راسباً أصفر، هو عبارة عن كبريتيت الزرنيخ As_2S_3 الذي يكون غير قابل للانحلال في حمض كلور الماء، و يمكن أن ينحل في القلويات أو الكربونات القلوية، و يتم التفاعل بشكل مباشر مع الزرنيخ الثلاثي و بطيئاً مع الزرنيخ الخماسي.

ب- كواشف الزرنيخ الثلاثي:

١- تعطي مع نترات الفضة راسباً أصفر ينحل في حمض النتريك و في النشادر.

٢- تعطي محاليله المشبعة مع حمض كلور الماء راسباً أبيض هو حمض الزرنيخي.

٣- تعطي مع كبريتات النحاس راسباً أخضر يتحول بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى لون أزرق. يسخن المزيج فيعطي راسباً أحمر Cu_2O.

٤- تعمل محاليلها الحامضة على زوال لون محلول فوق منغنات البوتاسيوم، و كذلك محلول اليود اليودي.

كشف أيونة (شاردة) النحاس:

يصادف النحاس في أملاحه بشكل أحادي أو ثنائي، و تكون الأملاح الأحادية بشكل مساحيق بيضاء عديمة الانحلال في الماء، أما الأملاح الثنائية فهي مساحيق بيضاء أيضا تتلون محاليلها المائية بلون أزرق أو أخضر، و فيما يلي أهم الكواشف:

١- تعطي أملاح النحاسي مع هيدروكسيد النحاسي $CuOH$ لوناً أحمر بزيادة من المحلول الأساسي، هو عبارة عن أكسيد النحاس Cu_2O .

٢- يحل ٠,١ غ من كبريتات النحاس $CuSO_4$ بمقدار ١٠ مل من الماء، يؤخذ ٣مل من المحلول السابق، و تضاف ١٠ قطرات من هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم بتركيز (٣ جزيء/ليتر) فيظهر راسب أزرق عديم الذوبان، يتحول بالتسخين إلى لون أسود.

$$Cu^{++} + 2OH \rightarrow Cu(OH)_2$$

لون أزرق

$$Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$$

لون أسود

٣- تعطي ٣ مل من المحلول السابق، و تضاف قطرتان من محلول النشادر (٣ جزيء/ليتر) راسباً أزرق يتحول بإضافة ١٠ قطرات من الكاشف إلى محلول أزرق غامق هو عبارة عن شاردة تترا أمين النحاس.

$$Cu^{++} + 2OH \rightarrow Cu(OH)_2$$

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow (Cu(NH_3)_4)(OH)_2$$

كواشف أيونة (شاردة) الألمنيوم:

يعد الألمنيوم عنصراً مذبذباً حيث إن أيونات الألمنيوم تتفاعل مع شوارد الهيدروكسيد معطية راسباً هو هيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$ صعب الذوبان، و بوجود زيادة من أيونة الهيدروكسيد يذوب الراسب معطياً تترا هيدروكسي الومينات، و يفضل لأجل الحصول على راسب هيدروكسيد الألمنيوم استعمال محلول الأمونياك بوجود كلوريد الأمونيوم الذي يتحد مع زيادة أيونات الهيدروكسيد، مما يحول دون انحلال هيدروكسيد الألمنيوم، و يتم الكشف عن أيونات الألمنيوم كما يلي:

يحل ٠,٥ غ من كبريتات الألمنيوم و البوتاسيوم $KAl(SO_4)_2$ بمقدار ١٠ مل من الماء، يؤخذ ٣ مل من هذا المحلول و يضاف ١ مل من محلول كلوريد الأمونيوم ثم ١مل من محلول الأمونياك (٦ جزيء/ ليتر) فينتج راسب أبيض جيلاتيني، لا يذوب إلا بإضافة ٢ مل من هيدروكسيد الصوديوم (٦ جزيء/ ليتر) معطيا أيونة تتراهيدروكسي الومينات.

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$$
$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow (Al(OH)_4))-$$

كواشف أملاح القصدير:

يصادف القصدير في أملاحه بشكل ثنائي أو رباعي، يتمتع القصدير الثنائي بخواص مرجعة، و فيما يلي أهم الكواشف:

١- تعطي محاليل أملاح القصدير الثنائي مع غاز كبريت الهيدروجين H_2S راسباً أسمر هو عبارة عن كبريت القصديري SnS قابلاً للانحلال في كبريت النشادر. أما أملاح القصدير الرباعي فإن أملاحها تعطي مع الكاشف نفسه راسباً أصفر هو كبريت القصدير SnS_2 يكون قابلاً للانحلال أيضاً في كبريت النشادر.

٢- تعطي محاليل أملاح القصدير الثنائي و الرباعي مع الهيدروكسيدات القلوية كهيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم راسباً أبيض، يكون قابلاً للانحلال بزيادة الكاشف.

٣- ترجع أملاح القصدير الثنائي محلول فوق منغنات البوتاسيوم، و يترافق هذا التفاعل بزوال لون الكاشف، كما ترجع أملاح الزئبق الثنائي مع ظهور راسب أبيض هو عبارة عن ملح زئبقي Hg_2Cl_2 ، و يؤدي استعمال زيادة من محلول أملاح القصدير الثنائي إلى ترسيب الزئبق بشكل حر (راسب أسمر).

٤- يرجع كلوريد القصديري $SnCl_2$ بوسط من حمض كلور الماء ثالث أكسيد الزرنيخ As_2O_3 ، حيث يترسب الزرنيخ، و يتحول خلال التفاعل القصدير الثنائي إلى رباعي، كما في كاشف بتندورف.

$$SnCl_2 + As_2O_3 + 6\,HCl \rightarrow 2As + 3\,SnCl_4 + 3\,H_2O$$

كواشف أيونة الإثمد (الانتموان)

يصادف الإثمد بحالة أملاح ثلاثية و خماسية، و فيما يلي الكواشف التي يمكن استعمالها للكشف عن الإثمد الثلاثي و الخماسي:

١- تعطي أملاحها المنحلة مع الهيدروكسيدات الأساسية رواسب بيضاء قابلة للانحلال بزيادة الكاشف، أما مع هيدروكسيد الأمونيوم فان الراسب غير قابل للانحلال بزيادة الكاشف.

٢- تعطي أملاحها المنحلة مع غاز كبريت الهيدروجين راسباً أحمر برتقالياً لا ينحل في النشادر.

٣- تعطي أملاحها المنحلة مع تحت كبريتيت الصوديوم $Na_2S_2O_3$ و بالتسخين راسباً أحمر.

و يمكن تمييز شاردة الإثمد الثلاثي بالتفاعلات التالية:

١- ترجع محاليل أملاح الإثمد الثلاثي نترات الفضة النشادرية ببطء بدرجات الحرارة العادية و بسرعة بالحرارة، حيث تتحرر الفضة و يتحول الإثمد إلى خماسي.

٢- يؤكسد محلول فوق منغنات البوتاسيوم محاليل أملاح الإثمد الثلاثي، و يترافق ذلك بزوال لون فوق منغنات البوتاسيوم.

كواشف أيونة (شاردة) المنغنيز:

يصادف المنغنيز في مركباته على شكل أملاح ثنائية و ثلاثية و رباعية و سداسية و سباعية، و فيما يلي أهم هذه الأملاح:

أ- أملاح المنغنيز الثنائي Mn^{++}

توجد الأملاح اللامائية بلون أبيض أما المائية فتكون بلون وردي، و من أهم كواشفها ما يلي:

١- تعطي مع هيدروكسيد النشادر راسباً أبيض ينحل بزيادة الكاشف.

٢- تعطي مع كربونات البوتاسيوم راسباً أبيض وردياً.

٣- إذا سخنت و هي جافة مع مزيج من هيدروكسيد البوتاسيوم و كلورات البوتاسيوم تتحول إلى منغنات خضراء اللون، و هذه إذا أذيبت في الماء ثم عولجت بحمض النتريك تتأكسد معطية فوق المنغنات ذات اللون الأحمر البنفسجي.

٤- تعطي بمعالجتها مع الفوسفات بوجود زيادة من النشادر راسباً وردياً، هو عبارة عن فوسفات المنغنيز و النشادر.

ب- أملاح المنغنيز السداسية Mn^{6+} (K_2MnO_4):

تصادف هذه الأملاح بلون أخضر، و من كواشفها ما يلي:

١- تتأكسد بتأثير الحموض معطية فوق منغنات البوتاسيوم، حيث تعطي لوناً أحمر بنفسجياً.

٢- يزول لونها بتأثير المرجعات $(FeSO_4, H_2SO_3)$ و ذلك في وسط حمضي.

ج- أملاح المغنيز السباعية Mn^{7+} $KmnO_4$:

تصادف هذه الأملاح بلون أحمر بنفسجي، و من كواشفها ما يلي:

١- تتفاعل البرمنغنات مع الهيدروكسيدات القلوية بالحرارة، حيث يتم إرجاعها إلى المنغنات التي تكون بلون أخضر.

٢- إذا عولجت محاليل البرمنغنات مع كبريت الهيدروجين في وسط حامضي، فإنها ترجع إلى أملاح المنغنيز الثنائي و يزول لونها و يرسب الكبريت.

٣- تتفاعل مع المرجعات (كبريت الصوديوم أو كبريتات الحديدي) في وسط حامضي، حيث يزول لونها و تعطي أملاح المنغنيز الثنائية، أما في الوسط القلوي فيزول اللون أيضا و تعطي أملاحاً رباعية حيث يترسب ثاني أكسيد المنغنيز MnO_2 .

٣- استعراف المركبات صعبة الانحلال:

يتطلب الكشف الكيفي عن المركبات صعبة الانحلال تحويلها إلى أشكال منحلة، و ذلك لإجراء التفاعلات الشاردية التي تمكن من تعيين هويتها، و فيما يلي أهم الطرق التي تذكرها دساتير الأدوية:

٣. ١. الأكاسيد و الهيدروكسيدات صعبة الانحلال:

يمكن تحويل هذه الزمر من المركبات إلى شكل منحل من خلال معالجتها مع الحموض أو الأسس. في الجدول التالي أمثلة عن النماذج الواردة في دستور الأدوية:

المركب قليل الانحلال	المذيب	المركب الناتج
HgO	HCl	$HgCl_2$
MgO	CH_3COOH	$Mg(CH_3COO)_2$
PbO	CH_3COOH	$Pb(CH_3COO)_2$
ZnO	CH3COOH	$Zn(CH_3COO)_2$
$Ca(OH)_2$	HNO_3	$Ca(NO_3)_2$

٣. ٢. الأملاح صعبة الانحلال:

يتم تحويل مثل هذه الأملاح إلى شكل منحل من خلال معالجتها مع حموض مناسبة، و ذلك كما يلي:

- تعالج أملاح البزموت القلوية $BiONO_3$ أو فوسفات الكالسيوم وحيدة الهيدروجين $HgNH_2Cl$ أو كلوريد اميد الزئبق مع حمض النتريك.
- تعالج كربونات الكالسيوم مع حمض كلور الماء.
- تعالج كربونات المغنيزيوم الأساسية مع حمض الخل.

٣. ٣. في حال تعذر تحويل المركب إلى شكل قابل للانحلال حسب الطريقتين السابقتين، فإنه يجب اختيار طريقة مناسبة لكل مركب على حدة كما في كبريتات الباريوم.

وفيما يلي بعض الأمثلة:

١- أكسيد الرصاص PbO:

يضاف ٢ مل من حمض الخل (٥ جزيء/ليتر) إلى ٠,٤ غ من أكسيد الرصاص الذي يتحول إلى خلات الرصاص القابلة للانحلال

$$PbO + 2CH_3COOH \longrightarrow Pb(CH_3COO)_2 + H_2O$$

وهكذا يمكن الحصول على شاردة الرصاص في المحلول، التي يمكن كشفها حسب ما ورد سابقاً.

٢- أكسيد زنك ZnO :

يحل ٠,٥ غ من أكسيد زنك في ٣ مل من حمض الخل (٥ جزيء /ليتر) ، فيتحول إلى خلات زنك

$$ZnO + 2CH_3COOH \longrightarrow Zn(CH_3COO)_2 + H_2O$$

حيث يحتوي المحلول الناتج على شاردة الرصاص، تؤخذ قطرة من المحلول و تمزج مع ٣ مل من الماء، ثم يتم الكشف عن الرصاص.

٣- أكسيد الزئبق HgO :

يضاف ٠,١ غ من أكسيد الزئبق إلى مزيج من ١ مل حمض كلور الماء (٣جزيء/ليتر) و ٢ مل ماء، ثم يسخن حتى يتحول إلى كلوريد الزئبق

$$HgO + HCl \longrightarrow HgCl_2 + H_2O$$

و يحتوي المحلول الناتج على أيونة الزئبق التي يتم كشفها حسب ما ورد آنفاً.

٤- أكسيد المغنيزيوم MgO :

يعالج مع التسخين ٠,٢ غ من أكسيد المغنزيوم مع ٣ مل من حمض الأسيتيك (٥ جزيء/ليتر) و بعد تمام الانحلال يمدد المزيج بمقدار ٧ مل من الماء، حيث يتحول أكسيد المغنيزيوم إلى خلات المغنيزيوم

$$MgO + 2CH_3COOH \longrightarrow Mg(CH_3COO)_2 + H_2O$$

و يحتوي المزيج على أيونة المغنيزيوم التي يتم كشفها حسب ما ورد آنفاً.

٥- كلوريد اميد الزئبق $HgNH_2Cl$

يسخن ٠,٠٥ غ من كلوريد اميد الزئبق مع ٣ مل من HNO_3 (٢ جزيء/ليتر) ثم يبرد بعد الانحلال التام، حيث يتحول إلى نترات الزئبق $Hg(NO_3)_2$

$$HgNH_2Cl + 2HNO_3 \longrightarrow Hg(NO_3)_2 + NH_4Cl$$

و يحتوي المحلول الناتج على الزئبق بحالة أيونية بالإضافة إلى أيونة الكلور و يمكن الكشف عن أيونة الزئبق كما ورد سابقاً.

كذلك يمكن الكشف عن كلوريد اميد الزئبق بتسخين ٠,٢ غ منه مع ٥ مل من NaOH (٣ جزيء/ليتر) حيث يتشكل أكسيد الزئبق الأصفر، و ينطلق غاز النشادر الذي يتم كشفه بتعريض الأبخرة على ورقة عباد الشمس الحمراء التي تتحول إلى لون أزرق.

$$HgNH_2Cl + NaOH \longrightarrow HgO + NaCl + NH_3$$

٦- تحت نترات البزموت (أوكسي نترات البزموت) $BiO(NO_3)$:

يسخن ٠,٠٥ غ من نترات البزموت القلوية مع ٣ مل حمض النتريك (٢ جزيء/ليتر)، فيتحول إلى نترات البزموت المعتدلة، و يحتوي المحلول الناتج على أيونة البزموت التي يمكن كشفها حسب ما ورد سابقاً.

٧- يسخن حتى الغليان ٠,٥ غ من $BaSO_4$ في محلول كربونات الصوديوم، و ذلك لمدة دقيقتين.

و يحتوي مزيج التفاعل على كربونات الباريوم صعبة الانحلال و كبريتات الصوديوم المنحلة، يرشح المزيج ثم يفصل الراسب الذي يحتوي على زيادة من أيونة الكربونات، أما كربونات الصوديوم فتبقى في الرشاحة، ثم يؤخذ الراسب الذي يحتوي على كربونات الباريوم، ثم تؤخذ ١٠ قطرات من الرشاحة و تمدد بواسطة ٢ مل من الماء، و يضاف ٢ مل من حمض كلور الماء (٣ جزيء/ليتر) فيظهر راسب أبيض من كبريتات الباريوم.

أما الراسب فيؤخذ و يغسل بواسطة ١٠ مل من الماء، ثم يفصل و يعالج مع ٢ مل من حمض كلور الماء (٣ جزيء/ليتر) فتتحول كربونات الباريوم إلى كلوريد الباريوم الذي يتحول إلى شكل منحل، ثم يعالج بمقدار ١ مل من حمض الكبريت (١,٥ جزيء/ليتر) حيث يتحول من جديد إلى كبريتات الباريوم.

٤- الطرق العامة للمقايسات الكمية

لمحة عامة:

يعد التحليل الكمي واحداً من طرائق المقايسات المستعملة بكثرة في دساتير الأدوية، و التي يفترض في كل منها المعرفة المسبقة و الدقيقة للتفاعل الكيفي بالنسبة للمواد التي يتم العمل عليها.

المبدأ:

يعتمد مبدأ العمل على وجود محلولين لمادتين، أحدهما ذو تركيز معروف و يسمى محلول المقايسة، يتم إضافتها نقطة نقطة إلى محلول المادة الثانية ذات التركيز المجهول، و ذلك حتى بلوغ حالة التعادل و تسمى هذه العملية المقايسة، و يطلق على نهاية المقايسة اسم نقطة النهاية أو التعادل End point ، و يتم تحديدها عادة باستخدام المشعرات المناسبة Indicatores يتم تحديد تركيز كمية المادة المجهولة في المحلول من خلال مقدار حجم المحلول العياري الذي تم استهلاكه، و هنا يمكن التمييز بين طريقتين في العمل:

١- المقايسة المباشرة: و تتم فيها معالجة المادة المجهولة العيار مع محلول مقايس و ذلك بشكل مباشر.

٢- المقايسة بالرجوع: و تتم بإضافة مقدار زائد من المحلول العياري إلى حجم محدد من المادة المجهولة العيار، ثم تتم مقايسة الزيادة بواسطة محلول عياري من التركيز نفسه ، حيث يمكن تحديد المقدار المصروف لمقايسة المجهول العيار.

٤. ١- المقايسة بمقياس البروتون:

و هي من المقايسات الكمية التي تنتمي إلى زمرة المقايسات الحجمية، و تعتمد على انتقال البروتون بين مركبين، و تستخدم في مقايسات الحمض مع الأساس (مقياس

الحموض (Acidimetric) ، أو الأساس مع الحمض (Alkalimetric) كما يمكن ان تستعمل في مقايسة أملاح الحموض الضعيفة مع الحموض (تفاعلات الإزاحة). إن مقايسات الحموض و الأسس يمكن أن تتم حسب الحاجة في الوسط المائي أو في الوسط اللامائي.

٤. ٢. مقايسات الحمض و الأساس:

تتم مقايسات الحمض مع الأساس أو العكس في الوسط المائي عبر انتقال البروتون بين شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ (حمض) و شوارد الهيدروكسيد OH^- (أساس)

$$H_3O + OH \longrightarrow 2H_2O$$

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+$$

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$$

$$H^+ A^- + B^+ OH^- \longrightarrow BA + H_2O$$

تستعمل هذه المقايسات بشكل أساسي مع الحموض القوية و الأسس القوية، و ترتبط نقطة التعادل بدرجة قوة الحمض أو الأساس، فمثلا إذا تم التفاعل بين حمض قوي و أساس قوي فإن نقطة التعادل تقع عادة في درجة الاعتدال، أما عند معايرة حمض ضعيف أو أساس ضعيف فإن نقطة التعادل تصادف في المجال الأساسي أو في المجال الحمضي.

و تكون هذه المقايسات أصعب في حال مقايسة أساس ضعيف مع حمض قوي، أو العكس، و الصعوبة هي في اختيار نوع المشعر.

و فيما يلي أسماء بعض المشعرات المستخدمة في المعايرات و قيم pH نقطة نهاية التفاعل أثناء تحول اللون:

هليانتين (٣-٤,٤)، أحمر الميتيل (٤,٤- ٦,٤)، عباد الشمس (٥-٨)، أزرق البروموتيمول (٦-٧,٨)، أحمر الفينول (٦,٤-٨)، أزرق التيمول (٨-٩,٦) ، الفينول فتالئين (٨-١٠) ، التيمول فتالئين (٩,٣-١٠,٥).

٤. ٢. ١. مقايسات الحمض و القلوي في الوسط اللامائي:

تعتمد هذه المقايسات على استعمال محلات عضوية لمعايرة الحموض و الأسس الضعيفة، حيث أن الأخيرة تكون في المحاليل المائية ضعيفة التأين، أما في المحلات العضوية فإن الحموض تقوم بإعطاء البروتون و تعمل الأسس على استقبال البروتون. تجرى المقايسات في الوسط اللامائي في وسط جاف تماماً.

٤. ٣ . المقايسات في الوسط اللامائي:

بما أن العديد من المركبات العضوية ضعيفة الانحلال بالماء، و بما أنه أيضا من الصعب تحديد نقطة نهاية التفاعل أثناء مقايسات الحموض و الأسس الضعيفة، فإنه من الصعب في بعض الأحيان التمييز بدقة بين حموضة الحموض المتعددة الوظائف الحمضية، و لذلك تم استخدام الوسط اللامائي في معايرات الحمض و الأساس ، و تكون هذه المقايسات مفيدة بشكل خاص للأدوية ذات الحموضة الضعيفة أو ذات الأساسية الضعيفة و بالتي لن تتأين في الوسط المائي.

الماء كونه مركب مذبذب يعمل على تثبيط تأين الحموض أو الأسس الضعيفة جداً.

يجب أن تكون جميع الأدوات و الزجاجيات المستخدمة في هذا النوع من المقايسات جافة تماماً حيث أن قطرة ماء واحدة يمكن أن تخرب المقايسة بشكل كامل.

يستخدم هذا النوع من المقايسات بشكل واسع في الدستور البريطاني، عدد كبير من الأدوية هي إما حموض ضعيفة (الباربيتورات، فينيتوئين، سلفوناميدات) أو اسس ضعيفة (مضادات الهيستامين، المخدرات الموضعية، المورفين). الحموض الضعيفة تعاير بواسطة

تترا بوتيل أمونيوم هيدروكسيد $N(nBu)_4OH$ أو ميثوكسيد البوتاسيوم CH_3OK في دي ميتيل فورماميد كمحل. بينما الأسس الضعيفة تحل في حمض الأسيتيك الثلجي و تعاير بواسطة حمض فوق الكلور $HClO_4$.

عندما ينحل حمض قوي كحمض فوق الكلور في حمض أضعف كحمض الأسيتيك يجبر حمض الأسيتيك على أن يعمل كأساس و يستقبل بروتون من حمض فوق الكلور، مما يشكل أيونة أونيوم و التي تعمل في غياب الماء حمض قوي جداً جداً.

و يكون التفاعل كما يلي:

$$HClO_4 + CH3COOH \longrightarrow CH3COOH_2^+ + ClO_4^-$$
$$CH3COOH_2^+ + base \longrightarrow CH3COOH + base\ H^+$$

و يكون التفاعل الكلي:

$$HClO_4 + base \longrightarrow base\ H^+ + ClO_4^-$$

العمل: تحل كمية محددة من المادة المراد دراستها في حجم مناسب من حمض الأسيتيك اللامائي المعدل مسبقاً، باستخدام مشعر يسخن أو يبرد عند الحاجة. عندما تكون المادة بشكل ملح كلوري أو برومي يضاف ١٥ مل من محلول خلات الزئبقي قبل تعديل المحلول، ثم يعاير بواسطة حمض فوق الكلور ٠,١ ن حتى تحول لون المشعر. تتم معايرة شاهد.

طريقة ثانية: تذاب المادة المراد مقايستها بمحل مناسب مسبقاً، و تعدل بواسطة مشعر و تسخن أو تبرد حسب الحاجة، و تعاير حتى تغير لون المشعر، و يتم إجراء شاهد.

٤. ٤ . المعايرات بالترسيب

مقياس الفضة:

تعتمد هذه المعايرة على تشكيل أملاح غير منحلة بالوسط المائي، و تغير لون المشعر بشكل واضح كما هو موضح بالمعادلة التالية:

$$AgNO_3 + X^- \longrightarrow AgX + NO_3^-$$

و لا تتم هذه المعايرة بوسط أساسي كي لا يتشكل هيدروكسيد الفضة، و الذي يتحول إلى أكسيد الفضة.

٤. ٥ . مقياس الأكسدة و الإرجاع:

لمحة عامة: يتم استخدام محاليل عيارية مؤكسدة أو مرجعة قابلة لتثبيت الكترون، أو التخلي عنه إلى المادة المعايرة في هذا النوع من المقايسات.

يجب أن يكون الفرق في الكمون بحدود ٠,٢ فولت حتى يتم استخدام هذه الطريقة .

و يحدد فرق الكمون عن طريق علاقة نيرنست:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{(oxyd)}{(red)}$$

حيث:

E_0 = الكمون الطبيعي لجملة الأكسدة و الإرجاع

R = ثابت الغاز الخامل

T = درجة الحرارة المطلقة

F = فارادي

n = عدد الألكترونات المتبادلة في التفاعل

و جمل الأكسدة و الإرجاع المستخدمة عديدة منها مقياس اليود، مقياس البروم، مقياس البرمنغنات و مقياس النتريت.

٥- المحاليل العيارية:

تنتمي جميع المحاليل التي تحتوي على تراكيز محددة و معروفة إلى هذه المجموعة، و تأتي أهميتها من خلال احتوائها على مقدار محدد من الجزيئات الغرامية في الليتر، مما يساعد على استخدامها في المعايرات الحجمية و حساب تراكيز المحاليل المجهولة بطريقة حسابية، و فيما يلي بعض أهم المحاليل المستخدمة في تلك المعايرات:

- محلول هيدروكسيد الصوديوم النظامي.
- محلول هيدروكسيد الصوديوم عشر النظامي.
- محلول هيدروكسيد البوتاسيوم النظامي.
- محلول هيدروكسيد البوتاسيوم عشر النظامي.
- محلول حمض الكبريت النظامي.
- محلول حمض الكبريت عشر النظامي.
- محلول حمض كلور الماء النظامي.
- محلول حمض كلور الماء عشر النظامي.
- محلول نترات الفضة عشر النظامي.
- محلول سولفوسيانات الأمونيوم.
- محلول سولفوسيانات البوتاسيوم.
- محلول فوق منغنات البوتاسيوم عشر النظامي.
- محلول اليود عشر النظامي.
- محلول تحت كبريتيت الصوديوم.
- محلول ثاني كرومات البوتاسيوم عشر النظامي.
- محلول يودات البوتاسيوم عشر النظامي.
- محلول برومات البوتاسيوم عشر النظامي.
- محلول ثاني كرومات البوتاسيوم عشر النظامي.

يمكن اعتبار جميع المحاليل المعروفة التركيز محاليل عيارية، و تتمتع بأهمية خاصة تلك التي تحتوي على مقدار من الجزيئات في الليتر، حيث إنه يمكن من خلال ذلك حساب مكافىء المحاليل المختلفة بسهولة.

مثال ١:

$$HCl + KOH \longrightarrow KCl + H_2O$$

يلاحظ من خلال المعادلة السابقة أن كل جزيء من HCl يكافىء جزيئاً واحداً من KOH

١ جزيء يكافىء ١ جزيء من KOH

٣٦,٤٧ غ من HCl يكافىء ٥٦,١١ غ من KOH

١٠٠٠ مل من HCl (١مول/ ليتر) يكافىء ١٠٠٠ مل KOH (١ مول /ليتر)

١ مل HCl (١ مول / ليتر) يكافىء ١ مل من KOH (١ مول / ليتر)

مثال ٢ :

لدينا المعادلة:

$$2\ KOH + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2\ H_2O$$

و يلاحظ من خلالها أن كل ٢ مول من KOH تكافىء ١ مول / ليتر من H_2SO_4 و يمكن إيضاح ذلك في علاقات التكافؤ التالية:

٢ مول KOH يكافىء ١ مول H_2SO_4

١ مول KOH يكافىء ٠,٥ مول من H_2SO_4

٥٦,١١ غ من KOH يكافىء ٤٤ غ من H_2SO_4

١٠٠٠ مل من KOH (١ مول/ ليتر) يكافىء ١٠٠٠ مل H_2SO_4 (٠,٥ مول / ليتر)

١ مل KOH (١ مول / ليتر) يكافىء ١مل H_2SO_4 (٠,٥ مول/ ليتر)

تحضير المحاليل العيارية:

١- الطريقة المباشرة: و تستعمل في الحالات التي يمكن الحصول على المادة بحالة نقية جداً، و ذات بنية كيميائية محددة تماماً، و أن لا تكون جاذبة للرطوبة أو قابلة للتطاير، كما يجب أن لا تتعرض لتغير في البنية الكيميائية بعد حلها و حفظها لمدة طويلة، و في مثل هذه المواد يمكن تحضير محاليل تراكيزها معروفة مثلاً (١ مول/ ليتر) ، حيث يتم الوزن بدقة و حلها في المحلول المطلوب بشكل مباشر.

٢- الطريقة غير المباشرة: و تتم بالنسبة للمواد التي تصادف متبلورة مع الماء، أو تلك التي تتمتع بخواص جاذبة للرطوبة، أو التي تتعرض لتغيرات بنيوية عند حلها، حيث يتم اعتماد الطريقة غير المباشرة، و التي تتم بتحضير محلول تقريبي (مثلا ١ مول/ ليتر) يعاير بمحلول عياري دقيق يتم من خلاله ضبط التركيز و تعديله في حالة كونه منخفضاً أو مرتفعاً.

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الباب الثالث

القسم المعدني

الفصل الأول :استعراف بعض المركبات المعدنية

الفصل الثاني: مقايسة و فحص كلوريد الصوديوم

الفصل الثالث: استعراف و مقايسة الماء الأكسجيني

الفصل الرابع: نتروبروسيات الصوديوم

Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الأول

استعراف بعض المركبات المعدنية

استعراف كلوريد الصوديوم NaCl Sodium chloride

الصفات الفيزيائية: يكون بشكل مسحوق متبلور أبيض أو عديم اللون منحل بشدة في الماء و غير منحل بالإيثانول.

الاستخدام و الأشكال الصيدلانية: يوجد محلول كلوريد الصوديوم في العديد من المستحضرات الصيدلانية و بشكل خاص محاليل الحقن الملحية Sodium Chloride Intravenous Infusion أو الملحية السكرية أو كقطرات عينية Sodium Chloride Eye Drops أو غسول فموي أو مضغوطات، كما يستعمل فموياً في معالجة التجفاف Oral Rehydration Salts

كواشف أيونة الكلور: يتم الكشف كما ورد سابقاً في الكشف عن الأيونات.

كواشف أيونة الصوديوم : يتم الكشف كما ورد سابقاً في الكشف عن الأيونات.

استعراف كلوريد المغنزيوم $MgCl_2$ Magnesium chloride :

الاستخدام و الأشكال الصيدلانية: يوجد بشكل محلول حقني من مغنيزيوم كلوريد سداسي الماء.

الصفات الفيزيائية: يكون بشكل مسحوق متبلور أبيض أو عديم اللون منحل بشدة في الماء و غير منحل بالإيثانول.

كواشف أيونة الكلور: تتم كما ورد سابقاً في الكشف عن الأيونات.

كواشف أيونة المغنزيوم: يتم كشف هذه الشاردة كما ورد سابقاً في الكشف عن الأيونات.

استعراف كلوريد الكالسيوم Calcium chloride $CaCl_2$:

الأشكال الصيدلانية: يستعمل بشكل محاليل حقنية.

الصفات الفيزيائية: يوجد بشكل مسحوق متبلور أبيض شديد الانحلال في الماء.

كواشف أيونة الكلور: تتم كما ورد سابقاً.

كواشف أيونة الكالسيوم: يتم كشف هذه الشاردة كما ورد سابقاً في الكشف عن الأيونات.

استعراف بروميد البوتاسيوم Potassium bromide KBr

الصفات الفيزيائية: مسحوق أبيض أو بلورات عديمة اللون منحلة بشدة في الماء و منحلة قليلاً في الكحول.

الاستخدام: مهدىء .Sedative

كواشف أيونة البوتاسيوم : يتم كشف هذه الأيونة كما ورد سابقاً في الكشف عن الأيونات .

كواشف أيونة البروم: يتم كشف هذه الأيونة كما ورد سابقاً في الكشف عن الأيونات.

استعراف كلوريد النشادر NH_4Cl Ammonium chloride :

الاستخدام: يستخدم كلوريد النشادر لحمضنة البول و لتصحيح الاستقلاب.

الصفات الفيزيائية: يوجد بشكل مسحوق أبيض متبلور منحل بشدة في الماء

كواشف أيونة الكلور: تتم كما ورد سابقاً.

كواشف أملاح النشادر: يتم كشف هذه الأيونة كما ورد سابقاً في الكشف عن الأيونات.

استعراف يوديد البوتاسيوم Potassium iodide KI :

الاستخدام: مُضادُّ الدَّرَقِيَّة.

الصفات الفيزيائية: مسحوق أبيض أو بلورات عديمة اللون منحلة بشدة في الماء و منحلة في الكحول.

كواشف أيونة اليود : يتم كشف هذه الأيونة كما ورد سابقاً في الكشف عن الأيونات.

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الثاني

مقايسة و فحص كلوريد الصوديوم

المقايسة Assay

يمكن إجراء المعايرة بطريقتين :

الطريقة الأولى تتم كما يلي:

تعتمد على ترسيب الكلور بحالة كلور الفضة AgCl ، وذلك بإضافة محلول نتـــرات الفضة المعاير على حجم معين من محلول الكلور بوجود كرومات البوتاسيوم كمشعر، حيث إن القطرة الزائدة من المحلول الفضي تؤدي إلى ظهور راسب أحمر آجـــري هـــو كرومات الفضة Ag_2CrO_4 يكون دليلاً على نهاية التفاعل .

$$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl + NaNO_3$$

$$2AgNO_3 + K_2CrO4 \longrightarrow Ag_2CrO_4 + 2KNO$$

طريقة العمل : يوضع ١٠ مل من المحلول المجهول العيار في وعاء إشباع، و يضاف إليه بضع قطرات من محلول كرومات البوتاس وقبصة من ثاني كربونـــات الكالـــسيوم، ثم يضاف إليه قطرة فقطرة محلول نترات الفضة المعاير ٠,١ ن حتى ظهور لـــون أحمـــر آجري .

ملاحظة : تتم إضافة ثاني كربونات الكالسيوم إلى المقايسة من أجل تعـــديل الوســـط لأنه:

- في الوسط الحمضي: تتحول كرومات البوتاسيوم إلى ثاني كرومات التي لا تتفاعل مع نترات الفضة معطية اللون المطلوب .

- في الوسط الأساسي: يتشكل هيدروكسيد الفضة الذي يتحول إلى أكسيد الفضة Ag_2O ذي اللون الأسود الذي يؤثر بدوره على تحديد نقطة نهاية المعايرة .

الطريقة الثانية تتم كما يلي:

يحل ١ غ من المادة المراد مقايستها بقليل من الماء، ثم يمدد المحلول إلى ١٠٠ مل بالماء يؤخذ ١٠ مل من المحلول الممدد، و يضاف إليه ٥٠ مل ماء و ٥ مل حمض النتريك الممدد و ٢٥ مل محلول نترات الفضة ٠,١ مول و ١ مل دي بوتيل فوسفات، يمزج بشكل جيد ثم يعاير بواسطة تيوسيانات الأمونيوم ٠,١ مول باستخدام ٢ مل من مشعر سلفات النشادر الحديدية، و يحرك المزيج جيدا أثناء المعايرة حتى نقطة نهاية التفاعل.

طريقة الحساب : يتم حساب تركيز كلوريد الصوديوم كما يلي :

من خلال المعادلة يستدل بأن المعادل = ١

- كل ١ ليتر ١ ن من نترات الفضة تعادل ٥٨,٥ غ من كلوريد الصوديوم .
- كل ١ ليتر ٠,١ ن من نترات الفضة تعادل ٥,٨٥ غ من كلوريد الصوديوم .
- كل ١ مل ٠,١ ن من نترات الفضة تعادل ٠,٠٠٥٨٥ غ من كلوريد الصوديوم .

تركيز كلوريد الصوديوم غ / ل = المصروف × ٠,٠٠٥٨٥ × ١٠٠

فحص كلوريد الصوديوم Purity test of Sodium chloride

المحلول المفحوص: يوضع ٤ غ من مسحوق الملح المفحوص في ٢٠ مل من الماء المقطر، وبعد الانحلال تطبق الفحوص التالية:

كشف اليودورات:

يتم كشف هذه الأيونة كما ورد سابقاً في الكشف عن الأيونات، و تكون باختصار كما يلي:

١- تحل كمية من المادة المفحوصة في الماء و يحمض الوسط بحمض النتريك، ثم يضاف محلول نترات الفضة و يمزج المحلول بشكل جيد، فيظهر راسب أو عكر أصفر باهت لا ينحل الراسب بإضافة الأمونيا.

٢- يضاف إلى المحلول المفحوص حمض الكبريت و ثاني كرومات البوتاسيوم و ماء، ثم كلوروفورم يمزج الناتج بشكل جيد، فيظهر لون بنفسجي أو بنفسجي محمر في الطبقة العضوية.

ـ كشف الكبريتات :

نضع ٣ مل من المحلول المفحوص و يضاف إليها قطرة من حمض الأسيتيك و قطرتين من كلور الباريوم $BaCl_2$, فإذا ظهر عكر دل ذلك على وجود الكبريتات، ولمعرفة تجاوز الحد المقبول يوضع في أنبوب ٣ مل من محاول الكبريتات العياري (٥ ملغ/ل) ونضيف إليها قطرة من حمض الأسيتيك و قطرتين من كلور الباريوم. يجب أن لا يتجاوز العكر الظاهر في الأنبوب المفحوص العكر الظاهر في الأنبوب العياري .

كشف النترات :

يضاف إلى بضع بلورات من كبريتات الحديدي $FeSO_4$ ٢ مل من حمض الكبريت الكثيف، ثم يضاف وبحذر على جدار الأنبوب قطرات عدة من المحلول المفحوص، فإذا ظهر عند سطح التماس حلقة وردية مسمرة دل ذلك على وجود النترات.

كشف الزرنيخ :

يتم كشف هذه الشاردة كما ورد سابقاً في الكشف عن الشوارد، و نكتفي بالتحليل التالي:

يضاف إلى المحلول المفحوص محلول هيبوفوسفيت الصوديوم NaH_2PO_2 وبعد المزج يوضع الأنبوب في حمام مائي غال مدة نصف ساعة، فإذا ظهر راسب أو لون أسمر أو أسود دل ذلك على وجود الزرنيخ .

كشف الأملاح النشادرية :

يضاف إلى ٢ مل من المحلول المفحوص ٢ – ٣ من أقراص البوتاس ويغلى بهدوء، فإذا انتشرت أبخرة لونت قضيباً زجاجياً مغموساً بكاشف نسلر بلون أسمر دل ذلك على وجود النشادر.

- **كشف الباريوم :**

يوضع في أنبوب ٢ مل من المحلول المفحوص ويضاف إليها ١ مل من محلول كبريتات الكالسيوم المشبع $CaSO_4$ ، ظهور عكر دليل وجود الباريوم .

- **كشف المعادن الثقيلة :**

يضاف إلى ٣ مل من المحلول المفحوص قطرة من حمض الأسيتيك و قطرة من كبريت الصوديوم، إن ظهور راسب أو لون أسمر أو أسود يدل على وجود المعادن الثقيلة.

إن زيادة حمض الأسيتيك تحلل كبريت الصوديوم، وتؤدي إلى ظهور لـــون أصـــفر أو راسب أبيض .

كشف الحديد : يتم كشف هذه الأيونة كما ورد سابقاً في الكشف عن الأيونـــات و نكتفي بالتفاعل التالي:

يوضع في أنبوبين: الأنبوب الأول ٣ مل من المحلول المفحوص، ويوضـــع في الأنبـــوب الثاني ٣ مل من محلول عياري (١ ملغ/ ل) يضاف إلى كل من الأنبوبين ٠,٥ مل مـــن حمض كلور الماء و قطرتان من فروســـيانور البوتاســـيوم $K_4(Fe(CN)_6)$. يتـــرك الأنبوبان مدة ربع ساعة، فإذا ظهر لون أزرق أو أزرق مخضر في الأنبـــوب الأول دل ذلك على وجود الحديد، و لكن يجب أن لا يتجاوز شدة اللون الظـــاهر في الأنبـــوب الثاني، وإلا عدت كمية الحديد غير مقبولة .

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الثالث

استعراف و مقايسة الماء الأكسجيني H_2O_2

Identification and assay of Oxygen hydride

الصفات الفيزيائية: يكون بشكل سائل رائق شفاف، يغلي بالدرجة ١٥٧,٥ °م، يمتزج مع الماء بكل نسبة و تعد محاليله غير ثابتة، و تتحلل بسهولة محررة الأوكسجين، و يتم ذلك ببطء في درجات الحرارة المنخفضة، و بوجود الوسطاء يترافق ذلك بانفجار.

$$2H_2O \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

الاستخدام: يتمتع الماء الأوكسجيني بتأثير مطهر ضعيف، و يستعمل لأغراض التعقيم الخارجية، و كمزيل رائحة على شكل محاليل تركيزها ٣% ، و ليس لها تأثير كاو على الجلد.

الاستعراف Identification

١- يضاف إلى قطرات عدة من المحلول المفحوص ٢ مل حمض الكبريت الممدد، و ٢ مل ايتر و قطرات عدة من محلول كرومات البوتاس K_2CrO_4 و يحرك المزيج بشدة، فيظهر لون أزرق في طبقة الإثير بسبب تكون فوق أكسيد الكروم CrO_5 .

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2CrO_5 + K_2SO_4 + 5H_2O$$

٢- يضاف إلى ٢ مل من حمض الطرطير قطرتان من كبريتات الحديد النشادرية $Fe(NH_4)_3(SO_4)_3$ و قطرة من الماء الأوكسجيني ، ثم يضاف ١٠ قطرات من الصود الكثيف فيظهر لون بنفسجي (انظر تفاعل كشف الطرطرات) .

٣- يضاف إلى ١ مل من المحلول المفحوص قطرتان من حمض الكبريت و ٣ قطـرات من محلول برمنغنات البوتاس $KMnO_4$. يؤدي وجود الماء الأوكسجيني إلى زوال لون محلول البرمنغنات.

$$2\ KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

٤ - يحرر الماء الأوكسجيني اليود من يود البوتاسيوم بعد التحميض بحمض الكبريت , ويكشف اليود المتحرر بإضافة الكلوروفورم $CHCl_3$ فيظهر لون بنفسجي.

$$2KI + H_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2H_2O + I_2$$

المقايسة Assay

مبدأ المقايسة : يقايس الماء الأوكسجيني حسب مقياس الأكسدة والإرجاع، وذلـك بمحلول معاير من فوق منغنات البوتاس في بيئة محمضة بحمض الكبريت العشري.

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$
$$5H_2O_2 \longrightarrow 5H_2O + 5(O)$$

طريقة العمل : يمدد ١ مل من العينة المدروسة في بالون معاير بواسطة ١٠٠ مل ماء، ثم يؤخذ ١٠ مل من المحلول الناتج و يضاف إليه ٢٠ مل من حمض الكبريت الممدد , ثم تتم المعايرة بواسطة محلول برمنغنات البوتاس ٠,٠٢ مول حتى ظهور اللون الوردي.

الحساب : عيار الماء الأوكسجيني هو حجم الأوكسجين المنطلق من ليتر منه .

- كل جزيئة من البرمنغنات تعطي 5(O)
- كل جزيئة من البرمنغنات تعطي 5/2(O)
- من خلال المعادلة نجد أن المعادل = ٥/١ الوزن الجزيئي، ومنـه نجـد ٢/٥ × ١/٥ = ١/

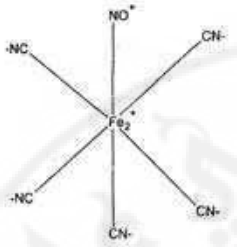
حجم ١/٥(O) = ٥,٦ ل

- كل ليتر ن من البرمنغنات تعادل ٥،٦ ل من O_2 .
- كل ليتر ١،٠ ن من البرمنغنات تعادل ٠،٥٦ ل من O_2
- كل ١ مل ١،٠ ن من البرمنغنات تعادل ٠,٥٦ مل من O_2
- عيار الماء الأوكسجيني = المصروف × ٠,٥٦

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الرابع

نتروبروسيات الصوديوم Sodium Nitroprusside



الصيغة الكيميائية: $Na_2[Fe(CN)_5NO]$

الصفات الفيزيائية: مسحوق أحمر بني منحل بشدة في الماء و قليل الانحلال في الكحول.

الاستخدام: موسع وعائي للحالات الحادة و أثناء العمليات الجراحية.

الاستعراف:

١- تحل ٧٠٠ ملغ من المادة المدروسة في الماء و يمدد إلى ١٠٠ مل بالماء، ثم يفحص بواسطة مقياس الطيف الضوئي (السبيكتروفوتوميتر) بين طول موجة ٣٥٠-٦٠٠ نم . يبدي المحلول امتصاصاً في أطوال الأمواج ٣٩٥، ٥١٠، ٣٧٠ نم.

٢- تحل ٢٠ ملغ من المدة المدروسة في ٢ مل ماء، و يضاف إليها قطرات عدة من محلول سلفيد الصوديوم فيظهر لون أحمر بنفسجي غامق.

٣- تحل ٥٠ ملغ من المادة المدروسة في ١ مل ماء، و يحمض المحلول بإضافة حمض كلور الماء، يسخن المحلول قليلا فيظهر راسب أصفر.

المقايسة:

طريقة العمل:

تحل ٢٥٠ ملغ من المادة المدروسة في ١٠٠ مل ماء، و يضاف إليها قطرات عدة من حمض الكبريت الممدد، و يعاير بواسطة نترات الفضة ٠,١ ن و تحدد نهاية التفاعل بواسطة مقياس فرق الكمون باستخدام أقطاب فضة-كبريتات الزئبق.

الحساب:

كل ١ مل من نترات الفضة ٠,١ ن تعادل ١٣,١٠ ملغ من $Na_2[Fe(CN)_5NO]$

الباب الرابع

القسم العضوي

الفصل الأول: الكربونات الهيدروجينية و مشتقاتها الهالوجينية

الفصل الثاني: المركبات العضوية الهيدروكسيلية

الفصل الثالث: الفينولات

الفصل الرابع: الألدهيدات

الفصل الخامس: الكيتونات

الفصل السادس: الحموض العضوية

الفصل السابع: مشتقات الحموض العضوية: المخدرات الموضعية

الفصل الثامن: السلفونااميدات: استعراف و مقايسة

الفصل التاسع: البولة و مشتقاتها

الفصل العاشر: الكربوهيدات

Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الأول

الكربونات الهيدروجينية و مشتقاتها الهالوجينية

١ – الكربونات الهيدروجينية Hydrocarbons :

تعد الكربونات الهيدروجينية من المركبات الهامة في الصيدلة، حيث تدخل في صناعة المستحضرات التجميلية، و أسس المراهم و المستحلبات. و تورد دساتير الأدوية طرائق فيزيائية و كيميائية متنوعة لدراسة خواصها، و الكشف عنها و تحليل خلائطها، و فيما يلي بعض هذه الطرائق:

١. ١ . التأثير المحل للكربونات الهيدروجينية:

تتفاوت القدرة المحلة لهذه المركبات تجاه العديد من المواد، و تتميز الأفراد المشبعة و غير المشبعة و كذلك العطرية عن بعضها بهذه الخاصة، فمثلا يحل البنزول و مشابهاته و كذلك الأفراد غير المشبعة مثل سيكلوهيكزين Cyclohexen و ميتيل سيكلوهيكزين Methylcyclohexen الراتنجيات حيث يظهر لون أحمر غامق، بينما لا تذيب الكربونات الهيدروجينية المشبعة مثل سيكلوهيكزان و ميتيل سيكلوهيكزان الراتنجيات، و يتم ذلك بأخذ مقدار ١٠٠ مل من المادة المفحوصة ثم يضاف إليها قليل من المادة الراتنجية، و تترك لبعض الوقت ثم تحرك من حين لآخر لمرات عدة فيظهر بوجود البنزول و مشابهاته لون أحمر غامق، بينما لا يتغير بوجود الكربونات الهيدروجينية المشبعة.

١. ٢. تأثير حمض المر Picric Acid

يمكن استخدام حمض المر للتفريق بين الكربونات الهيدروجينية المشبعة و العطرية، حيث تكون الأولى عديمة الانحلال في حمض المر، بينما تكون قابلية انحلال الأخيرة جيدة.

فمثلا يحل البترول ١٠% من حمض المر، بينما يكون الهيكزان النقي عـدم الانحـلال (ويمكن الاعتماد على هذه الخاصة في مقايسة حمض المر بعد حله في البترول، و بوجود مشعر الفينول فتالئين).

١. ٣. تأثير الأنيلين الكحولي Anilin Alkohol

يتمتع مزيج حجمين متساويين من الأنيلين و الإيثانول ٩٦% بالقـدرة علـى حـل الكربونات الهيدروجينية العطرية فوراً، بينما لا يحل الأنـيلين الكحـولي الكربونـات الهيدروجينية المشبعة، مما يساعد على التمييز بين هاتين الزمرتين.

١. ٤. تأثير حمض الكبريت H_2SO_4

يتمتع البترول و مشابهاته (الكربونات الهيدروجينية العطرية) بقابليه الانحلال في حمض الكبريت، و بالوقت نفسه فإن الأفراد المشبعة لا تتأثر بحمض الكبريت الكثيف.

١. ٥. تأثير دي ميتيل سولفات $(CH_3)_2SO_4$

يعد دي ميتيل سولفات محلاً للكربونات الهيدروجينية العطرية، بينما لا تنحل الأفـراد المشبعة في المحل المذكور.

١. ٦. تأثير حمض النتريك HNO_3

يقوم حمض النتريك بنترجة الكربونات الهيدروجينية العطرية، و بعدها يمكـن إجـراء تفاعلات الكشف عن مركبات النترجة كما يلي:

يؤخذ مقدار ٠,٥-٥ مل من العينة المطلوبة، و تعالج بمقدار ١ مل من حمض النتريك و ٢ مل من حمض الكبريت الكثيف، ثم ترج بشدة لمدة دقيقة، و بعد أن تـبرد، يؤخـذ

٠,١ مل و يوضع في أنبوب مع ١ مل من الماء المقطر، حيث تنفصل طبقة مركب النترو بحالة معلق، ثم تجرى تفاعلات الكشف المختلفة، و فيما يلي أهم التفاعلات:

يمزج ٠,٥ مل من المعلق المائي السابق مع ١ مل من الكحول البنزيلي و يمزج، ثم يضاف محلول هيدروكسيد الصوديوم حتى الحصول على تفاعل أساسي، و يحرك المزيج من جديد، فيلاحظ أن التولئول يلون طبقة الكحول بلون بني وصفي، أما البنزول و الكسيلول فيلونان طبقة الكحول بلون أخضر رمادي ضعيف.

١. ٧. التفاعل اللوني مع حمض الكبريت الفورمولي:

يستعمل هذا التفاعل للتفريق بين الكربونات الهيدروجينية العطرية و الكربونات الأليفاتية، حيث تعطي الأولى ألواناً وصفية، بينما لا تبدي الأخيرة أي تغير في اللون، و يطبق التفاعل بأخذ ٣٠ ملغ من العينة المطلوبة و حلها في رابع كلوريد الكربون CCl_4، ثم تضاف ١-٢ قطرة من هذا المحلول إلى ١ مل من الكاشف المحضر حديثاً (قطرة من الفورمول الكثيف HCHO + ١ مل من حمض الكبريت الكثيف).

ثم يحرك المزيج بحذر، فتتلون الطبقة بلون وصفي يختلف من مركب إلى آخر، فمثلاً يعطي البنزول و التولئول لوناً يتراوح بين الأحمر و البني المحمر، أما النفتالين و الفينانترين فيكون اللون أخضر إلى أخضر مزرق..... الخ

و يمكن من خلال ما تقدم استعراض تفاعلات الكشف و التفريق بين المجموعات التي تتألف منها هذه المركبات:

١. الكربونات الهيدروجينية المشبعة:

١. ١. تأثير حمض الكبريت: يضاف ١ مل من حمض الكبريت الممدد إلى ٥ مل من الكربون الهيدروجيني المشبع، فلا ينحل و تنفصل طبقة حمض الكبريت.

١. ٢. تأثير البروم: يحل ١ مل من الكربون الهيدروجيني المشبع في الكلوروفورم، فيلاحظ عدم تغير لون البروم، و بقاء لونه ثابتاً مما يشير إلى عدم حصول أي تفاعل.

١. ٣. تأثير فوق منغنات البوتاسيوم: لا يتأكسد الكربون الهيدروجيني المشبع بتأثير فوق منغنات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريت، و يبقى لون المزيج بنفسجياً.

٢. **الكربونات الهيدروجينية الإيتيلينية:** تتميز هذه المجموعة بقيامها بتفاعلات الإنضمام كما يلي:

٢. ١. تأثير البروم: يحل ٠,٢ غ من الكربون الهيدروجيني الإيتيليني في ٢ مل من رابع كلوريد الكربون CCl_4 ثم تضاف بضع قطرات من محلول البروم في رابع كلوريد الكربون (١ غ من البروم + ٢٥ مل من رابع كلوريد الكربون) فيلاحظ زوال لون البروم و تشكل مشتق برومي.

٢. ٢. تأثير فوق منغنات البوتاسيوم: تتأكسد الكربونات الهيدروجينية الإيتلينية بمحلول فوق منغنات البوتاسيوم المحمض بحمض الكبريت، حيث يزول لون فوق المنغنات متحولاً إلى لون أسمر بسبب تشكل أكسيد المنغنيز.

٢. ٣. تأثير كبريتات الزئبق لدينجيس Deniges : يعالج الكربون الهيدروجيني الإيتليني مع كاشف دينجيس مع التحريك و التسخين قليلاً في حمام مائي، فيظهر راسب أصفر عديم الانحلال في الماء ناتج عن اتحاد المركب مع كبريتات الزئبق .

(الكاشف : ٢٥ غ من أكسيد الزئبق HgO + مزيج ١٠ مل من حمض الكبريت و ٥٠ مل من الماء).

٢. ٤. تأثير اليود: لا تتفاعل الكربونات الهيدروجينية الإتيلينية مع اليود مباشرة أما إذا عولجت هذه المركبات بمحلول يودي كحولي و بوجود محلول ثاني كلوريد الزئبق الكحولي $HgCl_2$ فيلاحظ زوال لون اليود، مما يشير إلى تشكل مشتق يودي لهذه المركبات.

٣. الكربونات الهيدروجينية الاسيتلينية: تتميز هذه المركبات بسبب احتوائها على ثلاثة روابط بقدرتها على تشكيل مشتقات انضمامية بسهولة أكبر من سابقتها، بالإضافة إلى ذلك فإن حركية الهيدروجين المرتبط بالكربون غير المشبع تؤدي إلى قيام هذه المركبات بالتفاعل مع كلوريد النحاس النشادري و نترات الفضة النشادرية.

٣. ١. تأثير محلول كلوريد النحاس النشادري: يتفاعل الأسيتلين مع كلوريد النحاس النشادري معطيا اسيتليد النحاس $CuC{\equiv}CCu$ ، و ذلك بشكل راسب أحمر.

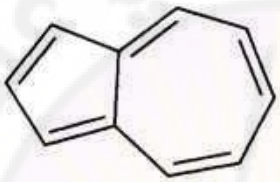
٣. ٢. تأثير محلول نترات الفضة النشادري: يعطي محلول نترات الفضة النشادري مع الأسيتلين راسباً أبيض هو أسيتلين الفضة $AgC{\equiv}CAg$ و لا يتم هذا التفاعل مع الأفراد العليا.

٣. ٣. تتفاعل الكربونات الهيدروجينية الأسيتلينية مع محلول $HgCl_2$ ، حيث تعطي راسباً أبيض، و بعد الغليان ينفصل Hg_2Cl_2 و يتميه المركب متحولاً إلى كيتون، و في حالة الأسيتلين ينتج اسيتالدهيد.

$$RC{\equiv}CR' + H_2O \longrightarrow R{-}CH_2{-}COR$$

$$HC{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow CH_3CHO$$

٤. **الكربونات الهيدروجينية العطرية:** تتميز هذه المركبات بإعطائها مع حمض النتريك تفاعلات النترجة المذكورة سابقاً.



الأزيولين Azulene

الصفات الفيزيائية: يكون بشكل بلورات زرقاء غامقة حساسة للضوء، غير منحلة بالماء. الشكل غير المشبع هو الأساس للمركب الطبيعي الأزرق البنفسجي (ازولينيز) كما أن أحد مشتقاته يوجد في زيت الكاموميل. يعد الازيولين من الكربونات الهيدروجينية العطرية غير البترينية، و هو يتألف من نواتين إحداهما خماسية و الأخرى سباعية.

الاستعراف:

١- درجة الانصهار ٩٧- ١٠٠ °م

٢- يحدد طيف المركب بمقياس مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

٣- يحدد امتصاصة بواسطة مقياس الطيف الضوئي (السبيكتروفوتوميتر) و تعطي قمم امتصاص عند ٦٣١, ٦٠٢، ٥٧٥، ٥٥٦نم.

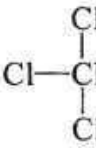
٤- يحل قليلاً منه بالإيثانول ثم يسخن حتى الغليان فيتشكل راسب عند إضافة حمض المر. تتم بلورة الراسب بالإيثانول و هذه البلورات تنصهر بالدرجة ١٤٤- ١٤٨ °م .

٥- يضاف ٢-٣ مل من كاشف حمض الأسيتيك الفوسفوري (الوارد آنفاً) إلى بضع بلورات من عينة الفحص، ثم يسخن المزيج على حمام مائي لمدة ١٠ دقائق فيظهر لون أزرق شديد. (كاشف حمض الأسيتيك الفوسفوري: يتألف من ٥٠ غ من حمض الأسيتيك الثلجي و ٥ غ من حمض الفوسفور ٨٥ %، ثم يمدد المزيج بمقدار ٤٥ مل من الماء المقطر الجاوي على ٢٥٠ ملغ من بارا-دي ميتل أمينو بنزألدهيد).

المقايسة: تتم بواسطة مقياس الطيف الضوئي (السبيكتروفوتوميتر) بطول موجة ٥٧٥نم.

٢- مشتقات الكربونات الهيدروجينية
Hydrocarbon Derevatives

٢. ١. الكلوروفورم Chloroform (trichloromethane)

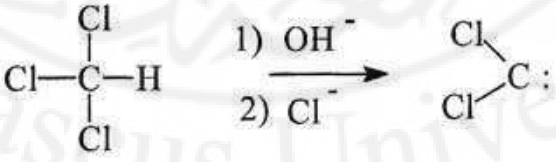


ينتمي الكلوروفورم إلى مجموعة الإلكانات ثلاثية الهالوجين و التي تسمى بالهالوفورمات.

الصفات الفيزيائية الاستعمال: يكون الكلوروفورم بشكل سائل عديم اللون ذي رائحة خاصة واخزة و طعم حلو، يغلي بالدرجة ٦١,٥ °م، ضعيف الانحلال في الماء، أما في الكحول المطلق و الإثير و الزيوت العطرية فإنه يمتزج بكل نسبة، و هو محل جيد لكثير من المركبات العضوية، و اليود و البروم. يتخرب بتأثير الضوء والأوكسجين، حيث يعطي الفوسجين، لذلك تنصح دساتير الأدوية بمشاركته مع مقدار ٠,٦-١% من الإيثانول المطلق كمادة حافظة.

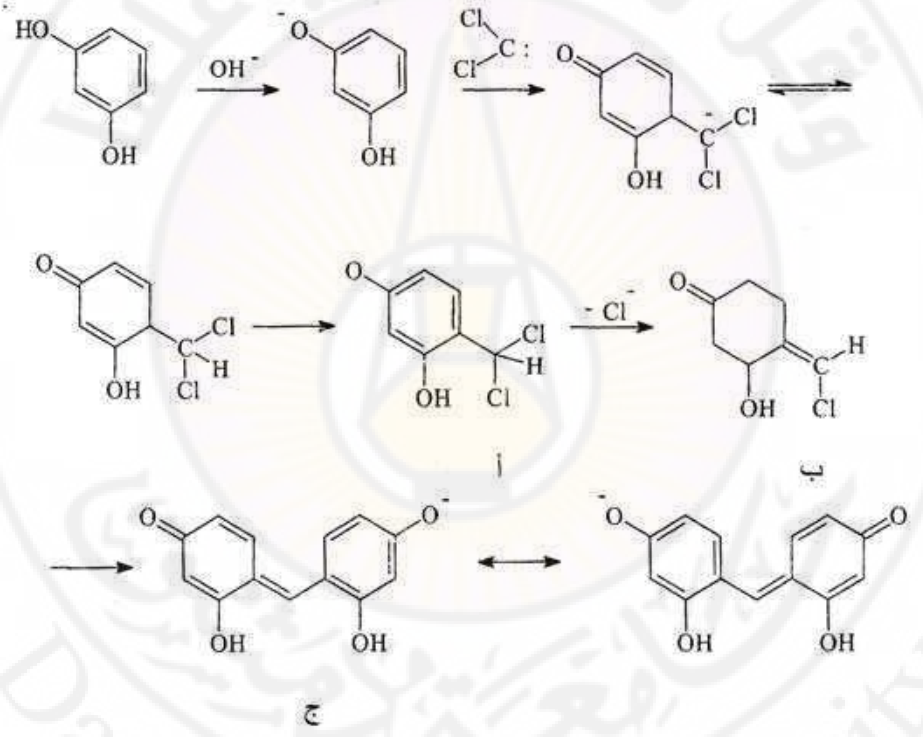
الاستعراف:

تعتمد تفاعلات استعراف الكلوروفورم على تحرير مركب دي كلوروكاربين بوجود أساس ثم تفاعله بمركب نيكليوفيلي كما يبين التفاعل التالي:



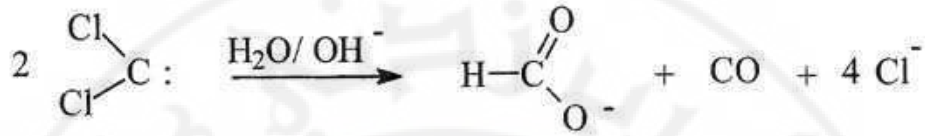
١- يعطي لوناً أحمر عند تسخينه مع الريزورسينول بوجود محلول هيدروكسيد الصوديوم.

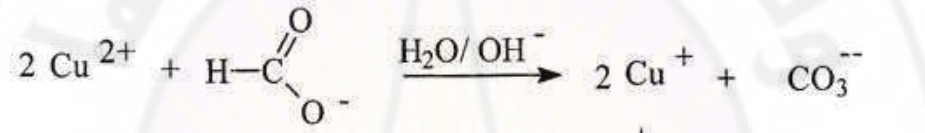
و يتم العمل كما يلي: يذاب مقدار ١٠٠ ملغ من الريزورسين في ١-٢ مل مـــاء، ثم يضاف ١ مل أو أكثر من الكلوروفورم، و يضاف بضع قطرات مـــن هيدروكـــسيد الصوديوم NaOH ، يسخن المزيج حتى الغليان فيتلون بلون أحمر، و ذلك من خلال تفاعل الدي كلوروكاربين مـــع أيونـــة الريزورســـينول، حيـــث يتـــشكل مـــشتق البنزالديكلوريد (أ) يتحول هذا المركب إلى المركب (ب) بعد فقد الكلور، ثم يعطـــي الأوكسونول (ج) ذا اللون الأحمر حسب التفاعل التالي:

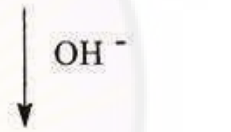


٢- يتشكل لون أحمر عند غلي الكلوروفورم مع كاشف فهلنغ بوسط أساسي، حيث يعطي الدي كلوركاربين الذي يتفاعل مع الماء كنيكليوفيل، و ينتج المركب (د) و أول أكسيد الكربون.

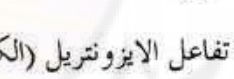
ترجع شاردة Cu^{2+} في محلول فهلنغ إلى أيونة Cu^{+} بتشكل المركب (د)، و الـذي يتأكسد إلى ثاني أكسيد الكربون. تترسب شاردة النحاس (I) في المحلـول الأساسـي بشكل أكسيد النحاسي (I) ذي اللون الأحمر. كما هو مبين بالتفاعل التالي:





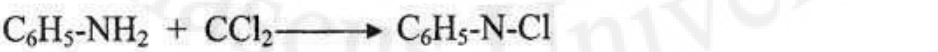




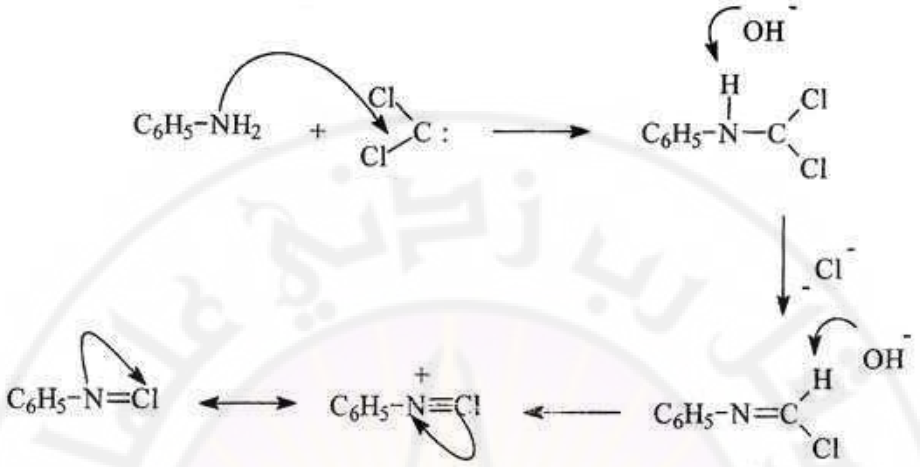


٣- تفاعل الايزونتريل (الكاربيلامين): يمكن تمييز رائحة كريهة مـن تفاعـل الـذي كلوروكاربين مع الأنيلين و تشكل فينيل إيزونتريل.

يعالج ٠,٥ مل من الكلوروفورم مع ١٠ قطرات من الأنيلين، ثم يضاف ١ مـل مـن هيدروكسيد الصوديوم (٣مول/ ليتر)، ثم يسخن المزيج قليلاً فتظهر رائحة و صفية هي رائحة الإيزونتريل، و ذلك حسب التفاعل التالي:



و فيما يلي آلية التفاعل:



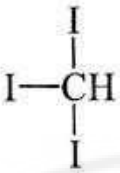
٤- يحل ١٠٠ ملغ من ألفا نافتول α-naphtol في محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكثيف، ثم يسخن المزيج إلى الدرجة ٥٠ م°، و تضاف بضع قطرات من عينة الفحص فيظهر بوجود الكلوروفورم لون أزرق، ينفصل من المحلول معطياً راسباً أحمر.

المقايسة:

يمكن مقايسة الكلوروفورم بمقياس القلوي و ذلك باستعمال هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي، و ذلك بحالته النقية أو في المستحضرات الدوائية، و ذلك كما يلي: يوضع في بالون عياري مصنفر ٥ مل تولئول Toluol أو كسيلول Xylol ، ثم تضاف ٨-١٠ قطرات من الكلوروفورم بعد وزنها بدقة، و إضافة ٢٥ مل هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي ٠,٥ نظامي، يسخن المزيج لمدة ٦٠ دقيقة تحت مبرد صاعد، و بعدها يعدل مزيج التفاعل بواسطة HNO_3 الممدد ثم يعاير الكلور بطريقة فولهارد.

الحساب: كل ١ مل من $AgNO_3$ ٠,١ نظامي يعادل ٣,٩٧٠ ملغ كلوروفورم.

٢. ٢. اليودوفورم Iodoform



يصادف اليودوفورم بشكل مسحوق بلوري لماع ذي رائحة شبيهة برائحة الزعفران، ينصهر في الدرجة ١٢٠ م° غير قابل للانحلال في الماء، و ينحل جزء منه في ٧٠ جزءاً من الإيثانول أو في ١٠ أجزاء من الإثير، كما أنه سهل الانحلال في الكلوروفورم و ضعيف الانحلال جداً في الغليسرول، يتصعد بتأثير بخار الماء معطياً أبخرة بنفسجية.

١. الاستعراف:

١. ١. تسخن آثار زهيدة من اليودوفورم مع محلول الريزورسين في هيدروكسيد الصوديوم، يؤدي إلى ظهور لون أحمر (و يتم التفاعل نفسه مع الكلوروفورم).

١. ٢. يصهر مقدار ٢٠-٣٠ ملغ من اليودوفورم مع ٠,٥ غ هيدروكسيد البوتاسيوم و ٢٠٠ ملغ تيمول Thymol ، فيتلون مزيج الصهارة بلون بنفسجي، و عند إضافة الإيثانول ، يتلون المحلول بلون بنفسجي، ثم يتحول اللون عند إضافة حمض الكبريت إلى أحمر قرمزي.

١. ٣. يضاف ١ ملغ من اليودوفورم إلى ٢٠ مل من الماء، ثم يحمض بمقدار ١ مل من حمض الأسيتيك، و يضاف قليل من مسحوق زنك، يسخن المزيج قليلاً، و يترك لبضع ساعات ثم يغلى و يرشح، و يضاف إلى الرشاحة بضع قطرات من حمض الكبريت الممدد وقليل من هلامة النشاء، ثم يضاف على جدار الأنبوب محلول نتريت الصوديوم ١٠%، و في حالة وجود اليودوفورم يظهر على الفور لون أزرق شديد، إذا كان اللون خفيفاً، يضاف قليل من الكلوروفورم فيظهر لون اليود بشكل بنفسجي، و يتمتع هذا التفاعل بحساسية عالية.

المقايسة:

تذاب أخيذة وزنية ١ غ من اليودوفورم الجاف بمقدار ٥٠ مل ميتانول، ثم يضاف ٢٥ مل من محلول نترات الفضة ٠,١ نظامي و ٥ مل من حمض النتريك ٥ نظامي. يسخن المزيج ٣٠ دقيقة على حمام مائي، و بعد أن يبرد يضاف ١٥٠ مل من الماء و ٥مل من محلول كبريتات الحديد النشادرية $FeNH_4SO_4$ ، ثم تعاير زيادة نترات الفضة ٠,١ نظامي بواسطة محلول سلفوسيانور البوتاسيوم ٠,١ نظامي (NH_4SCN)

و يتم الحساب كما يلي: كل ١ مل من محلول نترات الفضة ٠,١ نظامي تعادل ١٣,١٢ ملغ يودوفورم.

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الثاني

المركبات العضوية الهيدروكسيلية

Hydroxylated organic compounds

تشتمل هذه المجموعة من المركبات على الكحولات الأولية و الثانوية و الثالثية (حيث ترتبط مجموعات الهيدروكسيل مع الكربونات الأليفاتية) و كذلك الفينولات (التي ترتبط فيها مجموعة الهيدروكسيل مع الحلقة العطرية) بالإضافة إلى زمر كيميائية أخرى مثل الحموض الهيدروكسيلية و الكيتونات الهيدروكسيلية، و ستقصر دراستنا على الكحولات و الفينولات.

١. تفاعلات الاستعراف العامة:

١. ١. التفاعل مع الحموض: و يتم عبر معالجة الكحولات أو الفينولات مع الحموض حيث ينتج إسترات أو مشتقات حمضية مقابلة، و تتمتع هذه التفاعلات بأهمية خاصة، لأنها تعطي بشكل عام مركبات يمكن الحصول عليها بحالة نقية، يتميز معظمها بدرجات غليان و انصهار دقيقة تساعد على استعرافها، و من جهة أخرى فإن معالجة الإسترات مع القلويات أو الحموض تؤدي إلى إماهتها، و الحصول على مركباتها الأولية مما يساعد على القيام بالمقايسات الكمية. عند استعمال حمض الأسيتيك فإن المشتقات الناتجة تكون عبارة عن الإسيتيلات، و نحصل على مشتقات البانزوئيك عند استعمال ٣, ٥-دي نتروحمض البنزوئيك، و تمكن الاستفادة من تلك التفاعلات للكشف عن كميات زهيدة من الكحولات.

١. ٢. التفاعل مع الإيزوسيانات $C_6H_5N=C=O$

يتفاعل فينيل إيزوسيان مع الكحولات و الفينولات معطياً مركبات يمكن فصلها بسهولة و بلورتها و من ثم الحصول عليها بحالة نقية.

وقل رب زدني علما
Damascus University

قرينة الهيدروكسيل = $\frac{(b-a)\ X\ 28.05}{Ew}$ + قرينة الحمض

علما بأن

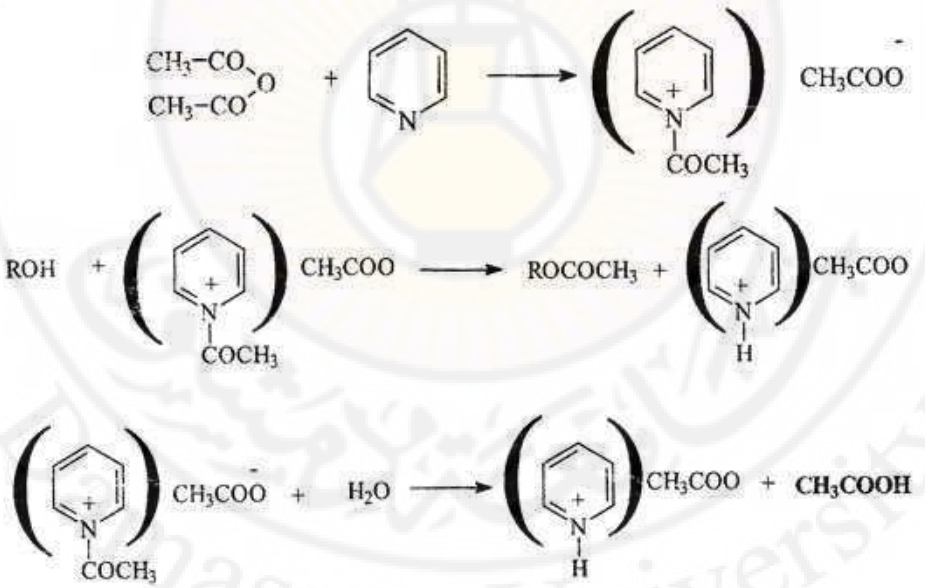
a = عدد الميللي ليترات المستهلكة من هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي.

b = عدد الميللي ليترات المستهلكة من هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي للشاهد الناصع .

Ew = مقدار وزن العينة (غ).

قرينة الحمض = عدد الميللي غرامات اللازمة لتعديل الحمض الحر في ١ غ من المادة،

و يمكن إيضاح سير التفاعل حسب المعادلات التالية:



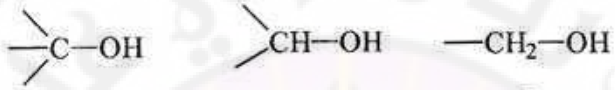
٢. ٢. مقايسة المجموعة الحمضية Acyl-group

تعتمد هذه الطريقة على إماهة الايستر المقابل الذي يعطي حمض الأسيتيك أو حمض البنزوئيك (حسب المركب المستعمل)، و بعد ذلك تتم معايرة الحمض الناتج بواسطة هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي ٠,١ نظامي و بوجود المشعر المناسب (فينول فتالئين)، و من خلال المصروف من المحلول العياري يمكن حساب مقدار الكحول.

الكحولات Alcohols

الكحولات وحيدة الهيدروكسيل:

١. التمييز بين الكحولات الأولية و الثانوية و الثالثية: تصادف الكحولات عادة حسب توضع مجموعة الهيدروكسيل على السلسة الكربونية بحالة كحولات أولية أو ثانوية أو ثالثية:



III II I

إن تحديد نوع الكحول و موقع المجموعة الهيدروكسيلية على السلسة الكربونية يمكن أن يتم اعتماداً على التفاعلات التالية:

١. ١. الأكسدة Oxidation :

يمكن تحديد نوع الكحول الأليفاتي بواسطة تفاعل الأكسدة، حيث إن الكحولات الأولية تعطي الألدهيدات أو الحموض الكربوكسيلية المقابلة، أما الكحولات الثانوية فتعطي الكيتونات، بينما لا تتأثر الكحولات الثالثية بالمؤكسدات العادية أو تتخرب، و هكذا يمكن الكشف عن الألدهيدات أو الحموض الكربوكسيلية أو الكيتونات و تحديد نوع الكحول، و تتم الأكسدة عادة باستعمال فوق منغنات البوتاسيوم في وسط حمض الكبريت.

١. ٢. كاشف نسلر Nessler Reagents :

ترجع الكحولات الأولية و الثانوية كاشف نسلر ، بينما لا يتأثر هذا الكاشف بالكحولات الثالثية.

١. ٣. التفاعل مع كبريتات الزئبق $HgSO_4$:

تعطي الكحولات الثالثية بالتسخين مع كبريتات الزئبق لدينجيس خلال ١-٢ دقيقة لوناً أصفر يتحول إلى راسب محمر، أما الكحولات الأولية و الثانوية فإنها تعطي عكراً أبيض، يتحول عند تركه قليلاً إلى بلورات عديمة اللون.

(كاشف دينجيس: ٥ غ من $HgSO_4$ + ١٠٠ مل ماء + ٢٥ حمض الكبريت الكثيف).

١. ٤. التفاعل مع كبريت الكربون CS_2 :

تعطي الكحولات الأولية و الثانوية مع كبريت الكربون في وسط قلوي مركبات تدعى كسانتوجينات Xanthogenates (إستر نصفي لثنائي كبريت حمض الكربون) بشكل بلورات صفراء، تتمتع بدرجات انصهار دقيقة ووصفية، يمكن الحصول عليها من جداول خاصة في دساتير الأدوية.

١- الميثانول CH_3OH Methanol:

يعد الميثانول أول أفراد الكحولات الأليفاتية وحيدة الهيدروكسيل، و يصادف بشكل سائل رائق عديم اللون يغلي بالدرجة ٦٤,٥°م، و يمتزج بالماء بكل نسبة، كما يحل الكثير من المركبات العضوية و يستفاد منه في إعادة البلورة.

ليس للميتانول أية استخدامات صيدلانية سواء في الصناعة الصيدلانية أو اصطناع المواد الأولية بسبب سميته العالية.

الصفات الفيزيائية: سائل رائق عديم اللون يغلي بالدرجة ٦٤,٥°م يمتزج بالماء بكل نسبة.

الاستعراف:

١- يتم كشف الميثانول بعد أكسدته وتحويله إلى فورم الدهيد، و يتم التفاعل كما يلي:

يضاف إلى ٠,٤ مل من المادة المدروسة قطرات عدة من حمض الكبريت الكثيف و قطرات عدة من محلول فوق منغنات البوتاس $KMNO_4$, ويترك لمدة دقيقتين ثم تخرب زيادة المنغنات بمحلول حمض الحماض، ثم يضاف ٥ مل من محلول الفوكسين المزال لونه بحمض الكبريتي فيظهر لون بنفسجي محمر.

و بالإضافة إلى تفاعل الكشف فإنه يمكن بعد الأكسدة إجراء جميع تفاعلات الكشف عن الفورمول.

٢- الإيثانول: CH_3CH_2OH Ethanol:

يصادف الإيثانول بشكل سائل رائق عديم اللون، يحترق مصدراً لهباً أزرق، يغلي بالدرجة ٧٨ °م، و هو جاذب للماء و يمتزج به بكل نسبة. يعد الإيثانول محلاً جيداً للكثير من المركبات العضوية، و يتمتع بالقدرة على حل العديد من الأملاح المعدنية مثل $KI, HgI_2, HgCl_2$ و غيرها.

الاستعراف:

١- تمزج قطرات عدة من المادة المدروسة مع ١ مل من محلول برمنغنات البوتاسيوم ١٠ غ/ل و قطرات عدة من حمض الكبريت الممدد ثم يغلق الأنبوب بواسطة ورقة ترشيح مبللة بمزيج محضر حديثا من ١ غ نتروبروسيات الصوديوم و ٠,٥ غ بيبرازين هيدرات و٥ مل ماء، فيظهر على الورقة بعد دقائق عدة لون أزرق شديد تخف شدته مع مرور الوقت.

٢- تفاعل اليودوفورم: يضاف إلى ٥ مل من الماء ٢-٣ قطرات من المادة المدروسة و ٢ مل من الصود الممدد، ثم يضاف ٢ مل محلول اليود اليودي قطرة فقطرة حتى ظهور اللون الأصفر خلال نصف ساعة، ثم تزال زيادة اليود بقطرة من محلول هيدروكسيد الصوديوم، فيلاحظ ظهور عكر أو راسب أصفر هو اليودوفورم .

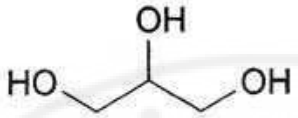
$$C_2H_5OH + 4I_2 + 6\ NaOH \longrightarrow CHI_3 + HCOONa + 5H_2O + 5\ NaI$$

٣- يضاف إلى بضع قطرات من المادة المدروسة قطرات عدة من ثاني كرومات البوتاس $K_2Cr_2O_7$, ثم يحمض المزيج بحمض الكبريت الكثيف وتسخن، وتوضع ورقة ترشيح مبللة بمحلول ثنائي صوديوم بينتا سيانو نيتروزيل فيرات $Na_2(Fe(CN)_5NO)$ و ببريدين فوق الأنبوب فتتلون ورقة الترشيح باللون الأزرق الذي ينقلب إلى الزهري عند إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم، حيث يتأكسد الإيثانول في البداية، و يكون ظهور اللون الأزرق ناجماً عن تكون كبريتات الكروم.

٤- يتفاعل الإيثانول مع حمض الأسيتيك معطيا مشتقاً إستيرياً هو عبارة عن الإيثيل أسيتات الذي يعرف من رائحته المميزة.

٣- الكحولات متعددة الهيدروكسيل

الغليسرول Glycerol



الاسم الكيميائي: Propane-1,2,3-triol.

الاستخدام: يعد الغليسرول من أهم أفراد هذه المجموعة، و هو يصادف بشكل سائل عديم اللون، لزج، جاذب شديد للرطوبة، ذو طعم حلو يمتزج بالماء بكل نسبة، و كذلك بالإيثانول، و يمتزج مع الإثير، و لكنه غير قابل للانحلال في الإثير و الكلوروفورم، يغلي في الدرجة ٢٩٠ °م. يحل الغليسرول المعادن القلوية الترابية، و الكثير من الأكاسيد المعدنية معطيا مركبات تشبه الكحولات. يتمتع بأهمية في الاستخدامات الصيدلانية و يدخل في تحضير الشرابات، كما يؤثر مسهلاً و يعد مادة أولية في اصطناع النتروغليسرين.

الاستعراف:

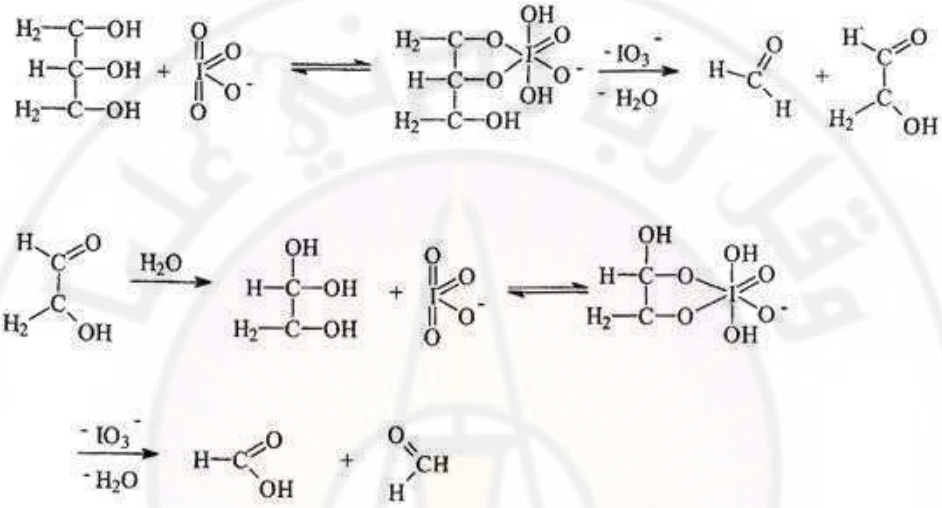
١- يتم تحديد طيفه بمطياف الأشعة تحت الحمراء و مقارنة الطيف بطيف مرجعي.

٢- يمزج ١ مل من المادة المفحوصة مع ٠,٥ مل من حمض النتريك. ثم يضاف إليها ٠,٥ مل محلول ثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ ، فتتشكل حلقة زرقاء بين الطبقتين خلال ١٠ دقائق. و لا يصل اللون الأزرق إلى الطبقة السفلية.

٣- يسخن في جفنة ١ مل من المادة المدروسة مع ٢ غ بوتاسيوم هيدروجين سلفات $KHSO_4$. يبخر المزيج على النار فيتشكل الأكرولئين CH2=CH-CHO الذي يلون ورقة ترشيح مغموسة بمحلول بوتاسيوم رباعي يود الزئبق باللون الأسود، و يتميز برائحة واخزة و مخرشة للأغشية المخاطية.

المقايسة:

مبدأ المقايسة: يعتمد على انشطار جزيئة الغليسرول، وتشكل حمض النمل الذي يعاير بمحلول أساسي معاير. و يتم ذلك حسب التفاعلات التالية:



طريقة العمل: يمزج ٧٥ ملغ من الغليسرول مع ٤٥ مل من ماء مقطر، ثم يضاف ٢٠ مل من حمض الكبريت و محلول فوق يودات الصوديوم ٢٠/١ ح/ح. يوضع المزيج في الظلام لمدة ربع ساعة ثم يضاف إليه ٥ مل من محلول إيتلين غليكول ٥٠ غ%مل، ثم يحفظ في الظلام مجدداً لمدة ٢٠ دقيقة، يعاير بعد ذلك باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم ٠,١ ن و باستخدام الفينول فتالئين كمشعر. يجب إجراء معايرة شاهد.

الحساب : كل ١ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم تعادل ٩,٢١ ملغ من $C_3H_8O_3$.

الفصل الثالث

الفينولات Phenols

١. تفاعلا الكشف العامة:

١. ١. تشكيل الفينولات: تعطي مركبات الفينول بمعالجتها مع الهيدروكسيدات القلوية محاليل تسمى الفينولات Phenolates ، بينما لا يتم هذا التفاعل مع الكربونات الأساسية، و عندما تعالج تلك المحاليل مع الحموض المعدنية أو ثاني أكسيد الكربون فإنها تترسب من جديد. و ينطبق هذا التفاعل على معظم أفراد هذه المجموعة.

١. ٢. التفاعلات اللونية:

تعطي مركبات الفينول تفاعلات لونية وصفية يمكن الاستفادة منها في استعراف الأفراد.

١. ٢. ١. تعطي معظم الفينولات و كذلك الكثير من المركبات الحاوية على مجموعة فينولية مع محلول ١% من فوق كلوريد الحديد ألواناً وصفية تتفاوت حسب كل فرد من أفراد هذه المجموعة.

١. ٢. ٢. يمكن الكشف عن الفينولات بمعالجتها مع أملاح الدي أزونيوم، حيث يتم الحصول على ملونات الآزو.

١. ٢. ٣. يعطي المحلول المائي للفينولات مع ٤- أمينو أنتي بيرين لوناً أحمر غامقاً، و يتم التفاعل بمعالجة ٥ مل من محلول مائي للفينول. ثم يضاف ٠,٣ مل من محلول ٤- أمينو أنتي بيرين (٢%) و ١ مل من محلول الأمونياك ٢ نظامي، ثم يحرك و يضاف أخيراً ١ مل من محلول هيكزا سيانو الحديد ٢ % Hexacyanoferrat (III)

فيظهر اللون المذكور الذي يمكن اعتماده في المعايرة الكمية باستعمال جهاز Colorimeter

١. ٢. ٤. تتلون الفينولات باستعمال كاشف ميلون الذي يتكون من ١٠ غ زئبق و ١٠ غ من حمض النتريك و ٢٠ مل من الماء المقطر.

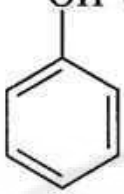
١. ٣. تفاعلات تشكيل مشتقات الفينولات Phenolat derivatives

١. ٣. ١. تتفاعل أفراد هذه المجموعة مع حمض الأسيتيك أو حمض البنزوئيك معطية مشتقات ذات درجات انصهار وصفية تمكن الاستفادة منها في استعراف الفينول المستعمل.

١. ٣. ٢. تفاعلات الألكلة: تعطي المركبات الفينولية عند معالجتها مع دي ميتيل سولفات، أو دي إيتيل سولفات إيترات فينولية مقابلة (C_6H_5-O-R) تساعد على استعراف المركب المستعمل.

١. ٣. ٣. تتفاعل المركبات الفينولية مع البروم، حيث تعطي مشتقات وحيدة أو عديدة البروم، و تمكن الاستفادة من هذا التفاعل في المقايسة حسب مقياس البروم.

استعراف و مقايسة الفينول Phenol C_6H_5OH



ينتمي الفينول إلى المركبات وحيدة الفينول، و هو يصادف بشكل بلورات إبرية عديمة اللون تتحول مع الوقت إلى لون زهري فاتح, رائحتها مميزة, تنصهر في الدرجة ٤٠,٩°م. ينحل الفينول في الماء في الدرجات العادية من الحرارة بنسبة ٨ إلى ١٠٠مل من الماء، أما فوق الدرجة ٦٥ °م فإنه ينحل بكل نسبة في الماء.

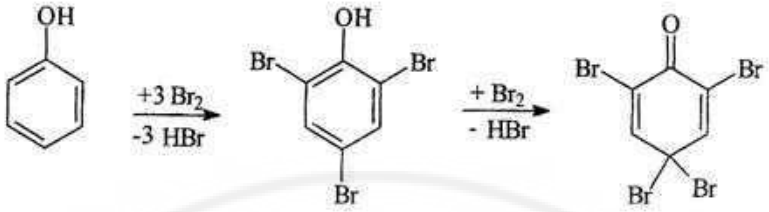
الأشكال الصيدلانية و الاستعمال: يستخدم حقناً بشكله المائي و الزيتي، و يستعمل كمطهر و حافظ من الجراثيم، و مضاد حكة.

استعراف الفينول :

يحل ٠,٥ غ من الفينول بـ ٢ مل محلول النشادر المركز، ثم يمدد بالماء حتى ١٠٠ مل، و تجرى التفاعلات على هذا المحلول كما يلي:

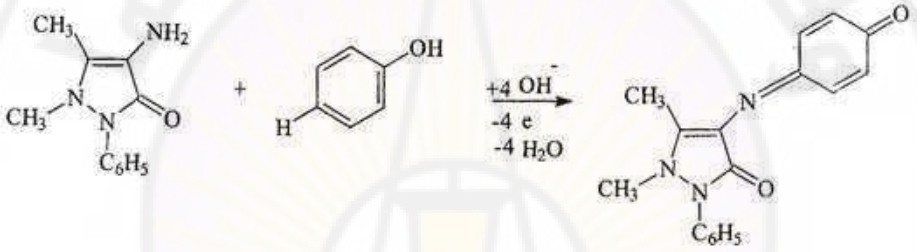
١- يضاف إلى ١ مل من المحلول الممدد ١٠ مل ماء و قطرة من محلول فوق كلور الحديد $FeCl_3$ فيظهر لون يتراوح بين الأزرق والبنفسجي، و الذي يختفي عند إضافة ٥ مل من البروبانون أو الإيثانول.

٢- يضاف إلى ١ مل من المحلول الممدد ١٠ مل ماء و ١ مل ماء البروم، فيتشكل راسب أبيض مصفر Tribromphenol (حسب الشكل المرفق)، ثم يضاف إلى ٢ مل من المحلول الممدد قطرة من محلول هيبوكلوريت الصوديوم المركز، فيتشكل لون أزرق يزداد شدة مع الوقت.



راسب أصفر عديم اللون

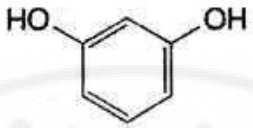
٣- يمكن استخدام ٤- أمينو فينازون أيضاً بوجود مؤكسد مثل هيكزاسيانوفيرات البوتاسيوم بوسط قلوي ضعيف.



٤- تضاف قطرة من الفينول إلى قطرات عدة من كاشف ميلون (زئبق مع حمض النتريك) فيظهر لون أحمر كرزي.

Damascus University

الريزورسين Resorcinol



الصفات الفيزيائية: يكون الريزورسين بشكل مسحوق متبلور عديم اللون أو ذي لون زهري خفيف، يتحول إلى اللون الأحمر عند تعرضه للهواء و الضوء بسبب تأكسده. وهو شديد الانحلال بالماء، الإيثانول، الإثير، و قليل الانحلال بالكلوروفورم، و هو أكثر حموضة من الفينول و له درجة انصهار أعلى من الفينول أيضاً.

الاستعمال: مطهر و حال للتقرنات.

الاستعراف:

١- درجة الانصهار ١٠٩-١١٢ °م.

٢- تضاف قطرات عدة من محلول الريزورسين إلى قطرات عدة من محلول فوق كلور الحديد $FeCl_3$ فيظهر لون أزرق بنفسجي، و يمكن بواسطة هذا التفاعل التمييز بين الريزورسينول و البيروكاتشيول الذي يعطي لوناً أخضر، و البيروغالول الذي يعطي لوناً بنياً محمراً.

٣- يحل ١٠٠ ملغ من الريزورسين بواسطة ١ مل ماء، و يضاف إليه ١ مل محلول هيدروكسيد الصوديوم الكثيف و قطرة من الكلوروفورم، ثم يسخن و يترك ليبرد، فيظهر لون أحمر غامق يتحول إلى أصفر فاتح عند إضافة القليل من حمض كلور الماء أو حمض الأسيتيك.

٤- يمزج ١٠ ملغ من المادة المدروسة مع ١٠ ملغ من بوتاسيوم هيدروجين فوسفات K_2HPO_4 و يسخن المزيج مباشرة على اللهب حتى ظهور لون أصفر برتقالي، يترك

المزيج ليبرد ثم يضاف ١ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم، ثم يضاف ١٠ مل ماء و يمزج جيداً حتى الانحلال فيظهر لون أخضر غامق.

٥- يسخن بحذر ٥٠ ملغ من حمض الطرطير و عشر قطرات من حمض الكبريت الكثيف, فيتلون المزيج بلون أحمر غامق.

مقايسة الفينول:

مبدأ المقايسة: يقايس الفينول حسب مقياس البروم باستعمال كمية زائدة من برومات البوتاسيوم العيارية بوجود بروميد البوتاسيوم, حيث يرسب الفينول بحالة فينول ثلاثي البروم, وتعاير الزيادة بإضافة يوديد البوتاسيوم, حيث يتحرر اليود الذي يعاير بتحت كبريتيت الصوديوم العيارية، و يتم التفاعل وفق المعادلات التالية:

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl \longrightarrow 6Br + 6KCl + 3H_2O$$
$$C_6H_5OH + 6Br \longrightarrow C_6H_2Br_3OH + 3HBr$$
$$2Br + 2KI \longrightarrow 2KBr + I_2$$
$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

طريقة العمل: يحل ٢ غ من الفينول بالماء و يمدد إلى ١ ل بالماء، يؤخذ ٢٥ مل من المحلول الممدد و يوضع في بالون و يضاف إليه ٥٠ مل برومات البروميد و ٥ مل حمض كلور الماء، يغلق البالون و يترك لمدة ٤٠ دقيقة مع التحريك من فترة لأخرى، ثم يضاف ٥ مل من محلول يود البوتاسيوم ٢٠٠ غ/ل و يحرك المزيج بشدة ثم يعاير بمحلول تحت كبريتيت الصوديوم ٠,١ مول حتى بقاء لون أصفر خفيف، يضاف بعد ذلك ٠,٥ مل هلامة النشاء و ١٠ مل كلوروفورم و تستمر المعايرة مع التحريك الشديد . يجب إجراء شاهد للمقايسة.

الحساب: يتم حساب تركيز الفينول كما يلي :

نجد من خلال المعادلة أن المعادل = ٦/١ الوزن الجزيئي .

- كل ١ ليتر من برومات البروميد ٠,٠١٦٧ مول تعادل ١٥,٦٩ غ من الفينول .

- كل ١ مل من برومات البروميد ٠,٠١٦٧ مول تعادل ١,٥٦٩ ملغ من الفينول .

ملاحظة:

يمكن كذلك مقايسة الفينول بالوسط اللامائي باعتباره حمض ضعيف باستخدام تترابوتيل أمونيوم هيدروكسيد المنحل في ديميتيل فورماميد، و تحدد نهاية المقايسة باستخدام مقياس فرق الكمون.

كما يمكن إجراء العمل بطريقة أخرى كما يلي:

يحل ٢٠٠ ملغ من الفينول موزونة بدقة في ١٠٠ مل من الماء في بالون معاير، يؤخذ من المحلول ٢٠ مل و يوضع في دورق مصنفر، و يضاف إليه على التوالي ٢٠ مل ماء و ٥٠ مل محلول برومات البوتاسيوم ٠,١ نظامي و ٢ غ بروميد البوتاسيوم و ٣٠ مل من حمض كلور الماء (٣ نظامي) ثم يغلق الدورق مباشرة و يترك المزيج لمدة ١٥ دقيقة في مكان مظلم، و بعدها يضاف ١ غ من يوديد البوتاسيوم، يحرك جيداً، ثم يعاير اليود المتحرر بواسطة محلول تحت كبريتيت الصوديوم ٠,١ نظامي حتى ظهور لون أصفر، ثم تضاف هلامة النشاء و تكمل المقايسة. ويتم الحساب كما يلي:

كل ١ مل من برومات البوتاسيوم ٠,١ نظامي يعادل ١,٥٦٧ ملغ من الفينول.

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الرابع

الألدهيدات Aldehydes

تتميز الألدهيدات باحتوائها على المجموعة $-C(=O)H$ و هي عبارة عن منتجات أكسدة الكحولات الأولية، كما أنها تتأكسد معطية الحموض الكربوكسيلية، بالإضافة إلى ذلك فإن الألدهيدات تقوم بتفاعلات يمكن الاعتماد عليها في الكشف الكيفي و الكمي، و فيما يلي عرض لهذه التفاعلات التي سيتم البحث فيها بالتفصيل عند استعراض بعض أفراد الألدهيدات.

١. الكشف الكيفي:

١. ١. التفاعلات اللونية: و تشمل مجموعة من التفاعلات التي تعطي ألواناً وصفية و فيما يلي أهمها:

١. ١. ١. كاشف شيف Schiff reagents

و هو عبارة عن الفوكسين Fuchsin المزال لونه بواسطة حمض الكبريتي، و يعد من الكواشف النوعية للألدهيدات، إلا أنه لا يمكن استعماله في الكشف عن الألدهيدات العطرية الهيدروكسيلية.

١. ١. ٢. كاشف إنجيلي – ريميني Angili- Rimini

تعطي الألدهيدات مع المركبات الحاوية على مجموعة الهيدروكسيلامين أملاحاً ملونة، و يتم التفاعل كما يلي:

$$R-C(=O)H + C_6H_5SO_2NHOH \longrightarrow R-C(=O)NHOH + C_6H_5SO_2H$$

١. ٢. تفاعلات الإرجاع Reduction Reactiones

و تعتمد هذه التفاعلات على خواص المجموعة الألدهيدية، و فيما يلي أهمها:

١. ٢. ١. كاشف فهلنغ Fehling Reagents

و يتألف هذا الكاشف من قسمين هما A , B و تقوم الألدهيدات بإرجاعه معطية راسباً أحمر بنياً، تستثنى من ذلك الألدهيدات العطرية ما عدا البعض منها مثل (٢, ٤ ثنائي هيدروكسي ألدهيد البنزوئيك).

١. ٢. ٢. كاشف نترات الفضة النشادرية

ترجع الألدهيدات هذا الكاشف, حيث تترسب الفضة و تشكل في أغلب الأحوال مرآة لماعة على جدار الأنبوب .

١. ٢. ٣. كاشف نسلر Nesslers reagent

تقوم الألدهيدات بإرجاع كاشف نسلر معطية راسباً أحمر بنياً يتحول مع الوقت إلى راسب رمادي بسبب ترسب الزئبق.

١. ٣. تفاعلات الإضافة Addition reactions

تعطي الألدهيدات تفاعلات الإضافة مع بعض المركبات مثل (كبريتيت الصوديوم الهيدروجينية $NaHSO_3$) رواسب بلورية وصفية كما يلي:

$$RCHO + NaHSO_3 \longrightarrow RCH(OH)SO_3H$$

١. ٤. تفاعلات التكاثف Condensation reactios

تعطي الألدهيدات مع العديد من المركبات العضوية تفاعلات تكاثفية بسهولة، و من أهم هذه المركبات الهيدرازين، الكاربازين النصقي و الهيدروكسيلامين، و تتمتع هذه التفاعلات بأهمية تحليلية كبيرة:

I $RCHO + NH_2\text{-}NHR \longrightarrow RCH{=}N\text{-}NHR + H_2$
Hydrazon

II $RCHO + NH_2\text{-}NHCONH_2 \longrightarrow RCH{=}NNH\text{-}CONH_2$
Semicarbazon

III $RCHO + H_2NOH \longrightarrow RCH{=}NOH$
Oxime

١. ٤. ١. مع الفينيل هيدرازين

تتفاعل الألدهيدات مع الفينيل هيدرازين معطية مركبات بلورية تسمى هيدرازونات، تتميز بدرجات انصهار وصفية.

١. ٤. ٢. مع بارا- نترو فينيل هيدرازين

يستعمل هذا التفاعل للكشف عن الألدهيدات الطيارة حيث يعطي بارا-نترو فينيل هيدرازون، يمكن استعرافه مجهرياً أو بقياس درجة انصهاره.

١. ٤. ٣. مع ٢, ٤- ثنائي نترو فينيل هيدرازين

تتفاعل معظم المركبات الحاوية على مجموعةكاربونيل بدرجة الحرارة العادية مع هذا الكاشف معطية مركبات بلورية ذات الوان وصفية، صعبة الانحلال في الماء.

١. ٤. ٤. مع الهيدروكسيلامين

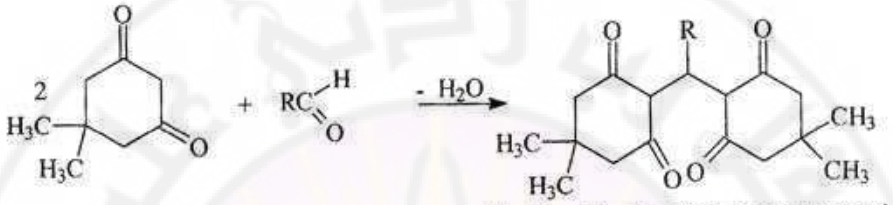
تعطي الألدهيدات مع هذا الكاشف مركبات أوكسيمية ذات درجات انصهار وصفية، بينما تكون درجات الانصهار للأوكسيمات الناتجة عن الألدهيدات الأليفاتية ذات درجات انصهار منخفضة.

١. ٤. ٥. التفاعل مع الكاربازيد النصفي Semicarbzid

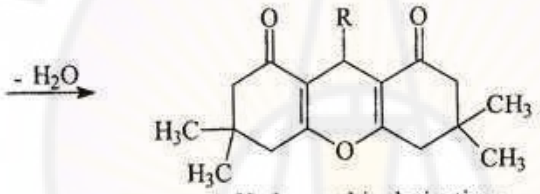
يعطي هذا التفاعل مركبات صلبة بلورية وصفية هي عبارة عن سيمي كاربازون.

١. ٤. ٦. التفاعل مع دميدون Dimidon

و هو عبارة عن ٥, ٥- دي ميتيل دي هيدرو ريزورسين, يعطي مـــع الألدهيـــدات تفاعلات نوعية، تتم بسهولة و ينتج عنها بلورات وصفية و ذلك كما يلي:



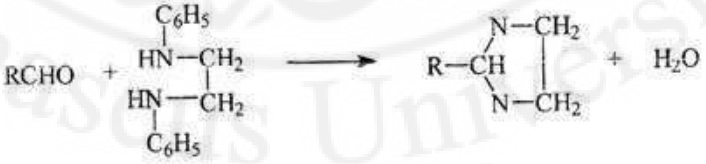
Alkyliden-bis-dimethyl-dihydroresorci



Hydroxanthin derivatives

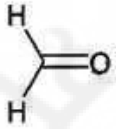
١. ٤. ٧. التفاعل مع دي فينيل إيتيلين دي امين

و هو من التفاعلات النوعية التي تتم مع الألدهيدات بشكل فوري معطيـــة مـــشتقات بلورية هي عبـــارة عـــن تتراهيدروايميـــدازول Tetrahydroimidazol يمكـــن استحصالها بشكل نقي من خلال إعادة البلورة في البترول.



٢- الكشف الكمي

يمكن استخدام التفاعلات التي وردت في الكشف الكيفي لمقايسة الألدهيدات، بالرغم من أنها لا تستعمل بشكل عام، و تورد دساتير الأدوية طرائق متنوعة وزنية و حجمية لمعايرة الأفراد الأليفاتية و العطرية، سيتم ذكرها عند البحث في كل من المركبات التالية:



استعراف و مقايسة الفورمول Formaldhayde

هو عبارة عن غاز ملون ذي رائحة مميزة مخرشة، يغلي بالدرجة - ٢١ °م

و هو منحل بالماء بنسبة تصل إلى ٤٥ %، و يطلق على محاليل الفورمول مهما كانت تراكيزها اسم الفورمالين, و يضاف إليه عادة القليل من الميثانول لمنع التماثر. يعطي الفورمول مع النشادر هيكزا ميتيلين ترامين (أوروتروبين) و يستخدم في معالجة الثآليل warts.

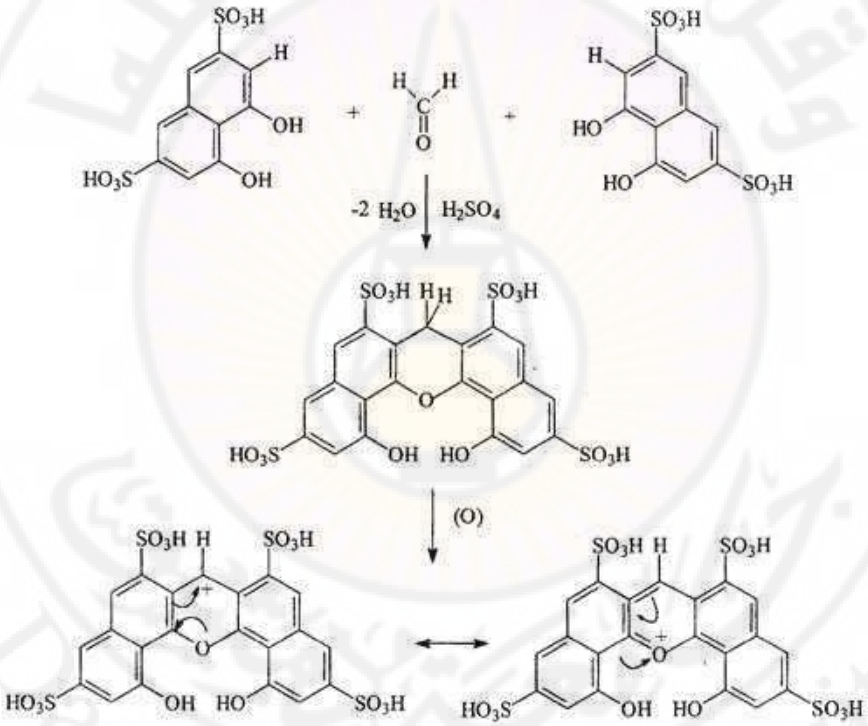
١- الاستعراف Identification

١ ١ مع نترات الفضة النشادرية: يرجع الفورمول نترات الفضة النشادرية، و يتم التفاعل باستعمال ٠,٥ مل من محلول الفورمول، ثم يضاف ١٠ مل من محلول نترات الفضة النشادرية، و يسخن المزيج دون أن يرج الأنبوب، حيث ترجع الفضة و تترسب على جدار الأنبوب مشكلة مرآة لماعة. و يتم التفاعل كما يلي:

يمزج ٠,٥ مل من المادة المدروسة بـ ٢ مل ماء و ٢ مل محلول نترات الفضة ثم يقلون الوسط بالنشادر الممدد و يسخن المزيج على حمام مائي فيظهر راسب رمادي أو مرآة على جدار الأنبوب. كما يرجع بالبرودة محلول نترات الفضة النشادرية ويعطي راسباً

أسود. حيث ترجع شوارد الفضة إلى معدن الفضة و يتأكسد الفورم ألدهيد و يتحول إلى حمض الفورميك.

١. ٢ يحل قليل (١ مل) من حمض كروموتروبيك ١٥ غ/ل مع بضع ميلليليترات من حمض الكبريت الكثف (٨ مل) ثم يضاف أثر من الفورمول (١ مل) و يسخن المزيج على حمام مائي ٦٠° م، فيظهر لون أزرق بنفسجي شديد، و يعد هذا التفاعل وصفياً للفورمول، و توضح المعادلات سير التفاعل:

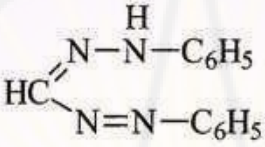


١. ٣. يضاف إلى قطرتين من المحلول المدروس ١٠ مل ماء و ٢ مل محلول فينيل هيدرازين هيدروكلوريد ١٠ غ/ل المحضر حديثاً، و يضاف إليه ١ مل من محلول فيري سيانيد البوتاسيوم و ٥ مل من حمض كلور الماء فيظهر لون أحمر.

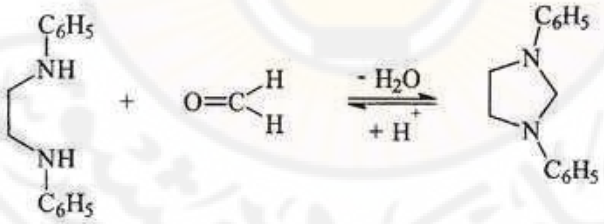
١. ٤. مع الفينيل هيدرازين و نتروبروسيات الصوديوم

يحل في محلول الفورمول قليل من كلوريد فينيل هيدرازين، ثم يضاف ٣-٤ قطرات من محلول نتروبروسيات الصوديوم بتركيز حوالي ٥-١٠ % , و بعدها ١٥ قطرة من هيدروكسيد الصوديوم (١٥%)، فيتلون المزيج فوراً بلون يتراوح بين الأزرق و الأزرق المخضر.

في البداية يتفاعل الألدهيد مع الهيدرازين و يعطي فينيل هيدرازون، و بوجود زيادة من المتفاعلات يتأكسد ملح الديازونيوم المرتبط بالهيدرازون معطيا ١، ٥ دي فينيل فورمازون



١. ٥. يتفاعل الفورم ألدهيد مع ٢،١- دي أنيلين الإيتان Diphenylethylendiamin حيث يؤدي لتشكل عكر ثم يترسب بعد فترة قصيرة معطيا راسباً ينصهر بالدرجة ١٢٦° م (تتراهيدرو- إيميدازولسليز).



٥- يرجع بالحرارة كاشف فهلنغ, فعند إضافة بضع قطرات من المادة المدروسة إلى بضع قطرات من كاشف فهلنغ يتشكل راسب أحمر آجري.

٦- يضاف إلى عدة ملميترات من الفورمول عدة قطرات من محلول كبريتات الزئبق فيعطي راسباً أبيض هو كبريتات الزئبق $HgSO_4$.

المقايسة:

يمكن مقايسة الفورمول حجمياً حسب مقياس اليود أو حسب المقياس القلـــوي كمـــا يلي:

مبدأ المقايسة حسب مقياس اليود:

يعتمد مبدأ المقايسة على تفاعل الفورمول مع اليود العياري بوسط قلوي, وتعاير الزيادة من اليود بتحت كبريتيت الصوديوم حسب المعادلات التالية :

$$2I + HCHO + 3KOH \longrightarrow HCOOK + 2KI + 2H_2O$$

$$2I + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

$$I_2 + 2HO^- \rightleftharpoons IO^- + I^- + H_2O$$

$$HO^- + HCHO + IO \rightleftharpoons HCOO^- + I^- + H_2O$$

$$IO^- + I^- + 2H^+ \rightleftharpoons I_2 + H_2O$$

طريقة العمل: يوضع ١ مل من المادة المدروسة (الفورمول) في بالون معـــاير ســـعة ١٠٠ مل، ثم يضاف ٢,٥ هيدروكسيد البوتاسيوم النظامي، يحرك المزيج و يمدد بالماء المقطر حتى خط العيار. يؤخذ من البالون ١٠ مل و توضع في دورق، ثم يضاف إليها ٥٠ مل من اليود العياري ٠,١ نظامي و ٢٠ مل من محلول البوتاس النظامي، يتـــرك لمدة ١٥ دقيقة، ثم يحمض بمقدار ١٠ مل من حمض الكبريت ٣ نظامي, حيث يتحـــرر اليود الذي يعاير بمحلول تحت كبريتيت الصوديوم ٠,١ نظامي حتى ظهور لون أصـــفر

حفيف، عندها تضاف هلامة النشاء و تكمل المعايرة حتى زوال اللون، و يتم الحساب كما يلي :

كل ١ مل من محلول اليود ٠,١ نظامي يعادل ٥,١٠١ ملغ من الفورمول.

ملاحظة: تعطي هذه الطريقة نتائج جيدة عند مراعاة ما يلي:

- عدم احتواء القلوي المستعمل على مواد قابلة للأكسدة مثل الكحول.
- عدم مزج اليود والقلوي قبل إضافة الفورمول.
- يجب أن تكون زيادة كمية اليود المستعملة بمقدار ٥٠% .
- يجب عدم إضافة زيادة من الحمض بعد تحرر اليود.

مبدأ المقايسة حسب مقياس الأسس:

تعتمد المقايسة على أكسدة الفورمول بالماء الأوكسجيني في وسط أساسي معاير، حيث يتحول إلى حمض النمل الذي يعدل الأساس، ثم تعاير الزيادة من الأخير بواسطة حمض كلور الماء العياري و بوجود مشعر، و يتم التفاعل كما يلي:

$$HCHO + NaOH + H_2O_2 \longrightarrow HCOONa + 2H_2O$$

طريقة العمل:

يوضع في دورق ٥٠ مل من محلول الصود النظامي و ٥٠ مل من الماء الأوكسجيني ٣% ، ثم يضاف ألدهيد الفورمول (٣ غ فورمول أو ١٠ مل من محلول ممدد من ٣٠ غ فورمول إلى ١٠٠ مل ماء). يسخن مزيج المعايرة مدة ١٥ دقيقة في حمام مائي،

وبعد التبريد تتم معايرة زيادة الأساس بالرجوع بواسطة حمض كلور الماء النظـــامي و بوجود مشعر الفينول فتالئين، و يتم الحساب كما يلي:

كل ١ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم النظامي تعادل ٣٠,٠٣ من الفورمول.

الفصل الخامس

الكيتونات Ketons

RCOR

تعد الكيتونات منتجات أكسدة الكحولات الثانوية، و هي تتجاوز من الناحية الكيميائية مع الألدهيدات، مما يجعلها تشترك معها في العديد من تفاعلات الكشف الكيفي، إلا أنها تمتاز بعدم قدرتها على إعطاء تفاعلات الإرجاع، أما فصل الكيتونات عن الألدهيدات فإنه يمكن أن يتم بواسطة أكسيد الفضة المحضر حديثاً ثم عزل الحمض الناتج، إلى جانب ذلك يمكن تطبيق تفاعلات أخرى يمكن اعتمادها في عمليات الفصل.

١. **تفاعلات الكشف الكيفي العامة:** و يمكن تقسيمها إلى الأنواع التالية:

١. ١. التفاعلات اللونية:

و تعتمد على أن بعض المركبات تعطي مع الكيتونات ألواناً وصفية تساعد في الكشف عنها، و من أهم هذه الكواشف ما يلي:

١. ١. ١. التفاعل مع ألدهيد الصفصاف:

يمكن استعمال هذا المركب في الكشف عن الكيتونات الأليفاتية. و تتراوح الألوان الناتجة حسب طول السلسلة الكربونية بين الأحمر البرتقالي و الأحمر الغامق.

١. ١. ٢. التفاعل مع ميتا دي-نتروبنزول:

يعطي العديد من الكيتونات التي تحتوي على المجموعة CH_3CO- أو $-CH_2CO-$ مع هذا الكاشف ألواناً تتراوح بين الأحمر و البنفسجي المسود.

١. ٢. تفاعلات الإرجاع:

لا تعطي الكيتونات تفاعلات الإرجاع التي تتم مع الألدهيدات، و ذلك باستثناء ألفا هيدروكسي الكيتونات و السكاكر البسيطة.

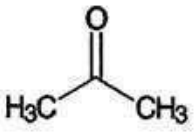
١. ٣. تفاعلات الإضافة:

تقوم بعض الكيتونات بتفاعل إضافة مع سولفيت الصوديوم الهيدروجينية أو سولفيت الصوديوم.

١. ٤. تفاعلات التكاثف Condansation reactions

تعطي الكيتونات تفاعلات تكاثف بشكل مشابه للألدهيدات و ذلك مع الهيدروكسيلامين و الكاربازيد النصفي، حيث تنتج مركبات بلورية ذات درجات انصهار وصفية، كما تتكاثف مع الألدهيدات و خصوصاً الكيتونات الحاوية على مجموعة CH_3CO- و تقوم الألدهيدات العطرية بشكل خاص بالتكاثف مع الكيتونات ألفا أو بيتا، حيث تنتج في معظم الأحوال مركبات صلبة قابلة للتبلور بشكل جيد.

$$RCOCH_3 + \underset{\underset{O}{\|}}{H-C}-Ar \longrightarrow RCOCH{=}CH-Ar + H_2O$$



استعراف و مقايسة الأسيتون (البروبانون) Acetone

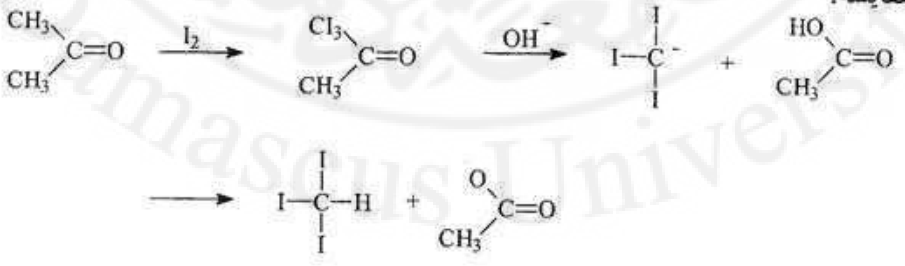
يصادف الأسيتون بشكل سائل رائق عديم اللون ذي رائحة خاصة، يمتزج بالماء و الكحول و الإثير بكل نسبة، قابل للاشتعال يغلي بالدرجة ٥٥,٥- ٥٦,٥° م .

يستخدم كمحل عضوي للكثير من المركبات العضوية، و كذلك العديد من المركبات اللاعضوية، و يدخل في اصطناع العديد من المركبات الدوائية.

الاستعراف:

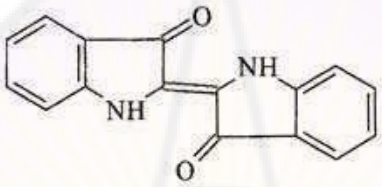
١- تفاعل ليغال: يضاف إلى ١ مل خلون ٣ مل محلول هيدروكسيد الصوديوم الممدد و ٥-٦ قطرات نتروبروسيات الصوديوم ٢٥ غ/ل فيظهر لون أحمر غامق، و يتحول إلى اللون البنفسجي بإضافة ٣,٥ مل حمض الأسيتيك، يضاف إلى ١٠ مل من الأسيتون الممتزج بالكحول ح/ح (بنسبة ٠,١ %) ١ مل من نتروبنزألدهيد ١٠ غ/ل (في الكحول) و ٠,٥ مل محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز بعد الانتظار لدقائق عدة يحمض الوسط بحمض الأسيتيك فيتشكل لون أخضر مزرق.

٢- يعطي الأسيتون تفاعل اليودوفورم: يضاف إلى ١ مل من المادة المدروسة قطرة من محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز، بالإضافة إلى ٤ قطرات من محلول اليود اليودي فيظهر راسب (أو عكر) أصفر هو اليودوفورم. و يمكن استخدام هذا التفاعل في المقايسة.



٣- تفاعل الأنديغو

يتفاعل الأسيتون مع أورتو-بتزألدهيد بوجود هيدروكسيد الصوديوم معطياً مادة الأنديغو. و يتم التفاعل بمعالجة ١٠ مل من محلول الأسيتون (الذي لا يحتوي على أكثر من ٢٠ ملغ من الأسيتون) مع ١٥ قطرة من محلول أورتو-بتزألدهيد ١% في الإيثانول ٥٠ %، و ٥ مل صود ٣٠ %. يترك المزيج فيظهر لون يتراوح بين الأصفر المخضر و الأخضر المزرق، و في حالة التراكيز المرتفعة من الأسيتون يظهر راسب أزرق من الأنديغو.



٤- يضاف إلى ١٠ مل من كاشف نسلر بضع قطرات من المحلول المفحوص فيظهر راسب أبيض مصفر ينحل بزيادة الأسيتون.

٥- مع ألدهيد الصفصاف:

يعطي الأسيتون (أو المركبات الحاوية على مجموعة كيتونية) مع بضعة أقراص من البوتاس و عشر قطرات من محلول ألدهيد الصفصاف ١٠%، فيظهر تدريجياً على طبقة البوتاس لون أحمر.

المقايسة :

مبدأ المقايسة: يعطي الأسيتون في وسط قلوي مع اليود راسباً أصفر هو اليودوفورم، لذا يمكن معايرته باستعمال مقدار زائد من اليود ٠,١ ن , ثم معايرة زيادة اليود بمحلول تحت كبريتيت الصوديوم .

المعادلات:

$$CH_3COCH_3 + 2I_2 + 4NaOH \longrightarrow CHI_3 + CH_3COONa + 3NaI + 3H_2O$$

$$2) \quad I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

طريقة العمل: يؤخذ ١٠ مل من المحلول المجهول، و يضاف إليه ١ مل من الصود الكثيف و ٢٠ مل من اليود ٠,١ ن فيتشكل راسب أصفر هو اليودوفورم, بعد الانتظار لمدة ١٥ دقيقة, يضاف إلى مزيج المقايسة ٢ مل من حمض كلور الماء الكثيف, ثم تعاير زيادة اليود بمحلول تحت كبريتيت الصوديوم ٠,١ ن حتى زوال اللون.

الحساب: يتم حساب تركيز الأسيتون كما يلي :

نجد من خلال المعادلة أن المعادل = ١/٦ الوزن الجزيئي .

- كل ليتر ١ ن من اليود يعادل ٩,٦٧ غ من الأسيتون .
- كل ليتر ٠,١ ن من اليود يعادل ٠,٩٦٧ غ من الأسيتون .
- كل مل ٠,١ ن من اليود يعادل ٠,٠٠٠٩٦٧ غ من الأسيتون .

تركيز الأسيتون = (٢٠ – المصروف) × ٠,٠٠٠٩٦٧ × ١٠٠ .

المقايسة حسب مقياس الأسس:

مبدأ المقايسة: يتفاعل الأسيتون مع هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد $(NH_3OH)Cl$ حيث يتحرر حمض كلور الماء الذي يعاير بواسطة أساس معاير.

طريقة العمل: يحل ٢ غ هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد في ٥٠ مل من الماء، ثم تضاف قطرتان من محلول فينيل أورانج و ١٠٠ ملغ من الأسيتون المحلول في ٥٠ مل

ماء، يترك مزيج المعايرة ١٥ دقيقة، ثم يعاير حمض كلور الماء الناتج بواسطة هيدروكسيد الصوديوم عشر النظامي.

الحساب:

كل ١ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم عشر النظامي يعادل ٥,٨٠٨ ملغ أسيتون.

ملاحظة: يجب ملاحظة أن الهيدروكسيلامين هيدروكلوريد يعطي بوجود فينيل أورانج تفاعلا معتدلاً، أما إذا ظهر تفاعل حمضي فيجب تعديل الوسط قبل إضافة الأسيتون.

الفصل السادس

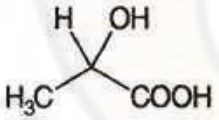
الحموض العضوية Organic acids

RCOOH

تتصف الحموض العضوية باحتوائها على مجموعة كاربوكسيلية، و تسهيلاً لدراسة هذه المركبات يتم تقسيمها إلى حموض أليفاتية و حموض عطرية، أما الأنواع الأخرى مثل الحموض الأمينية و الحموض السلفونية الدورية و الحموض الألدهيدية و الحموض الأسيتونية و غيرها فيتم بحثها بشكل مستقل.

تتمتع بعض أفراد هذه المركبات بالعديد من الاستعمالات الدوائية و الطبية، بالإضافة إلى أنها تعد مواد أولية في تحضير بعض الأدوية، و تهدف دراسة بعض الأفراد فيما يلي إلى البحث في فحوص الاستعراف، و استعراض مبادىء طرق المقايسة و تطبيقاتها.

حمض اللبن Lactic acid



ينتمي حمض اللبن إلى زمرة الحموض الأليفاتية الهيدروكسيلية، و يوجد في التجارة بشكل مزيج من النوع الميسر و الميمن، و يكون بشكل سائل لزج عديم اللون أو مصفر، جاذب للرطوبة ذي رائحة خاصة و طعم حمضي شديد، يمتزج بالماء و الكحول و الإثير. و يصادف دوماً بشكل مزيج من حمض اللبن الحر و حمض اللبن اللبني، ويجب أن لا تقل نسبة حمض اللبن الحر عن ٧٢%. و يتمتع بأهمية في الصناعة، أما في المداواة فهو من مضادات التعفن، و يدخل في بعض المستحضرات المستخدمة في إسهالات الأطفال.

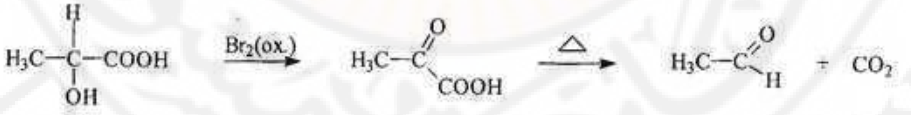
الاستعراف:

١- محلوله المائي حامض PKa= ٣,٨٦

٢- يضاف إلى ٥ مل من المحلول المفحوص (المحتوي على ٥ ملغ من حمض اللبن) ١مل من ماء البروم و ٠,٥ مل من حمض الكبريت ١ مول، و يسخن على حمام مائي حتى زوال اللون، يحرك المزيج بواسطة قضيب زجاجي من حين لآخر، يضاف إلى المزيج ٤ غ من سلفات الأمونيوم و يمزج جيداً، ثم يضاف محلول نتروبروسيات الصوديوم بحمض الكبريت ١٠ % و/ح ، قطرة فقطرة بدون تحريك (عدة قطرات) و يضاف أخيراً بدون تحريك أيضاً ١ مل من النشادر ١٣,٥ مول، و يترك التفاعل لمدة نصف ساعة فتظهر حلقة خضراء غامقة عند السطح الفاصل بين السائلين.

٣- يمكن تحري وجود حمض اللبن عن طريق الأكسدة الخفيفة، حيث يتأكسد حمض البيروفيك متحولاً إلى ألدهيد الأسيتيك و ثاني أكسيد الكربون، و ذلك كما يلي:

يسخن قليلا من حمض اللبن مع محلول فوق منغنات البوتاسيوم بوجود عدة قطرات من حمض الكبريت، فيتشكل غاز ثاني أكسيد الكربون و ألدهيد الأسيتيك الذي يعرف من رائحته المميزة، أو بتعريض قضيب زجاجي مبلل بكاشف نسلر إلى أبخرته، فيسمر القضيب أو عن طريق تفاعل ليغال.



٤- يضاف إلى ٢ مل من حمض اللبن ٥ % ٥ مل يود، ثم يقلون الوسط بكمية كافية من الصود الكثيف فيظهر راسب أصفر هو اليودوفورم.

المقايسة:

مبدأ المقايسة: تتم المقايسة بشكل مباشر باستخدام هيدروكسيد الصوديوم العياري و مشعر الفينول فتالئين . في مثل هذه المقايسات الحمضية يجب الأخذ بالحسبان بأنه إلى

جانب الحمض الحر يوجد أيضا إسترات أو حموض حلقية، و بالتالي فإن هيدروكسيد الصوديوم يعاير أولا الحمض الحر ثم يمكن أن يعدل الإسترات و الحموض الحلقية

طريقة العمل: يحل ١ غ من المادة المدروسة بـ ١٠ مل ماء و يضاف إليها ٢٠ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ١ مول. يغلق الوعاء، و بعد الانتظار لمدة ٣٠ دقيقة في حمام مائي ساخن يترك محلول المعايرة ليبرد ثم يضاف ٠,٥ مل فينول فتالئين. و يعاير بواسطة حمض كلور الماء ١ مول حتى زوال اللون الوردي.

الحساب:

كل ١ مل من هيدروكسيد الصوديوم ١ مول يعادل ٩٠,١ ملغ من $C_3H_6O_3$

مقايسة حمض اللبن:

مبدأ المقايسة: تتم المقايسة حسب المقياس الأساسي و بوجود مشعر الفينول فتالئين و ذلك على مرحلتين، نظراً لأن حمض اللبن الحر يكون دوماً مترافقاً مع حمض اللبن اللبني الذي ينتج من أسترة جزيئتين من حمض اللبن مع بعضهما.

طريقة العمل:

المرحلة الأولى: يمدد ٥ غ من حمض اللبن في بالون معاير إلى ١٠٠ مل، ثم يؤخذ من المحلول الناتج ٤٠ مل، و يضاف الفينول فتالئين كمشعر و يعاير بواسطة محلول هيدروكسيد البوتاسيوم النظامي، و يعد المقدار المصروف في هذه المرحلة (ن مل) مكافئاً لحمض اللبن الحر و حمض اللبن اللبني منسوباً إلى حمض اللبن، و ذلك حسب المعادلات التالية:

$$CH_3CHOH.COOH \xrightarrow{KOH} CH_3CHOH.COOK + H_2O$$

$$CH_3CH(OCOCHOHCH_3).COOH \xrightarrow{KOH} CH_3CH(OCOCHOHCH_3)COOK + H_2O$$

المرحلة الثانية: يؤخذ مكرر المقايسة السابق، و يضاف إليه ٥ مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم النظامي، ثم يسخن في حمام مائي لمدة ٥ دقائق، حيث يتم فصم الرابط الإستري و تعديل حمض اللبن الحر الناتج، ثم تعاير زيادة هيدروكسيد البوتاسيوم بالرجوع بواسطة حمض كلور الماء النظامي، و المقدار المستهلك من هيدروكسيد البوتاسيوم النظامي في هذه المرحلة (نّ مل) يعادل حمض اللبن اللبني في الأخيذة، و ذلك حسب التفاعل التالي:

$$CH_3CHCOOK \quad (OCOCHOHCH_3) \xrightarrow{KOH} 2\ CH_3CHOHCOOK$$

و هكذا فإن ن – نّ مل يكافىء حمض اللبن الحر، و كذلك فإن
ن + نّ مل يكافىء حمض اللبن الحر و حمض اللبن اللبني منسوباً إلى حمض اللبن،
و يتم الحساب على أساس أن كل مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم النظامي يكافىء ٩٠,٠٨ ملغ من حمض اللبن.

حمض الحماض: Oxalic acid



يوجد بشكل بلورات شفافة عديمة اللون سهلة الانحلال في الماء و الإيثانول، و أقل انحلالاً في الإثير، تنصهر بالدرجة ١٠١° م معطية الشكل اللامائي. يستعمل في المخابر مانعاً لتخثر الدم.

١. الاستعراف:

١. ١. يضاف إلى عدة مليميترات من حمض الحماض قطرات عدة من أحد أملاح الحديدي، فيتشكل راسب أبيض مصفر نتيجة تشكل حماضات الحديدي.

١. ٢. تسخن عدة ميللي ليترات من حمض الحماض في بيئة قلوية نشادرية مع عدة قطرات من أحد مركبات الزئبق، فيعطي راسباً أبيض هو حماضات الزئبق.

١. ٣. يضاف إلى عدة ميللي ليترات من حمض الحماض عدة قطرات من أحد أملاح الكالسيوم المنحلة، فيتشكل راسب أبيض هو حماضات الكالسيوم.

١. ٤. يضاف إلى ٣ مل حمض الحماض بضع بلورات من الريزورسين و ٥-٦ مل حمض الكبريت فتظهر حلقة بنفسجية عند السطح الفاصل، و يتلون المحلول باللون الأزرق البنفسجي عند المزج.

٢. المقايسة:

٢. ١. المقياس القلوي: تتم المعايرة مباشرة بواسطة NaOH العياري عشر النظامي، و بوجود الفينول فتالئين مشعراً، و يتم الحساب على أساس احتواء حمض الحماض على مجموعتي كاربوكسيل، و ذلك كما يلي:

كل ١ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم عشر نظامي يكافىء ٦,٣٠٣ ملغ من $(COOH)_2, 2H_2O$.

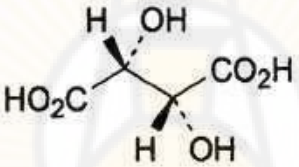
٢. ٢. بالأكسدة بواسطة فوق المنغنات:

يوزن بدقة مقدار ٢٠٠ ملغ من حمض الحماض و يحل في ٥٠ مل من الماء المقطر، ثم يضاف ٢٥ مل من حمض الكبريت (٢ نظامي)، يسخن المزيج إلى الدرجة ٨٠° م، ثم يعاير بواسطة محلول فوق منغنات البوتاسيوم عشر النظامي مع التحريك حتى بداية ظهور اللون البنفسجي، و عند ثبات اللون يوقف العمل، و يتم الحساب كما يلي:

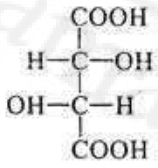
كل ١ مل من محلول برمنغنات البوتاسيوم يكافىء ٣٠٣, ٦ ملغ من حمض الحماض.

$$5(COOH)_2 + KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8\,H_2O$$

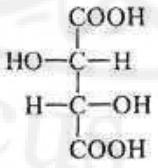
حمض الطرطير Tartaric acid



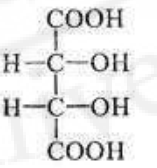
ينتمي إلى الحموض الأليفاتية ثنائية الكاربوكسيل ثنائية الهيدروكسيل، يحتوي على ذرتي كربون غير متناظر، مما يستدعي نظرياً وجود أربعة مماكبات ضوئية، إلا أن بنيته المتناظرة تحول دون ذلك مما يؤدي إلى وجود اثنين من نمط ميزو بالإضافة إلى الشكل الميمن و الميسر، و يعد الحمض الميمن هو الطبيعي، و يكون بشكل بلورات سهلة الانحلال في الماء و الإيثانول، ذات طعم لاذع و تنصهر في الدرجة ١٧٠°م.



L (+)



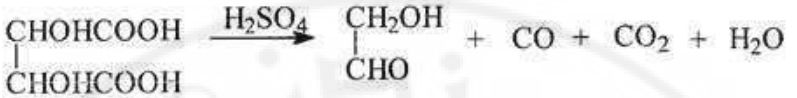
D (-)

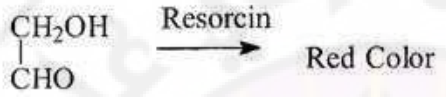


Meso tartaric ac

١. الاستعراف:

١. ١. تفاعل مولر: يعطي حمض الطرطير مع الريزورسين و حمض الكبريت الكثيف ألدهيد الغليكول لوناً أحمر.

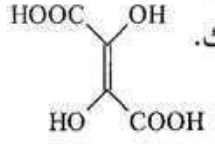




١. ٢. يمكن أن يكشف حمض الطرطير عن طريق التفاعل مع الريزورسينول و حمض الكبريت و بروم البوتاسيوم عن طريق نزع الكربوكسيل، نزع الكربونيل، نزع الماء، و تشكيل ألدهيد الغليكول، الذي يتأكسد إلى حمض الغلايوكسيلك. و هذا بدوره يتكاثف مع الريزورسينول معطياً ديفينيل ميتان، ثم يتشكل مباشرة مركب لاكتوني يتحد مع البروم و يتم نزع الهيدروجين منه، فيتشكل ملح الأوكسونيوم الملون بلون أزرق غامق:

يضاف إلى ٠,٥ مل من محلول حمض الطرطير ٠,٥ مل محلول بروم البوتاسيوم ١٠% (و/ح) و ٠,٥ مل محلول الريزورسينول ٢% (و/ح) ثم يضاف ٥-١٠ مل حمض كبريت كثيف يسخن على حمام مائي ٥-١٠ دقائق ، فيظهر لون أزرق غامق يتحول إلى أحمر عندما يترك ليبرد ثم نضيف المزيج إلى أنبوب آخر يحتوي ماء.

١. ٣. يضاف إلى ٥ مل من محلول حمض الطرطير ٠,٥ مل من كبريتات الحديدي و ١-٢ قطرة ماء أوكسجيني (١٠ حجوم) فيتشكل لون أصفر فاتح، بعد الانتظار و زوال اللون يضاف قطرة فقطرة من محلول هيدروكسيد الصوديوم، فيظهر لون أزرق غامق (أو بنفسجي) بسبب تشكل حمض دي هيدروكسي فوماريك.



١. ٤. إذا عولج محلول حمض الطرطير بالماء الكلسي أو بمحلات الكالسيوم فيتشكل راسب أبيض، و لا يتشكل هذا الراسب مع كلور أو كبريتات الكالسيوم.

٢. المقايسة :

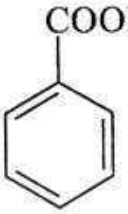
مبدأ المقايسة: يقايس حمض الطرطير مقايسة مباشرة باستخدام هيدروكسيد الصوديوم و الفينول فتالئين كمشعر.

طريقة العمل: يحل ٦٥٠ ملغ من الحمض في ٢٥ مل ماء و يعاير بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ١ ن، و باستخدام مشعر الفينول فتالئين حتى ظهور لون زهري.

الحساب : كل ١ مل ١ ن من هيدروكسيد الصوديوم يكافئ ٧٥,٠٥ ملغ من الحمض.

ملاحظة: يمكن إجراء المقايسة بواسطة حمض فوق اليود HIO_4 حيث يقايس حمض الطرطير بمعالجته مع كمية زائدة من حمض فوق اليود العياري، ثم تعاير الزيادة بواسطة محلول عياري من بلا ماء الزرنيخي حسب المعادلة التالية:

$$\begin{array}{l}CHOHCOOH\\|\\CHOHCOOH\end{array} + HIO_4 \longrightarrow HIO_3 + \begin{array}{l}CHO\\|\\COOH\end{array} + H_2O$$



حمض البنزوئيك (حمض الجاوي) Benzoic acid

يكـــون بـــشكل مـــسحوق أبـــيض متبلـــور أو بلـــورات عديمـــة اللـــون منحلة قليلاً بالماء و منحلة بالكحول. يستخدم كمادة حافظة مضادة للجراثيم.

١. الاستعراف:

١. ١. التفاعل مع فوق كلور الحديد، حيث يضاف إلى ١ مل من محلول مائي مـــشبع من حمض الجاوي ٠,٥ مل فوق كلور الحديد، فيظهر راسب بـــني محمـــر ينحـــل بالإيثر.

١. ٢. يرطب ٢٠٠ ملغ من الحمض بقليل من الماء، و يضاف إليه ٠,٥ مل حمـــض كبريت، و يسخن الأنبوب بهدوء على النار فتتصعد بلورات بيضاء على الجدار الداخلي للأنبوب.

١. ٣. يضاف إلى ١٠ مل من محلول حمض الجاوي ٠,٥ مل من حمض كلور المـــاء، فيظهر راسب أبيض ينصهر بالدرجـــة ١٢٠-١٢٤ °م (بعـــد التنقيـــة بـــالبلورة و التجفيف).

٢. المقايسة:

يعاير بمقياس الأساس و بوجود مشعر أحمر الفينول، و يتم العمل كما يلي:

يوزن ٢٥٠ ملغ بدقة من حمض الجاوي و يحل في ٢٠ مل مـــن الإيثـــانول ٩٥%، ثم يضاف ١٠ قطرات من المشعر (أحمر الفينول) ثم تجـــرى المعـــايرة بواســـطة محلـــول

هيدروكسيد البوتاسيوم عشر نظامي حتى انقلاب لون المشعر إلى الأحمر البنفسجي، و يتم الحساب كما يلي:

كل ١ مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم عشر النظامي يكافىء ١٢,٢١ ملغ من حمض الجاوي.

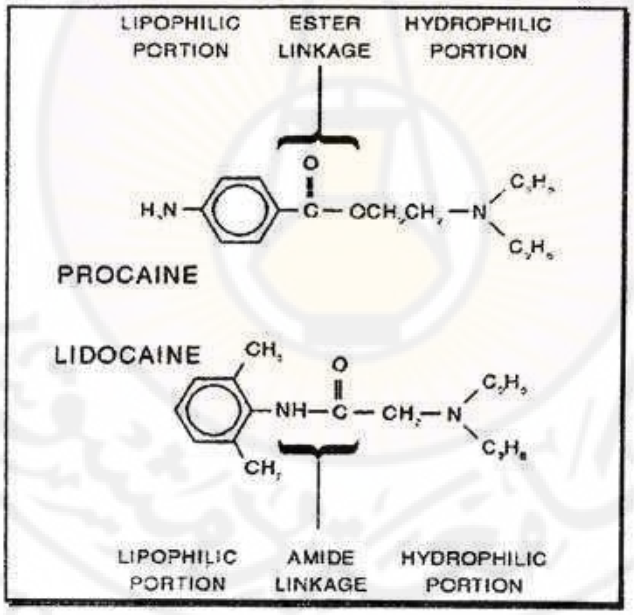
الفصل السابع

مشتقات الحموض العضوية

المخدرات الموضعية Local anesthetic agents

تضم مجموعة المخدرات الموضعية حوالي ثلاثين مركباً مستخدماً حالياً، و تقسم هـذه المركبات بشكل رئيسي إلى مجموعة الأميدات و مجموعة الإسترات، و تستعمل جميعها بحالة أملاح كلورية.

تنتمي جميع هذه المركبات إلى حاصرات قناة الصوديوم، و لها بنية عامة مشتركة كمـا هو موضح بالشكل المرفق:



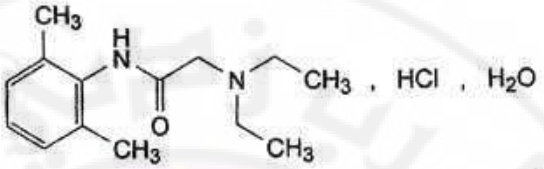
من المخدرات الموضعية المستخدمة بكثرة:

-الليدوكائين، البروكائين، بتروكائين، تتراكائين، روبيفاكائين، بريلوكائين، ارتيكائين.

الليدوكائين هيدروكلوريد

(استعراف و مقايسة)

Lidocaine Hydrochloride



الاسم الكيميائي:

2-(diethylamino)-*N*-(2,6-dimethylphenyl)acetamid hydrochloride

المستحضرات الصيدلانية المستخدمة: الهلامة، الحقن، بشكل منفرد أو بالمشاركة مع الكلورهيكسيدين أو مع الأدرينالين أو مع الإيبينفرين.

الصفات الفيزيائية: تنتمي إلى مجموعة الأميدات و تصادف بشكل مسحوق بلوري، شديد الانحلال بالماء و منحل بالإيثانول و عديم الانحلال في الإثير.

الاستعراف:

١- درجة انصهار المركب ٧٤-٧٩° م بدون تجفيف مسبق.

٢- يتم تحديد طيف المركب باستخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء، بعد تحديد الطيف المرجعي.

٣- يحل حوالي ٢٠٠ ملغ من المادة المفحوصة بواسطة ١٠ مل ماء، ثم يضاف ١٠ مل من محلول حمض المر (picric acid) فيتشكل راسب بلون أصفر، يتم غسله بالماء و تجفيفه و تحديد درجة انصهاره التي تكون حوالي ٢٣٠° م.

٤- يضاف إلى ٥ مل من العينة المفحوصة حوالي ٠,٥ مل من حمض النتريك المدخن. يجفف المزيج على حمام مائي حتى الجفاف. تحل البقية الجافة بواسطة ٥ مل أسيتون، و يضاف ٠,٢ مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي فيتشكل لون أخضر.



٥- يحل ١ غ من المادة المفحوصة بواسطة ٢٠ مل ماء مقطر، و يؤخذ من المحلول ٥مل و يضاف إليها ٥ مل ماء، ثم تقلون بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم الممدد (٨,٥ و/ح) فيتشكل راسب يمكن تجميعه عن طريق الترشيح. يغسل الراسب على ورقة الترشيح بواسطة الماء، ثم يحل جزء من الراسب بواسطة ١ مل من الإيثانول و يضاف للمحلول ١٠٠ غ/ل محلول نترات الكوبالت. فيتشكل راسب أزرق مخضر.

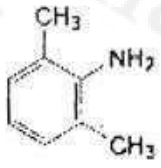
٦- يعطي تفاعلات الكلور لأن المستحضر هو بشكل ملح هيدروكلوريد.

المقايسة:

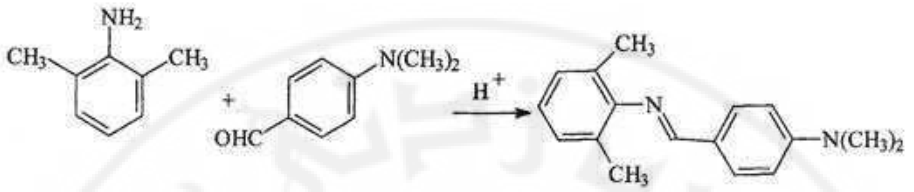
طريقة العمل: يحل ٢٢٠ ملغ من المادة المدروسة في الإيثانول، و يضاف إليها ٥ مل من حمض كلور الماء ٠,٠١ ن. ثم تعاير باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم ٠,١ ن و تحدد نهاية التفاعل باستخدام مقياس فرق الكمون.

كل ١ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ٠,١ ن يعادل ٢٧,٠٨ مل من $C_{14}H_{23}ClN_2O$

الشوائب : الشائبة الأكثر وجوداً هي ٢, ٦ دي ميتيل انيلين



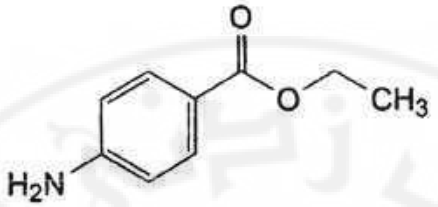
يمكن كشفها عن طريق إضافة ٤-دي ميتيل أمينو بنزألدهيد بوجود حمض الأسـيتيك، فيتشكل لون أصفر في حال وجود الشائبة و المركب المتشكل هو أزوميثين.



Damascus University

البنزوكائين Benzocaine

(استعراف و مقايسة)



الاسم الكيميائي:

Ethyl 4-aminobenzoate

p-Aminoethylester benzoic acid

يصادف بشكل مسحوق أبيض أو بلورات ناعمة عديمة اللون صعبة الانحلال في الماء و تنحل بسهولة في الإيثانول و الإثير و الكلوروفورم.

الاستعراف:

١- درجة الانصهار ٨٩-٩٢° م

٢- يضاف إلى ٢ مل من محلول المادة المدروسة (البنزوكائين) في حمض الأسيتيك ٥مل من محلول حمض المر، فيظهر راسب أصفر من البيكرات، يغسل بالماء ثم يجفف، و تقاس درجة الانصهار التي تكون ١٢٨-١٣٠° م.

٣- يضاف إلى ٥٠ ملغ من المادة المدروسة (البنزوكائين) عدة قطرات من محلول كروميوم تري أكسيد (٥٠٠ غ/ل) تغطى فوهة الأنبوب بورقة ترشيح مبللة بمزيج من نتروبروسيد الصوديوم (٥٠ غ/ل) و بيبرازين (٢٠٠ غ/ل) (ح/ح)، يغلى المزيج بلطف لمدة نصف دقيقة فتتلون ورقة الترشيح باللون الأزرق.

٤- يحل حوالي ٥٠ ملغ من المادة المدروسة (البنزوكائين) في ١٠٠ مل من الإيثانول. ثم تؤخذ عينة من هذا المحلول و تجرى عليها تفاعلات الأمينات الأولية العطرية المذكورة سابقاً.

٥- يضاف إلى ٥٠ ملغ من محلول المادة المدروسة (البتروكائين) في حمض الأسيتيك قليل من مسحوق أكسيد الرصاص فيظهر لون أحمر.

المقايسة:

طريقة العمل: يحل ٤٠٠ ملغ من المادة المدروسة (البتروكائين) في ٢٥ مل من حمض كلور الماء و ٥٠ مل ماء، ثم تتم مقايسة الوظيفة الأمينية الأولية العطرية، بحيث يضاف ٣ غ من بروميد البوتاسيوم، و يبرد الناتج قليلا ثم يعاير بواسطة نتريت الصوديوم ٠,١ن و تحدد نهاية التفاعل بواسطة مقياس فرق الكمون.

الحساب : كل ١ مل من نتريت الصوديوم ٠,١ ن تعادل ١٥,٥٢ ملغ من البتروكائين.

الفصل الثامن

السلفوناميدات Sulfonamides

NH_2-$C_6H_4SO_2NHR$

تتمتع السلفوناميدات بأهمية في الصيدلة، حيث إنها تدخل في العديد من الزمر الدوائية، و هي تعد من الناحية الكيميائية مشتقات الحموض السولفونية الدورية. و فيما يلي استعراض للمبادىء العامة التي يتم اعتمادها في استعراف و مقايسة السلفوناميدات.

استعراف السلفوناميدات:

١. الكشف عن الكبريت: و يتم بالأكسدة حيث يتحول إلى الكبريتات التي يتم كشفها بالترسيب.

١. ١. يذاب ٢٠٠ ملغ من المادة المدروسة في ٣ مل من حمض النتريك ثم يسخن و يمدد بالحجم بنفسه من الماء، و يتم الكشف عن الكبريتات.

١. ٢. يضاف ٢٠٠ ملغ من مادة الفحص إلى مقدار ٢ غ من صهارة نترات البوتاسيوم، يسخن المزيج حتى زوال اللون، يترك ليبرد و تمدد الصهارة بالماء الساخن ثم ترشح و تحمض و من ثم تفحص بمحلول كلوريد الباريوم.

٢. الكشف عن مجموعة الأمين العطرية: يتم اعتماد طرائق عديدة من أهمها ما يلي:

٢. ١. التفاعل مع محلول الفورمورال في حمض الأسيتيك:

يذاب ١٠-٢٠ ملغ من المادة المدروسة في ١ مل من حمض الأسيتيك، ثم يضاف ١ مل من محلول الفورفورال في حمض الأسيتيك (٢ جزء من الفورفورال المقطر حديثا في ٩٨ جزءاً من حمض الأسيتيك) فيظهر لون أحمر مصفر، إذا أضيف بعد دقيقتين قطرة من حمض الكبريت يتلون المزيج بلون أحمر غامق.

٢. ٢. تعطي السلفونواميدات ملونات الآزو و ذلك بتفاعلها مع حمض النتريك و يتم التفاعل كما يلي:

يحل ٢٠٠-٤٠٠ ملغ من المركب السلفونواميدي في ٣ مل من حمض كلور الماء ٣٥% و يمدد إلى ٥٠ مل بالماء، يبرد المحلول الناتج إلى الدرجة صفر، ثم يضاف محلول نتريت الصوديوم ١٠ % $NaNO_2$ قطرة قطرة، ثم يقطر من المحلول الناتج ١-٢ قطرة على ورقة ترشح و بضع قطرات من محلول α-نافتول، فيظهر لون أحمر.

٢. ٣. التفاعل مع دي ميتيل أمينو بنزألدهيد:

يعطي المحلول السلفونواميدي في حمض كلور الماء مع محلول بارا-دي فينيل أمينو بنزألدهيد في حمض كلور الماء ١٠ % فيظهر راسب برتقالي مصفر.

٢. ٤. التفاعل مع ألدهيد الفورمول:

يحل ٢٠ ملغ من المركب السلفونواميدي في ٣ مل من حمض كلور الماء ١٠ %، يسخن المزيج عند الضرورة لإتمام الانحلال، و بعد التبريد يضاف ١ مل من محلول الفورمول ٣٥-٤٠ %، و يسخن لبضع ثوان. تعطي معظم السلفونواميدات في البرودة راسباً عديم اللون، يذوب في محلول هيدروكسيد الصوديوم معطيا لوناً يتراوح بين الأصفر البرتقالي و الأحمر، عند التبريد يظهر الراسب من جديد.

٣. الكشف عن النواة العطرية:

تعطي جميع السلفونواميدات القابلة للانحلال في حمض كلور الماء مع ماء البروم راسباً أبيض أو أبيض مصفراً.

مقايسة السلفونواميدات:

يمكن مقايسة السلفونواميدات حسب طرائق عديدة من أهمها:

١- مقياس الترسيب و ذلك بعد أكسدتها و ترسيبها بحالة كبريتات الباريوم، ثم تجفيف الراسب ووزنه.

٢- مقياس البروم.

٣- باستعمال الدي ميتل فورماميد بوسط لامائي، و باستعمال محلول هيدروكسيد البوتاسيوم عشر النظامي.

٤- مقايسة لونية و تعتمد على تفاعل الديأزة، و الذي يعطي مشتقات لونية تتناسب شدتها مع تركيز المركب السلفوناميدي في الوسط.

استعراف و مقايسة السلفاميدات
Identification and assay of sulfamides

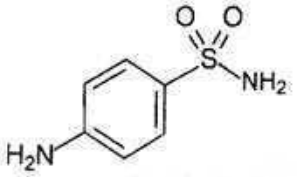
المركبات الأكثر استخداماً: سلفاميتازول، سلفاسوكسازول، سلفاديازين، سلفاميتوكسازول و سلفادوكسين.

تفاعلات الاستعراف العامة للسلفاميدات: يمكن التحري عن السلفاميدات بالطرق العامة التالية:

- تفكك مركبات السلفا بالحرارة إلى نشادر و أنيلين.
- تشكيل مركبات دي آزو و ارتباطها لتشكل أصبغة الآزو.
- التكاثف مع الفورفورال بوجود حمض الأسيتيك.
- التكاثف مع ٤-دي ميثيل أمينو بنزألدهيد.
- أستلة الأمين الأولي التي تقود لمركبات محددة.
- التكاثف مع كزانتيدرول.
- التحري عن الكبريت ككبريتات.
- التحري عن الكبريت كسلفيد.
- تشكيل معقدات مع النحاس.

سنورد في ما يلي أمثلة لدراسة استعراف و مقايسة بعض مركبات السلفا:

السلفانيلاميد: Sulfanilamide



الاسم الكيميائي: 4-aminobenzenesulphonamide

الصفات الفيزيائية: يكون السلفانيلاميد بشكل مسحوق متبلور أبيض أو أبيض مصفر، منحل بشكل قليل بالماء و منحل بالكحول و الأسيتون.

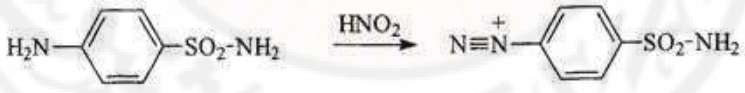
الاستعمال: مضاد جراثيم Antibacterial

الاستعراف:

١- درجة الانصهار ١٦٥-١٦٦°م

٢- يفحص بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء .

٣- كشف الوظيفة الأمينية العطرية الحرة: يتفاعل نتريت الصوديوم مع السلقانيلاميد المنحل بحمض كلور الماء، ثم بإضافة محلول ٢- نافتول فيتشكل راسب برتقالي، و يتم العمل كما يلي: يذاب ١٠٠ ملغ من مركب السلفا في ٢ مل من حمض كلور الماء ٢مول, ثم يضاف عدة قطرات من محلول نتريت الصوديوم المئوي، و بعد دقيقتين يضاف ١ مل من محلول ٢-نافتول فيظهر راسب أحمر أو برتقالي.

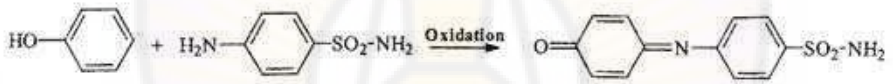




٤-كشف الكبريت: يسخن مزيج من المادة المدروسة مع الماء الأوكسجيني بوجود كلور الباريوم، فتتشكل الكبريتات التي تكون بشكل كبريتات الباريوم ضعيفة الانحلال، و يتم العمل كما يلي:

يسخن قليل من مركب السلفا مع ١ مل من حمض كلور الماء الممدد و ١ مل من الماء الأوكسجيني المركز, يبرد المزيج ثم يمدد بقليل من الماء و يرشح، ثم تعالج الرشاحة بكلور الباريوم $BaCl_2$ فيظهر راسب أبيض هو كبريتات الباريوم $BaSO_4$

٥- يتفاعل السلفانيلاميد مع الفينول و بروومات البوتاسيوم في وسط حمضي، فيعطي لوناً أحمراً بنفسجياً، و يعتمد هذا التفاعل على تحري الوظيفة الأمينية العطرية التي ترتبط عن طريق الأكسدة مع الفينول، ليعطي كينون إيمين ملوناً بلون أحمر حسب التفاعل التالي:



٦- يحل قليل من المركب بالماء, ثم تضاف بضع قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم حتى الانحلال التام (يسخن إذا لزم الأمر) يضاف ١ مل من تحت بروميت الصوديوم NaOBr و يمزج بشكل جيد, فيظهر لون أحمر ثابت.

المقايسة

مبدأ المقايسة: يعتمد مبدأ المقايسة على مقياس البروم, حيث يتحد البروم مع السلفانيلاميد ويتكون مشتق برومي.

طريقة العمل: يضاف إلى ١٠ مل من محلول السلفانيلاميد ٢٠ مل بروومات البوتاسيوم ٠،١ ن و ٢ غ بروم البوتاسيوم، بالإضافة إلى ٢٠ مل من الماء المقطر و ١٠ مل حمض كلور الماء الطبي, يسد الدورق, يوضع في الظلام مدة ١٥ دقيقة ثم يضاف إليه ١٠ مل

من محلول يود البوتاسيوم العشري , يحرك, ثم يضاف ١٠ مل من الماء، ثم يعاير اليـــود المتحرر بتحت كبريتيت الصوديوم ٠,١ ن حتى زوال اللون.

المعادلات:

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl \longrightarrow 6Br + 6KCl + 3H_2O$$

$$NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + 2Br_2 \longrightarrow NH_2\text{-}C_6H_2Br_2SO_2\text{-}NH_2 + 2HBr$$

$$2Br + 2KI \longrightarrow 2KBr + I_2$$

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

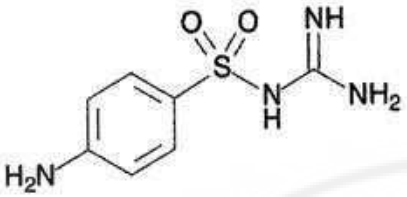
الحساب: يتم حساب تركيز السلفانيلاميد كما يلي:

المعادل = ١/٤ الوزن الجزيئي .

- كل ليتر ١ ن من برومات البوتاسيوم تعادل ٤٣,٠٥ غ من السلفانيلاميد.
- كل ليتر ٠,١ ن من برومات البوتاسيوم تعادل ٤,٣٠٥ غ من السلفانيلاميد.
- كل مل٠,١ ن من برومات البوتاسيوم تعادل ٠,٠٠٤٣٠٥ غ من السلفانيلاميد.

تركيز السلفانيلاميد = (٢٠ – المصروف) × ٠,٠٠٤٣٠٥ × ١٠٠ .

السلفاغوانيدين Sulfaguanidine



الاسم الكيميائي: (4-aminophenylsulphonyl)guanidine

الصفات الفيزيائية: مسحوق ناعم متبلور أبيض ينحل بالحموض المعدنية الممددة، كما أنه ضعيف الانحلال بالماء.

الاستعمال: مضاد جراثيم موضعي.

الاستعراف:

١-درجة الانصهار ١٨٩-١٩٣° م.

٢- يحدد طيف المركب بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

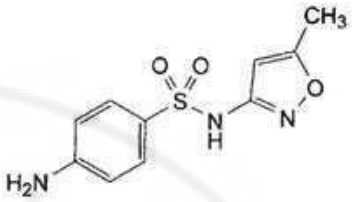
٣- يمزج ١٠٠ ملغ من المادة المدروسة بواسطة ٢ مل ماء، و يضاف إليها ١ مل من محلول α نافتول و ٢ مل من مزيج متساو من الماء و هيدروكلوريد الصوديوم، فيظهر لون أحمر في حال وجود السلفاغوانيدين.

٤- كل السلفاميدات تنحل بالصود ماعدا السلفاغوانيدين.

٥- يمكن إجراء التفاعل مع الماء الأوكسجيني المذكور سابقاً.

٦- تضاف قطرات عدة من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى السلفاغوانيدين المنحل بحمض كلور الماء فيظهر راسب، ينحل من جديد بالحرارة معطياً بخاراً يحول لون ورقة عباد الشمس إلى اللون الأزرق.

سلفاميثوكزازول Sulfamethoxazole



الاسم الكيميائي:

4-Amino-*N*-(5-methylisoxazol-3-yl)benzenesulphonamide.

الصفات الفيزيائية: مسحوق أو بلورات بيضاء ضعيفة الانحلال بالماء، منحلة بالأسيتون و بالحموض و الأسس الممددة.

الاستعمال: مضاد جراثيم.

الاستعراف:

١- درجة الانصهار ١٦٩-١٧٢° م.

٢- تحديد الطيف باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

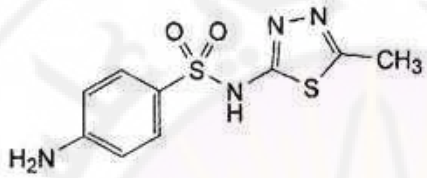
٣- الاستشراب على طبقة رقيقة: المحلول المفحوص يحضر كما يلي: يحل ٢٠ مل من المادة المفحوصة في ٥ مل من مزيج النشادر المركز/ميتانول : ٢/ ٤٨ ح/ح.

الطور المتحرك: النشادر الممدد/ الماء/ نترومیثان/ ديوكسان (٣:٥:٤١:٥١ ح/ح/ح/ح).

يتم فحص البقع الناتجة بواسطة الأشعة فوق البنفسجية بطول موجة ٢٥٤ نم.

٤- يحل ٥ مل من المادة المدروسة في ١٠ مل حمض كلور الماء، يؤخذ ١ مل من المحلول الناتج و يمدد إلى ١٠ مل بالماء، ثم يتم فحص الوظيفة الأمينية العطرية كما تم في استعراف السولفانيلاميد.

سلفاميثيزول Sulfamethizole



الاسم الكيميائي:

4-amino-*N*-(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2- yl)benzenesulphonamide

الصفات الفيزيائية: مسحوق أو بلورات بيضاء مصفرة، منحلة بشكل قليل بالماء، منحلة بالحموض أو الأسس الممدة.

الاستعمال: مضاد جراثيم.

الاستعراف:

١- درجة الانصهار ٢١٠ °م.

٢- يتم تحديد طيف المركب بمطيافية الأشعة تحت الحمراء.

٣- يحل ٥٠ ملغ من المادة المدروسة في ٤ مل ميتانول، و يضاف إليها ٠,٢ مل من محلول أسيتات النحاس ٤٠ غ/ل، فيظهر راسب أخضر مصفر متألق يتحول إلى أخضر غامق.

٤- يحل ٥ ملغ من المادة المدروسة في ١٠ من حمض كلور الماء ١ ن، ثم يؤخذ ١ مل من المحلول الناتج و يمدد إلى ١٠ مل بالماء، فيعطي تفاعل الأمينات العطرية الأولية المذكورة سابقاً.

المقايسة:

مبدأ المقايسة: معايرة عامة لنتروجين الأمين الأولي العطري.

طريقة العمل : يحل ٢٥٠ ملغ من سلفاميثيزول المراد مقايستها في ٥٠ مل حمض كلور الماء الممدد، و يضاف إليها ٣ غ من بروميد البوتاسيوم، يبرد المزيج على حمام ثلجي و من ثم يعاير ببطء بواسطة نترات الصوديوم مع التحريك المستمر، و تحدد نهاية التفاعل بواسطة مقياس فرق الكمون.

الحساب :كل ١ مل من نترات الصوديوم تعادل ٢٧,٠٣ ملغ من $C_9H_{10}N_4O_2S_2$.

الفصل التاسع

البولة (اليوريا) و مشتقاتها (البوليدات)

Urea, Ureides

١. البولة:

تعد البولة أميد ثنائي لحمض الكربون و هي من المنتجات الاستقلابية الطبيعية في العضوية، كما أنها تتمتع بأهمية كمادة أولية في تحضير العديد من المركبات الدوائية، و ذلك من خلال استبدال هيدروجيناتها بجذور الكيلية أو عطرية أو حمضية.

تصادف البولة بشكل بلورات موشورية تنصهر بين الدرجة ١٣٣,٥ -١٣٤°م ، تنحل في الماء بنسبة ١ إلى ١ كما أنها سهلة الانحلال في الإيثانول.

الاستعراف:

١- يمكن كشف البولة بمعالجتها إما مع حمض النتريك أو مع حمض الحماض حيث تعطي راسباً صعب الانحلال في الماء، و يتم ذلك بمعالجة محلول مشبع من البولة بإضافة حمض النتريك قطرة فقطرة، أو محلول مشبع من حمض الحماض، حيث يظهر بشكل تدريجي راسب من نترات البولة أو أوكزالات البولة.

٢- تفاعل البولة المضاعفة:

تصهر البولة في أنبوب تجربة حيث يتحرر النشادر، و بعد أن تبرد الصهارة تحل في الماء ثم تقلون بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم و يضاف ١-٢ قطرة من محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$ الممدد كثيراً، فيظهر لون بنفسجي.

٣- مع الكسانتيدول Xanthhedrol :

تعطي البولة مع الكسانتيدول بوجود حمض الأسيتيك راسباً وصفياً ينصهر بالدرجة ٢٥٠-٢٥٨ °م، و يتم التفاعل بإضافة ١ مل من محلولٍ البولة ١ % إلى ٣,٥ مل من

حمض الأسيتيك و ٤,٥ مل من محلول الكسانتيدول في الميثانول ١٠ % ، يترك لمدة ساعة واحدة فيظهر راسب هو عبارة عن ثنائي كسانتيل البولة Dixanthylurea ينحل في حمض الكبريت ٥٠ % معطيا لوناً أخضر مفلوراً.

المقايسة: يمكن مقايسة البولة بطرق متعددة أهمها طريقة كيلدال، أو بطريقة حمائرية أو حسب مقياس البروم.

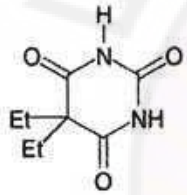
١- المقايسة بمقياس البروم

يوزن ٥٠ ملغ من البولة بدقة و يضاف إلى ٣٠ مل من محلول برومات البوتاسيوم عشر النظامي $KBrO_3$ ، و ٢ غ بروميد البوتاسيوم KBr و ٢,٥ مل من حمض الكبريت ٢ نظامي، ثم يترك المزيج ٢٠ دقيقة في حمام مائي ٤٠ م ، ثم يبرد و يضاف عندها ٨ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم النظامي، و يعاد من جديد إلى الحمام المائي لمدة ٢٠ دقيقة مع التحريك، ثم يضاف ٢ غ من يوديد البوتاسيوم و ٢٥ مل من حمض الكبريت ٢ نظامي، يترك المزيج ١٥ دقيقة. تتم المقايسة بالرجوع بواسطة محلول تيوسلفات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ عشر النظامي و بوجود هلامة النشاء كمشعر، يجب إجراء مقايسة شاهد، حيث يعبر الفرق بين المرحلتين عن كمية البروم المستهلكة في المعايرة، و يتم الحساب كما يلي:

كل ١ مل من محلول برومات البوتاسيوم عشر النظامي يكافىء ٢,٠٠٢ ملغ من البولة.

٢- مشتقات البولة Ureide

و هي عبارة عن المركبات التي تنتج من استبدال هيدروجين واحد أو أكثر من البولة بجذر حمضي، و يمكن تقسيمها إلى البوليدات المفتوحة التي تنتج من تفاعل البولة مع حمض وحيد الكاربوكسيل، و البوليدات المغلقة التي تنتج من تفاعل البولة مع حمض ثنائي الكاربوكسيل، و تشتمل على زمرتين و هما الباربيتورات و الهيدانتوئينات. و تتمتع هذه المركبات بأهمية دوائية، حيث إنها تعد من الأدوية المنومة و المهدئة و مضادات الاختلاج. و فيما يلي سيتم استعراض بعض الأفراد الهامة من هذه المركبات.



الباربيتورات Barbiturates

الباربيتال (الفيرونال): Barbital:

الاسم الكيميائي: 5,5-diethylpyrimidine-2,4,6-trione

الصفات الفيزيائية: يوجد بشكل بلورات بيضاء أو عديمة اللون ضعيفة الانحلال في الماء و أفضل انحلالاً في الماء الساخن، تنحل بسهولة في الإيثانول و الإثير أما ملحه الصودي فيكون بشكل بلورات ذات طعم مر، تنحل في الماء بنسبة ١ إلى ٤ و يتمتع محلولها بتفاعل قلوي. يستخدم كمهدىء و مضاد اختلاج.

الاستعراف:

١- درجة الانصهار ١٩٠°م

٢- الفحص بواسطة الاستشراب بالطبقة الرقيقة : يحل ٧٥ ملغ من المادة المدروسة بالكحول، و يمدد إلى ٢٥ مل بالكحول أيضاً. و تحل الكمية نفسها من الباربيتال الشاهد، يوضع قطرة من المادة المدروسة وقطرة من الشاهد على الطبقة الرقيقة و

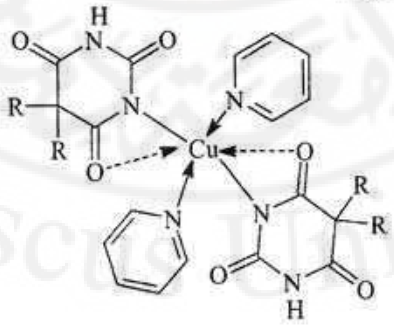
يستعمل كطور متحرك مزيج من النشادر المركز ٥ حجوم و ١٥ حجم من الكحول و ٨٠ حجم من الكلوروفورم، ثم تفحص النتيجة باستخدام الأشعة فوق بنفسجية بطول موجة ٢٥٤ نم.

٣- تفاعل زفيكر Zweker : يعتمد هذا التفاعل على معالجة الحمض الباربيتوري مع ملح كوبالت في وسط أساسي فتتشكل معقدات ملونة تختلف باختلاف الحمض الباربيتوري. و يتم العمل كما يلي:

يحل ٥ ملغ من المادة المفحوصة في ٣ مل ميتانول و تضاف قطرات عدة من محلول (نترات الكوبالت ١٠٠ غ/ل و كلوريد الكالسيوم ١٠٠ غ/ل) يمزج جيداً ثم يضاف إليها عدة قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم الممدد، فيتشكل لون أحمر بنفسجي يتحول إلى راسب.

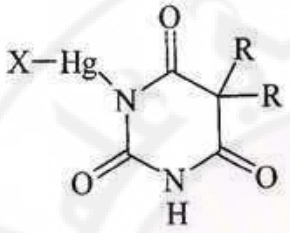
٤- التفاعل الشبيه بتفاعل زفيكر: تذاب بضع بلورات من الحمض الباربيتوري بالبيريدين و محلول سلفات النحاس، فتظهر بلورات ذات لون بنفسجي فاتح، يفضل إضافة القليل من الكلوروفوم، و ذلك لأن المشتق الباربيتوري منحل بالكلوروفوم بينما المعقد بيريدين نحاس لا ينحل معه، و بالتالي فإن تلون الطبقة العضوية يدل على وجود المركب.

يكون للراسب الصيغة التالية:



٥- يتشكل راسب أبيض عند إضافة الباربيتال مع أكسيد الزئبق في حمض كلور الماء، و يتم التفاعل كما يلي:

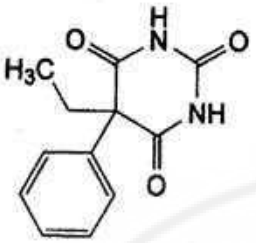
يذاب ١٠٠ ملغ من المادة المدروسة بمقدار ٣ مل من الصود المئوي، ثم يوضع بأنبوب آخر ١ مل من محلول ثاني كلور الزئبق ٥ % $HgCl_2$ و ١-٢ قطرة من الصود ١% حتى ظهور راسب أصفر (أكسيد الزئبق HgO), يمزج الأنبوبان فيظهر راسب أبيض. و تكون صيغة المعقد العضوي على الشكل التالي:



X= NO_3, OH, Cl

Damascus University

الفينوباربيتال (الغاردينال):Phenobarbital



الاسم الكيميائي: 5-ethyl-5-phenylpyrimidine-2,4,6-trione

الاستخدام و الأشكال الصيدلانية: مهدىء و مضاد اختلاج يوجد بشكل مضغوطات أو إكسير.

الصفات الفيزيائية و الكيميائية: مسحوق أبيض متبلور أو عديم اللون، منحل بشدة بالماء و الكحول، و هو أكثر حموضة من الفيرونال بسبب وجود حلقة الفينيل.

الاستعراف:

١- درجة الانصهار ١٧٤ ± ٢° م.

٢- الاستشراب على طبقة رقيقة: تحل ١٠٠ ملغ من المادة المفحوصة في الإيثانول، ثم يمدد إلى ١٠٠ مل بالمحل نفسه. يحضر المحلول الشاهد على النحو الآتي: ١٠٠ ملغ من الفينوباربيتال في الإيثانول و يمدد إلى ١٠٠ مل من المحل نفسه.

الطور المتحرك هو ٥ حجوم من النشادر المركز و ١٥ حجم من الكحول و ٨٠ حجم من الكلوروفورم. تفحص الطبقة مباشرة بواسطة UV بطول موجة ٢٤٥ نم.

٣- يحدد طيف المركب بواسطة مطياف الأشعة تحت الحمراء.

٤- يحل ٥ ملغ من المادة المفحوصة في ٣ مل ميتانول، و تضاف قطرات عدة من محلول (نترات الكوبالت ١٠٠ غ/ل و كلوريد الكالسيوم ١٠٠ غ/ل) يمزج جيداً، ثم يضاف إليها قطرات عدة من محلول هيدروكسيد الصوديوم الممدد، فيتشكل لون أزرق بنفسجي يتحول إلى راسب.

تفاعلات التمييز:

١- يوضع عدة ملغرامات من المركب الباربيتوري المجهول على صفيحة زجاجية، و يضاف إليه قطرة من النشادر و قطرة من حمض الكبريت العشري, ثم تفحص الصفيحة مباشرة دون وضع ساترة على المجهر، فتظهر بلورات تختلف باختلاف المركب الباربيتوري كما يلي:

الفينوباربيتال: تكون البلورات بشكل قنفذي.

الباربيتال: تكون البلورات بشكل مستطيل.

٢- تفاعل التمييز بسبب وجود حلقة البنزن: يضاف إلى ١ مل من المدروس ٤ مل من حمض الكبريت, ثم يضاف إليه ١ مل من الفورم ألدهيد ويسخن على حمام مائي لمدة دقيقتين، فيعطي مع الفينوباربيتال لونا أخضر ذو تألق بني محمر.

أما مع الفيرونال فيكون اللون أصفر خفيفاً.

٣-كذلك يمكن إضافة حمض الكبريت مع نترات الصوديوم، فيظهر لون أصفر برتقالي بسبب ارتباط شاردة النتروزيوم على الحلقة العطرية.

مقايسة الباربيتال:

يمكن أن تتم المقايسة بطريقتين:

الطريقة الأولى:

مبدأ المقايسة: تقايس الخاصة الحمضية له بوسط لا مائي من البيريدين، و بوجود أيونات الفضة التي تشكل ملح فضة ضعيف الانحلال و البروتونات الناتجة ترتبط بالبيريدين. أيونات البيريدينيوم و التي تعمل كحمض كاتيوني قوي يمكن أن تقاس بوجود محلول هيدروكسيدي.

طريقة العمل: يحل ١٠٠ ملغ من المادة المدروسة بواسطة ٥ مل بيريدين، و يضاف ٠,٥ مل تيمول فتالئين و ١٠ مل نترات الفضة في البيريدين، و يعاير بواسطة محلول

هيدروكسيد الصوديوم الكحولي ٠,١ مول حتى ظهور لون أزرق، و يتم إجراء مقايسة شاهد.

الحساب: كل ١ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم الكحولي يعادل ٩,٢١ ملغ من $C_8H_{12}N_2O_3$

الطريقة الثانية:

مبدأ المقايسة: الباربيتورات عبارة عن حموض ضعيفة صعبة الانحلال بالماء , ويمكن أن تنحل بالمحاليل القلوية, حيث يتشكل الملح الأساسي الذي يكون تفاعله بالماء أساسياً.

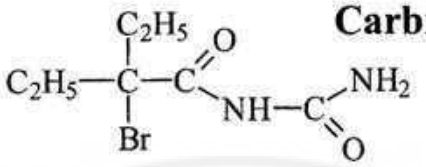
طريقة العمل: يؤخذ ١٠ مل من المحلول المجهول (العينة المحلولة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم), وتعاير مباشرة بواسطة حمض كلور الماء ٠,١ ن وباستخدام الهليانتين كمشعر.

الحساب: يتم حساب تركيز الفيرونال كما يلي:

- كل ليتر ١ ن من حمض كلور الماء يعادل ٢٥٤ غ من الفيرونال .
- كل ليتر ٠،١ ن من حمض كلور الماء يعادل ٢٥،٤ غ من الفيرونال .
- كل مل ٠,١ ن من حمض كلور الماء يعادل ٠،٠٢٥٤ غ من الفيرونال .

تركيز الفيرونال: المصروف × ٠,٠٢٥٤ × ١٠٠ .

الكاربرومال Carbromal



(2-bromo-2-ethylbutyryl)urea

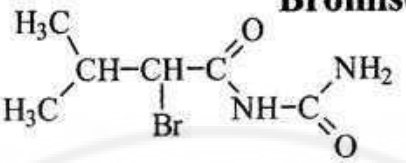
و هو عبارة عن α-بروم دي ايتيل اسيتيل كاربامید، و تنتمي إلى البوليدات المفتوحة، و يصادف بشكل مسحوق بلوري ضعيف الانحلال في الماء و أكثر انحـــلالا في المـــاء الساخن، و ينحل بسهولة في الإيثانول و الأســـيتون، فينـــصهر في الدرجـــة ١١٦-١١٨°م.

الاستعراف:

١- يسخن مع محلول هيدروكسيد الصوديوم فينطلق النشادر، و بعد التبريد يرشـــح و تعالج الرشاحة بواسطة توسيل كلوريد الصودي $CH_3C_6H_4SO_2NClNa$ و قليـــل من الكلوروفورم فيظهر لون أحمر بني نتيجة تحرر البروم.

٢- يوضع ١٠-٢٠ ملغ من الكاربرمال مع الكمية نفسها من α-نافتول، و يـــضاف ٠,٢ مل إيتانول و ٠,٥ مل حمض الكبريت الكثيف، فيظهر لون وردي فاتح يتحـــول إلى أحمر بنفسجي، أما عند استعمالβ- نافتول فيتلون السائل بلون أخضر يتحول إلى أزرق مخضر.

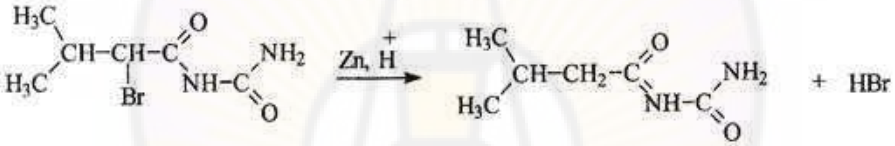
بروميسوفال Bromisoval



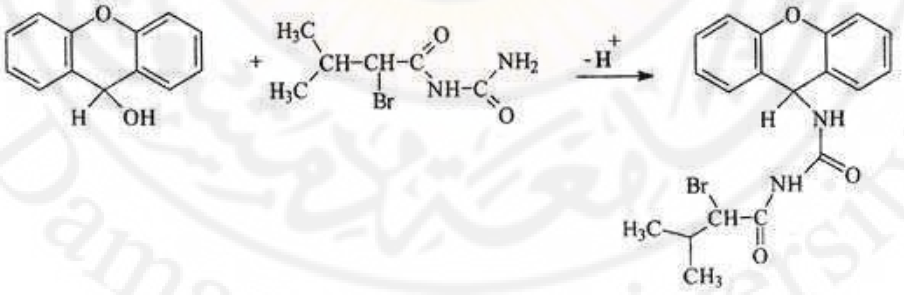
الصفات الفيزيائية: مسحوق أبيض متبلور ضعيف الانحلال بالماء، منحل بالإيثانول و الإثير و الكلوروفورم.

الاستعراف :

١- يتشكل راسب هو إيزوفاليريانيل كارباميد عن طريق إرجاع البروميسوفال باستخدام الزنك و حمض الأسيتيك طبقاً للتفاعل التالي:



٢- يتكاثف المركب المدروس المنحل بحمض الأسيتيك مع الكزانثيدرول، ليعطي راسباً ينصهر بالدرجة ١٨٩-١٩١° م. حسب التفاعل التالي:



٣- تفاعل المركب المدروس مع أساس ينتج أمونيا و α هيدروكسي فاليريانات، عند تحميض المركب الأخير يؤدي إلى تحرير رائحة واخزة وصفية.

٤- الاستشراب على طبقة رقيقة باستخدام شاهد، ترذ الطبقة الرقيقة بواسطة ثنـــائي ميتيل فينيلن ثنائي الأمين المنحل بمحلول الإيثيلات.

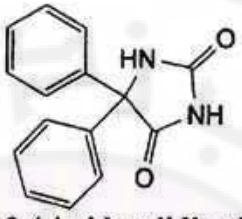
(N, N-dimethyl-phenylenediamine in ethylate solution)

Damascus University

الهيدانتوئينات

الفينتوئين

Phenytoin (Diphenylhydantoin)



5,5-diphenyl-2,4-imidazolidinedione

الصفات الفيزيائية: مسحوق أبيض متبلور ضعيف الانحلال بالماء، منحل بالهيدروكسيدات الأساسية.

الاستعمال: مضاد تشنج Anticonvulsant

الاستعراف:

١- يحدد طيف المركب بالأشعة تحت الحمراء.

٢- يضاف إلى ١٠ ملغ من المادة المدروسة ١ مل ماء و ٠,٠٥ مل من الأمونيا. يسخن حتى بدء الغليان ثم يضاف ٠,٠٥ مل من سلفات النحاس ٥٠ غ/ل المنحل في الأمونيا الممددة و يمزج جيداً، فيتشكل راسب زهري.

كذلك يمكن كشفه بطريقة مشابهة لمشتقات الحموض الباربيتورية مثل: تفاعل زفيكر أو تشكيل أملاح الفضة ضعيفة الإنحلال.

المقايسة:

مبدأ المقايسة: يعد دي ميثيل الفورم أميد محل مناسب للمادة المدروسة، كما يعد ميثوكسيد الصوديوم مادة مناسبة للمعايرة لقدرته على نزع البروتون في ذرة النتريك رقم ٣ .

طريقة العمل: يحل ٢ غ من المادة المدروسة في ٥٠ مل من ثنائي ميثيل فورم إميـــد. و يعاير بواسطة ميثوكسيد الصوديوم، و تحدد نهاية المعايرة بواسطة مقياس فرق الكمون.

الحساب: كل ١ مل ٠,١ ن من ميثوكسيد الصوديوم تعـــادل ٢٥,٢٣ ملـــغ مـــن الفينتوئين.

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل العاشر

الكربوهيدرات Carbohydrate

تقسم الكربوهيدرات إلى ثلاثة أقسام رئيسية طبقاً لعدد مجموعات السكريد الموجـــودة في بنيتها و هي :

١- السكاكر الأحادية Monosaccharides

و من أهمها خماسية الكربون و سداسية الكربون، و تعد مـــن أهـــم أفـــراد الأخـــيرة الغلوكوز و الفركتوز.

٢- السكاكر الثنائية Disaccharides

و تنشأ من تكاثف جزيئتي سكر سداسي الكربون مثل اللاكتوز و السكروز.

٣-السكاكر العديدة Polysaccharides:

و تتألف من اتحاد كثير من السكاكر الأحادية مع بعضها مثل الـــسيللوز و النـــشاء و الغلوكوز.

تكون السكريدات الأحادية و الثنائية بشكل بلورات عديمة اللون ذات طعم حلـــو، و منحلة بالماء بسبب وجود مجموعات هيدروكسيلية.

بينما تكون عديدات السكريد عديمة الطعم و ضعيفة أو غير منحلة بالماء.

السكاكر الأحادية و الثنائية التي تملك مجموعة ألدهيد سترجع بعض المواد مثل محلـــول بينيديكت (Cu^{2+} في محلول مائي لسيترات الصوديوم) لتنتج راسباً أحمر، أو مـــع كاشف فهلنغ أو مع كاشف تولينس.

تعطي السكاكر الثنائية و السكاكر العديدة من خلال تفاعلات الإماهة سكاكر أحادية (البسيطة) و التي يعد من أهمها الغلوكوز و الغالاكتوز و الفركتوز.

و تصنف السكاكر الأحادية إلى الدوزات Aldoses التي تحتوي على مجموعة الدهيدية، و يمكن اعتبارها ألدهيدات غولية و الكيتوزات Ketoses التي تحتوي على مجموعة كيتونية، و يمكن اعتبارها كيتونات غولية و تعطي كل منهما تفاعلات الألدهيدات و الكيتونات التي مرت فيما سبق، و التي يمكن استخدامها في الكشف الكيفي لهذه المركبات. و فيما يلي بعض التفاعلات التي يمكن استعمالها للتمييز بين أفراد الكربوهيدرات:

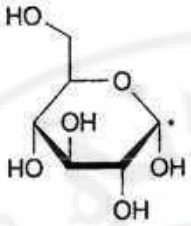
١- يستعمل كاشف بيال Bial للتمييز بين السكاكر الخماسية و السداسية و يطبق بإضافة ٥ مل من الكاشف إلى بضع قطرات من المحلول السكري مع غلي المزيج فيظهر مع السكاكر الخماسية لون أخضر و لا تعطي السكاكر السداسية هذا اللون.

٢- كاشف سيليفانوف: يستعمل للتمييز بين السكاكر الألدهيدية عن السكاكر الأسيتونية و ذلك بإضافة ٢ مل من المحلول السكري و ٢ مل من حمض كلور الماء، ثم يوضع الأنبوب في حمام مائي غال و يترك قليلاً، فيظهر بوجود السكاكر الأسيتونية لون أحمر، بينما لا تبدي السكاكر الألدهيدية أي لون أو قد يظهر لون أصفر خفيف.

٣- كاشف موليش Molish : و هو كاشف مشترك بين جميع السكريات، و يطبق بوضع ٣ مل من المحلول السكري في أنبوب تجربة، ثم تضاف قطرتان من محلول α-نافتول الكحولي ٥ % ثم يحرك، و يضاف بحذر ٣ مل من حمض الكبريت الكثيف إلى أسفل الأنبوب، و يترك قليلاً، فتظهر عند السطح الفاصل حلقة وردية.

السكاكر البسيطة

الغلوكوز Glucose



and epimer at C* , H_2O

الصفات الفيزيائية: يكون بشكل مسحوق أبيض ذي طعم حلو منحل بالماء.

الاستعراف:

١- يتم تحديد الانحراف الضوئي بواسطة مقياس الاستقطاب، و الذي يكون بين + ٥٢,٥ و + ٥٣,٣ و ذلك بعد إضافة القليل من النشادر كمحفز.

٢- الاستشراب على طبقة رقيقة: و يتم العمل بمقارنة العينة مع مادة عيارية، و يتم تظهير البقع برذ الصفيحة بواسطة محلول التيمول في حمض الكبريت و الإيثانول ثم التجفيف.

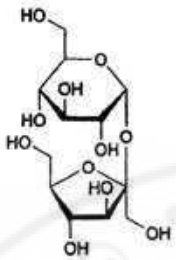
حيث تحل عينة من ١٠ ملغ من الغلوكوز في مزيج من الماء و الميثانول ٣/٢, ح/ح ثم تمدد إلى ٢٠ مل من المزيج نفسه. و تحضر عينة العياري بالطريقة نفسها.

الطور المتحرك يتألف من مزيج من الماء، الميثانول، حمض الأسيتيك الثلجي، إيثلين كلوريد (١٠/١٥/٢٥/٥٠, ح/ ح/ ح/ ح) .

٣- يرجع الغلوكوز كاشف فهلنغ معطياً لوناً أحمر نابجا عن راسب من أكسيد النحاس، و يكون مبدأ هذا التفاعل على إرجاع مركبات الألفا هيدروكسي كربونيل.

حيث يحل ١٠٠ ملغ من الغلوكوز في ١٠ مل ماء، و يضاف إليها كاشف فهلنغ و يسخن قليلاً فيظهر الراسب الأحمر.

السكروز Sucrose



الصفات الفيزيائية: بلورات بيضاء ذات طعم حلو منحلة بالماء، و هو عبارة عن سكر ثنائي يتألف من الغلوكوز و الفركتوز.

الاستعراف:

١- الاسشراب بالطبقة الرقيقة يتم بطريقة مشابهة للغلوكوز باستخدام مادة عيارية حيث تحضر العينة و الشاهد بالطريقة نفسها المذكورة للغلوكوز. يكون الطور المتحرك مؤلفاً من حمض البور المشبع ، حمض الأسيتيك الثلجي، الإيثانول، أسيتون، إيثيل أسيتات (١٠/١٥/٢٠/٦٠ /٦٠: ح/ ح/ ح/ ح /ح).

٢- يعطي تفاعل فهلنغ نتيجة إيجابية بعد تسخينه مع حمض كلور الماء و انفصال الرابط الأسيتالي، و ينقسم السكر إلى غلوكوز و فركتوز.

٣- يحل ٢,٥ غ من السكروز في ٥ مل ماء و يضاف إليها محلول سلفات النحاس و هيدروكسيد الصوديوم الممدد (حديث التحضير)، يكون المحلول بلون أزرق رائق، و يبقى كذلك بعد الغليان، يضاف إلى المحلول الساخن ٤ مل حمض كلور الماء الممدد، ثم يغلى لمدة دقيقة واحدة، ثم يضاف ٤ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم، فيظهر راسب برتقالي مباشرة.

الباب الخامس

الكواشف و المشعرات

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الكواشف

الكواشف الكيميائية

تستعمل في التحليل الكيفي مركبات كيميائية على شكل محاليل يتم تحضيرها بأشكال متفاوتة، حيث تعطي مع الشوارد المطلوب الكشف عنها ألوانا وصفية.

١- كاشف حمض اللبن (الحموض الكحولية):

تضاف قطرتان من محلول فوق كلوريد الحديد المشبع إلى ١٠٠ مل من محلول فينولي ٠,٤ % . يعطي هذا الكاشف تفاعلا إيجابيا مع حمض اللبن، حيث يتحول من اللون البنفسجي إلى الأصفر.

٢- كاشف الماء الأوكسجيني:

توزن أخيذة من ثاني كرومات البوتاسيوم $K_3Cr_2O_7$ مقدارها ٠,٠٣ غ، و توضع في بالون معاير، حيث تحل في ١٠٠٠ مل من الماء المقطر بعد إضافة ٥ قطرات من الأنيلين، و يطبق الكاشف بإضافة ٤ مل منه إلى ٤ مل من المحلول المفحوص، و بعد إضافة قطرة من محلول حمض الخماض ٥ % ، يعطي الماء الأوكسجيني لوناً بنفسجياً.

٣- كاشف بوغو أو كاشف تيلس Thieles :

يذاب مقدار ٥ غ من هيبوفوسفيت الصوديوم $NaHPO_2$ في ٥ مل من الماء، ثم يكمل الحجم بحمض كلور الماء الطبي المركز ١٠٠ مل، و يترك المزيج، ثم ترشح الطفاوة. يعطي هذا الكاشف مع شاردة الزرنيخ لوناً أسمر أو راسباً أسمر.

٤- كاشف نترات الفضة النشادرية

يوزن مقدار ٦ غ من نترات الفضة، ثم يذاب في ٦٠ مل من النشادر و بعد الانحلال يضاف ٦ غ من محلول هيدروكسيد الصوديوم. يخزن هذا الكاشف في زجاجات عاتمة، و يستعمل هذا الكاشف في الكشف عن الألدهيدات.

٥- كاشف كبريتات الزئبق (دينجيس)

يستعمل هذا الكاشف لاستعراف الأسيتونات و الألدهيدات حيث يعطي معها راسباً أبيض و يحضر بإذابة ٢٥ غ من ثاني أكسيد الزئبق HgO بمقدار ١٠٠ مل من حمض الكبريت، ثم يمدد المحلول الحمضي بإضافته تدريجياً إلى الماء في بالون معاير و يكمل الحجم حتى ٥٠٠ مل.

٦- كاشف شيف Schiff :

يعطي هذا الكاشف مع الألدهيدات لوناً أحمر بنفسجياً و يحضر بحل مقدار ٠,١ غ من الفوكسين بمقدار ٧٠ مل من الماء الغالي، ثم يترك المحلول حتى يبرد و يضاف إليه ٢,٥ غ من كبريتيت الصوديوم Na_2SO_3 ثم يقطر مقدار ١,٥ مل من حمض كلور الماء و يمدد المزيج في بالون معاير إلى ١٠٠ مل من الماء المقطر، و يترك الكاشف حتى زوال اللون، و تمتد صلاحية الكاشف مدة شهر اعتباراً من بداية التحضير.

٧- كاشف كوبالتي نتريت الصوديوم $Na_3(CO(NO_2)_6)$

يعطي هذا الكاشف مع شاردة البوتاسيوم راسباً أصفر، و يحضر بإذابة نتريت الصوديوم في الماء المقطر (١٠٠ مل)، ثم يضاف بعد تمام الذوبان محلول من ٥ غ من نترات الكوبالت و ١٣٠ مل من حمض النتريك و ١٠٠ مل من الماء المقطر و يترك ٤٨ ساعة ثم يرشح.

٨- كاشف حمض الطرطير:

توزن أخيذة من الريزورسين ٢ غ و تحل في ٠,٥ مل من حمض الكبريت ثم تمدد بالماء المقطر حتى ١٠٠ مل. يعطي هذا الكاشف مع محلول حمض الطرطير بالتسخين و بوجود حمض الكبريت لوناً أحمر بنفسجياً.

٩- كاشف أيونة الصوديوم:

يمكن الكشف عن أيونة الصوديوم باستعمال محلول هيكزاهيدروكسو أنتموانات البوتاسيوم $K(Sb(OH)_6)$ الذي يحضر كما يلي:

يمزج ١٠ مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الثلثي مع ٤٥ مل من الماء الأوكسجيني (١٠ أحجام) ثم يضاف ١ غ من ثالث كلوريد الأنتموان $SbCl_3$ و يسخن قليلاً خلال ١٠ دقائق ثم يترك ليبرد و يرشح و يطبق التفاعل كما يلي:

يضاف إلى ٠,٥ مل من الكاشف السابق ٥ مل من المحلول الجاوي على أيونة الصوديوم، ثم يغلى و يترك حتى يبرد فيظهر راسب أبيض هو عبارة عن هيكزا هيدروكسو أنتمونات الصوديوم.

١٠- كاشف نسلر $K(HgI_4)$

يعطي هذا الكاشف مع النشادر لوناً أصفر أو راسباً آجرياً و ذلك بحسب تركيز النشادر و يحضر كما يلي:

يضاف إلى ٥٠ مل من الماء المقطر ٢٠ غ من يوديد البوتاسيوم و ٣٠ غ من ثاني يوديد الزئبق HgI_2، ثم يسخن المزيج على حمام مائي حتى تمام الانحلال، ثم يبرد المحلول و يضاف عندها ٢٠٠ غ من الماء ثم يمزج و يرشح إلى بالون معاير سعته ٥٠٠ مل و يضاف اليه محلول هيدروكسيد الصوديوم (٥٠ غ في ١٥٠ مل من الماء) و يكمل الحجم بالماء المقطر إلى ٥٠٠ مل و بعد ٢٤ ساعة يرشح و يصبح جاهزاً للإستعمال.

١١- كاشف السكاكر الأحادية:

تذاب خلات النحاس $Cu(CH_3COO)_2$ بمقدار ١٠ مل من حمض الأسيتيك ثم يكمل الحجم إلى ١٠٠٠ مل . يعطي هذا الكاشف مع السكاكر الأحادية بالتسخين راسباً أحمر.

١٢- كاشف السكاكر المرجعة

يذاب مقدار ١٠ غ من تحت نترات البزموت في ١٢٥ مل من الماء المقطر ثم يضاف تدريجيا حوالي ٣٠-٣٥ مل من حمض النتريك حتى تمام الذوبان. يحل من جهة أخرى مقدار ٢٥ غ من ملح سينيت (طرطرات البوتاسيوم و الصوديوم) مع محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (٤٠ غ من هيدروكسيد البوتاسيوم في ١٢٥ مل من الماء) ثم يمزج الناتج مع المحلول الأول و يستعمل هذا الكاشف مع السكاكر المرجعة حيث يعطي مع التسخين راسباً أسود.

١٣- كاشف بينيديكت Benedict للسكاكر المرجعة :

تذاب أخيذة من سيترات الصوديوم مقدارها ١٧٣ غ و كربونات الصوديوم ١٠٠ غ في ٨٠٠ مل من الماء المقطر، يرشح المزيج بعد الذوبان و يضاف له ١٧ غ من كبريتات النحاس ثم يمدد الحجم إلى الليتر بالماء المقطر.

يعطي هذا الكاشف مع السكاكر المرجعة راسباً أحمر.

١٤- كاشف سيليفانوف Silivanoff (السكاكر المرجعة الأسيتونية):

يذاب ٢ غ من الريزورسين بمقدار ٠,٥ مل من حمض الكبريت الكثيف ثم يمدد الحجم إلى ١٠٠ مل . يستعمل هذا الكاشف للتمييز بين السكاكر المرجعة الأسيتونية و الألدهيدية و يطبق كما يلي: يضاف ٢ مل حمض كلور الماء إلى ٢ مل من الكاشف ثم

يضاف ٢ مل من المحلول السكري و يسخن المزيج في حمام مائي غـــال عـــدة دقـــائق فتعطي السكاكر الأسيتونية لوناً أحمر.

١٥- كاشف فهلنغ

يتألف هذا الكاشف من محلولين B, A

المحلول A : يحضر بإذابة ٣٥ غ من كبريتات النحاس بمقدار ٥ غ من حمض الكبريت ثم يمدد المزيج بالماء المقطر إلى ١ ليتر.

المحلول B : يذاب ١٥٠ غ من ملح سينيت بمقدار ٣٠٠ مل من محلول هيدروكـــسيد الصوديوم الكثيف ثم يمدد المزيج إلى ١ ليتر بالماء المقطر. يعطي هـــذا الكاشـــف مـــع السكاكر المرجعة بالحرارة راسباً أحمر.

و يطبق الكاشف كما يلي: يمزج ١ مل من محلول فهلنغ A مع ١ مل مـــن محلـــول فهلنغ B ثم يضاف ٢ مل من المحلول السكري، و بعد الغليان يظهر راســـب أحمـــر آجري هو عبارة عن أكسيد النحاسي Cu_2O .

١٦- كاشف Carr-Price

يعطي هذا الكاشف مع فيتامين A لوناً أزرق و يحضر بمزج مقدار ٣٠ غ مـــن ثالـــث كلوريد الانتموان $SbCl_3$ مع ٧٠ مل من الكلوروفورم. يخض المزيج بين حين و آخر خلال ٦ ساعات ثم يترك ١٢ ساعة ، تؤخذ الطفاوة و تحفظ بإضافة بضع بلورات.

١٧- أحمر الفينيل:

يذاب ١٠٠ ملغ من أحمر الفينيل في ١٠٠ مل من الإيثانول ٩٥%.

١٨- كاشف بيال:

١ غ أورسين مع ٥٠٠ مل حمض كلور الماء و ٢٥ قطرة من محلول فوق كلور الحديد المشبع.

١٩- كاشف موليش Molish : محلول ألفا نافتول الكحولي ٥%.

المشعرات Indicators

تستعمل المشعرات بشكل محاليل مائية تركيزها ١% و لإتمام الانحلال بشكل كامل يضاف الإيثانول إلى المحلول المائي و يمكن استعمال مزيج من المشعرات في بعض المعايرات لتحديد نقطة التعادل و ذلك حسب الطلب و فيما يلي أهم المشعرات:

Indicator	Acid side	pH rang	Alkalin side
2,6-Dinitrophenol	عديم اللون	1.7-4-4	أصفر
Benzyl orange	أحمر	1.9-3.3	أصفر
2, 4-Dinitrophenol	عديم اللون	2.0-4.7	أصفر
Bromophenol	أصفر	3.0-4.6	بنفسجي
Congo red	أزرق	3.0-5	أحمر
Methyl orang	أحمر	3.1-4.4	أصفر
2,5-Dinitrophenol	عديم اللون	4.0-5.8	أصفر
Methyl red	أحمر	4.2-6.3	أصفر
Azolitmin	أحمر	4.4-6.6	أزرق
N-Nitrophenol	عديم اللون	4.7-7.9	أصفر
Bromothymol blue	أصفر	6.0-7.6	أزرق
Phenol red	أصفر	6.8-8.4	أحمر
α-Naphtolphtalein	بني	7.3-8.7	أخضر
Phenolphtalein	عديم اللون	8.3-10.0	أحمر
Thymolphtalein	عديم اللون	9.3-10.5	أزرق
Alizarin yellow R	أصفر	10.0-12.1	بني
Nitramine	عديم اللون	10.8-13.0	بني

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الباب السادس

الجداول المرفقة

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

وقل رب زدني علما
Damascus University

الجدول الدوري

جدول بالمركبات ذات درجات اشتعال منخفضة

Flash Point



يوضح الجدول التالي قائمة بأسماء المركبات الكيميائية ذات درجات الاشتعال المنخفضة (أقل من ٣٢° م). و تكون هذه المركبات من أهم مصادر نشوء الحرائق و مما يستدعي أخذ أقصى درجات الحذر عند العمل بها. و من الجدير ذكره بأن هذه القائمة تـــشتمل على بعض المركبات من هذه الزمرة وليست جميعها.

المادة الكيميائية	درجة الاشتعال
Acetaldehyde	-38
Acetone	-18
Acetonitrile	6
Acetyl chloride	4
Acrylonitrile	0
Allyl iodide	<21
Benzene	11
Butyl alcohols	24-29
Carbon disulfide	-30
Chloromethane	<0
Cyclohexane	-20

1,2-Dichloroethane	13
Diethylamine	<-26
Diethyl carbonate	25
Diethyl ether	-45
Dioxan	12
Ethanol	12
Ethyl acetate	-4
Ethyl acrylate	16
Ethyl chloroformate	16
Ethyl formate	-20
Hexane	-23
Methanol	10
4-Methylpentan-2-one	17
Piperidine	16
Propan-2-ol	12
Pyridine	20
Tetrahydrofuran	-17
Toluene	4
Triethylamine	-7
Vinyl acetate	-8

Damascus University

المركبات الكيميائية الاكثر سمية

تضم القائمة التالية أشهر المركبات التي قد تكون مصدر خطر شـــديد علـــى صـــحة الإنسان من الضروري التذكير بأن هذه القائمة لاتضم جميع المركبات السامة و بالتالي فالمركبات غير المذكورة هنا ليست بالضرورة غير سامة !

Acetic anhydride
Acrolein
Acrylamide
Allyl alcohol
Allyl chloride
Aniline
Antimony compounds
Anisidines
Arsenic compounds
Soluble barium salts
p-benzoquinone
Benzoyl peroxide
Benzoyl chloride
Beryllium and its compounds
Boron tribromide
Boron trifluoride
Bromine
Butylamines
Chlorine
Chloronitrobenzenes
Chromium compounds
Cresols
Cyanides
Diazomethane

N,N-dimethylaniline
Dimethyl sulfate
Epichlorohydrin
Ethanolamine
Ethylene chlorohydrin
Fluorine
Formaldehyde
Formic acid
Hydrazine
Hydrochloric acid
Hydrofluoric acid
Hydrogen cyanide
Hydrogen peroxide
Indium salts
Iodine
Iodomethane
Isocyanates
Maleic anhydride
Mercaptans
Mercury and mercury compounds
Nickel carbonyl
Nitric acid
Nitrobenzene
Nitro compounds
Osmium salts
Oxalic acid
Ozone
Phenol
Phenylene diamines
Phenyl hydrazine
Phosgene
Phosphorus pentachloride
Phosphorus pentasulfide
Phosphorus trichloride

Phthalic anhydride
Propylamines
Pyridine
Selenium compounds
Soluble silver salts
Sulfur dioxide
Tellurium compounds
Thallium compounds
Tetrachlorethane
Organotin compounds
Toludines
Xylidines

Damascus University

المصطلحات العلمية

المصطلح باللغة الإنكليزية	المصطلح باللغة العربية
Absolute	مطلق
Absorption	امتصاص
Acid	حمض
Acetic acid	حمض الأسيتيك
Benzoic acid	حمض الجاوي
Formic acid	حمض النمل
Ocalix acid	حمض الحماض
Picric acid	حمض المر
Acidity	حموضة
Analysis	تحليل
Anhydrid	لا مائي
Apparatus	جهاز
Aromatic	عطري
Assay	مقايسة
Antimony	الثمد
Arsenic	زرنيخ
Bath	حمام

Beaker	دورق
Buret	ستالة
Calibration	تعيير (ضبط العيار)
Chromatography	اسْتِشْراب؛ كروماتوغرافيا
Column	عمود
Condenser	مكثف
Concentration	تركيز
Complex	معقد
Crucible	جفنة
Crystal	بلورة
Crystallization	تَبَلْوُر
Crystal Violet	بنفسجية مبلورة
Element	عنصر
Extraction	استخلاص
Extract	خلاصة
Filter	مرشحة
Filtrate	رشاحة
Formula	صيغة
Glacial acetic acid	حمض الأسيتيك الثلجي
Glovers	قفازات
Goggles	نظارات واقية

Identification	استعراف
Indicator	مشعر
Index	قرينة أو منسب
Infrared	تحت الحمراء
Impurity	شائبة
Inflammable	قابل للإشتعال
Iodine	يود
Ion	أيون
Iron	حديد
Isomer	مصاوغ
Lead	رصاص
Litmus	عباد الشمس
Liquid	سائل
Method	طريقة
Mixture	مزيج
Moisture	رطوبة
Neutral	معتدل
Non-aquous	لا مائي
Normal	نظامي
Organic	عضوي
Oxidization	أكسدة

Phase	طور
Pipet	ممص
Polar	قطبي
Potentiometry	مقياس الكمون
Precipitation	ترسيب
Qualitative	كيفي
Quantitative	كمي
Reagent	كاشف
Reaction	تفاعل
Recrystallization	بلورة متكررة
Reduction	إرجاع
Residue	ثمالة، بقية
Reflux	ارتدادي
Saturation	إشباع
Separation	فصل
Soluble	ذواب
Solution	محلول
Spectrophotometry	مقياس الطيف الضوئي
Standard	معياري
Structure	بنية
Stopper	سدادة

Sulphate	كبريتات
Sulphite	كبريتيت
Sulpher	كبريت
Synthesis	اصطناع
Test tube	أنبوب اختبار
Thermometer	ميزان حرارة
Titration	معايرة
Ultraviolet	فوق البنفسجي
Vapour	بخار
Volume	حجم
Yield	المردود
Zink	زنك

Damascus University

وقل رب زدني علما
Damascus University

المراجع العلمية

- Pharmaceutical chemistry Volum 2: Drug analysis, H, J Roth, K. Eger, R. Troschutz, ELLIS HORWOOD, **1991**.

- British pharmacopeia, various editions.

- U S pharmacopeia, various editions.

-Auterhoff. Knabe. Holtij-Lehrbuch der pharmazeutisch chemie, 14. Auflage, W.V.G Stuttgart **1999**.

-Organic medicinal and pharmaceutical chemistry by, Wilson &Gisvold, **2004**, LWW.

-Medicinal Chemistry Laboratory Manual. Investigations in Biological and Pharmaceutical Chemistry, Charles Dickson, **1995**.

- Introduction to Medicinal Chemistry: How Drugs Act And Why Bruce Michelson John Wiley & Sons Inc, **2007**.

- Medicinal Chemistry, Thomas Nogrady, Donald F. Weaver Oxford University Press Inc, **2006**.

- Foye's Principles of Medicinal Chemistry **2002**, by David A Williams , William O Foye , Thomas L Lemke, LWW.

- Organic chemistry, J. McMurry, Thomson, **2004**

- Unified Medical dictionary, WHO, **2004**.

Damascus University

اللجنة العلمية:

أ. د. فيصل الجندي

أ. د. محمد عمار الخياط

أ. د. جهاد حربالي

المدقق اللغوي: أ. د. ماجد أبو ماضي

حقوق الطبع و الترجمة و النشر محفوظة لمديرية الكتب و المطبوعات

وقل رب زدني علما
Damascus University