منشورات جامعة دمشق
كلية الصيدلية

مقدمة في علم السموم

القسم العملي

الدكتورة
ليلى مسوح
كلية الصيدلة - جامعة دمشق

جامعة دمشق

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

مقدمة

إن الغاية من كتابة هذا الكتاب هي تقديم المعلومات الاساسية لطلاب مقرر علم السموم ، التي تساعدهم في الكشف عن عدد من المواد ذات التأثير السام . وبالاضافة إلى الخطوات العملية التي سيتبعها الطالب في بحثه عن المادة السامة ، فلقد توخينا في معظم الأحيان ، في كتابة هذا الكتاب ، عرض المبادىء النظرية الأساسية ، التي تعتمد عليها الطريقة الموصوفة في الكشف عن العنصر أو المركب السام ، مما يُغني معلومات الطالب النظرية بشواهد محسوسة عن الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة السامة . وغني عن البيان أن هذا الكتاب سيعالج معالجة موجزة القسم العملي من علم السموم ، ولن تكون بالتالي سوى المقدمة أو المدخل إلى علم السموم المخبري . كما أنها ستُسهم ، مع بقية المقررات العملية ، في تدريب الطالب على العمل المخبري الكيميائي الحيوي ، وزيادة مهارته اليدوية والحسية ، وتنمية دقة ملاحظته : خصائص يُتم وضوحها على مقدرة كبيرة على الاكتشاف والابتكار ، ولا غنى لحد أدنى منها لمن يضع العمل المخبري نصب عينيه .

وجدير بالذكر هنا أننا سنقتصر في عرضنا لهذا الموضوع على التجارب البسيطة ، التي يمكن تحقيق إجرائها في مخابر كليتنا ، ولن نشير إلى الطرائق التي تعتمد على استعمال بعض الأجهزة المعقدة ، هذه الطرائق التي نُعرض لها بالتفصيل في القسم النظري من مقرر علم السموم .

هذا ويشتمل هذا الكتاب على أربعة أقسام . يعالج القسم الأول منها ، الذي يقع في ثلاثة فصول ، طرائق الكشف البسيطة عن المواد السامة الطيارة والقابلة للفصل ببخار الماء والمعدنية ، التي يمكن أن تدخل الجسم ، أو توجد في المواد الغذائية . ويعالج القسم الثاني ، الذي يقع في سبعة فصول ، طرائق تحري وجود المواد السامة في البول . ولقد خصص القسم الثالث ، الذي يقع في خمسة فصول ، لعرض طرائق معايرة الكحول الإيتيلي والميثيلي وأول أوكسيد الكربون في الدم ، وتحسري ومعايرة المحلات الكلورية في الدم والبول ، وكشف الدم في اللطاخات . أما القسم الرابع والأخير ، فيعالج التحري عن القنب الهندي ومعايرة الزرنيخ في النبيذ . ويمكن من أجل الحصول على معلومات أشد تفصيلاً الرجوع إلى :

Curry, A. (1970) Poison Detection in Human Organs, Thomas, Snpringfield, Illionois, U. S. A.

Faber, R. et R. Truhaut, (1965) Precis de Toxicologie, Tome 1 et 2, Sedes, Paris.

Fréjaville, J. P. et R. Bourdon (1975) Toxicologie Clinique et Analytique, Flammarion, Paris.

Sunshine, I. (1975) Methodologie for Analytical Toxicology, CRC Press, Clevaland, Ohio, U.S.A.

دمشق ، في ٣٠ / ١٢ / ١٩٨٤

ليلى مسوح

القسم الأول

المواد السامة الطيارة

المواد السامة القابلة للفصل ببخار الماء

المواد السامة المعدنية

جامعة دمشق Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

كما يتضح من عنوان هذا القسم ، فان الكشف عن هذه المواد يعتمد على مجموعة خصائص فيزيائية ـ كيميائية ، يتصف بهـــا كل نوع من انواع المواد الثلاثة ، تجعله متميزاً عن النوعين الآخرين . ويجري البحث عن المادة السامـة المجهولة في المركب الواحد ، ولهذا تتبع الخطوتان التاليتان :

١ ـ تحويل المركب الذي سيجري الكشف عليه الى مادة متجانسة ، تتألف من طور واحد تقريبا .

٢ ـ تقسيم المركب الى ثلاثة اقسام متساوية .

ان القسم الاول من هذه الاقسام الثلاثة سيستعمل للكشف عن المواد السامة الطيارة او المواد السامـــة القابلة للفصل ببخار الماء . وتستعمل البقية المتبقية من هذه التجربة من اجل البحث عن المواد السامة المعدنية .

وسيستعمل القسم الثاني من اجل البحث عن المواد السامة العضوية الثابتة .

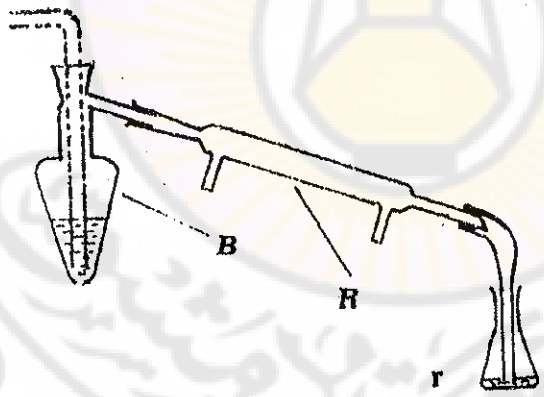
وسيستعمل القسم الثالث كشاهد ، او من اجل المعايرة .

الفصل الأول

المواد السامة الطيارة

الجهاز

يحضر جهاز التبخير ، يضم الاقسام التالية (شكل ١) :



شكل ١ . قبل التطبيقي لجهاز تقدير السموم الطيارة .

آ ـ دورق B سعته ٥٠٠ مليلتر ، ذو عنق واسع ، يسد اما بسدادة عادية مصنفرة، أو بسدادة، يخرج منها انبوب سيستفاد منه في الاقسام التالية من هذه التجربة ، ويخرج من الدورق شعبة جانبية ، تتصل بالقسم الثاني من الجهاز ، الذي يتألف من :

ب ـ انبوب تبريد R مائل في الاتجاه السفلي ، ويتصل بطرفه السفلي بوصلة ذات انحناء ، ويتوضع طرفها في :

جـ ـ دورق صغير او فيول fiole صغير ذات شكل مخروطي ، تحوي ٥ مليلتر من الماء المقطر .

طريقة العمل

ادخل في الدورق القسم الاول من المركب المدروس ، الذي يجب ان يكون على شكل جملة واضحة التجانس . اضف حمض الطرطار المسحوق او الممدد الى $\frac{1}{2}$ ، واكشف عن درجة الحموضة بورق عباد الشمس . توقف عن اضافة الحمض بمجرد ان يصبح تفاعل المزيج حمضيا . سخن الدورق على اللهب مباشرة ـ على نحو لطيف في البداية ـ حتى الغليان .

اجمع ١٠ الى ١٥ مليلتر من السائل المقطر . ويمكننا ان نعثر في هذا السائل المقطر ، بالاضافة الى الامينات الطيارة ، المواد السامة الطيارة التالية :

١ ـ حمض سيانور الماء	acide cyanhydrique
٢ ـ الكلوروفورم	chloroforme
٣ ـ الكحول الايثيلي	alcool ethylique
٤ ـ الكحول الميثيلي	alcool methylique

١ ـــ حمض سيانور الماء acide cyanhydrique (HCN)

ا ـ ورق التفاعل

يمكن في بعض الحالات الكشف عن هذا القسم قبل اجراء عملية التقطير، وذلك باستعمال انواع مختلفة من ورق التفاعل .

يتميز الورق البكري الصودي او ورق Guignard (يمكن تحضير هذا الورق بتبليل اشرطة من ورق الترشيح بمحلول الحمض البكري ـ او حمض المر ـ بتركيز قدره $\frac{١}{١٠٠}$ ، ثم تجفيف هذه الاشرطة في الظلام ، ومن ثم تبليلها من جديد بمحلول Na_2CO_3 بتركيز قدره $\frac{١٠}{١٠٠}$ ،ثم تجفيفها في الظلام ثانية ، وتحفظ هذه الاشرطة في قارورة زجاجية محكمة الاغلاق ، توضع بنأى عن الهواء والنور). يتميز هذا الورق بكونه نوعياً جداً في الكشف عن HCN، اذ ان وجود آثار ضئيلة منه تؤدي،وخلال لحظات،الى تغير اللون الاصفر لهذا الورق الى لون احمر .

ضع شريطاً من ورق Guignard بين عنق الدورق B والسدادة ، سخن بلطف (حرارة الحمام المائي تفي عادة بالغرض المطلوب) لفترة قصيرة من الزمن . ان HCN المنطلق يحول لون ورق Guignard الاصفر الى لون احمر نظراً لتشكل بيربيرات الصوديوم المتساوية isopurpurate de sodium ، وتتناسب شدة اللون الاحمر المتشكل مع كمية حمض سيانور الماء ، التي يحويها المركب المدروس ، فكلما كان اللون الاحمر شديداً كلما كان تركيز CHN مرتفعا .

ب ـ تحري السائل المقطر

نظراً لان حمض سيانور الماء يغلي في الدرجة ٢٦،٥ مئوية ، فان هذه المادة

الطيارة تنطلق في بداية عملية التقطير. ويكفي جمع بضع ملليترات من السائل المقطر لاجراء عمليتي الكشف التاليتين :

١ - اضف الى ١ ملليتر من السائـــل المقطر بلورة من $FeSO_4$ وقطرة واحدة من ماآت الصوديوم المـمددة . سخن حتى الغليان . دع المحلول يبرد اجعل هذا المحلول ،الذي اصبح في درجة حرارة الغرفة، بتأن شديد، حمضي التفاعل باضافة قطرة قطرة من حمض كلور الماء ذي التركيز $\frac{١}{١٠}$. اضف الآن قطرة من $FeCl_3$ ، فيتشكل راسب لونه ازرق بروسي. اما اذا كان لون الراسب ازرقاً عادياً ،اضف عندئذ قطرة واحدة من $BaCl_2$ ذي التركيز $\frac{١}{١٠}$ ، ثم قطرة احدة من H_2SO_4 في التركيز $\frac{١}{١٠}$ ايضاً ،فيتشكل راسب من $Ba\,SO_4$ ، لو[illegible] الحالة النقية ابيض ، اما نظراً لوجود فيروسيانور الحديد هنا ، فان لون الراسب يكون ازرقاً .

٢ - ضع في جفنة من البورسيلين ١٠ قطرات من السائل المقطر ، اضف قطرة واحدة من $(NH_4)_2S$ و ١ الى ٣ ملليتر من الماء . سخن بلطف حتى الغليان ، ودع المزيج يغلي مـــدة خمس دقائق . أضف HCl بتركيز قدره $\frac{١}{١٠}$ حتى يصبح التفاعل حمضياً. سخن حتى الغليان ، وبخر حتى الجفاف تقريباً من اجل التخلص من H_2S . حل الجسم الصلب المتبقي بواسطة ٢ الى ٣ ملليتر من الماء . رشح للتخلص من الكبريت. دع الرشاحه حتى تصبح في درجة حرارة الغرفة ، اضف اليها قطرتين من $Fe\,Cl_3$ ممدداً الى $\frac{١}{١٠}$. فاذا اصبح لون

المزيج لوناً احمراً، فان هذا يدل على تشكل سيلفوسيانور الحديد، الذي ينحل في الايتر، وهذا الانحلال يميزه عن المركبات الاخرى، التي تتشكل لدى وجود $FeCl_3$، ونذكر من هذه المركبات الحمض الموكوني acide muconique مثلاً.

٢ - الكوروفورم chloroforme ($CHCl_3$)

ان درجة الغليان لهذه المادة السامة هي ٦١ درجة مئوية، وعلى هـذا الاساس فان الكوروفورم يتبخر بعد تبخر حمض سيانور الماء. واذا كان المركب المدروس يحوي كمية كافية من هذه المادة، فانها تتجمع في قاع الفيول، حيث يتراكم السائل المقطر. ومن الجدير بالذكر ان كثافة الكوروفورم هي ١،٤٧٥، وان قابلية انحلاله في الماء تساوي $\frac{١}{٣}$.

تحري السائل المقطر

تجرى على السائل المقطر التفاعلات الثلاث التالية :

١ - ضع في انبوب اختبار عشر قطرات من السائل المقطر، أضف عشر قطرات من المحلول الكحولي لمآت البوتاسيوم KOH، وقطرتين من الانيلين. سخن بلطف وعناية شديدين. تنطلق لدى التسخين رائحة الفينيل كاربيل امين الكريهة. ويكون الاحساس بهذه الرائحة شديداً اذا ظل الانبوب مغلقاً لبضع دقائق (يُجرى التفاعل ويُغسل الانبوب تحت ساحبة الهواء).

ويتم التفاعل وفقاً للمعادلة التالية :

$$CHCl_3 + 3KOH + C_6H_5NH_2 \rightarrow 3KCl + 3H_2O + C_6H_5-CN$$

٢ – ضع في انبوب اختبار ١ مليلتر من السائل المقطر ، ١ مليلتر من الماء، و١،٠ غرام من الريزورسين ،و ١،٥ مليلتر من NaOH ذي التركيز $\frac{1}{10}$. ان تلون المحلول باللون الوردي الضارب الى البنفسجي يدل على وجود الكلوروفورم في السائل المقطر .

٣ – ضع في انبوب اختبار ١٠ قطرات من ماآت الصوديوم، و ١،٠غ من النافتول α او من النافتول β ، اضف بضع قطرات من السائل المقطر . ان تشكل لون ازرق، يتحول الىلون احمر لدى اضافة قطرات من HCl دليل على وجود الكلوروفورم في المركب المدروس .

وتجدر الاشارة هنا الى ان مركبات مختلفة نذكر منها $CCl_3 - CHO$، و $CHBr_3$ ، و CHI_3 تتفاعل على نحو مماثل الكلوروفورم، ولكن لن تصادف هذه المركبات في مثل هذه التجارب .

٣ – الكحول ايتيلي alcool ethylique (C_2H_5OH)

نظراً لان درجة غليان الكحول الايتيلي النقي تقع ما بين ٧٨ الى ٨٠ درجة مئوية ، فان هذه المادة السامة تنطلق متبخرة بعد تبخر الكلوروفورم . ونظراً لان الكحول الايتيلي يقبل « الانحلال » (او بالاحرى الامتزاج) بالماء ، فان محلوله يشكل سائلا يغلي في درجة حرارة تقترب من ١٠٠ درجة مئوية كلما ازدادت نسبة الماء فيالكحول . ووفقاً لهذا يجب الاستمرار في التقطير لمدة طويلة من الزمن ، كيما نحصل على سائل مقطر غني بالكحول الايتيلي .

ويمكن اثناء عملية التقطير التأكد من وجود الكحول الايتيلي في المركب المدروس اذا لاحظنا الظاهرة التي كان Pasteur قد اشار اليها لاول مرة ، والتي تعرف باخاديد باستور stries de Pasteur . ان القطرات الاولى،التي تتكثف

على القسم البارد من انبوب التبويد تتراكم مشكلة اخاديد ، وتتساقط على الارض،وتبدو وكأنها لاتبلل المنطقة التي تسقط عليها، وتتجمع هذه الاخاديد ، لتصبح مماثلة لقطرات الزيت ، تاركة خلفها خيوطاً متصلة .

تحري السائل المقطر

تجرى على السائل المقطر التفاعلات الثلاث التالية :

آ ـ ارجاع مزيج السلفوكرومي

ضع في انبوب اختبار ١ مليلتر من محلول $k_2 Cr_2 O_7$ ذي التركيز $\frac{1}{10}$ ، ثم اضف ٢ الى ٣ مليلتر من السائل المقطر ، امزج جيداً . اضف ١ مليلتر من $H_2 SO_4$ ، بحيث تسيل هذه الكمية على طول جدار الانبوب،متجنبا بقدر الامكان حدوث الامتزاج الكلي الآني

تتشكل على سطح الفصل بين السائلين حلقة زرقاء ـ خضراء بسبب ارجاع الكرومات الى ملح الكروم. وتجدر الاشارة هنا الى ان هذا التفاعل لن يكون نوعياً للكحول الايتيلي الا بعد تنقية السائل المقطر باعادة عملية التقطير مرة ثانية، وان الكحول الميتيلي $CH_3 OH$ يؤدي الى حدوث التفاعل نفسه

ب ـ تشكل اليودوفورم

ضع في انبوب اختبار ١ مليلتر من السائل المقطر ، وقطرتين من ماآت الصوديوم، ثم قطرة فقطرة من محلول اليودوريدي ، حتى يتشكل لون اصفر لايزول لدى اضافة قطرة من ماآت الصوديوم، ان المزيج السائل يصبح عكراً ، وبتشكل احياناً راسب من CHI_3 ، لونه أصفر ورائحته مميزة .

ومن الجدير بالذكر هنا ان الاسيتون يشكل،في شروط مماثلة ،اليودوفورم

ايضاً . ومن اجل تمييز هذين المركبين ،الكحول الايتيلي والاسيتون ،عن بعضهما، اعد التجربة باضافة النشادر عوضاً عن ماآت الصوديوم. فاذا كان الكحول الايتيلي هو المادة الموجودة في المركب المدروس،يتشكل لدينا راسب اسود وثابت من ايوديد الآزوت . اما اذا كانت المادة هي الاسيتون ، فان الراسب الاسود المتشكل يزول بسرعة ليحل محله راسب من اليودوفورم .

جـ - قابلية انحلال الفينول فثاليئين

اذا كانت نسبة الكحول الايتيلي في السائل المقطر مرتفعة نسبياً،يمكن عندئذ فصل هذه المادة السامة وفقاً للطريقة التالية :

اضف الى السائل المقطر الموجود في انبوب اختبار كمية من مسحوق K_2CO_3 حتى يحدث الاشباع ؛ ان هذا الملح ينحل في الماء ليشكل محلولاً عديم اللون ، اما الكحول الايتيلي فيشكل طبقة علوية ذات لون احمر .

٤ - الكحول الميتيلي (CH_3OH) alcool methylique

يتميز الكحول الميتيلي النقي بكونه سائل عديم اللون ،يغلي في الدرجة ٥و٦٦ ، ويقبل الامتزاج بالماء وبالكحول وبالايتر وبالبنزين .

تحري السائل المقطر

١ - يمكن الكشف عن الميتانول بطريقة غير مباشرة اثر اكسدته الى فورم الدهيد . اذ يمكن البرهان على وجود المركب الاخير بواسطة حمض الكروموتروبي ، وذلك وفقاً للطريقة التالية :

تضاف الى ١ مليلتر من السائل المقطر ١٫٠ مليلتر من محلول $KMnO_4$ ذي التركيز ٥٪ . واثر انقضاء مدة خمس دقائق اضف قطرة اوقطرتين من ثاني كبريتيت الصوديوم ، حتى يصبح المزيج عديم اللون . ثم اضف ٢٫٠ مليلتر من محلول حمض الكروموتروبي ذي التركيز ٥٫٠٪ ، والذي كان قد حضر حديثا. اضف ايضاً ٦ مليلتر من حمض الكبريت المركز . وبعد المزج الجيد ، ضع المحلول في حمام مائي درجة حرارته ١٠٠ درجة مئوية . فاذا كان الفورم الدهيد موجودا ، ينشكل خلال خمس دقائق لون بنفسجي .

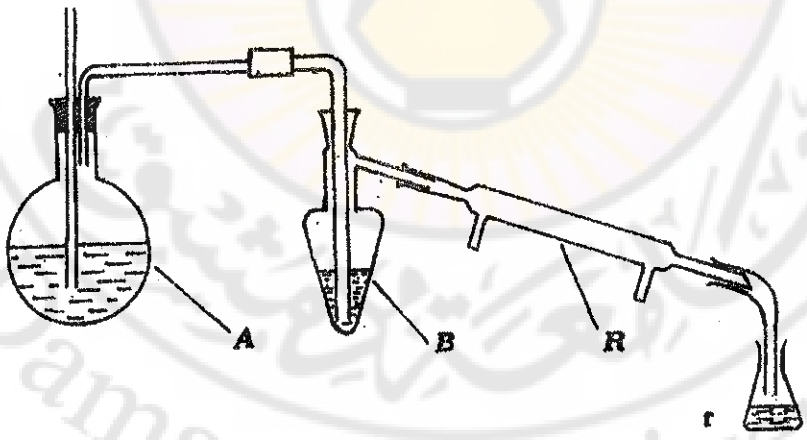
٢ - وخلافاً لما يتميز به الكحول الايتيلي ، فان تعريض الميثانول لتأثير اليود في وسط قلوي لا يؤدي الى تشكل اليودوفورم .

الفصل الثاني

المواد السامة القابلة للفصل ببخار الماء

الجهاز وطريقة العمل

ان الجهاز المستعمل في هـذه التجارب هو الجهاز نفسه المبين في الشكل ١ (بعد اجراء تحوير بسيط ، يؤدي الى تشكل تيار من بخار الماء يمر في الدورق B) . ومن اجل اجراء هذا التحوير يتم وصل القسم الافقي ، الذي يخرج من سداده الدورق B ، بأنبوب من المطاط ، الى انبوب زجاجي يصل الى الدورق A عبر سداده يمر منها انبوب زجاجي آخر شاقولي ، يلعب دور انبوب امان (شكل ٢) .



شكل ٢ . تمثيل تخطيطي لجهاز استخلاص السموم المجروفة ببخار الماء .

ويفضل ان تكون سعة الدورق A بحدود ٥٠٠ مليلتر ، ويستعمل في هذه التجربة لتوليد تيار من بخار الماء، يمر في محتويات الدورق B، مشكلا الفقاعات المعروفة . ويتم اثناء مرور هذا التيار من بخار الماء تسخين الدورق B تسخيناً لطيفاً وبطيئاً . ان بخار الماء لا يتكثف في مثل هذه الحالة ، بل يغادر الدورق B حاملاً معه المركبات المختلفة ، التي يمكن ان توجد في الجسم المدروس، والتي تفوق درجة غليانها ١٠٠ درجة مئوية. وما ان يصل تيار بخار الماء إلى الانبوب المبرد R ، حتى يتكثف متجمعاً في القبول r . وتجدر الاشارة هنا الى ان وجود الماء في القبول r يكون عديم الجدوى. فاذا كان الوسط المدروس حمضي التفاعل فان تيار بخار الماء يحمل معه النتروبنزين ، اما اذا كان الوسط قلويا فان تيار بخار الماء يحمل الانيلين .

١ ـ النتروبنزين ($C_6H_5NO_2$) nittobenzène

آ ـ تنقية السائل المقطر

اذا كانت مادة النيتروبنزين موجودة في المركب المدروس بكمية كافية ، يمكننا عندئذ التعرف على هذه المادة السامة من رائحتها المميزة، التي تذكر كثيراً برائحة البوز المر . وبالرغم من كثافته ، التي تبلغ ١٫١٨٦ ، فان قسماً من النيتروبنزين يصبح في السائل المقطر ، حيث يأخذ شكل قطيرات زيتية . ضع السائل المقطر في حبابة ابانة ، اضف ١٠ مليلتر من الايتر ، وحرك جيداً ، افصل الآن طبقة الايتر، وضعها في جفنة من البورسيلين . بخر الايتر ، محتاطاً كالمعتاد لعمل من هذا النوع .

ب ـ تحري القسم المتبقي

تجرى على القسم الزيتي المتبقي التجارب التالية :

١ – قابلية الانحلال في ثاني كبريتيت الصوديوم

تأكد اولاً ان هذا القسم المتبقي لا يقبل الانحلال في ثاني كبريتيت الصوديوم ، في حين ان خلاصة اللوز المر قابلة للانحلال في هذه المادة .

٢ – التحول الى انيلين

يمكن عن طريق ارجاع النيتروبنزين الى انيلين التأكد من وجود هذه المادة في المركب المدروس ، ويتم الارجاع بواسطة الهيدروجين الوليد وفقاً للمعادلة التالية :

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

ومن اجل اجراء هذا التفاعل ، ضع في انبوب ٥ قطرات من القسم الزيتي المتبقي ، اضف ٥ مليلتر من الكحول الايتيلي و ٥ مليلتر من HCl الممدد الى $\frac{1}{10}$ ، وبضع قطع صغيرة جداً من Zn . دع المزيج جانباً لمدة نصف ساعة . افرغ المجموع في حبابة اباثة ، ضع في انبوب الاختبار قليلا من الماء ، حرك قليلا ثم افرغ هذا الماء في الحبابة .

٢ – انيلين aniline ($C_6H_5NH_2$)

آ – طريقة الفصل

مع ان درجة غليان الانيلين اعلى من درجة غليان النيتروبنزين (للانيلين ١٧٣ وللنيتروبنزين ٢٠٩ درجة مئوية) ، فان هذه المادة السامة تمر بصعوبة كبيرة إلى الفيول r من الجهاز ، الذي اتينا على وصفه سابقاً (يرجع الى الشكل ٢) . أضف الى هذا ان الانيلين يعتبر ذو طاقة تفاعلية عالية . وهذا ما يجعله

يتحد مع عدد من الحموض ، كحمض الطرطار ، مشكلا املاحاً ثابتة ، مما يستدعي تفكيك الملح المتشكل وتحرير الانيلين . ويمكن تحقيق هذا التفاعل باضافة كمية من ماآت الصوديوم الى محتويات الدورق ، B تكفي لجعل درجة حموضة المزيج في الجانب القلوي ، والتأكد من ذلك باستعمال ورق عباد الشمس . ولدى الوصول الى هذه المرحلة ، تجرى عملية فصل ثانية بواسطة بخار الماء ، ولدى الحصول على بضع قطرات يجب التأكد من جديد ان درجة حموضة هذا السائل المقطر هي في الجانب القلوي ، فاذا لم تكن كذلك ، فانه يتوجب اضافة كمية جديدة من ماآت الصوديوم الى الدورق B ، والبدء بعملية التبخير من جديد .

ب ـ تنقية وتحري السائل المقطر

وكما فعلنا في حالة النيتروبنزين ، يمرر الانيلين وهو بحالة محلول ايتيري ، ثم يبخر الايتر .

يتشكل في نهاية عملية التبخير سائل (او بقية) زيتي القوام ، ذو رائحة خاصة غير لطيفة . تجري الآن على هذا السائل التجارب التالية :

١ ـ تفاعل اللون البنفسجي

ضع في انبوب اختبار يحوي ٢ مليلتر من الماء، قطرة واحدة من البقية ذات القوام الزيتي ، وقطرة واحدة او قطرتين من NaOH بتركيز ½ ، ثم ٢ او ٣ قطرات من هيبوكلوريت الصوديوم . اذا كان الانيلين موجوداً في المركب المدروس، فان المزيج يصبح ذا لون بنفسجي ، يتحول تدريجياً وببطء الى لون احمر متسخ .

٢ ـ تفاعل الفينيل كاربيل امين

لقد كنا صادفنا هذا التفاعل عند الكشف عن الكلوروفورم .

ضع في انبوب اختبار ٢ او ٣ قطرة من البقية ذات القوام الزيتي، و ٤ او ٥ قطرات من محلول الكحول الايتيلي في KOH ،وقطرة واحدة من $CHCl_3$. سخن المزيج بلطف شديد . ان وجود الانيلين يؤدي الى تشكل رائحة غير لطيفة ومنفرة ، تميز تميزاً خاصاً مادة الفينيل كاربيل امين . وتصبح هـذه الرائحة واضحة جداً اذا ابقي انبوب الاختبار مغلقاً لبضع دقائق (يجب اجراء التفاعل تحت ساحبة الهواء ، كما ان غسل انبوب الاختبار يجب ان يتم تحت هذه الساحبة) .

٣ ـ تفاعل ارجاع مزيج السلفوكرومي

رطب جفنة صغيرة من البورسيلين بقليل من الماء . ضع في هـذه الجفنة قطرة واحدة من البقية ذات القوام الزيتي،و ٤ قطرات من H_2SO_4 ، وقطرة واحدة على محلول $K_2Cr_2O_7$ ذي التركيز $\frac{1}{2}$. اذا كان الانيلين موجوداً في المركب المدروس ، فيتشكل لون ازرق عاتم ، يتحول باضافة الماء الى لون ازرق ـ اخضر عاتم .

٤ ـ تفاعل الفينول

ضع في انبوب اختبار ٢ مليلتر من الماء ، وقطرة واحدة من البقية ذات القوام الزيتي ، وقطرة او قطرتين من NaOH ذي التركيز $\frac{1}{2}$ ، و ٢ او ٣ قطرات من هيبوكلوريت الصوديوم ،وقطرة من الفينول ذي التركيز $\frac{1}{100}$. سخن المزيج حتى الغليان. اذا كان الانيلين موجوداً في المركب المدروس، فان زرقة جميلة تلون المزيج

٣ ـ الفينول phénol (C_6H_5OH)

يكون الفينول النقي عديم اللون ، ذو رائحة نوعية مميزة، ينصهر في الدرجة ٤١ مئوية ، ويغلي في الدرجة ١٨٢ مئوية . ينحل الفينول في الماء ، ويتفاعل مع المركبات الكاوية (ماآت المعادن القلوية) معطياً أملاحاً ، تعرف باسم الفينات phénate .

يكشف عن الفينول اثر اجراء عملية جرف ببخار الماء في وسط من حمض الطرطار .

تحري الفينول في السائل المقطر

يمكن تلخيص اهم التفاعلات الخاصة بالفينول على النحو التالي :

١ ـ يستدعي الكشف عن الفينول حلماة المركبات الكبريتية المقترنة ، ويتم ذلك بتأثير الحوض الممددة ، وبالغلي مدة نصف ساعة .

٢ ـ توقف عملية الجرف عندما لا تعطي القطارة مع ماء البروم عكراً ما أو راسب .

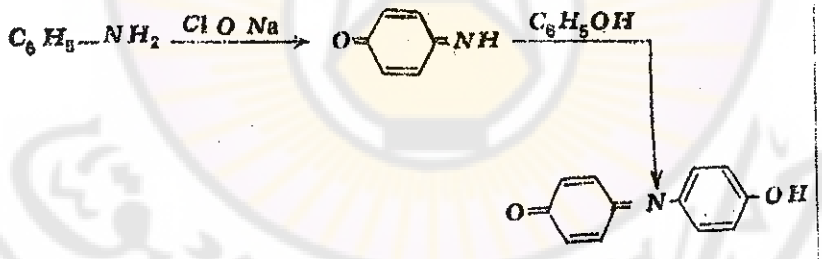
٣ ـ يضاف الى جزء من ناتج الحلماة كمية قليلة من كلور الحديد $FeCl_3$ ، ففي حال وجود الفينول يحدث التفاعل الايجابي المميز ، مؤدياً الى تشكل اللون البنفسجي .

٤ ـ يضاف الى جزء من ناتج الحلماة حمض الآزوت المدخن ، ثم يضاف حمض المر ، واخيراً سيانور البوتاسيوم في وسط قلوي ، فاذا كان الفينول موجوداً فتتشكل عندئذ بيوبيرات البوتاسيوم ، ذات اللون الاحمر المميز .

٥ ـ أما اذا تم تطبيق تفاعل Milon على جزء من ناتج الحلماة ، فيتشكل ، في حال وجود الفينول ، لون أحمر مميز .

٦ ـ ويعتبر تفاعل Gibbs أشد التفاعلات حساسية فيما يتعلق بالكشف عن الفينول ، ويتم تفاعل Gibbs في وسط يتألف من وقاء ، تتراوح درجة حموضته بين ٨ و ١٠ . وكما هو معروف ، فان ثنائي بروم ٢ - ٦ كلور ايمينو كينون ، يعطي في تفاعل جيبس ، مع الفينول مركباً يعرف باسم أزرق الاندوفينول.

٧ ـ تفاعل تشكل الاندوفينول: يطبق هذا التفاعل باضافة نحت كلوريت الصوديوم في وسط من ماآت الصوديوم وبوجود الانيلين ، ويسخن المحلول فيتشكل الاندوفينول ذو اللون الازرق ، وذلك فيما اذا كان الفينول موجوداً في الوسط . هذا ، ويمكن اجمال التفاعلات السابقة على النحو التالي :



الفصل الثالث

المواد السامة المعدنية

ان تحري وجود المعادن السامة في المواد العضوية يتطلب بصورة اساسية تخريب او تحطيم هذه المواد، التي قد تقنع المعادن ،او تغير من تفاعلات الكشف الضرورية. ويمكن انجاز عملية التخريب باكسدة المواد العضوية المطلوب دراستها. ويمكن تقسيم طرائق الاكسدة المستعملة الى مجموعتين اثنتين .

آ ـ الاوكسدة المباشرة

تستعمل الاكسدة المباشرة عند تحري وجود الزرنيخ والانتيموان وسنخص بالذكر هنا طريقة Armand – Gautier ،التي تعتبر اشد طرائق الاكسدة المباشرة شيوعاً .

١ ـ المبرأ

تعتمد هذه الطريقة على استعمال المواد المؤكسدة المعروفة ، مثل HNO_3 و H_2SO_4 ، التي تتفكك ، بواسطة الحرارة ، محررة الاوكسجين ، الذي ينجز تفاعل اكسدة او تخريب المركب العضوي .

وينطلق الاوكسجين وفقاً للتفاعلين التاليين :

$$2HNO_3 \longrightarrow 2NO_2 + H_2O + O$$
$$H_2SO_4 \longrightarrow SO_2 + H_2O + O$$

٢ ـ طريقة العمل

ضع في جفنة من البورسلين سعتها ٣٠٠ مليلتر ، ٥٠ غراماً من المادة، التي يرغب بدراستها . اضف الى هذه الكمية ٢٥ غراماً من HNO_3 ذي الكثافة النوعية ١٫٣٣ (اي ١٩ مليلتر) . سخن تسخيناً عادياً هادئاً . ان المزيج يبدأ بالتميع تدريجياً ،ثم يأخذ بالتكثف ويصبح ، تدريجياً ايضاً ، ذا لون برتقالي .

اوقف ، في هذه اللحظة ، عملية التسخين بابعاد الجفنة عن المصدر الحراري، اضف مع كثير من الحيطة والحذر ٥ غرامات من H_2SO_4 النقي ذي الكثافة النوعية ١٫٨٤ (اي ٣ مليلتر)

ينتج عن اضافة حمض الكبريت النقي تفاعل عنيف ، وتأخذ الكتلة لوناً اسمراً . سخن في هذه المرحلة حتى تتشكل لديك الابخرة البيضاء الخاصة بحمض الكبريت . اوقف عملية التسخين من جديد بابعاد الجفنة عن المصدر الحراري. اضف قطرة فقطرة ٦ الى ٨ غراماً من HNO_3 (اي ٤٫٥ الى ٦ مليلتر) ، فتنطلق كمية كبيرة من الابخرة النيتروجينية ،وتتحول الكتلة الى سائل . سخن من جديد حتى تحصل على كتلة فحمية . اوقف عملية التسخين بابعاد الجفنة عن المصدر الحراري . اسحق محتويات الجفنة بواسطة قضيب زجاجي ، اضف الى المسحوق ماء مقطراً . سخن المزيج حتى الغليان ، ودعه يغلي لبضع دقائق. اوقف التسخين ، ودع المزيج هادئاً لفترة قصيرة من الزمن ، ثم رشحه . استمر في عملية الاستخلاص بغلي المزيج مجدداً مع الماء . اننا نحصل في النهاية على قرابة ١٠٠ مليلتر من سائل رائق شفيف ذي لون اسمر . سخن هذا السائل

حتى الجفاف تقريباً ، حله ثانية بواسطة ٥٠ مليلتر من الماء المقطر ذي التفاعل الحمضي الضعيف

١ ـ الزرنيخ As

آ ـ التنقية

اضف الى محلول الخلاصة المعدنية لعملية الاكسدة المباشرة، الذي تم الحصول عليه في التجربة الاخيرة، بضع قطرات من ثاني كبريتيت الصوديوم، فيتم ارجاع As_2O_5 الى As_2O_3 . سخن المحلول حتى الغليان، وحتى تتخلص من اية كمية زائدة من SO_2 ، كانت قد تراكمت اثناء التفاعل السابق. مرر تياراً بطيئاً وخلال مدة طويلة نسبياً من H_2S ، فيتشكل راسب اصفر من As_2S_3 ، تختلط به آثار لا بأس بمقدارها من عنصر الكبريت ، ومن مواد عضوية مختلفة. اجمع الراسب المتشكل على قطعة صغيرة من ورق الترشيح ، متجنباً ثني هذه القطعة . ضع قطعة ورق الترشيح ، والراسب الذي تحمله في جفنة صغيرة من البورسلين ، اضف حوالي ٣ مليلتر من NH_4OH ذي التركيز $\frac{1}{3}$. سخن المزيج لبضع دقائق في حمام مائي . اضف الى القسم المتبقي ١٠ قطرات من HNO_3 ، بخر المحلول مرة ثانية في حمام مائي . دع المزيج لبرهة من الزمن حتى يبرد، ثم اضف ٢٠ الى ٣٠ قطرة من H_2SO_4 . سخن بلطف حتى ظهور الابخرة البيضاء الخاصة بحمض الكبريت. لقد اخترنا محلولاً كبريتياً لحمض الزرنيخ AsO_4H_3 ، كي يصبح بالامكان اجراء التفاعلات ، التي تستخدمها الكيمياء التحليلية في الكشف عن الزرنيخ وفي معرفة خصائصه .

ب ـ طرائق الكشف

١ ـ طريقة Bougault

تعتمد طريقة Bougault للكشف عن الزرنيخ على ارجاع المركبات الاوكسجينية المعدنية لهذا السم الزعاف بواسطة الحمض الهيبوفوسفوري في وسط من حمض كلور الماء . ان تفاعل الارجاع هـــذا يحدث ببطء اذا كان المزيج باردا ، وبسرعة فيما اذا تم التسخين ، ويتشكل الزرنيخ شبه الفروي ، ذي اللون الاسمر ـ الاسود (يمكنك زيادة سرعة التفاعل باضافة آثار من اليود) . وعلى اعتبار ان التفاعل يجري في وسط غـــير مؤكسد ، فان التخلص من حمض الآزوت والمركبات الآزوتية ، التي تبقي آثار منها نتيجة الاكسدة الكبريتية ـ الآزوتية ، يصبح ضرورة بديهية .

ضع في انبوب اختبار ١ مليلتر من محلول الخلاصة المعدنية ، و ١ مليلتر من كاشف Bougault الهيبوفوسفوري (يحضر هـــذا الكاشف باضافة ١٠ مليلتر من الماء المقطر الى ١٠ غرامات من هيبوفوسفيت الصوديوم ، ومن ثم ٢٠٠ مليلتر من حمض كلور الماء النقي) و ١ـ٢ قطرة من محلول اليودويوريدي بتركيز قدره ١ر١ ٪ (أي $\frac{1}{100}$ نظامي) . ضع انبوب الاختبار هذا في حمام مائي ، يغلي فيه الماء مدة ٣٠ دقيقة . اذا كان الزرنيخ موجودا في المركب المدروس ، فيتشكل عكر او راسب اسمر .

٢ـ طريقة Marsh

ان اشد الطرائق شيوعا للكشف عن الزرنيخ كسم في المركبات العضوية هي الطريقة التي ابتكرها Marsh ، والتي تعتمد على ارجاع حمض الزرنيخ بواسطة الهيدروجين الوليد ، وفقاً للمعادلة التالية :

$$AsO_4H_3 + 8H \longrightarrow AsH_3 + 4H_2O$$

ومن ثم تفكيك الغاز المتشكل بواسطة الحرارة ، وفقاً للمعادلة التالية :

$$AsH_3 \longrightarrow As + 3H$$

ويمكن الآن الكشف عن الزرنيخ الحر بطريقة مماثل طريقة الكشف عن الانتيموان (انظر الانتيموان) . وتجدر الاشارة هنا الى انه بالرغم من ان هذه الطريقة طويلة ، وتحتاج الى صبر وتأن شديدين والى عناية فائقة ، فهي تمتاز بدقة ، تمكن من الكشف عن آثار من هذا السم غاية في الضآلة .

٣ ـ طريقة Cribier

آ ـ المبدأ : كما هي الحال في طريقة Marsh المذكورة آنفا ، نستحصل على AsH_3 ، ولكن عوضاً عن تفكيك هذا الغاز بواسطة الحرارة ، نفاعله على ورق فعال مع $HgCl_2$. يتحرر لدينا نتيجة هـــذا التفاعل HCl ، ويستعاض عن H ، كليا او جزئياً ، في AsH_3 بالمركب ClHg وفقاً للتفاعلات التالية :

$$AsH_3 + 3HgCl_2 \longrightarrow 3HCl + As(ClgH)_3$$
$$AsH_3 + 2HgCl_2 \longrightarrow 2HCl + AsH(ClHg)_2$$
$$AsH_3 + HgCl_2 \longrightarrow HCl + AsH_2(ClHg)$$

ان المركبات المتشكلة في التفاعلات الثلاث السابقة الوانا مميزة : فاذا كان المركب يحوي كمية ضئيلة من AsH_3 ، فان لونه هو الاصفر ، ويبدأ هذا اللون يصبح اصفر محمرا ، كلما ازدادت كمية AsH_3 .

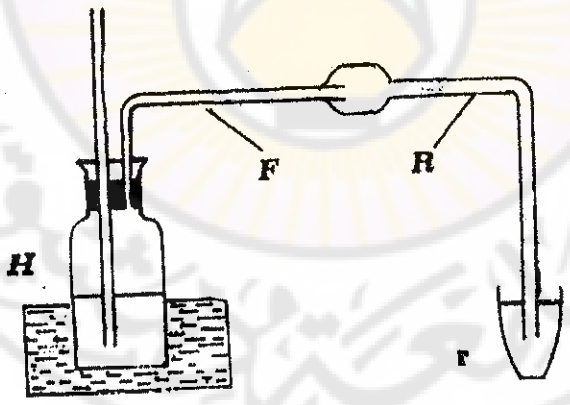
بيد ان هذه المركبات تتميز ايضاً بضعف ثباتها ، كما ان الوانها ، هي

الاخرى ، ليست ثابتة ، وتتبدل احيانا بسرعة غير متوقعة . ولهذا فان تجارب Cribier العديدة ادت الى النتيجة الهامة التالية :

ان معالجة الورق الفعال ، اثر التفاعل مع AsH_3 ، بيوه البوتاسيوم KI ، يؤدي الى ثبات الالوان المتشكلة .

ب ـ طريقة العمل

حضر جهاز لتوليد الهيدروجين ، يتألف اما من قارورة وأنبوبين قصيرين ، واما من قارورة H ذات عنق واسع ، وتتسع لحوالي ٢٠٠ مليلتر ، ويمكن اغلاق فوهتها اغلاقاً محكماً ، بسدادة تحتوي ثقبين . يمر في احد الثقبين انبوب امان ، يمتد في الاتجاه السفلي ، حتى قاع القارورة تقريباً ، ويتجاوز في الاتجاه العلوي السدادة بمقدار ٢٠ سنتيمتر . ويمر من الثقب الآخر انبوب انطلاق يبلغ طول قسمه العامودي ١٠ سنتيمتر ، وطول قسمه الافقي ١٥ سنتيمتر (شكل ٣)



شكل ٣ . تمثيل تخطيطي لجهاز الكشف عن الزرنيخ

يدخل في القسم الافقي من هذا الانبوب ، وبواسطة سلك زجاجي ، لفافة صغيرة من ورق الترشيح F ، وستوقف هذه اللفافة الماء ذا التفاعل الحمضي ، الذي تحمله الغازات ، التي تنطلق لدى حدوث التفاعلات المختلفة وبواسطة قطعة من انبوب مطاطي ، يوصل الطرف الافقي لهذا الانبوب بالقسم الافقي من انبوب آخر مماثل . ندخل في القسم الافقي من الانبوب الثاني شريط من ورق التفاعل R . يحضر ورق التفاعل على النحو التالي: ضع في محلول مائي من $HgCl_2$ ذي التركيز ٥ ٪ ، ولمدة ٢٠ دقيقة ورقة ترشيح Whatman ، ارفعها قليلاً كيما تتساقط القطرات الزائدة من المحلول ، جفف في الظلام ثم قص هذه الورقة الى اشرطة بقياس ١٥ سنتيمتر × ٣ - ٤ ميلمتر . احفظ هذه الاشرطة بمنأى عن النور) . اما الذراع الشاقولي لهذا الانبوب ، فينتهي في الوعاء ٢ ، الذي يحوي محلولاً من نترات الفضة $AgNO_3$.

ضع القارورة H في وعاء كبير نسبياً ، يحوي كمية لا بأس بها من الماء كيما تبقى درجة حرارة الجملة منخفضة نسبياً ، ذلك أنه أثناء تشكل الهيدروجين سيؤدي التفاعل الى ارتفاع درجة حرارة المزيج ، مما يؤدي الى فقدان كمية من الزرنيخ ، لذا فان تجنب ارتفاع درجة الحرارة يصبح امراً ضرورياً .

ادخل الآن ، وبعد ان اصبح الجهاز مهيأ للعمل ، مقدار ٧ - ٨ غراماً من Zn ٪ ، الذي لا تشوبه اية آثار من الزرنيخ. اضف ١٠ مليلتر من H_2SO_4 النقي ، والمجره كلياً من الزرنيخ ايضاً والممدد الى $\frac{1}{5}$. تأكد من انه يتشكل لديك تيار غازي مستمر بملاحظة الفقاعات المنطلقة في الوعاء ٢ . اذا كان الهيدروجين المتشكل نقياً ، فان محلول نترات الفضة يجب ان يظل رائقاً شفيفاً . ادخل ، بعد انقضاء مدة عشر دقائق ، الى القارورة H ، عن طريق انبوب الامان ،

$\frac{1}{4}$ من السائل المدروس. ادخل ما تبقى، مجزءاً الى ثلاثة اقسام، متبعاً الطريقة نفسها، واثر فواصل زمنية مماثلة (أي عشر دقائق) .

دع الغازات تنطلق على نحو منتظم لمدة ٦ - ٨ ساعات ، (يكتفى في الدروس العملية العادية بمدة $\frac{1}{2}$ ساعة فقط) . اخرج من القسم الافقي للانبوب الثاني شريط ورق التفاعل R ، ضع هذا الشريط في محلول KI ، ذي التركيز $\frac{1}{10}$ ، ودعه في هذا المحلول حتى يصبح قسم الشريط ، الذي لم يتأثر بفعل AsH_3 ذا لون ابيض ناصع (يحتاج التفاعل الى ١٠ - ١٥ دقيقة) . لقد ثبت بذلك المركب الزئبقي - الزرنيخي، وتم التخلص من $HgCl_2$ الذي لم يدخل في التفاعل. اغسل شريط الورق بالماء المقطر مرتين ، جففه بين قطعتين من ورق التوشيح

ان هذه الطريقة تمكننا من تقدير كمية (او معايرة) الزرنيخ ، التي توجد في مركب عضوي ما، وذلك بمقارنة شدة اللون الذي يلون شريط ورق التفاعل، ومساحة القسم الملون ، بأشرطة مماثلة من ورق التوشيح، تم تحضيرها وفقاً لهذه الطريقة ، وعولجت بمحاليل ذات تركيز معروف من الزرنيخ .

٢ - الانتيمون Sb

آ - الخصائص العامة

يمكنك باتباع الخطوات، التي سلكتها في الحصول على As_2S_3 بدءاً من الخلاصة المعدنية لعملية الاكسدة المباشرة، الحصول على Sb_2S_3 ، ودراسة خصائص هذا المركب . لاحظ انه يقبل الانحلال في $(NH_4)_2S$ وفي HCl المركز .

ويمكنك ايضاً دراسة خصائص هذه المادة السامة عندما تكون على شكل

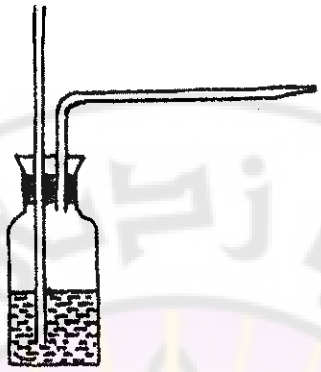
شوارد Sb^{+3} في معقدها، وذلك بواسطة بنفسجي الميتيل، ذلك ان هذه الشوارد تقبل الاتحلال في التولوين، الذي يأخذ لوناً ازرقاً . ويقتضي نجاح هذه التجربة اجراء عملية اكسدة، تؤدي الى تحول الانتيموان بكامله الى شوارد Sb^{+5} .

ولتحقيق هذه الغاية ضع في جفنة من البورسلين ٢ مليلتر من الخلاصة المعدنية، التي حصلت عليها في نهاية عملية الاكسدة المباشرة، وجفف السائل بالتبخير، متجنباً الوصول الى درجة التكلس . حل ما بقي في الجفنة بواسطة ١ مليلتر من HCl المركز، اضف قطرة واحدة من البيروهيدرول . اضف، بعد انقضاء مدة خمس دقائق، ٢٠ مليلتر من الماء المقطر، وقطرة واحدة من بنفسجي الميتيل بتركيز ١،٠ ٪ . حرك قليلاً، ثم اضف ١ مليلتر من التولوين . حرك من جديد، فتتشكل طبقة علوية من السائل المذيب ذات لون ازرق . ومن الجدير بالذكر هنا ان مركبات الانتيموان تتفاعل على نحو مماثل تفاعل مركبات الزرنيخ، وبخاصة الشكل SbH_3 وتفكك هذا المركب بواسطة الحرارة. ان هذا التفاعل يشكل اساس الطريقة الشائعة للكشف عن الانتيموان والتي تعرف بطريقة Marsh .

ب ـ طريقة Marsh

استعمل جهازاً لتوليد الهيدروجين مشابهاً للجهاز، الذي استعملته في التحري عن الزرنيخ ولا يختلف عنه فيما يتعلق بانبوب الانطلاق، اذ يستعاض عنه هنا بانبوب مشابه، تكون نهاية قسمه الافقي دقيقة مسحوبة (شكل ٤).

ضع في القارورة المواد نفسها، التي وضعتها في حالة تحري وجود الزرنيخ، وبالمقادير ذاتها (٧ الى ٨ غراماً من Zn، ١٠ مليلتر من H_2SO_4 ممدداً الى $\frac{1}{4}$. وبعد التأكد من انطلاق تيار مستمر من H_2، اضف $\frac{1}{4}$ الكمية المتوفرة



شكل ٤ . تمثيل تخطيطي لجهاز الكشف عن الانتيموان.

لديك من السائل المدروس) . دع الهيدروجين ينطلق مدة ١٥ دقيقة على الاقل، مما يجعلك مطمئناً الى ان الهواء طرد كلياً من الجهاز . ويمكنك التأكد من هذه الحقيقة بجمع كمية من الغاز المنطلق في انبوب اختبار ، وحرقها بتعريض فوهة الانبوب لعود ثقاب مشتعل. فاذا كان الانبوب لايحوي اية كمية من الهواء، فان الاحتراق يكون عادياً ، ويحدث دوما اي انفجار. ان احتراق الغاز المتشكل، يعطى بالمعادلة التالية :

$$2SbH_3 + 6O \rightarrow Sb_2O_3 + 3H_2O$$

ولكن اذا كسرنا اللهب المتشكل على سطح جسم بارد (جفنة من البورسلين) ، فان الاحتراق يصبح غير تام ، ويحدث التفاعل السابق على النحو التالي :

$$2SbH_3 + 3O \rightarrow 2Sb + 3H_2O$$

ويؤدي حدوث هذا التفاعل الى تراكم الانتيموان على شكل بقع مميزة ، ذات لون كامد (لامع في حالة الزرنيخ) . ويمكن التأكد من ان هذه البقع مؤلفة من الانتيموان باجراء تفاعلات الكشف التالية :

١ ـ ان هذه البقع لا تقبل الانحلال في تحت كلوريت الصوديوم ، على حين ان البقع الخاصة بالزرنيخ ، تقبل الانحلال .

٢ ـ ان تعريض هذه البقع لتأثير SH_2 بالحرارة ، يؤدي الى تشكل Sb_2S_3 ، ذي اللون البرتقالي ، والذي يقبل الانحلال في HCl ، ولا يقبل الانحلال في NH_4OH ، في حين ان As_2S_3 ، يكون ذا لون اصفر ، لا يقبل الانحلال في NH_4OH .

٣ ـ حل بقعة من هذه البقع في HNO_3 بتسخين الجفنة تسخيناً لطيفاً . بخر السائل المتشكل بحذر وحيطة حتى الجفاف تقريباً ، عدل القسم المتبقي ذا اللون الابيض تعديلاً تاماً ، بتعريضه لبخار NH_3 ، اضف قطرة من محلول $AgNO_3$ ، ان عدم تغير اللون الابيض للقسم المتبقي المؤلف كلياً من Sb_2O_3 يدل دلالة قاطعة على وجود الانتيموان . اما في حالة الزرنيخ ، فيتشكل راسب ذو لون احمر ـ قرميدي من زرنيخات الفضة .

ب ـ الاوكسدة غير المباشرة

١ ـ المبـــدأ

تعتمد طريقة الاكسدة غير المباشرة على استعمال الكلور كعامل للاكسدة وفقاً للتفاعل التالي :

$$2Cl + H_2O \rightarrow 2HCl + O$$

ولقد غـــدا واضحاً ان التعديل الذي ادخله Fresenius و Babo على الطريقة التي ابتكرها Duflos و Millon ، أدى الى انتشارها وقبولها على نطاق واسع جداً . وبالاضافة الى ان هذه الطريقة اشد عمومية من طريقة Armand – Gautier ، التي تعتبر الطريقة الفضلى لتحري وجود الزرنيخ ، فانها تتميز بكون الكلور اللازم لعملية الاكسدة ، يتشكل في اللحظة نفسها ، وفي الموضع ذاته ، حيث يجري تخريب المركب المدروس . وينطلق الكلور نتيجة تفاعل حمض كلور الماء وكلورات البوتاسيوم ، وذلك وفقاً للتفاعل التالي :

$$6HCl + KClO_3 \longrightarrow KCl + 3H_2O + 6Cl$$

٢ – طريقة العمل

ضع في جفنة من البورسلين سعتها ٣٠٠ مليلتر مقدار ٥٠ غرامـــاً من المركب المدروس ، و ٢٥ غراماً من HCl ذي الكثافة ١,١٧٥ (اي ٢١ الى ٢٢ مليلتر) . سخن في حمام مـــائي ، وأضف من وقت الى آخر ، ٥,٠ الى ١ غرام من $KClO_3$ المتبلور . حرك جيدا أثر كل اضافة بواسطة قضيب زجاجي ، وتأكد ان الملح المذكور يمتزج امتزاجاً متجانساً مع بقية المواد . انتظر أثر كل اضافة حتى يتوقف انطلاق الغاز المتشكل توقفاً كلياً ، ثم اضف كمية جديدة من $KClO_3$ ، وهكذا . توقف عن الاضافة عندما يصبح اللون الاصفر للسائل المتشكل ثابتاً ، وعندما لاتزداد شدة هذا اللون حتى بعد ١٥ دقيقة من التسخين . واذا لم تسبب آخر اضافة من $KClO_3$ انطلاق اية آثار من Cl ، فهذا يعني ان كمية HCl لم تكن كافيـــة . أضف آنئذ ، وبحذر وحيطة ، بضع مليلترات من هذا الحمض ، متجنباً بعناية شديدة عدم اضافة كمية زائدة لافائدة منها من حمض كلور الماء . يمكنك الآن التخلص من الكمية الزائدة من HCl

بتسخين المزيج حتى الغليان . رشح هـذا المحلول وهو لايزال ساخناً ، اغسل ورقة الترشيح بالماء الغالي ، وأضف هذا الماء الى السائل الناتج من الترشيح. بخر هذا السائل حتى درجة الجفاف تقريباً . حله من جديد بمقدار ٥٠ مليلتر من الماء المقطر .

يمكنك الآن استعمال هذا السائل لتحري وجود المعادن المختلفة بالطرائق المعروفـــة في الكيمياء التحليلية ، وبخاصة للكشف عن الرصاص والزئبق والبزموت والزرنيخ والانتيموان والتوتياء والباريوم . وسنستعمل نحن هذا السائل لتحري وجود المعادن السابقة ، ما عدا ، بطبيعة الحال ، الزرنيخ والانتيموان .

١ ــ الرصاص Pb

يمكن الكشف عن الرصاص باجراء التفاعلات التالية :

آ ــ خذ قرابة ٥ مليلتر من سائل الخلاصة المعدنية لعملية الاكسدة غير المباشرة، واجعل درجة الحموضة في الجانب الحمضي الضعيف باضافة بضع قطرات من HCl . مرر في هذا المحلول تياراً من SH_2 . اذا كان الرصاص موجوداً في السائل المدروس، فيتشكل راسب اسود من كبريت الرصاص . رشح الراسب، وحله بواسطة HNO_3 . بخر المحلول حتى الجفاف تقريبا ، حل القسم المتبقي بواسطة الماء ، يجب ان يكون هذا المحلول ذا تفاعل حمضي ضعيف . يجري على هذا السائل التفاعلين التاليين :

ب ـ عالج قسماً من هذا السائل بيوه البوتاسيوم KI(١٠٪)، فيتشكل راسب متموج من يود الرصاص، الذي يقبل الانحلال في كمية زائدة من KI .

جـ - يعطي الرصاص بوجود كرومات البوتاسيوم ١٠ ٪ راسب اصفر ، لا يقبل الانحلال في حمض الخل .

٢ - الزئبق Hg

يمكننا تحري وجود الزئبق في سائل الخلاصة المعدنية الناتجـــة عن عملية الاكسدة غير المباشرة باجراء التفاعلات التالية :

أ - يعطي المحلول ، الذي ازيل حمض كلور الماء منه ، وسُخن حتى درجة الغليان ، لدى معالجته بكبريت الهيدروجين في وسط حمضي (يحوي آثاراً من حمض كلور المـاء) ، يعطي راسباً اسوداً ، لايقبل الانحلال ، سواء في محلول كبريت الامونيوم أم في HNO_3 ، ولكن يقبل الانحلال في الماء الملـكي .

ب - بخر محلول كبريت الزئبق في الماء الملـكي حتى الجفاف تقريبا ، حل القسم المتبقي بواسطة الماء . ارجـع هـذا المحلول بمعالجته بكلور القصديري في وسط يحوي آثاراً من حمض كلور الماء ، فيتشكل تجمع من الزئبق المعدني . حضر ملغمة النحاس بوضع سلك من هذا المعدن في تجمع الزئبق المتشـكل .

ضع هذا السلك النحاسي الملغم ، بعد غسله بالكحول وتجفيفه تماماً ، في انبوب زجاجي جاف ، أحيط قسمه العلوي من الخارج بورقة ترشيح مبللة بالماء ، سخن اسفل الأنبوب ، فيتبخر الزئبق في حال وجوده ، ويترسب على الجدران الداخلية الباردة للانبوب .

ادخل الى الأنبوب بلورة من اليود ، سخن من جديـد اسفل الانبوب ، فيتصعد اليود ، ويتفاعل مع الزئبق المترسب على جدران الانبوب الداخلية ، معطياً بالحرارة يود الزئبق HgI_2 ، ذي اللون الاصفر ، ويتحول الى اللون الاحمر بالبرودة .

ب ـ يعطي سائـــل الاستخلاص ، الذي يحوي آثاراً من الزئبق ، لدى معالجته بمحلول يود البوتاسيوم ١٠ ٪ ، يعطي راسباً أحمراً فاقعاً من يودوزئبقات البوتاسيوم K_2HgI_4 ، يقبل الانحلال في كمية زائدة من يود البوتاسيوم KI .

د ـ يمكننا ايضاً ان نبرهن على وجود الزئبق في المركب المدروس عن طريق ارجاع شوارد الزئبق في السائل المُعطى الى زئبق معدني، بمعالجته بمحلول فورم الدهيد كبريت حماضات الصوديوم في وسط قلوي التفاعل . ولانجراء تفاعل الارجاع هذا ، حل كبريت الزئبق HgS في ١ مليلتر من محلول تحت بروميت الصوديوم ، اضف بضع بلورات من فورم الدهيد كبريت حماضات البوتاسيوم (المعروفة باسم رونغاليت Rongalite) ، سخن قليلا، فيتشكل لديك عكر كدر ، او راسب رمادي ضارب الى السواد .

٣ ـ البيزموث Bi

يمكننا الكشف عن البيزموث في سائل الخلاصـــة المعدنية الناتجة عن عملية الاكسدة غير المباشرة باجراء التفاعلين التاليين :

آ ـ يعطي السائل لدى معالجته بتيار من H_2S في وسط حمضي (يحوي آثاراً من حمض كلور الماء) راسباً من كبريت البيزموث ، يقبل الانحلال في كل من $(NH_4)_2S$ و HNO_3 .

ب ـ يعطي محلول ملح مـــا من املاح البيزموث ، لدى معالجته بيود البوتاسيوم KI (٥٪) ، في وسط يحوي آثارا من حمض الآزوت ، يعطي راسباً اسودا ، يقبل الانحلال بكمية اضافية من يود البوتاسيوم ، ويعطي هذا المحلول الاخير ، لدى معالجته بالانتيبيرين في وسط ذي تفاعل حمضي ضعيف ، راسبا من مادة اليودوبيزموتات ، ذات اللون البرتقالي .

٤ - التوتياء Zn

يمكننا تحري وجود معدن التوتياء في سائل الخلاصة المعدنية الناتجة عن عملية الاكسدة غير المباشرة ، باجراء التفاعلين التاليين :

آ - يعطي المحلول لدى معالجته بكبريت الامونيوم ، وبوجود كلور الامونيوم والنشادر ، راسباً من كبريت التوتياء .

ب - حل الراسب المتشكل في التجربة السابقة بواسطة حمض كلور الماء ، ثم بخر هذا المحلول حتى درجة الجفاف تقريباً . حل القسم المتبقي بكمية مناسبة من الماء ، عالج هـــذا المحلول بسائل فيروسيانور البوتاسيوم ، اذا كان معدن التوتياء موجوداً ، فيتشكل لديك راسب ابيض .

وتجدر الاشارة هنا الى ان وجود آثار من شاردة النحاس Cu^{++} في المحلول المدروس ، ذي التفاعل المعتدل او الحمضي الضعيف ، في سائل يحوي احد املاح التوتياء ، يؤدي الى تشكل راسب ذي لون بنفسجي ـ اسود من زئبق تيوسيانور النحاسي والتوتياء $Hg(SCN)_4]_2\ CuZn$. ولاجراء هذا التفاعل ، اضف الى ١ مليلتر من المحلول المدروس ، ذي التفاعل الحمضي ، (درجة الحموضة تتراوح ما بين ٤ الى ٧) ، قطرة واحدة من محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$ ذي التركيز $\frac{1}{1000}$ ، وقطرتين من محلول زئبق تيوسيانور الامونيوم ، فيتشكل لديك راسب ، ذو لون بنفسجي ضارب الى السواد .

٥ ـ الباريوم Ba

يمكننا الكشف عن الباريوم في سائل الخلاصة المعدنية الناتجـــة عن عملية الاكسدة غير المباشرة ، باجراء التفاعلات التالية :

آ ـ سخن سائل الخلاصة المعدنية من اجل زيادة تركيزه من جهة ، والتخلص من الكلور من جهة اخرى . اضف الى بضع ميليترات من هـــذا السائل ١ ميليتر من NH_4Cl ، وبضع ميليترات من $(NH_4)_2CO_3$ ، فيتشكل لديك راسب . اعزل هذا الراسب بالترشيح ثم حله في HCl . بخر هذا السائل ، ثم حله من جديد بواسطة الماء .

ب ـ اضف الى بضع ميليترات من هذا السائل بضع قطرات من HCl و ٢ ميليتر من محلول $(NH_4)_2SO_4$ المشبع ، فيتشكل ، لدى التسخين في حمام مائي ، راسب ابيض اللون من كبريتات الباريوم $BaSO_4$. ومن الجدير بالذكر هنا أن الرصاص يسلك السلوكية نفسها ويعطي هو نفسه راسباً أبيض .

جـ ـ ان المحلول ، الذي تم تحضيره في الفقرة آ لايشكل راسباً لدى معالجته بتيار من كبريت الهيدروجين SH_2 .

د ـ خـذ قليلاً من كربونات الباريوم وحله في حمض الخل ، أضف بضع ميليترات من محلول كرومات الأمونيوم ، فيتشكل لديـــك راسب من كرومات الباريوم .

القسم الثاني

المواد العضوية السامة في البول

البار بيتوريات

الكاربامات

البنزازيبين الثنائية

البنزوديازيبين

الفينوتيازين

اشباه القلويات

التحليل السمي السريع للبول

Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

تختلف الخطوات الاولى، التي يجب اتباعها لتحري وجود المواد العضوية السامة في البول عنها في الدم او في الاحشاء . ان عـدم وجود المواد البروتينية عادة في البول ، لا يستدعي اجراء عملية التجريد ، التي يجب القيام بها ، كخطوة اولى ، لدى دراسة الدم او الاحشاء ، حيث يتم تجريدها من المواد البروتينية بمعالجتهـــا بكبريتات الامونيوم او تنغستات الصوديوم . ويعمد قبل عملية الاستخلاص الى اجراء تفاعل حلمأة (تفكيك بوجود الماء) في وسط حمضي للمركبات الغليكورونية والمواد الدوائية المرتبطة بالمواد البروتينية .

امـــا في دراسات تحري وجود المواد العضوية السامة في البول ، حيث لا تصادف عادة مواد بروتينية ، فتفاعـلات الكشف لا يسبقها تجريد او تفكيك ، انما تجرى مباشرة . ولكن على اية حال ، يتوجب هنا اجراء تفاعل الحلمأة (التفكيك بوجود الماء) من اجل تحرير المواد التي تكون مرتبطة بمواد اخرى، كالمورفين مثلا .

ويجدر بنا ، ونحن بصدد الكشف عن المواد العضوية السامة في البول ، ان نتذكر الحقائق الاساسية التالية :

١ ــ ان اشباه القلويات الاساسية لا تقبل الانحلال بالماء، انما تنحل بالمذيبات العضوية، اما اذا كانت هذه المواد بحالة املاح، فانها تقبل عندئذ الانحلال بالماء، بينما لا تقبل الانحلال في الكحول الايتيلي. ويمكن ، عندما تكون هذه الاملاح بحالة محاليل ،تفكيكها بواسطة الاسس (الاسس العادية المعروفة والكربونات، ويمكن استعمال الكربونات الثنائية ايضا) .

اما فيما يتعلق بالستركنين والمورفين ،اللذين يشذان في خصائصها عن بقية اشباه القلويات الاساسية ،فان المادة الاولى لا تقبل الانحلال في الايتر الا بمقدار،

في حين ان المورفين المتبلور لا يقبل الانحلال في الايتر ابداً . بيد ان هاتين المادتين شبيهتي القلويات تقبلان الانحلال بالكلوروفورم .

٢ ـ ان الباربيتوريات لا تقبل الانحلال الا قليلا بالماء النقي ، انما تنحل في الكحول الايثيلي وفي الايتر وفي المذيبات الكلورية ، وعلى اية حال ، تقبل الباربيتوريات الانحلال في الماء ذي الطور القلوي، وذلك اثر تشرد زمرة واحدة او زمرتين من NH تتوضعان بين ثلاث زمر ذات كهربائية سالبة .

٣ ـ ان الكاربامات تقبل الانحلال في المذيبات العضوية، ولا تقبل الانحلال الا بمقدار في الماء البارد ، وتكون هذه المركبات ثابتة في وسط حمضي او في وسط قلوي بارد .

٤ ـ ان البنزازيبين الثنائية تقبل الانحلال في المذيبات العضوية، ولا تقبل الانحلال في الماء . اما املاح هذه المواد فانها تقبل الانحلال في الماء ، ولا تقبل الانحلال في المذيبات العضوية . هذا ما عدا الكلورهيدرات لعدد من هذه المركبات، كالايميرامين المنقوص الميتيل والميبريين الثلاثي والكلور ـ ايميرامين، التي تقبل الانحلال في الكلوروفورم . كما ان خلاصات هذه المواد يمكن ان تكون على شكل محاليل ذات تفاعل حمضي (باضافة HCl) ، او ذات تفاعل قلوي .

٥ ـ ان مركبات البنزوديازيبين ، التي هي اسس ضعيفة ، ماعدا ، الكلورديازيبوكسيد ، الذي يعتبر اساساً قوياً ، لاتقبل الانحلال في الماء ، انما تقبل الانحلال في المذيبات العضوية . كما ان املاح هذه المواد تقبل الانحلال بالماء.

٦ ـ ان مركبات الفينوتيازين هي أسس تستعمل بحالة املاح ، كالكلورهيدرات والمالات. ان هذه الاملاح تقبل الانحلال بالماء وفي الكحول الايثيلي ، كما انها تقبل الانحلال في المذيبات العضوية .

أ ـ مبدأ الاستقصاء

١ ـ استخلاص بعض المواد السامة من البول بواسطة الكلوروفورم في وسط ذي تفاعل حمضي

لدى مزج البول ، الذي جعل ذو تفاعل حمضي ، مع الكلوروفورم ، يتشكل طور يحوي المواد التالية :

أ ـ الباربيتوريات .

ب ـ الكاربامات .

جـ ـ البنزوازيبين الثنائية .

د ـ البنزوديازيبين .

هـ ـ الفينوتيازين .

و ـ بعض اشباه القلويات ذات الخصائص غير العادية ، كالكولشيين والناركوتين . ويمكننا الآن ان ندرس خصائص كل مجموعة من هذه المجموعات بتفاعل معين او بعدد من التفاعلات، التي تخصص المجموعة دون غيرها، كما يمكن تحري المادة السامة بطريقة الاستشراب على طبقة رقيقة chromatographie sur couche mince ، كما يمكن التأكد من صحة هذه النتائج ، بالكشف عن السم بمقياس الضوء الطيفي spectrophotometre .

٢ ـ استخلاص بعض المواد السامة من البول بواسطة الكلوروفورم في وسط ذي تفاعل قلوي

لدى مزج البول، الذي جعل قلوي التفاعل ، مع الكلوروفورم ، يتشكل طور، يحوي المواد اشباه القلويات ، التي يمكن كشفها بتفاعلات لونية ، تخصص كل واحدمنها مركباً من هذه المركبات دون غيره ، كما يمكن تحري وجودها بطريقة الاستشراب على طبقة رقيقة .

ب ـ طريقة العمل

١ ـ استخلاص بعض المواد السامة من البول بواسطة الكلوروفورم في وسط ذي تفاعل حمضي .

اضف الى ٥٠ مليلتر من البول بضع قطرات من حمض كلور الماء حتى يصبح التفاعل حمضياً . ضع هذه الكمية من البول في حبابة ابانة ،واضف اليها ٢٠ مليلتر من الكلوروفورم ،ثم حرك جيداً . اقلب حبابة الابانة رأساً على عقب عدداً من المرات،ودعها تستقر مدة عشر دقائق. افصل الطور المائي،واجمع طور الكلوروفورم ، ثم استخلص الطور المائي من جديد بمقدار ١٠ مليلتر من الكلوروفورم . اضف خلاصتي الكلوروفورم الى بعضهما،اغسل الخلاصة ببعض مليلترات من الماء المقطر . ثم جفف باضافة كمية قليلة من Na_2SO_4 اللامائية. رشح على ورقـــة ترشيح ذات ثقبات ، ثم بخر . ان القسم المتبقي يحوي المركبات التالية :

١ ـ الباربيتوريات .

٢ ـ الكاربامات .

٣ ـ البنزازيبين الثنائية .

٤ ـ البنزوديازيبين .

٥ ـ الفينوتيازين .

٦ ـ بعض أشباه القلويات (الكولشيسين والناركوتين) .

حل هذا القسم المتبقي بواسطة ١٠ الى ٢٠ مليلتر من الكلوروفورم . اننا نطلق من الآن وصاعداً على هـذا المحلول اسم المحلول A ، وسنستعمله لتحري وجود المواد السامة بالطرائق التالية :

آ ـ تفاعلات الكشف (بعد تبخير الكلوروفورم) .

ب ـ الاستشراب على طبقة رقيقة .

جـ ـ مقياس الضوء الطيفي (الباربيتوريات) .

٣ ـ استخلاص بعض المواد السامة من البول بواسطة الكلوروفورم في وسط ذي تفاعل قلوي

ان الطور المائي للبول ذي التفاعل الحمضي ، الذي تم عزله عن طور الكلوروفورم في التجربة السابقة ، يحول الآن الى محلول ذي تفاعل قلوي واضح ، باضافة كاربونات الصوديوم الثنائية . ومن أجل تحقيق هـذا الغرض أضف كاربونات الصوديوم الثنائية ، وهي بحالة مسحوق ، بكميات ضئيلة ، وعلى دفعات متتالية ، حتى يتوقف انطلاق الغاز (تحتاج من ٥ الى ١٠ غرامات) . تأكد من ان تفاعل المحلول اصبح قلوياً بواسطة ورق عباد الشمس . استخلص فوراً بواسطة ٢٠ ملياتر من الكلوروفورم . اغسل طور الكلوروفورم ببضع ملياترات من الماء المقطر ، ثم جففه باضافة مسحوق Na_2SO_4 اللامائي ورشح على ورقة ترشيح ذات ثنيات . ولدى تبخر محلول الكلوروفورم ، تحصل على قسم متبق ، يتألف من أشباه القلويات ، التي تم استخلاصها في وسط قلوي . حل هذا القسم المتبقي بواسطة ٢٠ ملياتر من الكلوروفورم . اننا نطلق على هذا المحلول من الآن وصاعداً اسم المحلول B ، وسنستعمله لتحري وجود المواد السامة بالطرائق التالية :

آ ـ التفاعلات العامة لأشباه القلويات (بعد تبخير الكلوروفورم $CHCl_3$) .

ب ـ التفاعلات النوعية الخاصة بكل مادة شبه قلوية (ايضاً بعد تبخير الكلوروفورم) .

جـ ـ الاستشراب على طبقة رقيقة .

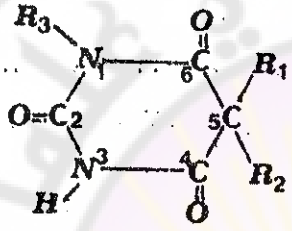
الفصل الرابع

الباربيتوريات

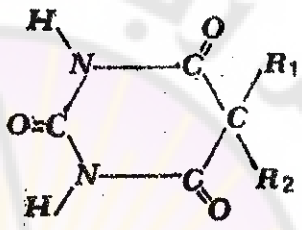
الخصائص العامة:

تتميز جميع المركبات الباربيتورية barbituriques بتفاعل Parri ، الذي يخصصها دون غيرها من المواد . ولاجراء هذا التفاعل اضف الى المحلول الكحولي للمادة الباربيتورية قطرة واحدة من $Co(NO_3)_2$ ، وقطرة من NH_4OH ذي التركيز $\frac{1}{10}$ ، فيصبح لون المزيج بنفسجيا . ويرجع اللون البنفسجي هذا الى تشكل معقد معدني من المركب الباربيتوري وملح الكوبالت .

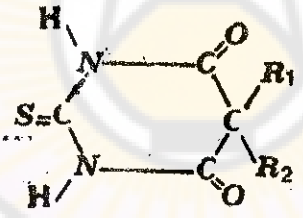
ومن اجل التعرف على المركبات الباربيتورية ومعايرتها في الوقت نفسه يعمد عادة الى استخلاصها من الطور المحضي ، بمزج هذا الطور بمحلول قلوي التفاعل ، درجة حموضته تساوي ١٠ ($pH = 10$) ، ومن ثم تحديد طيف امتصاص هذا المحلول بواسطة جهاز الطيف الذي يستعمل الاشعة فوق البنفسجية . تعدل عندئذ درجة الحموضة من ١٠ الى ٢ باضافة محلول حمض كلور الماء مثلا ، ثم يحدد طيف الامتصاص من جديد (انظر الفقرة الخاصة بتحري وجود الباربيتوريات بواسطة مقياس الضوء الطيفي) .



1, 5,5′ trisubstitués



5, 5′ disubstitués



thiobarbituriques

Damascus University

١ - طريقة الاستشراب على طبقة رقيقة

تستعمل في هذه الطريقة صفائح من هلام السيليس المشبع بمادة الفلوريسيئين ، تسمح بتحديد البقع بواسطة الاشعة فوق البنفسجية ، كما ان هذه الطريقة تمكننا من مقارنـــة المركب المجهول مع مركب شاهد ذي تركيز معروف ، وذلك باستعمال مذيبات هجرة متباينة وكواشف بقع مختلفة . ويمكننا ، من اجـــل تطبيق هذه الطريقة ، استعمال المحلول الكلوروفورمي A ، الذي تم الحصول عليه نتيجة استخلاص البول بالكلوروفورم في وسط ذي تفاعل حمضي .

آ - تحضير الصفيحة :

١ - قسم الصفيحة الى قسمين بواسطة خط عامودي تجريه بقلم الرصاص .

٢ - حدد بواسطة القلم آثار خط الانطلاق ، وذلك في قاعدة الصفيحة ، على بعد ٢ سنتيمتر من حافة الصفيحة .

ب - وضع المركب على الصفيحة :

١ - يتم وضع المركب على خط الانطلاق ، ويكون بعد كل توضع عن الآخر بحدود ١٫٥ سنتيمتر ، ويكون التوضع الاول على بعد ١٫٥ سنتيمتر من الحافة الجانبية للصفيحة . حدد مكان كل توضع بواسطة قلم الرصاص .

٢ - يتم وضع المركب السائـــل على الصفيحة بواسطة انبوب زجاجي شعري . ضع نهاية الانبوب الشعري في القارورة التي تحوي الخلاصـــة الكلوروفورمية للباربيتوريات ، المس بهذه النهاية المنطقة ، التي تم تحديدها بقلم الرصاص مسبقاً . يجب ان لا يزيد قطر كل توضع عن ٥ مليمتر . دع الصفيحة فترة قصيرة من الزمن ، تكفي كي تجف التوضعات ، ضع توضعات جديدة في النقاط السابقة نفسها ، جفف من جديد . كرر هذه العملية من ٣ الى ٥ مرات ،

وذلك تبعاً لكبر قطر نهاية الانبوب الزجاجي الشعري . طبق الطريقة نفسها على محلول الباربيتوريات الشاهد .

هـ ـــ الهجرة الاولى

تنجز الهجرة بواسطة مزيج من المذيبات التالية ، شريطة ان تكون على درجة عالية من النقاوة تناسب التحليل الكيميائي الدقيق : الكلوروفورم ٥٠ حجما ، البروبانول المتساوي ٥٠ حجماً ، NH_4OH ١٠ حجوم .

اشبع وسط الحجرة cuve بوضع ورقة ترشيح مشبعة بالسائل المذيب داخل الحجرة . تستغرق الهجرة مدة ساعة الى ساعة ونصف . حدد النهاية الامامية للسائل المذيب . جفف الصفيحة في الهم .

و ـــ قراءة الصفيحة

١ ـ القراءة بواسطة الاشعة فوق البنفسجية

لاحظ الصفيحة تحت الاشعة فوق البنفسجية قبل ان تعاملها بابخرة النشادر . ان المركب الباربيتوري الوحيد ، الذي يمكن ان يرى في مثل هذه الحالة هو التيوبنتال . ضع الصفيحة الآن في حجرة تحوي ابخرة النشادر ، ثم اقرأ الصفيحة تحت الاشعة فوق البنفسجية . حدد بواسطة القلم البقع ، التي يمكن ملاحظتها .

٢ ـ القراءة بواسطة الاظهار

أ ـ بواسطة $KMnO_4$ ذي التركيز ١ ٪ : غط نصف الصفيحة بواسطة قطعة من الورق المقوى ، ورذ بلطف النصف الأول بمحلول $KMnO_4$ ذي التركيز ١ ٪ . ان سرعة زوال اللون تتوقف على طبيعة السلسلة الجانبية في المركب الباربيتوري : فهي مرتفعة اذا كان المركب يحوي سلسلة الاليل ،

واشد بطئاً اذا كان المركب يحوي سلسلة من نوع آخر .

ب - بواسطة HgO والفينيل كاربازون الثنائي ، غط نصف الصفيحة ، الذي كنت قد رذذته في التجربة السابقة بمحلول $KMnO_4$ ، وبلل النصف الآخر في البدء بمحلول تفاعل يحوي كبريتات الزئبق ، ومن ثم بمحلول الفينيل كاربازون الثنائي . سجل لديك الوان البقع التي ظهرت ، وكذلك قيم Rf ، ويمكننا ان نستنتج من القيم ، التي نحصل عليها ، ان سرعة الهجرة الخاصة بالمركبات الباربيتورية المختلفة ، تتناسب بصورة عامة مع طول المدة التي يستغرقها تأثير المركب . فمركب باربيتوري ذو تأثير بطيء - كالفينوباربيتال - يهاجر مسافة اقصر من مركب باربيتوري ذي تأثير سريع ، كالسيكوباربيتال مثلا ، او من مركب ذي تأثير سريع جداً كالهيكزوباربيتال . ويبين الجدول التالي قيم معامل التوزع repartition factor ، او اختصاراً Rf ، لعدد من المركبات الباربيتورية .

المركب الباربيتوري	Rf	
الوباربيتال (دبال)	٠,٦٠	Allobarbital (Dial)
اموباربيتال (يونوكتال)	٠,٧٤	Amobarbital (Eunoctal)
باربيتال (فيرونال)	٠,٥٥	Barbital (Véronal)
بوتال بيتال (ساندوبتال)	٠,٧٠	Butalbital (Sandoptal)
بوتوباربيتال (سونيريل)	٠,٦٩	Butobarbital (Sonéryl)
هيكزوباربيتال(نوكتيفان)	٠,٨٠	Hexobarbital (Noctivan)
بنتوباربيتال (نومبتال)	٠,٧٥	Pentobarbital (Nembutal)
تيوبنتال (بنتوتال)	٠,٧٩	Thiopental (Penthotal)
فينوباربيتال (غاردينال)	٠,٤٣	Phénobarbital (Gardénal)
سيكوباربيتال(ايمينوكتال)	٠,٧٨	Sécobarbital (Immenoctal)
فينباربيتال(سونوكتان)	٠,٥٥	Vinbarbital (Sonuctane)

٥ ـ الهجرة الثانية

تنجز الهجرة بواسطة مزيج من المذيبات التالية ، شريطة ان تكون على درجة عالية من النقاوة ، تناسب التحليل الكيميائي الدقيق : الكلوروفورم ٥٠ حجماً ، والاسيتون ٤٠ حجماً ، والايثيل امين الثنائي ١٠ حجوم. ان هذه المذيبات تستعمل ايضاً من اجل دراسة هجرة الكاربامات .

يستعمل كل طالب صفيحة خاصة به ، ويضع عليها في الوقت نفسه شواهد الكاربامات . تتراوح مدة الهجرة ما بين ساعة واحدة الى ساعة ونصف الساعة. ضع اشارة تبين الحدود الامامية ، التي وصل اليها السائل المذيب .

و ـ قراءة الصفيحة

١ ـ القراءة بواسطة الاشعة فوق البنفسجية

لاحظ الصفيحة ، وهي لا تزال مشبعة بسائل الهجرة ، تحت الاشعة فوق البنفسجية . ان البازيتوربات تظهر ، في مثل هذه الدراسة ، واضحة على قعر اخضر شاحب .

٢ ـ القراءة بواسطة الاظهار

جفف الصفيحة جيداً في المحم . ضع كمية مناسبة ، على شكل رذاذ ، من كاشف ثاني فينيل الكاربازون الزئبقي على الصفيحة (يحضر هذا الكاشف بمزج حجمين متساويين من المركبين آ و ب،ويتألف آ من غرام واحد من $HgCl_2$ النقي ، و ١٠٠ مليلتر من الكحول الايتيلي بدرجة ٩٠ . اما ب فيتألف من ٠,٠٥ غرام من ثاني فينيل الكاربازون النقي ، و ١٠٠ مليلتر من $CHCl_3$) . ضع الصفيحة مرة ثانية في المحم من اجل ازالة اللون الاخضر الشاحب . ولدى

اخراج الصفيحة من الهم، تظهر الباربيتوريات على شكل بقع ذات لون وردي ضارب الى البنفسجي .

٢ - طريقة القياس الضوئي الطيفي

أ - المبدأ

ان امتصاص محاليل الباربيتوريات المائية للاشعة فوق البنفسجية يعتمد اعتماداً مباشراً على درجة حموضة pH هذه المحاليل ، ذلك ان محاليل الباربيتوريات غير القابلة للتشرد ، تمتص هذه الاشعة امتصاصاً ضعيفاً جداً، ويأتي البرهان على هذه الحقيقة من الملاحظات التالية :

١- ان المحاليل غير القابلة للتشرد تبدي في درجة حموضة تساوي ٢ (pH=2) شدة امتصاص ضعيفة جداً في طول موجة قدرها ٢٣٨ نانومتر .

٢- في درجة حموضة تساوي ١٠، يظهر اول شريط امتصاص مميز في حدود ٢٤٠ نانومتر ، مما يدل على تحقق التشرد الاول لهذه المواد نتيجة تحرر بروتون واحد ، ينطلق من زمرة الامين الثانوية في رقم ١ من الحلقة الباربيتورية .

٣ - في درجة حموضة تساوي ١٣ ، يظهر شريط امتصاص ثان في منطقة الموجات ذات الطول الكبير للاشعة فوق البنفسجية ، ويتشكل هذا الشريط نتيجة تحقق التشرد الثاني .

ومن الجدير بالذكر هنا ان الخصائص الضوئية لمحاليل كل فئة من فئات الباربيتوريات هي خصائص نوعية مميزة ، وتختلف من فئة الى اخرى . ويمكن الاعتماد على الخصائص الضوئية في تمييز محاليل هذه الفئات عن بعضها .

ويمكن ، بناء على هذه الحقائق ، استخلاص الباربيتوريات في وسط حمضي بواسطة الكلوروفورم . تحل الباربيتوريات عندئذ في سائل ذي تفاعل قلوي . يعمد آنئذ الى قراءة طيف الاشعة فوق البنفسجية في درجة حموضة تساوي ١٠ . تحول في هذه المرحلة درجة حموضة المحلول من التفاعل القلوي الى التفاعل الحمضي ، لتصبح هذه الدرجة تساوي ٢ ، ويقرأ الطيف من جديد .

ب - طريقة العمل

خذ مقدار ٢٫٥ مليلتر من البول ، واجعل تفاعل السائل حمضياً باضافة ٠٫٥ مليلتر من H_2SO_4 ذي التركيز ١٠ ٪ . استخلص ما يوجد في هذا السائل من مواد بواسطة ١٠ مليلتر من الكلوروفورم . افصل طبقة الكلوروفورم المتشكلة . يعاد الاستخلاص من جديد مرتين اخريين متتاليتين ، ويستعمل في كل مرة مقدار ١٠ مليلتر من الكلوروفورم . تجمع الخلاصات الكلوروفورمية ، وتغسل بمقدار ١٠ مليلتر من المحلول الواقي الذي تساوي درجة حموضته ٧٫٤ .

رشح الخلاصة بواسطة Na_2SO_4 اللامائية . ويمكن ايضاً ان يجرى القياس الضوئي الطيفي على محلول الكلوروفورم ذي التفاعل الحمضي ، الذي كنا قد اشرنا اليه في نهاية الفقرة السابقة ، وذلك بعد ان يتم فصل الخلاصة الكلوروفورمية للبول .

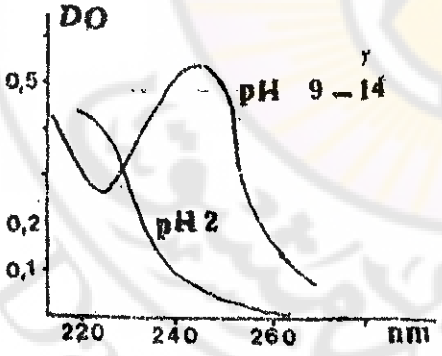
ويتم في هذه المرحلة من التجربة استخلاص الباربيتوريات من السائل الكلوروفورمي بواسطة ٦ مليلتر من المحلول الواقي ، الذي تساوي درجة حموضته ١٠ . يجمع السائل المتشكل ذي التفاعل القلوي في انبوب اختبار نظيف جداً . يوضع ٣ مليلتر من هذا المحلول في حجيرة من الكوارتز ، ويقرأ

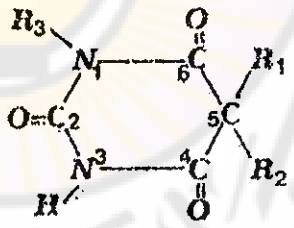
الطيف ما بين ٢٢٠ ـ ٣٢٠ نانومتر ، وبذلك يتم الحصول على طيف الامتصاص الاول .

تجرى قراءة مماثلة على ٣ مليلتر من البول الشاهد ، عولجت واستخلصت وفقاً للطريقة السابقة ، دونما احداث اي تعديل او تغيير ، وتوضع هذه الكمية في الحجيرة الشاهدة الثانية .

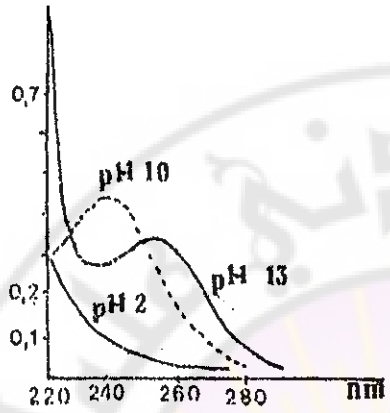
يضاف في هذه المرحلة من التجربة مقدار ١ر٠ مليلتر من H_2SO_4 ذي التركيز ٣٠٪ الى كل حجيرة من الحجرتين ، التجريبية والشاهد ، ثم تعاد قراءة الطيف ما بين ٢٢٠ و ٣٢٠ نانومتر ايضاً ، حيث يتم الحصول على طيف الامتصاص الثاني .

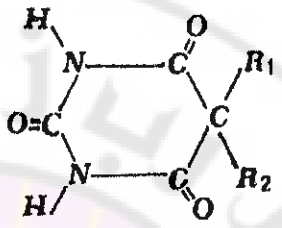
هذا ونورد فيما يلي الصيغ الكيميائية الثلاث للمواد الباربيتورية .



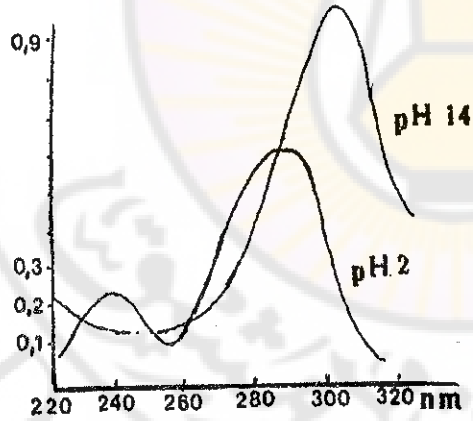


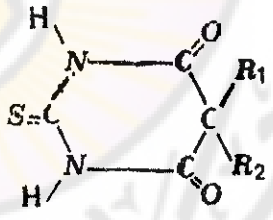
1, 5, 5 trisubstitués





5, 5 disubstitués





thiobarbituriques

الفصل الخامس

الكاربامات

آ ـ تفاعلات الكشف

تتميز الكاربامات carbamates الاولية باتحادها بالالدهيدات ، وبخاصة بالفورفورال ، وبارا ثنائي مبتيل امينوبنز الدهيد (ويختصر هذا المركب عادة بالاحرف P . D . M . B) ، لتعطي باتحادها هذا ، وفي شروط معينة ، مركباً ملوناً. ويمكن تمثيل ذلك بالتفاعل التالي :

$$2R-OC(=O)-NH_2 + R'CHO \rightarrow R-OC(=O)-N(H)-CH(R')-N(H)-OC(=O)-R + H_2O$$

ومن اجل انجاز هذا التفاعل، تحل كمية مناسبة من الكاربامات في ١ مليلتر من محلول انيسول ـ حمض الخل في انبوب اختبار . نضع انبوب الاختبار الآن في وسط درجة حرارته تتراوح ما بين ٢ و ٥ درجات مئوية ، بحيث نضيف على التتالي:

١ اسيتون ٠,٥٠ مليلتر

٢ - محلول P . D . M . B . ٠,٣٠ مليلتر

(يحضر هذا المحلول باضافة ١٤ غرام من P . D . M . B . الى ١٠٠ مليلتر من الانيسول) .

٣ - محلول $AlCl_3$ ٢ مليلتر

(يحضر هذا المحلول باضافة ٤,٥ غرام من $AlCl_3$ الى ١٠٠ مليلتر من الانيسول) ان ظهور لون وردي يدل دلالة واضحة على وجود الكاربامات في المركب المدروس

ب - الاستشراب على طبقة رقيقة

كما هي الحال في جميع تجارب الاستشراب على طبقة رقيقة ، يتم وضع المركب في منطقة من الصفيحة تقع على بعد ٢,٥ سنتيمتر من قاعدتها ، ويكون بعد كل نقطة يتم وضع المركب فيها ١,٥ سنتيمتر عن النقاط الاخرى. ويعمد دائماً الى تحديد هذه النقاط بواسطة قلم الرصاص .

هذا ، ويمكن استعمال المركبات التالية كشواهد :

١ - ميبروبامات : ايكوانيل .

٢ - كاربامات ميتيل - ٣ بنتينول - ٢ : N - اوبليفون .

٣ - كاريسوبرودول : فليكسارتال .

١ - الهجرة

تنجز الهجرة بواسطة مزيج من المذيبات التالية ، شريطة ان تكون على

درجة عالية من النقاوة تناسب التحليل الكيميائي الدقيق : الكلوروفورم ٥٠ حجما ، الاسيتون ٤٠ حجما ، ثنائي ايتيل امين ١٠ حجوم . ومن الجدير بالذكر اننا قد استعملنا هذا المركب المذيب عند دراسة هجرة الباربيتوريات (يرجع الى التجربة الثانية في دراسة كشف الباربيتوريات بطريقة الاستشراب على طبقة رقيقة) ٥

٢ - قراءة الصفيحة

أ - القراءة بواسطة الاشعة فوق البنفسجية

افحص الصفيحة التي لاتزال مشبعة بسائل المجرة تحت الاشعة فوق البنفسجية . ان هذه الصفيحة ستظهر مجردة من اية بقعة مميزة .

ب - القراءة بواسطة الاظهار

جفف الصفيحة جيداً في الهم ، ضع عليها كمية مناسبة من رذاذ كاشف ثاني فينيل الكاربازون الزئبقي . ارجع الصفيحة ثانية الى الهم من اجل ازالة لون الارضية . ولدى اخراج الصفيحة من الهم تظهر الكاربامات على شكل بقع ملونة مميزة . فبقع كاربامات الميثيل - ٣ بنتينول - ٢ تأخذ لوناً ازرق بنفسجياً ، وبقع الميبروبامات والكاريسوبرودول تأخذ لوناً ورديا . اما قيم معامل التوزع Rf لهذه المركبات فهي التالية :

١ - الميبروبامات	Méprobmate	٠٫٥٥
٢ - الكاريسوبرودول	Carisoprodol	٠٫٨١
٣ - كاربامات الميثيل -	Carbamate de Méthyl -3	
٣ بنتينول - ٢	Penthyn-ol-2	٠٫٨١

الفصل السادس

مركبات البنزازيبين الثنائية

آ ـ تفاعلات الكشف

تعطي مركبات البنزازيبين الثنائية dibenzazepines عـــدداً من المواد الملونـــة لدى تفاعلها مع بعض المواد المؤكسدة ، وبخاصة $K_2Cr_7O_2$ أو $KMnO_4$ ، في وسط يحوي إما حمض الكبريت وإما مزيج سلفونتو و فوق الكلوري . ويمكن ايضاً في مثل هذه الدراسات استعمال حمض الآزوت كوسط مؤكسد . وتتضمن اختبارات الكشف عن مركبات البنزازيبين الثنائية اجراء التجارب التالية :

١ ـ اضف الى كمية قليلة من المركب المدروس ١ مليلتر من H_2SO_4 ذي التركيز ١٠٪ ، وقطرة واحدة اما من محلول $K_2Cr_2O_7$ ذي التركيز ١ ٪ ، واما من محلول $KMnO_4$ ، ذي التركيز ١٪ ، فيتشكل لدينا لون ازرق حاد ، يتحول تدريجياً الى لون بني .

اما اذا كان المركب المدروس يحوي مشتقات البنزازيبين الثنائية المنقوصة الهيدروجين ، كالاوبيبرامول والتيغريتول مثلا ، فان اللون المتشكل يكون اصفراً ، يصبح تدريجياً شديد الفلورة .

٢ ـ حل في جفنة كمية قليلة من احدى مركبات البنزازيبين بواسطة ٥ر٠ مليلتر من الماء المقطر . اضف الى هذا المحلول ٥ر٠ مليلتر من $K_2Cr_2O_7$ في وسط يحوي مزيج سلفونترو فوق الكلوري . ان وجود مركبات البنزازيبين الثنائية في الوسط يؤدي الى تشكل لون ازرق ثابت . وتعطي مركبات البنزازيبين المنقوصة الهيدروجين ، كالاوبيبراميول والتيغريتول مثلاً ، في الشروط نفسها لوناً اصفراً حاداً متفاوراً . اما ثاني كرومات البوتاسيوم في وسط يحوي مزيج سلفونترو فوق الكلوري ، فيحضر باضافة المواد التالية الى بعضها :

محلول مائي من $K_2Cr_2O_7$ ذي التركيز ٢ ٪ : ١٠٠ حجم

حمض الكبريت النقي ذي الكثافة ١ر٨٣ ، ممدداً الى ٣٠٪ (حجم الى حجم) : ١٠٠ حجم .

حمض الآزوت النقي ذي الكثافة ١ر٣٨ ، ممدداً الى ٥٠٪ (حجم الى حجم) : ١٠٠ حجم .

الحمض فوق الكلوري النقي ذي الكثافة ١ر٦٧ ، ممدداً الى ٣٠٪ (حجم الى حجم) : ١٠٠ حجم

هذا ويمكن اجراء التفاعل السابق على مشتقات الفينوتيازين ، فيظهر عندئذ لون وردي او ازرق ، يختفي بسرعة كبيرة .

٣ ـ تعطي مركبات البنزازيبين الثنائية في وسط يحوي حمض الآزوت المركز لوناً ازرق ، يتحول تدريجياً الى لون اخضر فاصفر .

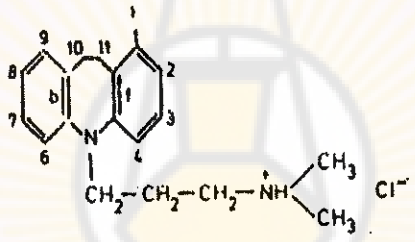
ونجدر الاشارة الى ان محاليل البنزازيبين الثنائية تتميز بكونها تتوسب لدى معالجتها بالكواشف العامة لاشباه القلويات . كما يمكن التعرف على مشتقات البنزازيبين الثنائية بخصائصها المميزة لها بعد استخلاصها من البول بواسطة الكلوروفورم في وسط قلوي .

ب - الاستشراب على طبقة رقيقة:

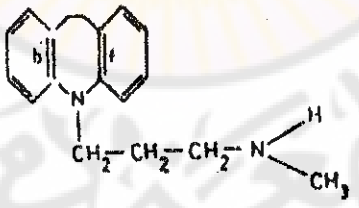
حضر الصفيحة الخاصة بالاستشراب وفقاً للطريقة المعتادة . ضع نقاط المركب المدروس على خط يبعد مقدار ٢٫٥ سنتيمتر من حافة الصفيحة ، على ان تبعد النقاط عن بعضها مقدار ١٫٥ سنتيمتر . حدد النقاط ، التي تحوي المركب بواسطة قلم الرصاص . استعمل المحاليل التالية كشواهد للتجربة :

الايميبرامين	Imipramine	التوفرانيل	Tofranil
الاميبرامين المنقوص الميتيل	Desméthylimipramine	البيرتوفران	Pertofran
البريمين الثلاثي	Triméprimine	السورمونتيل	Surmontil
كلور الايميبرامين	Chlorimipramine	الانافرانيل	Anafranil

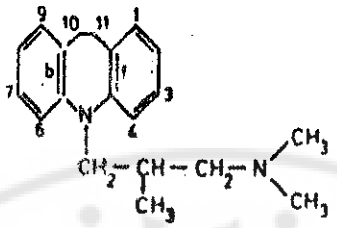
ضع على الصفيحة نفسها عينات ثلاث من مشتقات الفينوتيازين .



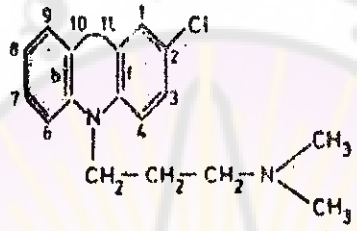
Imipramine



Desméthylimipramine



Triméprimine



Chlorimipramine

١ ـ الهجرة الاولى

يستعمل كسائل للهجرة في هذه التجربة التولوين والاسيتون بنسبة ٨٠ حجماً من المادة الاولى ، الى ٢٠ حجماً من المادة الثانية ، شريطة ان تكون هاتين المادتين على درجة عالية من النقاوة ، تناسب التحليل الكيميائي الدقيق .

ضع ايضاً في الحجرة ،التي تحوي السائل المذيب بيشر ،يحوي كمية من النشادر تكفي لاشباع جو الحجرة بهذا الغاز ، دع الصفيحة في سائل الهجرة كالمعتاد كيما تتم هذه الهجرة .

٢ ـ قراءة الصفيحة

آ ـ القراءة بواسطة الاشعة فوق البنفسجية

ان جميع مشتقات البنزازيبين الثنائية تظهر على الصفيحة لدى فحصها تحت

الاشعة فوق البنفسجية وهي لا تزال مشبعة بسائل الهجرة . حدد البقع ، التي تلاحظها بواسطة قلم الرصاص . جفف الصفيحة بوضعها المدة الكافية في المحم .

ب - القراءة بواسطة الاظهار

١ - ضع على الصفيحة ، التي تم تجفيفها في المحم ، كمية من الكاشف المؤكسد لفوق كلورير الحديد على شكل رذاذ ، فتظهر البقع عندئذ ملونة بلون رمادي ضارب الى الخضرة . اما الكاشف المؤكسد لفوق كلور الحديد فيحضر بمزج المواد التالية مع بعضها :

محلول فوق كلور الحديد ذي الكثافة ١٫٢٦	١٠ مليلتر
حمض الكبريت النقي ذي الكثافة ١٫٨٣	١٥٠ مليلتر
ماء مقطر	٣٥٠ مليلتر

٢ - اذا وضع على الصفيحة كمية مناسبة من محلول $NaNO_2$ في الحمض فوق الكلوري عوضاً عن وضع رذاذ الكاشف المؤكسد لكلور الحديد $Fe\,Cl_3$ ، فان بقع مشتقات البنزازيبين الثنائية تظهر ملونة باللون الاصفر . هذا ، ويحضر محلول $NaNO_2$ في الحمض فوق الكلوري بمزج ٩٧ مليلتر من محلول الحمض الكلوري ذي التركيز ١٠٪ مع ٣ مليلتر من $NaNO_2$ ذي التركيز ٥٫٠ ٪ .

اما قيم معامل التوزع Rf للمركبات الشاهدة فهي كما يلي .

الايميبرامين	Imipramine	٠٫٢٥
الايميبرامين المنقوص الميتيل	Desméthylimipramine	٠٫٠٧
الميبريمين الثلاثي	Triméprimine	٠٫٤٩
كلور الايميبرامين	Chlorimipramine	٠٫٣٤

٣ ـ الهجرة الثانية

يستعمل في هذه التجربة كسائل للهجرة مزيج من المذيبات التالية شريطة ان تكون على درجة عالية من النقاوة ، تناسب التحليل الكيميائي الدقيق : البنزين ١٠٠ حجم ، الاسيتون ٢٠ حجم ، ماءات الامونيوم ١٠ حجوم .

ضع على الصفيحة ايضاً مشتقات الفينوتيازين . دع الصفيحة في الحجرة ، التي تحوي سائل الهجرة حتى تحدث هذه الهجرة .

١ ـ قراءة الصفيحة

أ ـ القراءة بواسطة الاشعة فوق البنفسجية

ان جميع مشتقات البنزازيبين الثنائية تظهر على الصفيحة على شكل بقع واضحة اذا لوحظت هذه الصفيحة تحت الاشعة فوق البنفسجية . حدد البقع التي تلاحظها بواسطة قلم الرصاص .

ب ـ القراءة بواسطة الاظهار

ضع على الصفيحة كمية كافية ، على شكل رذاذ ، اما من كلوريد الحديد $FeCl_3$ المذاب في حمض الكبريت ، واما من محلول $NaNO_2$ في الحمض فوق الكلوري . لاحظ البقع الخاصة بالمركبات المدروسة ، سجل قيم معامل التوزع Rf .

ومن الجدير بالذكر ان فحص الصفيحة تحت اشعة Wood يظهر بقعة الاوبيبرامول نظراً لخاصة الفلورة التي يتميز بها هذا المركب .

الفصل السابع

مركبات البنزوديازيبين

$$R - \underbrace{C = N - C_6H_4 - CR' = N - CH_2}$$

أ ـ تفاعلات الكشف

اذا حللنا مشتقات البنزوديازيبين في وسط مجوي HCl ٦ نظامي (حلمأة حمضية)، فان حلقة الديازيبين تنفتح مابين الكربون الثاني والكاربون الخامس، ويتشكل لدينا الحمض الاميني الغليسين ، وامين عطري يمكن اثبات وجوده بتفاعل دي ازو .

حل ، من اجل هذا الغرض ، في انبوب اختبار كمية قليلة من احدى مشتقات البنزوديازيبين في ٣ مليلتر من HCl ٦ نظامي . اضف ٢ مليلتر من الماء المقطر ، ثم ٠٫٥ مليلتر من محلول $NaNO_2$ ذي التركيز ١٫٠ ٪ . حرك قليلا ، واضف بعد انقضاء ثلاث دقائق ٠٫٥ مليلتر من محلول كبريتات الامونيوم ذي التركيز ٠٫٥ ٪ . حرك بين حين وآخر ، وبعد انقضاء مدة عشر دقائق ، اضف الى محتويات الانبوب ٥ مليلتر من محلول كلورهيدرات النفتيل ايتيلين ثنائي الامين ذي التركيز ١٫٠ ٪ .

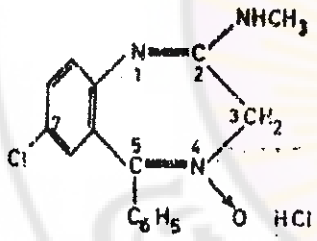
سخن حتى تصل درجة المحلول الى ٦٠ درجة مئوية ، ودعه في هذه الدرجة

مدة خمس دقائق. ويتمثل التفاعل الموجب في مثل هذه الحالة بتشكل لون وردي بنفسجي ، يتضح تدريجياً وببطء في البرودة ، وبسرعة في الحرارة .

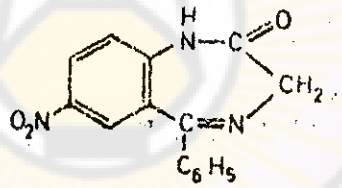
ب ـــ الوسفشراب على طبقة رقيقة

اتبع فيما يتعلق بتحضير الصفيحة الخطوات المعروفة التي كنا قد اتينا على ذكرها عند دراسة الباربيتوريات والكاربامات . استعمل محاليل المشتقات التالية ، كشواهد للمقارنة :

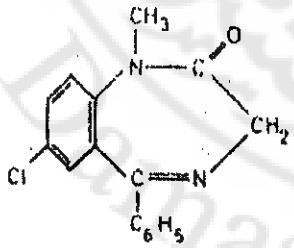
الكلوردياز يبوكسيد Chlordiazépoxide	الليبريوم Librium
الديازيبام Diazépam	الفاليوم Valium
النيتروازيبام Nitrazépam	الموغادون Mogadon
الكلورازيبات ثنائية البوتاسيوم Chlorazépate Dipotassique	
الترانكسين Trauxène	



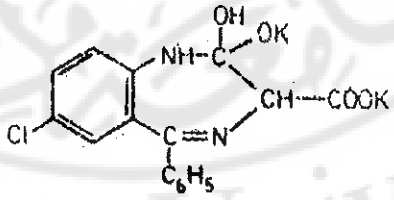
Chlordiazépoxide



Diazépam



Nitrazépam



Chlorazépate Dipotassique

١ ـ الهجرة

تنجز الهجرة في مزيج من المذيبات التالية ، شريطة ان تكون على درجة عالية من النقاوة تفي بأغراض التحليل الكيميائي الدقيق : البنزين ٣٥ حجماً ، الاسيتون ٣٥ حجماً ، ايتر البترول ٣٥ حجماً ، ماءات الامونيوم حجم واحد .

٢ ـ قراءة الصفيحة

أ ـ القراءة بواسطة الاشعة فوق البنفسجية

لاحظ الصفيحة وهي لاتزال مشبعة بسائل الهجرة تحت الاشعة فوق البنفسجية . ان الكلورديازيبوكسيد هو المشتق الوحيد من مشتقات البنزوديازيبين الذي لايظهر بواسطة هذه الاشعة . حدد بقلم الرصاص البقع التي تلاحظها .

ب ـ القراءة بواسطة الاظهار

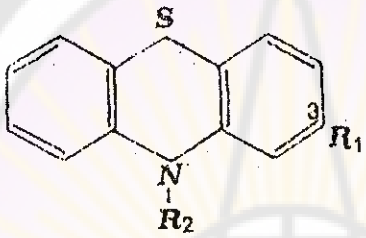
ضع على الصفيحة كمية كافية بشكل رذاذ من محلول فينيل الكاربازون الثنائي . ان الديازيبام والنيترازيبام والكلورزيبات ثنائية البوتاسيوم تظهر على شكل بقع ذات لون بنفسجي حاد . واذا فحصنا الصفيحة تحت اشعة Wood ، فاننا نرى بقعة جديدة تمثل الكلورديازيبوكسيد .

أما فيما يتعلق بقيم معامل التوزع Rf ، فتكون كالتالي :

الكلورازيبات ثنائية البوتاسيوم	Chlorazépate Dipotassique	٠,٣٤
الكلورديازيبوكسيد	Chlordiazépoxide	٠,٢١
الديازيبام	Diazépam	٠,٦٥
النيترازيبام	Nitrazépam	٠,٣٨

الفصل الثامن

مركبات الفينوتيازين



آ ـ تفاعلات الكشف

ان مشتقات الفينوتيازين phenothiazines تعطي، في وسط شديد الحموضة وبوجود $FeCl_3$ ، الواناً تتراوح بين الاحمر والبنفسجي ، وذلك وفقاً للمركب المدروس . هذا ويمكن اجراء تفاعلي الكشف التاليين :

١ ـ حل في انبوب اختبار كمية قليلة من مركب الفينوتيازين او من احد مشتقاته في ٥٫٠ مليلتر من الماء المقطر . اضف ٥٫٠ مليلتر من محلول حمض الكبريت لكلور الحديد ، فيتشكل لون حاد يتفاوت بين الاحمر والبنفسجي . هذا ويحضر محلول حمض الكبريت لكلور الحديد بمزج ٢ مليلتر من المحلول المائي $FeCl_3$ ذي التركيز ٥٪ مع ٩٨ مليلتر من H_2SO_4 النقي ذي الكثافة ١٫٨٤ ، ممدداً حتى ٣٠٪ حجماً لحجم.

٢ ـ يمكن الحصول على اللون نفسه باستعمال كاشف F.P.N. او Forrest et Forrest عوضاً عن محلول حمض الكبريت لكلور الحديد . هذا ويحضر كاشف فورست وفورست (F.P.N.) بمزج المحاليل التالية مع بعضها :

محلول مائي لكلور الحديد ذي التركيز ٥٪ : ٥ مليلتر
محلول مائي من $HClO_4$ ذي الكثافة ١٫٦٧ وذي التركيز ٢٠ ٪ : ٤٥ مليلتر
محلول مائي لحمض الآزوت ذي الكثافة ١٫٣٨ وذي التركيز ٥٠٪ : ٥٠ مليلتر

ب ـ الاستشراب على طبقة رقيقة

تحضر الصفيحة وفقاً للطريقة التي كنا قد اتينا على ذكرها فيما سبق . ويستعمل كل طالب صفيحة خاصة به . نضع على الصفيحة شواهد من البنزازيبين الثنائية . اما فيما يتعلق بمشتقات الفينوتيازين فنضع المركبات التالية :

الكلوربرومازين	Chlorpromazine	اللارغاكتيل	Largactil
البروميتازين	Prométhazine	الفينيرغان	Phénergan
التيوريدازين	Thioridazine	النيليريل	Nellèril

١ ـ الهجرة

يستعمل كسائل للهجرة مزيج من التولوين ٨٠ حجماً ، والاسيتون ٢٠ حجماً ، شريطة ان تكون هاتين المادتين على درجة عالية من النقاوة ، تفي باغراض التحليل الكيميائي الدقيق . ومن اجل جعل جو التجربة مشبعاً بالنشادر نضع في الحجرة التي تحوي سائل الهجرة بيشر مملوءاً بماءات الامونيوم .

١ ـ قراءة الصفيحة

آ ـ القراءة بواسطة الاشعة فوق البنفسجية

لاحظ الصفيحة وهي لاتزال مشبعة بسائل الهجرة ، تحت الاشعة فوق البنفسجية .

ان جميع مركبات الفينوتيازين تظهر على شكل بقع واضحة المعالم تحت هذه الاشعة . حدد هذه البقع بواسطة قلم الرصاص .

ب : القراءة بواسطة الاظهار

جفف الصفيحة جيداً بوضعها لمدة مناسبة في الفرن . ضع على الصفيحة كمية كافية ، على شكل رذاذ ، من الكاشف المؤكسد لفوق كلوريد الحديد ، الذي كنا قد استعملناه عند الكشف عن مشتقات البنزازيبين الثنائية . تظهر عندئذ المشتقات المختلفة للفينوتيازين على شكل بقع ذات الوان مختلفة . ونبين فيما يلي هذه الالوان وقيم معامل التوزع Rf الخاص بها :

المركب		اللون	Rf
البروميتازين	Prométhazine	بني	٠,٢٣
الكلوربرومازين	Chlorpromazine	وردي	٠,٣٠
التيوريدازين	Thioridazine	بنفسجي	٠,٢٣

ومن الجدير بالذكر ان مشتقات البنزازيبين الثنائية تظهر ، في شروط هذه التجربة ، على شكل بقع ذات لون اصفر .

الفصل التاسع

اشباه القلويـات

الخصائص العامة

آ ـ تفاعلات الترسب

تعتبر هذه التفاعلات من أهم الخصائص العامة ، التي تتصف بها جميع أشباه القلويات ، دونما استثناء . ويمكن ايضاح عمومية هذه التفاعلات بالتجربة التالية :

ضع في جفنة من البورسلين ١٠ الى ١٥ قطرة من محلول الكلوروفورم ، الذي نتج عن استخلاص المادة السامة من البول بواسطة الكلوروفورم في وسط حمضي او في وسط قلوي ، طبقاً للمادة شبه القلوية المدروسة . بخر هذه الكمية من السائل الكلوروفورمي ، وحل القسم المتبقي بواسطة ٢ مليلتر من المـــاء المقطر و ٤ قطرات من حمض كلور الماء ذي التركيز $\frac{1}{10}$. قسم هـذا المحلول الى ثلاثة اقسام متساوية في ثلاث انابيب اختبار .

ضع في انبوب الاختبار الاول قطرة واحدة من كاشف Dragendorff ، فيتشكل راسب ذو لون اصفر من بودوبيزموتيت المادة شبه القلوية .

ضع في انبوب الاختبار الثاني قطرة واحدة من كاشف Bouchardat ، فيتشكل راسب ـ ذو لون اصفر ـ بني من فوق يودور المادة شبة القلوية .

ضع في انبوب الاختبار الثالث قطرة من كاشف Valser – Mayer فيتشكل راسب ذو لون ابيض ـ اصفر من زئبقي يودور المادة شبه القلوية .

هذا ويحضر كاشف Dragendorff بمزج المواد التالية مع بعضها :

نحت نترات البزموت	٧٥ غرام
يود البوتاسيوم KI	٣٥٠ غرام
حمض كلور الماء المركز	٥٠ مليلتر
ماء مقطر حتى يصبح المجموع	١٠٠٠ مليلتر

اما كاشف Bouchardat ، فيحضر بمزج المواد التالية مع بعضها :

يود مصعد مرتين	٢ غرام
يود البوتاسيوم KI	٢ غرام
ماء مقطر حتى يصبح المجموع	١٠٠ مليلتر

اما كاشف Valser – Mayer ، فيحضر بمزج المواد التالية مع بعضها :

يود البوتاسيوم KI النقي المتبلور	٥ غرام
كلور الزئبق $HgCl_2$ النقي	١٫٣٥ غرام
ماء مقطر حتى يصبح المجموع	١٠٠ مليلتر

ب ـ تفاعلات اللون المميز

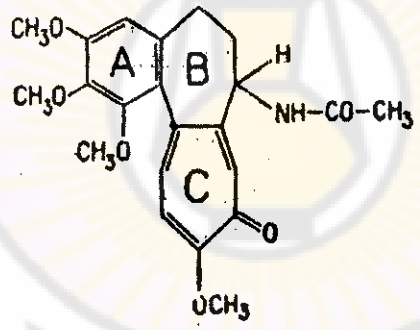
يمكن اعتبار تفاعلات التلون خصائص تميز مركباً واحداً او عدة مركبات من اشباه القلويات . وتجري جميع التفاعلات، التي سنأتي على ذكرها فيما يلي على

كمية قليلة من المركب شبه القلوي ، أي على القسم المتبقي أثر تبخير بضع قطرات من المحلول الكلوروفورمي حتى الجفاف في جفنة من البورسيلين.

١ ـ الكولشيسين colchicine

آ ـ أضف الى القسم المتبقي، الذي يوجد في جفنة البورسيلين قطرتين من HNO_3 المركز ، فيظهر لون بنفسجي حاد صارخ ، يتحول تدريجياً الى بني ـ احمر . واذا اضفنا بضع قطرات من ماءات البوتاسيوم فان اللون البني ـ الاحمر يصبح احمراً برتقاليا .

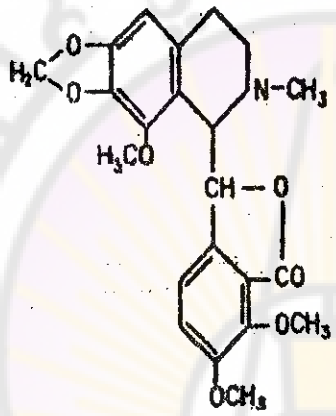
ب ـ ان الكولشيسين يعطي، بوجود حمض الكبريت المركز، مركباً ذا لون اصفر واضح . واذا اضفنا بلورة صغيرة من نترات البوتاسيوم، فان اللون الاصفر الواضح يتحول تدريجياً الى ازرق ـ انديغو، ثم الى اخضر ـ بنفسجي، فأحمر زجاجي . ويصبح في النهاية اصفر .



٢ .. الناركوتين narcotine

آ ـ اضف الى القسم المتبقي،الذي يوجد في جفنة البورسيلين،قطرتين أو ثلاث قطرات من H_2SO_4 المركز ، فيظهر لون اصفر ـ اخضر ، يتحول تدريجياً الى البرتقالي .

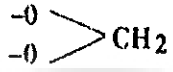
ب – يعطي النار كوتين بوجود قطرتين من كاشف Marquis لونا احمر – بنفسجياً، يتحول تدريجياً الى لون اخضر فاصفر. ومن الجدير بالذكر ان المورفين يعطي في مثل هذه الشروط لوناً قرمذياً، يتحول تدريجياً الى ازرق. هذا ويحضر كاشف Marquis بمزج ٣٫٥ مليلتر من الفورمول النقي، الذي يكون على شكل محلول تركيزه ٣٥ ٪، مع ٩٦٫٥ مليلتر H_2SO_4 النقي ذي التركيز ١٫٨٣.



جـ – يعطي النار كوتين بوجود قطرتين من كاشف Froehde لوناً اخضراً، بينما يعطي المورفين في الشروط نفسها لوناً بنفسجياً، يتحول تدريجياً الى الليلكي، ثم الى لون وردي. اما الكودئين فيعطي في شروط هذه التجربة ايضاً لوناً اخضرا، يتحول تدريجياً الى لون ازرق. هذا ويحضر كاشف Froehde بحل ١ غرام من موليبيدات الصوديوم او الامونيوم النقية في حوالي ٩٩ مليلتر من الماء المقطر، بحيث يصبح حجم المجموع ١٠٠ مليلتر.

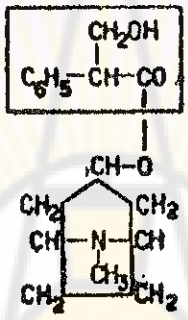
د – اضف الى القسم المتبقي الذي يوجد في جفنة البورسلين قطرتين من محلول الحمض الغالي acide gallique ذي التركيز ٥ ٪، ثم اضف ٢ مليلتر من H_2SO_4 المركز. ضع المزيج في حمام مائي في درجة الغليان، فيظهر لون

اخضر ، ينتج من وجود زمرة المثيلين ثنائية الاوكسجين :



٣ ـ الاتروبين atropine

آ ـ تفاعل Vitali : اضف الى القسم الباقي ، الذي يوجد في جفنة البورسيلين ، ٣ او ٤ قطرات من HNO_3 المدخن ، بخر حتى الجفاف بواسطة الحمام المائي ، فيتشكل قسم متبق ذي لون اصفر .



Hyoscyamine
et atropine
(esters tropiques
du tropanol)

دع المزيج يبرد ، اضف عندئذ قطرة واحدة من المحلول الكحولي لماءات البوتاسيوم ، فيظهر لون بنفسجي ، يتحول تدريجياً الى لون احمر تقريباً ويكون هذا التفاعل أشد حساسية اذا اضفنا ، قبل اضافة ماءات البوتاسيوم ، ١ مليلتر من الاسيتون . ويعرف التفاعل عندئذ بتفاعل Morin .

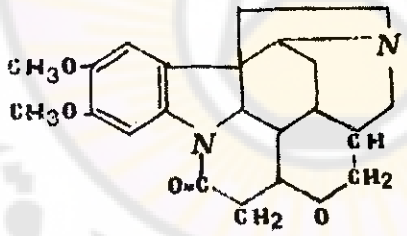
ب ـ اضف الى القسم المتبقي ، الذي يوجد في جفنة البورسيلين ، بضع

قطرات من كاشف Wasicky . سخن المزيج بواسطة حمام مائي في درجة الغليان ، فيظهر لون احمر بنفسجي حاد . هذا ويحضر كاشف Wasicky بمزج المواد التالية مع بعضها :

ثاني ميثيل امينوبنزالدهيد	٢٠ غرام
حمض الكبريت النقي	٦٠ غرام
الماء المقطر	٤ مليلتر

٤ ـ البروسين brucine

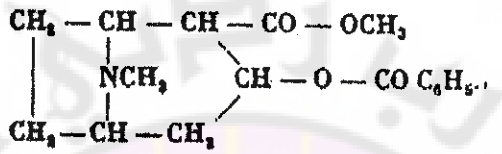
تفاعل الكاكوتيلين cacotheline : اضف بالبرودة الى القسم المتبقي الذي يوجد في جفنة البورسيلين ثلاث قطرات من HNO_3 المركز ، حيث تتم أكسدة البروسين في وسط بارد ، فيظهر لون احمر برتقالي ، يتحول تدريجياً الى لون اصفر . ان اضافة قطرتين من $SnCl_2$ او من $(NH_4)_2S$ في هذه اللحظة يؤدي الى ظهور لون بنفسجي .



٥ ـ الكوكائين cocaine

آ ـ اضف الى القسم المتبقي ، الذي يوجد في جفنة البورسيلين ، قطرتين من HCl ذي التركيز ٥ر٠٪ . بخر حتى الجفاف في حمام مائي في درجة الغليان . حل القسم المتبقي بقطرة واحدة من الماء المقطر وقطرة واحدة من

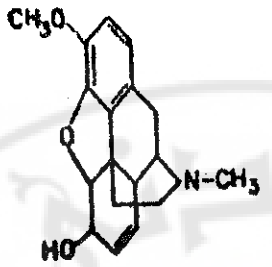
$KMnO_4$ ذي التركيز ١ ٪ . يتشكل راسب بنفسجي متبلور من برمنغنات الكوكائين . هذا ويجب التمييز بين هذا الراسب المتبلور وبين اكسيد المنغنيز الذي لا شكل له .



ب ـ اضف الى القسم المتبقي الذي يوجد في جفنة البورسيلين ٥ قطرات من HNO_3 المدخن . بخر حتى الجفاف في حمام مائي في درجة الغليان . اضف الى القسم المتبقي قطرة واحدة من $SnCl_2$ ذي التركيز $\frac{1}{10}$ ، وسخن مدة دقيقتين او ثلاث دقائق . برد المزيج ، ثم اضف $NaNO_2$ ذي التركيز ١ و ٠ ٪ ، وبعد انقضاء مدة ثلاث دقائق اضف ٤ قطرات من محلول النافتول β المركز في NH_4OH ذي التركيز $\frac{1}{10}$ ، فيظهر راسب احمر ـ برتقالي ، ينحل في H_2SO_4 . ومن الجدير بالذكر ان هذا التفاعل يكون موجباً ايضاً بوجود الاتروبين او الهيوسيامين hyosciamine والسكوبولامين scopolamine .

٦ ـ الكوديئين codeine

تعتبر هذه المادة شبه القلوية المركب الايتري احادي الميتيل للمورفين ، حيث تكون الوظيفة الفينولية منكفئة بسبب وجود زمرة CH_3 . وتتميز هذه المادة شبه القلوية ايضاً بكونها لا تعمل كمرجع في التفاعلات التي تدخل بها .



أ – ان الخلاصة الكلوروفورمية للكوديئين المتبقية في جفنة البورسيلين لا تعطي شيئاً عند معالجتها بكلور الحديد $FeCl_3$.

ب – ضع في جفنة صغيرة من البورسيلين كمية قليلة من الكوديئين ، ثم اضف قطرتين من H_2SO_4 المركز ، فلا يلاحظ في البرودة ظهور اي لون ، ولكن اذا اضفنا كلورالحديد $FeCl_3$ فيظهر لون ازرق . اما اذا سخنا قليلا، فيظهر لون بنفسجي .

ان التفاعلات الثلاث التالية تخصص الكوديئين كما تخصص المورفين ، انما مع بعض الفروق ، التي ستتضح عند اجراء التجارب .

أ – تفاعل Lafon : اضف الى كمية قليلة من المـــادة شبه القلوية قطرتين من كاشف Lafon ، فيظهر لون اخضر – زمردي . اما في حالة المورفين فان اللون المتشكل يكون اخضر – زيتونيا .

اما كاشف Lafon ، فيحضر باضافة ١٠٠ مليلتر من H_2SO_4 النقي ذي الكثافة ١,٨٣ ، الى ٥ غرام من سيليتيت الامونيوم المتبلور .

ب – Froehde : اضف الى كمية قليلة من المركب شبه القلوي قطرتين من كاشف Froehde ، فيظهر لون بني او لون مائل الى الخضرة ، يتحول تدريجياً

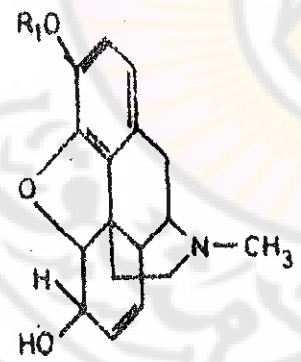
الى ازرق ملكي . اما فيما يتعلق بتحضير كاشف Froehde ، فلقد كنا قد اشرنا الى ذلك في معرض الكشف عن النار كوتين .

جـ – تفاعل Marquis : اضف الى كمية قليلة من المادة شبه القلوية قطرتين من كاشف Marquis ،فيظهر على نحو آني لون بنفسجي – ازرق .

٧ – المورفين morphine

ان من اهم الخصائص التي تتميز بها هذه المادة شبه القلوية صفة الارجاع ، التي يمكن ملاحظتها على نحو واضح في التفاعلات التالية :

أ – ضع في انبوب اختبار كمية قليلة من المورفين ، اضف ٢ مليلتر من H_2SO_4 ذي التركيز $\frac{1}{10}$ ، وثلاث الى اربع قطرات من محلول HIO_3 او KIO_3 ذي التركيز ١٪ . حرك قليلاً ، فيتلون المزيج بلون اصفر نقيبة



$R_1 = H$: morphine
$R_1 = CH_3$: codéine

تحرر اليود. اضف ثلاث الى اربع قطرات من $CHCl_3$: حرك قليلاً ، فيتلون الكلوروفورم المضاف بلون بنفسجي .

ب - اضف الى القسم المتبقي ، الذي يوجد في جفنة البورسيلين، ١ مليلتر من HCl الممدد الى $\frac{1}{10}$. بخر المحلول في الحمام المائي . حل القسم المتبقي بكمية قليلة من الماء . اضف بعد ذلك ٣ قطرات من فريسيانور البوتاسيوم $K_3Fe(CN)_6$ ذي التركيز $\frac{1}{10}$ ، وقطرة واحدة من $FeCl_3$ الممدد الى $\frac{1}{10}$ ، فيتشكل راسب ذو لون ازرق بروسي

اما فيما يتعلق بتفاعلات التلون العديدة التي يتميز بها المورفين ، فيمكننا ان نورد التفاعلات التالية :

أ - ضع في جفنة صغيرة كمية قليلة جداً من المادة شبه القلوية . اضف قطرة واحدة من $FeCl_3$ الممدد الى $\frac{1}{20}$ ، فيظهر لون يتحول الى اخضر باضافة كمية اخرى من كلور الحديد $FeCl_3$.

ب - تفاعل Lafon : اضف الى كمية قليلة من المورفين قطرتين من كاشف Lafon ، الذي كنا قد تحدثنا عنه في معرض الكشف عن الكودئين ، فيظهر لون اخضر حاد ، يميل اما نحو الزرقة واما نحو الصفرة .

ج - ضع في جفنة صغيرة كمية قليلة من المادة شبه القلوية . اضف قطرة واحدة من كاشف Froehde ، الذي كنا قد تحدثنا عنه في معرض الكشف عن الناركوتين ، فيظهر لون بنفسجي حاد ، يتحول تدريجياً وببطء الى لون ازرق ، فاخضر ، فاخضر مسمر ، فاصفر ، واخيراً يصبح ورديا شاحباً .

د - اضف الى كمية قليلة من المورفين قطرة واحدة من HNO_3 ، فيظهر لون احمر برتقالي ، يتحول تدريجياً الى اصفر . اما اضافة قطرات من $SnCl_2$ او من $(NH_4)_2S$ فلن تؤدي ، على عكس مـــا يحدث في حالة الكشف عن البروسين ، الى تحول اللون الى لون بنفسجي .

هـ - تفاعل Denigès : حل القسم المتبقي الذي يوجد في جفنة البورسلين بواسطة ثلاث او اربع قطرات من HCl ذي التركيز $\frac{1}{10}$. بخر حتى الجفاف بواسطة حمام مائي في درجة الغليان . برد القسم المتبقي الذي هو عبارة عن كلور المادةشبه الغروية المائي، ثم حله بواسطة قطرة واحدة من H_2O_2 . اضف عندئذ كاشف Denigès ، قطرة فقطرة ، فيظهر لون احمر .

هذا ويمكن تحضير كاشف Denigès باضافة المحاليل التالية الى بعضها :

محلول $CuSO_4$ ذي التركيز ٤٪	١ مليلتر
محلول NH_4OH	٥ مليلتر
ماء مقطر حتى يصبح حجم المجموع	١٠ مليلتر

و – تفاعل Marquis : اضف الى كمية قليلة من المورفين قطرتين من كاشف Marquis ، الذي كنا قد تحدثنا عنه في معرض الكشف عن الناركوتين، فيظهر لون احمر كرزي ، يتحول تدريجياً الى لون بنفسجي ، ويصبح في النهاية ازرقاً تقريباً .

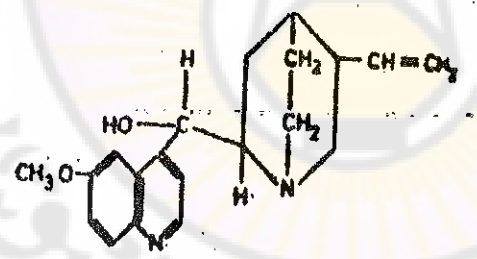
٨ - الكينين quinine

أ – يتميز الكينين عندما يكون بحالة محلول ، أضيفت اليه كمية قليلة من حمض الكبريت بفلورة ضاربة الى الزرقة ، وتصبح هذه الفلورة أشد وضوحا ، عندمـــا ينظر الى المحلول تحت الاشعة فوق البنفسجية ، وبخاصـــة تحت أشعة Wood (يبلغ طول موجـة هذه الاشعة ٣٦٥٠ انغستروم) . وتجدر الاشارة هنا الى ان خاصة الفلورة هذه تختفي عن المحلول أثر اضافة شوارد Cl.

ب – تفاعل التاليو كينين thalléioquinine

ان الكينين يعطي عندما يكون بحالة محلول ممدد جداً وذي تفاعل حمضي غير شديد ، يعطي لدى معالجته بكمية مناسبة من احدى المواد المؤكسدة وبعد تحويل تفاعل المزيج الحمضي الى تفاعل قلوي ضعيف باضافة كمية قليلة من النشادر الممدد ، يعطي لونا اخضراً حادا .

ومن أجل اجراء هذا التفاعل ، حل القسم المتبقي ، الذي يوجد في جفنة البورسيلين بواسطة ١ الى ٣ مليلتر من حمض الخل ذي التركيز ١٪ . اضف عندئذ قطرة ، مع التحريك اثر كل اضافة ، ماء البروم المشبع الذي تم تمديده الى $\frac{1}{10}$. توقف عن الاضافة عندما يبدأ لون المحلول يصبح مائلا الى الاصفرار ، نتيجة تشكل زيادة ضئيلة من البروم . حرك المزيج بقوة طوال مدة ٢٠ الى ٣٠ ثانية . اضف بعدئذ قطرة فقطرة محلول النشادر الممدد الى $\frac{1}{10}$ حتى يصبح تفاعل الجملة قلوياً ضعيفاً ، فيظهر عندئذ لون اخضر حاد .



جـ – تفاعل الايتيرو كينين etythroquinine : اذا اضيفت الى الجملة السابقة ، وبعد ان تحدث البروم تأثيره ، كمية قليلة من فيروسيانور البوتاسيوم (اي قبل اضافة النشادر) ، فيظهر لون احمر واضح .

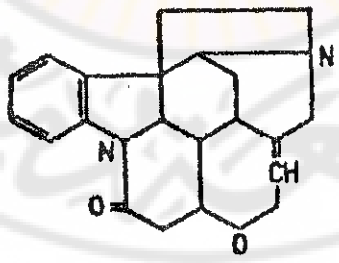
ومن اجل اجراء هذا التفاعل ، حل القسم المتبقي الذي يوجد في جفنة

البورسيلين بواسطة ٢ الى ٣ مليلتر من حمض الخل ذي التركيز ١٪ . اضف الى المحلول ١ مليلتر من الكلوروفورم . اضف قطرة فقطرة ، مع التحريك اثر كل اضافة وتعداد القطرات المضافة ، ماء البروم المشبع ، الذي تم تمديده الى $\frac{١}{١٠}$ ، حتى يظهر اللون الاصفر الضعيف ظهوراً دائماً . اضف عندئذ كمية مناسبة من فيروسيانور البوتاسيوم (قطرة واحدة لكل خمس قطرات كانت قد اضيفت من ماء البروم) ، فيلاحظ عندئذ ظهور لون اصفر ضارب الى الخضرة. حرك المحلول قليلاً ، ثم اضف النشادر الممدد الى $\frac{١}{١٠}$ ، حتى يصبح تفاعل المحلول قلويا ضعيفاً . اذا حركت المزيج بعنف فينفصل الكلوروفورم ، مشكلا طبقة ذات لون احمر او وردي ، وذلك وفقا لكمية الكينين ، التي بدأنا التفاعل بها .

٩ – الستريكنين strychnine

آ – ان اضافة HNO_3 المركز الى القسم المتبقي ، الذي يوجد في جفنة البورسلين ، لا يؤدي ، بوجود الستريكنين ، الى ظهور اي لون .

ب – تفاعل Otto : ضع في جفنة من البورسيلين كمية قليلة من الستريكنين. اضف قطرتين من H_2SO_4 المركز ، فيبقى المحلول عديم اللون . اضف بلورة صغيرة من $K_2Cr_2O_7$ ، اسحق هذه البلورة بواسطة قضيب الزجاج ، فيظهر لون بنفسجي حاد ، يتحول تدريجياً الى لون احمر ، فاصفر .



Strychnine

ج ـ تفاعل Mandelin : اضف الى القسم المتبقي الذي يوجد في جفنة البورسلين قطرة واحدة من كاشف Mandelin ، فيظهر لون بنفسجي . اضف الى المحلول الماء المقطر ، قطرة فقطرة ، فيتحول اللون البنفسجي الى لون احمر ـ برتقالي ، او الى لون وردي .

هذا ويحضر كاشف Mandelin ، باضافة ١ غرام من فانادات الامونيوم الى ٢٠٠ غرام من H_2SO_4 النقي ذي الكثافة ١٫٨٣ .

د ـ ان تفاعل Vitali يعطي بوجود الستريكنين مركباً ذا لون احمر قاني . اما الاتروبين ، فيعطي باجراء التفاعل نفسه مركباً ذا لون بنفسجي .

١٠ ـ الفيراترين veratrine

امزج عدداً من مشتقات الفيراترين (فيراترين α و β و γ و δ) ، التي تكون على شكل املاح لبعض الحموض ، كالحمض الفيراتري والتيغلي tiglique والغالي gallique ، واجر على المزيج التفاعلات التالية :

آ ـ اضف الى كمية قليلة من المزيج السابق ٣ قطرات من H_2SO_4 المركز ، فيظهر لون اصفر ليموني ، يتحول تدريجياً ، وخلال بضعة دقائق ، الى لون احمر .

ب ـ ضع في انبوب اختبار كمية قليلة من مزيج مشتقات الفيراترين . اضف الى هذه الكمية ٢ مليلتر من HCl المركز . ضع الانبوب مدة بضع دقائق في حمام مائي على درجة الغليان ، فيظهر لون احمر ، يتحول تدريجياً اثر اضافة قطرات من NH_4OH المركز الى لون اخضر عاتم .

ج ـ ان كاشف Vitali يعطي بوجود مشتقات الفيراترين تفاعلاً موجباً ، تماماً كما يحدث عند الكشف عن الاتروبين .

ج ـ الاستشراب على طبقة رقيقة

آ ـ تحضير الصفيحة

١ ـ يحضر كل طالبين صفيحتين اثنتين .

٢ ـ حدد على كل صفيحة بواسطة قلم الرصاص ،خط البدء او الانطلاق ، الذي يجب ان يقع على بعد ٢٫٥ سنتيمتر من النهاية السفلية للصفيحة .

ب ـ وضع المركب على الصفيحة

يوضع المركب على خط البدء الذي تم تحديده على الصفيحة . وتوضع القطارة الاولى على بعد ٢ سنتيمتر من الحافة الجانبية للصفيحة . ويتم وضع القطرات التالية بحيث تبعد كل قطرة عن الاخرى مقدار ٢٫٥ سنتيمتر . ونضع على هذا النحو كمية قليلة من كل مادة شبه قلوية نرغب في تحري وجودها على كلتا الصفيحتين ، اللتين تم تحضيرهما من قبل الطالبين . ويتم وضع المركب على الصفيحة وفقا للطريقة العامة المعروفة التي كنا قد أشرنا اليها سابقاً في معرض الحديث عن الباربيتوريات ، اي بواسطة انبوب زجاجي شعري . اذ يتم وضع الانبوب الشعري في القارورة التي تحوي محلول المادة شبه القلوية ، اما الكحولي واما الكلوروفورمي . نلمس عندئذ النقطة التي كنا قد حددناها على خط البدء برأس الانبوب الشعري . وتكرر العملية نفسها فيما يتعلق بالنقطة الواحدة ٣ الى ٥ مرات ، وذلك وفقاً لقطر الانبوب الشعري. ويجب في جميع الحالات ان لايتجاوز قطر التوضع النهائي في النقطة الواحدة مقدار ٥ ملليمتر .

جـ ـ الهجرة

١ ـ ضع احدى الصفيحتين في السائل المذيب او سائل الهجرة . ويعرف

هذا السائل باسم مذيب اشباه القلويات الاول . ويتألف هذا السائل من مزيج المواد التالية التي يجب ان تكون على درجة عالية من النقاوة تلائم التحليل الكيميائي الدقيق : الكلوروفورم ٤٧٫٥ حجماً ، الكحول الميتلي او الميتانول ٤٧٫٥ حجماً ، حمض الخل الثلجي ٥ حجوم .

٢ ـ ضع الصفيحة الثانية في مذيب اشباه القلويات الثاني ، الذي يتألف من مزيج المواد التالية التي يجب ان تكون على درجة عالية من النقاوة تلائم التحليل الكيميائي الدقيق :

الكلوروفورم ٤٧٫٥ حجماً ، الكحول الميتلي او الميتانول ٤٧٫٥ حجما ، ماءات الامونيوم NH_4OH ٥ حجوم .

اما فيما يتعلق بمدة الهجرة ، فتتراوح ما بين ٧٥ و٩٠ دقيقة .

حدد بواسطة قلم الرصاص الخط الذي وصل اليه السائل المذيب في هجرته . جفف الصفيحتين بواسطة الهم .

د ـ قراءة الصفيحة

١ ـ القراءة بواسطة الاشعة فوق البنفسجية

لاحظ الصفيحة تحت الاشعة فوق البنفسجية . حدد البقع بواسطة خط دقيق بقلم الرصاص . وتجدر الملاحظة الى ان الاتروبين لا يلاحظ بواسطة الاشعة فوق البنفسجية .

٢ ـ القراءة بواسطة الاظهار

ضع على كلتا الصفيحتين كمية كافية من رذاذ يودوبلاتينات البوتاسيوم . ان الصفيحة التي وضعت في مذيب اشباه القلويات الاول سيظهر قعرها اثر الاظهار ملون بلون وردي . ان الصفيحة التي وضعت في مذيب اشباه القلويات

الثاني سيظهر قعرها اثر الاظهار ملون بلون رمادي . اما فيما يتعلق بقيم معامل التوزيع Rf في المذيب الاول فتكون كالتالي :

الاتروبين	atropine	٠,٢٩
الكوكائين	cocaine	٠,٢١
الكودئين	codeine	٠,٣٣
الكولشيين	colchicine	٠,٨٠
المورفين	morphine	٠,٢٩
البابافيرين	papaverine	٠,٧٨
الكينين	quinine	٠,٧٠
الستريكنين	,strychnine	٠,٤٨

Damascus University

الفصل العاشر

التحليل السمي السريع للبول

يشترك البول والدم بعدد من الخصائص التي يمكن الباحث من اجراء عدد من تفاعلات التحري عن المواد السامة في كلا السائلين . ويتميز البول عن الدم بسهولة اجراء هذه التفاعلات نظراً لعـــدم وجود الكريات الحمر والبروتينات في السائل الاطراحي . اضف الى هذا ان امكانية الحصول على كمية كبيرة نسبياً من البول وسهولة الحصول على هـــذه الكمية ، تجعل من البول مادة للتحليل السمي مفضلة على الدم . ولكن اذا استثنينا حالات التسمم بالزرنيخ او بالزئبق او بالرصاص او بالكحول الايثيلي ، فان التحليل السمي للبـول يبقى كيفياً اكثر منه كمياً ، ذلك ان التقدير الدقيق لكمية السم المأخوذة في البول تعترضه صعوبات عملية كبيرة . ولهذا فان التحليل السمي للبول الذي سنعرض له في الفقرات التالية انما يجري (باستثناء المواد الســـامة الاربعة التي ذكرناها آنفاً) للتعرف على انواع المواد السامة التي دخلت الجسم واصبحت في البول . وتتميز هذه التفاعلات بسهولة وسرعة اجرائها ، ويعمد الى تطبيقها حينما تدعو الحاجـة الملحة الى الحصول على نتائج اساسية خلال فترة قصيرة من الزمن .

١ ـ تحري وجود عدد من المواد السامة في البول

يلخص الجدول التالي التفاعلات التي يجب اجراؤها من اجل الكشف السريع عن وجود الكحول الايتيلي وهالوجينات الفحوم الهدروجينية و p ـ امينوفينول والسالبسيلات والفينوتيازين phenothiazines ومركبات البروم . ولقد كنا قد استعرضنا في الفصل الثالث طرائق الكشف عن المعادن السامة في البول . كما اننا كنا قد اشرنا في فصول اخرى الى طرائق الكشف عن بقية المواد السامة والمواد العضوية الاخرى ، التي يمكن ان تدخل الجسم . ونعود لنؤكد ان ما يلخصه الجدول التالي هو تفاعلات تتميز ببساطة وسرعة اجرائها ، ويعتمد الى تطبيقها في الحالات التي يطلب فيها معرفة نوع المادة السامة في البول وحيث يجب تقدير امر ما خلال فترة قصيرة من الزمن . وتجدر الاشارة الى انه يجب في جميع الحالات اجراء تفاعلات شاهدة على بول طبيعي .

٢ ـ تحري وجود مركبات البنزازيبين الثنائية dibenzazepine في البول

أ ـ يجري الكشف السريع عن وجود مشتقات البنزازيبين الثنائية في البول بوضع ١ مليلتر من البول في انبوب اختبار واضافة ١ مليلتر من الحمض فوق الكلوري ذي التركيز ٦٠ ٪ ، وبضع قطرات من $NaNO_2$ ذي التركيز ٠,٥ ٪ ، ويمكن في مثل هذه التجربة ملاحظة :

١ ـ ظهور لون ازرق في حالة وجود مشتقات البنزازيبين الثنائية ، كالايميرامين imipramine والايميرامين المنقوص الميثيل desmethylimipramine والميبرين الثلاثي trimeprimine والكلورايميرامين chlorimipramine .

٢ ـ تشكل فلورة صفراء خضراء في حالة وجود مشتقات الدي ـ

السم المبحوث عنه	كمية البول	مبدأ التفاعل	ملاحظات
الكحول الايثيلي	٢ مليلتر	أضف ١ - ٢ مليلتر من محلول ثاني كرومات البوتاسيوم ذي التركيز ١٠٪ ، ثم أضف بحذر ٠,٥ مليلتر من حمض الكبريت .	يتلون المزيج بلون أخضر
هالوجينات الفحوم الهيدروجينية	١ مليلتر	سخن بعد إضافة ١ مليلتر من NaOH ذي التركيز ٢٠٪ و ١ مليلتر من البيريدين مدة دقيقة واحدة في حمام مائي في درجة الغليان .	يتلون المزيج بلون أحمر بوجود البيريدين .
P - أمينوفينول	٢ مليلتر	أضف ٢ - ٣ قطرات من HCl المعدد ، برد المزيج بوضع أنبوب الاختبار في الثلج. أضف ٢ - ٣ قطرة من NaOH ذي التركيز ١٪ ، ثم قطرة واحدة من β - نافثول وقطرة واحدة من ماءات الصوديوم.	يتلون المزيج بلون أحمر في حالة وجود الفيناسيتين أو في حالة وجود المشتقات الاستلالية لـ N - اسيتيل P - أمينوفينول .
الساليسيلات	قطرة واحدة	اضف قطرة واحدة من $FeCl_3$ ذي التركيز ٥٪ فيظهر لون بنفسجي .	يظهر لون بنفسجي بوجود الفينوتيازين .
		أضف قليلاً من H_2SO_4 ذي التركيز ٥٠٪ فيزول اللون البنفسجي .	لا يزول هذا اللون إذا كان الفينوتيازين موجوداً.
الفينوتيازين	٠,٥ مليلتر	امزج مع ٠,٥ مليلتر من كاشف F.P.N.	يظهر لون أحمر أو بنفسجي وفقاً لتركيز المادة السامة. يعطي هذا التفاعل بوجود الايميبرامين Imipramine لوناً أخضراً .
مركبات البروم	٠,٥ مليلتر	ضع في انبوب اختبار قطرة واحدة من محلول الكحول الايثيلي لمادة الفلوريسئين ذي التركيز ٥٠٪ و ٥ قطرات من حمض الخل الثلجي و ٥ قطرات من H_2O_2 ذي التركيز ١٠٠ حجم . سخن في حمام مائي في درجة الغليان مدة ٥ دقائق .	يتمثل التفاعل الموجب بظهور اللون الاحمر الخاص بالايوزين .

هذا ويحضر كاشف F. P. N. بمزج المحاليل التالية مع بعضها :

محلول	$FeCl_3$ ذي التركيز ٥٪	٥ حجوم
محلول الحمض فوق الكلوري ذي التركيز ٢٠٪		٤٠ حجماً
محلول حمض الآزوت	ذي التركيز ٥٠٪	٥٠ حجماً

هيدرو بنزازيبين الثنائية déhydrodibenzazépine ، كالتيغريتول Tegrétol والاوبيبرامول Opipramol .

وتجدر الاشارة الى انه في حالة وجود مشتقات الفينوتيازين في البول ، فان اضافة الحمض فوق الكلوري يؤدي الى ظهور الوان مختلفة تتراوح بين اللون الاحمر واللون البنفسجي . ويجب في مثل هذه الحالة اضافة كمية اضافية من نيتريت الصوديوم لتخريب هذه الالوان ، وفي اللحظة التي يحدث فيها هذا التخريب يظهر اللون الازرق كدليل واضح على وجود الايميبرامين ومشتقاته .

ب - يجري الكشف السريع عن مشتقات البنزازيبين الثنائية في البول بوضع ١ مليلتر من البول في انبوب اختبار واضافة ١ مليلتر من ثاني كرومات الصوديوم في وسط يحوي الحمض فوق الكلوري - الآزوتي - الكبريتي . ففي حال وجود مشتقات البنزازيبين الثنائية يظهر مباشرة لون اخضر زيتي . اما اذا كانت مشتقات الديهيدروبنزازيبين الثنائية هي المواد السامة التي توجد في البول فان المزيج يبقى ، عند اجراء هذا التفاعل ، عديم اللون .

وتجدر الاشارة الى ان وجود كمية كبيرة نسبياً من مشتقات الفينوتيازين في البول يمكن ان تؤدي الى عرقلة حدوث التفاعل حدوثاً سوياً .

٣ - تحري وجود مركبات البنزوديازيبين benzodiazepines في البول

حلمه البول بواسطة حمض كلور الماء المركز بالحرارة كي نحصل على مركب اميني هو كلور امينو بنزوفينون . يمكن الآن التأكد من وجود هذا الامين بواسطة تفاعل دي ازو diazotation وكاشف نافتيل ايتيلين ثنائي الامين .

ضع ، من اجل اجراء هذا التفاعل ، ٢٠ مليلتر من البول في دورق مجهز بانبوب خاص للتبريد ، اضف الى كمية البول هذه ٤ مليلتر من حمض كلور الماء

النقي . سخن المزيج حتى درجة الغليان ، دعه يغلي مدة ٤٥ دقيقة . برد المزيج ، ثم اضف ماءات الصوديوم حتى تصبح درجة الحموضة تساوي ١٠ (10 ~ pH) . استخلص بالايتر . اغسل الخلاصة الايترية ببضع ملليترات من محلول كبريتات الصوديوم HCl ٦ نظامي . خذ انبوبي اختبار واستعمل احدهما للتفاعل الشاهد والآخر للتفاعل التجريبي او تفاعل الكشف ، وضع في الانبوبين مايلي :

	الشاهد	التجريبي
الخلاصة	—	١ مليلتر
حمض كلور الماء ٦ نظامي	٣ مليلتر	٣ مليلتر
المـــاء المقطر	٢ مليلتر	٢ مليلتر
محلول $NaNO_2$ ذي التركيز ٠,١ ٪	٠,٥ مليلتر	٠,٥ مليلتر

حرك المزيج قليلا . انتظر مدة ٣ دقائق . اضف الى كل من الانبوبين ٠,٥ مليلتر من محلول سلفات الامونيوم ذي التركيز ٠,٥ ٪ . حرك مدة ١٠ دقائق ثم اضف الى كل من الانبوبين مقدار ٠,٥ مليلتر من كلور هيدرات نافتيل ايتيلين ثنائي الامين ذي التركيز ٠,١ ٪ . فاذا كان التفاعل موجباً ، فيظر ظهورا بطيئاً لون وردي بنفسجي .

القسم الثالث

الـــدم

معايرة الكحول الايتيلي في الدم

معايرة الكحول المتيلي في الدم

معايرة اول اوكسيد الكربون في الدم

معايرة المحلات الكلورية في الدم

كشف الدم في اللطاخات

Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الحادي عشر

معايرة الكحول الايتيلي

١ ــ الكواشف

- محلول مشبع لحمض المر .
- مزيج النيتروكرومي ذو التركيز $\frac{1}{10}$ نظامي .
- محلول يود البوتاسيوم ذو التركيز ١٠ ٪ .
- محلول $Na_2S_2O_3$ ذو التركيز $\frac{1}{10}$ نظامي .

٢ ــ المبدأ

تشتمل معايرة الكحول الايتيلي في الدم على ثلاث مراحل: التنقية، والتقطير، والمعايرة عن طريق الاكسدة النيتروكرومية للسائل المقطر . وتعتمد عملية الاكسدة على تفاعل اكسدة مريع وتام ، ينجز خلال دقيقتين فقط للكحول الايتيلي ، فيتحول هذا الى حمض الخل . ذلك ان ثاني كرومات البوتاسيوم تؤكسد ، في محلول مركز لحمض الآزوت ، والكحول الايتيلي الى حمض الخل . ويعاير الفائض من ثاني كرومات البوتاسيوم التي لم تدخل في التفاعل عن طريق

القياس اليودي ، وتحسب عندئذ كمية الكحول الاينيلي . ويتم التفاعل وفقاً المعادلة التالية :

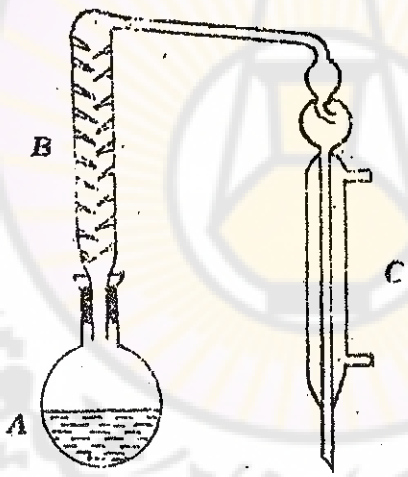
$$3C_2H_5OH + 2K_2Cr_2O_7 + 16\ HNO_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 4\ Cr(NO_3)_3 + 4KNO_3 + 3CH_3COOH + 11H_2O$$

ونظراً لان محلول ثاني كرومات البوتاسيوم غير ثابت في وسط بحوي حمض الآزوت ، فانه يتوجب دائماً اجراء تفاعل شاهد .

٣ ـ طريقة العمل

آ ـ تنقية وفصل الكحول الاينيلي

نظف دورق جهاز التقطير (شكل ٨) تنظيفاً يتميز بكثير من الدقة



شكل ٨ . تمثيل تخطيطي لجهاز معايرة الكحول في الدم
A ـ دورق سعته ٢٥٠ ملیلتر .
B ـ عمود vigreux .
C ـ انبوب liebig المبرد .

والعناية، بحيث لاتبقى على جدرانه اية آثار من الكحول الايتيلي،او اي مرجع عضوي طيار آخر . ضع في هذا الدورق ١٠٠ مليلتر من محلول مشبع لحمض المر، و ١٠ مليلتر من الدم ، الذي كنا قد اضفنا اليه الفلور بنسبة ١٫٥ غرام من الفلور لكل ١ كيلو غرام من الدم . ثم ادخل ايضاً الى الدورق بضع كرات زجاجية او قطعاً من حجر الخفان لتنظيم الغليان .

قطر بلطف وهدوء ، وعلى نحو مستمر. لاحظ فيما اذا كانت اخاديد باستور قد تشكلت (يرجع الى القسم الاول ، الفصل الاول ، الكحول الايتيلي) : اجمع حوالي ٤٠ مليلتر من السائل المقطر . اغسل نهاية انبوب التبريد بالمـــاء المقطر ، واضف سائل الغسل الى السائل المقطر. ضع السائل في دورق ذي تدرج للحجم ، اضف من الماء المقطر ما يجعل المجموع ٥٠ مليلتراً .

ب ـ معايرة الكحول الايتيلي في السائل المقطر

١ ـ تفاعل المعايرة

ضع في فيول مخروطي الشكل يتسع لمقدار ١٢٥ مليلتر ، ويمكن أغلاقه اغلاقاً محكماً ،ضع ١٠ مليلتر من السائـــل المقطر ، و ١٠ مليلتر من المحلول النيتروكرمي ذي التركيز $\frac{1}{10}$ نظامي. اغلق الدورق ، ودعه مدة ٣٠ دقيقة في درجة حرارة الغرفة ، اضف بعدئذ :

١٠٠ مليلتر من الماء المقطر .

٣٠ مليلتر من محلول يود البوتاسيوم ذي التركيز ١٠٪ .

انتظر مدة دقيقة حتى يتم التفاعل ، عاير اليود المتحرر بواسطة $Na_2S_2O_3$ ذي التركيز $\frac{1}{10}$ نظامي . حتى يصبح اللون ازرق ـ اخضر .

٢ التفاعل الشاهد

ضع في فيول ثان يشبه الفيول الاول ، ويمكن اغلاقه اغلاقاً محكماً :

١٠٠ مليلتر من الماء المقطر .

١٠ مليلتر من محلول النيتروكرومي ذي التركيز $\frac{1}{10}$ نظامي .

٢٠ مليلتر من محلول يود البوتاسيوم ذي التركيز ١٠٪ .

اضف ، كما هي الحال في تفاعل المعايرة ، مقدار ١١ مليلتر من $Na_2S_2O_3$ ذي التركيز $\frac{1}{10}$ نظامي مقداراً يكفي للحصول على اللون الازرق ـ الاخضر .

استخدم هذا التفاعل لمعايرة محلول النيتروكرومي .

٤ ـ حساب كمية الكحول الايتيلي

ان الفرق بين التفاعلين ، تفاعل المعايرة والتفاعل الشاهد ، يزودنا بكمية المحلول المؤكسد ، الذي دخل التفاعل لاكسدة الكحول الايتيلي ، الذي كان يوجد في ١٠ مليلتر من السائل المقطر ، وتحويله الى حمض الخل . ويشير الرقم الذي نحصل عليه في النهاية الى غرام في الالف .

وتجدر الملاحظة الى انه يمكن تطبيق هذه الطريقة لمعايرة الكحول الايتيلي في السائل اللعابي في الحالات التي يتعذر فيها ، لسبب ما ، الحصول على الدم .

ونذكر هنا ايضاً انه يمكن العثور ، حتى عند الاشخاص غير الكحوليين ، على كمية قليلة من الكحول الايتيلي في الدم (ما بين ٠٫١٠ الى ٠٫٢٠ غرام بالالف) . وترجع هذه الكمية في الحقيقة الى مواد طيارة او قابلة للفصل ببخار الماء ، تمت معايرتها في السائل المقطر . اما عند الاشخاص الذين تناولوا كمية غير كبيرة من الكحول فان النسبة تكون دائماً بحدود ١ غرام بالالف على الاقل .

الفصل الثاني عشر

معايرة الكحول الميتيلي

١ ـ المبدأ

يتم فصل الكحول الميتيلي عن الدم بواسطة الانتشار diffusion بجهيرة Conway . يعزل الكحول الميتيلي عندئذ بواسطة H_2SO_4 ، ويؤكسد الى HCHO ، حيث تتم المعايرة بقياس شدة التلون . التي يحصل عليها بوجود الحمض الكروموتروبي acide chromotropique .

٢ ـ طريقة العمل

أ ـ ضع في القسم المركزي لجهيرة Conway ٢٫٢ مليلتر من H_2SO_4 ذي التركيز ١٠ ٪ .

ب ـ ضع في القسم المحيطي من هذه الجهيرة ، وفي منطقتين منفصلتين : ١ مليلتر من محلول K_2CO_3 المشبع في المنطقة الاولى ، و ٠٫٥ مليلتر من الدم في المنطقة الثانية .

اغلق فوراً وبسرعة الحجيرة بغطائها بوضع كمية قليلة من الفازيلين لتصبح الحجيرة محكمة الاغلاق . حرك بدقة وعناية عددا من المرات ، متعمداً ان يتم امتزاج السائلين الموجودين في القسم المحيطي من حجيرة Conway امتزاجاً جيدا . اترك الآن الحجيرة في درجة حرارة الغرفة مدة ساعتين . وفي نهاية هذه المدة ، خذ انبوبي اختبار مدرجين حتى ١٠ مليلتر . سجل على احدهما الحرف A وعلى الآخر الحرف B . خذ من الحجيرة ١ مليلتر من محلول حمض الكبريت الذي ثبت الكحول الميتيلي والذي يوجد في القسم المركزي لحجيرة Conway ، وضعها في الانبوب A . اما في الانبوب B فضع من الحجيرة ٠,٥ مليلتر من محلول الكحول الميتيلي في حمض الكبريت ذي التركيز ١٠ ٪ .

اضف الى محتويات كل انبوب من الانبوبين قطرة واحدة من $KMnO_4$ ذي التركيز ٠,٥ . حرك بهدوء ، وبعد انقضاء مدة ٥ دقائق ، اضف قطرة واحدة (وتكون هذه الكمية عادة كافية) من محلول ثاني كبريتيت الصوديوم ، فيصبح المحلول عديم اللون . اذا لم يزل اللون ، يمكن اضافة قطرة اخرى . اضف عندئذ ٠,٢ مليلتر من محلول الحمض الكروموتروبي ذي التركيز ٠,٥ ٪ ، والذي تم تحضيره حديثاً .

برد الانبوبين بوضعهما في وعاء يحوي قطعا من الجليد . اضف بعدئذ مقدار ٤ مليلتر من H_2SO_4 المركز . حرك بهدوء ، ثم ضع الانبوبين في حمام مائي مدة ١٥ دقيقة ، ليبردا في درجة حرارة الخبر . اضف من الماء المقطر كمية توصل حجم محتويات كل انبوب من الانبوبين الى ١٠ مليلتر . اقرأ الكثافة الضوئية O . D (Densité Optique) لكلا الانبوبين في الموجة ٥٨٠ نانومتر .

٣ ـ التعيير etalonnage

رقم ٧ انابيب اختبار، كل واحد منها مدرج حتى ١٠ مليلتر، من 0 حتى 6 . ضع فيها كميات (بالمليلتر) من الكحول الميتيلي ومن حمض الكبريت على النحو التالي :

رقم الانبوب	0	1	2	3	4	5	6
محلول الكحول الميتيلي بتركيز ٠٫٠١ غرام ٪	٠	٠٫١	٠٫٢	٠٫٤	٠٫٦	٠٫٨	١
محلول حمض الكبريت ذي التركيز ١٠ ٪	١	٠٫٩	٠٫٨	٠٫٦	٠٫٤	٠٫٢	٠

وتستمر المعايرة وفقاً لهذه الطريقة .

٤ ـ حساب كمية الكحول الميتيلي

ان تفاعل الانتثار لا يصل الى نهايته اطلاقاً ، ولا يمكن اعتباره تاماً . لذا يتوجب تصحيح القياس بمضاعفة النتيجة التي امكن الحصول عليها بالرقم ١٫٢١ . ويشير الرقم النهائي الى كمية الكحول الميتيلي مقدرة بالميغرام في ١٠٠ مليلتر من الدم . امـــا فيما يتعلق بتفسير النتائج فتجدر الاشارة الى ان تركيزاً من الكحول الميتيلي يصل الى ٨٠ ميغرام في ١٠٠ مليلتر من الدم ، ينطوي على درجة كبيرة من الخطورة .

الفصل الثالث عشر

معايرة اول اوكسيد الكربون في الدم وفقا لطريقة Wolff

١ ـ الكواشف

- دم .
- وقاء حمض الخل الخلي (3 N) .
- مسحوق هيدروسلفيت الصوديوم .
- ملات الصوديوم .
- حمض الكبريت .
- محلول NH_4OH تركيزه ١٪ .

٢ ـ المبدأ

تعتمد هذه الطريقة على حقيقة ان نقطة التساوي الكهربائي للاوكسي هيموغلوبين HbO_2 ، تختلف عن نقطة التساوي الكهربائي للكاربوكسي

هيموغلوبين HbCO . وطبقاً لذلك ، فاذا نحن وضعنا دماً يحوي على المركبين (HbO_2 ، و HbCO) في محلول ملحي ذي تركيز عـــالٍ (أي مايعادل ٣ جزيئات غرامية في الليتر - 3M -) ، درجة حموضته تساوي ٥,٠٤ (pH = 5,04) ، فان الاوكسي هيموغلوبين هو وحده الذي يترسب ، بينما يبقى الكاربوكسي هيموغلوبين ذائباً في المحلول .

٣ ــ طريقة العمل

تتضمن هذه الطريقة الخطوات التالية :

١ ــ يؤخذ حجم من الدم ، ويوضع في اربعة حجوم من الماء (أي يمدد الحجم الى خمسة حجوم) . ويؤدي تمديد الدم بالماء الى تمزق أغشية الكريات الحمر ، وخروج الهيموغلوبين الى الماء (وتعرف هـــذه الحادثة بانحلال الدم hémolyse) . وتمـــدد الحلالة hémolysat الى خمسة اضعاف حجمها بواسطة محلول واقي tampon من محلول حمض الخل الخلي ذي التركيز ٣ نظامي (3N).

٢ - يوضع المحلول الآن في حمام مائي ؛ درجة حرارته ٥٥ درجة مئوية ، وذلك لمدة ١٠ دقائق . يبرد المحلول بعد ذلك ، ثم يرشح ، وتحفظ الرشاحـــة جانباً . ان الراسب يحوي الاوكسي هيموغلوبين ، بينما يبقى الكاربوكسي هيموغلوبين منحلاً في الرشاحة .

٣ ــ ان بقاء الكاربوكسي هيموغلوبين منحلاً في الرشاحة ، يؤدي الى تلون هذا السائل بلون وردي تقريباً ، وتتناسب شدة اللون مع تركيز الكاربوكسي هيموغلوبين في الدم . اما اذا كان الدم لا يحوي الكاربوكسي هيموغلوبين فان لون الرشاحة سيكون اصفراً .

ويعمد الآن الى تحديد تركيز الكاربوكسي هيموغلوبين في الرشاحة بطريقة

القياس الضوئي photométrique ، حيث تقرأ الكثافة الضوئية (أو الامتصاص) في موجة طولها ٥٧٠ نانومتر (ميليميكرون) . هـــذا ويمكن ضبط تقاوة الكاربوكسي هيموغلوبين بواسطة فحص طيفي بسيط ، حيث يظهر شعاعان خطيان ، وليس شعاع واحد ، كما ان هذا الطيف يبقى دونما تغيير اثر ارجاع المحلول .

٤ ـ ويمكن اختبار نسبة مئوية من الكاربوكسي هيموغلوبين ، تتراوح بين ١ و ٢ (١ ـ ٢ ٪ من HbCO) . أمـــا فيما يتعلق برسم المنحنى العياري courbe d'étalonnage ، فان ذلك يتطلب تحضير عينات من الدم ، تحوي تراكيز متزايدة من غاز أول اوكسيد الكربون . كما يتطلب ذلـــك تهيئة دم يحوي الهيموغلوبين ، واشباع هذا الهيموغلوبين بأول اوكسيد الكربون ، بتعريض الدم اما الى مزيج من ملات الصوديوم وحمض الكبريت ، واما الى غاز المنزل . ومن اجل اشباع الدم بغاز اول اوكسيد الكربون ، نعمد الى أخذ ١ مليلتر من الدم ، توضع في فيول سعته ٢٥٠ مليلتر ، ويضاف اليها ٩٩ مليلتر من محلول NH_4OH ذي التركيز ١ ٪ . تحض جيداً ، ثم يضاف مسحوق هيدروسلفيت الصوديوم بمعدل ١٠ مليغرام لكل ١٠ مليلتر دم . بعد ذلك يضخ اول اوكسيد الكربون داخل هذا الدم حتى الاشباع . أما في الخطوة التالية ، فيعمد الى مزج الدم المشبع بأول اوكسيد الكربون مع الدم الطبيعي بنسب متدرجة ، للحصول في النهاية على تراكيز تتراوح بين صفر بالمئة ومئة بالمئة من الكاربوكسي هيموغلوبين .

اما النتائج فتعطى كنسبة مئوية لتركيز الكاربوكسي هيموغلوبين مقسوماً على تركيز الهيموغلوبين الكلي ($\frac{\text{HbCO}}{\text{Hb الكلي}}$ ٪) . وتشترط صحة هذه النتائج أن يكون الهيموغلوبين الكلي طبيعياً .

الفصل الرابع عشر

معايرة المحلات الكلورية

يتم كشف ومعايرة المحلات الكلورية واكثر نواتجها الاستقلابية أهمية ،أي حمض المحل ثلاثي الكلور CCl_3COOH،وثالث كلور الايتانول CCl_3CH_2OH في الدم والبول بالاعتماد على التفاعل اللوني الوصفي ، وهو التفاعل القلوي ـ البيريديني ، أو تفاعل Fujiwara ، حيث طُبق هذا التفاعل لاول مرة من قبل Fujiwara على الكلوروفورم ، وقد عمّ تطبيقه فيما بعد على بقيـــة المشتقات الهالوجينية وبشكل خاص على ثالث كلور الايتيلين .

١ ـ الكواشف

ـ بيريدين R.P

ـ محلول الصود الكاوي بنسبة ٢٠ بالمئة (وزن/حجم) .

ـ الكاشف المؤكسد :

ثاني كرومات البوتاسيوم ٢ غ

حمض الكبريت ٨٠ مليلتر

ماء مقطر ٢٠ مليلتر

محلول مائي من تنغستات الصوديوم ١٠ بالمئة (وزن / حجم)

- محلول حمض الكبريت النظامي .

- محلول مائي عياري من ثالث كلور الايثانول (Fluka) بنسبة ١٠ ملغ / مليلتر .

- محلول مائي عياري من حمض الخل مثلث الكلور R . P . بنسبة ١٠٠ ميكروغرام / مليلتر .

٢ - المبدأ

يعتمد مبدأ هذا التفاعل على خاصة اعطاء بعض الجذور المتعددة الهالوجين مركباً ملوناً مع البيريدين في وسط قلوي . يتم ، في مرحلة اولى ، تثبت الجذر مثلث الكلور على آزوت النواة البيريدينية ، حيث يتشكل مركب بيريديني خماسي الآزوت . ثم يتم ، في مرحلة ثانية ، تحطم الحلقة السداسية بتأثير الوسط القلوي ، ويتشكل مشتق ثنائي الالدهيد ذو خمسة فحوم ، يملك رابطة ايتيلينية ، ومتماثره الكحولي ذو الرابطة الايتيلينية . يشكل هذان المتماثران ، وهما بحالة انضمام كل منهما الى الآخر ، العامل اللوني في التفاعل .

٣ - طريقة العمل

تتضمن معايرة هذه المشتقات معايرة النواتج الاستقلابية في الدم (والبول) . يتم تطبيق الطريقة بعد عملية تجريد الدم باضافة تنغستات الصوديوم ١٠ ٪ (في محلول مائي) وحمض الكبريت النظامي . يحرك المزيج جيداً ويترك ٥ دقائق ، ثم ينقل ويؤخذ السائل الطافي أو ناتج التجريد .

أما تطبيق التفاعل ، فيما يتعلق بمعايرة حمض الخل ثلاثي الكلور ، فيتم على النحو التالي :

أ ـ معايرة حمض الخل ثلاثي الكلور

يؤخذ مقدار ٥ مل دم ، ويضاف اليها ٢٫٥ مل من تنغستات الصوديوم ، و٢٫٥ مل من حمض الكبريت النظامي . يحرك المزيج جيداً ، ويترك مدة خمس دقائق . ينبذ المزيج ويفصل السائل العلوي . يؤخذ بعد ذلك مقدار ٢ مل من سائل التجريد أو من البول ، ويضاف اليه مقدار ٨ مل من البيريدين النقي ثم يضاف الى المزيج السابق ٥ مل من محلول الصود ٢٠ بالمئة . يحرك المزيج ، جيداً ، ثم يوضع الانبوب الحاوي عليه في حمام مائي درجته ٧٠ درجه مئوية مدة خمس دقائق . يبرد الانبوب بغمسه بالماء المثلج . ويؤخذ مقدار ٥ مل من الطبقة البيريدنية وتمدد بمقدار ٢ مل من الماء المقطر .

تقاس الكثافة الضوئية .D.O في طول موجة قدرها ٥٣٠ نانومتر ، وتقارن مع الكثافة الضوئية لشاهد يحضر آنياً وبنفس الطريقة والشروط الآنفة الذكر ، انما بوضع ٢ مل من الماء المقطر عوضاً عن البيريدين .

يعبر عن النتائج بميكروغرام حمض الخل ثلاثي الكلور في ١ مل من الاخيذة .

لكي يحدد التركيز في الدم، تتم قراءة النتيجة مباشرة على المنحنى العياري، ويفرض عندئذ أن ناتج القراءة الحاصل هو ـ آ ـ . يتم رسم المنحنى العياري استناداً الى سلسلة عيارية ، تحضر من تراكيز متزايدة من محلول عياري لحمض الخل ثلاثي الكلور بنفس الشروط . ويجب أن تحوي العينات التجريبية على مقادير ، تتراوح بين صفر ومئتين ميكروغرام في المليلتر .

ب - معايرة ثالث كلور الايثانول

يُجرّد الدم بنفس الطريقة التي ذكرت سابقـــاً ، ثم يفصل سائل التجريد الناتج ، حيث يمكن معايرة ثالث كلور الايثانول فيه ، بعد اكسدته ، وذلك وفقاً للطريقة التالية :

يؤخذ مقدار ٢و٠ مل من سائل التجريد او البول ، ويضاف اليها ٨و٠ مل من الكاشف المؤكسد . يحرك المزيج بحذر ، ويوضع الانبوب الحاوي على المزيج بعـــد ذلك مدة خمس دقائق في حمام مائي بدرجة ٧٠ مئوية . يُبرّد بعدها بغمسه في حمام مبرّد ، ثم يضاف الى المزيج مقدار ٧ مل من البيريدين النقي R.P. ، ثم ٦ مل من محلول الصود ٢٠ بالمئة . يحرك المزيج بشدة ثم يبرّد .

يؤخذ مقدار ٥ مل من الطبقة البيريدينية ، ويضاف اليها ١ مل من المـاء المقطر . تقرأ الكثافة الضوئية O.D. في طول موجة قدرهـا ٥٣٠ نانومتر بالمقارنة مع شاهد يهيأ بوضع ٢و٠ مليلتر ماء مقطر بدلاً عن سائل التجريد .

يُعبر عن النتائج بميكروغرام حمض الحمـــل ثلاثي الكلور في المليلتر . ولكي يتم حساب التركيز في الدم نضرب النتيجة المقروءة على المنحنى العياري (الذي يتم رسمه استناداً الى سلسلة عيارية مهيأة بنفس الشروط بدءاً من تراكيز متزايدة من محلول عياري لثالث كلور الايثانول) بالعدد ١٠ ، حيث يفرض ان - ب - هي الناتج الحاصل . يجب ان تحتوي العينات التجريبية على مقادير تتراوح بين صفر ومئتين من ثالث كلور الايثانول في المليلتر . وبفرض ان - ب - هي ناتج القراءة الحاصل ، فيكون : تركيز ثالث كلور الايثانول (الحر والمقترن) = « ب » - « آ » × ٩١و٠ .

ج ـ الكشف في البول

يوضع ٢ مل من البول في انبوب اختبار ، ثم يضاف اليها ٢ مل من ماءات الصوديوم (صود ٢٠ ٪) ثم ٢ مل من البيريدين . يسد الانبوب ويحرك بشدة ، ثم يوضع في حمام مائي غالٍ مدة عشر دقائق . اما الشاهد ، فيحوي ٢ مل من الماء المقطر عوضاً عن البول ، ويُحضّر آنياً في نفس الشروط .

جامعة دمشق Damascus University

الفصل الخامس عشر

كشف الدم في اللطاخات

ان كشف الدم في اللطاخات أمر يحتاج الى انتباه وخبرة ، ويتوجب على المحلل ان يستبقي لديه شيئاً من اللطاخات كحجة يدحض بها ماقد يوجه اليه من اعتراضات .

تكون اللطاخات او بقع الدم موجودة على الالبسة او على ادوات ومواد اخرى كالسلاح والزجاج والحائط والاشياء التي تشكل أثاث المنزل ، حيث ينقل ما يمكن نقله الى المخبر . فاذا كانت البقع على قماش فتقص قطعة ملوثة منه بمقص . او تؤخذ عينة بما لا يمكن نقله بسهولة كالجدران ، حيث تجمع هذه الكشاطات او قصاصات القماش في ورق نظيفة مصقولة . او يُعمد الى اخذ انطباعات منها ، تختم بخاتم الشمع الاحمر وترسل الى المخبر .

ومن الجدير بالذكر ان لون البقع الدموية لا يكون دائماً احمر ، بل يختلف لون البقع بحسب عمرها وكمية الدم المشكلة لها ، وطبيعة الحامل التي توجد عليه ولونه . كما ان غسل البقعة يغير لونها ، فيصبح مائلاً للصفرة .

يتم اللجوء لاختبارات مختلفة للتأكد من أن طبيعة اللطاخة هي من الدم فعلاً . فيُلجأ في البدء الى اختبارات موجهة ، فاذا كانت نتيجة الاختبارات

الموجبة ايجابية ، عندئذٍ لابد من تأكيد طبيعة اللطاخة الدموية بالاعتماد على اختبارات مؤكدة .

١ ـ الفحص المجهري

اذا كان الدم حديثاً (في موقع الحادثة مثلاً) ، تؤخذ منه في الحال قطرة بقضيب زجاجي مُزلق ودقيق الرأس ، وتشكل منها مسحة لفحصها بجهر يسأ ، ومشاهدة الكريات الحمر والتأكد من خلوها من النواة وقياس قطرها (٦ ± ١ ميكرون) . هذا ، ويتعذر الفحص المجهري للدم بعد انقضاء مدة ٤ ـ ٨ أيام على خروجه من الجسم ، وذلك تابع للشروط التي تكون فيها البقع الدموية ، وبخاصة اذا كانت على قطعة حديد ، أي على مسكين مثلاً .

أما في حالة البقع الجافة ، فيعمد الى اخذ انطباع اللطاخة ، أو الحصول على نقاعة اللطاخة .

٢ ـ طريقة انطباع اللطاخة وطريقة تحضير النقاعة الدموية

آ ـ طريقة الانطباع أو طريقة تايلور

يؤخذ انطباع اللطاخة اذا كانت على قطعة خشب ، أو على جسم صلب ، كالجدران أو السلالم ، أو اذا كانت البقعة صغيرة ، ويتم ذلك كما يلي :

تؤخذ ورقة ترشيح (يجب ان تكون مغسولة مسبقاً بحمض كلور الماء ثم بالماء المقطر وبحفظة لازالة الحديد منها) ، ثم تبلل بقليل من الماء المقطر ، وتوضع فوق اللطاخة المشتبه بها مع الضغط عليها بلطف ، فينحل الدم ويتسرب قسم منه الى ورقة الترشيح . ويكون تطبيق الكاشف على الوجه ، الذي انطبع عليه اثر اللطاخة .

ب ـ طريقة النقاعة

اذا كانت اللطاخة على قماش ، في حالة البقع الجافة ، فيقص جزء من القماش الملطخ بالبقع . أما اذا كانت على جسم صلب ، فيكشط عنها . توضع قصاصات القماش أو الكشاطة في زجاجة ساعة وتنقع في ١ ـ ٢ مليلتر (مل) من الماء الفيزيولوجي .

٣ ـ التفاعلات الكيميائية

وهي تفاعلات موجهة ، سهلة التطبيق ، تعطي نتائج سريعة وحساسة ، فاذا اعطت نتائج سلبية أكدت للمحلل ان اللطاخة المفحوصة ليست من طبيعة الدم ، اما اذا أعطت نتيجة ايجابية كان هناك احتمال كبير ان تكون اللطاخة المفحوصة دموية ، ووجب على المحلل عندئذ اجراء الاختبارات المؤكدة على البقعة . هناك اختبارات موجهة مختلفة ، نذكر منها :

آ ـ تفاعل كاستلي ماير Kastle - Meyer

تركيب الكاشف : فينول فتالين	٢ غرام
ماء مقطر	١٠٠ مليلتر
بوتاس لا مائي	٢٠ غرام
مسحوق التوتياء	١٢ غرام

تحضير الكاشف : يذاب الفينول فتالين في الماء المقطر ، ويضاف الى المحلول البوتاس اللامائي ، فيتلون المحلول باللون الاحمر . بعد التحريك ، يضاف الى المجموع مسحوق التوتياء ويغلى على النار ، مع التحريك ، حتى زوال اللون . يرشح السائل ، ويحفظ في زجاجات ملونة محكمة الاغلاق .

تطبيق التفاعل

يوضع في انبوب تجربة ٢ مل من محلول اللطاخة ، ويضاف اليها ١ مل من الكاشف و ٣ قطرات من الماء الاوكسيجيني ذي الحجم ١٢ . ثم يخض المزيج ، فيبدو للحال لون أحمر اذا كانت اللطاخة لطاخة دم .

يطبق هذا التفاعل على بقاعة اللطاخة الدموية فقط ، دون الانطباعات . يمكن ان يكون التفاعل ايجابياً أيضاً مع الصدأ والقيح واللعاب والبول اذا كانت مدماة . أما املاح النحاس والمؤكسدات الاخرى فتبدي نتائج ايجابية ولكن قبل اضافة الماء الاوكسيجيني ، لذلك يحكم بعدم وجود الدم في كل نتيجة ايجابية مع الكاشف قبل اضافة الماء الاوكسيجيني .

ب ـ تفاعل آدلر Adler بالبنزيدين

يهيأ الكاشف حين الحاجة بحل ٠,٣٠ غرام (٣٠٠ ميلغرام) من البنزيدين في ١٠ مل من حمض الخل الثلجي .

تطبيق التفاعل

توضع بضع قطرات من بقاعة اللطاخة في زجاجة ساعة أو جفنة بورسلين صغيرة ، ويصب عليها ١ مل من الكاشف ، ثم تضاف قطرتان من الماء الاوكسيجيني الممدد بنسبة ٣ بالمئة ، فيبدو للحال لون أزرق كأزرق بروسيا وذلك فيما اذا كانت اللطاخة دموية .

واذا اريد اجراء الاختبار على انطباع اللطاخة ، فتوضع قطرة من الكاشف فوق مكان الانطباع . ثم توضع فوقها قطرة من الماء الاوكسيجيني ، فيظهر مباشرة لون أزرق ، ينتشر سريعاً في الورقة مع السائل عندما تكون اللطاخة دموية .

ملاحظة : يجب ان يكون محلول البنزيدين حديث التحضير ، لأنه يتخرب لدى الحفظ .

ج ـ اختبار أخضر المالاكيت

ان هذا الاختبار حساس جداً ، ويفيد في كشف اللطاخات الدموية ، لاسيما اذا كانت مغسولة .

يهيأ الكاشف بحل ١ غرام من أخضر المالاكيت في ١٠٠ مليلتر من حمض الخل الكثيف ، ثم يضاف بعد ذلك ١٥٠ مليلتر من الماء المقطر ويمزج ؛ يحفظ هذا الكاشف في زجاجات بنية اللون ، محكمة الاغلاق

تطبيق التفاعل

يمزج جزء من الكاشف مع أربعة أجزاء من الماء الاوكسيجيني ذي التركيز عشرة حجوم ، ويرذ على السطح المشتبه ، او يضاف ١ مليلتر من هذا المزيج الى ١ مليلتر محلول النقاعة ، فيظر لون أخضر جميل .

٤ ـ الاختبارات المؤكدة

تعتمد هذه الاختبارات على كشف الهيموغلوبين في اللطاخة لتأكيد طبيعتها الدموية ، وهذه الاختبارات على نوعين .

آ ـ الاختبار الطيفي

ان وجود طيف امتصاص أحد مشتقات الهيموغلوبين في منقوع اللطاخة المشتبهة يؤكد طبيعتها الدموية .

تختلف مشتقات الهيموغلوبين الموجودة في اللطاخة الدموية باختلاف عمرها ، وباختلاف المركبات الكيماوية التي أثرت فيها . فاذا كانت اللطاخة حديثة ، احتوت على الاوكسي هيموغلوبين .

يتميز طيف الاوكسي هيموغلوبين بعصابتي امتصاص واقعتين في الطيف الاصفر (اي ٥٦٧ نانومتر) ، وما بين الاصفر والاخضر (اي ٥٤٠ نانومتر) ومتوضعتين بين الخطين E D (شكل ٩) .

أما الهيموغلوبين المرجع ، فله طيف امتصاص مؤلف من شريط واحد عريض ، يقع بين الخطين المنوه عنهما (شكل ٩) . ويشاهد هذا الطيف أيضاً بعد ارجاع الدم الحديث بواسطة أحد المرجعات ، مثل هيدروسلفيت الصوديوم ، حيث يضاف بضع سنتغرامات من مستحوق هيدروسلفيت الصوديوم ، أو قليل من كبريت الامونيوم الى محلول النقاعة ، وينظر بالعين المجردة الى المزيج من خلال المطياف (منظار الطيف) فيتضح التحام الخطين ، وتشكيلهما شريط ستوكس ، وهو شريط الهيموغلوبين المرجع .

اذا تشكل الطيفان الخاصان بامتصاص الاوكسي هيموغلوبين ، وكذلك الطيف المرجع ، فان هذا يدل على وجود الدم في اللطاخة المفحوصة . الا ان الاوكسي هيموغلوبين ينقلب بعد فترة الى هيموغلوبين مرجع ثم ميتهيموغلوبين ، وأخيراً الى هيماتين حمضي . أما اللطخ الاكثر قدماً ، فتحتوي على الهيماتوبورفيرين .

ب ـ تكوين بلورات تايشمان أو بلورات الهيمين

يطبق هذا الاختبار على النحو التالي :

تؤخذ قطرة من محلول اللطاخة ، وتوضع على صفيحة زجاجية نظيفة ، وتجفف على لهب خفيف (يجب الا تتجاوز درجة الحرارة ٤٥° مئوية ، ويستنتج ذلك من لمس الصفيحة براحة اليد) . أو يؤخذ شيء من كشاطة اللطاخة المشتبه بها ، وتوضع على الصفيحة الزجاجية . تستر اللطاخة المجففة أو الكشاطة المشتبه بها بساترة . تدخل تحت الساترة ، بواسطة ممص ، نقطتان من محلول تايشمان ،

الذي يحضر باذابة ١ غرام من كل من يودور وبرومور وكلورور البوتاسيوم في ١٠٠ مليلتر من حمض الخل الكثيف .

تسخن الصفيحة على لهب خفيف ، ويحرص على عدم الوصول الى درجة الغليان . تترك الصفيحة بعد ذلك لتبرد ، ثم تفحص بالمجهر ، فتظهر بلورات موشورية الشكل ، بنية اللون ، تدعى بلورات تايشمان .

ان تسخين الصفيحة الزجاجية تسخيناً مناسباً له أهمية كبيرة في الحصول على نتائج جيدة ، ذلك ان التسخين غير الكافي يؤدي الى ظهور حبيبات صغيرة بنية اللون من كلورهيدرات الهياتينين عوضاً عن البلورات الموشورية الشكل . أما اذا زاد التسخين عن الحد المطلوب فان البلورات تصبح ذات نهايات منتفخة ، وتفقد شكلها الموشوري . كما ان الاختبار يجب أن يتم أيضاً في وسط خال من الماء بغية الحصول على نتائج جيدة ، لذلك يجب أن تجفف اللطاخة المفحوصة تجفيفاً جيداً قبل اجراء الاختبار ، كما يجب ان يكون حمض الخل خالياً من الماء .

٥ ـ تعيين منشأ الدم

بعد ان يتم تعيين طبيعة اللطاخة ويتم التأكد من هذه الطبيعة ، قد يكون من الضروري تعيين مصدر الدم ، حيوانياً كان أم بشرياً . ويعتمد في تعيين مصدر الدم على طرق متعددة ، مثل طريقة تعديل المصل المضاد للغلوبولين البشري أو مصل كومبس ، أو وفقاً لطريقة التراص المنفعل للكريات الحمر . وهناك طريقة ثالثة تعتمد على تفاعلات الترسب .

فمن المعلوم ان حقن احدى المواد البروتينية الغريبة (مولدات الضد أو المستضدات) لحيوان ما يؤدي الى تكوين أضداد في مصل هذا الحيوان . اذا وضع المصل الحاوي على هذه الاضداد في انبوب اختبار مع هذا البروتين الغريب

(أي المستضد) فيترسب معقد ناتج عن تفاعل مستضد ـ ضد . لذلك اطلق على هذه المصول اسم المصول المرسّبة . وللحصول على مصل مرسّب لدم الانسان يحقن الارنب بالمصل البشري بجرعات محددة وبفواصل زمنية منتظمة: تحت الجلد ، أو في العضل ، أو في الجوف العام ، ومتى وصلت قوة المصل المرسّبة الى الدرجة المطلوبة ، يُدمى الارنب ويفصل المصل عن الكريات ، لاستخدامه في اختبار الترسب . يجب أن يحوي المصل على كمية كافية من الاضداد ، بحيث تعطي نتيجة ايجابية عند وضعه على تماس مع المصل المناسب المخفف بنسبة واحد الى الف ، خلال فترة لا تزيد على خمس دقائق (كما هو موضح فيما يلي) ، وان يكون هذا المصل رائقاً خالياً من الشوائب ، والا وجب اخضاعه للتنقية قبل الاستعمال . ومن أجل تطبيق الاختبار تؤخذ كشاطة اللطاخة ، أو جزء صغير من القماش مكان اللطاخة ، وتوضع في زجاجة ساعة ، ويضاف اليها قليل من المصل الفيزيولوجي (٩ غرام من NaCl في لتر واحد من المقطر) وتترك مدة ١٢ ـ ٢٤ ساعة في درجة حرارة ٤ ، وذلك وفقاً لعمر اللطاخة . ويمكن ، اذا كانت اللطاخة قديمة ، أن تحضن فترة أطول ، ويمكن في مثل هذه الحالة اضافة بضع قطرات من محلول سيانور البوتاسيوم ذي التركيز واحد بالمئة تسهيلاً لذوبانها .

أما إذا وجد بعض المواد الغريبة العضوية أو المعدنية مختلطة مع لطاخة الدم ، فيجب تنظيفها من هذه الشوائب قبل نقعها في المصل الفيزيولوجي . ويتم ذلك باستعمال بعض المذيبات ، التي تُنقّي اللطاخة من الشوائب ، وذلك وفقاً لطبيعة التلوث ، ويستعمل لهذه الغاية الايتر أو ايتر البترول أو الكحول أو الماء .

يؤخذ منقوع اللطاخة في المصل الفيزيولوجي بعد تحضيره كما سبق ، ويُنقل لينصبح رائقاً تماماً ، بعد ذلك تختبر درجة حموضته بواسطة ورق عباد الشمس ،

حيث يجب أن يكون الوسط معتدل التفاعل . ويمكن الوصول الى ذلك باضافة . اما بضع قطرات من كربونات الصوديوم ، أو من حمض الطرطر . كما يجب ان يكون محلول اللطاخة مدداً بنسبة ١/٥٠٠ الى ١/١٠٠٠ ، وتستنتج هذه النسبة باضافة نقطة من حمض الآزوت ذي التركيز ٢٥٪ الى ٢ مل من محلول اللطاخة ، فيتشكل عكر خفيف. تقارن النتيجة مع شاهد محضر من محلول معايير معروف من الدم للتأكد من صحتها .

يمكن اجراء تفاعل المصل المرسّب ، اما بطريقة الانابيب ، أو بطريقة الانتشار المناعي في الهلام agar .

تؤخذ ستة أنابيب ترسيب ، تُرقم من ١ الى ٦ ، وتوضع فيها المواد وفق الجدول المبين على الصفحة التالية ، حيث تقرأ النتيجة عادة بعد ٢٠ دقيقة ، مقابل سطح اسود كي تظهر بوضوح ، ويحتاج الامر في بعض الاحيان حضن الانابيب في الحمم بدرجة ٣٧ مئوية مدة ٣٠ - ٦٠ دقيقة قبل قراءة النتيجة

اذا كانت اللطاخة المفحوصة قد نشأت من دم الانسان ظهرت سحابة بيضاء في نقطة تلاقي المصل المرسّب مع السائل في الإنبوبين (١) و (٢) .

اذا كانت اللطاخة الدموية صغيرة الحجم ، أو اذا كانت كمية المصل المرسّب قليلة ، يُعمد الى اجراء التفاعل نفسه في أنابيب شعرية قطرها ١ ميليمتر تقريباً بدلاً من أنابيب الترسيب السابقة ، مع اجراء نفس الاختبارات الشاهدة الايجابية والسلبية .

٦ - عمر اللطاخة الدموية

يختلف لون الدم تبعاً لعمر اللطاخة ، فتكون اللطاخات الدموية في اول

رقم الانبوب	١	٢	٣	٤	٥	٦
منقوع القطاخة	٠٫٩ مل	—	—	—	—	٠٫٩ مل
محلول بشري ممدد بنسبة ١٠٪	—	٠٫٩ مل	—	—	—	—
منقوع الحامل النقي وجدت عليه القطاخة في المحلول الفيزيولوجي	—	—	٠٫٤٩ مل	—	—	—
محلول فيزيولوجي عادي	—	—	—	٠٫٩ مل	—	—
محلول حيواني ممدد بنسبة ١٠٪	—	—	—	—	٠٫٩ مل	—
المحلول المرتب	١٫٠ مل	١٫٠ مل	١٫٠ مل	١٫٠ مل	١٫٠ مل	—
يدخل الى قعر الانبوب بواسطة ممص باستور او يسكب على جدار الانبوب الذي يمسك بشكل مائل						
محلول الارنب العادي	—	—	—	—	—	١٫٠ مل

الامر حمراء اللون ، ولا يلبث هذا اللون أن ينقلب تدريجياً الى بني رمادي ، وتنتج هـذه التغيرات اللونية من انقلاب الهيموغلوبين الى ميتهيموغلوبين ، ثم الى هياتثين . يذوب الهيموغلوبين في الماء بسهولة ويعطي محلولاً أحمر اللون . ومتى انقضت بضعة أيام . انقلب الى ميتهيموغلوبين بني اللون وقليل الذوبان في الماء ، ومتى انقلب هذا الى هياتثين تصبح اللطاخة غير ذوابة في الماء ، ولكنها تذوب في الحموض أو القلويات المخففة . إما اذا كانت اللطاخة قـديمة جـداً ، فينقلب الهيموغلوبين فيها الى هياتوبورفيرين ، لا يـذوب الا في الحموض أو القلويات الكثيفة .

وأخيراً ، لابد من الاشارة الى ان لون اللطاخة الدموية يتعلق أيضاً بحرارة الجو ورطوبته ونخن اللطاخة وتعرضها للهواء والنور وبطبيعة الحامل الذي توجد عليه ، فلطاخات الدم على الزجاج تبقى حمراء مدة طويلة . اما اللطاخات التي توجد على الاقمشة الصوفية ، فانها تأخذ لونا داكناً في وقت أقل من اللطاخات الموجودة على الاقمشة القطنية والحريرية .

٧ ـ تحديد مصدر الدم وطبيعته

ان تحديد كون اللطاخة الدموية عائدة لانسان ام لآخر ، يتم بتعيين الزمرة الدموية ، فاذا وجد أن زمرة لطاخة الدم تخالف زمرة دم شخص معين دل ذلك على أنها ليست من دمه . أما اذا كانت زمرة اللطاخة الدموية وزمرة دم الشخص واحدة كان هناك احتمال ان اللطاخة من دمه ، دون ان يكون ذلك مؤكداً .

أما مصدر الدم ، فيتم تحديده بالاعتماد على الفحص الحلوي للبقعة حيث

يميز الفحص المجهري بين مجموعات واشكال الخلايا الموجودة في منقوع اللطاخة، بعد وضعه على صفيحة زجاجية ، تجفيفه وتثبيته وتلوينه بالهيماتوكسيلين ـ أيوزين . فخلايا بطانة الرحم والمهبل تتميز بكونها خلايا متعددة الاضلاع ، متنية الحواف ، نواتها صغيرة مركزية مدورة ، تحتوي على حبيبات الغليكوجين التي يمكن اظهارها بعد تلوين المحضر . بمحلول لوكول . أما دم الرعاف فانه يتميز بوجود خلايا ظهارية مهدبة من بطانة الانف .

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

القسم الرابع

التحري عن القنب الهندي

تحري ومعايرة الزرنيخ في النبيذ

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل السادس عشر

التحري عن القنب الهندي

١ ـ الخصائص العامة

منع استعمال القنب الهندي le chanvre indien (Canabis sativa) في المداواة كعقّار في فرنسا منذ عام ١٩٥٣ ؛ومع ذلك فان القنب الهندي يُعتبر من المهلوسات والمخبلات التي يتم تعاطيها على نطاق واسع . ان العنصر الفعّال في القنب الهندي هو الريزين الذي يحوي على مشتقات مختلفة منها ٣ ـ ٤ تتراهيدرو كانابينول . ان وجود الزمرة الفينولية في المركب تكسبه صفات حمضية . هذا ، ويستعمل القنب الهندي بشكلين :

ـ **الشكل الطبيعي** : وهو الرؤوس المزهرة للنبتة المجففة ، وتحوي ما بين ٨ الى ١٢٪ من الريزين . وتختلف تسمية هذا القسم من النبات بحسب المناطق : فهو يعرف بالحشيش في سورية ولبنان والمشرق العربي عامة ، بينما يُعرف في الجزائر ومراكش باسم الكيف kif ، بينما يُستعمل في تونس تحت اسم التكروري takrouri . أما في الهند ، فيُعرف باسم بنغة hangh أو غنجة ganja . ويُعرف في تركيا باسم الإسرار esrar ، وفي السودان يعرف باسم كامونجه kamonga ، أما في الولايات المتحدة الامريكية ، فيتمثل بالمادة المعروفة باسم ماروانسه marihuana .

الريزين : ويمثل المادة التي يتم استخلاصها من الشكل الطبيعي المنوه عنه اعلاه . وهو أشد سميـــة بكثير من الشكل الطبيعي . ويُعرف الريزين في افريقيا الشمالية ومصر باسم الشيرا chira ، حيث يستهلك من قبـــل المدمنين بواسطة غليون خاص .

٢ ـ التحري السمي

يتم التحري السمي عن القنب الهندي في المزيج المشكوك باحتوائه على هذه المادة السامة بالطرائق الثلاث التالية :

آ ـ الطرائق الكيميائية

١ ـ تفاعل Beam

يستخلص القنب الهندي بواسطة ايتر البترول . ثم يبخر ايتر البترول حتى الجفاف على حمام مائي في درجـــة الغليان . يضاف الى الخلاصة الجافة بضع قطرات من البوتاس الكحولي ذي التركيز ٥٪ ، ثم يسخن قليلاً . ففي حال وجود القنب الهندي ، يتشكل لون بنفسجي ـ وردي ، حيث يمكن استخلاص هذه الخلاصة الملونة بواسطة بضع ميليترات من الكحول الاميلي . بيد انه لا بد من الاشارة هنا الى ان هذا التفاعل هو تفاعل غير نوعي ، حيث يكون ايجابيـــاً ايضاً في حال وجود السانتونين او القرفة في المركب المدروس .

٢ ـ تفاعل Duquénois – Negm

يستعمل في هذا التفاعل كاشف خاص ، يتم تحضيره على النحو التـالي : يؤخذ مقدار ٤٫٠ غرام من الفانيلين ، ويضاف الى هذه الكمية ٤ قطرات من الاستيل الدهيد ، ثم ٢٠ ميليتر من الكحول الايثيلي ذي الدرجة ٩٥ . هذا ،

ولا بد من الاشارة هنا الى ان تحضير هذا الكاشف يجب ان يتم عنـــد اجراء التفاعل . اما فيما يتعلق بالخطوات العملية ، فتتم على النحو التالي : تؤخذ العينة التي يُرغب في التحري عن القنب الهندي فيها ، وتسحق جيداً ، ثم تستخلص بايتر البترول . يخض المزيج جيداً ، حتى تتم عملية الاستخلاص بشكل جيد . يرشح السائل بغية فصل طبقة ايتر البترول ، ثم تبخر هذه الطبقة حتى الجفاف . يضاف الآن مقدار ٢ مليلتر من الكاشف ، ثم يحرك جيداً . يضاف ، بعـد ذلك ، الى المحلول ٢ مليلتر من حمض كلور الماء الكثيف ، فيظهر لون اخضر ، يتحول الى بنفسجي ، ثم الى بنفسجي باذنجاني ، وذلك خلال عشر دقائق . يبقى هذا اللون ثابتاً خلال نصف ساعة . هذا ، ويمكن استعمال هذا السائل الملون لاجراء معايرة لونية تقريبية .

لا يُعزى هذا التفاعل الى الكانابينول ومشتقاته ، انما الى المركبين α و β كاريوفيلين β caryophylline ، α اللذين يحتويهما القنب الهندي .

ب ـ الاستشراب على طبقة رقيقة

يمكن ان يتم الكشف عن القنب الهندي بتطبيق طريقة الاستشراب على صفيحة من السيليس . تغمس الصفيحة ، قبل استعمالها ، بمحلول كحولي لنترات الفضة No3Ag ، ثم نوضع قطرة من حلالة ايتر البترول المركب المدروس . ويستعمل التولوين لفصـــل المكونات ، وتكون في حالة القنب الهندي ثلاثة ، وهي :

تترا هيدرو كانابينول THC

كانابينول

كانابيديول

ـ ـ الاختبار الفيزيولوجي

يمكن تحري وجود القنب الهندي في مركب ما باجراء تجربة على انواع معينة من الحيوانات المخبرية ، وبخاصة السمك من الجنس vairon أو épinoche أو cyprin . توضع السمكة في بيشر يحوي ٢ ميلغرام من القنب في ٨٠ مليلتر من الماء فتُبدي السمكة ، خلال ٦٠ دقيقة ، اعراض تنبه ، يعقبها شلل ، ثم الموت . ان هذه التجربة تمكننا من الكشف عن نصف ميلغرام من الريزين ، بيد ان هذا الاختبار ليس له نوعية مطلقة .

د ـ الفحص المجهري

يمكن ان نتحرى وجود القنب الهندي في مزيج ما بدراسته تحت المجهر ، حيث يتم البحث عن اجزاء الرؤوس المزهرة للنبات التي تكون ذات خصائص مميزة .

Damascus University

الفصل السابع عشر

تحري ومعايرة الزرنيخ في النبيذ

طريقة Cribier

١ ـ الكواشف

ـ ماءات الصوديوم .
ـ حمض الآزوت الخاص بالتحاليل السمية .
ـ حمض الكبريت الخاص بالتحاليل السمية .
ـ حمض الكبريت بتركيز ٢٠ ٪ .
ـ التوتياء Zn الخاص بالتحاليل السمية .
ـ ورق خلاصات الرصاص الخاص بالتفاعل .
ـ ورق كلور الزئبق الخاص بالتفاعل .
ـ محلول يود البوتاسيوم بتركيز ١٠ ٪ .

٢ ـ المبدأ

ان زرنيخ الهيدروجين AsH_3 الناتج عن ارجاع AsO_4H_3 بواسطة

الهيدروجين الوليد ، يؤثر على ورق كلور الزئبق الخاص بالتفاعل مؤدياً الى تلوينه بلون يتراوح مابين اللون الاصفر واللون البني ، وذلك وفقاً لكمية AsH_3 في المركب المدروس . لقد استطاع Cribier ان يجعل هذا التفاعل ، الذي يكون عادة قليل الثبات ، استطاع ان يجعله ثابتاً بواسطة محلول يود البوتاسيوم . في مثل هذه الشروط يصبح اجراء المعايرة اللونية امراً ممكناً ، وفقاً للتفاعل التالي :

$$AsH_3 + 3HgCl_2 \longrightarrow As(ClHg)_3 + 3HCl$$

٣ ـ التحري والمعايرة

آ ـ التعدين بواسطة حمض الكبريت الآزوتي

خذ ٥٠ مليلتر من النبيذ ، واجعل تفاعلها قلوياً (درجة الحموضة ما بين ٨ الى ٩) باضافة كمية محددة من ماءات الصوديوم . تخلص من الكحول الايثيلي الموجود في النبيذ ، بتسخين المزيج في حمام مائي . ويجب ان يستمر التسخين مدة ٢٠ دقيقة تقريباً ، حتى يتم التخلص كلياً من الكحول الايثيلي . ضع السائل في دورق كبير نسبياً ، اضف ١٫٥ مليلتر من H_2SO_4 بعناية وهدوء . سخن قليلا ، ثم اضف ١٠ مليلتر من حمض الآزوت . سخن من جديد حتى ينطلق البخار الابيض . اعد هذه الخطوة الاخيرة (التسخين ثم اضافة حمض الآزوت ثم التسخين) ثلاث مرات . سخن المزيج حتى درجة الغليان ، مما يؤدي الى ازالة اللون الذي كان يأخذه المزيج . ضع السائل بكامله في دورق معاير سعته ١٠٠ مليلتر ويمكن اغلاقه اغلاقاً محكماً . اضف الماء المقطر حتى يصبح حجم المزيج ١٠٠ مليلتر .

ب ـ طريقة العمل

اعد نموذجين من جهاز Cribier نظيفين نظافة تامة وجهزين بورق خلات

الرصاص وبورق كلور الزئبق الحاصين بالتفاعل . ضع في الجهاز الاول ١٠ مليلتر من سائل التعدين و ٦٠ مليلتر من H_2SO_4 ذي التركيز ٢٠٪ الخاص بالتحاليل السمية ، و ٥ مليلتر من الماء المقطر ، و ٨ قطع صغيرة من التوتياء Zn الخاصة بالتحاليل السمية والخالية من الزرنيخ .

هذا ويمكن تحضير ورق خلات الرصاص بوضع اشرطة من ورق الترشيح بقياس ١٠ × ٤ سنتيمتر في محلول مائي لخلات الرصاص المعتدل ذي التركيز ١٠٪ للحظات قليلة . تترك هـذه الاشرطة حتى تجف ثم تحفظ في قارورة محكمة الاغلاق .

اما ورق تفاعل الكشف ، ورق كلور الزئبق ، فيحضّر بوضع اشرطة من ورق الترشيح لمدة ١٥ دقيقة في محلول مائي لكلور الزئبق ذي التركيز ٥٪. دع هذه الاشرطة حتى تجف . قص هذه الاشرطة الى شريطات بقياس ١٠ × ٥ر٠ سنتيمتر . احفظ هذه الشريطات في قارورة محكمة الاغلاق ، ضعها في منأى عن النور .

ضع في الجهاز الثاني كمية معلومة من عينة المحلول يحوي ١ ﻍ (١ × ١٠ $^{-٦}$ غرام) من الزرنيخ / مليلتر (محلول يحوي ١٣٢ر٠ غرام من الزرنيخ اللامائي في الليتر الواحد ممدداً الى $\frac{١}{١٠}$) . ضع ايضاً ٦٠ مليلتر من H_2SO_4 ذي التركيز ٢٠ ٪ ، و ٥ مليلتر من الماء المقطر ، و ٨ قطع صغيرة من التوتياء Zn النقية .

ضع الجهازين معاً في حوض زجاجي يحوي ماءً بارداً ، وفي منأى عن النور . ويجب اثناء التجربة تنظيم انطلاق الهيدروجين . ان دور ورق خلات الرصاص في هذه التجربة هو تثبيت H_2S ، الذي يمكن ان يتشكل اثناء حدوث

التفاعل ، ويتم على هذا النحو تجنب تأثير كبريت الهيدروجين H_2S على ورق كلور الزئبق الخاص بتفاعل الكشف .

دع الجهازين جانباً لمدة ساعتين ، ويفضل كثيراً أن يتم تحريكهما بين حين وآخر . اخرج عندئذ أشرطة ورق تفاعل الكشف وضعها في محلول يود البوتاسيوم ذي التركيز ١٠٪ لمدة ١٠ دقائق . إن وجود يود البوتاسيوم يؤدي إلى تثبت مركب الزئبق الزرنيخي وزوال $HgCl_2$ الفائض .

اغسل أشرطة ورق التفاعل مرتين بالماء ، ضعها بين ورقتي ترشيح حتى تجف . وتجدر الملاحظة إلى أن قسم الشريط الذي لم يحدث فيه التفاعل يصبح ذا لون أحمر لتشكل يود الزئبق ثم يزول هـذا اللون نتيجة انحلال يود الزئبق هذا .

فإذا رغبنا الآن أن نحدد تحديداً تقريبياً كمية الزرنيخ في المركب المدروس ، يمكننا أن نقارن شدة تلون البقع الموجودة على ورق تفاعل الكشف للجهاز الأول (جهاز سائل التعدين) بشدة تلون البقع الموجودة على ورق تفاعل الكشف للجهاز الثاني (جهاز العينة) . إن هذه المقارنة تزودنا بمعلومات تقريبية عن كمية الزرنيخ في النبيذ المدروس .

جـ ـ المعـــايرة

يمكننا ، من أجل معرفة كمية الزرنيخ معرفة دقيقة ، أن نطبق الخطوات السابقة إنما وفقاً لطيف واسع نسبياً من سائل العينة ، وذلك وفقاً للجدولين التاليين

رقم التجربة	١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨	٩
H_2SO_4 ذي التركيز ٢٠٪	٦٠	٦٠	٦٠	٦٠	٦٠	٦٠	٦٠	٦٠	٦٠
محلول $\frac{١}{١٠٠}$ = ٢١ مليلتر	١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨	٩
قطع التوتياء	٨	٨	٨	٨	٨	٨	٨	٨	٨
الماء المقطر (مليلتر)	١٤	١٣	١٢	١١	١٠	٩	٨	٧	٦
التركيز مقدراً بفاما ٢	١	٢	٣	٣	٥	٩	٨	٨	٩

رقم التجربة	١٠	١١	١٢	١٣	١٤	١٥
H_2SO_4 في التركيز ٢٠ ٪ (مليلتر)	٦٠	٦٠	٦٠	٦٠	٦٠	٦٠
محلول $\frac{١}{١٠٠}$ = ٢١٠ (مليلتر)	١	٢	٣	٥	١٠	٠
قطع التوتيـــاء	٨	٨	٨	٨	٨	٨
المـــاء المقطر (مليلتر)	١٤	١٣	١٢	١٠	٥	١٥
التركيز مقدراً بفاما ٢	١٠	٢٠	٣٠	٥٠	١٠٠	٠

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

المصطلحات العلمية *

A

acide chromotropique	الحمض الكروموتروبي
acide cyanhydrique	حمض سيانور الماء
acide gallique	الحمض الغالي
acide muconique	الحمض الميكوني
acide tiglique	الحمض التيغلي
agar	الاغار (الهلام)
alcool éthylique	الكحول الايتيلي
alcool methylique	الكحول الميتيلي
allobarbital	الالوباربيتال
amobarbital	الاموباربيتال
anafranil	الانافرانيل
aniline	الانيلين
atropine	الاتروبين

* كما سيلاحظ ، فان معظم المصطلحات هي مواد كيميائية ـ سمية ـ دوائية . وبناء على ذلك فلقد عرب التعبير كما هو تقريباً ، وكتب معرفاً لانه مادة محددة .

B

barbital	الباربيتال
barbituriques	الباربيتوريات
benzodiazepine	البنزوديازيبين
butalbital	البوتال بيتال
butobarbital	البوتوباربيتال

C

Canabis sativa (le chanvre indien)	القنب الهندي
carbamates	الكاربامات
carbamate de methyl penthy-ol-	كاربامات ميتيل البنتينول
carisoprodol	الكاريسوبرودول
caryophylline	الكاريوفيلين
chlorazepate dipotassique	الكلورازيبات ثنائية البوتاسيوم
chlorodiazepoxide	الكلورديازيبوكسيد
chlorimipramine	كلور الايميرامين
chloroforme	الكلوروفورم
chlorpromazine	الكلوربرومازين
chromatographie	الاستشراب
chromatographie sur couche mince	الاستشراب على طبقة رقيقة
cocaine	الكوكائين
codéine	الكوديئين
colchicine	الكولشيسين
courbe d'étallonage	منحنى عياري
cuve	حجره

cyprin	نوع من السمك من الفصيلة الشبوطية

D

desmethylimipramine	الايميرامين المنقوص الميتيل
densité optique (D.O.)	الكثافة الضوئية
dial	الديال
diazépam	الديازيبام
diazotation	تفاعل دي ازو (الديازه)
dibenzazépines	البنزازيبينات الثنائية
diffusion	انتشار

E

epinoche	السمك الشوكي (نوع من الاسماك)
esters tropiques du tropanol	الايستيرات التروبيه للتروبانول
étalonnage	تعيير
ethyroquinine	الايتيروكينين

F

fiole	فيول

H

hémolysat	حلالة دموية
hémolyse	حل الدم
hexobarbital	الهيكزوباربيتال
hyoscyiamine	الهيوسيامين

I

imipramine	الايميرامين

immenoctal	الايمينوكتال
isopurpurate de sodium	بيربيرات الصوديوم المتساوية

L

largactil	اللارغاكتيل
librium	الليبريوم

M

marihuana	الماريوانا (القنب الهندي)
méprobamate	الميبروبامات
mogadon	الموغادون
morphine	المورفين

N

narcotine	النار كوتين
nelléril	النيليرين
nembutal	النومبيتال
nitrazépam	النيتروازيبام
nitrobenzen	النيتروبنزين
noctivan	النوكتيفان

P

pentobarbital	البنتوباربيتال
pertofran	البيرتوفران
phénobarbital	الفينوباربيتال
phénol	الفينول
phénergan	الفينورغان

phénothiazine	الفينوتيازين
photométrique	القياس الضوئي
prométazine	البروميتازين

Q

quinine	الكينين

R

repartition factor (Rf)	معامل التوزع
rongalite	الرونغاليت

S

sandoptal	الساندوبتال
scopolamine	السكوبولامين
sécobarbital	السيكوباربيتال
soneryl	السونيريل
sonuctan	السونوكتان
spectrophotometre	مقياس الضوء الطيفي
stries de Pasteur	اخاديد باستور
strychnine	الستريكنين
substitué	مستبدل
disubstitué	استبدال ثنائي
trisubstitué	استبدال ثلاثي
surmontil	السورمونتيل

T

tampon	وقاء

Damascus University

thalléioquinine	التاليو كينين
thiobarbituriques	الباربيتوريات الكبريتية
thioridazine	التيوريدازين
tofranil	التوفرانيل
tranxène	الترانكسين
trimépramine	الميبرامين الثلاثي

V

valium	الفاليوم
vairon	جنس من فصيلة الشبوطيات (أسماك)
veratrine	الفيراترين
véronal	الفيرونال
vinbarbital	الفينباربيتال

Damascus University

الفهـــرس

	الصفحة
كلمة لا بد منها	
القسم الاول	
الفصل الاول ـ المواد السامة الطيارة	٤
الجهاز	٤
طريقة العمل	٥
١ ـ حمض سيانور الماء	٦
آ ـ ورق التفاعل	٦
ب ـ تحري السائل المقطر	٦
٢ ـ الكلوروفورم	٨
تحري السائل المقطر	٨
٣ ـ الكحول الايتيلي	٩
تحري السائل المقطر	١٠
٤ ـ الكحول الميتيلي	١١
تحري السائل المقطر	١١
الفصل الثاني ـ المواد السامة القابلة للفصل ببخار الماء	١٣
الجهاز وطريقة العمل	١٣

	الصفحة
١ ـ النتروبنزين	١٤
آ ـ تنقية السائل المقطر	١٤
ب ـ تحري القسم المتبقي	١٤
٢ ـ الانيلين	١٥
آ ـ طريقة الفصل	١٥
ب ـ تنقية وتحري السائل المقطر	١٦
٣ ـ الفينول	١٨
تحري الفينول في السائل المقطر	١٨
الفصل الثالث ـ المواد السامة المعدنية	٢٠
آ ـ الاكسدة المباشرة	٢٠
١ ـ المبدأ	٢٠
٢ ـ طريقة العمل	٢١
١ ـ الزرنيخ	٢٢
آ ـ التنقية	٢٢
ب ـ طرائق الكشف	٢٣
٢ ـ الانتموان	٢٧
آ ـ الخصائص العامة	٢٧
ب ـ طريقة مارش	٢٨
ب ـ الاكسدة غير المباشرة	٣٠
١ ـ المبدأ	٣٠
٢ ـ طريقة العمل	٣١
١ ـ الرصاص	٣٢

	الصفحه
٢ ـ الزئبق	٣٣
٣ ـ البزموت	٣٤
٤ ـ التوتياء	٣٥
٥ ـ الباريوم	٣٦
القسم الثاني	
المواد العضوية السامة في البول	٣٩
آ ـ مبدأ الاستخلاص	٤١
ب ـ طريقة العمل	٤٢
الفصل الرابع ـ الباربيتوريات	٤٤
الخصائص العامة	٤٤
١ ـ طريقة الاستشراب على طبقة رقيقة	٤٦
٢ ـ طريقة القياس الضوئي الطيفي	٥٠
الفصل الخامس ـ الكاربامات	٥٤
آ ـ تفاعلات الكشف	٥٤
ب ـ الاستشراب على طبقة رقيقة	٥٥
الفصل السادس ـ مركبات البنزازيبين الثنائية	٥٧
آ ـ تفاعلات الكشف	٥٧
ب ـ الاستشراب على طبقة رقيقة	٥٩
الفصل السابع ـ مركبات البنزوديازيبين	٦٣
آ ـ تفاعلات الكشف	٦٣
ب ـ الاستشراب على طبقة رقيقة	٦٤

الصفحة

الفصل الثامن ـ مركبات الفينوتيازين ٦٦

آ ـ تفاعلات الكشف ٦٦

ب ـ الاستشراب على طبقة رقيقة ٦٧

الفصل التاسع ـ اشباه القلويات ٦٩

الخصائص العامة ٦٩

آ ـ تفاعلات الترسب ٦٩

ب ـ تفاعلات اللون المميز ٧٠

١ ـ الكولشيسين ٧١

٢ ـ الناركوتين ٧١

٣ ـ الاتروبين ٦٣

٤ ـ البروسين ٧٤

٥ ـ الكوكائين ٧٤

٦ ـ الكودئين ٧٥

٧ ـ المورفين ٧٧

٨ ـ الكينين ٧٩

٩ ـ الستركنين ٨١

١٠ ـ الفيراترين ٨٢

جـ ـ الإستشراب على طبقة رقيقة ٨٣

الفصل العاشر ـ التحليل السمي السريع للبول ٨٦

١ ـ تحري وجود عدد من المواد السامة في البول ٨٧

٢ ـ تحري وجود مركبات البنزازيبين الثنائية في البول ٨٧

	الصفحة
٣ - تحري وجود مركبات البنزوديازيبين في البول	٨٩
القسم الثالث	
الدم	٩١
الفصل الحادي عشر - معايرة الكحول الايتيلي	٩٣
١ - الكواشف	٩٣
٢ - المبدأ	٩٣
٣ - طريقة العمل	٩٤
الفصل الثاني عشر - معايرة الكحول الميتيلي	٩٧
١ - المبدأ	٩٧
٢ طريقة العمل	٩٧
٣ - التعبير	٩٩
٤ - حساب كمية الكحول الميتيلي	٩٩
الفصل الثالث عشر - معايرة اول اوكسيد الكربون في الدم	١٠٠
١ - الكواشف	١٠٠
٢ - المبدأ	١٠٠
٣ - طريقة العمل	١٠١
الفصل الرابع عشر - معايرة الهلات الكلورية	١٠٣
١ الكواشف	١٠٣
٢ - المبدأ	١٠٤
٣ - طريقة العمل	١٠٤

الصفحة

الفصل الخامس عشر ـ كشف الدم في اللطاخات ١٠٨

١ ـ الفحص المجهري ١٠٩
٢ ـ طريقة انطباع اللطاخة وطريقة تحضير النقاعة الدموية ١٠٩
٣ ـ التفاعلات الكيميائية ١١٠
٤ ـ الاختبارات المؤكدة ١١٢
٥ ـ تعيين منشأ الدم ١١٤
٦ ـ عمر اللطاخة الدموية ١١٦
٧ ـ تحديد مصدر الدم وهويته ١١٨

القسم الرابع

الفصل السادس عشر ـ التحري عن القنب الهندي ١٢٣

١ ـ الخصائص العامة ١٢٣
٢ ـ التحري السمي ١٢٤

الفصل السابع عشر ـ تحري ومعايرة الزرنيخ في النبيذ ١٢٧

١ ـ الكواشف ١٢٧
٢ ـ المبدأ ١٢٧
٣ ـ التحري والمعايرة ١٢٨

المصطلحات العلمية ١٣٣