الوحدة التاسعة

التبريد REFRIGERATION

اذا أخذنا تعبير التبريد بمعناه الواسع نرى أنه يمكن أن يطبق في مجالات شتى ، منها ما نراه في وحدات التبريد وفي وحدات نزع الحرارة وفي حالات تكييف الهواء • فالغرض الذي سنحدد نفسنا فيه هو عملية التبريد التي تماثل ما نراه في البرادات أو الثلاجات •

فالتبريد هو العملية التي نحصل بواسطتها على انخفاض درجة الحرارة عن الحرارة الجوية • والوسائل المستخدمة تتراوح بين استعمال الثلج وانصهاره الى تطبيق الوسائل الآلية على غاز مثل النشادر للوصول الى التبريد الملائم •

وتطبيق التبريد واستعمالاته أكثر من أن تحصى ، ويكفي أن نذكر صناعة البنسللين وتجفيف بلازما الدم ، وتجفيف الاغذية •

آلية التبريد Mechanism of Refrigeration :

نحصل على التبريد باستعمال المبردات Refrigerants التي تعرف بأنها المادة التي تسحب الحرارة وبالتالي تعطي البرودة • والمبردات المستعملة يمكن أن تكون هي بحد ذاتها باردة ، لذا تمتص الحرارة فتقوم بالتبريد • فالتبريد بالثلج يمكن أن نحصل فيه بواسطة انصهاره على البرودة اللازمة والماء المنصهر يرمى بعد أن ترتفع حرارته• ففي هذه الطريقة نقوم بالتخلص من المبرد حيث يطرح خارجا وتكون العملية محض تبادل حروري Heat Exchange والجهاز هو مبادل حراري Heat Exchangers .

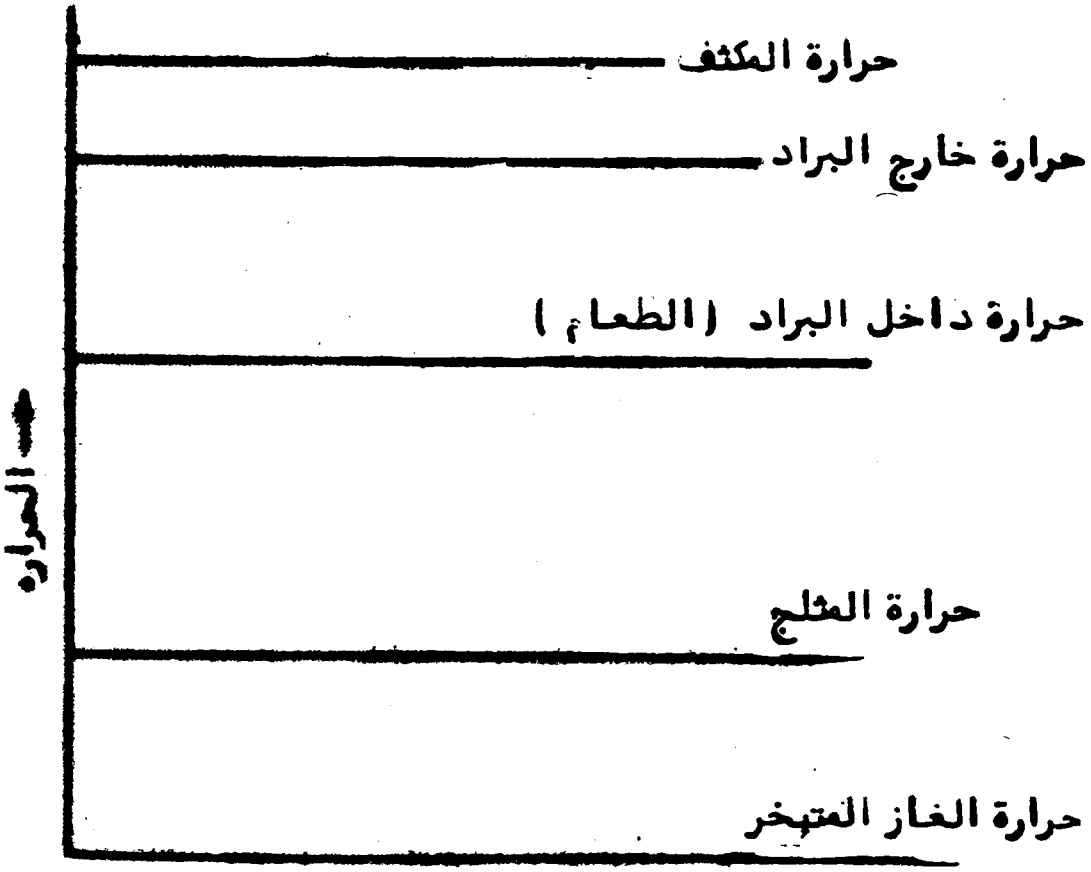
وبالمقابل في التبريد الآلي Mechanical Refrigeration فان المبرد المستعمل يعاد استعماله ليدور مرة أخرى في الجهاز •

والتبريد الآلي يمكن أن يقسم حسب نمطه الى الجملة الماصة Absorption System حيث يمتص المبرد من قبل مذيب مناسب سائل أو صلب ويستعاد هذا المبرد بالحرارة خارج الجهاز ليعود الى الدوران داخل البراد • والنمط الآخر من التبريد الآلي هو الجملة الضاغطة التي نراها متبناة في أكثر وحدات التبريد • ففي هذه الوحدات يمكن أن نرى ضاغطا دوارا Rotary أو نابذا Centrifugal أو باستعمال النافثة Jet .

هذا وقد نرى وحدات للتبريد تعمل على مبدأ الجملة الماصة والجملة الضاغطة Compression ولا بد أن ننوه بأن الحصول على الهواء السائل أو غاز الفحم الثلجي لا يدخل تحت التصانيف التي سبق ذكرها • والمبدأ الاساسي في المبردات هو بانتقال الحرارة من الطرف الاعلى للحرارة الى الطرف الادنى منها ، وان امتصاص الحرارة من الطرف البارد يمكن أن يكون آتيا من تمدد الغازات أو من حرارة التبخر للغازات القابلة للتميع • والطريقة الاخيرة هي الاكثر استعمالا حيث يتبخر الغاز داخل البراد ممتصا حرارة التبخر من محيطه ، بينما يسرب هذه الحرارة خارج البراد عندما يزداد ضغطه ليتميع ويعطي حرارة التبخر الى الوسط الخارجي• فالآلة الضاغطة تحقق هذا العمل المتناوب ، والشكل التالي (١ ــ ٩) يبين مستويات درجات الحرارة في مختلف أجزاء وحدة التبريد •

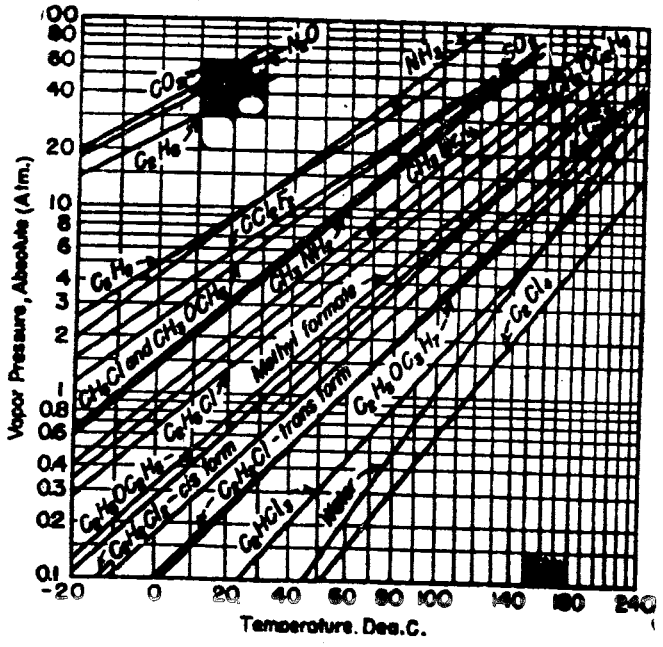
اختبار المبرد :

يجري اختيار المبرد وفقا لعوامل صحية واقتصادية ، ووفقا لحجم العمل فاذا كان نمط العمل في وحدة التبريد هو تبخير الغازات المتميعة ، فاننا لا نستطيع أن تستعمل في وحدة صغيرة غازات ذات درجة حرارة حرجة تكون أخفض من درجات الجو المحيط • وفي استعمال وسيلة الامتصاص فان المادة الماصة تختار جنبا الى جنب مع اختيار المبرد كي يكون انحلال الاخير في الاول كبيرا •



(شكل ١ ــ ٩) مستويات الحرارة المختلفة في وحدة تبريد

والشكل (٢ ــ ٩) يبين الخطوط البيانيــة التي تبين الضغط بدلالة الحرارة، وذلك بالنسبة لعدد من الغازات المستعملة كمبردات في وحدات التبريد .



(شكل ٢ ــ ٩) خطوط الضغط بدلالة الحرارة لغازات التبريد

ومن الصفات الهامة المعتبرة في اختيار المبردات درجة الثبات الكيميائي ، مدى تفاعلها مع المعادن ، سميتها وسهولة كشف تسربها ، ورخص ثمنها •

ويعتبر النشادر أكثر المبردات استعمالا على المستوى الصناعي • ويحد من استعمال النشادر تخريشه وسميته في بعض الحالات (البرادات والمكيفات المنزلية) حيث تفضل الفحوم الهيدروجينية المفلورة عليه •

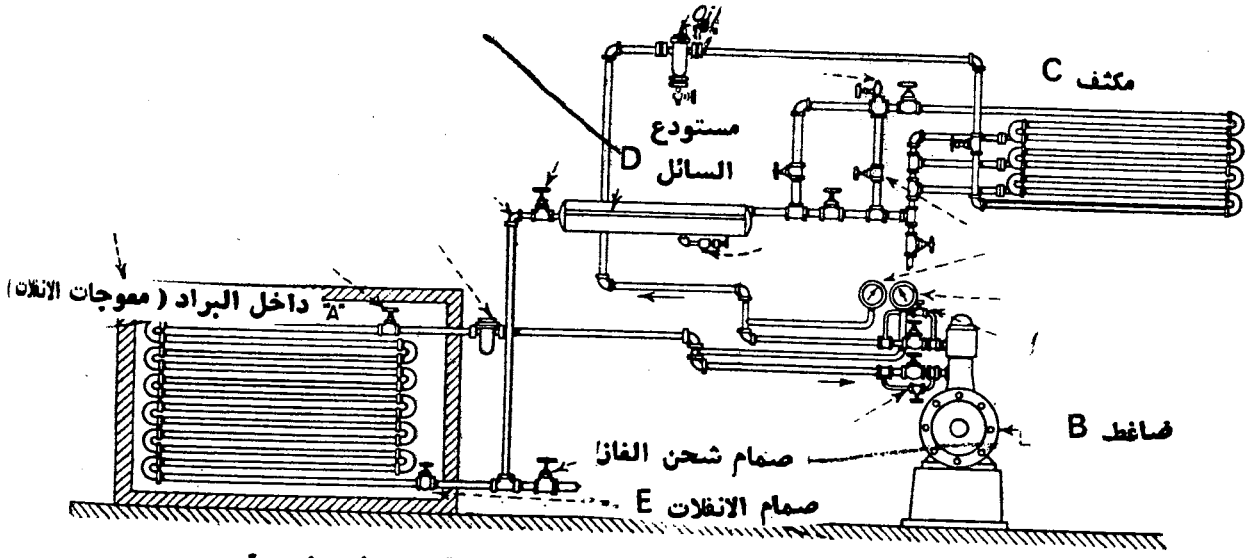
اجهزة التبريد Refrigerators :

يمكن أن تقسم أجهزة التبريد وفقا لنمط وآلية التبريد حسب ما يلي :

اجهزة دورات البخار Vapor cycles

برادات البخار المضغوط Vapor - Compression Units :

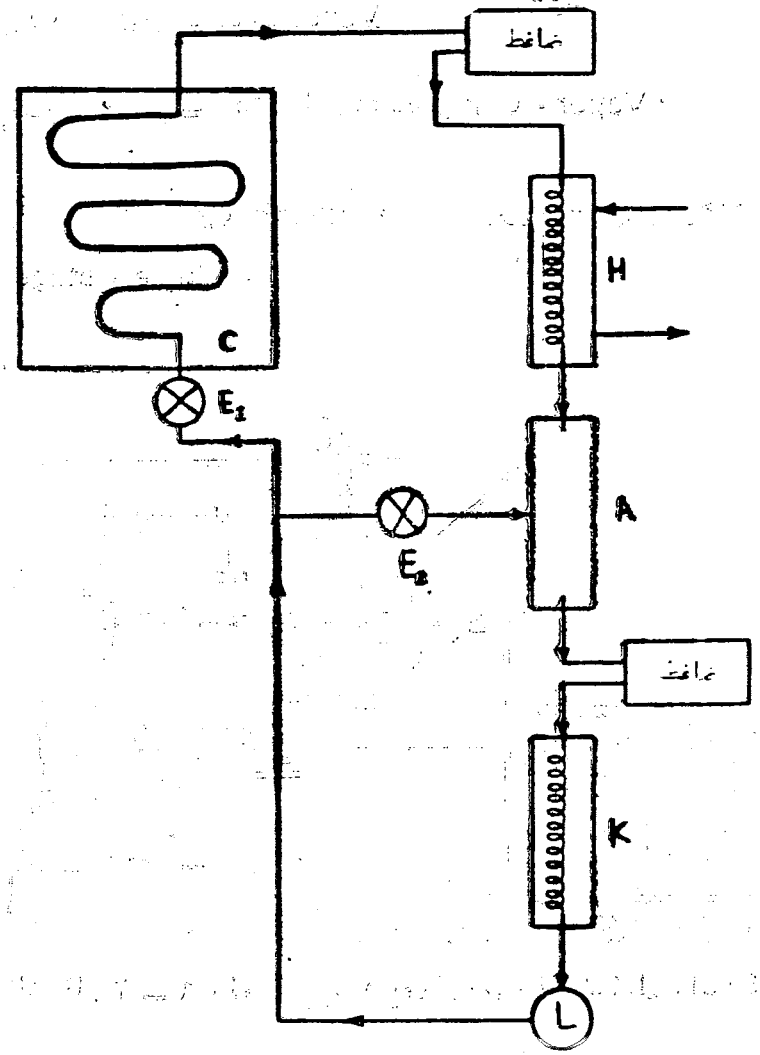
والشكل (٣ ــ ٩) يبين نموذجاً لوحدة تبريد تعمل بمرحلة ضغط واحدة • Single - stage Compression



(الشكل ٣ ــ ٩) نموذج براد يعمل بمرحلة ضغط واحدة

يجري سحب البخار من المعوجات A التي تمثل الجزء الابرد من البراد بواسطة الضاغط E (مضخة تشغل بمحرك كهربائي عادةً) حيث يجري ضخها الى المكثف C حيث ترتفع درجة الحرارة ويتميع الغاز داخل المعوجات (حسب درجة الحرارة) • ومن الضروري التنبيه على ضرورة تبريد هذه المعوجات التي تكون خارج البراد ، حيث ان ارتفاع الحرارة فيها قد يؤدي الى بقاء الغاز بحالة البخار نظرا لارتفاع درجة الحرارة عن الدرجة الحرجة ، لذا تكون هذه المعوجات مهواة أو أن تيارا من الهواء يرسل عليها لتبريدها • يتجه الغاز السائل الى مستودع السائل D حيث يعود الى معوجات الانفلات عبر صمام الانفلات E

والشكل (٤ ــ ٩) يبين نموذجاً لوحدة تبريد تعمل بمرحلتي ضغط •



(الشكل ٤ ــ ٩) وحدة تبريد تعمل بمرحلتي ضغط

فالسائل يسحب من معوجات الأنفلات) بواسطة ضاغط ذي كفاءة منخفضة Lp حيث يضخ الغاز الى مبادل حراري I حيث يجري تبريد الغاز عقب ضغطه في C بواسطة الماء البارد ، يتجه بعدها الغاز الى المجمع A Accumulator حيث يجتمع بالسائل الآتي من وعاء الجمع L ليبرد أكثر بتماسه مع السائل • ثم يتابع الغاز سيره الى الضاغط ذي الكفاءة المرتفعة Hp حيث يتميع في المكثف مع وصوله الى ضغط اشباعه • يتجه السائل بعد ذلك الى وعاء جمع السائل L ليعود السائل الى معوجات الانفلات عبر الصمام E_1 والى المجمع A عبر الصمام E_2

الطرق الاخرى Cryogenic Processes:

في صناعة الغازات السائلة نحتاج الى درجات من الحرارة أكثر تدنيا من الدرجات الباردة التي نحصل عليها بالطرق العادية ، وبصورة خاصة إن صناعة الغازات السائلة تتضاعف يوما بعد يوم • فللحصول على الغاز السائل هنالك مرحلتان من العمل احداهما تمييع المزيج الغازي ثم تقطيره للحصول على مكوناته النقية • تستخدم عدة طرق لتطبيق المرحلة الاولى من بينها التبريد بواسطة الانفلات والتمدد وتبخير سائل وغيرها •

التغليف لعزل وحدات التبريد Insulation :

تزداد الحاجة لاستعمال الوسائل العازلة مع انخفاض درجة الحرارة التي نصل اليها • فهنالك العازلات العامة المستخدمة في البناء التي تفيد صيفاً وشتاءً في ابعاد حرارة الجو داخل المنزل • والعازلات المستخدمة في صنع وحدات التبريد تكون أكثر فعاليةً وخصوصاً ما يستعمل منها في صناعة الغازات السائلة • وبدون هذا العزل لن يستطاع الحصول على هذه الغازات في الدرجات المنخفضة من الحرارة ، فمن رقم ٠٫٠٢ الذي يمثل العازلات التقليدية (الكلاسيكية) كالفلين فان رقم ٠٫٠٠٠١ يمثل عازلا آخر أكثر فعالية علما بأن هذه الارقام تمثل الناقلية الحرارية • والعوازل في حالات الدرجة المخفضة للحرارة يمكن أن تقسم حسب ما يلي الى :

أ ـ العزل بواسطة الخلاء الشديد High Vacum Insulation :

فالخلاء الذي يفصل بين المحيط والجسم البارد يؤمن عزلا جيدا لهذا الجسم.

ب ـ الطبقات المتعددة العازلة Multiple - Layer Insulation :

وهي طبقات متعددة من الاغلفة تفصل بينها أنسجة قليلة الناقليـة للحرارة في جوٍ مخلى .

ج ـ العزل بالمساحيق Powder Insulation :

تستعمل مساحيق ناعمة جدا حيث تخلى من الهواء وتعطي انخفاضا شديـدا في الناقلية الحرارية .

د ـ العزل بالزبد القاسي Rigid Foam Insulation :

بالرغم من عدم كفاءة هذه الطريقـة بالقياس للطرق الاخرى ، فان التكلفـة المنخفضة لهذه الطريقة نظرا لعدم استعمال التخلية في هذه الطريقة . ومن المركبات التي تصنع منها هذه المواد هنالك البولي ستيرين وراتنجيات الايبوكسي والبولي اوريتان والسيليكا والزجاج وغيرها .

مراجع الوحدة التاسعة (التبريد)

REFERENCES

1. Caulson , and Richardson , « Chemical Engineering ; Unit Operations » 2nd. Ed., Pergamon Press .
2. Badger , and Banchero , « Introduction to Chemical Engineering » McGraw-Hill .
3. Martin , N. A., « Physical Pharmacy » 2nd. Ed. , Lea and Febiger .
4. Perry , and Chilton , « Chemical Engineer's HandBook » McGraw-Hill .
5. Foust , Wenzel , Clump , Maus , and Anderson « Principles of Unit Operations » Wiley .
6. Johnston , and Thring, « Pilot Plants, Models and Scale - up Methods » McGraw-Hill .
7. McCabe , and Smith , « Unit Operations of Chemical Engineering » 3rd. Ed. , McGraw-Hill .

الوحدة العاشرة

التبلور

CRYTALLIZATION

تعتبر عملية التبلور من العمليات الاساسية في الحصول على المواد في الصناعة الكيميائية • فبدون هذه العملية لا يمكن الحصول على المواد الصلبة بشكلها النقي • فهي خطوة هامة في عمليات التصنيع العضوي والتقية الكيميائية • ويفرق التبلور الذي يطبق في المخابر على المستوى الضيق ، عن التبلور الصناعي في الغاية الاقتصادية في الانتاج التجاري ، اضافةً لغرض الحصول على المنتج بحالة نقية وبأكبر مقدار ممكن •

تتركب البلورة من الذرات والشوارد والاجزاء المنضدة بطريقة منتظمة معطيةً الشكل الوصفي للمادة • ولا علاقة لحجم البلورات بشكلها ، فعندما تنمو البلورة ويكبر حجمها فان كافة وجوهها تمتد بصورةٍ منتظمة دون أي تغيير في شكلها • هذا فيما اذا كانت المادة نقية ، أما مع احتوائها على الشوائب فان ذلك ينعكس باضطراب في شكل البلورات وفي انتظام نمو وجوهها • وعادةً تكون البلورات الكبيرة المنتظمة نقيةً وخاليةً من الشوائب فيما عدا البلورات المختلطة • والبلورة المثالية لها شكل هندسي منتظم مع حوافٍ حادة مستقيمة وسطوحٍ منبسطةٍ • واذا عرضت هذه البلورة الى قوى الطحن فانها تتحطم لأجزاء بسطوح مستوية وحوافٍ حادةٍ • ويكشف عن الطبيعة البلورية للمساحيق والمعادن بالفحص المجهري •

هذا وتتم عملية التبلور بدءاً من محلول المادة الصلبة أو من مصهورها بتأثير ارتفاع درجة الحرارة ، كما يمكن أن تتم عملية البلورة من تكاثف أبخرة الغاز

وتحولها الى الحالة الصلبة بصورة مباشرة (تكون الثلج) • ونلاحظ عند تكون البلورات مرحلتين متتاليتين : الاولى وهي تكوّن النواة أو البذيرة Nucleation والثانية وهي مرحلة نمو البلورة Crystal Growth • وعلى هذا فاذا كان ممكنا أن تضبط عملية تكون النواة وعدد النويات المتكونة، فانه يصبح من الميسور توجيه مرحلة نمو البلورات والسيطرة عليها • فالمرحلتان متتاليتان ، وأي ضبط للمرحلة الاولى يتلوه اشراف على المرحلة الثانية • يستفاد من هذه الآلية للحصول على الاشكال والاحجام والاعداد المختلفة للبلورات وذلك حسب الغرض الاساسي من عملية التبلور •

أجهزة التبلور Crytallizers :

تقسم أجهزة التبلور تبعاً لحجم العملية الى المبلورات المخبرية والمبلورات الصناعية • والذي سنصرف اليه اهتمامنا هو النوع الثاني حيث أن الاول لا يكون مرتبطا بجهاز أو بمواصفات معينة لجهاز بل يتعلق بحجم العمل ، وغالبا ما تتم عملية التبلور المخبرية في آنية مخبرية بسيطة تحقق الغرض الاساسي في العمل وهو الحصول على المادة بشكلها النقي وبأكبر كمية ممكنة بغض النظر عن التكلفة المادية لهذا العمل • وصناعيا يمكن أن تصنف المبلورات حسب طريقة تشغيلها الى مبلورات مستمرة العمل وأخرى متقطعة في عملها • كما يمكن أن تصنف المبلورات بالتبريد حسب طريقة التبريد •

وأفضل تصنيف لاجهزة التبلور ما كان متعلقا بطريقة الحصول على فوق الاشباع Supersaturation • فحسب هذه الطريقة تتحكم بأنفسنا في التبلور من محاليل المواد وليس من مصهورها على اعتبار أن الاخيرة أقل من الناحية الصناعية الى حد كبير • كما أن مبدأ الجهاز سيختلف في حالة المصهور عن المحلول•

وفي تصنيف المبلورات حسب طريقة الوصول الى فوق الاشباع نرى أن مبلورات التبريد تصل الى فوق الاشباع بتبريد المحلول إما بواسطة سائل مبرد مثل الماء البارد أو بواسطة حرارة تبخر السائل التي تمتص من السائل فتنخفض

حرارته ، وبالمقابل فان فوق الاشباع في مبلورات التبخير نصل اليها عن طريق تبخير المذيب وزيادة تكثيف السائل حتى الوصول الى درجة فوق الاشباع اللازمة للعملية •

وهنالك تصنيف يعتمد على حجم البلورات التي تتكون بالتبلور بحيث يكون هنالك مبلورات لانتاج البلورات الضخمة وأخرى لاعطاء البلورات المتوسطة العادية وأخيرا مبلورات البلورات الصغيرة •

تقسم أجهزة التبلور وفقا لطريقة الحصول على فوق الاشباع حسب ما يلي :

١ ـ فوع الاشباع بالتبريد Supersaturation by Cooling :

تتبع هذه الطريقة في حالة الاملاح التي يتغير انحلالها تغيرا كبيرا مع ارتفاع درجة الحرارة ، بحيث يكون ميل خطها البياني كبيرا يحبذ هذه الطريقة •

آ ـ التبريد الجوي Atmospheric Cooling :

حيث نصل الى التركيز الكبير بواسطة رفع درجة الحرارة ومن ثم يسكب المحلول ليترك كيما يبرد بتأثير الهواء •

١ ـ المبلورات الحوضية Tank Crystallizers :

وهي من أبسط أجهزة التبلير وأقدمها استعمالا ، والتي ما زالت تستعمل حتى الآن في الوحدات الصغيرة • يحضر محلول حار للمادة المراد تبليرها ، بحيث يكون قريبا ما أمكن من درجة الاشباع عند هذه الدرجة من الحرارة • يسكب هذا المحلول في حوض مستطيل ويترك ليبرد ، حيث ترسب البلورات في داخله • ويمكن لعملية التبلير أن تتم بدون تحريض لتكون البذيرات اطلاقا • وقد تدخل قضبان أو خيوط قماشية داخل المحلول وذلك لاعطاء البلورات سطحا اضافيا تنمو عليه • وتسهل هذه الطريقة الحصول على البلورات ، فالبلورات المتكونة حول

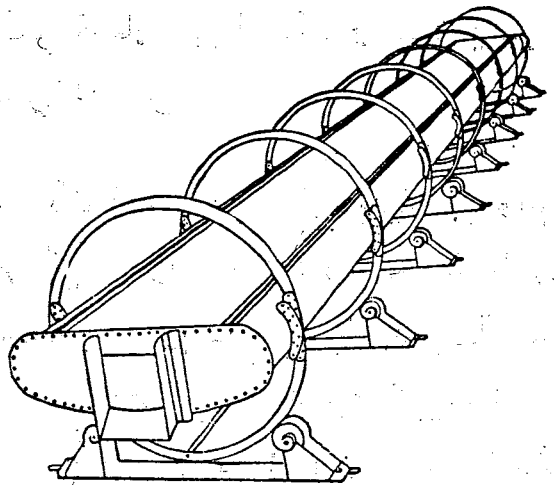
الخيوط أو القضبان يمكن فصلها عن السائل وغسلها بيسر وسهولة بالمقارنة مع البلورات التي ترسب أسفل الحوض •

وفي هذه الاحواض يكون نمو البلورات بطيئا ، والبلورات الناتجة بهذه الطريقة تكون ذات حجم كبير ، ومتداخلة ، وهذا التداخل يؤدي الى احتجاز قسم من السائل بين البلورات وبالتالي ازدياد نسبة الشوائب في البلورات المستحصلة • وعندما يصل الحوض الى درجة التبريد المعقولة ، فان البلورات تفصل عن السائل يدويا وتجمع ، ثم تغسل لازالة آثار السائل العالقة على سطحها الخارجي • ومن مميزات هذه الطريقة أنها لا تحتاج الى أي جهاز خاص بل ان أي إناء يمكن أن يستعمل كحوض للتبلور • أما عيوب الطريقة فتتلخص في أن العمل المطلوب يكون كبيرا وعبئا اقتصاديا في زيادة التكاليف ، كما أن حجم الحوض يكون كبيرا بالنسبة لكمية الانتاج ، بالاضافة الى الوقت الكبير الذي تستغرقه العملية ، وهذا ما يزيد في تكاليفها • وأخيرا فان البلورات الناجمة بهذه الطريقة لا تكون نقية من السائل الأم Mother Liquor • يمكن العمل بواسطة المبلورات الحوضية عن طريق التسخين وذلك بأن يسخن هذا الحوض بواسطة غلاف مسخن يحيط به أو بواسطة معوجات تغمر به وتحتوي على المائع المسخن (البخار الحار)

يستعمل المبلور الحوضي مع التبخير في الحصول على الملح المستخدم في صناعة الاسماك ، حيث أن ملح الطعام لا يتغير انحلاله كثيرا بارتفاع درجات الحرارة •

٢ ـ مبلور وولف بوك Walf - Bock Crystallizer :

يتألف هذا المبلور من حيز نصف اسطواني طويل مفتوح Trough بحيث يشبه مهد الطفل ، وهو مثل سابقه يعتمد التحريك الهوائي • يميل هذا الحوض من جهة لاخرى بصورة مستمرة ، حيث تساعد هذه الحركة في ابقاء البلورات معلقة باستمرار داخل المحلول وفي تجانس تركيز المحلول في مختلف أجزائه ، كما أن التقليب يساعد على تبريد المحلول •



(شكل ١ ــ ١٠) مبلور وولف بوك

ب ــ التبريد بالسائل المبرد Liquid Cooling :

في التبريد الهـوائي لا تكون كميـة الحرارة المنزوعة لاتمام التبلور كافيـة لاعطاء الانتاج الكبير • كما أنه من الصعوبة العمل بصورة مستمرة مع الاكتفـاء بالتبريد الهوائي فقط • ووسيلة التبريـد غالبا ما تكون الماء البارد الـذي يجري بتماس غير مباشر مع السائل المراد تكثيفه •

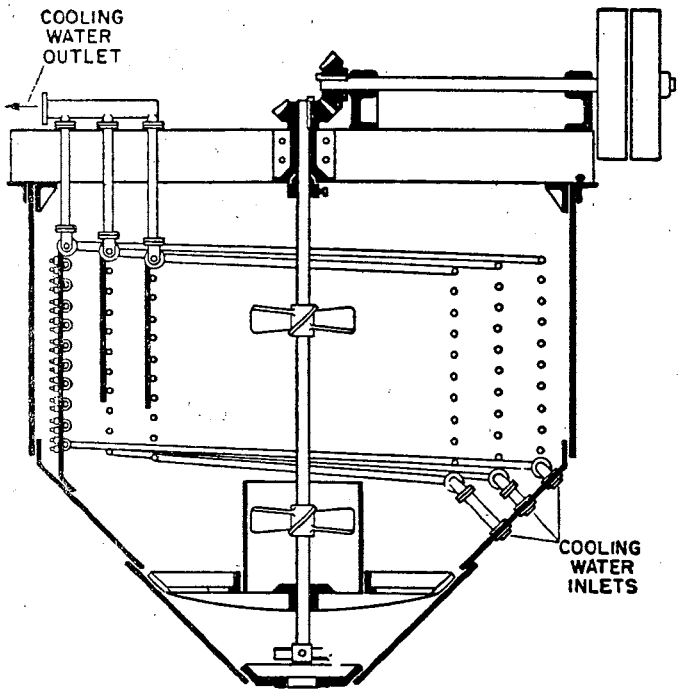
١ ــ مبلورات التبريد متقطعة العمل Batch Liquid - Cooling Crystallizers :

وهي المبلورات غير مستمرة العمل •

المبلورات غير المستمرة المحركة Agilated Batch Crystallizers :

وهي مشتقة من المبلورات الحوضية التي سبق ذكرها • يتألف الجهاز مـن حوض مخروطي يبرد بواسطة معوجات يجري فيها المـاء البارد ، بينما يتم تحريك السائل بواسطة محور شاقولي يحمل عددا من الفراشات Propellers . فالتحريك هنا له وظيفتان ، الاولى هي زيادة معدل انتقال الحرارة وجعل درجة الحرارة ثابتـة في كل مناطق المحلول ، والثانية في أنه يبقي بذيرات البلورات ، والبلورات الصغيرة معلقة في داخـل المحلول ، بحيث تنمو بصـورة متجانسة ، بدلا مـن أن تعطي

بلورات كبيرة أو تجمعات للبلورات • والمنتج يتصف بالتجانس ، كما أن البلورات تكون أصغر حجما عنها في حالة المبلورات الحوضية • ومن عيوب هذا الجهاز أنه يعمل بصورة متقطعة لا مستمرة ، كما أن فوق الاشباع يكون أعظميا في النقاط التي تمس أنابيب الماء البارد ، مما يستدعي تكون البذيرات والبلورات ونموها بصورة سريعة على هذه الانابيب ، مؤديا الى أن تتجمع البلورات عليها ، مما يفضي الى انخفاض معدل انتقال الحرارة بسبب طبقة البلورات العازلة ، وهذا أخيرا يخفض مردود الجهاز (شكل ٢ ــ ١٠) •



(شكل ٢ ــ ١٠) مبلور محرك غير مستمر

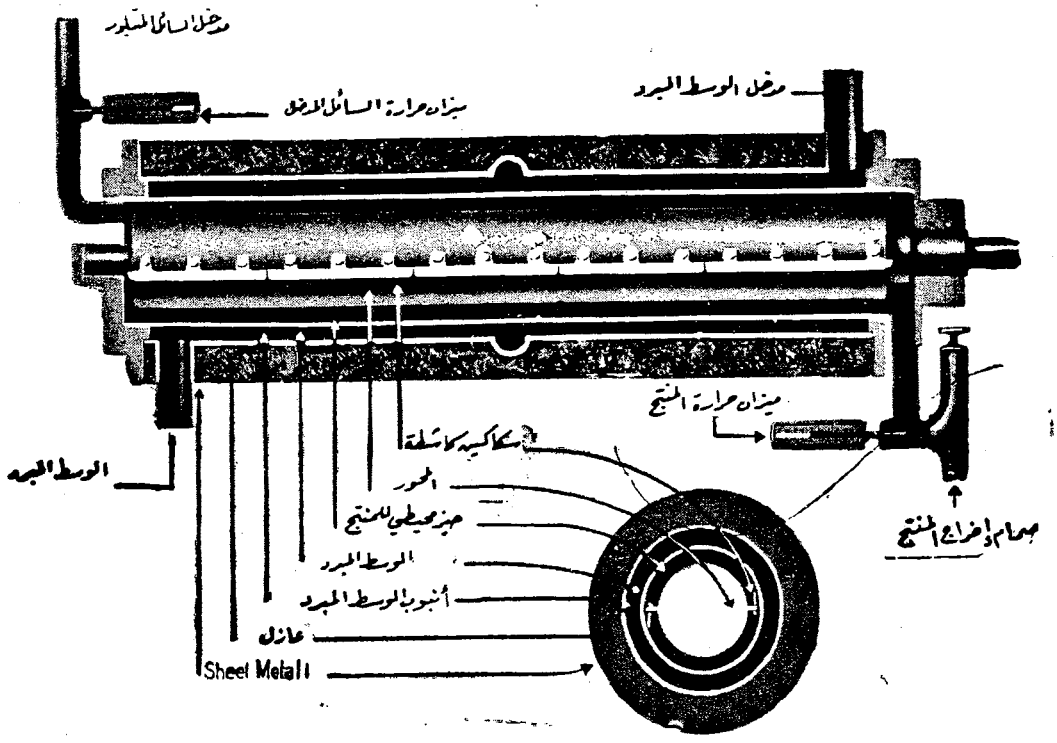
Agitated Batch Crystallizer

المبلور الانبوبي : Double - Pipe Crystallizer

وهو من أبسط أجهزة التبلور • يحتوي هذا المبلور على أنبوب في وسطه محور ممتد على طوله يحمل عددا من الشفرات الكاشطة • يحيط بهذا الانبوب الوسطي أنبوب آخر أكثر سعة منه يجرى فيه السائل المبرد وتحيط بهذا الانبوب

مادة عازلة يحميها أنبوب خارجي • يرسل المحلول المراد تبليره في الانبوب الداخلي، حيث يجري في الفراغ الكائن بين المحور وجدار الانبوب الداخلي ، ليتم نقل الحرارة من السائل المبرد الذي يجري في الفراغ بين الانبوبين • هذا ولا يسمح للبلورات بالتجمع ، حيث تكشط بواسطة الشفرات الكاشطة المركبة على المحور • تساعد حركة السائل غير المنتظمة Turbulent وكشط السكاكين الدائم في الحصول على انتقال كبير للحرارة بهذا الجهاز •

يناسب هذا المبلور السوائل اللزجة والمواد الحساسة للحرارة • وهو يستعمل كثيرا للحصول على البارافين الصلب في الصناعة البترولية وفي صناعة المواد الشمعية للصناعة • واذا أريد أن يكون هنالك أكثر من أنبوب واحد في نفس الجهاز فان الانابيب تجمع في جذعٍ أفقي يثبتها في أماكنها • وتكون سرعة دوران المحور متراوحة بين ٥ ــ ٣٠ دورة في الدقيقة وذلك حسب المنتج المطلوب (شكل٣ــ١٠)• ويمكن العمل بهذا الجهاز بصورة مستمرة أو بصورة متقطعة•



(شكل ٣ ــ ١٠) مبلور انبوبي

مبلورات التبريد المستمرة Continuous Cooling Crystallizers :

وهي المبلورات التي تعمل بصورة مستمرة ويكون التبريد فيها بواسطة تيار من السائل المبرد مثل الاجهزة السابقة .

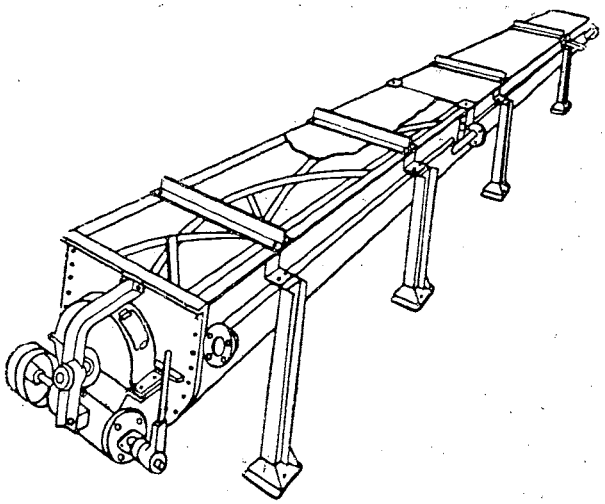
مبلور سوينسن والكر Swenson - Walker Crystallizer .

يتألف هذا المبلور من حيز اسطواني طويل مفتوح Trough .وهو بهذا يشبه الى حد كبير مبلور وولف بوك الذي سبق شرحه . يبلغ عرض الجهاز /٦٠/ سم وبطول قد يصل الى /١٢/ م كحد أقصى . والجهاز مجزأ الى عدد من الاقسام كل منها يمكن أن يبرد بصورة مستقلة بواسطة غلاف يجري فيه الماء البارد . وهنالك محرك بشكلٍ حلزوني قريب من القاع يدور بشكل بطيء (سبع دورات في الدقيقة) . والجهاز يصنع بشكل وحدات كل منها بطول /٣/ م ، بحيث يجمع عدد" منها لزيادة سعة الجهاز . تحرك هذه الوحدات بمحور واحد يخترقها كلها .

يدخل السائل الحار في طرف الجهاز ، بينما يجري السائل المبرد (الماء عادةً) في الغلاف باتجاهٍ يعاكس حركة السائل المراد بلورة المواد منه . وعلى الرغم من أن المحرك الحلزوني يساعد في تحريك السائل وفي تجانس درجة الحرارة فيه كما يساعد في حمل البلورات الراسبة خارج الجهاز ، فان وظيفته الاساسية تكمن في كشط البلورات من على سطح الحوض ، بحيث يمنع تجمعها والتصاقها . كما أن هذا المحرك يبقي هذه البلورات معلقةً في السائل . وعلى هذا فان البلورات تنمو في الحجم وهي معلقة في السائل بصورةٍ حرةٍ ، حيث تنمو بصورةٍ متجانسة مؤديةً الى تماثل الحجم . كما أن انتقال الحرارة يظل كبيرا لعدم تجمع البلورات على السطح البارد . وفي بعض الاحيان تضاف بضع بذيرات للبلورات في القسم الاول من المبلور ، ولكن هذا لا يكون عادةً ضرورياً اذا

كان القسم الاول مبردا بشكل كاف لتحريض تكون البذيرات الذاتي Spontaneous Nucleation • والتبريد يصبح بطيئا كلما تقدمنا في أقسام المبلور • ويمكن أن نحصل على تبريدٍ أكثر اذا استعملنا مزيج الماء المثلج مع الاملاح •

وفي نهاية المبلور مجرىً تتجه اليه البلورات والسائل ، يليه حوض إبانة ، حيث تحمل البلورات الراسبة الى مثفلة لتخليصها من بقايا السائل ، بينما يعاد السائل الأم الى جهاز التبلير مرةً أخرى • وفي بعض الاجهزة يحمل المحرك الحلزوني البلورات الى المثفلة بينما يبقى السائل الأم طافياً ، حيث يخرج من الجهاز في نقطة معينة ثم يعود للجهاز من الطرف الآخر • ومن مميزات مبلور سوينسن والكر كونه يعمل بصورةٍ مستمرةٍ ، فهو يوفر الوقت والعمال كما أنه اقتصادي الحجم علاوةً على أنه يوفر في المواد المستعملة • ومن عيوبه أنه لا يمكن أن يستعمل الا للمواد التي يتأثر انحلالها بارتفاع درجات الحرارة (شكل ٤ ــ ١٠) ، فهو من مبلورات التبريد التي نحصل على فوق الاشباع Supersaturation فيها بواسطة خفض درجات الحرارة • ومن عيوب الجهاز أنه يأخذ مساحةً كبيرةً في أرض المصنع ، بحيث لا تتلاءم هذه المساحة مع الكمية التي ينتجها في واحدة الزمن • واذا أخذنا الارتفاع فانه في هذا الجهاز يكون قليلا اذ أن امتداد الجهاز يكون في الطول دون الارتفاع (شكل ٤ ــ ١٠) •



(شكل ٤ ــ ١٠) مبلور سوينسن والكر

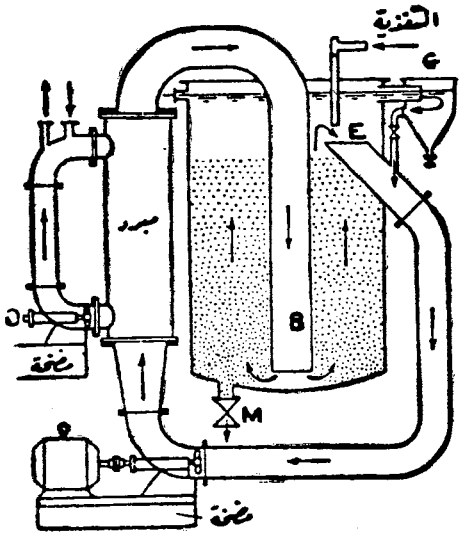
Swenson - Walker Crystallizer

مبلور اوسلو المبرد Oslo Cooler Crystallizer :

وهو من المبلورات التي استعملت أولا في النروج • وهو يطبق الآن عندما يتعلق الامر بكميات كبيرة من البلورات ذات الحجم المعين • ومبدأ هذا الجهاز هو أن يرسل تيار من المحلول فوق المشبع من الاسفل الى الاعلى في وسط يحتوي على البلورات التي تبقى معلقة بتأثير هذا التيار المعاكس لقوى الجاذبية الارضية • ويترتب على ذلك أن هذه البلورات تنتظم ، بحيث تكون البلورات الكبيرة في الاسفل بينما تتجه البلورات الصغيرة الى الاعلى • يسحب السائل الطافي من أعلى الحوض بمضخة مناسبة ، حيث يمرر في حيز مبرد بواسطة غلاف يجري فيه سائل بارد • ومع مرور السائل في المبرد ، يغدو في حالة فوق الاشباع عند تبريده ، ليعاد ادخاله عن طريق أنبوب غاطس في الحوض من طرفه الاسفل • يدخل السائل الخام بواسطة أنبوب ، حيث يشكل هذا السائل جزءاً من مجموع السائل الدائر في الجهاز • تتكون البذيرات في الحوض بصورة ذاتية ، أو أن تأتي البذيرات من أجزاء البلورات المتكونة والمكسورة • فالبذيرات والبلورات الصغيرة تدور مع دوران السائل الأم ، ومع دورانها تنمو بالحجم حتى تصبح ذات كتلة كافية كي تهبط الى أسفل الجهاز ولا تنجرف بالسائل أثناء دورانه ، وهنالك صمام في أسفل الحوض تخرج منه هذه البلورات • والبلورات الناتجة تكون متجانسة نظراً لانها لا ترسب الى أسفل الحوض الا عندما تصل الى حجم معين هو الحجم المطلوب • ويحتوي المنتج على كل حال كمية قليلة من البلورات الصغيرة ،الآتية بتأثير انجرافها مع البلورات الكبيرة • ويمكن ضبط بعد البلورات يكون صغيراً ، أما اذا أريد الحصول على بلورات بحجم كبير فان عدد الدورات يخفض الى حد كبير ، معطياً الفرصة لهذه البلورات كي تنمو ويزداد حجمها (شكل ٥ ــ ١٠) •

٢ ــ مبلورات التبخير Evaporative Crystallizers :

تستعمل هذه المبلورات في حالة الاملاح التي لا يتغير انحلالها كثيرا مع ارتفاع الحرارة • فالمبلورات بالتبريد لا يمكن استعمالها في هذه الحالة • تشبه



(شكل ٥ ــ ١٠) مبلور أوسلو المبرد

Oslo Cooler Crystaullizer

مبلورات التبخير المبخرات التي ذكرت سابقا في بحث التبخير ، سوى أن الانابيب تكون أكثر عرضا ، كما نأ نزول السائل الكثيف يتخـذ له ممرات أوسع ، وذلك حتى لا تسد البلورات المتكونة هذه الانابيب والممرات • يخرج السائل وهو يحوي عددا من البلورات التي تسحب منه ، ليعاد ادخاله مع السائل الخام • وتستمر هذه العملية حتى يصل تركيز الشوائب في داخل الجهاز الى حدٍ معين ، يسحب بعدهـا السائل بكامله ، ويعاد تشغيل الجهاز بعد تفريغه مـن السائل المتبقي من العمليـة السابقة • وهنالك نماذج معينة من المبلورات تعتمد على التبخير أهمها الاجهزة التالية:

مبلور كريستال او مبلور اوسلو بالتبخير

: Krystal Crystallizer or Oslo Evaporative Crystallizer

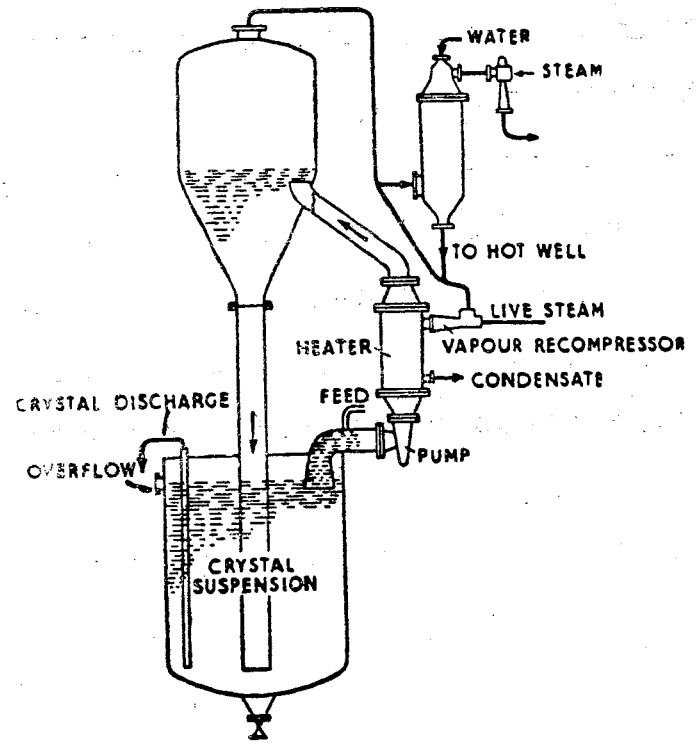
يتألف الجهاز من حوضٍ متسعٍ هو حوض التبلور ، يتصل مع حيزٍ يجري فيه التبخير • فالسائل الموجود في حوض التبلور يسحب بواسطة مضخـة ، حيث يمر على مسخنٍ جانبي لترتفع درجة حرارته ، ثم يتجه بعـدها الى حيز التبخير ، حيث ينفلت فيه • فبتأثير الحرارة المكتسبة ، وبفعـل الضغط المنخفض في داخـل

حيز التبخير ، فان قسما من السائل يتبخر • يتوجه البخار الى مكثفٍ يجري فيه الماء ، وهذا المكثف متصل بمضخة تفريغ • تضبط الدورة بحيث أن البلورات لا تتكون في حيز التبخير • فغرض المبخر هنا هو الحصول على فوق الاشباع اللازم لعملية التبلور ولا تتاح الفرصة للسائل كيما تتكون فيه البلورات • ينتقل السائل من المبخر الى حوض التبلير بواسطة أنبوب يغوص حتى قعر حوض التبلور • وكما في مبلور أوسلو بالتبريد فان حوض التبلور يحتوي على البلورات المعلقة فيه بحكم السائل الصاعد ، بحيث أن البلورات الصغيرة تعلق في الاعلى والكبيرة تتواجد في الاسفل•ومع صعود السائل الذي يكون في حالة فوق الاشباع تتشكل البذيرات فيه ، كما تنمو البلورات في حوض التبلير ليتحول السائل من حالة فوق الاشباع الى درجة قريبة من الاشباع • أما السائل الرائق في أعلى حوض التبلور فان دورته تعاد ليمر في المسخن ، وهكذا مع امتزاجه بالسائل المغذي ، بينما تسحب البلورات الكبيرة المتجمعة في الاسفل من آنٍ لآخر • يدخل المحلول الجديد بواسطة انبوب جانبي ، حيث يمتزج مع المعلق الدائر في الجهاز • ومع عمل الجهاز تسحب كمية من السائل الأم بصورة مستمرة من أعلى حوض التبلور • أما البذيرات التي تنتظم في أعلى حوض التبلور فانها تدور مع السائل لتذوب نتيجة ارتفاع الحرارة في المبخر• والشكل (٦ ــ ١٠) يبين نموذجا من هذا النوع•

١ ــ مبخرات خاصة للتبلور Special Evaporative Crystallizers :

١ ــ مبخرات البلورات المخروطية Grainer :

تستعمل هذه المبخرات للحصول على أشكال خاصة من البلورات وهي تطبق في صناعة الملح • يتكون الجهاز من قدر بشكل مدور قليلة الغور بحيث تبقى درجة الحرارة أدنى من درجة الحرارة التي يغلي عندها السائل بقليل من الدرجات وذلك بواسطة مسخنات خارجية أو بواسطة أنابيب يجري فيها البخار الحار وتكون داخل السائل • يجري التبخير بصورة رئيسية من سطح تماس السائل مع الهواء بحيث يعطينا بلورات ذات شكل مخروطي مع استمرار نموها •



(شكل ٦ ــ ١٠) مبلور أوسلو بالتبخير

٢ ــ مبخر الغازات الغاطسة Submerged Combustion Evaporator :

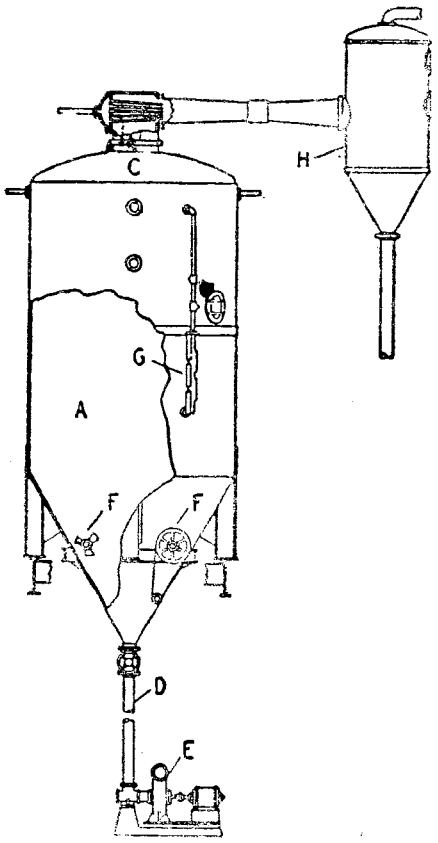
تكون وسيلة التسخين في هذا الجهاز غازات الاحتراق الحارة المنطلقة خلال السائل حيث يتم التبادل الحراري • ويتكون الجهاز من حوض يوضع فيه السائل المراد معالجته ، ومن جهاز للحرق مع موزع للغاز بحيث يعطي الغاز في الطرف الاسفل من الحوض • مع استمرار التبادل الحراري بين السائل والغاز يصل السائل الى درجة الغليان حيث يتكثف لتتكون فيه البلورات مع الوصول الى درجة من فوق الاشباع كافية • يلائم هذا الجهاز المواد المخرشة نظرا لعدم وجود سطوح التسخين • ومن عيوبه عدم امكانية استعمال البخار كمصدر حراري نظرا لامتزاجه مع كمية كبيرة من الغازات غير المتكاثفة ، كما أن القطيرات المحمولة مع البخار تكون كثيرة حسب هذه الطريقة •

مبلورات التفريغ Vacum Crystallizers :

وهي البلورات التي تعتمد على التبريد والتبخير بآنٍ واحدٍ ، أي على التبخير والتبريد الذاتيين • فاذا أدخل محلول" حار" الى حيزٍ ذي ضغطٍ منخفضٍ، بحيث يكون أقل من ضغط بخار هذا المحلول عند درجة الغليان ، فان جزءاً من هذا المحلول سوف ينفلت بشكل بخار حالما يدخل في الحيز • وبتأثير هذا التبخير فان درجة حرارة السائل سوف تنخفض وذلك بصورة ذاتية ، لان السائل في استحالته الى البخار يحتاج الى كميةٍ من الحرارة (حرارة التبخر Latent Heat of Vaporization) ، ولن يجد هذا السائل مصدرا خارجيا للحرارة ، لذا فانه سيمتص الحرارة من نفسه • فهنا يتعاون كل" من التبريد والتبخير في الحصول على درجةٍ كبيرةٍ من فوق الاشباع • ومبلورات التفريغ تعمل عادةً بصورةٍ مستمرةٍ ولكن هنالك بعض المبلورات ذات العمل المتقطع •

ونظرا للتركيب البسط الذي تأخذه مبلورات التفريغ ، فهي لا تحتوي على أجزاء متحركة ، فان هذه الاجهزة أكثر انتشارا في الصناعة • كما يمكن أن تصنع من مواد مقاومةٍ للحموض مثل الرصاص أو من المطاط الخاص • كما أن سعة الجهاز يمكن أن تزداد حسب كبر العملية الصناعية لتلبي حاجة الانتاج • والشكل (٧ ــ ١٠) يبين مخططا لمبلور التفريغ •

وإن أبسط جهاز يمثل هذه المبلورات يتألف من حيزٍ مخروطي الشكل له فتحة علوية يخرج منها البخار ، وتتصل هذه الفتحة بالمكثف ومضخة التفريغ الماصة • يدخل المحلول في أية نقطة من جسم المبلور حيث ينفلت جزء" من مذيبه بشكل بخارٍ خافضا درجة حرارة المحلول المتبقي • والبلورات المتكونة نتيجة لفوق الاشباع سوف تبقى معلقةً في السائل حتى تصبح بحجم كاف لان ترسب الى أسفل المبلور ، حيث تجمع بواسطة أنبوب في أسفل المبلور المخروطي • تدفع البلورات مضخة متصلة مع هذا الانبوب بشكل معلقٍ كثيفٍ داخل المحلول • يتجه معلق البلورات الى مثفلة أو الى مرشحة مستمرة ، بعد أن تمرر على أوعية إبانة تزيد من تركيز البلورات في داخل المعلق •



(شكل ٧ ــ ١٠) مبلور تفريغ

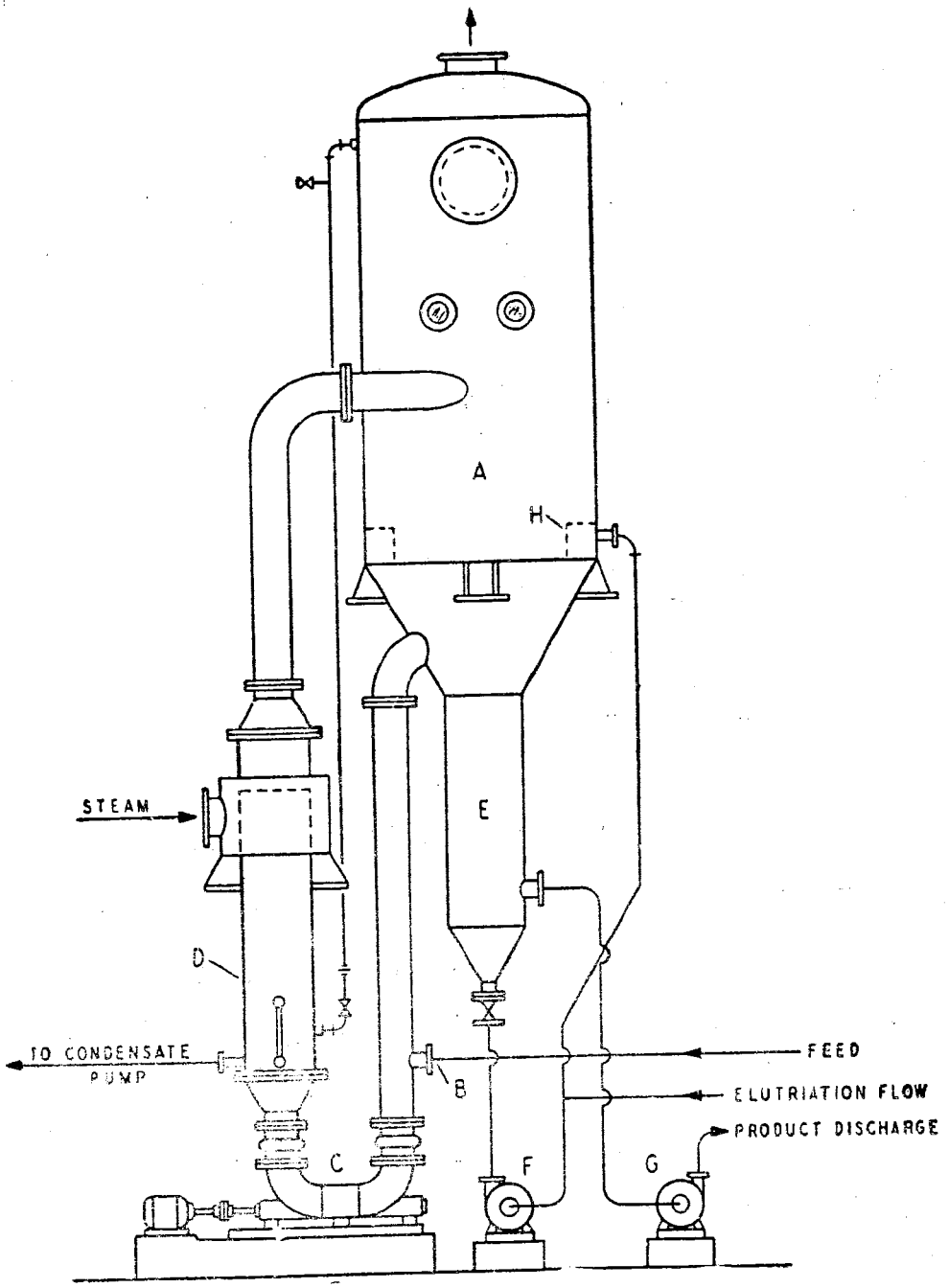
Vacum Crystallizer

وكما في عملية التبخير فان الضغط المنخفض داخل المبلور يمكن أن يتسبب في اندفاع قطرات السائل مع الغاز المنفلت ، لهذا فان المنطقة العلوية من الجهاز تكون مصممةً بحيث لا تسمح لهذه القطيرات بتلويث البخار ، كأن يحتوي الجهاز على صفائح معترضة Baffles تصطدم بها قطيرات السائل المندفعة مع الغاز المنفلت Entrainements . وفي بعض الاحيان فان السائل الداخل يختصر الطريق حيث ينزل مباشرةً الى أسفل الجهاز ليخرج مع البلورات من الانبوب السفلي • ولهذا فهنالك فراشتان في أسفل الجهاز تمزجان السائل بصورةٍ جيدةٍ لتمنعا اتجاه السائل الداخل الى الاسفل دون أن يحصل له الانفلات الضروري لتكوين حالة فوق الاشباع •

مبلورات التفريغ الدوارة Vacum Crystallizers with recirculation

وهي تشبه المبلور الذي سبق ذكره باحتوائها على حيزٍ مخروط • يدخل السائل في أنبوبٍ يتصل بالجهاز من الاسفل ، فالسائل يدور بصورةٍ مستمرةٍ بواسطة مضخة ، حيث يخرج هذا السائل من أسفل الجهاز الى أنبوبٍ خارجيٍ ليمتزج مع السائل الجديد الداخل ، ثم يغير السائل اتجاهه صاعدا ليمر على مسخنٍ يعمل بواسطة البخار ، وأخيرا يعود ليدخل الى الجهاز مرةً أخرى • والدورة خارج الجهاز تتم بواسطة أنابيب معوجة بشكل حرف U • يتصل الجهاز في أعلاه بمضخة تفريغ ذات كفاءة عالية • فالسائل يتحرك بما يحمله من بلورات صغيرةٍ أو متوسطة ، حيث تذوب الصغيرة منها وكذلك البذيرات عندما تمر في جهاز التسخين • ويساعد دوران السائل على امتزاجه مع السائل الجديد الداخل • هذا ويستغنى عن جهاز التسخين فيما اذا كانت درجة حرارة السائل مرتفعة الى الحد الذي يلزم لإحداث الانفلات في جهاز التبلير • أما في حالة استعمال هذا الجهاز فان كمية الحرارة المعطاة يجب أن تضبط جيدا بحيث تكون كمية المادة الصلبة التي تنحل نتيجةً للتسخين قليلةً ما أمكن ، كما أن الفترة التي تتماس فيها السوائل مع جها زالتسخين ينبغي أن تكون قليلة • والبلورات المتكونة في هذا الجهاز تنمو في الحجم مع دورانها في الجهاز حتى تصل الى بعدٍ معينٍ ترسب معه في أسفل الجهاز • ويهبط مع البلورات الكبيرة كمية من البلورات الصغيرة منجرفةً بها ، ويستعان للتخلص منها بتيار معاكس من السائل المشبع الناجم عن ترشيح المحلول الحاوي على البلورات ، والذي نحصل عليه من الجهاز • فهذا التيار الصاعد يجرف معه البلورات الصغيرة ويعيدها الى الجهاز • والمعلق الذي نحصل عليه في أسفل الجهاز يسحب بواسطة مضخةٍ خاصة ، حيث يرسل الى مرشحة مناسبة ، مثل المرشحة المستمرة ، أو يرسل الى جهاز تثفيل لفصل البلورات عن السائل الأم • (شكل ٨ ــ ١٠) •

تستعمل مبلورات التفريغ في صناعة السكر ، حيث يدخل السائل المركز الحاوي على السكر في داخل المبخر ذي الضغط المنخفض • يستمر التركيز حتى



(شكل ٨ ــ ١٠) مبلور تفريغ دوار

Vacum Crystallizer with recirculation

تتكون البذيرات ، وذلك بأن يحصل انفلات البخار من السائل عــن طريق تخفيض الضغط بشكل كبير • ويؤدي هذا الانفلات كما أسلفنا الى انخفاض درجة حرارة

السائل • وعندما تتكون البذيرات بكمية كافيـة فان سائلا جديدا يدخل للجهـاز ويستمر التبخير تحت الضغط المنخفض لغاية تكون البلورات بالحجم الكافي •

التحكم في أحجام البلورات في أجهزة التبلور :

يتم الحصول على البلورات حسب الطلب بأحجام مختلفـة وغالبا ما يكون المطلوب هو البلورات الكبيرة نظرا لنقاوتها وصغر سطحها بالنسبة لحجمها •

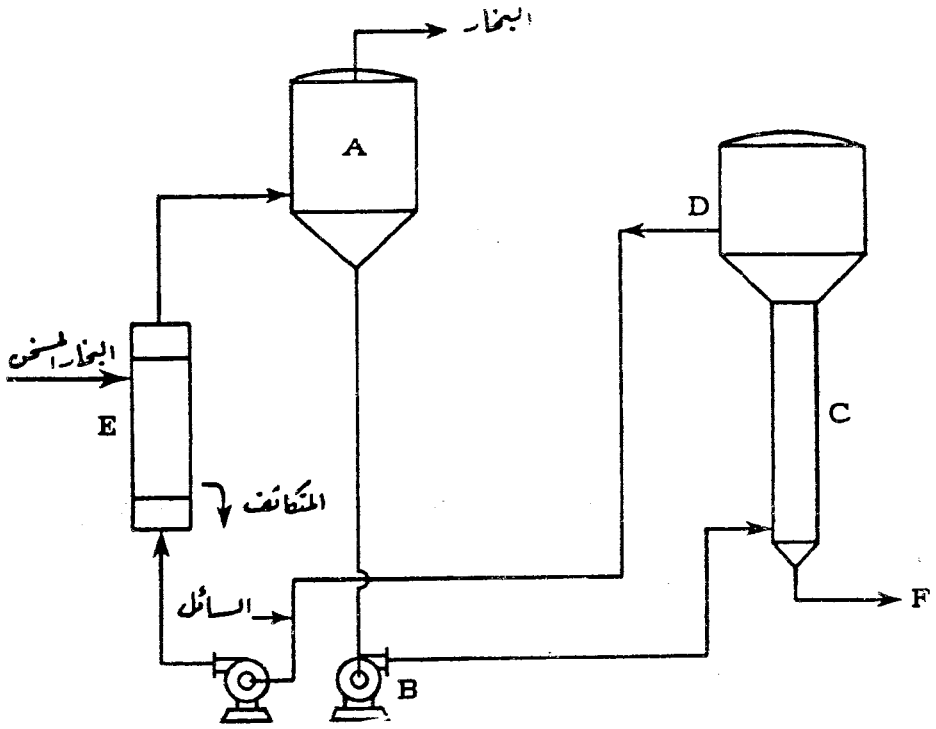
آ ـ الحصول على البلورات الصغيرة جدا Very Small Crystals :

يتم الحصول على هذه البلورات بالابتداء أولاً بسائل درجة حرارته منخفضة الى حد كبير ويجب أن نحصل على هذا التبريد بأسرع ما يمكن (لتحريض تكون البذيرات) بعد أن يكون السائل قد أوصلناه الى الاشباع عند درجة الغليـان • هذا ويرافق التبريد تحريك قوي وشديـد • وعادةً لا تطلب الحجوم الصغـيرة جدا من البلورات نظرا لانها تميل الى التجمع والالتصاق بشكل كتل يصعب غسلها وبالنتيجة فاننا نحصل على المادة الصلبة بشكل أقل نقاوةً من المطلوب •

ب ـ البلورات الضخمة Very Large Crystals :

يساعد في الحصول على البلورات الضخمة ترك السائل ليتبخر ويبرد بصورة بطيئة • ومـن جهة يجب استبعـاد أي أثر صلب يصلح كي يكون نواةً للتبـلور لذا يرشح المحلول حتى درجـة الصفاء الكامل وتجرى حماية المحلـول من الاجزاء الصلبة المحملة في الهـواء والغبار ، بينما يسهـل تكون البلورات الضخمة ادخال بلورات جاهزة كي تكون بذيرة التبلور •

فباتباع القواعد المذكورة أعلاه يمكن أن نحصـل على البلورات الضخمـة لبعض الاغراض الخاصة • فقد تطلب بلورات كبيرة من ملح غلاوبر Glauber's Salt قد تصل لغاية ١ر٣ سم بالبعد • يتم الحصول على هذه البلورات عن طريق جهـاز كريستال مع اتباع القواعد المذكورة سابقـا • والجهاز التـالي (٩ ـ ١٠) وهو



(شكل ٩ ــ ١٠) مخطط مبلر لبلورات ضخمة

جهاز تبلير بالتفريغ • والمبدأ الذي يعمل به يعتمد على صهر البلورات الصغيرة واتاحة المجال فقط للبلورات الكبيرة كيما تؤخذ كمنتج •

تأتي السوائل من القسم E وهو قسم التسخين Heater الى الحيز A حيث يحصل لها انفلات جزئي بشكل بخار ، لتصل الى حالة فوق الاشباع المطلوبة•

هذا ويصمم الحيز A صغيرا ما أمكن (وهو يعمل لانفلات السائل فقط) • يتجه السائل المبرد من القسم A الى القسم C المملوء بالبلورات حيث تتبلور الزيادة من فوق الاشباع على هذه البلورات • والسائل المشبع يجرف معه قليلا من البلورات الناعمة حتى القسم D ، حيث يعود الى الجزء المسخن E • ففي هذه الحالة تضبط درجة حرارة المسخن بحيث أن البلورات الصغيرة التي يحويها السائل تذوب كلها بالحرارة ، ويكون السائل الداخل الى القسم A خاليا تماما من البلورات العالقة به ، ونحصل على المنتج من القسم F •

ولا يستعمل هذا الجهاز الا عندما تكون البلورات الكبيرة مطلوبة ، وذلك

لان انتـاج الجهاز يكون قليـلا ، وذلك بسبب اعادة اذابة البـلورات الصغيرة بالتسخين ، ويعود السائل للدوران ، حيث تفصل البلورات الضخمة منه فقط • وان تكاليف تشغيل الجهاز تكون كبيرة لهذا السبب •

ج ـ البلورات ذات الحجم المتوسط Medium - Sized Crystals :

نحصل على هذه البلورات عند التبلور مـن محلول مشبع بين ٦٠ ـ ٨٠°م يتر كالمحلول كيما يبرد ببطء وبدون استعمال التحريك في غرفة دافئة • كما نحصل على هذه البلورات بالشروط الخاصـة للاجهزة التي نعمل بها سواءً من درجـة التبريد أو التحريك أو فوق الاشباع التي تتدخل كلها في حجم البلورات •

ولتجانس أبعاد البلورات مثل بلورات كبريتات الصوديوم وكبريتات الماغنزيوم يستعان بالطحن والنخل للوصول الى الابعاد المتجانسة المناسبة •

آلية التبلور Mechanism of Crystallization :

تتخذ البلورات أشكالاً وصفية حيث تنتظم فيها الجزيئات والشوارد بشكل منضد • وهنالك ستة أشكال مختلفـة للبلورات • وقوى التجاذب تختلف حسب نوع البلورات فهي التجاذب الكهربائي في حالة المـواد المتشردة وقوى الاربطـة المشتركة في حالة بلورات الفحم • وفي حالة المواد العضوية تلعب قوى التجـاذب الجزيئي Van der waals دورها في تماسك بلورات هـذه المواد ، لذا فان نقطـة انصهارها تكون منخفضة نسبيا •

تتركب بلورات المعادن من الشحنات الموجبة مع سحابة من الكهارب فوقها • وبسبب هذه الحركة الحرة للكهارب فان المعادن تكون ناقلة جيدة للكهرباء •

هذا ويمكن أن نرى لبعض المواد الكيميائية أكثر من شكل بلوري يعبر عن نفسه باختلاف في درجـة الانصهار ، والانحلال ، ومعـدل الانحلال ، والكثافـة وضغط بخار الهواء • ويحصل التغير في الشكل بسبب تغير في درجات الحرارة أو

أن الشكل الاول يكون غير ثابت في كافة درجات الحرارة والضغط وبالتالي فانه يتحول الى الشكل الثابت الدائم عند نفس درجة الحرارة • ففي درجة معينة من الحرارة والضغط يتكون شكل واحد فقط من أشكال البلورات ويكون ثابتا بينما لا تكون بقية الاشكال الاخرى ثابتة وتتحول الى الشكل الثابت عند هذه الدرجة من الحرارة خلال مدة تمتد من بضع دقائق الى عدة سنوات • والشكل غير الثابت من البلورات له درجة انصهار منخفضة وانحلال مرتفع • ويجري التحري عن الاشكال غير الثابتة بوسائل مختلفة منها :

١ ــ معدل الانحلال : حيث تكون البلورات غير الثابتة أكثر انحلالا من البلورات الثابتة •

٢ ــ الاشعة السينية : بما أن كل شكل من أشكال البلورات له طيف مختلف للاشعة السينية •

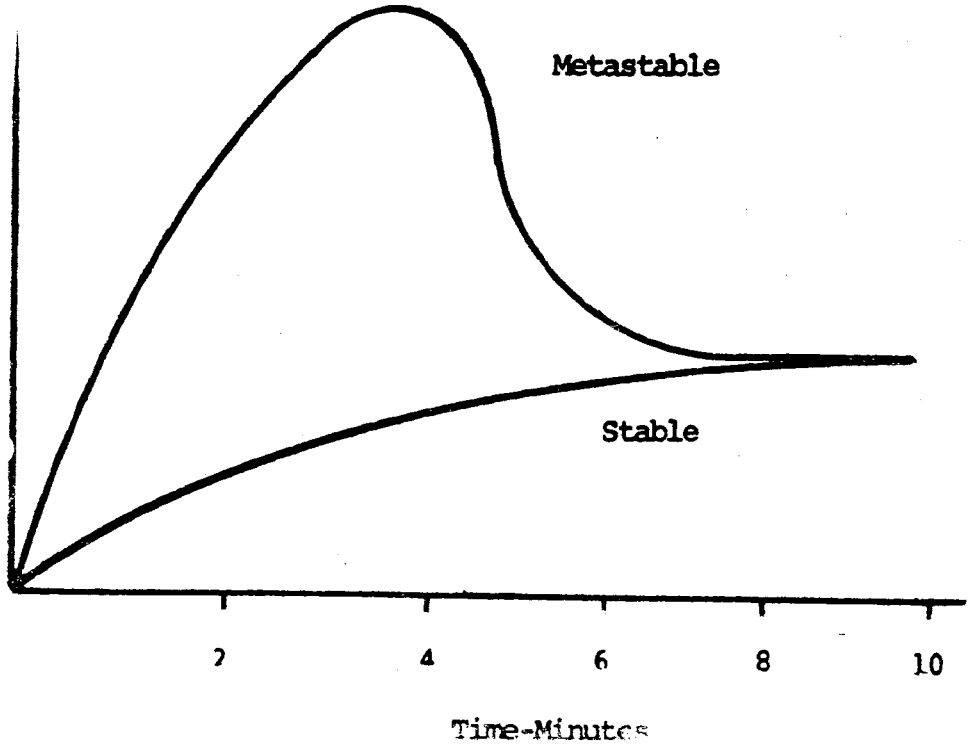
٣ ــ الاشعة تحت الحمراء : نظرا لاختلاف ترتيب التراص في أشكال البلورات المختلفة فان طيفها من الاشعة تحت الحمراء سيكون متغيرا •

٤ ــ مقياس الطاقة : يرافق التحول من شكل لآخر اختلاف في القدرة التي يمكن قياسها حراريا •

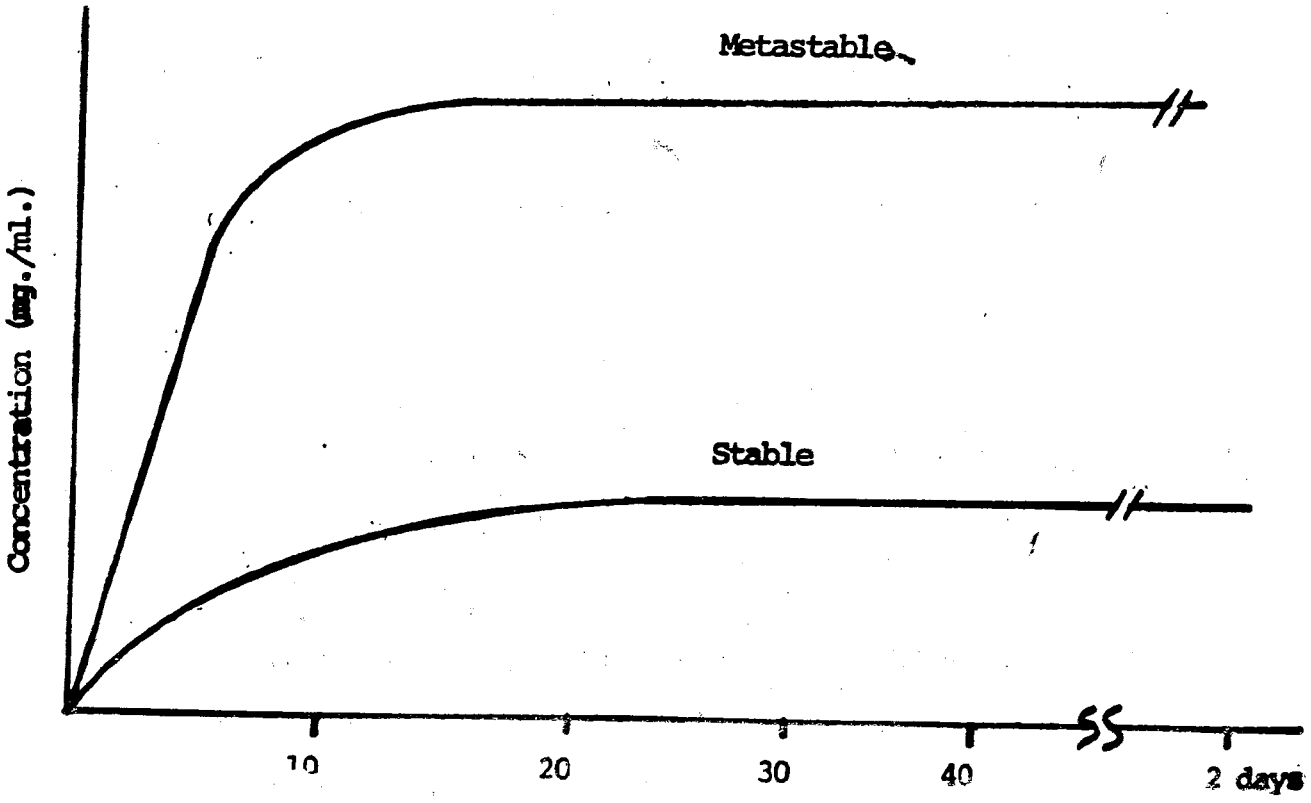
٥ ــ بالفحص المجهري عند درجة الحرارة التي يحصل فيها التغيير •

والشكل (١٠ ــ ١٠) يبين معدل الانحلال لشكل غير ثابت من البلورات المتعددة بينما يبين الشكل (١١ ــ ١٠) اختلاف معدل الانحلال لشكل ثابت من البلورات المتعددة •

وقد ذكر أن أكثر من ثلث المركبات العضوية لها شكلان بلوريان على الاقل ، كما لوحظ أن نصف الباربيتوريات من أصل /٢٢/ وحوالي أحد عشر سيتروئيدا من أصل /١٦/ أخضعت للدراسة أظهرت تعددا بالاشكال البلورية • وتمت ملاحظة



(شكل ١٠ ــ ١٠) معدل الانحلال لشكل غير ثابت من البلورات المتعددة



(شكل ١١ ــ ١٠) معدل الانحلال لشكل ثابت من البلورات المتعددة

خمسة أشكال على الاقل لخلات الكورتيزون وليست كلها ثابتة في درجات الحرارة والضغط •

وهذه الاختلافات تعبر عن نفسها كما أسلفنا بتغيرات في بعض الصفات الفيزيائية ، ففيتامين ب١ يمكن أن يزداد انحلاله من شكلٍ لآخر بمقدار ٦٠ مغ/لتر الى ١٢٠٠ مغ/لتر • ونظرا لزيادة الانحلال فانه ينبغي أن نتوقع أن الفعالية الدوائية ستكون مختلفة من شكل لآخر • وهذا ما أثبتته الدراسات داخل وخارج العضوية لعقار الميثيل بريدنيسولون Methyl prednisolone ، والمضاد الحيوي نونوفوبيوسين • لذا فان تغير العقار من الشكل غير الثابت أو غير البلوري الى الصيغة البلورية يؤدي الى انخفاض الفعالية الفيزيولوجية للعقار • ففي صنع المعلقات الحاوية على هذه المواد يجب أن تضاف مواد تعرقل ذلك التحول مثل الميتيل سللوز مثلا •

ولوحظ أن الشكل البلوري لشمعات الكلورامفنيكول لا يعطي أي تأثير دوائي نظرا لزهد انحلاله وتأثره في لمعة الجهاز الهضمي بالمقارنة مع الشكل اللابلوري (Amorphous)

كما لوحظت اختلافات مماثلة بين البلورات الحاوية على المذيب البلوري وغير الحاوية عليه •

وهنالك الكثير من المواد التي تتبلور بأشكال عدة (متعددة الاشكال Polymorphism) تختلف فيما بينها • وينجم هذا التنوع في الشكل عن اختلاف في التركيب الداخلي للبلورات ، وهذا الاختلاف في الشكل يعكس تغيرات في الصفات الفيزيائية مثل الانحلال • فيود الزئبق الاحمر يتبلور بشكل ثماني الاضلاع Octahedra عندما يحضر بمزج محاليل ممددة من كلور الزئبق ويود البوتاسيوم • فالبلورات الناجمة تغسل بالماء البارد وتبرد في درجات من الحرارة دون (٤٠)° • واذا سخنت هذه البلورات الى درجات أعلى من (١٢٦)° فانها تتحول لبلورات

بشكل صفائح (متراصف Laminar) ذات لون أصفر • وبالتبريد فان اللون الاصفر يتحول ثانية الى اللون الاحمر •

وبجانب الاشكال المختلفة للمادة الواحدة فاننا نرى تشابها في أشكال بلورات مواد مختلفة ، ويسمى هذا بذوات الشكل الواحد Isomorphous • ومن أمثلة هذه المواد كبريتات الماغنزيوم وكبريتات التوتياء

$$ZnSO_4 , 7H_2O , MgSO_4 , 7H_2O$$

ذات الاشكال الواحدة ، كذلك بلورات زرنيخات ثنائية الصوديوم وفصفات الصوديوم الثنائي $Na_2HPO_4 , 12H_2O , Na_2 , HA_sO_4 , 12H_2O$ •

ومركبات الشب من النماذج المعروفة عن البلورات ذات الشكل الواحد • فاذا أخذت كميات متساوية من الجزيء الغرامي لكل من كبريتات البوتاسيوم K_2SO_4 وكبريتات الالمنيوم $AL_2(SO_4)_3 , 18H_2O$ ، وأذيبت في الماء ثم بخر الماء لزيادة التركيز ، ثم ترك هذا المحلول للتبلور فان بلورات بملح مزدوج سوف تتشكل ، وهي بلورات الشب البوتاسي • وتتألف هذه البلورات من عددٍ متساوٍ من جزيئات كل من كبريتات البوتاسيوم وكبريتاب الالمنيوم من أربعة وعشرين جزيئا من الماء البلوري •أما اذا استعملت كبريتات النشادر بدلا من كبريتات البوتاسيوم فان بلورات الشب النشادري هي التي تتكون في هذه الحالة • وكلمة الشب تطلق أساسا على المواد التي تتألف من ملح كبريتات أحادي مع ملح كبريتات ثلاثي ، وذلك بنسب جزيئية متساوية مع (٢٤) جزيئا من الماء •

ماء التبلور : Water of Crystallization :

تختلف البلورات الحاوية على الماء البلوري عن البلورات الجافة في بعض المظاهر الفيزيائية ، فمثلا كبريتات النحاس اللامائية تكون بيضاء ، بينما اذا تركت للتبلور من الماء فانه تتكون بلورات مائية ذات التركيب التالي $CuSO_4 5H_2O$ وهي ملونة بالازرق • والماء البلوري يشكل قسما أساسيا من تركيب البلورة ،

بحيث يكون لصقاً لشـوارد البلورة • ففي بلورات كبريتـات النحاس المائية التي سبق ذكرها تلتصق أربعة جزيئات من الماء مع الشاردة الموجبة (النحاس) ، بينمـا يلتصق جزيء الماء الخامس مع شاردة الكبريتات السالبة • وهذا الجزيء يكون أقوى وأشد التصاقا من جزيئات الماء الاخرى • تتصف طبيعة الرباط بين الشوارد جزيئات الماء بأنها روابط مشتركة Covalent .

وكما مر ذكره في منحنيات الانحلال فان المادة الواحدة يمكن أن تعطي عددا من البلورات تختلف الواحدة عن الاخرى بعـدد جزيئات الماء البلوري ، ففحمات الصوديوم يمكن أن تحتوي على عشرة جزيئات من المـاء (وهي الدستورية) أو تحتوي ثمانية جزيئات أو على ستة أو على خمسة جزيئات من الماء • كما يمكن أن نحصل عـلى بلورات تحتوي على جزيءٍ واحـدٍ من الماء • وهنالك الكثـير من البلورات التي لا تحتوي على ماء التبلور مثل كلورات البوتاسيوم ودي كرومات البوتاسيوم وكلر الصوديـوم وبروم البوتاسيوم ، بينمـا يمكن أن تحتوي بعض البلورات على جزيئات للمذيب غير المائي مثل بلـورات الارغومترين التي تحتوي على جزيء واحد من الخلون (Acetone) المستعمل كمذيب لها عند التبلور •

مراحل التبلور Steps of Crystallization :

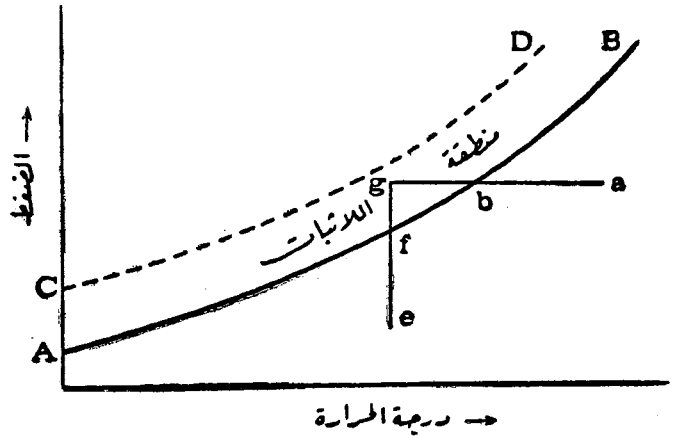
تتضمن عملية التبلور مرحلتين هما : تكون النواة Nucleation ونمو البلورات Crystal Grouth ونواة البلورات يمكن أن تنشأ ذاتيا على الرغم من أن ذلك نادر الحدوث عمليا ، كما يمكن أن يكون مصدر البذيرات خارجيا وهذا هو والاغلب •

الأشباع Saturation **وأثره في عملية التبلور :**

اذا كانت لدينا مادة منصهرة ، ثم ابتدأنا بتبريدها ، فان درجة حرارة المـادة سوف تنخفض حتى تصل الى درجة التجمد ، فاذا استمر التبريد ، فـان المادة تمر باحدى حالتـين :

١ ــ إما أن تبدأ هذه المادة بالتجمد مع ثبات درجة الحرارة حيث يحصل التوازن بين الحرارة المنزوعة بالتبريد وبين الحرارة المقدمة من جزيئات الجسم عندما تفقد طاقتها وتتحول من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة • وأما في الحالة الثانية فالمادة لا يحصل فيها تغير في الحالة بل تبقى سائلة ، ونتيجةً للتبريد فان حالة غير مستقرة تحصل للمادة ، وهي حالة تحت التبريد Super Cooling ، حيث تتواجد المادة بشكل سائل على الرغم من أن درجة حرارتها هي دون درجة التجمد (هذه الحالة يجب أن لا تلتبس بحالة انخفاض درجة التجمد الناجمة عن وجود الاملاح) • وعادةً فان درجة معينة من تحت التبريد يجب أن يتم الوصول اليها قبل أن يحصل أي تغير في حالة المادة ، وتسمى هذه المرحلة بمرحلة اللاثبات Metastable (تحت الثبات) ، وهي المرحلة التي تنخفض فيها درجة الحرارة عن درجة التجمد دون أن يحصل فيها أي تبلور أو تكون لبذور البلورات • فلو أن بذرة صغيرة من المادة (بلورة صغيرة) أدخلت الى السائل في هذه المرحلة فان هذه البلورة سوف تنمو وتكبر بانتقال جزيئات المادة الى سطوحها ، والجزيئات المنتقلة من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة سوف تنشر حرارة الانصهار أو التجمد ، بحيث أن الكتلة تعود الى حالة الثبات ، وتترك حالة تحت التبريد بسبب ارتفاع درجة حرارتها •

وهنالك حالة مماثلة لما ذكر تحصل عندما يبرد بخار ما ، حيث تنخفض درجة حرارته ، حتى تصل الى حدود الاشباع • ومع استمرار التبريد فاننا نحصل على حالة فوق الاشباع ، وذلك اذا لم يتكاثف البخار ، نتيجةً لغياب بذرة التكاثف • فلا يمكن أن تتم استحالة البخار الى احدى الحالتين الاخريين وهما الحالة السائلة أو الصلبة دون توفر هذه البذيرة • هذا وتتدخل حالات اللاثبات Metastable في تحولات الاجسام من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة ، لذا فان رسم الخط البياني المبين لهذه الحالات يكون ضروريا لتوضيح هذه العلاقة • والشكل (١٢ ــ ١٠) يبين العلاقة بين درجة الحرارة والضغط في تحولات الاجسام ، فالخط AB يمثل ضغط حالات الغاز المختلفة عند درجات من الحرارة متغيرة ، بينما

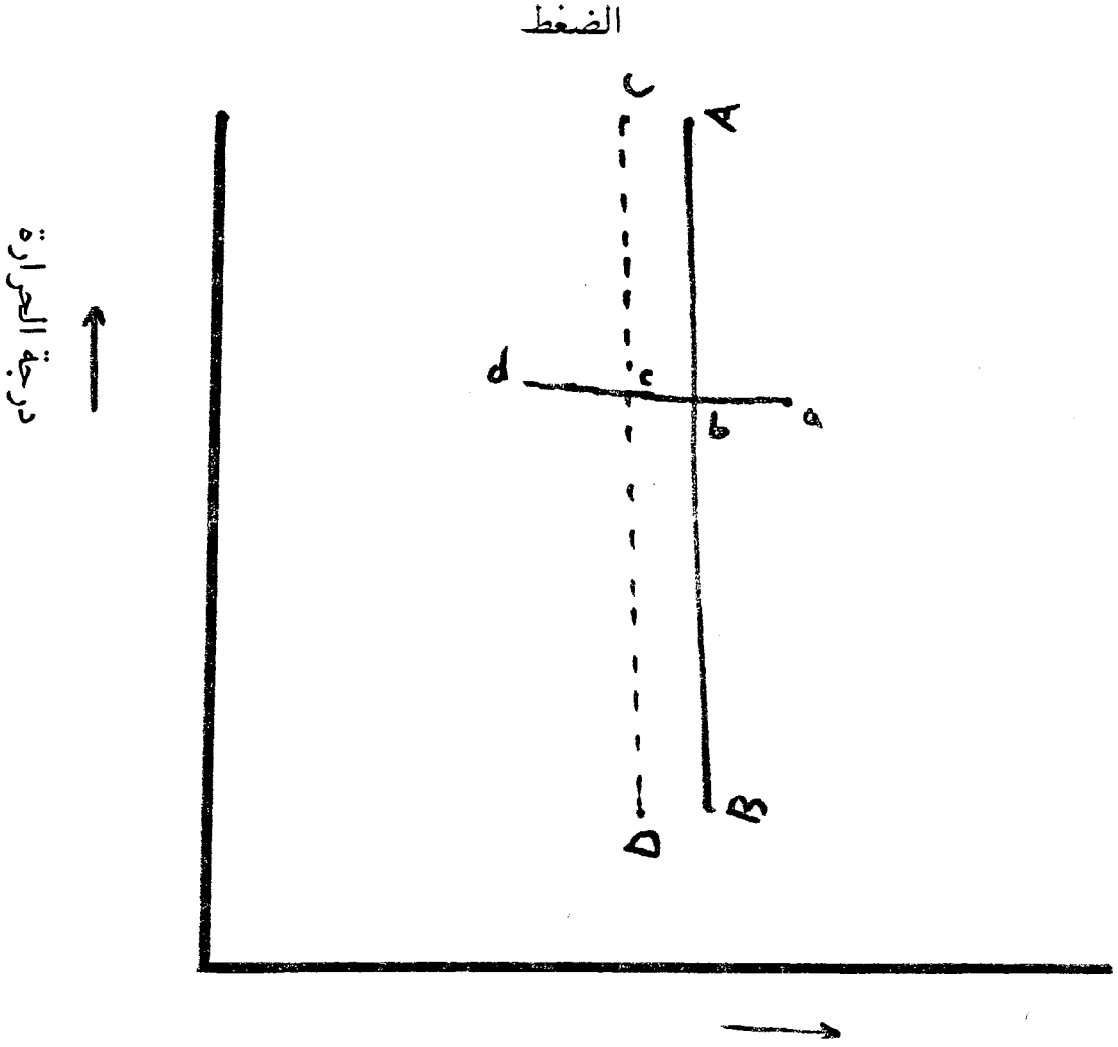


(شكل ١٢ ــ ١٠) العلاقة بين الحرارة والضغط للابخرة المشبعة

يمثل المنحني CD الحدود لحالة اللاثبات ، أو تحت التبريد لهذه المادة • وقد رسم CD موازيا لـ AB تجاوزاً • فاذا كان لدينا بخار عند النقطة a اي في حالة فوق التسخين Superheating وبردنا هذا البخار فان خط التبريد سوف يمشي باتجاهٍ موازٍ لمحور السينات ومعاكس في اتجاهه • وعندما نبرد الجسم من الحالة a الى الحالة g فان مدى تحت التبريد يقاس بالطول gb • والحالة g يمكن الوصول اليها بطريقة أخرى عن طريق الضغط ، فاذا أخذنا الوضع e وزدنا الضغط حتى نصل الىg فاننا نصل الى حالة من اللاثبات أو من فوق الاشباع Supersaturation ولكن بزيادة الضغط ممثلةً في gf . وعلى هذا فان البخار يمكن أن يصل الى نقطة فوق الاشباع عن طريق زيادة الضغط أو انخفاض ن الحرارة • فالمنطقة التي يحدها الخط AB والخط CD ، والتي يمكن أن تتواجد فيها المادة بالحالة الغازية في درجات من الحرارة أكثر انخفاضا أو في ضغط أكبر مما للحالة الغازية تدعى بمنطقة اللاثبات Metastable Region .

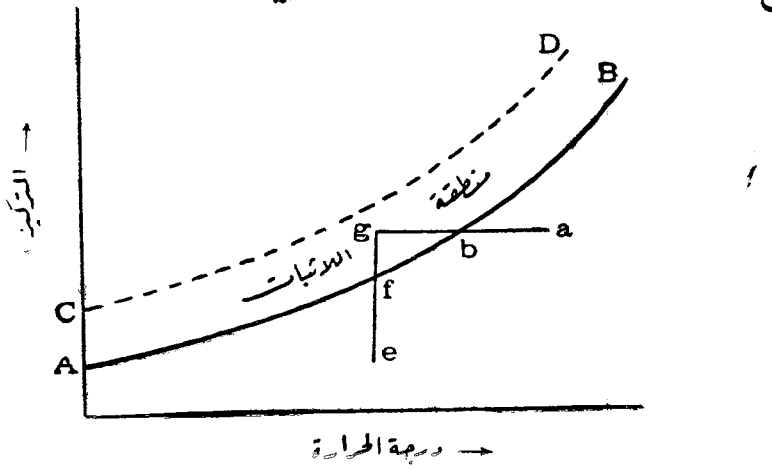
وبشكل مماثل نرى في حالة تبلور مادة من مصهورها (شكل ١٣ ــ ١٠) •

وفي حالة محاليل المواد الصلبة في السوائل فان خطا بيانيا مشابها يمكن أن يرسم ، وهذ االخط يعطي تركيز الاشباع للمادة الصلبة في المحلول بدلالة درجات الحرارة • فكلما زادت الحرارة زادت درجة اشباع المحلول بالمادة الصلبة ، والخط



(شكل ١٣ ــ ١٠) تبلور مادة من مصهورها

AB في شكل (١٤ ــ ١٠) يمثل منحنى الانحلال للمادة • ونصل هنا الى حالة فوق الاشباع فيما اذا ابتدأنا من النقطة c التي يكون فيها المحلول في مرحلة

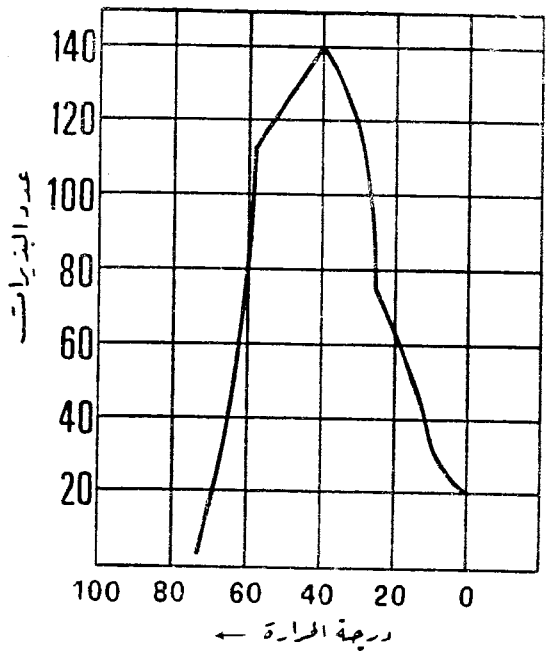


(شكل ١٤ ــ ١٠) العلاقة بين الحرارة والتركيز للمحاليل المشبعة

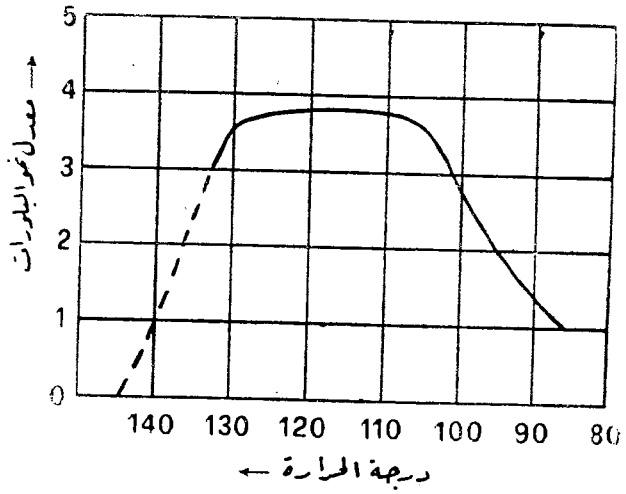
التسخين ،وبالتبريد فاننا نصل الى حالة اللاثبات وهي g • فدرجة أو مدى اللاثبات يقاس بالطول gb فيما اذا كانت حالة فوق الاشباع عائدة للتبريد، أو يقاس بالطول gf اذا كان فوق الاشباع عائدا الى زيادة التركيز • والخط CD يمثل حدود منطقة اللاثبات ، حيث يكون معدل تكون البذيرات ضئيلا جدا • وقد كان يظن سابقا أنه في هذه المنطقة لا يحدث تكون للبذيرات اطلاقا ولكن هذا في الحقيقة ليس صحيحا بل تتكون البذيرات ولكن بمعدل منخفض جدا غير محسوس • وعلى هذا فالمنحنى bb في الاشكال (١٢ ــ ١٠ و ١٣ــ ١٠ و ١٤ ــ ١٠) يمثل الحدود التي تتشكل فيها البذيرات ذاتيا بغياب الشوائب أو أي جزء صلب في المحلول •

وحسب نظرية مير لفوق الاشباع Miers Supersaturation Theory فان البذيرات لا يمكن أن تتكون في منطقة تحت الثبات، بل هي تتكون بعد الخط CD

هذا ومن الصعوبة بمكان دراسة كل من عملية تكون البذيرات ونمو البلورة بشكل منفصل ، لان العمليتين متلاحقتان ، تلي الواحدة منهما الاخرى تماما • وقد درس تامان Tammann هاتين المرحلتين من التبلور عند دراسته لتكون بلورات البيبرين Piperine وهو مركب عضوي كبير الجزيء ، فعلى الرغم من أن البيبرين ينصهر عند الدرجة (١٣٠°) ، فان تكون البذيرات لا يبدأ الا بدرجة من الحرارة أقل من (١٠٠°) • وقد حصل تامان على الشكلين التاليين ، الذي يبين الاول منهما العلاقة بين عدد البذيرات المتكونة وبين درجة الحرارة ، بينما يبين الآخر معدل نمو البلورات بتأثير درجات الحرارة • وفي الشكل (١٥ ــ ١٠) نلاحظ زيادة في تكون البذيرات مع انخفاض درجات الحرارة ، وذلك لان انخفاض درجة الحرارة يزيد من القوة الدافعة لتكون البذيرات وهي درجة فوق الاشباع • على كل حال فان هذا يبقى صحيحا حتى درجة معينة من الحرارة ، حيث يصبح تأثير انخفاض درجة الحرارة عكسيا ، بمعنى أن أي انخفاض عن هذه الدرجة المعينة من الحرارة ، سوف يعكس الخط البياني في اتجاه النزول • ونرى الشيء نفسه في الشكل (١٦ ــ ١٠)، فمعدل نمو البلورات يزداد مع انخفاض درجة الحرارة حتى يصل الى قيمة معينة يبقى فيها المعدل ثابتا رغم انخفاض درجة الحرارة ، ثم لا يلبث أن يهبط مع انخفاض



(شكل ١٥ ــ ١٠) معدل تكون بذيرات البيبرين



(شكل ١٦ ــ ١٠) معدل نمو بلورات تري فينيل غوانيدين

درجات الحرارة • والملاحظ من الشكلين أن درجة الحرارة الدنيا التي نحصل فيها على معدل أعظمي لنمو البلورات يكون أكبر من حالة معدل تكون البذيرات ، أي أن تكوّن البذيرات يحتاج الى درجات من الحرارة أكثر انخفاضا من معدل نمو البلورات • وسواء أكان الشكل ١٥ ــ ١٠ أم ١٦ ــ ١٠ فان الاثنين يمثلان

التبلور من حالة الانصهار ، ونحصل على نتائج مماثلة بشكلها العام في حالة المحاليل ، ولكن مع اختلاف التفاصيل حيث يكون من الصعب الفصل بين تكون البذيرات ونموها في حالة المحاليل ، وذلك لانهما متداخلان مع بعضهما كما أنهما يحصلان في نطاق من درجات الحرارة أضيق من حالة المواد المنصهرة •

ونتبين من مقارنة الشكلين (١٥ ــ ١٠ ، ١٦ ــ ١٠) أن التبريد البطيء يعطي عددا أقل من البلورات ، ولكن حجم البلورة الواحدة يكون كبيرا ، لان الفرصة في التبريد البطيء لا تتاح الا الى عدد قليل من البذيرات لتتكون في السائل ، بينما ينجم عن التبريد السريع والكبير للسائل عدد كبير من البلورات ذات الحجم الصغير • وان سرعة تكون البلورات تختلف من مادة لاخرى ، فبعض المواد تتبلور بصورة سريعة بعد وصولها لمرحلة فوق الاشباع ، بينما لا يحدث التبلور في النوع الثاني من المواد المسماة بالزجاجية ، وذلك تشبيها لها بالزجاج ، لانها تأخذ شكل السائل الشفاف دون أن يكون لها تركيب بلوري • ومن أمثلة هذه المواد هنالك الزجاج وشراب سكر القصب •

كيفية تكون النواة (البذيرة) : Formation of Nuclei

ان تكون البذيرات والبلورات في حال وجود المواد الصلبة قد سبق تفسيره ، أما تكون البذيرة بدون محرض خارجي في محلول نقي للمادة فهي مسالة فيها الكثير من الافتراض • فاذا ناقشنا حالة المحاليل النقية الخالية من الشوائب أو الاجزاء الصلبة فان تكون البذيرة يمكن أن يفترض كالتالي : ان جزيئات كل من المذيب والمادة المذابة تتحرك في ممرات جزيئية داخل المحلول ، فاذا صادف أن مجموعة من جزيئات المادة المذابة اقتربت من بعضها كي تتجاذب بقوة Mutual Attraction • وعملت كذلك قوى الفصل بينها في ابتعادها عن بعضها • فكلما كانت درجة فوق الاشباع كبيرة كان تجمع هذه الجزيئات أكبر وكانت فرصة ابتعاد الجزيئات عن بعضها أقل • ومع اجتماعها فان الجزيئات المتجمعة سوف تنتظم بشكل يشابه تركيب البلورات بحيث تنمو البلورة المتكونة حتى تصل الى حجم

معين تكون معه أقل انحلالا في السائل من مجموع الجزيئات المتجمعة ، كما تزداد نمواً باجتذاب الجزيئات من المحلول حتى تنفصل عن المحلول ، أو أن يقف هـذا النمو مـع تحول المحلول من حالـة فوق الاشبـاع الى حالة الاشبـاع أو حالة تحت الاشبـاع .

مناقشة العلاقة بين تكون البذيرات وحالة فوق الاشباع :

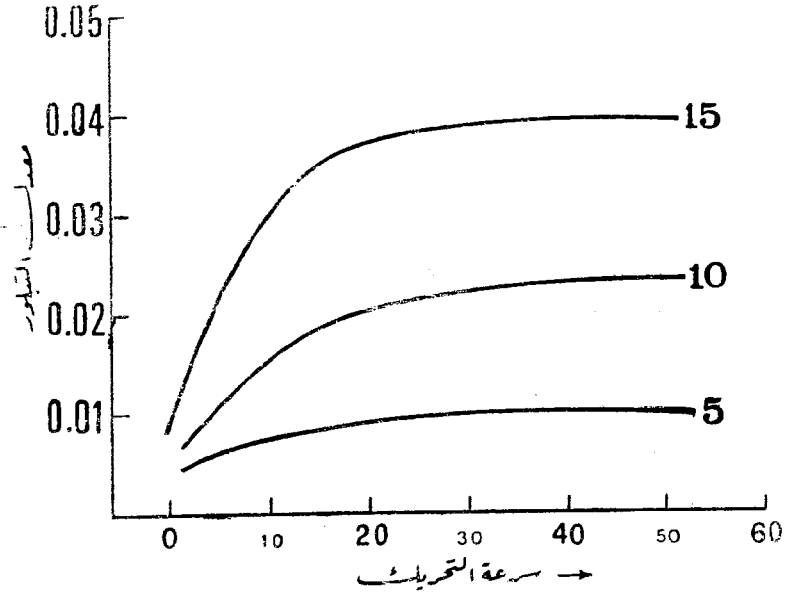
مع التفسـير الذي قدم لتكون البذيرات ، فان هذا التكون لا يمكن ربطـه بقيمةٍ معينة من حالة فوق الاشباع بل هو بالاحرى يتعلق بحد أو بمنطقـة معينة من حالة فوق الاشباع . فقد ذكر أن البـذيرات يمكن أن تتكون في درجات مـن حالات فوق الاشباع قريبة جدا من خط الاشباع أو خط الانحلال (الخط AB في الشكل ١٢ ــ ١٠) ، فيما اذا تركنا السائل مدةٍ طويلةٍ من الزمـن . فاذا كان تكون البذيرة يعتمد كمـا سبق وشـرح على التجمع العرضي لجيزئات المـادة في السائل في تجمعاتٍ ذات حجمٍ كافٍ كيلا تنفصل ، فان لتركيز المحـلول علاقـة بسرعة تكون البذيرات ، فكلما كان هذا التركيز كبيرا كانت فرص تكون التجمعات كبيرة ، وبالتالي يزداد عدد البذيرات ، وهذا ما يلاحظ بشكل عملي .

والمناقشة السابقة كانت تتعلق بكون المحلول أو السائل نقيـا لا يحتوي على الشوائب أو على الاجزاء الصلبة ، سواءً من المادة أو أية شوائب خارجية . أمـا عند وجود أية أجزاءٍ صلبة ، فانها تصلح لتكون أساسا لتكون البذيرات ، وهـذا ما يحصل في أجهزة التبلير . وعملية التبلور مهما كانت ظروفها تتعرض الى هـواء طبيعي يحمل أجزاء صلبة من الغبار معه ، كمـا أن الهواء الذي يعلو فـوق أجهزة التبلير يكون عادة محملاً بأجزاء دقيقة من المادة المتبلورة وباعدادٍ هائلة ، فهـذه كلها تكون سبباً لتكون البذيرات . ومع اتخاذ كافـة الاحتياطات في استعمـال الاجهزة المغلفة فان أجزاءً من البلورات يمكن أن تكون أساسا لتكون البذيرات . كما أن أي جزء صلب وليس من الضروري أن يكون مـن نفس المادة ، يصلح لان يكون أساسا لتكون البذيرات ، بل يمكن أن يأتي من مادة غرويدية أو مادة عديمة الشكل بالاضافة الى المادة البلورية .

معدل التبلور Rate of Crystallization :

يكون معدل التبلور ، وهو مقدار المادة المتبلورة في واحدة الزمن ، تابعا الى درجة الحرارة والى تركيز المحلول (حالة فوق الاشباع) • هذا في حالة المحاليل ، أما في حالة المواد المنصهرة ، فانه يكون تابعا الى درجات الحرارة فحسب • وتظهر هذه العلاقة عند سطح البلورة المتكونة ، فكلما كانت درجة الحرارة أكبر نقص نمو البلورة ، وبالعكس فان التركيز المرتفع يزيد من نمو البلورة في الحجم ، وبالتالي يرفع من معدل التبلور • وهذه العوامل المؤثرة لا تكون واحدة في داخل المحلول ، بمعنى أن التركيز في كتلة المحلول يكون أعلى من التركيز عند سطح البلورة ، وذلك لان التركيز بحذاء البلورة يكون منخفضا نظرا لان جزيئات المادة الصلبة المنحلة تنتقل من المحلول الى سطح البلورة باستمرار • وكي تنمو البلورة في الحجم يجب أن تكون هنالك قوة" دافعة ، فهذه القوة الدافعة هي فرق التركيز بين الاشباع ودرجة فوق الاشباع التي حصلنا عليها • كما يجب أن يكون هنالك انخفاض كاف في درجة الحرارة كي يعدل من انتشار حرارة الانصهار أو حرارة التبلور بتأثير انتقال المادة من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة • وبما أن المقاومة تجاه انتقال المادة والحرارة تكمن في الطبقة المحيطة بالبلورة ، فان تحريك المحلول يفيد في تجانس التركيز داخل السائل وجعل التركيز واحدا في كتلة المحلول وعلى سطح البلورة • والشكل (١٧ ــ ١٠) يبين تأثير سرعة التحريك على معدل التبلور • فعند الزيادة الاولية للسرعة يزداد معدل التبلور بشكلٍ كبير ، حتى يصل الى حدٍ لا يرتفع معه التركيز مهما زدنا في سرعة الدوران ، وهذا يدلنا على أن مقاومة انتقال المادة والحرارة لا تكون في السائل فقط ، والا لكان الخط البياني في صعودٍ مستمر ، فهنالك عوامل أخرى تتدخل في هذا الانتقال •

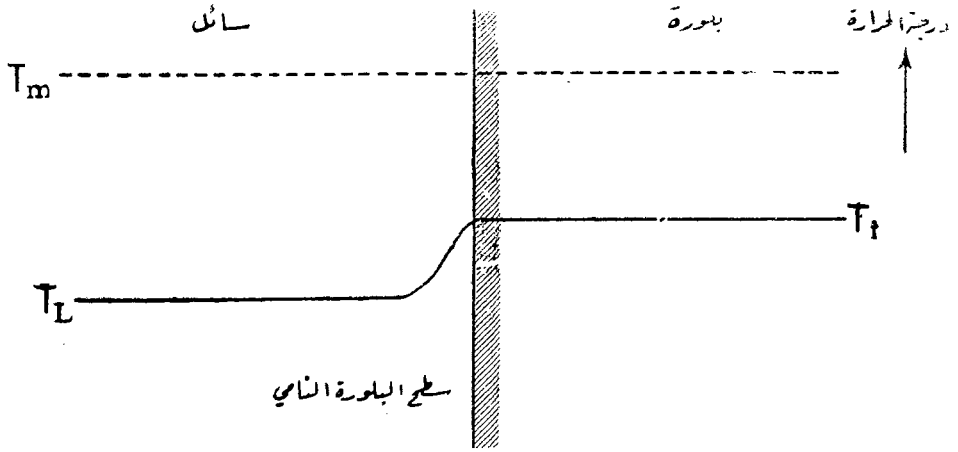
وكما سبق وذكرنا فان معدل نم والبلورة أي معدل التبلور يتعلق بدرجة فوق الاشباع التي عليها المحلول ، بينما يتأثر معدل التبلور في الجسم المنصهر بمعدل انتقال الحرارة من سطح البلورة الى كتلة الجسم المنصهر • فاذا كانت T_m هي درجة انصهار الجسم ، TL هي درجة حرارة الجسم المنصهر ، فان درجة تحت



(شكل ١٧ ــ ١٠) تأثير سرعة الدوران على نمو بلورة ثيوسلفات الصوديوم ، وذلك باستعمال تركيزات مختلفة

التبريد الظاهرية Apparent Supercooling هي Tm - TL ، بينما تأخذ درجة تحت التبريد الحقيقية قيمة أقل مما سبقها ، وذلك لان درجة الحرارة بحذاء البلورة أي في طبقة السائل الملاصقة للبلورة لن تكون TL بل ستكون Ti وهي أعلى من TL حتما ، نظرا لان انتقال المادة من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة يرافقه انتشار حرارة التجمد ، فترتفع الحرارة من TL الى Ti . على كل حال لا بد أن تكون Ti أكبر من TL لان تساويهما يوقف انتقال الحرارة من جهة ، ومعناه من جهة أخرى أنه ليس هنالك انتقال من الحالة المائعة الى الحالة الصلبة . وكلما كان عامل انتقال الحرارة كبيرا أي المقاومة قليلة لزمت فروق" أقل بين درجة حرارة الطبقة الملاصقة للبلورة Ti وبين درجة حرارة السائل TL (Ti - TL) .

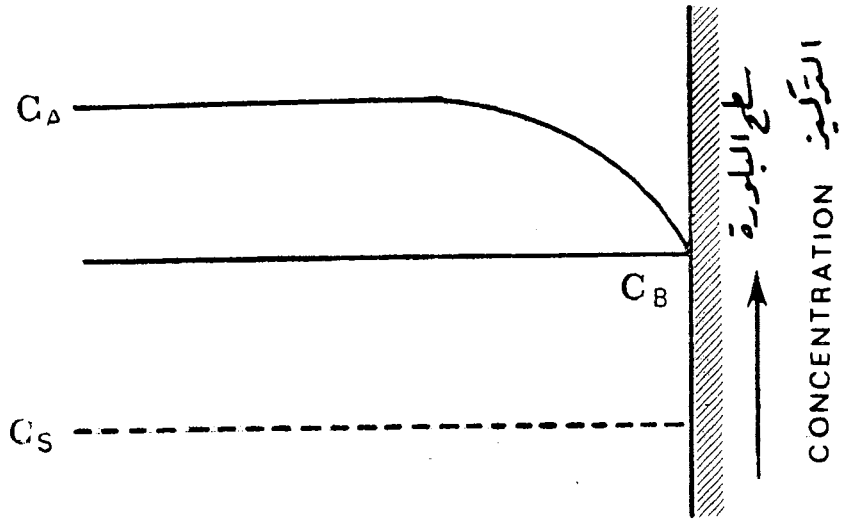
أما في حال بلورة المواد من محاليلها ، فان درجة تحت التبريد المطلوبة تكون بحدود قليلة فيما اذا قورنت مع درجة تحت التبريد المطلوبة في حالة بلورة المواد المنصهرة ، فهي ٢ ــ ٣ درجات في الحالة الاولى ٥٠ ــ ١٠٠° في الحالة الثانية .



(شكل ١٨ ــ ١٠) توزيع الحرارة عند سطح البلورة النامية

ففي المحلول تنطبق حالة انتقال المواد أكثر من انتقال الحرارة ، ولهذا فان مرحلتي تكون البذيرات ونمو البلورات لن تكونا منفصلتين تمام الانفصال كما سبق وذكرنا من قبل • فاذا رمزنا لتركيز الاشباع بالرمز Ca , Cs لتركيز المحلول من المادة الصلبة (تركيز فوق الاشباع) ، وعند الطبقة الملاصقة للبلورة فان التركيز لن يكون Ca بل سيكون أقل منه ، وذلك بسبب انتقال المادة من داخل المحلول الى البلورة ، مما يخفض تركيز المحلول عند البلورة • وعلى هذا فانه بينما يمثل Ca - Cs درجة فوق الاشباع الظاهرية Apparent Supersaturation فان الدرجة الحقيقية لفوق الاشباع تكون Cb - Cs ، حيث Cb هو التركيز بحذاء البلورة • فالفرق Cb - Cs هو القيمة المطلوبة للتغلب على مقاومة سطح البلورة للانتقال ، بينما يكون فرق التركيز Ca - Cb هو الفرق المسؤول عن انتقال المادة من الوسط الى سطح البلورة (شكل ١٩ ــ ١٠) •

ويُنبغي التنويه الى أن فرق التركيز بين المحلول وسطح البلورة ليس هو العامل الوحيد الذي يؤثر على انتقال المادة الى البلورات • اذ لو كان الامر كذلك ، لنمت كل سطوح البلورات بشكلٍ متساوٍ ، وهذا لا يحصل في الحقيقة • ولو كان نفوذ المواد هو العامل المؤثر الوحيد لأثرت لزوجية المحلول وهذا لم يثبت عمليا في كل الحالات •



(شكل ١٩ ــ ١٠) تركيزات المحلول بحذاء البلورة

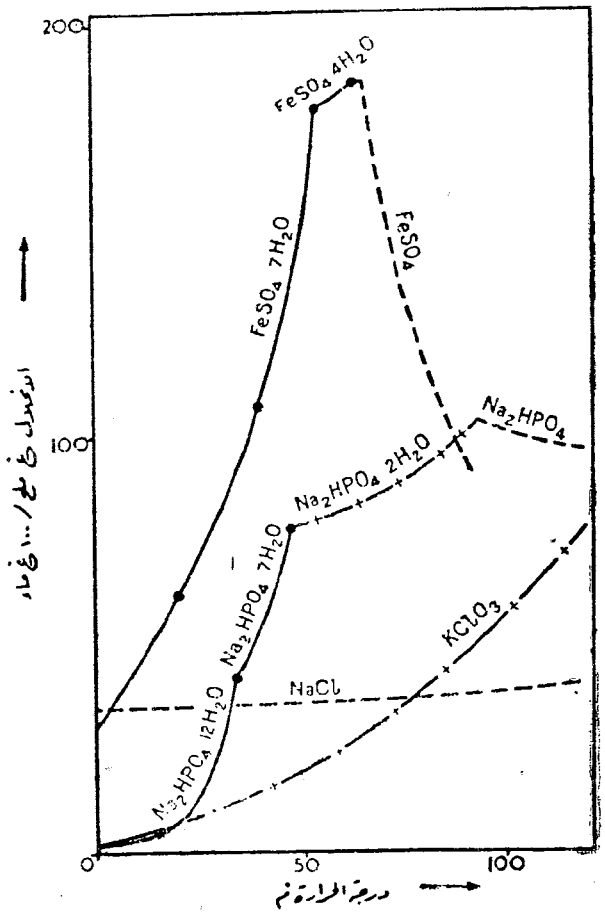
تأثير وجود الشوائب على التبلور :

يلجأ لعملية التبلور عادةً للحصول على المواد بشكل نقي • وعلى الرغم من أن وجود الشوائب الصلبة غير المنحلة في الموا ديساعد على تكون البذيرات ، فانه كثيرا ما يكون سببا لتشوه شكل البلورة الناجمة ، نظرا لعدم نمو سطوح البلورة النامية بالشكل الصحيح • وعادةً لا تتدخل الشوائب الذوابة في عملية التبلور وفي نقاوة البلورة المتكونة ، بل تبقى هذه الشوائب في داخل المحلول • على كل حال هنالك بعض الحالات التي يؤثر فيها وجود الشوائب المنحلة على معدل تكون البذيرات وعلى معدل التبلور ، حيث يعوق وجودها كلاً من تكون البذيرات ونمو البلورات • ويظن في هذه الحالة بأن تدخل هذه الشوائب يعود الى ادمصاصها على سطح البلورة أو على البذيرة • وعلى هذا فانه يمكن الاستفادة من مثل هذه المواد لمنع ترسب بعض المواد وتبلورها مثل ترسب فحمات الكالسيوم في الخلاقين • تتصف هذه المواد المعيقة بأنها ذات وزنٍ جزيئيٍ كبير مثل العفص (التانين Tannin) والصمغ والدكسترين ، وهكزاميتا فوصفات الصوديوم وغيرها • وقد ذكر بأن اضافة ١ر٠ ٪ من حمض كلور الماء ، أو ٦ر٠ ٪ من كلور الرصاص $CL_2 pb$ يمنع نمو بلورات كلور الصوديوم في محاليله •

وقد يحصل الادمصاص على أحد الوجوه ، مما يسبب تغـير شكل البلورة المتكونة أو تشويهها •

تأثير درجة الحرارة على الانحلال :

لا يخفى ما للعلاقة بين الانحـلال وبين التبلور ، وعلى هذا فان دراسـة تأثير درجة الحرارة على الانحلال ، هو دراسة" لهذا التأثير على التبلور • وان أكثر المواد تنحل بصورةٍ أعظم فيما اذا رفعت درجة الحرارة ، ولكن هنالك بعض الحـالات التي يكون فيها عامل تأثير الحرارة على الذوبان سلبيا ، أو يكون مساويا للصفر • ونلاحظ في بعض المواد التي تتصف بتعـدد الشكل البلوري ، أن تأثـير الحرارة لا يكون واحدا على كافة هذه الاشكال البلورية • فعندما يتغير شكل البلورة مع



(شكل ٢٠ ــ ١٠) انحلال الاملاح في الماء بتأثير الحرارة

تغيرات درجة الحرارة فان الخط البياني لتأثير الحرارة يكون متقطعا ، بحيث يكون العامل موجبا في أحد أجزاء الخط سالبا في أجزاء أخرى منه. وهذا ما يشاهد فعلا في حالة بلورات الاملاح المائية ، حيث يكون عامل الحرارة السالب واضحا في البلورات غير الحاوية على الماء ، والشكل (٢٠ ــ ١٠) يبين تأثير درجة الحرارة على ذوبان الاملاح . فكلورات البوتاسيوم مثلا ذات عامل حرارة كبير ولهذا فانها تتبلور بسرعة من محاليلها المشبعة عندما تبرد هذه المحاليل ، بينما يكون عامل حرارة كلور الصوديوم من رتبةٍ ضئيلةٍ ، ولهذا فان كمية ضئيلة منه تتبلور مع التبريد . وفي مثل هذه الاحوال يكون ضروريا الاستعانة بتبخير المذيب للحصول على البلورات . ومن جهةٍ أخرى فان الخط البياني لفصفات الصوديوم الحامضة وكبريتات الحديدي متقطع ، بحيث يتغير عامل الحرارة مع تغير احتواء المادة على الماء البلوري . وهكذا نستطيع بضبط الحرارة أن نحصل على شكل ونوع البلورات المطلوبة ، بحيث تكون نقية خالية من الشوائب ما أمكن ذلك .

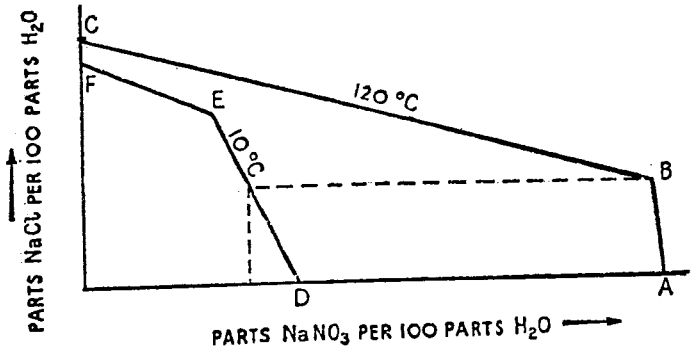
التبلور المجزأ Fractional Crystallization :

الشكل (٢١ ــ ١٠) يبين تأثير اضافة مادة هي كلور الصوديوم على انحلال مادة ثانية تشترك مع الاولى بالشاردة الموجبة وهي آزوتات الصوديوم وذلك عند درجتين من الحرارة هما ١٠°م و ١٢٠°م . فالخط FE يبين تأثير اضافة آزوتات الصوديوم على انحلال كلور الصوديوم وذلك عند الدرجة ١٠°م حيث ينخفض الانحلال مع ازدياد نسبة آزوتات الصوديوم المضافة . ويمثل الخط ED تأثير اضافة كلور الصوديوم على انحلال آزوتات الصوديوم في الماء وذلك عند درجة حرارة ١٠°م . وبالمقابل فان الخط BA يمثل تأثير اضافة كلور الصوديوم على انحلال آزوتات الصوديوم عند درجة ١٢٠°م . فالخط BC يمثل تأثير اضافة آزوتات الصوديوم على انحلال كلور الصوديوم عند درجة ١٢٠° مئوية . والخط AB يمثل أمزجةً مشبعة بالنسبة لآزوتات الصوديوم وغير مشبعة بالنسبة لكلور الصوديوم وذلك في درجة حرارة ١٢٠°م ، بينما الخط CB يمثل أمزجةً مشبعة بالنسبة لكلور الصوديوم وغير مشبعة بالنسبة لآزوتات الصوديوم .

والنقطة B تمثل مزيجا مشبعا من كلتا المادتين في الدرجة ١٢٠° . والنقطة E تمثل محلولا مشبعا من كلتا المادتين وذلك عند درجة الحرارة /١٠/ مئوية .
والخط الوهمي الذي يصل النقطة B بالنقطة E تنتظم عليه محاليل مشبعة بكلور الصوديوم وآزوتات الصوديوم عند درجات من الحرارة تتفاوت من ١٢٠° الى ١٠° مئوية .

والفصل بين المادتين في أمزجتهما يمكن أن نحصل عليه بأن نحصل على المحلول المشبع من كلتا المادتين عند الدرجة ١٢٠°م (النقطة B) ثم تبرد حتى الدرجة ١٠°م . فعند هذه الدرجة يحتوي المحلول كمة أكبر من كلور الصوديوم وكمية أقل من آزوتات الصوديوم حيث ستتبلور الزيادة من الاخير بشكلٍ نقي والمحلول الباقي سوف يكون أقل اشباعا بالنسبة لكلور الصوديوم .

تسمى عملية البلورة هذه بالتبلور المجزأ وهي تستعمل لفصل بعض المواد مثل فصل مماكبات البارا نترو طولوين عن الاورثو والميثا .



(شكل ٢١ ــ ١٠) فصل مادتين بالتبلور المجزأ

مراجع الوحدة العاشرة (التبلور)

REFERENCES

1. Ridgway , K., and Carean , O. H., J. Pharm. Pharmacol . , **29** , 48p (1977)
2. Sumners , M. P., Enever , R. P., and Carless , J. E., IBID, **28** , 89 (1976)
3. Jordan, D., and Carless, J. E., IBID , **28**, 410 (1976)
4. Florence, A. T., and Salole, E. G., IBID., **28** , 637 (1976) .
5. Sumners, M. P., Carless, J. E., and Enever , R. P., IBID., **22**, 615 (1970)
6. Ridgway, K., Glasby, J., and Rosser , P. H., IBID., **21** , 24s (1969)
7. Pearson, J. T., and Varney, G., IBID., **21**, 60s (1969)
8. Moustafa, M. A., and Carless, J. E., IBID., **21** , 359 (1969).
9. Lyman, Rufus, and Sprowls , « TextBook of Pharmaceutical Compounding and Dispensing » 2nd. Ed., Lippincott.
10. Khawam, M. N., « Advances In Technology of Tablet Coating » Week of Science, Damascus (1976) .
11. Khawam, M. N., « Technology of Pharmaceutical Suspensiona » Week of Soience Damascus (1977) .
12. Cohn, R. M., and Skauen, D. M., J. Pharm. Sci., **53**, 1040 (1964) .
13. Shotton, E. and Rees, J. Pharm. Pharmacol., **18**, 160s (1966) .
14. Carlrss, J. E., Moustafa, M. A., and Rapson, H. D., IBID., 190s (1966).
15. Ridgway, K., and Tarbuck, K. J., IBID., **18** , 168s (1966).
16. Nekrasov , B., « Text-Book of General Chemistry » Peace Publ. Moscow.
17. Osipow, « Surface Chemistry; Theory and Industial Applications » Reinhold Publ.
18. Reutov, O., « Theoretical , Principles of Organic Chemistry » Mir Ppble., Moscow .
19. Glinka, N., « General Chemistry » Peace Publ. Moscow .
20. Schwartz, A. M., Perry, J. W., and Berch, J., « Surface active Agents » Vol. 1,2, Interscience Publ., (1966) .
21. Lachman, Lieberman, and Kanig, « The Theory and Practice of Industrial Pharmacy » 2nd. Ed. Lea and Febiger (1976) .
22. Martin, E. W., « Remington's Pharmaceutical Sciences » 15th. Ed., Mack. Publ. (1975) .
23. Rawlins , « Bentleys Text-Book of Pharmaceutics » 8th. Ed., Baillière and Tindall (1977) .
24. Bean, Bechett, and Carless, « Advances in Pharmaceutical Sciences » Vol. 3, Academic Press.