# Fertilizers and Urea الأسمده و اليوريا

- الأسمده عباره عن مواد تضاف إلى التربه لزياده خصوبتها وتشتمل على مواد صناعيه عضويه ولاعضويه ومواد طبيعيه.
- استخدام الاسمده يؤدي الى زياده الانتاج الزراعي، فاذا استخدم طن واحد من السماد يؤدي الى زياده الانتاج الزراعي الى (10) طنا".
- يحتاج النبات حتى ينمو بشكل صحي جيد ويعطي محاصيل ثابته الى العديد من العناصر الكيميائيه يتراوح عددها بين (16-23) عنصرا" هي (K, P, N, H, C, O, Cl, Mn, Fe, Cu, Zn, Mg, S, Ca, .....)
وتصنف هذه العناصر بالأستناد الى الكميه التي يحتاجها النبات الى ثلاثة انواع أو الى ثلاثه مجاميع كبيره -

١- العناصر الكبرى :- وهي التي يحتاجها النبات بكميات كبيره
٢- العناصر الصغرى :- وهي التي يحتاجها النبات بكميات قليله
٣- العناصر الاثريه :- وهي العناصر التي يحتاجها النبات بكميات قليله جدا"

- ان وظيفه كل عنصر من هذه العناصر تختلف عن الاخر من حيث الاهميه الفسيولوجيه فلا يمكن لعنصر ان يحل محل العنصر الاخر وان النقص في اي عنصر من هذه العناصر يؤدي الى الاختلال في الفعاليات الفسيولوجيه للنبات.

- ولذلك من الضروري تجهيز التربه بالعناصر التي تحتاجها لضمان استمرار زراعتها وذلك من خلال الاتي لكي تستعيد خصوبتها :-
١- يترك بلا زراعه لعدة سنوات لكي تستعيد خصوبتها.
٢- باضافه خامات طبيعيه غنيه بالمواد التي يحتاجها النبات
٣- باضافه الاسمده الطبيعيه وتشمل بقايا النباتات ومخلفات ومروث الحيوانات والدم الجاف ... الخ.

- والاسمده تكون على عدة انواع ومنها ما يلي :-

1- الاسمدة النيتروجينية

- يعد النتروجين ($N_2$) من أهم العناصر لحياة النبات حيث يستخدمه النباتات في تركيب البروتينات والأحماض النووية والكلوروفيل والفيتامينات، ويؤدي النقص الحاد في ($N_2$) إلى ظهور أعراض مثل توقف نمو الأجزاء الخضراء في النباتات مع ظهور اللون الأخضر الباهت أو الأصفر المخضر على الأوراق وذلك بسبب اختلال تكوين الكلوروفيل

- الغلاف الجوي يحتوي على 78% نتروجين
- ولذلك يمكن أن تتأثر كميات قليلة من النتروجين بواسطة ($O_2$) بتأثير البرق التي تساهم في تعويض النتروجين الذي فقدته التربة.
- وهناك دور للأمطار التي من خلالها يقوم ($O_2$) بأكسدة $N_2$ وتكوين أكاسيد النتروجين وحامض النتريك والنيتروز والنترات.

$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2NO$$
$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$
$$2NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2$$

الأمونيا: $NH_3$

نظراً لأهمية الأمونيا في صناعة الأسمدة فهناك عدة طرق لتحضيرها وهي:

1- من أكسدة الهواء على خليط من أكسيد الباريوم والكاربون بدرجة حرارة عالية فيتكون سيانيد الباريوم الذي يتحلل محرراً عند تفاعله مع بخار الماء المسخن إلى درجة 450°م

$$BaO + 3C + 2N + O \longrightarrow Ba(CN)_2 + CO_2$$

$$Ba(CN)_2 + 3H_2O \longrightarrow BaO + 2CO + 2NH_3$$

2- طريقة فرانك - كارو Frank-Caro

وذلك من خلال تفاعل:

سياناميد الكالسيوم مع بخار الماء الساخن يتكون $CaCO_3$ و $NH_3$

$$Ca=N-C\equiv N + 3H_2O \longrightarrow CaCO_3 + 2NH_3$$

3- طريقة هابر Frit2-Haber

وتعد طريقة هابر الرئيسية لتحضير $NH_3$ يتم بتفاعل من النتروجين والهيدروجين تحت ضغط (150 - 200) جو وفوجود العامل المحفز الساخن إلى درجة 500°م، وبعد مرور الغازين يغسل بالماء وتعاد عملية التمرير فوق المحفز إلى أن يحول إلى النشبه المراد

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

سادساً تحضير غاز الهيدروجين.

: يختلف مصدر $H_2$ المستخدم في طريقة Haber من مكان إلى آخر ومن وقت إلى آخر حسب الظروف الاقتصادية. ويعد انتاج $H_2$ أغلى الخطوات في صناعة الامونيا.

وهناك عدة طرق لتحضير $H_2$

1. من التحليل الكهربائي للماء.
2. من الغاز الطبيعي:

حيث تتفاعل الهيدروكاربونات (ميثان، بروبان) مع بخار الماء لتكون ثاني أوكسيد الكاربون والهيدروجين

$$CH_4 + H_2O_{(g)} \longrightarrow CO + 3H_2$$
$$C_3H_8 + 3H_2O_{(g)} \longrightarrow 3CO + 7H_2$$
$$C_3H_8 + 6H_2O_{(g)} \longrightarrow 3CO_2 + 10H_2$$

## تحضير النتروجين $N_2$

1. من احتراق الهواء على فحم الكوك الساخن حيث يتفاعل $O_2$ مع C لتكوين CO تاركاً النتروجين.

$$2C + N_2 + O_2 \longrightarrow 2CO + N_2$$

2. من تسييل الغازات: فالهواء الجوي يحوي بجانب $N_2$ على $O_2$، وغازات خاملة و $CO_2$ وبخار ماء وشوائب أخرى.

هذه الشوائب وبخار الماء و $CO_2$ يمكن إزالتها بسهولة وتصاعد بسهولة بتسييلها ثم تقطيرها جزئياً بدرجة غليان $N_2$ السيل (-195,8)°م.

وبعد فصل هذه الغازات نحصل على $N_2$ بحالة نقية

## أنواع الأسمدة النيتروجينية:

هناك انواع مختلفة من الاسمدة النيتروجينية والجدول التالي يبين اهم الاسمدة وصفاتها وطرق تحضيرها.

| السماد | صيغته الكيميائية | الذوبان في الماء غم/100مل | %N | تحضيره او مصدره |
|---|---|---|---|---|
| كبريتات الامونيوم | $(NH_4)_2SO_4$ | 71 | 21 | الامونيا + حامض $H_2SO_4$ |
| نترات الصوديوم | $NaNO_3$ | 92 | 16 | ترسبات نترات شيلي |
| نترات الامونيوم | $NH_4NO_3$ | 118 | 35 | $CO_2 + NH_3$ تحت ضغط وحرارة عالية |
| الامونيا | $NH_3$ | 96 | 82 | طريقة هابر |
| الطباشير النتراتي nitro chalk | خليط من $NH_4NO_3$ و $CaCO_3$ | 118 | 20 | $HNO_3 + NH_3$ ثم يضاف اللايمستون |

يلاحظ من الجدول اعلاه ان معظم الاسمدة النيتروجينية شديدة الذوبان في الماء ولذلك تكون جاهزة للامتصاص في التربة.

## اليوريا Urea

مادة نيتروجينية يحوي على نسبة عالية من $N_2$ 46% وهو مادة غير متميعة ويمكن تخزينها بالخزن في الظروف الاعتيادية ولا يقتصر استعماله في الزراعة، فهو مادة مهمة للصناعة حيث يدخل في صناعة انواع مختلفة من البلاستيك والمواد اللاصقة والأصباغ فضلا عن اهميته في الصناعات الدوائية وفي تنقية مشتقات النفط.

### التحضير:

يتم بمرحلتين الاولى تكوين كاربامات الامونيوم Ammonium Carbamat

$$2\,NH_3 + CO_2 \longrightarrow NH_2-COO-NH_4$$

- المرحلة الثانية هي تحلل كاربامات الامونيوم لتكوين اليوريا والماء

$$NH_2-COO-NH_4 \longrightarrow NH_2-CO-NH_2 + H_2O$$

ويتم ذلك بواسطة ازالة جزيئة ماء من مادة الكاربامات عند تسخينها في ضغط منخفض.

حيث يمرر خليط من الامونياء $CO_2$ بنسبة 3 : 1 وتحت ضغط 378 جو على
مفاعل مصنوع من نوع خاص من الفولاذ مطلي بـ الفضة، وبعد عدة
ساعات يتكون محلول يحتوي على 80% يوريا يحول الى قزان يمر خلاله بخار
الماء لإزالة الغازات غير المتفاعلة ثم يركز محلول اليوريا
المتبقي الى 97% ويحول الى حبيبات.

## الأسمدة الفوسفاتية

١- تختص النباتات الفوسفور أساساً على هيئة
أنيونات حامض الفسفوريك وهي $H_2PO_4$ ، $HPO_4^{--}$ وتلعب هذه الأنيونات
دوراً مهماً في تكوين النظام البيئي للتحليل.
كما تستخدم تركيب مركبات عضوية فسفورية مختلفة مثل الحوامض النووية
والفوسفوليبيدات والسكريات الفوسفاتية والفيتامينات والعديد من
الانزيمات.

- ان كمية الفوسفور (P) الموجود في التربة تختلف وتتراوح بين (0.03 - 0.2%)
وتزداد كميته في التربة الغنية بالمواد العضوية
- ويقاس المحتوى الكلي للفسفور في الاسمدة الفوسفاتية على هيئة $P_2O_5$
- هناك عدة انواع من الاسمدة الفوسفاتية وهي :-

ب- ١- سوبر فوسفات الاعتيادي Normal Super phosphate

هو عبارة عن خليط من فوسفات الكالسيوم الاعتيادي monocalcium phosph
$Ca(H_2PO_4)_2$ والجبس $CaSO_4$ ويعد من الاسمدة المركبة لأنه يجهز التربة
بأكثر من عنصر من العناصر الاساسية (Ca ، P) ويحضر من تفاعل
فلورو - أباتايت بواسطة $H_2SO_4$ ويكون على مرحلتين :-

١- من تفاعل $H_2SO_4$ مع فلورو - أباتايت لتكون حامض الفوسفوريك

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 10H_2SO_4 + 5H_2O \longrightarrow 6H_3PO_4 + 10CaSO_4 \cdot 5H_2O$$

2- المرحلة الثانية تشتمل على تفاعل بقايا الفوسفات بواسطة $H_3PO_4$
المتكون في المرحلة الاولى

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_3PO_4 + 5H_2O \longrightarrow 5Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O + HF$$

كمية الفوسفات المحمولة تعتمد على عدة عوامل منها تركيز الحامض، ونسبة
الحامض الى الصخور الفوسفاتية ودرجة الحرارة وزمن التفاعل.

2- سوبر فوسفات الثلاثي Tri Super phosphate

: من اجل الاقتصاد في تكاليف التصنيع والنقل بدأت الصناعة بإنتاج سماد يحتوي على نسبة عالية من الفوسفور وهو سوبر فوسفات الثلاثي الذي يحتوي كمية من الفوسفور ثلاثة أضعاف الكمية التي يحتويها سوبر فوسفات الاعتيادي وتكون من (50-45) % $P_2O_5$ ، ولذلك فهو أكثر أهمية من الاعتيادي ويحضر بتفاعل الصخور الفوسفاتية بواسطة $H_3PO_4$

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_3PO_4 + 5H_2O \longrightarrow 5Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + HF$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_3PO_4 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2$$

3- سوبر فوسفات الثنائي Di Super phosphate

- وهو لا يختلف عن سوبر فوسفات الثلاثي لانه يحضر بمرحلتين، المرحلة الاولى تتشتمل على تفاعل فوسفات الكالسيوم مع $H_2SO_4$ لتكوين حامض الفوسفوريك ثم التخلص من $CaSO_4$ بالترشيح

- المرحلة الثانية

فهي تشتمل على تفاعل الراشح المحتوي على حامض الفوسفوريك مرة ثانية مع فوسفات الكالسيوم للحصول على فوسفات الكالسيوم الأحادي

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \longrightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2$$

وهناك انواع اخرى من المركبات الفوسفاتية يطول شرحها هنا ومنها

1. مسحيا فوسفات الكالسيوم
2. الخبث الفوسفاتي
3. سوبر فوسفات الكالسيوم الثلاثي
4. سوبر فوسفات الامونيا
5. اكمدة البوتاسيوم .

# Soap and Detergent Industry
# صناعة الصابون والمنظفات

عرف الصابون قبل أكثر من 2000 سنة

## 1 صناعة الصابون : Soap.

يعرف الصابون بأنه ملح فلزي دهني ذي سلسلة طويلة وخاصة فلز الصوديوم Na أو البوتاسيوم K، أما الحامض الشحمي فهو (لاوريك أو الستياريك أو البالمتيك .....الخ) . ومثال على الصابوت الذي يحضر من شحم الحيوانات ستيارات الصوديوم $C_{17}H_{35}COONa$ .

* يصنع الصابون بطريقة موغله في القدم هي طريقة الاغلاء (الكاره) وتستعمل لانتاج كميات صغيرة وتعرف بطريقة الوجبة والتي تستغرق من 2-3 يوم حيث يسخن فيها الشحم مع محلول الصودا الكاوية بالبخار وتعرف هذه العملية بالصوبنة . أما الفصل الصابون فيضاف ملح الطعام NaCl وتعرف هذه العملية بالتمليح وهي كالاتي :-

$$(C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5 + 3NaOH \longrightarrow 3C_{17}H_{35}COONa + C_3H_5(OH)_3$$

كليسرين — ستيارات الصوديوم — صودا كاوية — كليسريل ستيارات

- ويمكن شرح العملية اي تحلل مائي للدهن ثم عملية تعادل الحامض مع محلول الصودا الكاوية

$$(C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5 + 3H_2O \longrightarrow 3C_{17}H_{35}COOH + C_3H_5(OH)_3$$

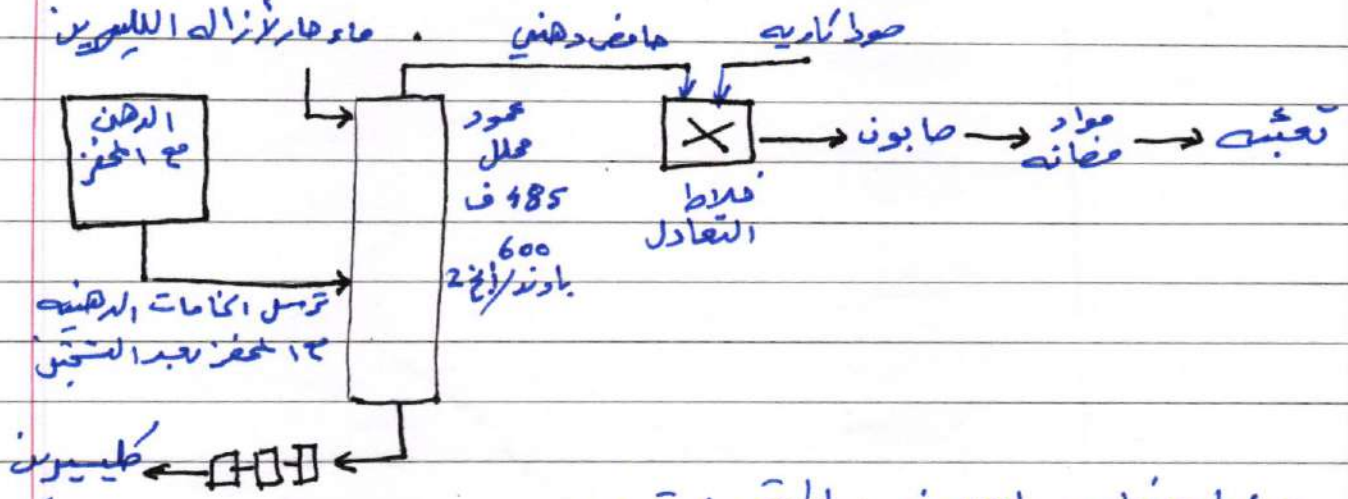
حامض الستياريك

$$C_{17}H_{35}COOH + NaOH \longrightarrow C_{17}H_{35}COONa + H_2O$$

* اما الطريقة الباردة : وهي لتصنيع صابون الحلاقة وبعض انواع صابون التواليت والغسيل وتكون كالاتي :

- تتكون من بزج الزيت مع القلوي عند درجة 110°ف ثم يترك ثم يزج ثم يترك لمدة 24 ساعة ،

ونتيجة للتطور التكنولوجي تستعمل الطريقة المستمرة وتحت سيطرة مركزية للانتاج خلال 2 ساعة ، وهي نفس الكمية التي تنتج بطريقة الوجبة من 2-3 يوم (300 طن/يوم) ويمكن توضيح الطريقة وفق المخطط الاتي .




## عمل صابون الصابون بالطريقة المستمرة.

* أنواع الصابون

- هناك أنواع مختلفة من الصابون وتعتمد على نوعية المواد الخام المستخدمة والمواد المضافة أثناء طريقة التصنيع، ومن هذه الأنواع صابون التواليت حيث يصنع من شحوم وزيوت جيدة لا تحوي أي مادة كيميائية ما عدا ثاني أوكسيد التيتانيوم للتبييض ومعالجة مائية الصابون،
- ويضاف مركب أو ثنيلين ثنائي الأمين رباعي حامض الخليك كمادة تمنع ترسب المركبات المعدنية في سائل التنظيف
- وصابون الأطفال الذي يضاف له مادة البودرة (التلك) حتى يكون تأثير الصابون في البشرة خفيف
- وهناك صابون الحلاقة حيث يكون أساسه فلز البوتاسيوم K
- ومساحيق الزينة يكون الفلز منها الخارصين Zn، Mg

## المنظفات (تابع) Detergent

يعرف المنظف بأنه المادة او المركب الذي له تأثير مختزل للشد السطحي عندما يذوب في الماء أو المحاليل المائية أو بصوره مشابهه يؤثر على الشد السطحي البيني بين سائلين مثل المنظف والذي يسمى بحافز التوتر السطحي هو ملح الصوديوم لسلفونات الألكيل ذات الوزن الجزيئي العالي .

### تصنيف فعاليات الشد السطحي :

تتكون مركبات الشد السطحي من ذرتين ميالة عن الماء تسمى هيدروفوبيك Hydrophobic وهي Hydrocarbon تتكون من 8 - 18 ذرة كاربون وهي مستقيمة السلسلة أو تحتوي تفرعات قليلة جداً وفي بعض الاحيان تحتوي حلقة بنزين تعوض عمل ذرة كاربون في السلسلة مثال ذلك

$C_9H_{19}-C_6H_4-$ ، $C_{12}H_{25}-$

- أما الذرتين الأخرى فهي الطرف الميال الى الماء ويسمى هيدروفوبيك وهذا الطرف قطبي اما يكون أيوني مثل $-OSO_3^-$ أو $-SO_3^-$ ومثال للمركب الايوني سلفونات الكيل البنزين ، الذي يحضر من النفط وكبريتات الالكيل التي تحضر من الدهون الحيوانية والنباتية .

* أو يكون الطرف الـ Hidrophilic كاتيوني مثل $-N^+(CH_3)_3$ أو $C_5H_5N^+$ أو هجين $-N^+(CH_3)_2(CH_2)COO^-$ أو شبه مستقطب $-N(CH_3)_2O$ أو غير أيوني $-(OCH_2CH_2)_nOH$

* أن الاضافات الفاعلة للمركبات ذات الفاعلية السطحية التي ذكرت تعتمد على تكون أيون فعال سطحياً يحمل شحنه في المحلول فمثلاً الايوني يحمل شحنه سالبه بينما الكاتيوني يشحن في المحلول أيون فعال سطحياً يحمل شحنه موجبه

وفيما يلي تحضير بعض المركبات :-

Anionic, giving in solution, surface-active ions bearing a negative charge.

$$C_{12}H_{25}OH + SO_3 \longrightarrow C_{12}H_{25}OSO_3H \xrightarrow{NaOH} C_{12}H_{25}OSO_3^-H^+ \quad \text{detergent}$$

$$Fat + H_2O \longrightarrow C_{17}H_{35}COOH \xrightarrow{NaOH} C_{17}H_{35}COO^-Na^+ \quad \text{Soap.}$$

## س: صناعة المنظف:

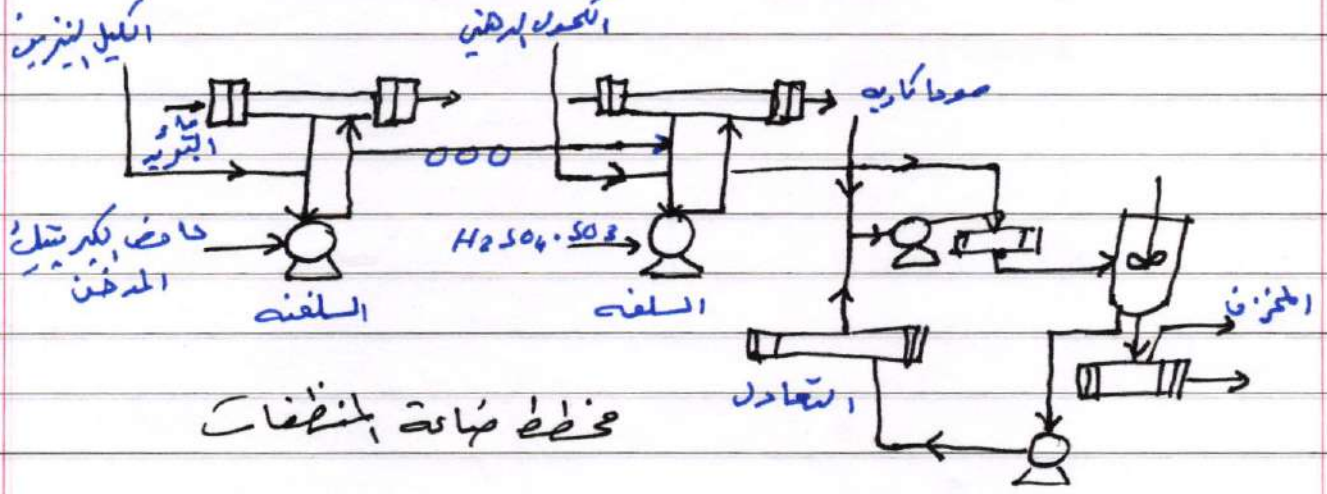
تعد سلفونات الألكيل بنزين من أشهر مخفضات الشد السطحي surface وتحضر بسلفنة ألكيل بنزين وفق المعادلة التالية: -

$$R\text{-}C_6H_5 + H_2SO_4 \cdot SO_3 \longrightarrow R\text{-}C_6H_4SO_3H + H_2SO_4 \qquad \Delta H = -180$$

Alkylbenzen — oleum — alkylbenzen sulfonate — Sulfuric acid

ويضاف إليه ناتج السلفنة لكحول دهني والذي يسبق وضعه المعادلة

$$R\text{-}CH_2OH + SO_3 \cdot H_2O \xrightarrow{120\text{-}130^\circ} ROSO_3H + H_2O$$




مخطط صناعة المنظفات

بعد عملية السلفنة والسلفنة تتم عملية التعادل مع NaOH تحت درجة حرارة معينة. ثم تضاف إليه المواد البانية مثل ثلاثي متعدد فوسفات الصوديوم الذي يتصيوء فيؤدي إلى التشحين الرداغ ومعه المعادلة التالية

$$Na_5P_3O_{10} + 6H_2O \longrightarrow Na_5P_3H_{10} \cdot 6H_2O$$

بعدها يضخ الخليط إلى برج عالي تحت ضغط عال وتسليط هواء حار يؤدي إلى تجفيفه وتكوين الحبيبات بعدها تبرد وتغربل وفي جهاز آخر يمكن إضافة المواد البانية ثم التعبئة.

Ch. Indust. II

lect. 3

م/ احمد زهير

# صناعة السمنت Cement Industry

يعد السمنت أهم مادة تصنع من صناعات السيلكات والتي تستعمل في الأنشاءات. ويمكن تعريفه على أنه مسحوق يتصلب عند خلطه بالماء. ويكون ما يدعى بالكرسانة concrete عند خلطه مع الحصى والرمل ويعد سمنت بورتلاند Cement Portland أكثر أنواع السمنت أنتشاراً وسمي بهذا الاسم نسبة الى الصخر المستعمل في البناء الموجود في جزيرة بورتلاند في انكلترا.

## طرائق صناعة السمنت

يصنع السمنت بأكثر من طريقة وتنطلق الطريقة الرطبة التي يعتمد على الوجبة والطريقة الثانية هي طريقة مستمرة.

1- الطريقة الرطبة: Wet Process

- المواد الخام: حجر الكلس ($CaCO_3$) ويحتوي على سليكا وأكاسيد الحديد والالمنيوم وأكاسيد المغنيسيوم بنسب ضئيلة وكبريتات الكالسيوم. أو قشور المحار أو المارل (وهو طين غني بـ $CaCO_3$)

- الطين (الطفال).

:- وهو مصدر السيلكات والالومينا وأكاسيد الحديد ويكون 30% من مزيج خام السمنت.

وفضلاً عن ذلك فقد الخبث الناتج من صهر المعادن والجبس والرمل وخور الرمل (السليكا والكوارتز) والمواد الحديدية ومواد مشوهة أخرى.

## مراحل صناعة السمنت بالطريقة الرطبة:

1- قسم السحق:- تسحق المواد الخام (حجر الكلس) وتفضل طريقة السحق المغلقة على المفتوحة، لأن في الاولى تسحق المادة الخام بأستمرار حتى يحصل على المسحوق المطلوب.

- أما في الثانية فالمواد غير المسحوقة تعاد والمسحوقة يمرر. ثم يختزل أي مسحوق ناعم في أنبوب رطب أو مطاحن الكرات. أما الطين فيغسل ثم يضاف الماء ويحول الى طين رقيق القوام Slurry ومن بعد ذلك يخلط.

2- قسم الفرن :

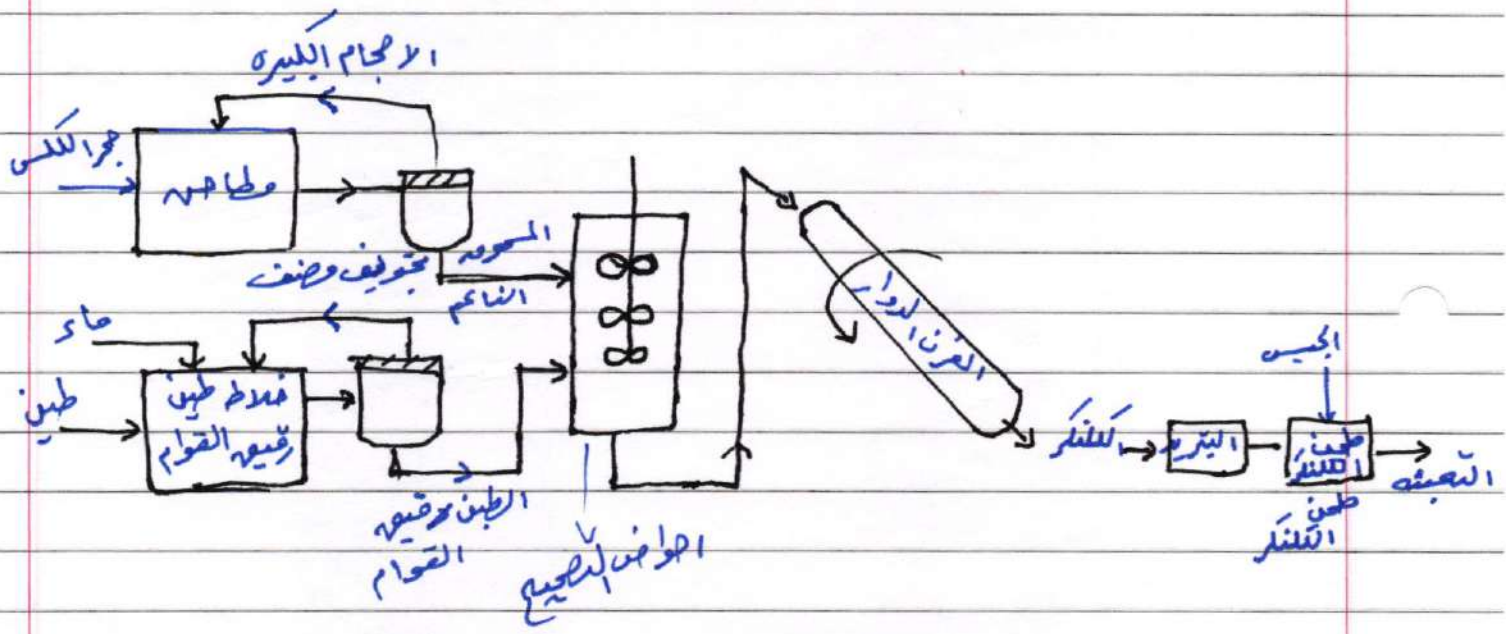
:- تمر المواد بعد السحق والطحن والمجانسة إلى الفرن الدوار ويكون طول الفرن من 300 - 600 قدم وقطره من 8 - 20 قدم ويدور الأنبوب 1/2 2 دوره في الدقيقه وذلك يعتمد على الحجم

- ويكون الفرن مائل قليلاً حيث المواد المطبوخة في النهاية العليا تنتقل ببطئ شديد إلى النهاية الواطئة أي النهاية النارية وبزمن قدره من 1 - 3 ساعه .

- ويبطن الفرن بطابوق عالي الالومينا أو المغنيسيا حتى يقاوم الحراره العاليه والنابع النهائي يسمى الكلنكر وهو عباره عن حبيبات .

3- القسم النهائي :

:- يبرد الكلنكر بعد تفريغه من الفرن الدوار بأمرار هواء بارد ثم يطحن إلى حجوم معينه ثم يضاف إليه الجبس ثم التعبئه لأنه ضروري للسيطره على التصلب المبدئي للأسمنت الناتج والطريقه موضحه في المخطط التالي .

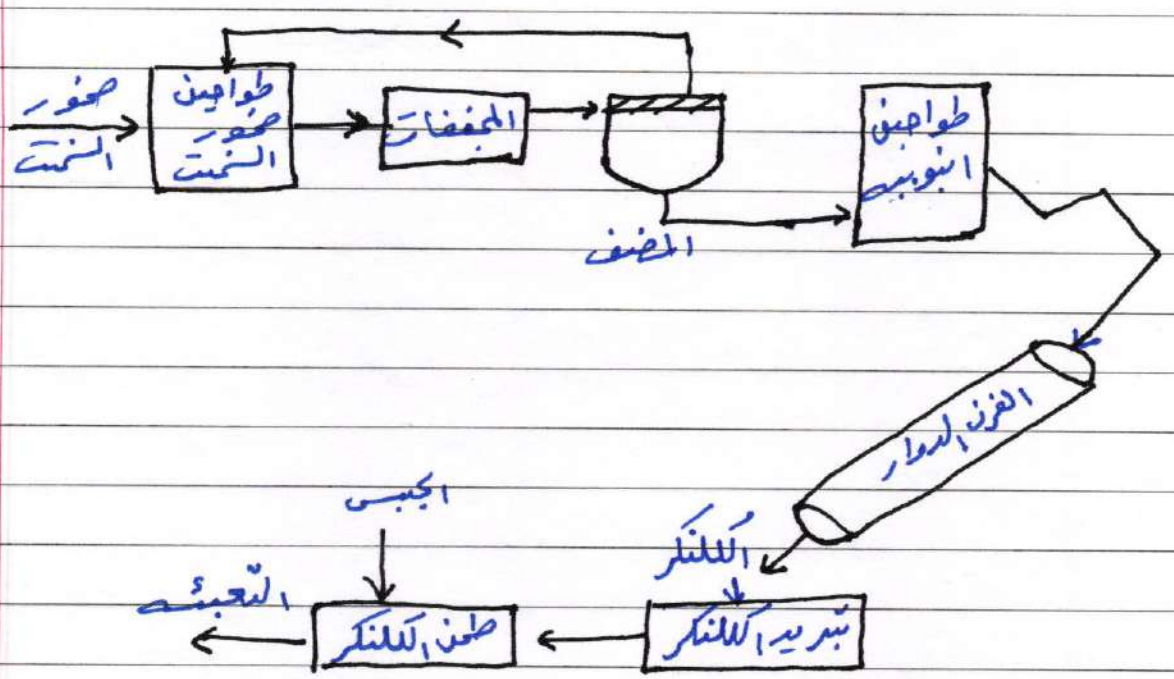



صناعه السمنت بالطريقه الرطبه

## 2. الطريقة الجافة: Dry Process

- المواد الخام المستعملة في الطريقة الجافة هي صخور السمنت الطبيعية أو خليط الصخوم الكلسي والطين. أذ تسحق الصخور في طواحين مطرقية أو دوارة ثم تجفف المسحوقة وتضنف ثم تسحق نهائياً بطواحين أنبوبية وتفصل بالهواء وبعدها تمرر إلى الفرن الدوار، وهي أسطوانة طولها أكبر من الفرن في الطريقة الرطبة بحوالي النصف، أي 150 قدم، والآن يستعمل الكومبيوتر للتحقيق السيطرة على الفرن.

أما بقية الخطوات فمشابهة للطريقة الرطبة ما عدا أن المواد تكون جافة وعادة ما يجفف في مجففات دوارة، ولذلك أن الطريقة مستمرة والطريقة موضحة بالمخطط التالي.




صناعة السمنت بالطريقة الجافة

## انواع السمنت :

1- سمنت بورتلاندي : والذي يتكون خصيصاً من سليكات الكالسيوم المائيه ولا يضاف اليه بعد الحرقه بالحراره ماعدا الماء وكبريتات الكالسيوم وهو كدة انواع من السمنت البورتلاندي

أ- سمنت بورتلاندي الاعتيادي Regular وهذا السمنت يستعمل في البناء وهذا السمنت الابيض

ب- السمنت معتدل حراره التصلب وسمنت بورتلاند المقاوم للكبريتات

ج- السمنت عالي القوه الاولي وهو السمنت المصنوع من مواد خام نسبه الالومينا أو الكلس عاليه

د- سمنت بورتلاند قليل حرارة التميئو ويحتوي هذا السمنت على نسبه قليله من $C_3S$

ه- السمنت المقاوم للكبريتات ويستعمل عندما يحتاج الى سمنت مقاوم للكبريتات وهناك انواع اقل من السمنت وهي

1- السمنت عالي الالومينا

2- السمنت الخاص والمقاوم للتآكل

3- السمنت المقاوم للتملح

## كيمياء السمنت البورتلاندي

ان التركيب الكيميائي للأسمنت البورتلاندي يتكون من المواد الاتيه وبنسب وزنيه معينه

| المادة | % |
|---|---|
| الكلس | 67 - 59 |
| السليكا | 25 - 17 |
| الالومينا | 9 - 3 |
| اوكسيد الحديد | 6 - 0.5 |
| المغنيسيا | 4 - 0.1 |
| القلويات | 1.3 - 0.5 |
| ثالث اوكسيد الكبريت | 3 - 1 |

ch. Indust. II

Lect. 4

# Glass Industry صناعة الزجاج والخزف

تعريف الزجاج :- ان التعبير الكيماوي للفرق بين الصلب المتبلور والزجاج Glass definetion هو ان الصلب المتبلور له هيئة وتركيب بلوري خاص وذو مدى تحريي طويل .

في حين يكون الزجاج صلباً ولكن تيقدم فيه الشكل البلوري . وتتكون معظم انواع الزجاج من الرمل ، الجير الجيري ، رماد الصودا والرمل المستخدم يكون من أنقى انواع الرمل اذ الكوارتز المعروف كيميائيا بثاني اوكسيد السليكون $SiO_2$ .

فضي الرمل ترتبط كل ذرة سيليكون مع أربع ذرات اوكسجين تماهياً في بلورة منتظمة

## Glass Industry Ores.

## خامات صناعة الزجاج :

وصف اهم هذه الخامات هي :-

1 الرمل : ثاني اوكسيد السيليكون Sand, $SiO_2$

: وهو رمل نقي ويعرف برمال الكوارتز ، ويراعى في الرمل هو خلوه أو احتوائه على كميات كبيرة من الأكاسيد المعدنية ، وبالأخص أكاسيد العناصر الانتقالية مثل Cr ، Ni ، Fe بحيث لا تتعدى 0.45 %

2. الصودا / أكسيد الصوديوم Soda, $Na_2O$

: يتم تجهيز الصودا الى مصانع الزجاج على هيئة رماد الصودا ($Na_2CO_3$) ومن المصادر الأخرى هيدروكسيدات الصوديوم ونترات الصوديوم وهي التي تقوم بأكسدة الحديدوز $Fe^{2+}$ الى الحديديك $Fe^{3+}$ وتسهيل عملية الصهر وتقليل الطاقة ، ويستخدم الى جانب الصودا الليم CaO ، ومن مصادره الرئيسية في صناعة الزجاج هو الحجر الليم او الحجر الجيري ونواتج حرق الدولمايت $CaCO_3 . MgCO_3$ ومن فوائد الدولمايت أضافة الى CaO فأنه يجهز الزجاج بمصهوره تكميه من أكاسيد المغنسيوم MgO وكما يأتي :

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$$

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} CaO + 2CO_2 + H_2O$$

$$CaCO_3 . MgCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + MgO + 2CO_2$$

3- الفلدسبار Feldespax :-

يعرف الفلدسبار بصيغته الكيميائية $R_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ ويمثل $R_2O$ كلا من $Na_2O$ او $K_2O$ أو خليط منهما وهو من الخامات الضرورية في صناعة الزجاج . وهي تجهز مصهور الزجاج بكميات كبيرة من $Al_2O_3$ لانه يعطي الزجاج انواع من الاكاسيد الحديثة $Al_2O_3$ ، $K_2O$ ، $Na_2O$ ويمكن الحصول على خام الفلدسبار بصورة نقية وباسعار مناسبة وله تأثيرات حرارية جيدة .

$$R_2O.Al_2O_3.6SiO_2 \xrightarrow{\Delta} K_2O + Na_2O + 6SiO_2$$

4- البوراكس Borax :-

يعتبر خام البوراكس من الخامات المضافة كميات قليلة الى مصهور الزجاج ، والتي تجهز الزجاج المصهور بواسطة $Na_2O$ واكسيد البورون ويفضل استخدام اكسيد البورون في صناعة زجاج النوافذ والشبابيك وكذلك الكاجيات المنزلية .

وتم حديثا " انتاج نوع من زجاج البورات ذو معامل انكسار عالي ومقاومة عالية للتشبيت الضوء الساقط عليه مقارنة بالانواع الاخرى

5- الملح الكيك Salt Cake :-

وهي من خامات الزجاج القليلة الاهمية ، وتضاف بنسبة محتوية قليلة الى مصهور الزجاج .

وهي عبارة عن كبريتات معدنية للاملاح مركبات عضوية وعناصر لاعضوية مثل املاح الالمونيوم وكبريتات البار يوم وتكون موجودة في معظم انواع الزجاج ، ويعتمد ان املاح الكيك تقلل من التفاعلات الجانبية اثناء عملية انصهار داخل الافران ، ويستخدم انهاريون دائما " لتحويل الكبريتات الى كبريتيت ، ويضاف اكسيد الزرنيخ $As_2O_3$ لامتصاص الغازات السببة للفقاعات $SO_2$ ، $CO_2$ ... الخ

6- الكاسيرة فضلات تقطيع الزجاج . Cullet :-

وهو من خامات الزجاج والنوابع غير الطبيعية اثناء عملية التصنيع وتكون نسبتها 10% ويمكن ان تصل الى 80% من مصهور الزجاج

ان المبدأ الذي يضع فيه كافة انواع الزجاج متشابهاً ويمكن اجمال التفاعلات الكيميائية كالاتي والتي تتضمنها الصناعة لتحضير مصهور الزجاج

$$Na_2CO_3 \xrightarrow{\Delta} Na_2O + CO_2$$
$$Na_2O + A\,SiO_2 \xrightarrow{\Delta} Na_2O.A\,SiO_2 \quad (1)$$
$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$$

$$CaO + B\,SiO_2 \xrightarrow{\Delta} CaO.B\,SiO_2 \quad (2)$$
$$Na_2SO_4 + C \longrightarrow Na_2SO_3 + CO\uparrow$$
$$2Na_2SO_4 + C \longrightarrow 2Na_2SO_3 + CO_2\uparrow$$
$$Na_2SO_3 \longrightarrow Na_2O + SO_2\uparrow$$
$$Na_2O + C\,SiO_2 \longrightarrow Na_2O.C\,SiO_2$$

$$2\,Na_2O + CaO + (A+B+C)\,SiO_2$$
$$\hookrightarrow Na_2O.A\,SiO_2$$
$$Na_2O.B\,SiO_2$$
$$CaO.B\,SiO_2$$

ويتبين من ذلك ان كل 100 غم من الزجاج تتكون من $Na_2O$ 25% و $CaO$ 12.5% من و $SiO_2$ 62.5% من.

- هناك نوعين من العمليات في صناعة الزجاج وهي

أ- وحدة العمليات الفيزيائية
1- نقل المواد الاولية الى المصنع
2- سحق المواد الاولية
3- فرز المواد الاولية
4- تشكيل وتنظيف وصقل الزجاج قبل العرض في الاسواق

ب- وحدة العمليات الكيميائية
1- تفاعل الصهور مع السيليكا
2- حرق الوقود لتوليد الطاقة
3- امتصاص الغازات الناتجة بواسطة $As_2O_3$
4- ازالة اللون بإضافة السليتيوم.

## صناعة الزجاج من الناحية العلمية

:- ويمكن اجمال صناعة الزجاج بالمراحل التالية .

### 1 الصهر الاندماجي Fusion

:- تتم عملية صهر مكونات خليط الزجاج في كوة انواع من الافران وهي

أ- الافران الانابيب : Pot Furnace

:- أفران مصممة تصميماً خاصاً ومصنوعة من الطابوق الناري المقاوم للحرارة والتآكل .

يتم مزج المواد الاولية خارج الفرن ويتم اضافتها مرة واحدة الى الفرن ذو الابعاد 5x 30x 12.5 قدم ، وبسعة كلية تقريبية من 1500 طن من الزجاج المصهور حيث يتم صهر المواد الاولية تدريجياً ويجب اكتمال الصهر تتجمع الفقاعات المتكونة بشكل بركة في قلب الفرن أو وسطه ويكون الفرن مسخناً من الخارج لضمان سيولة مصهور الزجاج وحرية حركته لغرض الاستخدام في المراحل التالية .

- يتم بعد الصهر ابقاء الزجاج المصهور داخل الفرن لوقت محدد وهذا يعتمد على كمية الفقاعات الموجودة .

لغرض التخلص منها بطردها الى الخارج ، أو جعلها ذائبة في وسط الزجاج باستخدام اوكسيد الزرنيخ $As_2O_3$ وتعرف هذه العملية بعملية التهذيب Fining

### 2- التشكيل Shaping or Forming

:- يتم تشكيل الزجاج إما بالطرق اليدوية أو الميكانيكية ، ويجدر الاشارة الى ان الزجاج باكماله شبه سائل وبدرجة الحرارة العالية يتم تحويله وتشكيله في فترة قصيرة من سائل الى صلب ولهذا يجب حل المشاكل التصميمية والتخلص من الحرارة الزائدة وثباتية المعادن . ويشكل منها الأتي :-

أ- زجاج النوافذ

ب- زجاج الأواني

وهناك انواع اخرى من الزجاج

١- السليكا النقية (الكوارتز) ٢- زجاج السليكا القاعدي أو الزجاج المائي alkali silicate

٣- زجاج الصودا - لايم ٤- زجاج الرصاص ٥- زجاج البورو سليكات (البايركس)

٥- وهناك انواع خاصة من الزجاج وهي - الملون ، الفوتوغرافي ، المعتم .

## الصناعات الخزفية:

- وتشمل كذلك صناعة السيكات أو المنتجات الطينية، وهي صناعات تعتمد على التراب أو (الطين). وتتم باستعمال درجات حراره عاليه في عملية التصنيع.

وتصنف الصناعات الخزفيه حسب نوعية المنتجات أو حسب درجة الصهر.

## المواد الاوليه:

1- سيكات الالمنيوم المائيه الغير نقيه
2- الفلدسبار (سيكات البوتاسيوم والالمنيوم، وسيكات الصوديوم الالمنيوم
3- الرمل $SiO_2$

* يتكون الطين في الطبيعه من تأثير غاز $CO_2$ المذاب في الماء على الفلدسبار حيث ينتج كاربونات الصوديوم او البوتاسيوم ... الخ
و $SiO_2$ والكاولينات وهي سيكات الالمنيوم المائيه وهو المادة الرئيسيه في الطين.
فاذا ترسبت هذه في موقعها الاصلي يسمى الطين اوليا ويعطي لون ابيض عند حرقه، واذا تحرك الكاولين مع مكان وترسب في مكان اخر يسمى ثانويا ويعطي اللون الاحمر عند حرقه وذلك لاختلاطه مع مركبات الحديد.

* الجدول التالي يقارن خواص بعض هذه المكونات

| | الكاولين | الفلدسبار | الكوارتز |
|---|---|---|---|
| الرمز | $Al_2O_3 . 2SiO_2 . 2H_2O$ | $K_2O . Al_2O_3 . 6SiO_2$ | $SiO_2$ |
| الذوبان | لدن | يصهر | غير لدن |
| الانصهار | مقاوم للحراره | يصهر بسهوله | مقاوم للحراره |
| درجة الانصهار | $1785^\circ C$ | $1150^\circ C$ | $1710^\circ C$ |
| درجة التقلص | كبيره | ينصهر | لا يوجد |

## أسس علم صناعة الخزف

١- يصنع الخزف من خلط المواد المذكوره اعلاه ثم تشكيلها و حرقها في درجات حراره عاليه تتراوح هذه الحراره من 700 – 1400°م حسب نوعية الأنتاج. تعرض المادة الطينية اثناء هذه الحراره بسبب التفاعلات التاليه :

أ- أزالة الماء الموجود بصوره حره عند 100°م تقريباً
ب- أزالة الماء الموجود بصوره مركبه من 100 – 600°م تقريباً
ج- تأكسد الحديد و المواد العضويه من 300 – 900°م.
د- تكسر سلكات الالمنيوم اي اوكسيد الالمنيوم و اوكسيد السليكون و الماء عند حرارة 500 – 650°م.
ه- تحلل $CaCO_3$ اي CaO و $CO_2$ عند 600 – 900°م
و- تبدل بالتراكيب البلوريه لبعض الاكاسيد عند 900°م فأكثر
ز- تكوين السليكات المختلفه من تفاعل الاكاسيد عند 900°م فأكثر
ي- يلاحظ من هذه التفاعلات تكون غازات و أبخره مختلفه بالاضافه الى تحلل المواد الطينيه، قد يعني تبدل ملحوظ في الحجوم.

لذا يستوجب اجراء هذه التفاعلات بصوره تدريجيه بأرتفاع درجات الحراره البطيء للمحافظه على شكل الماده المراد تصنيعها خواص المواد المتكونه من التفاعلات الزجاجيه مهمه جداً و تعتمد كذلك على نسب الاكاسيد الموجوده و درجات الحراره.

Ch. Indust. II  محاضرة (٦)  lect.-5-

# صناعة الألبان: Dairy Industry

تعتبر صناعة الالبان من اهم المصادر الغذائيه للإنسان فضلاً عن انه مصدر مهم لسكر اللاكتوز الذي يحتاجه الرضاع، وهناك عدة انواع من صناعات الألبان وهي:

1. الحليب:

الحليب: يعد الحليب من أهم المصادر الغذائيه في تغذية الانسان. ان معرفة تركيب الحليب يساعد في صناعة الالبان ولذلك يجب معرفة الطرائق الاقتصادية للحليب. (فالحليب هو الافراز اللبني الطازج بعد عملية الحلب.

- أما التعريف الفيزيوكيمياوي (فالحليب عبارة عن محلول مائي لبعض الاملاح وسكر اللاكتوز وتنتشر في المركبات الدهنيه بصوره مستحلبه كما تنتشر فيه البروتينات وفوسفات وكالسيوم بصوره غروية)

الحليب ومكوناته: أن معرفة تركيب الحليب مهمه جداً بالنسبه للعاملين في هذه الصناعة حتى يتمكنوا من السيطرة على ظروف الانتاج وتحسين نوعيته ومكوناته هي:-

1- الماء
2- الدهون (توجد مواد مستحلبه)
3- البروتينات وهي مجموعة الكازايين ومجموعة بروتينات الكرش (Whey) وهل مصل اللبن).
4- سكر الحليب (اللاكتوز) (كلوكوز وكالاكتوز).
5- الاملاح العضوية غير العضوية مثل الستراث.
6- الفيتامينات والأنزيمات والاصباغ والغازات ومركبات أخرى.

أ- الدهون: ان دهن الحليب يحتوي على عدد كبير من الحوامض الدهنيه متحده مع الكليسرول ويحتوي على الكوليسترول والكاروتين والفوسفوليبيدات وأثار من الحوامض الدهنيه الحره وفيتامينات K, A, D, E.

بروتينات الحليب: وهي على انواع:- ومركبات عضوية من C, H, O, N

ب- بروتينات الكازايين (الكازايينات) Caseins وهي مجموعة البروتينات العضوية التي تترسب عند PH 4.6 - 4.7 وهي 20 م°

وتستمر 80 % من مجموع بروتين الحليب ويمكن فصلها بجهاز الطرد المركزي وتحتوي كيلات ملحوظة من Ca, P وقليل من Mg والستراتات.

ب- بروتينات الشرش:

وهي مجموعة البروتينات التي تبقى في الشرش بعد فصل الكازايين بالحوامض والإنزيمات وتشكل 20 % من مجموع بروتينات الحليب

2. المركبات النتروجينية غير البروتينية:

وتشمل الفيتامينات والحوامض الأمينية الحرة وحامض اليوريك Uric والكاراتين Creatinine واليوريا والأمونيا وتشكل كلها 5 % وتزداد بشكل مستمر في حالة المرض

3- سكر الحليب (اللاكتوز) Lactose

هو سكر ثنائي يتكون من كلوكوز وكالاكتوز والحليب المصدر الرئيسي لهذا السكر ونسبته من 4.5 - 5 % ويؤثر بشكل كبير في ثبات الضغط التنافذي ودرجة التجلد والانجماد

4. املاح الحليب:

هي املاح K, S, Mg, Na, P, Cl, Ca فضلاً عن كيلات بسيطة من Fe, Cu, Mn, Zn واخرى 0.4 % الهيكل من الناحية التصنيعية مثل $Ca^{++}$ يساعد في تخثر الحليب بواسطة أنزيم الرنين

5. الفيتامينات:

ان درجة تأثير الفيتامينات عند تصنيع الحليب تختلف من فيتامين الى اخر وفي حالات تأثير بعضها فمثلاً فيتامين B بالمبستره حيث يفقد من 10 - 20 % والكثير في صناعة الحليب المكثف والمجفف وكذلك مع الاطعمة.

6. الأنزيمات: ليس كل أنزيم الهيكل غذائية الا أنها مرتبطة من الناحية التصنيعية لما يمكن ان تحدثه من تغيرات

الخواص الفيزيائية للحليب

1- الماء يعتبر المكون الاساسي
2- غروي ومستحلب.
3- لونه يكون بين الابيض المزرق والاصفر الذهبي
4- قليلا الحلاوة

## الخواص الكيميائية للحليب:

1- تفاعل الحليب الطازج حامضي pH = 6.4 - 6.8، واللبأ أكثر حموضة وتقدر حموضة الحليب بحامضية اللاكتيك بعد تسخينه إلى محلول قاعدي مخفف بالأستعمال ph. ph دليلاً". وجد قرابة تساوي 0.16 % معدل عام.
وليس سبب التفاعل الحامضي يرجع إلى وجود حامض اللاكتيك فقط ولكن أيضاً لوجود البروتينات والأملاح المعدنية والحامضية وأملاح الستراتات و $CO_2$ المذابة

## درجة تجمد الحليب ودرجة غليانه والكثافة النوعية والنوعية:

الكثافة النوعية للحليب هي 0.938 عند 15°م، درجة التجمد = -0.55°م أما درجة غليانه فهي 100.87°م، أما اللزوجية يحدود 1.5 - 1.7 سنتي بواز

## طرائق فرز الحليب:

1. الفرز بالجاذبية الأرضية أما بالأستخدام أواني ضحلة أو عميقة أو تستخدم طريقة التخفيف بالماء.
2. بالأستعمال الفارز الميكانيكي، حيث يوضع الحليب المراد فرزه في حوض التجهيز عند درجة حرارة 32 - 38°م ثم يشغل الجهاز فتسمح القشطة بجانب المخروط وهو أول قطوه والجزء الفضل المركزي للدهن وبالأستمرار العملية يتم الحصول على طبقتين طبقة الحليب الفرز وطبقة القشطة مع عدم أن يختلطا.

## صناعة الزبد:

تعريفه هو منتوج غذائي من الحليب أو القشطة أو كليهما معاً ويحتوي على 80 % دهن وقد يضاف إليه الألوان والملح
- ويصنع الزبد أما بالطريقة القديمة (الطرف أو المخوه) حيث يوضع الحليب في القربة ويضاف الماء البارد ويرج إلى الأمام والخلف حتى تتكون الزبدة واللبن.
- أما الطريقة الحديثة فتكون بالأستعمال الخضاض وهناك أنواع مختلفة وطريقة الكرجي، وأهم الخطوات هي:

1- البسترة: - البسترة للقشطة ثم الأنضاج وذلك بالأضافة الخميرة وتحت درجة

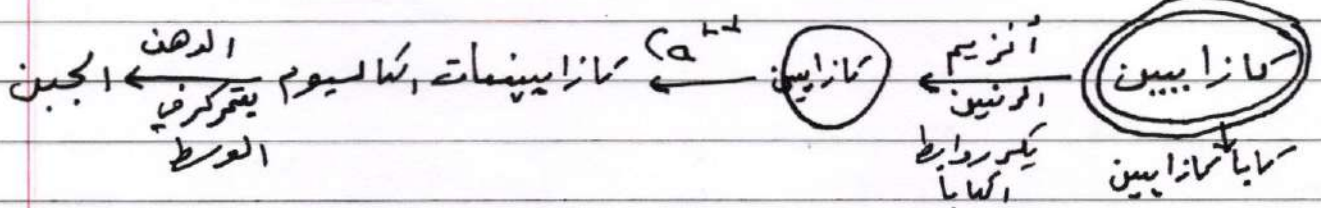
تماماً للحصول على حموضة ٠.٥٪ حامض لاكتيك ثم أضافة الملح واللون (صبغة الاناتو المستخلصة من بذور شجرة الاناتو) ويغسل الزبد بالماء البارد، اذا أريد تحسين قابليته لحفظ ويطلع أذا أريد الحصول على زبد حامض.

## صناعة الجبن:

هو منتوج يصنع من خثرة مستحلبة من الحليب الكامل أو الحليب الفرز أو المخلوط جزئياً أو مخلوط من كلاهما التي تنتج من استعمال أنزيم الرنين أو حامض اللاكتيك أو التخليك. يجد معاملات ما بكتيريا بولوجيه او كيمياويه.

- يتركب الجبن من المواد البروتينيه والدهنيه والماء. والأجبان الناتجه أما تكون طريه أو نصف جافه أو جافه (هي نسبه الرطوبه ودرجة الانضاج)

- أما ليتم حصول التجبين بالمنفحه أو أنزيم الرنين فيتم الأتي:-
من المعروف أن كازايين اللبن يتكون من ثلاثة أجزاء الفا، بيتا، كاما، وهيئة أن الفا كازايين يتكون من جزئين هما الفا الحاسس لأيونات Ca وكاپا الحاسس جداً لأنزيم الرنين، الذي يعمل على تكسير بعض الروابط فيه بحيث تفقده قدرته على حماية أجزاء كازايين الأخرى الموجوده داخل خلية كازايين نفسها مما يجاور من تناول أيونات الكالسيوم الموجوده في اللبن التي تسبب تجثر
- لذا فأن عدم وجود كالسيوم أو انخفاض تركيزه لأي سبب كان بسيط أو يوقف عملية التجبن.



# صناعة السكر (Sugar Industry)

تعد النباتات مصدراً للكاربوهيدرات والسكر والنشا لأنها تصنع في النبات بوجود طاقة الشمس وباستعمال $H_2O$ و $CO_2$.

- ان السكر يجهز الإنسان بـ 13% من الطاقة التي يحتاجها في يومه والتي تأتي من تصنيع السكر من قصب السكر والبنجر السكري.

* قصب السكر: هو من أفراد العائلة العشبية (النجيلية) وينمو بارتفاع 5-18 قدماً ويحتوي على 7-20% سكروز وزناً حسب نوعه، وذلك لوجود انواع عديدة منه وينضج في حدود 12-15 شهر.

البنجر السكري:
هو النباتات العشبية الثنائية الحول، اي يكمل دورة حياته في سنتين ويكون السكر مخزوناً في الجذر، ويحتوي على 18% سكروز، وينمو في المناطق المعتدلة.

* عندما نتكلم عن صناعة السكر نتكلم بصورة خاصة عن انتاج سكر القصب

السكروز ($C_{12}H_{22}O_{11}$):
هو سكر ثنائي (يتكون من جزيئتين لسكر أحاديين بعد ازالة جزيئة ماء منهما)

ومن مواصفاته:

| | |
|---|---|
| الوزن الجزيئي 342 | درجة غليانه (186°C) درجة التلف |
| الكثافة $1.58\ g/cm^3$ | الذوبانية: شديد الذوبان في الماء |
| الشكل بلوري أو مسحوق | وفي الكحول المثيلي والايثيلي |

معدل استهلاك الفرد في العالم 7-8 كغم سنوياً
في العراق 30 كغم سنوياً

ويتصنع في العراق من سكر القصب ومن البنجر السكري
ويتصنع في السليمانية والموصل من البنجر السكري

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow[\text{حمية}]{\text{حامض مخفف}} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_5$$
سكروز — كلوكوز — فركتوز

عند تبريده يكون كتله بيضاء صلبه سرعان ما تتبلور، وعند تسخينه
الى درجة حراره اعلى يتحول الى ناتج بني يدعى (الكراميل) وهو
خليط من نواتج تفكك السكروز ويستعمل في صناعة الحلويات والتلوين لأجهزة

* تتفاعل السكروز مع القواعد ليكون املاح السكريت مثل سكريت Ca الذي
هو غير ذائب، حيث ان اضافة CaO تعتبر هي الطريقة المثلى
لفصل واسترجاع السكروز من المحاليل.
حيث يتكون منه سكريت Ca غير الذائب وبعد فصله وترشيحه
وغسله يحرر السكروز مره اخرى، والسكروز يسمى سكر الطعام
او سكر القصب او سكر البنجر.
ويشكل عام تتألف السكروز من وحدة الكلوكوز ووحدة الفركتوز
لانه سكر ثنائي

الكلوكوز: $C_6H_{12}O_6$

: هو سكر احادي يحتوي على جذر الالدهايد ويدعى ب
(سكر العنب أو الدكستروز) ويتواجد في الفواكه بدرجة انصهاره 146°C

الفركتوز ($C_6H_{12}O_6$)

وهو سكر أحادي ويدعى بسكر الفواكه ويسمى أيضاً
بالليفيولوز ويتواجد حر في الطبيعة في العسل وعصير الفواكه
الحلوة المذاقه وينصهر بدرجة (95°C)

* السكريات الثنائية عند تحللها تعطي سكريات أحادية وكما يلي:
السكروز ← يعطي عند تحلله الكلوكوز والفركتوز
المالتوز ← " " الكلوكوز فقط
واللاكتوز ← " " الكالاكتوز

السكريات متعددة السلاسل:

عباره عن بوليمرات ذات وزن
جزيئي عالي ومتكونه من وحدات تركيبية (عباره عن سكريات
ثنائية واحادية) ومن اشتقاق النشا والسليلوز.
والنشا يتكون من نوعين من السلاسل مستقيمه ذات وزنه
جزيئي واطئ، وسلاسل ذات فروع جانبيه ووزن جزيئي
عالي. وتركيبه ($C_6H_{10}O_5)_n$

## صناعة السكر من البنجر :

ان عملية استخلاص السكروز من البنجر معقدة جداً، بحيث وجد أن البنجر السكري يحتوي على السكروز بنسب تتراوح من 12 - 18 % وعلى نسب 0.8 % من الرماد.

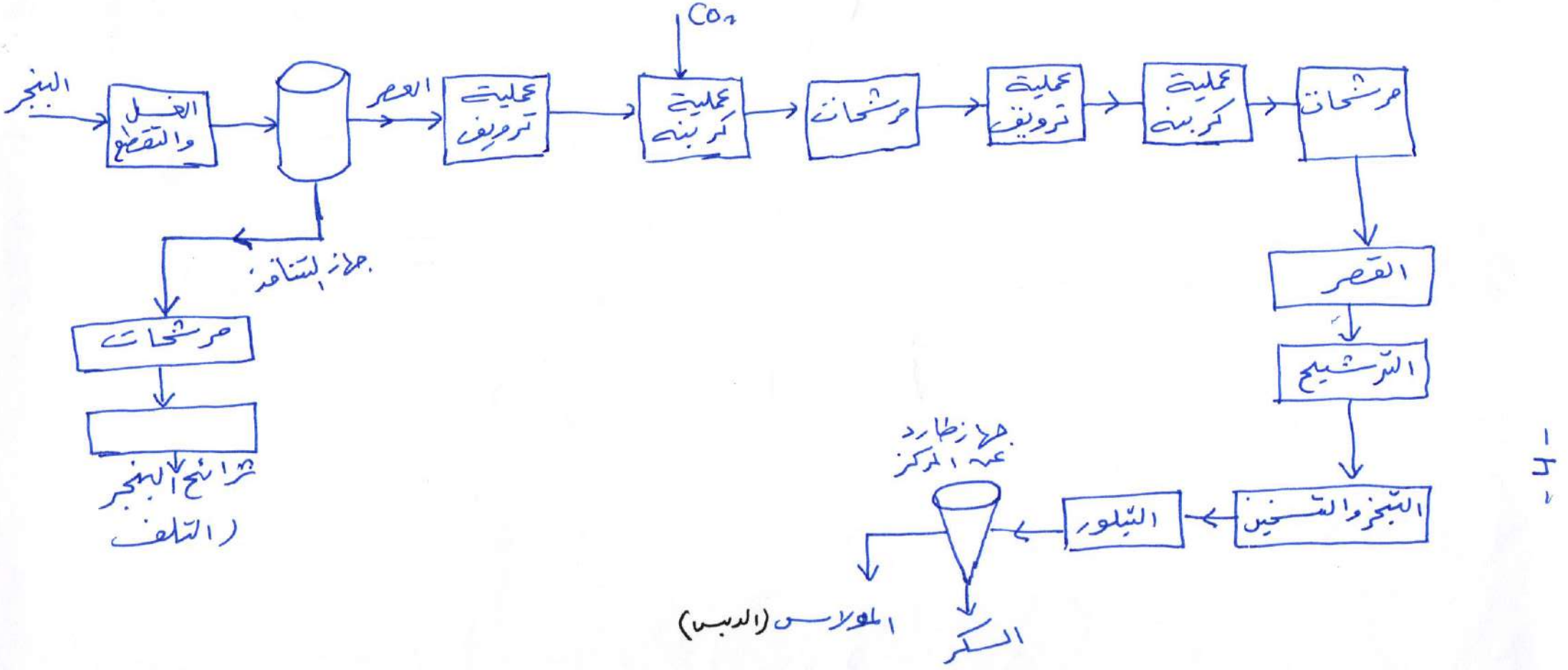
- ينقل البنجر الى المصنع حيث يزال الحوامض كونكريتية بغسل مزيج الطين والشوائب الاخرى، يقطع بعد ذلك الى قطع صغيرة تسمى (كوسينة).

ويتم بعد ذلك استخلاص السكر بالماء الساخن وتحوي المحلول السكري الناتج 10 - 12 % من السكروز ونسب قليلة من السكريات الاحادية و 2 - 3 % من الرماد ومواد اخرى مثل مواد عضوية وامراض وبروتينات وحوامض عضوية ... الخ.

- يرشح المحلول السكري ثم يعامل بماء الجير ($Ca(OH)_2$) لترسيب البروتينات والمواد العضوية وبعض الاملاح وكذلك تترسب سكريات الكالسيوم.

- ويتم بعد ذلك أضافة $CO_2$ لمعادلة $Ca(OH)_2$ ولتكليس الملح الكالسيوم السكري. ولتعديل درجة حموضة المحلول.
- تعاد العملية مرة أخرى قبل ترشيحه ويضاف بعد ذلك غاز $SO_2$ للمحلول ويتم معاملته بواسطة المبادلات الأيونية قبل ارساله الى المبخرات حيث يتم تركيزه الى 55 % سكر
- يرسل المحلول السكري للتبخير والتبلور، ثم الى الفرازات حيث يفصل عنه المولاس (الدبس) ويغسل ثم يجفف وينقل الى المناخل ويعبأ.

ملاحظة: ان صناعة السكر في تطور مستمر، لذا نلاحظ بعض المصانع تستخدم طريقة مختلفة عن مصنع اخر، وقد تكون هذه الطريقة حديثة، لذا لا تتبدهه، لذكر أن ① جودة الانتاج ② كمية ونوعية المواد الاولية المتوفرة ③ نوعية السوق قد تفرض بعض الطرق التصنيعية دون غيرها




صناعة السكر من البنجر

## أستخلاص سكر القصب:

: يجمع سيقان قصب السكر وتفصل عنها الأوراق تغسل من الأتربة والطين، ثم تقطع وتشرط وتعزم بآلات خاصة للحصول على العصير،

بعد ذلك يمرر محلول القصب خلال طواحين مزودة بأسطوانات تحتوي على ثلاثة أخاديد تحت ضغط عالي ويضاف الماء والعصير المخفف (المحلول السكري) لتسهيل عملية الاستخلاص. وبذلك يمكن استخلاص 93% من سكر القصب

يحوي قصب السكر من 11 - 15% من السكروز.

- بعدها يتم اجراء الآتي:

① يعامل العصير النابع بعد أن تم ترشيحه لفصل الشوائب من العصير النابع والذي يحتوي على مكونات ذائبة وغير ذائبة من البروتين والزيوت والشموع والمواد الملونة.

- يعامل العصير النابع مع NaOH وحامض $H_3PO_4$ أو فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$ او هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ وذلك لترسيب المواد العضوية وبعض المواد الشائبة.

② - يحقن $SO_2$ بعد ذلك للحصول على رقم PH للمحلول من 7.0 - 7.1 وتمثل هذه الظروف تكون ملائمة ومناسبة لدمج الجسيمات العضوية، وزيادة كفاءة الترسيب

- يعمل $SO_2$ كقاصر للون المحلول، ويمكن استعمال $H_3PO_4$ أو $CO_2$ للسيطرة على الرقم PH بدلاً من $SO_2$.

③ - ينقل المحلول إلى جهاز ترويق يعمل بصورة متواصلة حيث يسخن بواسطة أنابيب البخار، وينقل المحلول الرائق إلى مبخرات تعمل تحت ضغط وطهي حيث يركز من 15 - 20% إلى 60% سكر ثم إلى أجهزة البلورة حيث يتبلور بلورات السكر الكاملة على شبيه من محلول الأصل.

⑤ - يستخلص السكر من كواسب الخارجة من أجهزة الترويق فإنه يحوي كمية كبيرة من السكر، ويتم استخلاصه بواسطة الغسل، ويرسل المحلول السكري إلى المبخرات، أما المتبقي من النفايات فتستعمل كما ذكرنا

⑥ بلورات السكر الكاملة على شبيه من المحلول الأصل تنقل إلى فرازات (مرشحات) تعمل بالدفع المركزي لفصل السائل منه حيث يعطي السكر الخام المحلول السكري المتبقي يسمى الدبس ويخلط مع علف الحيوانات

⑦ اما بالنسبه لبقايا سيقان القصب التي تخرج من الراحل الاول فانها تستخدم (الباجاز) وتستعمل كمادة اوليه لصناعة الورق

⑧ - تتضمن عمليه التصفيه النهائيه للسكر Purification of Sugar ازاله وفصل المولاس (الدبس) أو تدعى طبقه الدبس.
عمه بلورات السكر، وقد يتطلب ذلك غسل بلورات السكر لمحلول سكر مركز لإزاية طبقه الدبس الملتصقه.
ثم يذاب السكر في الماء وتفصل منه الشوائب باضافه ماء الجير ($Ca(OH)_2$) ويضاف اليه غاز $CO_2$ ويرشح المحلول بعد ذلك يمرر على مبادل أيوني لإزاله اللون والشوائب الاخرى، ثم يرسل بعد ذلك الى عمليه التبخير والتبلور وتفصل بلورات السكر بعد ذلك بواسطة الفوازات وتجفف.

⑨ - تستخدم طريقه (سترفن) لإستخلاص اكبر كميه من السكر من طبقه الدبس أو المحلول الاصل وذلك باضافه ($CaO$) كما ذكر سابقا.

Ch. Industrial II

lect. 6

# صناعة الورق

# Paper Industry

- تعد الأخشاب والأعشاب المادة الخام في صناعة الورق. والخشب عامة نوعان يختلف احدهما عن الآخر بالمميزات الفيزيائية كالوزن النوعي وانتظام تراكيب الخلية ومقاومتها الى العوامل الميكانيكية بالإضافة الى الاختلاف في المكونات الكيمياوية.

على أختيار مادة اللكنين ومحتويات الراتنج وهذه المواد تقلل من نوعية السليلوز وتؤثر على مواصفات الورق المطلوب

* اما الضفاف او النوعان فهما الأخشاب الصلبة والأخشاب اللينة
- الصلبة مثل البلوط، واللينة مثل الصنوبر.

## مكونات الخشب :-

يتكون الخشب من المواد الأنبية وأهما

السليلوز والهيميسليلوز Hemicellulose

- ويوجد على شكل الياف، وهو عبارة عن كاربوهيدرات يتكون من وحدات كلوكوز

* السليلوز يرتبط به بعض بواسطة مادة اللكنين والهيميسليلوز ومواد أخرى راتنجية
* يتكون السليلوز من عدة انواع :-
* - الهولوسليلوز Holocellulose اي السليلوز الكامل يشمل مجمل الكاربوهيدرات المحصل عليها من النبات بعد ازالة اللكنين)

ويحوي الفا وبيتا وكاما سليلوز، وهذه الانواع تعتمد على الخواص الفيزيائية وليس لها علاقة بالتركيب الكيمياوي. فمثلاً

- الفا سليلوز - هو السليلوز الحقيقي الخام الذي لا يذوب في الوسط القاعدي بينما بيتا وكاما يذوب وكذلك
- بيتا يترسب عند تحميض المحلول، وكاما لا يترسب عند تعادل المحلول

* ان أنقى انواع السليلوز هو القطن فيضم حوالي 86 - 98 % سليلوز، القصب يحوي 45 % من السليلوز، سعف النخيل يحوي 63 % سليلوز

اللكنين :-

يشكل اللكنين 17 - 32 % من وزن الخشب الجاف، ويشكل 22 % من وزن القصب، 19 % من البگاس، 30 % من الصنوبر وهو المادة الرابطة في الخشب ومقاومة التركيب والخلائط، لأن تركيبه يتغير عند الفصل ويمتاز بلون يتقالى إلى رمادي داكن.

- وفي تركيبه يحتوي على مجاميع فينولية ومثوكسيلية وكربونيلية وله وزن جزيئي عالي، يحوي على 1 % املاح معدنية، Ca، K، Mg، Na، Al وكلوريدات وكبريتات والاوكسالات والفوسفات

- ويحوي البكتينات وهي استرات متعددة، ومستخلصات 3 - 8 % مثل الزيوت والراتنجات والدهون والاصباغ وبروتينات ومواد عضوية.

مراحل صناعة الورق :- وتعتمد على مرحلتين :- عملية الهرهم وهو تحضير العجينة والمرحلة الثانية العمليات الفيزيائية لانتاج مصانع الورق

- ان عملية الهرهم تتم باحدى الطرق التالية :- 1- الطرق الكيمياوية :-

1. طريقة Kraft كرافت وتدعى ايضاً بطريقة بطريقة الكبريتات (السلفات) او الطريقة القلوية
2. طريقة الكبريتيت (السولفيت) الحامضية
3. طريقة الصودا
4. طريقة الكبريتيت المتعادل

2- الطريقة الميكانيكية :

3- الطريقة شبه الكيمياوية او الطريقة الميكانيكية الكيمياوية

- ان عملية الهرهم هي المرحلة الاولى في صناعة الورق وفيها يتم تحضير العجينة من الخشب، حيث يعد الخشب لعملية الهرهم بتقطيعه وتقله وتقشيره وتقشيطه الى شرائح، ثم ينظف بنقعه في ماء حار (80°) حتى ينتفخ الكامبيوم ويسهل تقشيره بعدها تجري عليه احدى عمليات الهرهم وفيما يلي شرح هذه الطرائق

## عملية الهضم بطريقة كرافت Kraft

تعرف هذه الطريقة بطريقة: الكبريتات، لأن $Na_2SO_4$ تضاف الى سائل الهضم بعد استعادته للتعويض عن النقص في المواد الكيمياوية وسميت بالقلوية لأن السائل المستعمل في الهضم قلوي.

وهي تستعمل لأي نوع من الخشب طبياً كان او زهوراً. ان سائل الهضم او حمام الهضم يتكون من الصودا الكاوية $NaOH$ وكبريتيد الصوديوم $Na_2S$ ورماد الصودا بنسبة 12.5%، أي $NaOH$ 58.6% مع $Na_2S$ 7.1% و $Na_2CO_3$ 14.3%.

يتم هضم الخشب المطحون في اجهزة طبخ دوارة وتحت درجة حرارة وضغط معينين اي 340-350°ف وضغط 100-150 باوند/انچ مربع مع زمن طبخ 2-5 ساعة.

- التأثير القلوي يؤدي الى اذابة السكريات الحامضية وتعادل الحوامض الناتجة واذابة اللكنين، اي تحلله الى كحولات وحوامض وتكون بعض المركبات.
- ان وجود $Na_2S$ يزيد من معدل ازالة لكنين.

$$Na_2S + H_2O \rightleftharpoons NaOH + NaSH$$

لأن مفعل الذوبان لل $NaOH$ و $Na_2S$ أما $Na_2CO_3$ ليس له فعل ويمثل توازن الراسب بين الالمنيوم و $Na_2CO_3$ في تكوين $NaOH$

## مواصفات العجينة الناتجة والورق المصنع منها:

- اسمر اللون، صعب القصر وقوي الالياف، يصنع منه علب التغليف القوية وورق البناء والورق الابيض القوي بعد القصر، ورق الكارتون الابيض وعلب الكارتون.

* استعادة مواد الهضم: - تغسل العجينة او اللب لازالة المواد الكيمياوية ثم يأخذ سائل الهضم المستعمل ويركز بالتبخير ثم تحرق المحلول المركز فتتحول $Na_2SO_4$ الى $Na_2S$ او $Na_2CO_3$ فيتم تحويلها بواسطة الجير المطفأ الى الصودا الكاوية

$$Na_2SO_4 + 2C \longrightarrow Na_2S + 2CO_2$$

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2NaOH + CaCO_3$$

## الهضم بطريقة الصودا :-

:- تسمى ايضاً بالقلوية وهي تشبه طريقة الكبريتات الا انها اقدم منها ، ويمكن استعمال هذه الطريقة لهضم انواع الخشب

## طريقة الكبريت الحامضية :-

:- تستعمل لخشب الصنوبر الجيد الالوان الخالي من مركبات الهيدروكسي الفينولية . ويتكون سائل الهضم لهذه الطريقة من 7% SO2 حراً ، منها 4.5% $H_2SO_3$ و 2.5% $Mg(HSO_3)_2$ و $Ca(HSO_3)_2$ الذي يحضر من حرق الكبريت في الهواء.

فينتبع $SO_2$ الذي يتفاعل مع الدولومايت ($MgCO_3 CaCO_3$) يتبع البيكبريت ، أما عملية الهضم فتتم في هاضمات فولاذية .

اما الجزء الفعال في هذه الطريقة هو حامض الكبريتوز لانه يزيل اللكنين مع ازالة جزء من الهيميسليلوز .

$RC:CR' + Ca$ او $Mg(HSO_3)_2 \longrightarrow RCH-CR'.SO_3 \frac{1}{2} Ca$ او $Mg$

- فترة الطبخ 6 - 12 ساعة ، حرارة من 257 - 320 ف او اكثر وضغط 90 - 110 باوند/بوصة
- العجينة تسود بمرور الزمن . بعدها يتم غسل العجينة بماء حار يحتوي فيتافوسفات الصوديوم لازالة العسرة من الماء حتى لا تتداخل الاملاح مع العجينة ، وكذلك لازالة الشوائب التي تسبب الرغوة ومشاكل مع بصبغ لون العجينة غامقة .
- ان طبخ الطن من العجينة يحتاج الى 340 - 390 باوند من SO2 و 122 - 150 باوند MgO . والاهتمام الان يأستعمال $NH_4OH$, $Mg(OH)_2$ لزيادة سرعة الطبخ .

## خواص العجينة والورقة المصنوع منها :-

لونها ابيض وسهلة القصر والتمزق أضعف من طريقة كرافت kraft ويصنع منها ورق الكتابة وورق تغليف الفاكهة والورق الصحي

كيفية استعادة سائل الهضم:

:- يبخر سائل الهضم وبعد تركيز المحلول يحرق فينتج $SO_2$ ، $MgO$ و $CaO$ التي بإضافة $H_2O$ ينتج محلول الكبريتيت الحامضي:

طريقة الكبريتيت المتعادل:

:- يتكون سائل الهضم في هذه الطريقة من $Na_2SO_3$ ، $NaHCO_3$ كناظم ( $pH = 7$ ) لأنه يعطي الوسط الذي للعجينة وتتم عملية الهضم عند درجة 120°م.

الطريقة الميكانيكية:

:- يطحن الخشب بواسطة طواحين مجرية وتغسل الأوساخ بغبار الماء واللب الميكانيكي الناتج يحتوي على الكلنين مما يساعد على سرعة انحلاله، ثم تغربل العجينة أو اللب لإزالة دقائق الخشب المطحون.

الطريقة شبه الكيميائية:

:- تستعمل هذه الطريقة الخشب القوي مثل أشجار فعطاة بالبذور أو أشجار دائمة الخضرة في إنتاج العجينة.

اللب الميكانيكي يمكن أن يعامل بمواد كيميائية تعرف باللب الميكانيكي الكيميائي أو شبه الكيميائي، وتغير هذه العاملة عملية الهضم معتدل.

- حيث يتم فصل سلفنة الكلنين والتحلل المائي للهيميسيلوز فتكون الأسيتات والفورمات.
- يتم الهضم بمواد كيميائية مثل استعمال طريقة الكبريتيت المعتدل أو طريقة الكبريتات باستعمال سائل هضم مكون من NaOH و $Na_2S$ عند 160 - 185°م
- أو $Na_2S$ منظم ببيكاربونات $Na_2CO_3$ عند درجة 320 - 360°ف وضغط 100 - 160 باوند/انج² وزمن 36 - 48 دقيقة أو استخدام طريقة الصودا الباردة أي NaOH

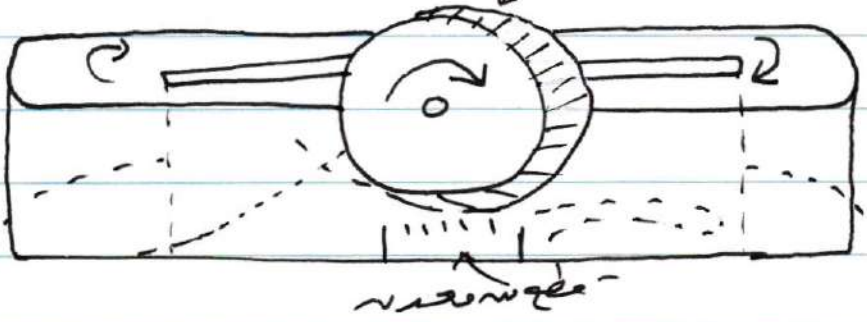
خواص العجينه والورقه الناتج :

: تفقد العجينه 15 - 35% من كلونات الخشب ولذلك تضع فرق اوراقه سميكه وقاسيه لانتاج ورقه الصف والجرائد.

تحويل العجينه الى الورقه :

: تبدأ عمليه ضرب العجينه beating او التصفيه refining . ولايوجد تمييز حدي بين الطريقتين وقد تستخدم الطريقتان معاً او احداهما. وكان الاول قلب الهمبرج لأن الثانيه تعبير مستمر، وهي ملائمه للضرب الاوتوماتيكي

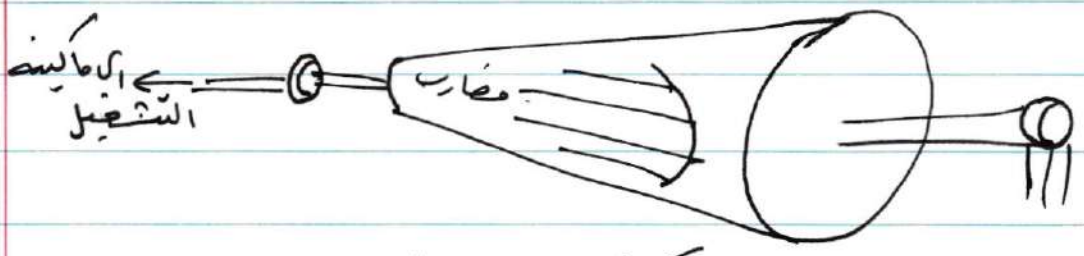
ويستعمل في المضرب في عمليه الضرب Hollander كما في الشكل المكون من اكين ثابته واخرى متحركه يعمل على ضرب اللب، فيعمل على تحسينه من ناحيه جعله قويه وأكثر انتظام وأكثر كثافه وأكثر عقط غير شفافه) وأقل مسامية




مضرب Hollande

اما في طريقه التصفيه المستمره فيكون شكل الجهاز محزوطي او مخروطي ويستخدم جهاز Bolton-Emerson Calflin 202 المطور من مكنه Jordan المكتشفه قبل 100 سنه.

ففي جهازها تمر العجينه في وعاء مخروطي تدور فيه مضربان متحركه واخرى ثابته فتخضع العجينه لعمليه الضرب، بعدها عليه قصر بالكلور؛ للبب الكيماوي اما لب الخشب المطحون فيتم ببيروكسيد الهيدروجين او الاوزون. تضاف مواد اضافيه الى العجينه بعد هذه العمليات السابقه ومن هذه المواد مادة الرمزينه القلويه التي تثبت بواسطه الشب ليعطي الصفي مقاومه لمختلف عوامل النفاذ




ماكينه جوردن

وتحمل الصفيحه باضافه مواد كيميائيه مثل CaSO4 ، CaCO3 وتغيرها حسب طبيعة الورقه المصنع وكذلك لأعطاء الصفيحه الورقيه خفه الورقه ويضاف البرك الجبس ايضاً او BaSO4 لأعطاء الصفيحه سطحاً مستوياً متجانساً.

تمرر العجينه بعد اضافه المواد الاضافيه اى ماكينه Fourdrinier تحتوي على عائوه "بحز الماء فتتكون الصفيحه التي تكبس بين اسطوانتين لازاله ما تبقى من الماء ثم تجفف للحصول على الورقه

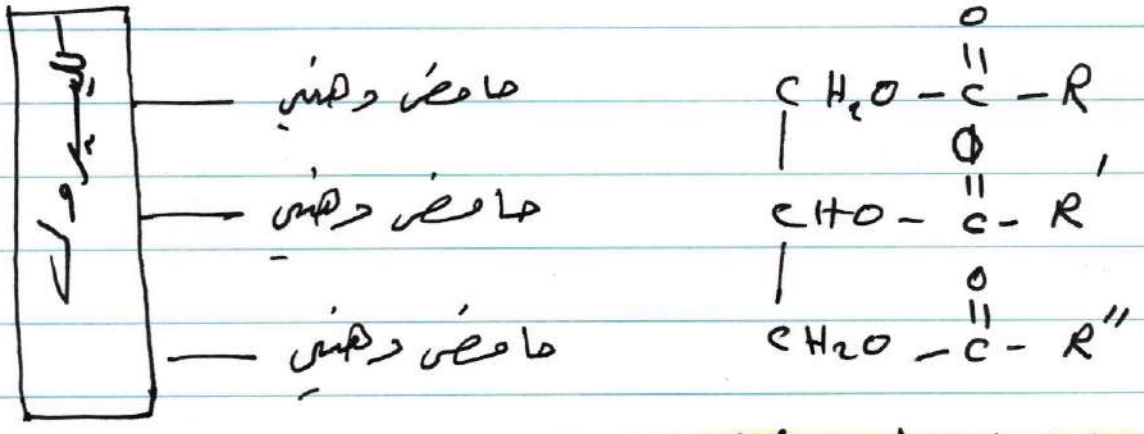
lect. 1

# صناعة الزيوت والدهون

# Fats and oil Industry

تعد الدهون الحيوانية نواتج زراعية من احد ثلاثة انواع، اما الثاني فهو النشأ والثالث هو الزيوت النباتية وتشكل مع الدهون الليبيدات البسيطة (Lipids) والقابلة للصوبنة.

- وهي مواد لا تذوب في الماء وضيفتها خزن الطاقة
- وتكوين المكونات التركيبية للأغشية وهي عباره عن ترايي كليسرايدات او ترايي كليسرولات
- هذه المركبات هي استرات الكليسرول وثلاثة حوامض دهنية.




* **دهن او ترايي كليسيريد:-**

البسيط منها تحوي على نفس الحامض الدهني في كل المواضع الثلاثة للكليسرول اما المختلط فتحوي على اثنين مختلفين او ثلاثة. وعدد ذرات الكاربون في الحوامض التي توجد في الزيوت 16، 18 وكذلك 20، 22. اما زيت السمك 24 ذرة كاربون.

- تعتبر الحوامض الدهنية من ايض الاسيتات (Acetate) وتكون حوامض مشبعة او غير مشبعة وتوجد في مكونات الشموع وزيت البذور.
- الحوامض التي عدد ذراتها (C) فيها اكثر من (20) تكون نادرة ولكنها توجد في الشموع

* - ان اول تفاعل للزيت مع الماء، التاثير فيه هو عملية الصوبنه

- اما اهم نوع من التفاعلات (Reaction) مع الماء، الاقتصادية هو الاكسده الذاتيه التي تعمل على فساد السمن النباتي الصناعي لاحتوائه على حوامض غير مشبعه ولهذا تضاف مواد مانعه للأكسده مثال على ذلك تأكسد حامض لينوليك $C_{17}H_{31}COOH$ الموجود في زيت بذرة الكتان، الشحم الحيواني، جوز الهند ---

- وهناك انواع عديده من الحوامض في كل نوع من الزيوت سواء كانت حيوانيه او نباتيه.

## حوامض الدهون والزيوت:

:- ستشرح ضمنا بعض من هذه الحوامض وعلى شكل نقاط :-

- الفرق بين الدهن والزيت يعتمد على عدد الحوامض الدهنيه غير المشبعه الموجوده فيه. فالدهن الحيواني تكون الحوامض الدهنيه المشبعه اعلى من غير المشبعه. صلب بيضاوي اللون

- الزيوت النباتيه تحوي تركيز اعلى من الحوامض الدهنيه غير المشبعه وتكون سائله في درجة حرارة الغرفه.

- عند التأكسد (الزيوت والدهون) تعطي روائح وطعم غير مقبول، وذلك نتيجة تأكسدها او تحللها المائي وتدعى (فساد الدهون)

- وهذا يحدث نتيجة تعرضها للهواء ورطوبه. وتكون لها اعراض صحيه نتيجة تحول الكليسرول الى الاكرولين الذي يسبب رائحه غير مقبوله وايضا محدثه وسيله للدموع وتكون مسئول عن اضطرابات المعده من خلال استعمال الاغذيه

$$\begin{array}{l} H-\underset{H}{\underset{|}{C}}-OH \\ H-\underset{|}{C}-OH \\ H-\underset{H}{\underset{|}{C}}-OH \end{array} + Heat \longrightarrow H-\underset{CH_2}{\underset{||}{\underset{|}{C}}}=\underset{H}{\underset{|}{O}} + 2H_2O$$

## طرائق صنع الدهون الحيوانات والزيت :-

- ليس هناك طريقة مشتركة لكل دهون الحيوانات وزيوتها وكذلك للنباتات وبصوره مستمره . وتكون على شكل قطوات :-
- مثل التصفيه ، الهدرجه ، ازالة الرائحه
- الزيوت والدهون الناتجه تكون مواد خام لعمليات كيميائيه اخرى لأنتاج الصابون والمنظفات .
- اهم هذه العمليات هي :-

### الهدرجه :

ان اهم العمليات التي ذكرت سابقاً هي الهدرجه او تصلب الزيت او الدهن ، وتعرف كعملية تحويل انواع مختلفه من الجذور غير المشبعه للكليسريدات الدهنيه الى كليسريدات اكثر تشبعاً او تامة التشبع وذلك بإضافة الهيدروجين ($H_2$) وبوجود محفز

- تهدرج الزيوت النباتيه هدرجه جزئيه ، حتى تكون اكثر ملائمه في استخدامها للأكل . كذلك كما في حالة استخدامها في صناعة الصابون وصناعات اخرى .
- وليس الغايه من الهدرجه زيادة درجة الانصهار وكذلك الحفاظ على نوعية ومذاقه وراحته .
- مثال على ذلك عند هدرجة حامض الاوليك فأنه يتحول الى (الستيرك) اي حامض الايديك (elaidic) (trans) اي يعاكس عملية الهدرجه تحول ايزومير بسيط مع زيادة في درجة الانصهار .

$$(C_{17}H_{31}COO)_3C_3H_5 + 3H_2 \xrightarrow{Ni} (C_{17}H_{33}COO)_3C_3H_5$$

- $H_2$ المستعمل في هذه العمليه يجب ان يكون خالي من مركبات الكبريت مثل ($H_2S$ ، $SO_2$ ...) لانها توقف عمل المحفز المستخدم في الهدرجه (Ni) ويضاف على شكل فورمات النيكل بنسبة جزء 1 : 100 جزء من الزيت او الدهن ( 300° ف )

$$Ni(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O \longrightarrow Ni + 2CO_2 + H_2 + 2H_2O$$

تتم الهدرجه عند 50-250 باوند/انچ² (3) ودرجة ٥٠٠ - ٣٠٠ ف وزمن 1-5 دقيقة

# Vegetable oil

## الزيوت النباتية :

تستخرج الزيوت النباتية من بذور النباتات بطريقة أكبس لسحق البذور بكابسات لفصل الزيت، او بطريقة الاستخلاص بالمذيبات او بالطريقتين معاً للحصول على تابع عال كما في حالة استخراج الزيت من بذور القطن وبذور عباد الشمس .

* أما مجمل العمليات التي يجري على الزيت بعد عملية فصل الزيت فتشمل على تنقية بالقلوي والغسل بالماء ثم التجفيف ، القصر ، التهدرجة وإزالة الالوان .

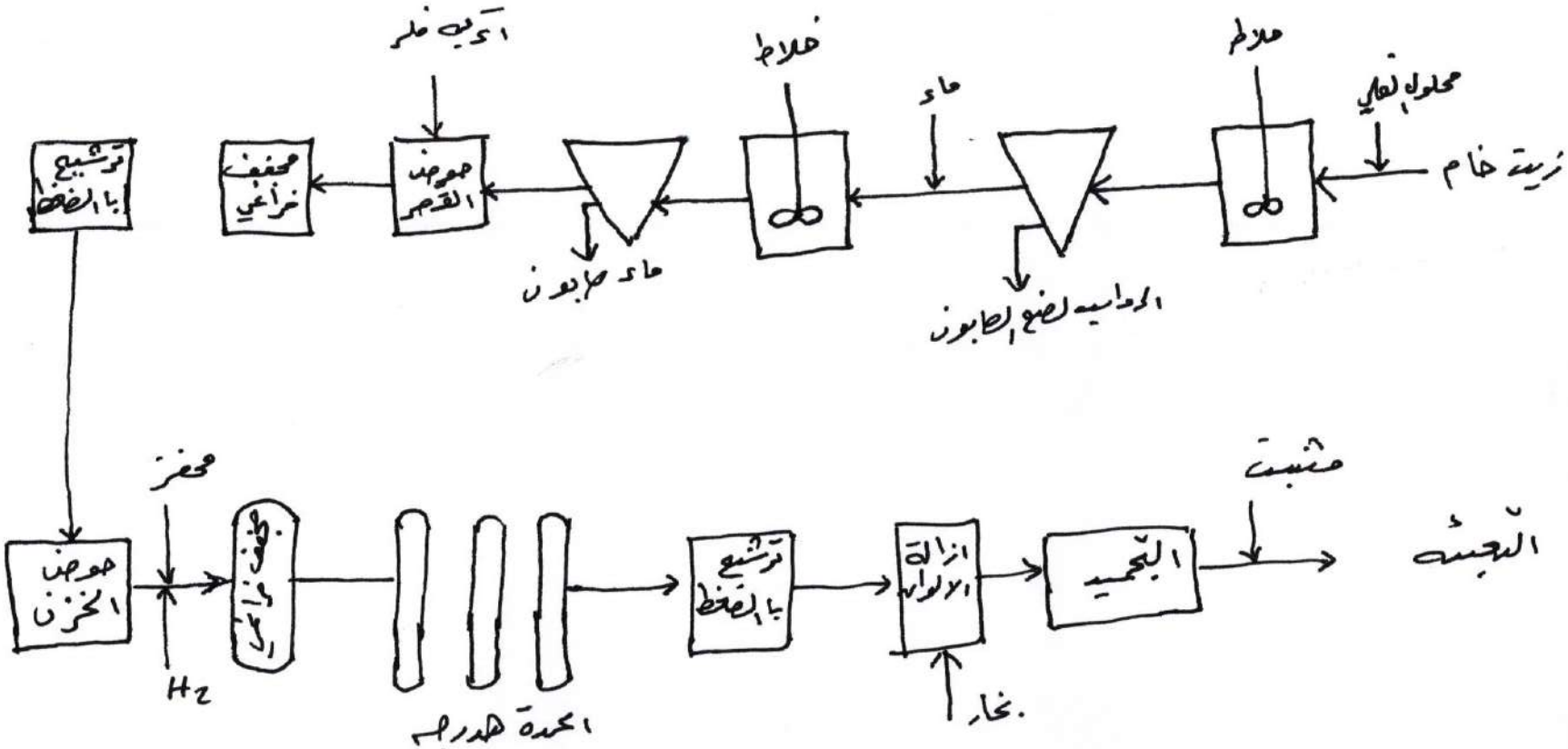
- في عملية التصفية بالطريقة القلوية فانه لقاعدة اي الصودا الكاوية او رماد الصودا فانه يعادل الحوامض الشحمية فتكون الصابون الذي يفصل بجهاز الطرد عن المركز ويستفاد منه في اغراض عديدة أولية في صناعة الصابون .

* اما عملية القصر فتتم بوساطة طين ماز .

* اما من ناحية زيت السطح فانه يعرض الى فترة تبريد (42°ف) قبل ازالة اللون لفصل الطيه منه اي الستارين (Stearin) (وهي مادة عديمة اللون تشكل قوام كثير من الدهون الحيوانية والنباتية .

* اما في حالة الحصول على دهن نباتي فيمرر الزيت قبل ازالة اللون وتقصيره الاخر .

* بعدها يسخن بالبخار تحت ضغط 28 كغم ز و 400-500°ف ثم تعبأ في جوانب التنرمجين والمخطط يوضح ذلك



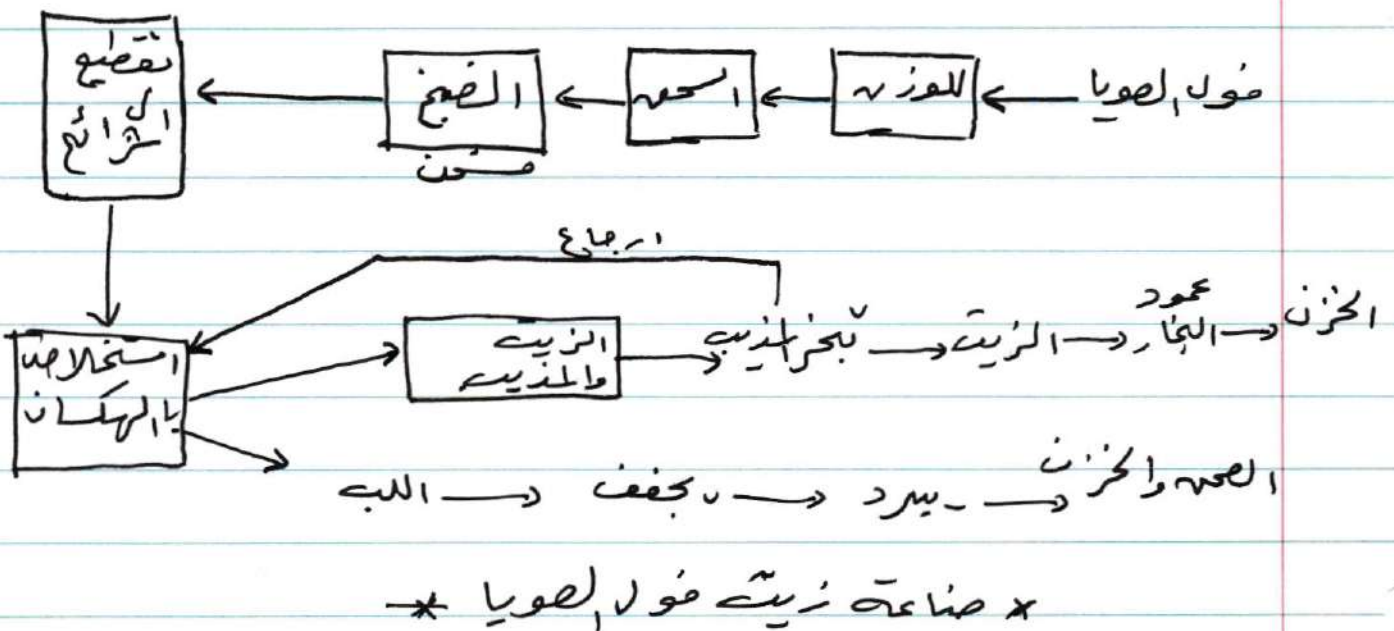

مخطط للعمليات المستعمله لاستخلاص الزيوت سواءً من النباتات او الحيوانات والتي تشمل الرضا التنقيه والقصر والهدرجه وازالة اللون

## استخراج زيت بذور القطن :

- تنظف بذور القطن بغربال ثم يسلب الهواء لإزالة زغب القطن بأمراء البذور خلال سلسلة من حزيلات الزغب.
- تقشر البذور وتفصل بالهواء، أما اللب فيقطع إلى قطع صغيرة للتهيئة للطبخ بقدور افقية عند درجة 230° ف لمدة 20 دقيقة
- من أجل تمزيق الغدد الزيتية وترسيب (الفوسفوليبيدات) وإزالة صبغة gossypol مرتبط البروتين.
- نتيجة هذه العملية تزداد الرطوبة إلى 12 - 24 % ثم تنخفض تدريجياً إلى 5 - 7 %.
- بعد ذلك يخرج الزيت بالعصر تحت ضغط 1700 - 2000 باون/انج²
- بعدها يغربل ويرشح ويخزن لعملية التصفية
- تعطي هذه العملية نابج 74 % زيت وبمساعدة الاستخراج بالمذيبات تصل النسبة إلى 92 % تقريباً
- أما في حالة الاستخراج بالمذيب فتصل النسبة إلى 98 %.
- بعدها تتم التصفية للزيوت بإضافة محلول الصودا الكاوية لمعادلة الحوامض الدهنية، ثم تفصل بالتركيد)
- الزيت الناتج يجفف بالجبس، ثم يقصر بالبنتونايت وتزال الرائحة بالتسخين بالفراغ،
- بعدها يهدرج بالهدروجين ويوجد حفاز خورمات النيكل للحصول على الدهن النباتي.

## صناعة زيت فول الصويا بالاستخراج بالمذيب

تنظف البذور وتسحق وتعامل بالطبخ دون تغيير في الرطوبة منابع العملية 98 % زيت حقابله مع 90 % بالعصر ما الخطاط التالي يوضح عملية الحصول على فول الصويا الزيت.




* صناعة زيت فول الصويا *

وهناك انواع اخرى من الزيوت مثل :

١- زيت الكتان
٢- زيت جوز الهند
٣- زيت الذرة
٤- زيت النخيل
٥- زيت الفول السوداني
٦- زيت التانغ ( زيت الخشب الصيني Tung )
٧- فزيت الكرمة
٨- زيت العصفر Safflower - يستخرج من نبات العصفر

وهناك انواع اخرى من الزيوت

- شحم البقر ، زيت الحوت ، زيت كبد سمك القد ، زيت كبد القرش ، زيت السمك

lect. 8

## Fermentation Industry. الصناعات التخميرية

- ان استخدام الكائنات الدقيقة لتحويل مادة الى اخرى علماً يستفيد الدارس منه قبل الانسان لكونه علم يستفاد منه في انتاج وصناعة مواد متنوعة تعتمد في صناعتها على الاحياء الدقيقة.
- وهو صناعة عرفت الانسان منه خلال استخدام هذه الكائنات التي تتكاثر منه خلال وسط ملائم. ومنتج منه الكحول، البروتينات، الانزيمات، المضادات الحيوية، الاكتيك (اللبنيك) الستريك (الليموتيك)... الخ
- ان الكائنات الدقيقة في هذه الصناعات تشمل الخمائر والبكتريا الوحيدة الخلية.
- الخمائر: اشكال بيضوية غير منتظمة وتتكاثر بالبراعم والبكتريا اصغر منها ومتعددة الاشكال.
- تتكاثر بالانشطار. والبعض خيوطات متعددة الخلايا تزداد بالنمو الانبثاقي للخيوط، وتكاثرها جنسي وجيد بحيث يقاس بالدقائق وتستعمل الخمائر في اغلب الصناعات الغذائية مثل الخبز يستعمل الخمائر
- كيس يستعمل الفطر او البكتريا
- الكل (بكتريا وخمائر)
- الشاي بكتريا
- الطرشي (بكتريا وخمائر) ..... الخ من الصناعات

## الخمائر: Yeasts

الخمائر عبارة عن فطريات وحيدة الخلية وقد تكون خيطية او ضارة في الاغذية فهي تستخدم في صناعة الخبز، الكحول، الخل، بعض انواع الجبن، الفيتامينات، المضادات الحيوية، البروتين.

- اما الضارة فهي تفسد عصير الفاكهة، العسل، اللحوم، الالبان ومشتقاتها
- تتكاثر الخمائر قسم منها بالبرعم والقسم الاخر بالسبورات
- تقسم الخمائر حسب تكاثرها الى مجموعتين والمجموعة الاولى تسمى

تسمى الخمائر الحقيقية . ومعظمها له اهمية صناعية .

- وتشتمل على خمائر Endomyces - التي تستخدم في انتاج الدهون وانواع فرز تنتج انزيمات التشا .
- وخمائر sacharomyces وهي من اهم انواع الخمائر بالنسبة للصناعات الغذائية . وبالاخص النوع Cerevisiae الذي يستخدم في صناعة الخبز
- خمائر Hanseniaspora وتمتاز هذه الخمائر بأنه شكلها يشبه الليمون وهي من الخمائر المؤكسدة غير المرغوبة في صناعة الكحول والعصائر .
- أما المجموعة الثانية من الخمائر التي تسمى بالبدائيات فتسمى الخمائر الكاذبة ومنها خمائر Mycoderma وهي خمائر مؤكسدة تكون أغشية على المحللات
- وخمائر Candida وهي خمائر مؤكسدة تكون أغشية على الأغذية الحامضية والمخللات والمحللات وبعض أنواع تحلل الدهون وهناك خمائر أخرى لا مجال لذكرها كلها لتشعبها .

## صناعة البروتين وحيد الخلية :

- يحصل على البروتين النقي من زراعة كائنات حية وحيدة الخلية او الفطريات او الخمائر التي تستخدم في تغذيتها على النفط وبما أن كائنات وحيدة الخلية تسمى بروتين وحيد الخلية .
- وتكون على شكل مسحوق ابيض او رمادي مقبول الرائحة ويخلط مع علائق العلف الحيواني وهو مشابه لبروتين فول الصويا وقريب من بروتين السمك .

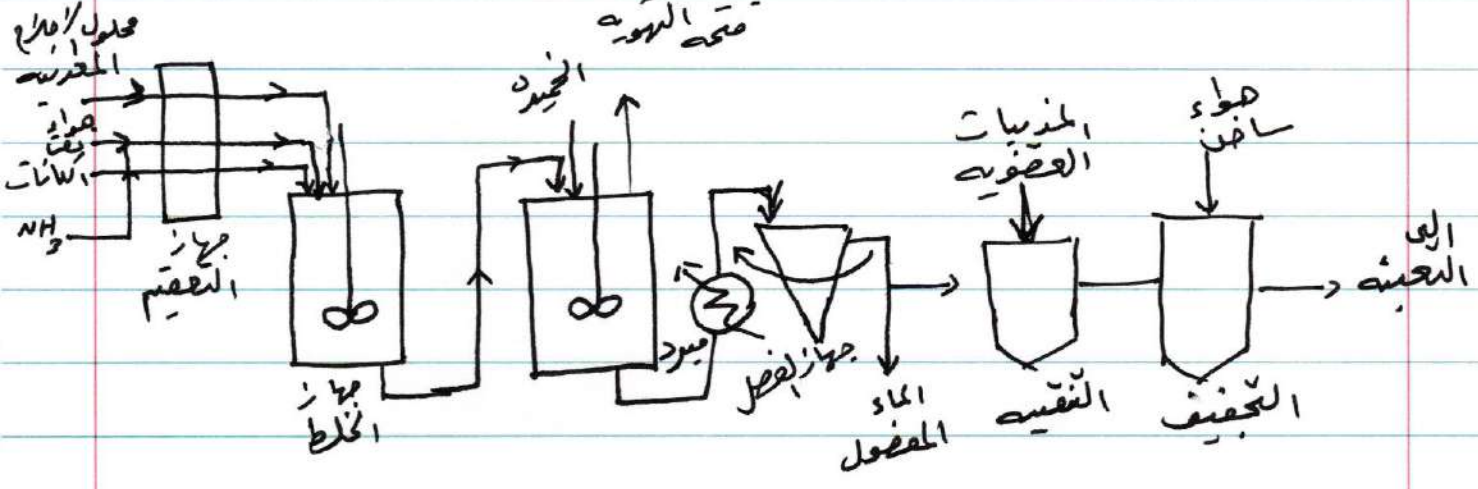
### مراحل صناعة البروتين :

١- تجهيز المواد الخام الاكلانات (وهي من مشتقات النفط، عدد ذرات الكاربون بين $C_{13}$ - $C_{19}$ لأن اقل من $C_{13}$ يكون سطحي النمو واعلى من $C_{19}$ يحدث تصلب) ، مع محلول الاملاح المعدنية وتشمل $NH_3$ او اليوريا او املاح النترات، $SO_4$ ، P ، Cu ، Zn ، Mn ، Ca وجميع المواد تخمج وتعقم .

2- عملية الخلط والتخمير : في هذه العملية يضاف الى المزيج الخميره نسبه 1% من البيكربونات (Hydrocarbonate) عند درجه 30°م لانها درجه المناسبه للتخمر، وهذا تحتاج عملية التخمير الى تبريد وكذلك مزج حتى لا يحصل ترسب في قعر الاوعيه .

3- الفصل والغرز : - يفصل الماء عن الـ (H.C) ثم نفصل الخميره عن الماء بجهاز طرد مركزي .

4- التنقيه والتجفيف : - ثم تنقى الخميره باستعمال مذيبات عضويه لفصل الـ (H.C) الزائده ثم تجفف الخميره تحت ضغط واطيء حتى لا يفقد البروتين قوامه الطبيعيه اي حدود 5% رطوبه .




مخطط ضياء البروتين وحيد الخليه

- ان انتاج البروتين وحيد الخليه لا يتوقف عند استعمال الكائنات البسيطه والخمائر فقط بل يمكن انتاجه من مصادر اوليه مختلفه وبطريقه متعدده منها :

1- استعمال زيت الغاز بتنمية خمائر او بكتريا .
2- استعمال الميثانول بتنمية خمائر
3- استعمال غاز الميثانه والغاز الطبيعي بتنمية بكتريا .

## صناعة خميرة الخبز :-

:- تضاف مولاس بعد تحويله إلى محلول 30-40% ثم تفصل الشوائب العالقة، ويعقم المحلول ويضاف إليه الخميرة ومواد تنمية جيتية وفوسفاتية مع امرار تيار الأوكسجين.

وتتم عملية التخمر عند درجة 28 - 30 م° و pH > 5 حتى لا تحصل تلوث بكتيري. بعد اكمال عملية التخمر تفصل الخميرات وتغسل لازالة الشوائب والأملاح ثم تخزن في درجة 5 م° وترشح لخفض نسبة الماء ثم تقطع وتجفف الى نسبة 9% رطوبة وتبيض فيه ثم تعبأ، وبذلك تكون صالحة للاستعمال في صناعة الخبز

## استعمالات اخرى صناعية للمولاس :

: علاوة على صناعة الخميرة والغذاء الحيواني عالي البروتين من المولاس، هناك استعمالات اخرى صناعية للمولاس وبالطريقة الكيميائية ايضا اي باستخدام البكتريا والخمائر والفطريات. فمثلاً بواسطة التخمر اللاهوائي يمكن صناعة ما يلي :-

1- بواسطة الخميرة :

أ- تحضير الكحول الاثيلي

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2$$

ب- الكليسرين

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_3HC(OH)_3 + CH_3CHO + H_2O$$

2- بواسطة البكتريا :-

أ- حامض اللاكتيك

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_3CH(OH)COOH$$

ب- الكحول البيوتيلي والاسيتون

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_4H_9OH + CH_3COCH_3 + 5CO_2 + 4H_2$$

ج- حامض البيوتريك

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2$$

* اما بواسطة التخمر الهوائي فيمكن تحضير ما يأتي :-

أ- التخمر البكتيري .

1- حامض الخليك

$$C_6H_{12}O_6 + 2O_2 \longrightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 2H_2O$$

2- حامض الكلوكونيك ( الكلوكونيك )

$$2C_6H_{12}O_6 + O_2 \longrightarrow 2C_6H_{12}O_7$$

ب- التخمر الفطريات

1- حامض الستريك (الليمونيك)

$$2C_6H_{12}O_6 + 13O_2 \longrightarrow 2C_6H_8O_7 + H_2O$$

2- حامض الفوماريك fumaric

$$C_6H_{12}O_6 + 3O_2 \longrightarrow C_4H_4O_2 + 2CO_2 + 4H_2O$$

3- حامض الاوكساليك

$$2C_6H_{12}O_6 + 9O_2 \longrightarrow 6C_2H_2O_4 + 6H_2O$$

Ref. 9, 10, 11, 12

# 36

# SYNTHETIC DRUGS, INSECTICIDES AND PESTICIDES

## DRUGS

**Q. 1. What are (a) antiseptics (b) antipyretics (c) analgesics (d) tranquilisers and hypnotics (e) antimalarials (f) antibiotics (g) non-antibiotic antimicrobial drugs.**

*(Meerut, 2000)*

Ans. **(a) Antiseptics.** Substances, which are applied externally to the infected skin to stop micro-organism growth, are called antiseptics. Phenol, cresol, xylenol, chloramine-T, potassium permanganate and boric acid in dilute solutions are used as antiseptics for dressing, mouth wash and gorgles etc.

**(b) Antipyretics.** Substances which lower down body temperature are called antipyretics. Patients suffering from high fever are administered a dose of antipyretic substance. Commonly used antipyretics are paracetamol, aspirin and phenacetin.

**(c) Analgesics.** Substances which relieve the pain in body are called analgesics. Such substances depress the central nervous system thereby relieving the pain. It is found that substances which lower down the temperature also act as pain-relieving agents. Commonly used analgesics are aspirin, codeine and morphine.

**(d) Tranquilisers and hypnotics.** Substances which induce sleep by reducing anxiety are called tranquilisers and hypnotics. Their effect is by way of action on nerve centres. Derivatives of barbituric acid are commonly used as tranquilisers.

**(e) Anti-malarials.** Medicines used in the treatment of malaria are called anti-malarials. Quinine, chloroquin, plasmoquin and proguanil are some of the commonly used anti-malarials.

**(f) Antibiotics.** Chemical substances produced by some specific micro-organisms like bacteria, fungi or moulds and used to kill some other organisms are called antibiotics. The first antibiotic substance penicillin was discovered by Fleming in 1929. We have a long list of antibiotics including streptomycin, gentamycin, erythromycin, tetracyclin, chloroamphenicol, ampicillin, amoxcillin, which have been discovered since then. Every antibiotic substance besides having a general effect, has a specific action, too.

**(g) Non-antibiotic antimicrobial drugs.** These drugs are not produced by micro-organism but have the capacity to fight against certain organisms. Sulphanilamide, sulphadiazine and sulpha guanidine belong to this category.

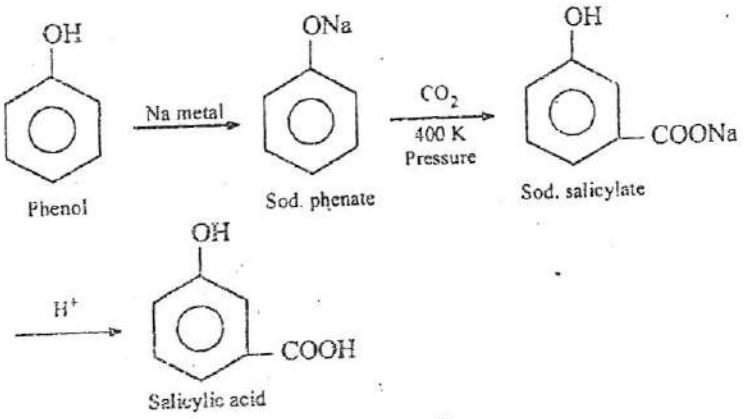
**Q. 2. Give a brief description of the synthesis and uses of aspirin (acetyl salicylic acid).**

*(Awadh, 2000; Garhwal 2000; Kerala, 2001; Nagpur, 2002)*

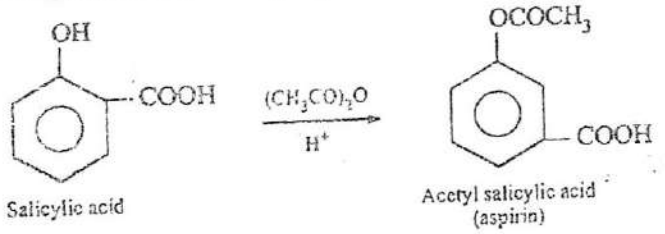
Ans. It is synthesised in two steps:

**(i) Conversion of sod. phenoxide into salicylic acid.** Phenol is treated with sod. metal or a conc. solution of sod. hydroxide to obtain sodium phenoxide. Carbon dioxide is then passed

through it at 400 K under pressure to obtain sod. salicylate. It is hydrolysed with an acid to produce salicylic acid.




(*ii*) **Conversion of salicylic acid into aspirin.** Salicylic acid is subjected to acetylation with acetic anhydride in the presence of conc. $H_2SO_4$ to give aspirin.

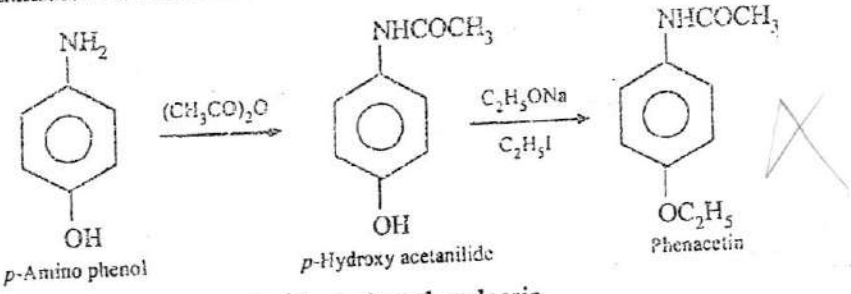



Uses. 1. It is widely used as an analgesic and antipyretic.

2. It has been long noticed that salicylic acid produced as a result of hydrolysis in the stomach is dangerous and can cause bleeding from the stomach wall, when aspirin is consumed freely.

**Q. 3. Give a brief description and uses of phenacetin.**

Ans. *p*-aminophenol is subjected to acetylation with the help of acetic anhydride to obtain *p*-hydroxy acetanilide. It is then treated with sod. ethoxide and ethyl iodide to give phenacetin.



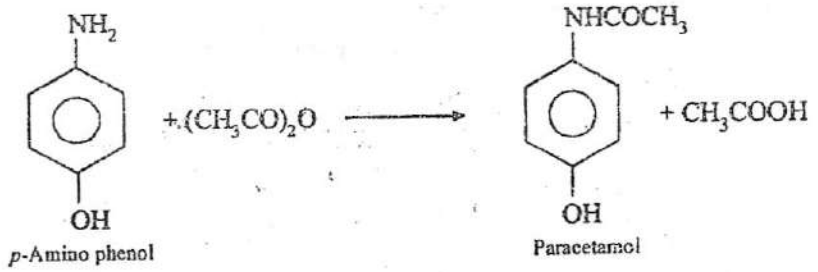

Uses. (*i*) It is used as a general antipyretic and analgesic.

(*ii*) It has long been used in APC tablets which contain aspirin, phenacetin, and caffeine for curing common coughs and colds.

**Q. 4. Briefly describe the synthesis and uses of paracetamol.**

*(M. Dayanand, 2000; Garhwal, 2000; Kurukshetra, 2001; Nagpur, 2003; Delhi, 2003)*

**Ans. Synthesis.** The starting material for obtaining paracetamol is *p*-aminophenol. *p*-Aminophenol is acetylated with acetic anhydride to give *p*-hydroxy acetanilide or paracetamol.

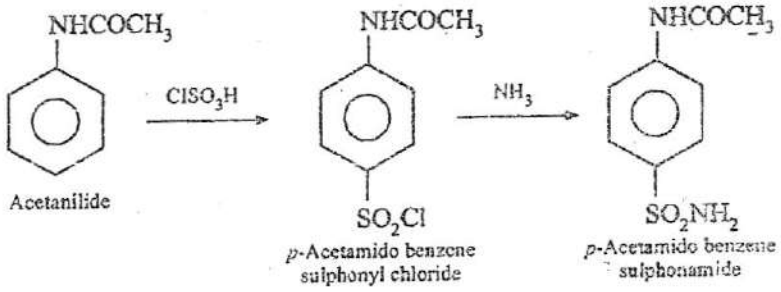



*p*-Amino phenol Paracetamol

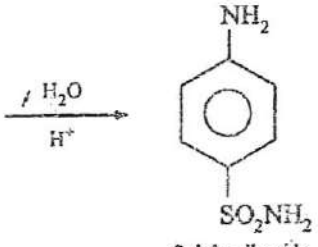
**Uses.** As a safe antipyretic for curing fevers.

**Q. 5. Describe the synthesis, physiological action and uses of sulphanilamide (p-amino-benzene sulphonamide).** *(Kerala, 2000; Garhwal, 2000; Guwahati 2002, Nagpur 2002)*

**Ans. Synthesis.** Acetanilide is treated with chlorosulphonic acid to produce *p*-acetamido benzene sulphonyl chloride which is treated with $NH_3$ to produce *p*-acetamido benzene sulphonamide. The latter on hydrolysis in the presence of an acid yields sulphanilamide.

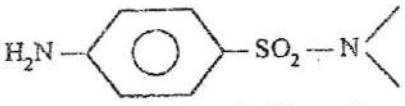



Acetanilide *p*-Acetamido benzene sulphonyl chloride *p*-Acetamido benzene sulphonamide




Sulphanilamide

It has got antibacterial properties. The antibacterial activity of sulphanilamide is associated with the group.




*p*-aminobenzoic acid is an essential growth factor for most bacteria susceptible to sulphonamide. The theory of action is, that due to similarity in structure, bacteria absorb sulphonamide by mistake and the bacteria cease to grow in number. Thus sulphonamides are bactericidal as well as bacteriastatic.

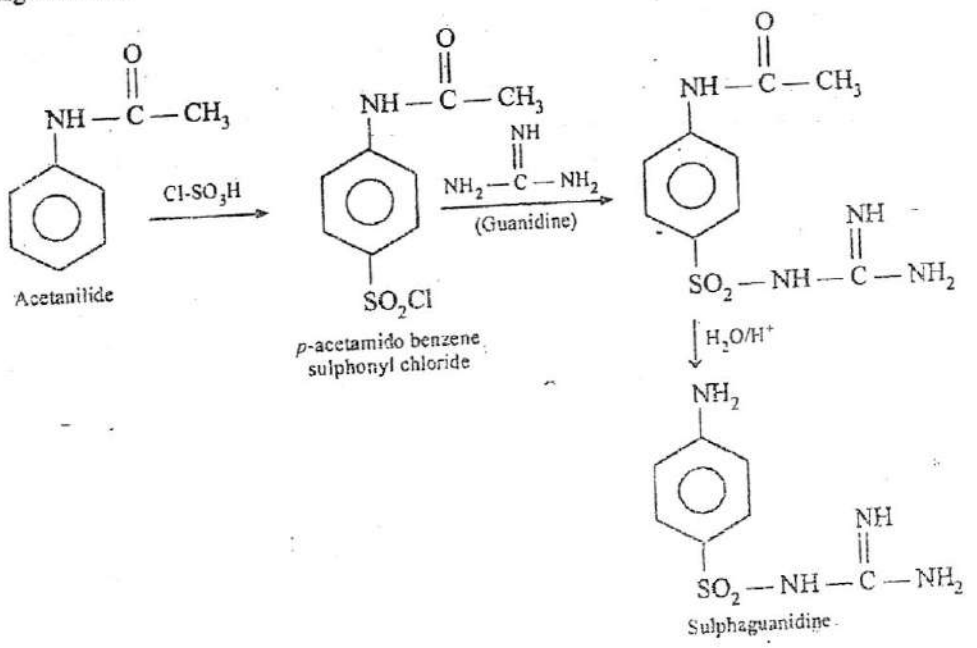
**Uses.** 1. It is used as antibacterial agent.

2. It is used in medicine to cure cocci-infections, streptococci, gonococci and pneumococci.

**Q. 6. Describe the synthesis and uses of sulphaguanidine.**

*(Awadh, 2000; Kerala, 2000; Kurukshetra, 2000; M. Dayanand, 2000)*

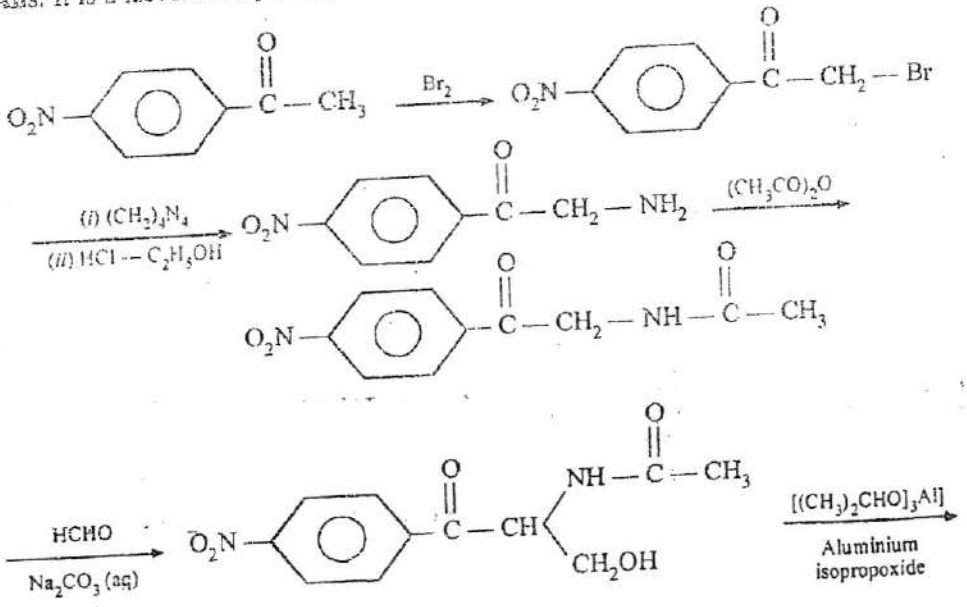
**Ans.** The starting material for sulphaguanidine is the same as for sulphanilamide. *p*-acetamido benzene sulphonyl chloride obtained in the first step is treated with guanidine to obtain sulphaguanidine.

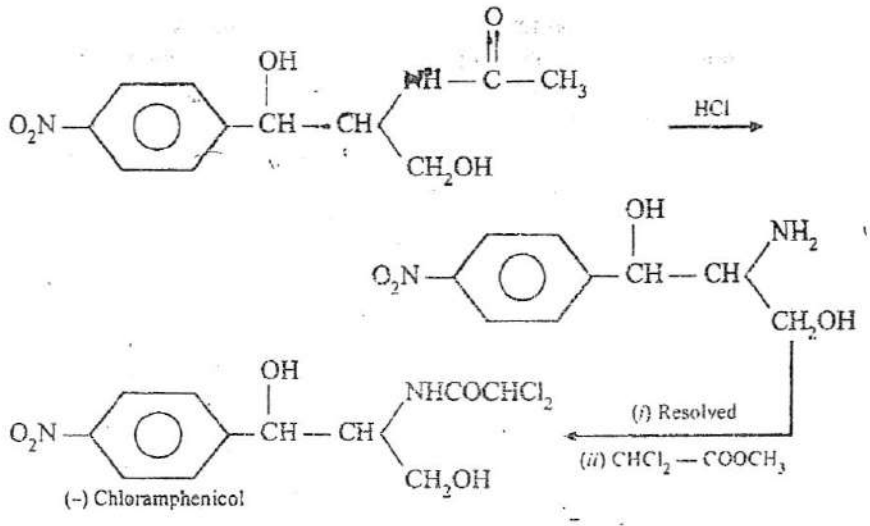



**Uses.** It is used in the treatment of bacillary dysentry.

**Q. 7. Describe the synthesis and uses of chloramphenicol (chloromycetin).** *(Bangalore, 2002; Delhi, 2003)*

**Ans.** It is a laevorotatory compound which is produced by streptomyces venezuelase.





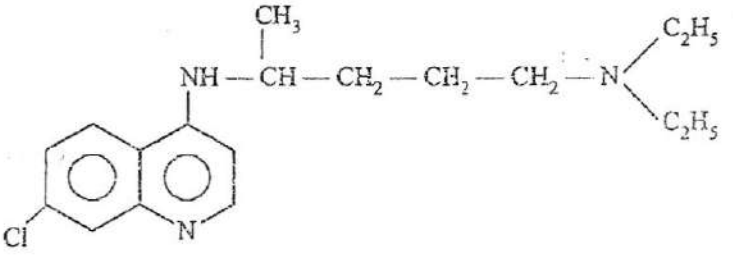

(–) Chloramphenicol

**Uses.** 1. It is very effective in the treatment of typhoid fever.

2. It is used for curing diarrhoea, pneumonia and whooping cough.

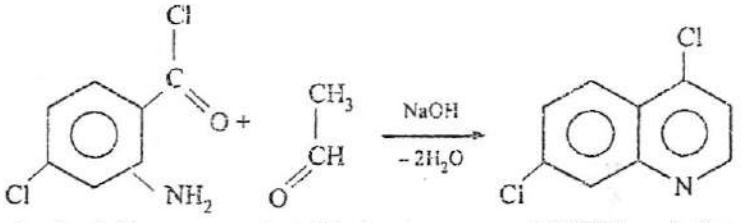
**Q. 8. Give the synthesis and uses of chloroquine.** *(Kurukshetra, 2001; Kerala, 2001)*

**Ans.** The structural formula of chloroquine is given below:



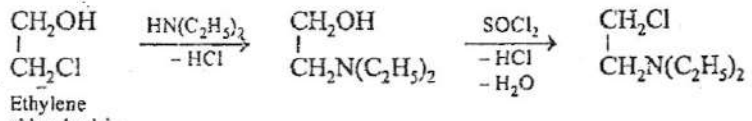

Synthesis of chloroquine involves three stages as given below:

*(i) Synthesis of 4, 7 dichloroquinoline*




2-amino-4-chloro-benzoyl chloride — Acetaldehyde — 4, 7-Dichloroquinoline

*(ii) Synthesis of 4-amino-1-diethylaminopentane*




Ethylene chlorohydrin

$[CH_3COCHCOOC_2H_5]^- Na^+ \xrightarrow[-NaCl]{ClCH_2-CH_2N(C_2H_5)_2}$

Sod. salt of aceto-acetic ester

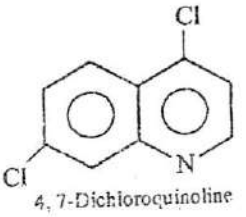
$CH_3COCHCOOC_2H_5$ (with $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ below) $\xrightarrow[\text{Hydrolysis}]{\text{Ketonic}} CH_3COCH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$

$\xrightarrow[\text{Amination}]{\text{Reductive}}$ $CH_3-CH(NH_2)-CH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$

$NH_3$, Ni, $H_2$

4-amino-1-diethylaminopentane

(*iii*) *Condensation of 4, 7 dichloroquinoline and 4-amino -1, 1-diethyl aminopentane.*

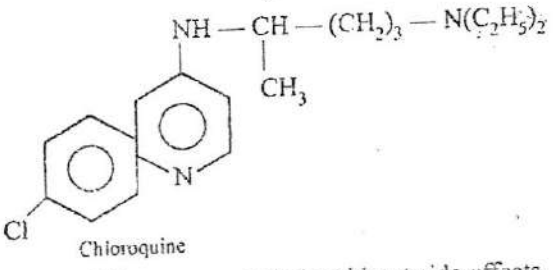


4, 7-Dichloroquinoline

$+ H_2N-CH(CH_3)-(CH_2)_3-N(C_2H_5)_2$

4-amino-1, 1-diethyl aminopentane

$(-HCl)$ ↓ $C_2H_5OH$, reflux



Chloroquine

Uses. It is used as a common medicine to cure malaria without side effects.

## MISCELLANEOUS QUESTIONS

**Q. 9. What are drugs?** *(Shivaji, 2000; Panjab 2000)*

**Ans.** Drug is a broad term used for chemical substances, obtained from natural sources or synthesised in the laboratory, used to cure ailments and diseases.

Antiseptics used to stop growth of microorganism on a wound, antipyretics used to lower down body temperature, analgesics used to relieve pain, antimalarials used to combat malaria and antibiotics used to kill organism, are all examples of drugs.

**Q. 10. Give name structure and one method of preparation for an**

**(*i*) Antimalarial (*ii*) Antipyretic**

**(*iii*) Antibacterial drug.**

**Ans.** An example of an antimalarial drug is quinine, that of an antipyretic is paracetmol. An example, of anti-bacterial drug is chloramphenicol.

For structure and method of preparation, see questions 8, 4 and 7 respectively in this chapter.

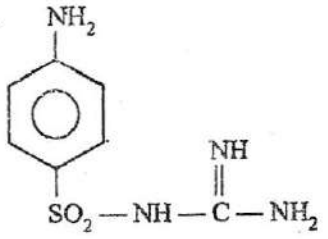
**Q. 11. Name a drug which is used in treatment of typhoid. How it can be synthesised?** *(M. Dayanand, 2000; Bangalore, 2001)*

**Ans.** Chloramphenicol is used in the treatment of typhoid. It is an anti-bacterial drug.

For the synthesis of chloramphenicol see Q. 7.

**Q. 12. Write the structural formula of sulphaguanidine? It is used for the treatment of which disease?**

Ans. Sulphaguanidine has the structure



It is used in the treatment of bacillary dysentry.

## PESTICIDES AND INSECTICIDES

**Q. 13. Explain the following terms :**

(*a*) **Pesticides** (*Bangalore, 2002*)

(*b*) **Insecticides** (*Kanpur, 2001*)

(*c*) **Herbicides**

(*d*) **Fungicides**

Ans. (*a*) **Pesticides.** Chemicals which are used to kill insects, fungi and weeds are called pesticides. These pesticides are used to protect the plants from diseases. These are also used for maintaining general hygiene.

(*b*) **Insecticides.** These are particular types of pesticides used for destroying insects. The insecticides could be from organic or inorganic origin.

(*i*) *Organic insecticides.* D.D.T., benzene hexachloride, chlordane and aldrin are some examples of organic insecticides. These insecticides are stable to light and heat.

Another category of organic insecticides are phosphate insecticides. These include malathion, parathion etc. and are very poisonous to insects. These insecticides destroy harmful as well as useful insects.

(*ii*) *Inorganic insecticides.* Some common inorganic insecticides are given below.

Fluorine compounds in the form of sodium, calcium and barium fluosilicates.

($Na_2SiF_6$, $CaSiF_6$ and $BaSiF_6$)

Arsenic compounds like arsenates of calcium and lead $Ca_3(AsO_4)_2$, $Pb_3(AsO_4)_2$.

Mercuric chloride and calomel (mixture of mercury and mercury chloride) also act as insectides.

(*c*) **Herbicides.** Pesticides which are used to destroy unwanted weeds in the crops are called herbicides. Some examples of herbicides are simazine, 2, 4-D and 2, 4, 5-T.

(*d*) **Fungicides.** These are many fungi which are responsible for producing plant diseases. Chemicals which destroy such fungi are called fungicides. Some examples of fungicides are:

Bordeaux, which is a mixture of lime, $CuSO_4$ and water.

Organo-metallic compounds of mercury and tin.

Dithiocarbamates and pentachlorophenol.

**Q. 14. What are the merits and demerits of using pesticides?** (*Bangalore, 2002*)

Ans. There is no doubt that pesticides protect the plants from insects, fungi and weeds. Lot of food which was spoilt earlier by insects, weeds and fungi is saved now with the discovery and

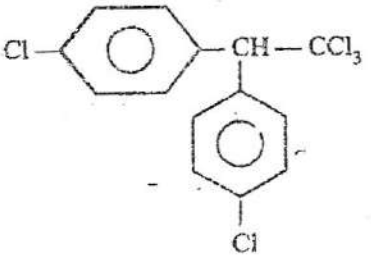
use of more and more pesticides. Thus it has proved to be a boon to the mankind. But there is a darker side of pesticides also. Some of them are very toxic and leave a permanent effect. Such pesticides are called **hard pesticides.** D.D.T. which is an example of hard pesticide is not easily degraded and destroyed by environment processes. Such pesticides continue to remain in soil, water and plants. They also make their presence felt in the tissues of animals and is thus a health hazard.

Use of pesticides is, therefore, a boon and a curse for the mankind.

**Q. 15. Write down the preparation of D.D.T. What are its limitations in use?**

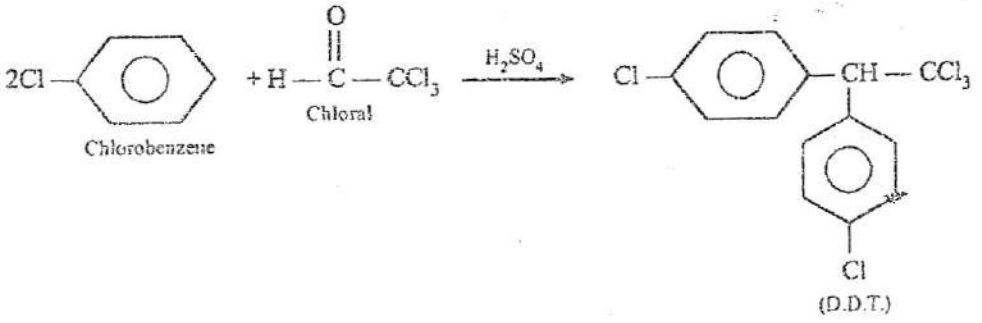
*(Meerut, 2000; Kurukshetra, 2000; Devi Ahilya, 2001; M. Dayanand, 2002; Bangalore, 2002)*

**Ans.**




2, 2, di(*p*-chlorophenyl) 1, 1, 1-trichloroethane (D.D.T.)

**Preparation.** It is obtained by condensation between chlorobenzene and chloral in the presence of an acid.

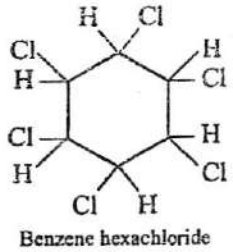



**Uses.** It destroys insects carrying diseases of malaria and typhus. However being a hard pesticide, its continuous use poses an environment problem and hence its use is being discontinued slowly.

**Q. 16. Write the preparation and uses of BHC (benzene hexachloride).**

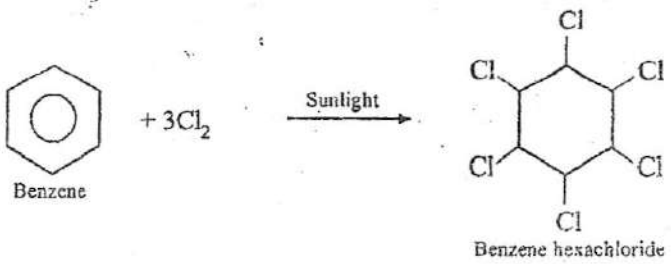
*(Devi Ahilya, 2001; Delhi, 2003; Purvanchal 2007)*

**Ans.**




**Benzene hexachloride**

**Preparation.** It is prepared by the action of chlorine on benzene. Action takes place in the presence of sunlight by free-radical mechanism. A mixture of products containing isomers of 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexachlorocyclohexane (or benzene hexachloride) is obtained. This mixture is called BHC or 666.

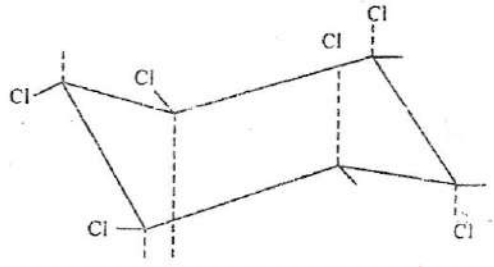



Benzene

Benzene hexachloride

There is one hydrogen atom linked at every corner which has not been shown.

There are 9 possible stereoisomers of BHC, out of which 8 have been identified. The toxic properties of BHC are attributed to *r*-isomer which constitutes 10–18% of the mixture. It is known as gammaxene or lindane. It has the following chair-form structure:




Structure formula of lindane

Uses. It is used as a potent insecticide.

**Q. 17. Give the preparation and uses of malathion.** *(Bangalore, 2001; Kurukshetra 2001)*

**Ans.**

$$(CH_3O)_2-\overset{\overset{S}{\|}}{P}-S-\underset{\underset{CH_2COOC_2H_5}{|}}{CHCOOC_2H_5}$$

**Preparation.** This important member of the class of organophosphates is prepared by reacting methyl alcohol (or ethyl alcohol) with phosphorus pentasulphide to get dimethyl dithiophosphate. The latter on treatment with diethyl maleate undergoes Michael addition to give malathion.

$$4CH_3OH + P_2O_5 \longrightarrow 2(CH_3O)_2-\overset{\overset{S}{\|}}{P}-SH + H_2S$$

$$(CH_3O)_2-\overset{\overset{S}{\|}}{P}-SH-\underset{\underset{CHCOOC_2H_5}{\|}}{CHCOOC_2H_5} \longrightarrow (CH_3O)_2-\overset{\overset{S}{\|}}{P}-S-\underset{\underset{CH_2COOC_2H_5}{|}}{CHCOOC_2H_5}$$

Dimethyl maleate

Malathion

**Uses.** 1. Malathion is an effective insecticide. It has the merit of being less toxic to mammals.

2. It is not a hard insecticide. It can be easily degraded by environmental conditions.

## ADDITIONAL QUESTIONS

**Q. 18. What is gammaxene? How can BHC be prepared?**

**Ans.** Gammaxene is one of the conformational isomers of hexachlorocyclohexane. Arrangement of hydrogen and chlorine groups on the cyclohexane ring in the chair-form is shown in the figure in Q. 16.

It has three chlorines in axial and three in equitorial positions. Gammaxene is also known as lindane. This is a very toxic compound and constitutes 10–18% of BHC which is a mixture of different isomers of hexachlorochclohexane.

For preparation of BHC see Q. 16.

**Q. 19. Give one method of preparation of malathion, its importance to farmers and show how is it better than DDT.**

**Ans.** For method of preparation of malathion, see Q. 17.

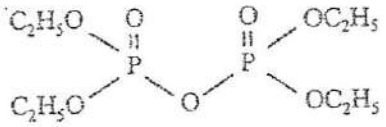
**Importance of malathion.**

Malathion is a potent and effective pesticide against insects, fungi and weed. It is a real boon to the farmer to protect the crops from pests and insects.

Malathion has the advantage that it is a soft insecticide. This means that it can be degraded by ordinary environmental conditions. Thus it leaves no ill effects. On the contrary D.D.T. is a hard insecticide. It is not easily degraded and leaves its toxic effects long after its use.

**Q. 20. Give two examples of organophosphorus insectides. What is their mode of action?** *(Delhi, 2003)*

**Ans.** One of the organophosphorus insecticides is malathion (see Q. 17). The other is tetratethyl pyrophosphate.



The insects are lured by smell and come to poison bait.

٢-بترو ١٦/٤/

# الفصل التاسع

## صناعة العطور

## Perfume Industry

فهرست الفصل التاسع


مقدمة

9 – 1 استعمالات العطور

9 – 2 المكونات

9 – 2 – 1 المذيب

9 – 2 – 2 المثبت

9 – 2 – 3 المواد ذات الرائحة

9 – 3 العمليات الكيمياوية لتحضير العطور

9 – 3 – 1 عمليات التكثيف

9 – 3 – 2 عمليات الاسترة

9 – 3 – 3 عمليات كريناردِ

9 – 3 – 4 عملية الهدرجة

9 – 3 – 5 عمليات النترجة

9 – 3 – 6 عمليات الاكسدة

9 – 3 – 7 عمليات متنوعة

9 – 4 تشكيل العطور

9 – 5 صناعة المنكهات

9 – 6 مضافات الطعام

## صناعة العطور The Perfume Industry

### مقدمة :

ظلت المواد الطيارة والتي ترجع اليها روائح الزهور والنباتات المختلفة تستخرج طوال مئات السنين عن طريقة التقطير او الاستخلاص بوساطة المذيبات وان الفضل يرجع الى العالم العربي ابن سينا في التقطير البخاري للزيوت الطيارة للورد ، حتى تمكن العلماء خلال السنوات الماضية من تحضير عطور تشبه عطور البنفسج والورد وعباد الشمس والزنبق وزهور البرتقال ومواد منكهة تحاكي نكهة البرتقال والفاكهة . كذلك استطاع بيركن عام 1868 من تحضير اول عطر يوجد طبيعاً هو الكيومرين الذي يوجد في نبات الوداف الحلو Sweet Woodraff والتي يستخدم في تحضير انواع من العطور، ثم حضرت الفانيلا Vanilin التي توجد في فول الفانيليا ، وزيت البتول (سلسيلات المثيل) وزيت اللوز المر (البنزالديهايد) وألانسيالديهايد والتيربينول ... الخ .

وهناك عطور محضرة لاتشبه الطبيعة الا في الرائحة وتستخدم كبديل لها مثل الايونون Ionone او البنفسج المقلد والمسك المقلد وغيرها وبما ان هذه العطور الصناعية رخيصة الثمن مقارنة بالطبيعة فامكن استعمالها في صناعة الصابون ودهانات البشر وغيرها .

ان الزيوت العطرية لاتستخدم في صناعة العطور فقط ولكن استخدمت أيضا منكهات وتوابل فما استخدم فيها منكهات مثلاً التربينات والسيسكوتيربينات تستعمل لاعطاء نكهة للحوم المعاملة والاغذية المعلبة في الحلويات ومكونات فعالة في المستحضرات الفمية مثل معجون الاسنان ومنظفاته اما كتوابل والتي تطيب بها الاكل ومن الناحية الكيمياوية فالتابل يمكن تميزه اما بالنكهة وطيب الرائحة وفتح الشهية للطعام أو فتح الشهية اول الهضم وأيضاً بسبب الزيوت الطيارة فيه وقد توجد في أحد أجزاء النبات فمثلاً توجد في الورق والساق مثل النعناع وقد توجد في الجذر او الساق مثل عرق السوس وقد توجد في البذور مثل الآناسون وجوزة الطيب . أما روح التابل فتستخرج مثل استخراج العطور وبالطريقة نفسها .

تعرف صناعة العطور وماء الزينة والكولونيا بالعبير Fragances وغيرها ولم تصل الى ماوصلت اليه الا بعد تطورات كثيرة وخبرة ومهارة في صناعتها وبناء على عدة عوامل منها :

1 – زيادة المواد الخام العطرية الطبيعية والمحضرة .

2 – تنوع المنتجات التي تحتاج الى العطور نتيجة لتنوع استعمالها .
3 – تطور التعبئة باستعمال السبري وعوامل اخرى .

ان كلمة Perfume كلمة لاتينية تعني ملأ بالبخار لان اول استخدام لها كبخور في المعابد المصرية . اما صناعة العطور فتبدأ تاريخياً على مستوى تجاري سنة 1850 في المانيا في أنتاج الكولونيا وسميت بذلك نسبة الى منطقة كولونيا .

## 9 – 1 استعمالات العطور

استخدم الانسان المنتجات الطبيعة مستخلصات نبات خام منذ فجر التاريخ والتي تشمل الادوية ومخدرات وغيرها ومنها المركبات ذات الروائح والمنكهات ليحجب الرائحة الانسانية المشوهة وليخفي النكهة العفنة او القليلة لغذائه . والآن زاد استخدامها لتشمل مجالات واسعة منها ، تستعمل كعطور من قبل الانسان (والتي لها تأثير فسيولوجي) لتلطيف رائحة الجسم لان لها تأثير على حاسة الشم فتنعش النفس منها او تريح الجهاز العصبي . وتستعمل لتحسين رائحة النواتج المتنوعة كالانسجة او القرطاسيات ومبيدات الحشرات المنزلية ومعطرات الجو والاخشاب والمعلبات والاصباغ وغيرها .

## 9 – 2 المكونات :

تعرف العطور بانها خليط من مواد ذات رائحة لطيفة زكية مع سائل تندمج معه او تذوب معه يعد حاملاً لها . وكانت جميعها تأخذ من مصادر طبيعية أما الآن فمنها الطبيعي ومنها المصنع من قبل الانسان بديلاً رخيص الثمن لها من ناحية الرائحة وليس من ناحية الجودة . وتقسم مكونات العطور الى ثلاثة اقسام : المذيب اوالناقل للرائحة والمثبت والعناصر ذات الرائحة .

### 9 – 2 – 1 المذيب او الناقل Vehicle :

المذيب الحديث الذي يحتوي ويحمل المادة العطرية هو الايثانول مع كمية قليلة او كثيرة من الماء بناء على قابلية ذوبان الزيوت المستعملة ، وكون الايثانول مادة متطايرة فانه يساعد على اظهار الرائحة التي يحملها أما رائحة الكحول فتزال بعملية ازالة الرائحة ويتم ذلك باضافة كميات صغيرة من صمغ الميعة gum benzein .

## 9 – 2 – 2 المثبت Fixative

يضاف المثبت أما لرفع درجة تبخر المادة العطرية او يعوق تبخرها لان بدون المثبت فان محلول المادة العطرية في الكحول هو محلول اعتيادي وتتبخر منه المواد الاكثر تطايراً ورائحة العطر تتكون من سلسلة من الدفعات ولكن بشكل غير مرغوب ولتجنب هذه الصعوبة يضاف المثبت. وهذه المثبتات اما تكون من مصادر حيوانية او نواتج راتنجية او زيوت عطرية او كيمياويات محضرة وان هذه المثبتات تسهم في جهد مشترك في رائحة الناتج النهائي جزءاً مكملاً له.

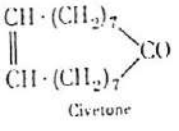
**انواع المثبتات :**

**1 – المثبتات الحيوانية Animal Fixatives :**

**هي** زيوت عطرية جميلة الرائحة وهي بحالتها الطبيعية غير مقبولة الرائحة ولذا تستعمل في تثبيت العطور النباتية الاخرى ومن أهمها

أ– الكاستور Castor أو Castoreum : مادة زيتية يفرزها القندس (السمور) ويسمى كلب البحر. وهي مادة برتقالية مسمرة تفرز من غدد خاصة ومكوناتها بنزيل الكحول وأسيتوفينون و l – بورنيول وكاستورأين (غير معروف التركيب). ويذوب الكاستور في الكحول ولايستعمل الا نادراً في بعض الروائح العطرية.

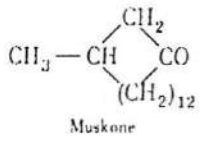
ب– الزباد (**الزبدة أو السيفت**) Civet مادة دهنية رقيقة تستخرج من الغدد العجانية لسنور الزباد وهو يشبه القط. وخام الزباد كرية الرائحة بسبب وجود مادة تسمى Skatole ولكن بالتعتيق والتخفيف تختفي الرائحة الكريهة وتظهر رائحة حلوة عذبة تشبه رائحة الزهور وهو عبارة عن كيتون حلقي يسمى Civetone .



Civetone

جـ– المسك Musk مادة نفاذة العبير تستخرج من جراب يكون تحت الجلد البطني لذكر ايل المسك وهو افراز جاف والرائحة نتيجة كيتون حلقي يسمى Muskone وهو من أنفس العطور ذات النوعية العالية. وهو من أقدم الروائح العطرية واكثر استعمالاً من

العنبر ويستعمل مخففاً في تعطير الصابون والروائح وهو غال الثمن . ويذوب المسك في الماء بنسبة كبيرة ويحضر صناعياً ولكن اقل جودة من الطبيعي



Muskone

د- العنبر Ambergris مادة شمعية توجد طافية في شواطىء البحار الاستوائية ويظن انها تنشأ في امعاء الحيتان وهي عبارة عن حصاه أو أفراز وله قوام شمعي ويلين عند 60 مْ مع لون أبيض أو أصفر او اسمر او اسود او مرقش مثل الرخام ويتكون من 80 – 85% amberin (ثلاثي تيربينيك وثلاثي الكحول الحلقي) مشابهة للكلوليسترول ويمكن تحضيره صناعياً ولكن اقل جودة من الطبيعي وإذا أذيب في الكحول اعطى رائحة مقبولة نوعا . واذا وضع على الملابس فان الرائحة تبقى فيها حتى بعد الغسيل .

هـ- Musczibata هو من المثبتات الراتنجية الحيوانية الجديد ، ومشتق من غدد فأر المسك وهو حيوان مائي شمال امريكي شبيه بالفأر ويتكون من حوالي 90% من مواد غير قابلة للتصوبن وهي عبارة عن كحولات حلقية عديمة الرائحة التي تتحول الى كيتونات فيصبح رائحتها 50 مرة بقدر رائحة المسك وهو بديل لمسك آسيا او الناتج الاضافي له .

## 2- المثبتات الراتنجية Resinous Fixatives

هي افرازات طبيعية لبعض النباتات اولاسباب مرضية وهي من نوع الزيوت العطرية النباتية ولكن على شكل مادة متماسكة صلبة تعرف بالراتنج مثل الميعة او اللبان الجاوي وهو صمغ عطري يستخدم بخور وفي الطب وصناعة العطور ومثال آخر الصمغ gum أما امثلة على الراتنج اللين او اللزج والذي يسمى بالبلسم مثل المر myrrh وهو صمغ راتنجي يستخرج من ساق شجر المُرّ واللاذَن Labdanum وهو صمغ راتنجي يستخرج من نبات العُستُوس ويستعمل في صنع العطور. والبلسم balsams هو مادة زيتية راتنجية تسيل من بعض الاشجار، وهناك مواد راتنجية متوسطة اللينة مثل بلسم بيرو Peru balsam الذي يستخرج من شجر بلسم بيرو الامريكي ويستخدم في الطب وصناعة العطور. وبلسم طولو tolu الذي يستخرج من شجرة بلسم طولو ويستخدم لمداوات

السعال وفي صناعة العطور وهناك انواع اخرى مثل copiaba ، والميعة الجامدة او الناشفة storax وهي مادة صمغية يابسة تستخرج من شجرة اللبني.

ان الراتنجات الزيتية عبارة عن مواد زيتية من نوع التربينات وعندما تحضر وتذاب وتعتق تسمىُ tincture صبغة (بالطريقة الباردة) اما عند استخدام حرارة فالمخلوط هو منقوع infusion. إن الاصماغ اللينة مثل اللاذن. اوراق النباتات التي تنمو في منطقة البحر الابيض المتوسط تفرز مادة لزجة تستخلص من هذا الصمغ له رائحة تذكر بالعنبر. اما الراتنجات الصلبة مثل البنزوين الذي يستعمل عطراً والحامض المعزول منه يسمى حامض البنزويك (ان اسم هذا الحامض مشتق من كلمة جاوة) وكذلك يستفاد من الراتنجات الزيتية على اعتبارها مواد ملونة للمواد الغذائية أذ يتم تصنيعها من استخلاص التوابل المطحونة بوساطة مذيب عضوي طيار مثل ايثانول ، هكسان ، بنزين وغيرها. هي عبارة عن مواد لزجة ملونة بدرجة كبيرة وتتصلب عند التبريد وتضاف اليها مواد مادة قابلة للذوبان بالماء مثل كركم Tumeric Olcoresin.

3 – المثبتات الزيتيه العطرية

يستعمل القليل منها لخواصه التثبيتية بالاضافة الى رائحتها واهمها القصقين أو المريمية clary sage وتحل الهند وهو عشب عطري الجذور vetiver والبتشول وهو عشب عطري Patch euli والورد البنفسجي Orris وخشب الصندل sandal wood.

4 – المثبتات المحضرة

وهي التي تحضر صناعياً والامثلة عليها كثيرة منها اميل بنزوات ، سينامك الكحول استر ، اسيتوفينون ، الكيومرين والهيلوتروبيك وغيرها.

## 9 – 2 – 3 المواد ذات الرائحة العطرية

تشمل المواد العطرية ثلاث انواع وهي الزيوت العطرية وشبه المحضرة والمحضرة.

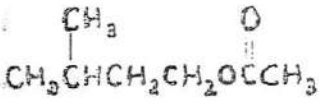
1 – الزيوت العطرية :

تعرف الزيوت العطرية بانها مواد طيارة ذات رائحة عطرية ويحصل عليها من النباتات اما بالتقطير او النقع او الاستخلاص بالمذيبات او العصر. مثل زيت الورد هو فنيل اثيل

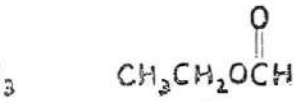
الكحول وزيت ازهار البرتقال يحتوي على كميات قليلة من مثيل انثرانيلات ولكن مكوناتها والوانها تتأثر بالاستخلاص ، لكن زيت شاي كندا winter green وهي شجرة شمال امريكية بيضاء الزهر حمراء الثمر تتكون فقط من مثيل ساليسيلات وبصورة نقية .

وتصنف المركبات التي توجد في الزيوت العطرية كما يأتي :

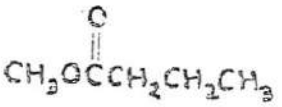
أ- استرات معظمها لحامض البنزويك والخليك والسليسليك والسيناميك . وان معظم الاسترات لها روائح طيبة وحلوة . وهي مكونات مهمة لعطريات الفواكه والازهار فمثلاً الروائح المتطايرة للموز معظمها سببه استرات التي تتراوح بين خلات الاثيل الى هكسايل هكسانويت وتزداد شدة الروائح بشكل ملحوظ خلال النضج .



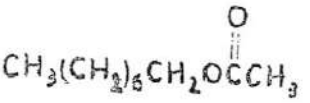
خلات الايزوبنتيل
(منكهة صناعي للموز)



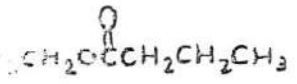
فورمات الأثيل
منكهة لمشروب كحولي (rum) وفي صناعة الحلويات



مثيل بيوترات الاعتيادي
(رائحة التفاح)

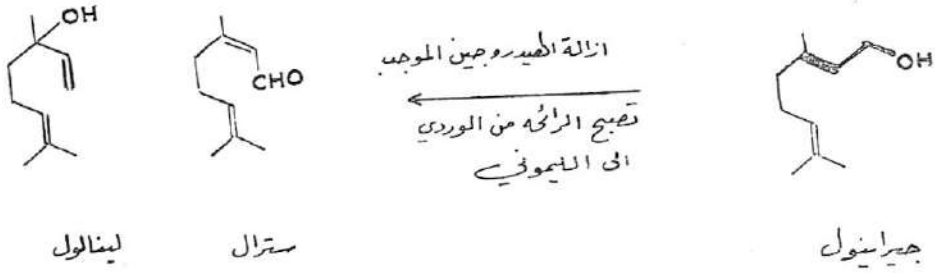


خلات الاوكتيل الاعتيادي
(منكهة البرتقال)

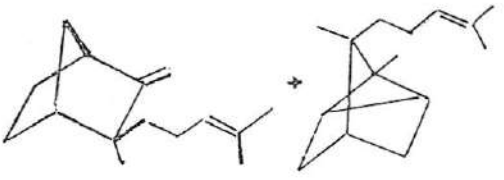


اثيل بيوترات اعتيادي
(منكهة الاناناس)

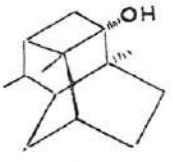
ب- كحولات مثل اللينالؤول linalool والجيرانيول geraniol والستيرونيلول cirtranellol والتيربينول terpinol والمينثول menthol . واللينالؤول هو زيت اللاوند والسترال زيت الليمون وعطور الجنيد هي الجيرانيول وسترونيلول وهي عبارة عن تربينات تنشأ من أيض الاستيات وهي من الايوض الثانوية مثل الايزوبرينويدات والتيربينويدات وان معظم هذه المركبات معروفة لنا وفي الاقل بالاسم مثل الكافور والمنثول وقد استعملت من قبل الانسان منذ الفي سنة حيث تستعمل للاغراض الطبية بمثابة عطور مثل حصى البان rose mary والزعتر وحشيشة الورد وجميعها غنية بالتربينات والسيسكوتيربينات . واليوم هي اساس لعدد من الصناعات النهائية مثل العطريات والتجميل والصابون والمنظفات .



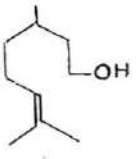

جيرانيول سترال لينالول



زيت خشب الصندل



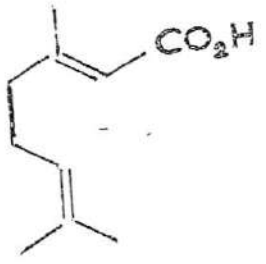

زيت كحول البتشول



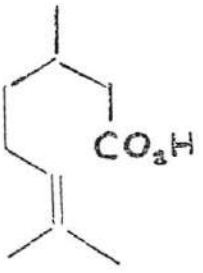

سترونيلول

(D– سترونيلول يوجد في زيت الليمون
و L– آيزويد في زيت الورد
والاثنين في زيت الجيرانيوم)

ومن الواضح ان هذه المركبات قد تكونت لاعتبارات بيئية لفائدة الاحساسات الشمية او الذوقية او غير ذلك فمثلاً ان النحلة الاعتيادية تفرز مزيج من الستراك وحامض الينروليك والجيرانيول حامض الجيرانيك لغرض جذب النحلات الاخرى الى مصدر الغذاء (اي بمساعدة التربينات الطيارة) وهناك أفرازات دفاعية.




حامض الجيرانيك



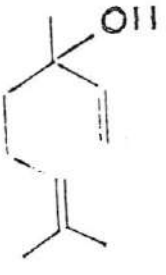

حامض الينروليك

ان معظم الزيوت العطرية تتكون من خليط من الهيدروكاربونات (تربينات وسيسكوتيربينات) مع مركبات تحتوي على اوكسجين وبما ان التربينات تتأثر بالهواء والضوء لانها مركبات غير مشبعة فيصبح المنتوج غير جيد. لهذا يجب ازالة التربين باحدى الطرق الاتية.

إما استخلاص مركبات الاوكسجين والاكثر ذوباناً في الكحولات المخففة. أو ازالة التربينات بالتقطير الجزيئي تحت ضغط واطئ. والزيت المزال منه التربنتين كونه يذوب في الماء ولا يخضع لتلف النكهة بسهولة

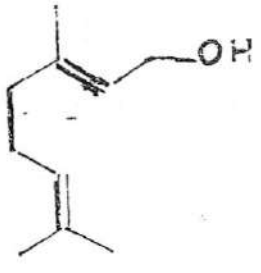
جـ – الالديهايدات مثل سيترال Citral والبنزالديهايد وسيناماألديهايد والفانيلين.

د – الحوامض مثل البنزويك والسيناميك والمايريستك.

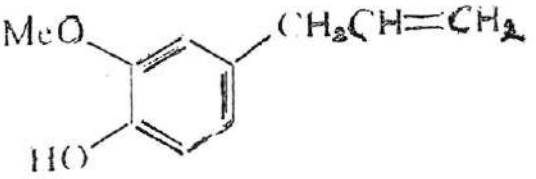



زيت نباتي خيري البر او الخزامي

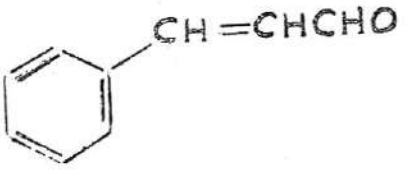
Linalol




الجيرانيول (زيت الورد) geraniol



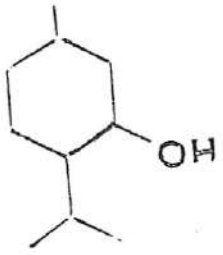

الايجينول (البرسيم) eugenol



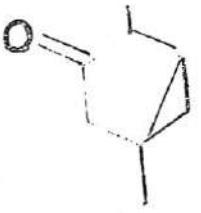

سينما الديهايد (القرفة)

$$H_2C = CHCH_2 - S - CH_2CH = CH_2$$

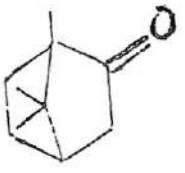
داي اليل سلفيد (الثوم)




المنثول (menthol)




ثيوجون (thujone)




الكافور (camphor)

هـ – الفينولات مثل اليوجينول (eugenol) والثايمول (Thymol) والكارفاكرول (carvacrol)

و – الكيتونات مثل كافورن carvon والمينثون والأرون والكافور.

ز – الاسترات مثل سينيوول cineole والانيثول والسافرول.

ح – لاكتونات مثل الكيومرين.

ط – التربينات مثل كامفين والبنين واليمونين.

هـ – الفينولات مثل اليوجينول engenol والثايمول Thymol والكارفاكرول carvacrol.

ي – الهيدروكاربونات مثل الستايرين والسيمين Cymene يبين الجدول (9 – 1) الآتي اهم الزيوت العطرية :

# جدول (9 – 1) اهم الزيوت العطري

| اسم الزيت | اماكن وجوده | طريقة الانتاج | جزء النبات المستعمل | المكونات الرئيسة |
|---|---|---|---|---|
| 1 – اللوز المر Almond, bilter | المغرب ، كاليفورنيا | البخار | لب البذرة | 96 – 98% بنزالديهايد<br>HCN %4 – 2 |
| 2 – غار bay | الهند الغربية | البخار | الاوراق | Eugenol %50 |
| 3 – البرغجوت (ضرب من الليمون اجاصي الشكل Bergamot) يستعمل زيت قشرة في صنع العطور | جنوب ايطاليا | العصر | قشر الثمر | Linalyl acetate %40<br>Linalool %60 |
| 4 – كروياء Caraway | شمال اوربا ، هولندا | البخار | البذرة | d – limonene, %55<br>carvone |
| 5 – القرفة الصينية chinese Cinmmon, cassia | الصين | البخار | الاوراق والغصين | %90 – 80<br>cinnamic aldchyde |
| 6 – خشب الارز Cedar wood | شمال امريكا | البخار | لب الخشب الاحمر | Cedrene, Cedral |
| 7 – القرفة Cinnamon | سيلان | البخار | لحاء الشجر | Cinnamicaldehyde<br>%60 eugenol %8 |
| 8 – الاترجية ، جاوة (عشب عطري) Citronella, Jawa | جاوة ، سيلان | البخار | العشب | Citronellal %90 – 60<br>Geraniol |
| 9 – القرنفل Clove | مدغشقر ، زنجبار | البخار | البراعم | Eugenol %95 – 85 |
| 10 – كزبرة Coriander | وسط اوربا ، روسيا | البخار | الثمار | Linalool, pinene |
| 11 – الاوكالبتوس Eucalyptus | استراليا ، كاليفورنيا | البخار | اوراق | Cineole %80 – 70<br>(eucalyptde) |
| 12 – الغرنوقي أو ابنة الراعي Geranium | اقطار حوض البحر الابيض المتوسط | بخار | اوراق | .raniol esters %30<br>Citronellol |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 13 – ياسمين Jasmine | فرنسا ، Grasse | Cold Pomade | الازهار | Benzyl acetate, Linalool, واسترات |
| 14 – الخزامي ، خيري البر Lavender | حوض البحر الابيض المتوسط | التقطير | الازهار | Linalool |
| 15 – الليمون Lemon | صقليا ، كاليفورنيا | العصر | قشر الثمرة | d – Limonene %90 Citral %5 – 3.5 |
| 16 – البرتقال ، الحلو orange, sweet | كاليفورنيا ، صقليا حوض البحر الابيض المتوسط | العصر المقطر | قشر الثمرة | d – Limonene %90 |
| 17 – النعنع الفلفي Peppermint | مشيكان ، انديانا ... الخ | البخار | الاوراق والقمة النامية | menthol %90 – 45 واسترات |
| 18 – الجنيد Rose | تركيا ، بلغاريا | نقع الزهور والتقطير بالبخار | الازهار | Geranial %75 و Citronellol |
| 19 – خشب الصندل Sandal wood | انديانا ، الهند الغربية Mysore | البخار | الخشب | Santalol %90 3% استرات |
| 20 – النعناع Spearmint | مشيكان ، انديانا | البخار | الاوراق | Carvone %60 – 50 |
| 21 – مسك الروم Tuberose (نبات من النرجسيات) | فرنسا | نقع ، استخلاص بالمذيب | الازهار | Tuberose oil |
| 22 – الغلطبرة المسطحة (شاي كندا winter green شجرة بيضاء الزهر حمراء الثمر | شرق الولايات المتحدة | بخار | الاوراق | methyl %99 Salicylate |
| 23 – شجرة الايلنغ Ylany -- ylang | مدغشقر الفلبين | بخار ، استخلاص بالمذيب | الازهار | استرات ، كحولات |

## طرق استخلاص الزيوت العطرية

ان وجود الزيوت العطرية في النباتات ربما يرتبط بالأفعال الحيوية او الخصوية او لحفظها من الاعداء وتوجد في احد أجزاء النبات ويمكن استخلاصها باحدى الطرق الآتية :

1 – العصر.
2 – الاستخلاص بالمذيبات .
3 – التقطير.
4 – النقع .
5 – الانحلال بالنقع .

حيث تأخذ اجزاء النبات وتقطع وتسحق وتطحن وفي حالة التقطير هنالك عدة انواع من التقطير منها التقطير المباشر وقد يكون التقطير في الفراغ حتى لاتتأثر المادة أو استعمال صفيحة مثقبة توضع فوقها المسحوق ومنها التقطير البخاري . وقد تعامل الزيوت الخام المحصل عليها من التقطير الفراغي مثل المنثول المحصل عليه من زيت النعناع يفصل بالانجماد التجزيئي ثم يغسل بـ KOH لازالة الحوامض الحرة والمركبات الفينولية .

اما الاستخلاص بالمذيبات فهي من الطرق التقنية الخصوصية وتنتج رائحة ممثلة حقيقة وتستعمل في حالة ازهار النباتات الرقيقة التي لاتتحمل الحرارة المرتفعة مثل الفل والياسمين والبنفسج ولما كانت هذه الزيوت تذوب في المذيبات العضوية ولذلك يتم استخلاصها بوساطة ايثر البترول بعدها يبخر المذيب . أما العصر فبوساطة عصارات كما في حالة الفاكهة وبذور نباتات حبة البركة وقشور البرتقال والحمضيات . اما نقع الازهار فهي طريقة استخلاص الدهن – الباردة كما في حالة الياسمين ومسك الروم والبنفسج وتستخدم هذه الطريقة للزيوت التى تتأثر بالحرارة عند التقطير ويستعمل دهن البقر او زيت الزيتون او زيت جوز الهند مع مادة حافضة مثل البنزوين لذلك إذ تمتص هذه الدهون المواد العطرية الى درجة التشبع بعدها يفضل بالكحول ويبخر الكحول للحصول على منقوع الزهر المطلق .

## الاستخلاص بالمذيبات الطيارة

من خصائص المذيب الجيد :
ا – ان يذيب المادة ذات الرائحة بصورة رئيسة .

ب – له درجة غليان واطئة.
جـ – ان لايتفاعل مع الزيت.
د – يتبخر من دون ان يترك رائحة تؤثر في العطر.
هـ – رخيص الثمن ويفضل ان يكون غير قابل للاشتعال.

## 2 – عطور ومنكهات محضرة وشبه محضرة.

تشكل اكبر مجموعة واكثر تنوعاً وتشمل الكحولات التربينية والاليفاتية والاروماتية والحوامض العضوية والاسترات والايثرات واللاكتونات والفينولات والايثرات الفينولية والمشتقات العضوية للكبريت وقد يتضمن عامل النكهة او العطر اكثر من نوع وقد يوجد اكثر من مجموعة وظيفية مثل الفانيلا تحتوي على مجموعة كحول والديهايد وايثر وقد تستخدم مواد طبيعية وصناعية لانتاج عطر او منكهة من اجل استخدام معين.

ومن اهم العمليات الكيمياوية التي يستفاد منها في تحضيرها هي :

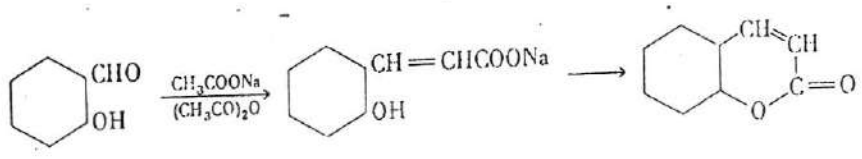
## العمليات الكيمياوية لتحضير العطور.

### 1–3–9

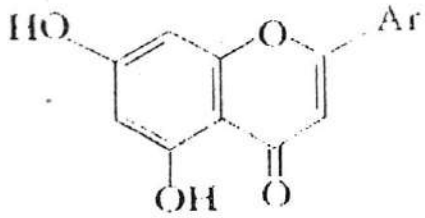
### 1 – عمليات التكثيف

### ا – تحضير الكيومرين Coumarin

يوجد في نبات Tonka beans والبرسيم والحشائش و 65 نبات آخر ويحضر بطريقة بيركن ويستخدم في صناعة العطور ومعزز نكهة الونيلين وماسك للروائح الكريهة في صناعة التبغ وصناعات أخرى.




أما المركب chromones فهو مشتق الكيومرين حيث الكاربونيل تقع في الموقع الرابع ومشتقة 2 – phenyl chromones (flarones) هو المسؤول عن الالوان الجميلة للازهار والاوراق والفواكه والشليك.




FLAVONES

ب – اوكسيد الداي فنيل **Diphenyl oxide**

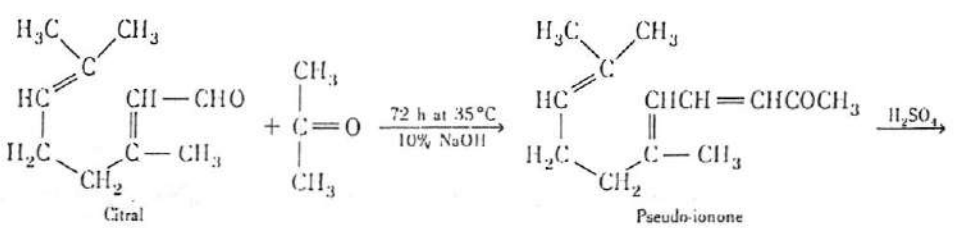
يحصل عليه ناتجاً ثانوياً في صناعة الفينول من الكلورو بنزين والصودا الكاوية

$$2C_6H_5OH \rightleftharpoons C_6H_5OC_6H_5 + H_2O$$

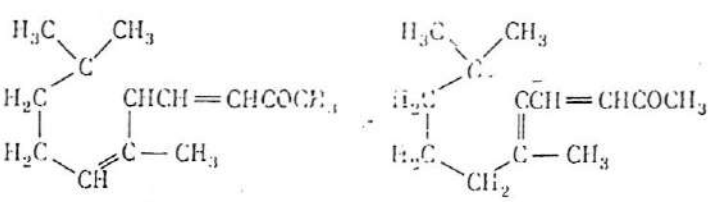
يستعمل بكميات كبيرة في صناعة الصابون والصناعات العطرية بسبب استقراره العالي ورائحة الجيرانيوم.

حـ – أيونون (Ionone)

يعد اول الزيوت العطرية المحضرة وله رائحة البنفسج ويوجد في النباتات المغمورة (obscure) ويحضر بخطوتين الاولى تحضير Pseudo – Ionone بوساطة تكثيف citral من زيت حشيش الليمون يتبعها انغلاق الحلقة بالحامض.




Citral — Pseudo-ionone



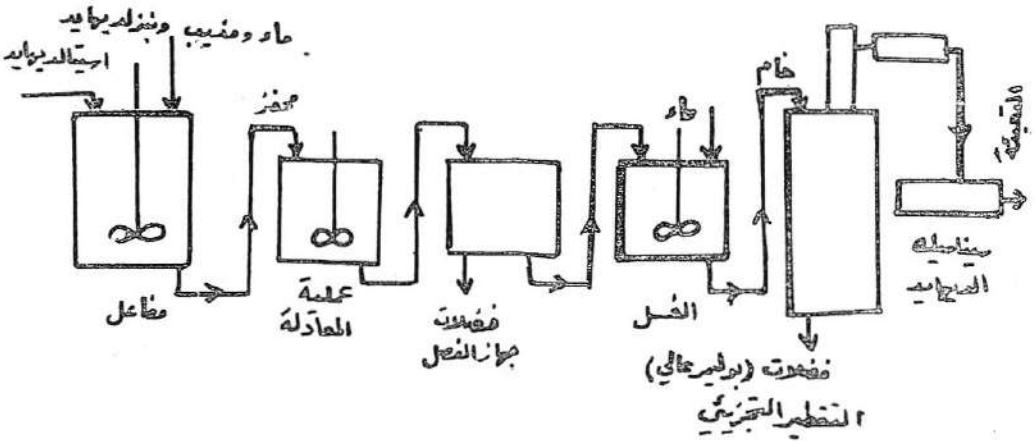
α-Ionone — β-Ionone

د – سينامك الديهايد (Cinnamic aldehyde)

له رائحة القرفة ويتأكسد في الهواء الى حامض السينامك ولهذا يجب حفظه من الاكسده ويحضر بفعل القاعدة على خليط من البنز ألديهايد وأسيتاالديهايد.

$$C_6H_5CHO + CH_3CHO \xrightarrow{NaOH} C_6H_5CH = CHCHO + H_2O$$

ومخطط صناعته موضحة في الشكل (9 – 1) الآتي . ويحصل عليه ايضاً من زيوت القرفة الصينية وسبلان .




شكل (9 – 1)

مخطط صناعة لسيناميك الديهايد بتكاثف الدول (Aldol – condensation)

## 9 – 3 – 2

## 2 – عمليات الاسترة

### ا – بنزيل بنزوات (Benzyl Benzoate)

$$phCH_2C(=O)C(=O)ph$$

يوجد طبيعياً في البلسمات (تولووبيرو) ويستعمل مثبتاً ومنكهاً لان له رائحة اروماتية ضعيفة ويغلي عند 323 – 324 مْ . يحضر تجارياً من استرة حامض البنزويك مع بنزيل الكحول بوساطة تفاعل كانيزارو مع بنزالديهايد .

ب – أميل سليسلات (Amyl salicylat)

$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2.O.CO.PhOH$

هو استر حامض السليسليك يستعمل في الصناعات منكهة وكذلك مثيل سليسلات الذي يحصل عليه من زيت الغلطيره المسطحة (شاي كندا).
وتحضر هذه الاسترات من تفاعل ثاني اوكسيد الكاربون مع فينات الصوديوم تحت ضغط للحصول على ملح حامض الفنيل كاربونيك الذي يحصل عليه بعملية آيزوميرية الى سليسلات الصوديوم بتسخينه الى 120 – 140 مْ. ويمكن تحضير **الاسترات** من حامض وكحول ملائم.

حـ – خلات البنزيل (Benzyl acetate) $C_6H_5CH_2OCOCH_3$

يستعمل بصورة كبيرة في صناعة الصابون والعطور بسبب رائحته الزهرية ورخص ثمنه. يحضر باسترة بنزيل الكحول مع استيك انهايدريد بالتسخين او مع حامض الخليك بوجود حامض معدني ثم ينقى الناتج بالمعاملة مع حامض البوريك والتقطير.

9 – 3 – 3

3 – عمليات كريناره :

فنيل اثيل الكحول (Phenyl ethyl alcohol)

يوجد في الزيوت الطيارة للجنبد وازهار البرتقال وله رائحة مشابهة للجنبد وهو سائل زيتي يستعمل في تشكيل العطور يحضر بتفاعل كريناره

$$C_6H_5Br \xrightarrow{Mg\ (ether)} C_6H_5MgBr \xrightarrow{CH_2-CH_2 \atop O} C_6H_5\cdot CH_2CH_2OMgBr \xrightarrow{acid} C_6H_5\cdot CH_2CH_2OH$$

9 – 3 – 4

4 – عملية الهدرجة :

تحضير سترونيلول (citronellol)

يحضر من هدرجة سترونيلال (Citronellal) بوساطة محفز Reney النيكل عند ضغط 200 باوند لكل أنج مربع (Psi).

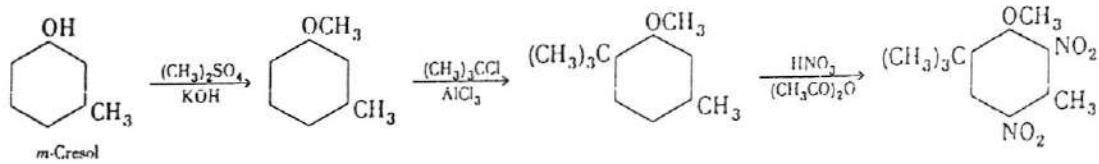
5 – 3 – 9

## 5 – عمليات النترجة :

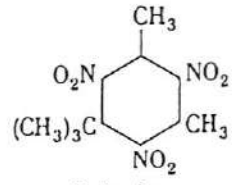
### المسك الصناعي (او النترومسك)

هناك ثلاثة انواع من المسك الصناعي والتي رائحتها لاتكون متماثلة مع المسك الطبيعي الذي يستمد رائحته من مركب Macrocyclic وهي :

**مسك العنبر ambrette**

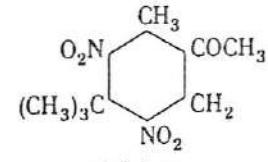



*m*-Cresol




Musk xylene

**ومسك الاكزايلين**




Musk ketone

**مسك الكيتون**

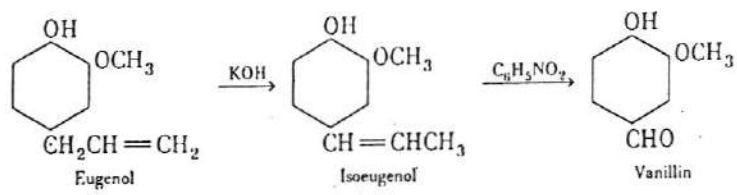
6-3-9

## 6- عمليات الاكسدة

### أ– الفانيلين Vanillin

غالباً ما يستعمل نكهة في العطور وفي إزالة الروائح الكريهة لصناعات ضخمة ويحضر بإحدى الطرق الآتية :

1- من اليوجينول المحصل عليه من زيت القرنفل

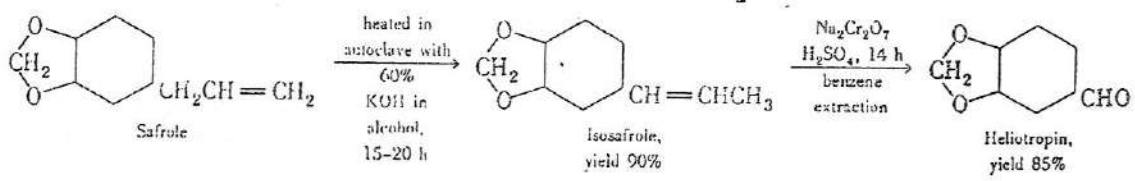



Eugenol Isoeugenol Vanillin

2- من اللكنين بطبخه مع قلوي تحت ضغط 130-200 باون لمدة $\frac{1}{2}$ -1 ساعة ثم ينقى ويتم استخلاص بمذيبات عضوية.

3- من الفينول أو اورثوكلورو- نتروبنزين.

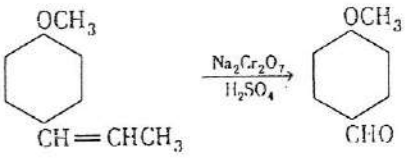
ب- الهيلوتروبين Heliotropin او البيرونال Piperonal : ينتج من السفرول Safrole وله رائحة اروماتية لطيفة متشابهة لرقيب الشمس Heliotrope



Safrole — Isosafrole, yield 90% — Heliotropin, yield 85%

جـ - أنيسألديهايد Anisaldehyde

يحضر من اكسدة الانيثول anethol المكون الرئيس للانيسون والانسون النجمي Star وزيوت الشمرة Fenuel وحديثاً يحصل عليه من زيت الصنوبر (الاناناس). يعد انيسألديهايد سائلا زيتياً عديم اللون مع رائحة مقبولة مشابهة للكيومرين.




د- بنزالديهايد Benzaldehyde

يستعمل عاملاً منكهه وجزءاً رئيساً في المواد الصيدلانية ووسيطاً في التحضيرات الكيمياوية. يحضر من أكسدة التلوين.

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[\text{7\% اوكسيد المولبيديوم 500م°}]{\text{هواء ، محفز 93\% اوكسيد اليورانيوم}} C_6H_5CHO + H_2O$$

بحالة بخار

7-3-9

7- عمليات متنوعة

أ- التيربينولات Terpineols

يستعمل في صناعة الصابون لرائحته الزهرية ويصنع من زيت التيوربنتين Turpentine وحديثاً من زيت الصنوبر (الأناناس).

ب- المنثول Menthol

يستخرج من زيت النعناع ويستعمل لتخفيف الألم ويستعمل في السكاير ونواتج أخرى عديدة مطهراً ومنكهة بارداً. يحضر أيضاً من التيرنبتين.

جـ - الأستيالات Acetals

تستعمل في صناعة الصابون يعطي رائحة الصابون وهي أستيالات الالديهايدات وتكون مقاومة للقاعدية لذلك تستعمل في تعطير الصابون الذي يصعب تعطيره بمعطرات أخرى بسبب قاعدية الصابون التي تحطم أي ناتج حساس للقلوي.

9-4 تشكيل العطور:

يشكل العطر بمزج مكونات عطرية كثيرة ربما يحتوي العطر الواحد مابين 50-100 مركب وهناك أكثر من 300 مركب رئيسي تستعمل لذلك. وعامة هناك 500 زيت طبيعي و3000 محضرة يستفاد منها في إنتاج العطور. وتعتمد نوعية العبير او العطر المنتج على مهارة صانع العبير والخبرة والبحوث وفي الوقت الحالي تستخدم الاجهزة المتطورة لتشخيص مكونات العبير كأجهزة الطيف للاشعة تحت الحمراء IR وفوق البنفسجية uv واستعمال كروماتوغرام الحالة البخارية وتسهيل الانتاج من اجل الحصول على عبير يؤثر فسيولوجيا برائحته في اعجاب الزبون.

9 – 5 صناعة المنكهات:

يمكن تمييز اربع منكهات اساسية بوساطة حاسة الذوق او البراعم الموجودة على اللسان وهي الحلو والحامض والمالح والمر واتحاد هذه المنكهات الاربعة مع الرائحة ينتج

النكهة. فمثلاً نكهة التفاح نتيجة الى الاسيتالديهايد وأميل فورمات وأميل خلات وأسترات اخرى في ضوء ذلك يحضر المنكهة من مزيج العطر مع الكحول مذيبا وكلسيرين والكحول الايزوبروبيلي تستعمل لتحضير السوائل مع مستحلب لصمغ رقيق مثل صمغ الكثيراء والصمغ العربي للصق مع مثبتات مثل الونيلين او الكيومرين ولا تستعمل المثبتات الحيوانية الا بصورة ضئيلة اما الزيوت العطرية فوجد لها تطبيقات كثيرة في صناعة المنكهات منها زيوت التوابل والليمون والنعنع البستاني والنعناع مع استعمال المحضرة أيضاً التي صنعت خصيصاً للمنكهات مثل استرات المثيل والاثيل والاميل والبروبيل والبيوتيل وكحولات البنزين مع الخلات والبروبنيك والبيوتريك والسليسليك وغيرها.

تراكيز الفاكهة الطبيعية :

تستعمل تراكيز الفاكهة الطبيعية منكهات ولكن بعد التخلص من الماء ومواد اخرى مثل السكر التي تسهل عملية تخمرها ويتم التركيز لعصير الفاكهة بعد سحقها وتعريضها لعملية تقطير بخاري ثم تصفى وتفصل مركز النكهة من الجزء المائي المتقطر باستخدام ايثر النفط ثم يزال المذيب تحت الفراغ. حتى لاتتأثر منكهات الفاكهة نتيجة تقطير المذيب. من هذه التركيزات للفاكهة المستعملة هي : الكرز والتفاح والفراولة وتوت الارض والمشمش.... الخ.

هناك طريقة اخرى باستخلاص العصير من دون عملية تقطير ثم يركز العصير في مبخرات مفرغة للحصول على تركيزه 60% عصير او الحصول على المربى Jaw او ان تستخدم عملية التبريد بدل المبخرات ثم فصل بلورات الماء اي تركز بالتبريد.

الفانيلا vanilla :

نبات استوائي ويستعمل ثمره عطراً في بعض الاكلات وتشبه حبة الفانيلا حبوب الفاصوليا وتنمو اساساً في مدغشقر وتاهيتي والمكسيك وتنتج الحبوب في قرنات خضراء تخضع لمعاملة لفترة 3 – 5 أشهر تتحول فيها مادة glucoside glucovanillin الموجودة في الحبة الى كلوكوز وفانيلا تظهر على شكل بلورات أروماتية بيضاء نتيجة النزاي التخمر. والمواد المشخصة في الفانيلا حامض الانيسك ، الكحول والالديهايد وحامض الفانيليك والكحول ، حامض السينامك واسترة ، فانيلين وغيرها. ثم يحضر مستخلص الفانيلا بأخذ حبوب الفانيلا الطرية بالتبريد وتستخلص باستعمال الايثانول 35%.

كيفية صناعة المنكهات :

المثال الآتي يوضح كيفية تركيب المشمش المنكهة المستعمل في صناعة سكرنبات Candy .

| المواد التي تدخل في تكوين نكهة المشمش | الكمية |
|---|---|
| مستخلص المشمش (ناتج طبيعي) | 1000 غم |
| (من القرنفل) (Persic oil) | 10 غم |
| (من المشمش) apricolin | 1 غم |
| فانيلا | 0.5 غم |
| اثيل فانيلا | 0.2 غم |
| اثيل سينامات | 0.2 غم |
| بنزيل سينامات | 0.2 غم |
| حامض التنيك | 0.1 غم |

## 9 – 6 مضافات الطعام

تشكل مصروفات الغذاء 35٪ من دخل اسرة متوسطة . وكيمياء العطور هي ذات اهمية بالغة للصناعات الغذائية ففي الاغذية المصنعة خطوات مثل ازالة الماء يمكن أن يؤثر جدياً على الطعم الطبيعي بفقدان المركبات الطيارة . رائحة العطر تزداد شدة عند الطبخ . اكثر من 350 مركب شخص في عطر القهوة المحمصة . رائحة اللحم المشوي هي نتيجة لوجود كميات قليلة من مركبات الامينات والكبريت الناتجة من تحلل البروتينات . المركبات النقية غير المخففة بروائح اخرى لها روائح كريهة جداً . الرائحة هي العامل الرئيس في الطعم . تعين نتوءات الذوق في مواقع مختلفة من اللسان المالح والحلو والمر والحامض .

ولكن المستقبلات في الأنف لها القدرة على التميز بين مئات الروائح . عادة احدى المركبات لها رائحة ترتبط بطعم او عطر معين مثلاً خلات البيوتيل والبنتيل عند التخفيف العالي يشابهان الموز. على كل الرائحة الحقيقية الطبيعية مثل رائحة الفواكة الناضجة لايمكن استنساخها الكامل بمركب واحد او أثنين . العطور الصناعية والطعام لايمكن ان يقاربوا الشيء الحقيقي الا عندما يقاربوا من التركيب المعقد للمزيج الطبيعي .

مع ذلك فان مضافات الغذاء هي تلك الكيمياويات التي تضاف الى الغذاء للمساعدة على حفظه او تعزيز النكهة او تغير اللون الى لون مقبول وفي قائمة المواد المضافة الملح والخل والنشا بالاضافة الى مضافات تكون مرادفة لعمليات الانتاج والخزن والتعليب . وهناك اكثر من 400 مادة تضاف تشمل كيمياويات حافضة مثل حامض البروبنيك وحامض البنزويك وعوامل منظمة او للتعادل مثل حامض الخليك وسترات الصوديوم وعوامل مستحلبات بروبيلين كلايكول والحلويات غير الغذائية مثل السكرين والسكريل والمغذيات مثل حامض الاسقربيط والفيتامينات والمثخنات مثل أكر – أكر Agar – Agar والزيوت العطرية كعطور ومنكهات بالاضافة الى فوسفات الصوديوم الحامضية التي تضاف الى العجين عند صناعة المعجنات .

# 36

# SYNTHETIC DRUGS, INSECTICIDES AND PESTICIDES

## DRUGS

**Q. 1. What are (a) antiseptics (b) antipyretics (c) analgesics (d) tranquilisers and hypnotics (e) antimalarials (f) antibiotics (g) non-antibiotic antimicrobial drugs.**

*(Meerut, 2000)*

Ans. **(a) Antiseptics.** Substances, which are applied externally to the infected skin to stop micro-organism growth, are called antiseptics. Phenol, cresol, xylenol, chloramine-T, potassium permanganate and boric acid in dilute solutions are used as antiseptics for dressing, mouth wash and gorgles etc.

**(b) Antipyretics.** Substances which lower down body temperature are called antipyretics. Patients suffering from high fever are administered a dose of antipyretic substance. Commonly used antipyretics are paracetamol, aspirin and phenacetin.

**(c) Analgesics.** Substances which relieve the pain in body are called analgesics. Such substances depress the central nervous system thereby relieving the pain. It is found that substances which lower down the temperature also act as pain-relieving agents. Commonly used analgesics are aspirin, codeine and morphine.

**(d) Tranquilisers and hypnotics.** Substances which induce sleep by reducing anxiety are called tranquilisers and hypnotics. Their effect is by way of action on nerve centres. Derivatives of barbituric acid are commonly used as tranquilisers.

**(e) Anti-malarials.** Medicines used in the treatment of malaria are called anti-malarials. Quinine, chloroquin, plasmoquin and proguanil are some of the commonly used anti-malarials.

**(f) Antibiotics.** Chemical substances produced by some specific micro-organisms like bacteria, fungi or moulds and used to kill some other organisms are called antibiotics. The first antibiotic substance penicillin was discovered by Fleming in 1929. We have a long list of antibiotics including streptomycin, gentamycin, erythromycin, tetracyclin, chloroamphenicol, ampicillin, amoxcillin, which have been discovered since then. Every antibiotic substance besides having a general effect, has a specific action, too.

**(g) Non-antibiotic antimicrobial drugs.** These drugs are not produced by micro-organism but have the capacity to fight against certain organisms. Sulphanilamide, sulphadiazine and sulpha guanidine belong to this category.

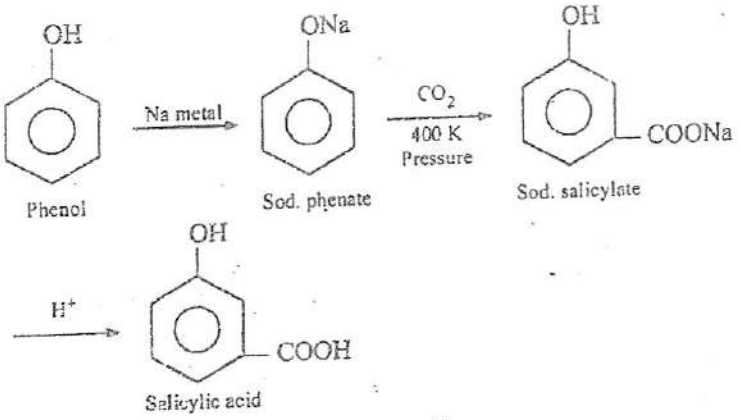
**Q. 2. Give a brief description of the synthesis and uses of aspirin (acetyl salicylic acid).**

*(Awadh, 2000; Garhwal 2000; Kerala, 2001; Nagpur, 2002)*

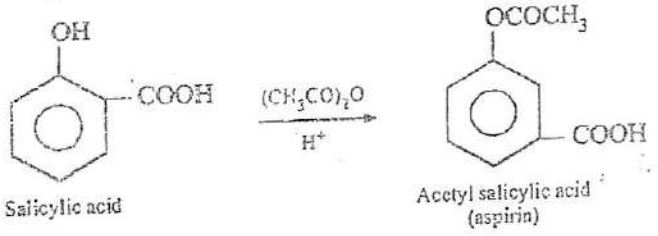
Ans. It is synthesised in two steps:

**(i) Conversion of sod. phenoxide into salicylic acid.** Phenol is treated with sod. metal or a conc. solution of sod. hydroxide to obtain sodium phenoxide. Carbon dioxide is then passed

through it at 400 K under pressure to obtain sod. salicylate. It is hydrolysed with an acid to produce salicylic acid.




(*ii*) **Conversion of salicylic acid into aspirin.** Salicylic acid is subjected to acetylation with acetic anhydride in the presence of conc. $H_2SO_4$ to give aspirin.

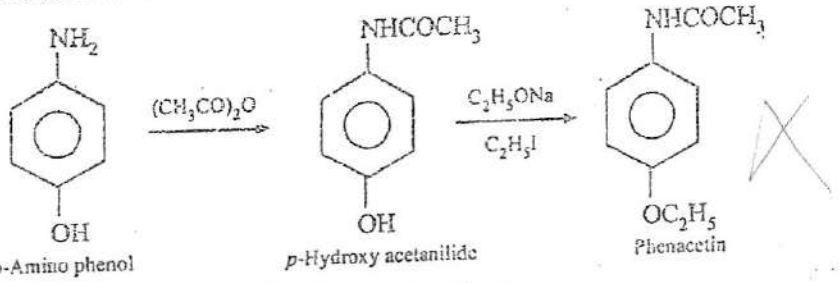



**Uses.** 1. It is widely used as an analgesic and antipyretic.

2. It has been long noticed that salicylic acid produced as a result of hydrolysis in the stomach is dangerous and can cause bleeding from the stomach wall, when aspirin is consumed freely.

**Q. 3. Give a brief description and uses of phenacetin.**

**Ans.** *p*-aminophenol is subjected to acetylation with the help of acetic anhydride to obtain *p*-hydroxy acetanilide. It is then treated with sod. ethoxide and ethyl iodide to give phenacetin.



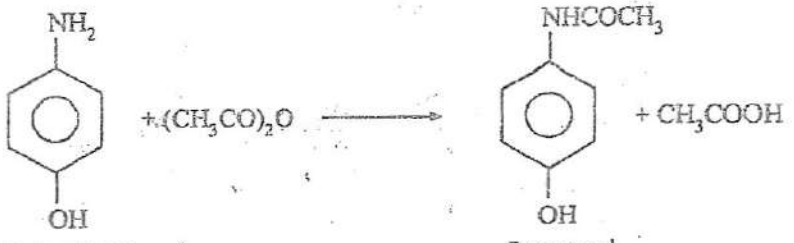

**Uses.** (*i*) It is used as a general antipyretic and analgesic.

(*ii*) It has long been used in APC tablets which contain aspirin, phenacetin, and caffeine for curing common coughs and colds.

**Q. 4. Briefly describe the synthesis and uses of paracetamol.**

*(M. Dayanand, 2000; Garhwal, 2000; Kurukshetra, 2001; Nagpur, 2003; Delhi, 2003)*

**Ans. Synthesis.** The starting material for obtaining paracetamol is *p*-aminophenol. *p*-Aminophenol is acetylated with acetic anhydride to give *p*-hydroxy acetanilide or paracetamol.

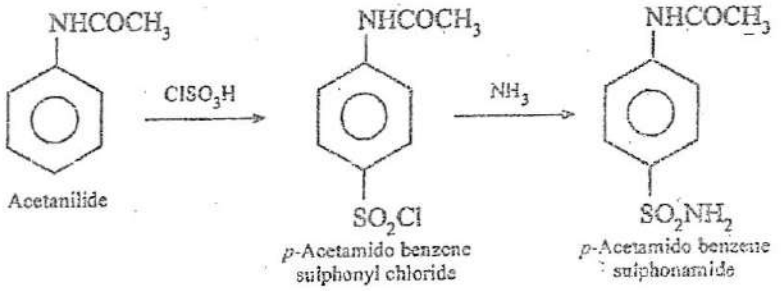



*p*-Amino phenol Paracetamol

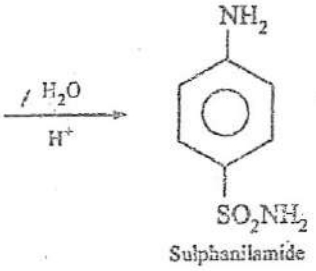
**Uses.** As a safe antipyretic for curing fevers.

**Q. 5. Describe the synthesis, physiological action and uses of sulphanilamide (p-amino-benzene sulphonamide).** *(Kerala, 2000; Garhwal, 2000; Guwahati 2002, Nagpur 2002)*

**Ans. Synthesis.** Acetanilide is treated with chlorosulphonic acid to produce *p*-acetamido benzene sulphonyl chloride which is treated with $NH_3$ to produce *p*-acetamido benzene sulphonamide. The latter on hydrolysis in the presence of an acid yields sulphanilamide.

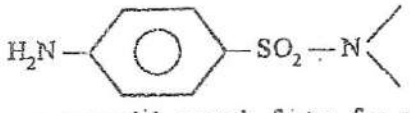



Acetanilide *p*-Acetamido benzene sulphonyl chloride *p*-Acetamido benzene sulphonamide




Sulphanilamide

It has got antibacterial properties. The antibacterial activity of sulphanilamide is associated with the group.




*p*-aminobenzoic acid is an essential growth factor for most bacteria susceptible to sulphonamide. The theory of action is, that due to similarity in structure, bacteria absorb sulphonamide by mistake and the bacteria cease to grow in number. Thus sulphonamides are bactericidal as well as bacteriastatic.

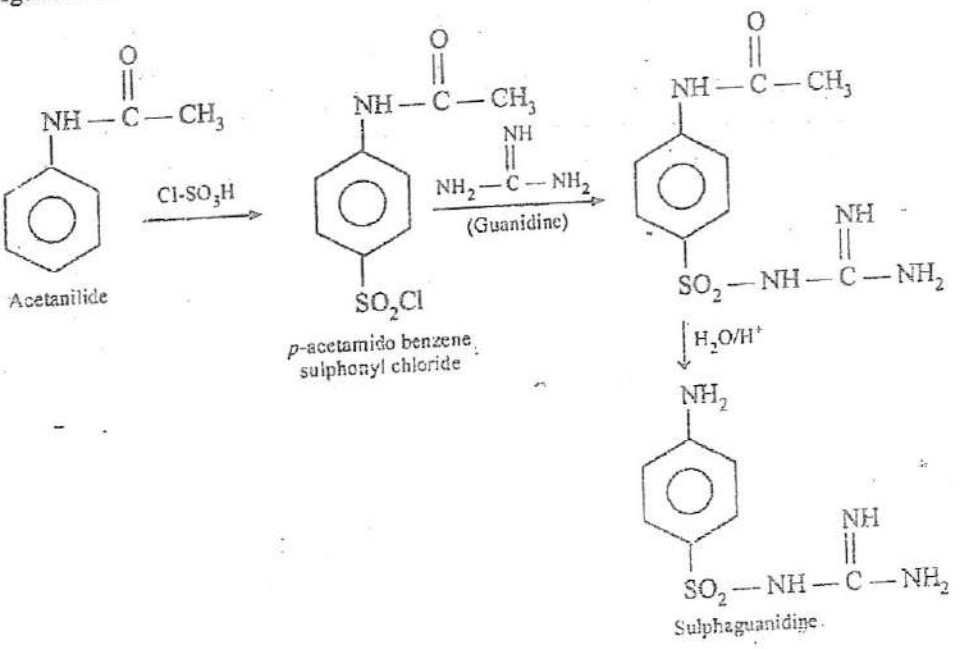
**Uses.** 1. It is used as antibacterial agent.

2. It is used in medicine to cure cocci-infections, streptococci, gonococci and pneumococci.

**Q. 6. Describe the synthesis and uses of sulphaguanidine.**

*(Awadh, 2000; Kerala, 2000; Kurukshetra, 2000; M. Dayanand, 2000)*

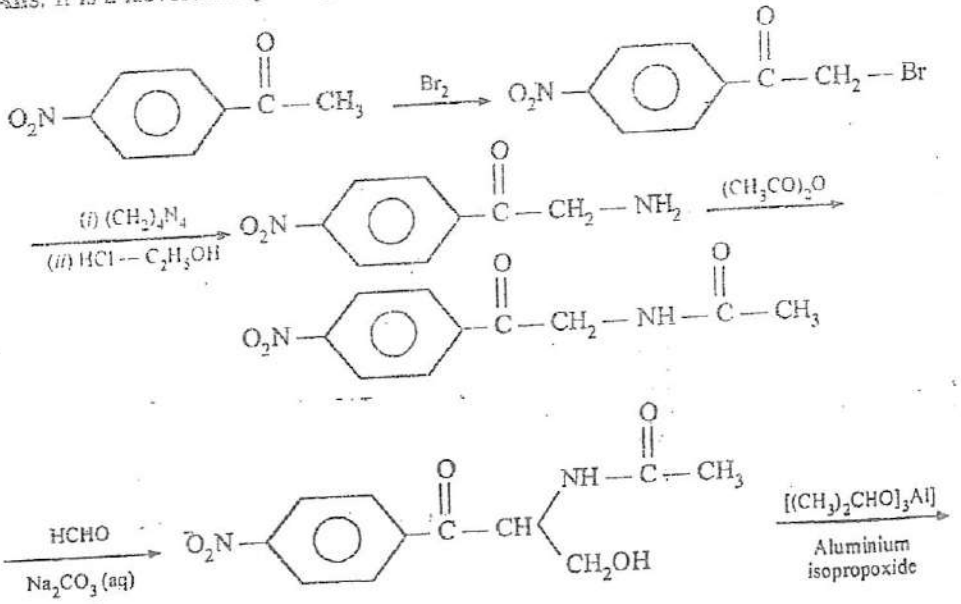
**Ans.** The starting material for sulphaguanidine is the same as for sulphanilamide. *p*-acetamido benzene sulphonyl chloride obtained in the first step is treated with guanidine to obtain sulphaguanidine.

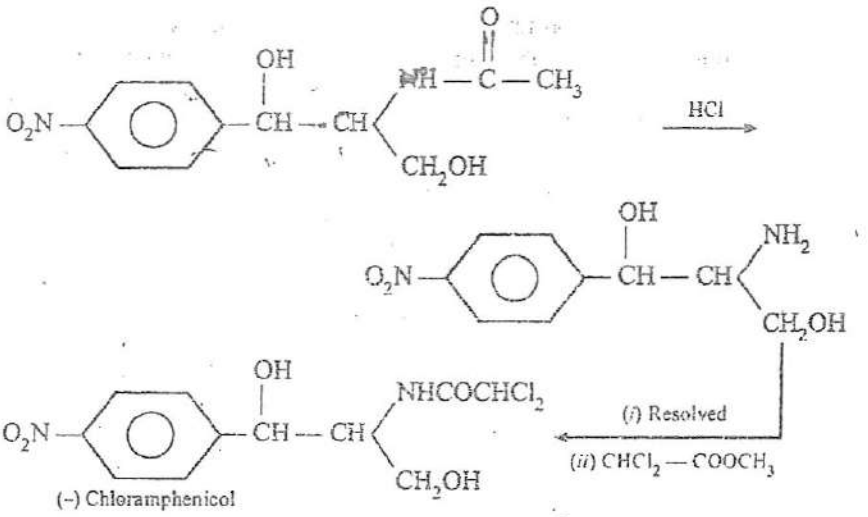



**Uses.** It is used in the treatment of bacillary dysentry.

**Q. 7. Describe the synthesis and uses of chloramphenicol (chloromycetin).** *(Bangalore, 2002; Delhi, 2003)*

**Ans.** It is a laevorotatory compound which is produced by streptomyces venezuelase.





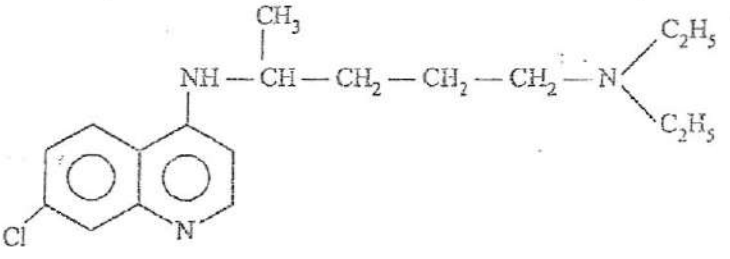

(–) Chloramphenicol

**Uses.** 1. It is very effective in the treatment of typhoid fever.

2. It is used for curing diarrhoea, pneumonia and whooping cough.

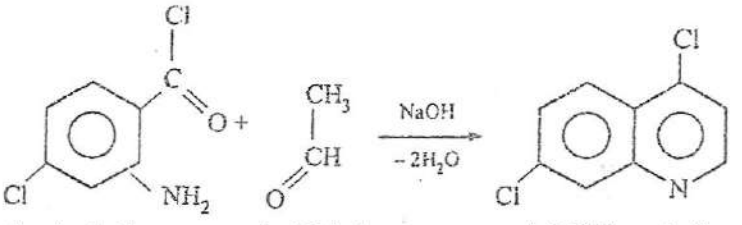
**Q. 8. Give the synthesis and uses of chloroquine.** *(Kurukshetra, 2001; Kerala, 2001)*

**Ans.** The structural formula of chloroquine is given below:



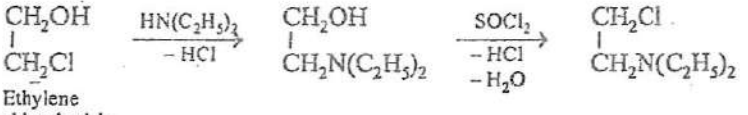

Synthesis of chloroquine involves three stages as given below:

*(i) Synthesis of 4, 7 dichloroquinoline*




2-amino-4-chloro-benzoyl chloride | Acetaldehyde | 4, 7-Dichloroquinoline

*(ii) Synthesis of 4-amino-1-diethylaminopentane*




Ethylene chlorohydrin

$[CH_3COCHCOOC_2H_5]^-Na^+$ $\xrightarrow[-NaCl]{ClCH_2-CH_2N(C_2H_5)_2}$

Sod. salt of aceto-acetic ester

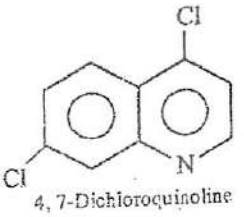
$CH_3COCHCOOC_2H_5$ (with $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ below) $\xrightarrow[\text{Hydrolysis}]{\text{Ketonic}}$ $CH_3COCH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$

$\xrightarrow[\text{Amination}]{\text{Reductive}}$ $CH_3-CH(NH_2)-CH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$

$NH_3$, Ni, $H_2$

4-amino-1-diethylaminopentane

*(iii) Condensation of 4, 7 dichloroquinoline and 4-amino -1, 1-diethyl aminopentane.*

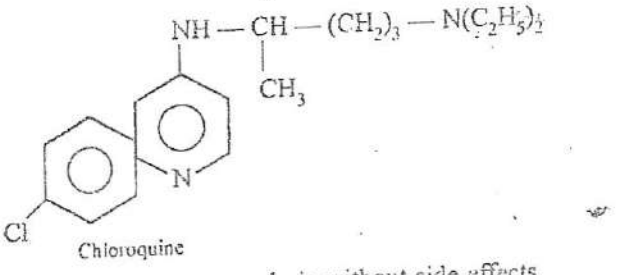


4, 7-Dichloroquinoline

$+ H_2N-CH(CH_3)-(CH_2)_3-N(C_2H_5)_2$

4-amino-1, 1-diethyl aminopentane

$(-HCl)$ | $C_2H_5OH$, reflux



Chloroquine

Uses. It is used as a common medicine to cure malaria without side effects.

## MISCELLANEOUS QUESTIONS

**Q. 9. What are drugs?** *(Shivaji, 2000; Panjab 2000)*

Ans. Drug is a broad term used for chemical substances, obtained from natural sources or synthesised in the laboratory, used to cure ailments and diseases.

Antiseptics used to stop growth of microorganism on a wound, antipyretics used to lower down body temperature, analgesics used to relieve pain, antimalarials used to combat malaria and antibiotics used to kill organism, are all examples of drugs.

**Q. 10. Give name structure and one method of preparation for an**

**(*i*) Antimalarial (*ii*) Antipyretic**

**(*iii*) Antibacterial drug.**

Ans. An example of an antimalarial drug is quinine, that of an antipyretic is paracetmol. An example, of anti-bacterial drug is chloramphenicol.

For structure and method of preparation, see questions 8, 4 and 7 respectively in this chapter.

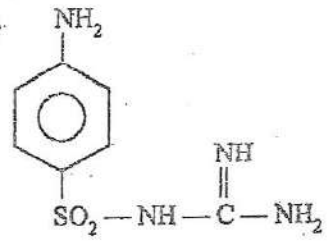
**Q. 11. Name a drug which is used in treatment of typhoid. How it can be synthesised?** *(M. Dayanand, 2000; Bangalore, 2001)*

Ans. Chloramphenicol is used in the treatment of typhoid. It is an anti-bacterial drug.

For the synthesis of chloramphenicol see Q. 7.

**Q. 12. Write the structural formula of sulphaguanidine? It is used for the treatment of which disease?**

Ans. Sulphaguanidine has the structure



It is used in the treatment of bacillary dysentry.

## PESTICIDES AND INSECTICIDES

**Q. 13. Explain the following terms :**

**(*a*) Pesticides** *(Bangalore, 2002)*

**(*b*) Insecticides** *(Kanpur, 2001)*

**(*c*) Herbicides**

**(*d*) Fungicides**

Ans. (*a*) **Pesticides.** Chemicals which are used to kill insects, fungi and weeds are called pesticides. These pesticides are used to protect the plants from diseases. These are also used for maintaining general hygiene.

(*b*) **Insecticides.** These are particular types of pesticides used for destroying insects. The insecticides could be from organic or inorganic origin.

(*i*) *Organic insecticides.* D.D.T., benzene hexachloride, chlordane and aldrin are some examples of organic insecticides. These insecticides are stable to light and heat.

Another category of organic insecticides are phosphate insecticides. These include malathion, parathion etc. and are very poisonous to insects. These insecticides destroy harmful as well as useful insects.

(*ii*) *Inorganic insecticides.* Some common inorganic insecticides are given below.

Fluorine compounds in the form of sodium, calcium and barium fluosilicates.

($Na_2SiF_6$, $CaSiF_6$ and $BaSiF_6$)

Arsenic compounds like arsenates of calcium and lead $Ca_3(AsO_4)_2$, $Pb_3(AsO_4)_2$.

Mercuric chloride and calomel (mixture of mercury and mercury chloride) also act as insectides.

(*c*) **Herbicides.** Pesticides which are used to destroy unwanted weeds in the crops are called herbicides. Some examples of herbicides are simazine, 2, 4-D and 2, 4, 5-T.

(*d*) **Fungicides.** These are many fungi which are responsible for producing plant diseases. Chemicals which destroy such fungi are called fungicides. Some examples of fungicides are:

Bordeaux, which is a mixture of lime, $CuSO_4$ and water.

Organo-metallic compounds of mercury and tin.

Dithiocarbamates and pentachlorophenol.

**Q. 14. What are the merits and demerits of using pesticides?** *(Bangalore, 2002)*

Ans. There is no doubt that pesticides protect the plants from insects, fungi and weeds. Lot of food which was spoilt earlier by insects, weeds and fungi is saved now with the discovery and

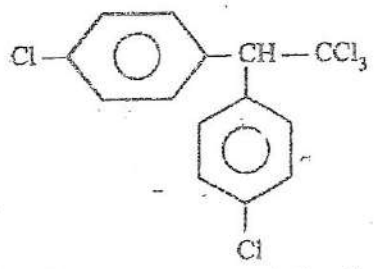
use of more and more pesticides. Thus it has proved to be a boon to the mankind. But there is a darker side of pesticides also. Some of them are very toxic and leave a permanent effect. Such pesticides are called **hard pesticides**. D.D.T. which is an example of hard pesticide is not easily degraded and destroyed by environment processes. Such pesticides continue to remain in soil, water and plants. They also make their presence felt in the tissues of animals and is thus a health hazard.

Use of pesticides is, therefore, a boon and a curse for the mankind.

**Q. 15. Write down the preparation of D.D.T. What are its limitations in use?**

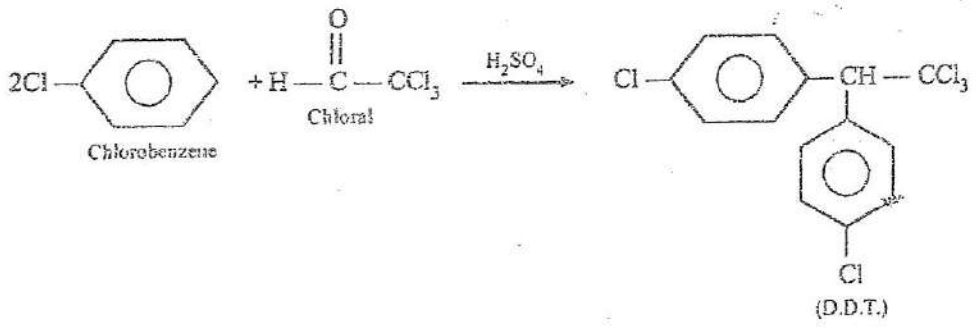
*(Meerut, 2000; Kurukshetra, 2000; Devi Ahilya, 2001; M. Dayanand, 2002; Bangalore, 2002)*

Ans.



2, 2, di(*p*-chlorophenyl) 1, 1, 1-trichloroethane (D.D.T.)

**Preparation.** It is obtained by condensation between chlorobenzene and chloral in the presence of an acid.

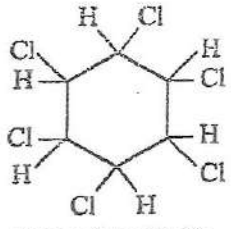



**Uses.** It destroys insects carrying diseases of malaria and typhus. However being a hard pesticide, its continuous use poses an environment problem and hence its use is being discontinued slowly.

**Q. 16. Write the preparation and uses of BHC (benzene hexachloride).**

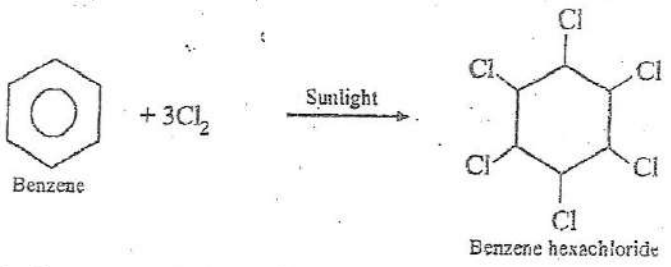
*(Devi Ahilya, 2001; Delhi, 2003; Purvanchal 2007)*

Ans.



Benzene hexachloride

**Preparation.** It is prepared by the action of chlorine on benzene. Action takes place in the presence of sunlight by free-radical mechanism. A mixture of products containing isomers of 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexachlorocyclohexane (or benzene hexachloride) is obtained. This mixture is called BHC or 666.

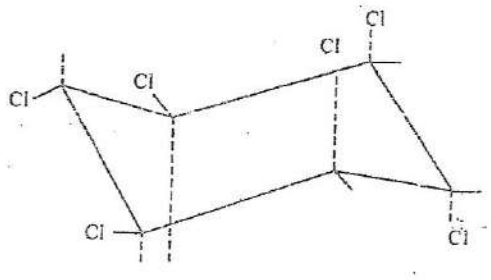



Benzene

Benzene hexachloride

There is one hydrogen atom linked at every corner which has not been shown.

There are 9 possible stereoisomers of BHC, out of which 8 have been identified. The toxic properties of BHC are attributed to *r*-isomer which constitutes 10–18% of the mixture. It is known as gammaxene or lindane. It has the following chair-form structure:




Structure formula of lindane

Uses. It is used as a potent insecticide.

**Q. 17. Give the preparation and uses of malathion.** (*Bangalore, 2001; Kurukshetra 2001*)

**Ans.**

$$(CH_3O)_2-\overset{\overset{S}{\|}}{P}-S-\underset{\underset{CH_2COOC_2H_5}{|}}{CHCOOC_2H_5}$$

**Preparation.** This important member of the class of organophosphates is prepared by reacting methyl alcohol (or ethyl alcohol) with phosphorus pentasulphide to get dimethyl dithiophosphate. The latter on treatment with diethyl maleate undergoes Michael addition to give malathion.

$$4CH_3OH + P_2O_5 \longrightarrow 2(CH_3O)_2-\overset{\overset{S}{\|}}{P}-SH + H_2S$$

$$(CH_3O)_2-\overset{\overset{S}{\|}}{P}-SH-\underset{\underset{CHCOOC_2H_5}{\|}}{CHCOOC_2H_5} \longrightarrow (CH_3O)_2-\overset{\overset{S}{\|}}{P}-S-\underset{\underset{CH_2COOC_2H_5}{|}}{CHCOOC_2H_5}$$

Dimethyl maleate

Malathion

Uses. 1. Malathion is an effective insecticide. It has the merit of being less toxic to mammals.

2. It is not a hard insecticide. It can be easily degraded by environmental conditions.

## ADDITIONAL QUESTIONS

**Q. 18. What is gammaxene? How can BHC be prepared?**

Ans. Gammaxene is one of the conformational isomers of hexachlorocyclohexane. Arrangement of hydrogen and chlorine groups on the cyclohexane ring in the chair-form is shown in the figure in Q. 16.

It has three chlorines in axial and three in equitorial positions. Gammaxene is also known as lindane. This is a very toxic compound and constitutes 10–18% of BHC which is a mixture of different isomers of hexachlorochclohexane.

For preparation of BHC see Q. 16.

**Q. 19. Give one method of preparation of malathion, its importance to farmers and show how is it better than DDT.**

Ans. For method of preparation of malathion, see Q. 17.

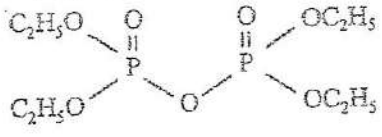
**Importance of malathion.**

Malathion is a potent and effective pesticide against insects, fungi and weed. It is a real boon to the farmer to protect the crops from pests and insects.

Malathion has the advantage that it is a soft insecticide. This means that it can be degraded by ordinary environmental conditions. Thus it leaves no ill effects. On the contrary D.D.T. is a hard insecticide. It is not easily degraded and leaves its toxic effects long after its use.

**Q. 20. Give two examples of organophosphorus insectides. What is their mode of action?** *(Delhi, 2003)*

Ans. One of the organophosphorus insecticides is malathion (see Q. 17). The other is tetratethyl pyrophosphate.



The insects are lured by smell and come to poison bait.