



Τμήμα Δειφορικής Γεωργίας

Γεωπονική Σχολή
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

Εργαστηριακές Ασκήσεις Αναλυτικής και Οργανικής Χημείας

Αγγελική Απ. Γαλάνη

Χημικός PhD, Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό (ΕΔΙΠ)

6^η Εργαστηριακή Άσκηση ΕΚΧΥΛΙΣΗ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εκχύλιση χρησιμοποιείται:

Για την παραλαβή μιας ένωσης από ένα διάλυμα (φορέα), με τη χρήση κάποιου διαλύτη.

Για το διαχωρισμό στερεού μίγματος στα συστατικά του.

Για τον καθαρισμό μιας ένωσης από ανεπιθύμητες προσμίξεις.

Η εκχύλιση στηρίζεται στη χρήση ενός διαλύτη που διαλύει μία ουσία, αλλά δε διαλύει τα άλλα συστατικά

Η τεχνική της χαρακτηρίζεται από ταχύτητα και απλότητα

Είναι μέθοδος με ευρεία εφαρμογή

Τύποι εκχύλισης

Υγρή - Υγρή Εκχύλιση (Liquid-Liquid Extraction, LLE)

- Εκχύλιση διαλύματος μίγματος ουσιών με υγρό.
- Κατανομή της ουσίας στις δυο υγρές φάσεις.

Εκχύλιση Στερεού Υγρού Solid- Liquid Extraction, SLE (Έκπλυση, Leaching)

- Με την εκχύλιση στερεού υγρού (έκπλυση) επιτυγχάνεται αφαίρεση συστατικών από ένα μείγμα στερεών, φέρνοντας το στερεό υλικό σε επαφή με έναν υγρό διαλύτη που διαλύει αυτά τα συγκεκριμένα συστατικά

Εκχύλιση Στερεής Φάσης (Solid-Phase Extraction, SPE)

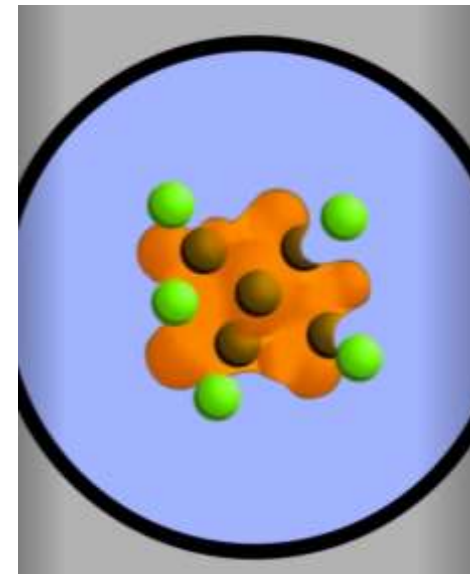
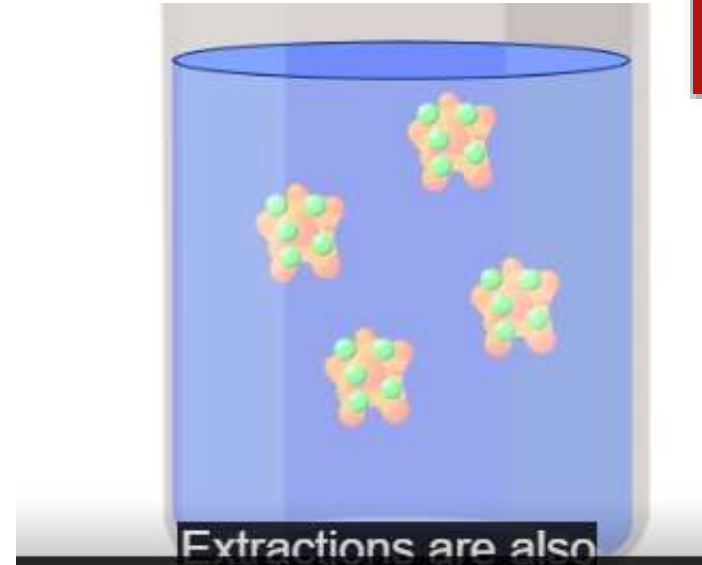
- Χρησιμοποιείται κυρίως για:
 - Προσυγκέντρωση (pre-concentration) προσδιοριζόμενης ουσίας, (αναλυτή) από μεγάλους όγκους δειγμάτων.
 - Καθαρισμό δείγματος.
- Χρονοπρογραμματιζόμενες δειγματοληψίες πεδίου (time-programmed field sampling).

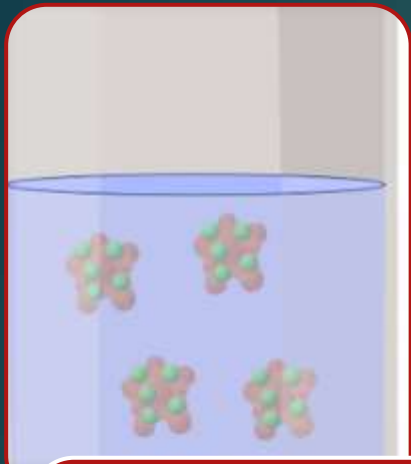
Εκχύλιση Στερεού Υγρού

Solid- Liquid Extraction, SLE

LEACHING

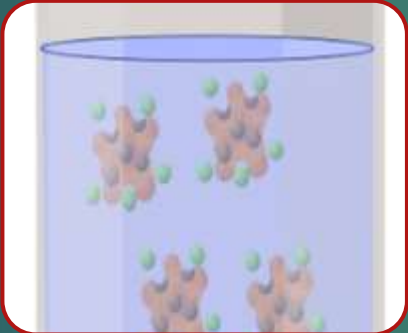
- ▶ Η διαλυμένη ουσία μεταφέρεται από μια στερεά φάση σε μια υγρή φάση. Διασπείρεται σε στερεά μήτρα και όχι σε υγρό φορέα όπως συμβαίνει στην υγρή-υγρή εκχύλιση.
- ▶ Η στερεή φάση που περιέχει τη διαλυμένη ουσία διασπείρεται στον διαλύτη και αναμιγνύεται με αυτόν.





Η διαλυμένη
ουσία
εκχυλίζεται
από τη στερεά
φάση στον
διαλύτη

Στη
συνέχεια η
στερεά
φάση
αφαιρείται
με διήθηση



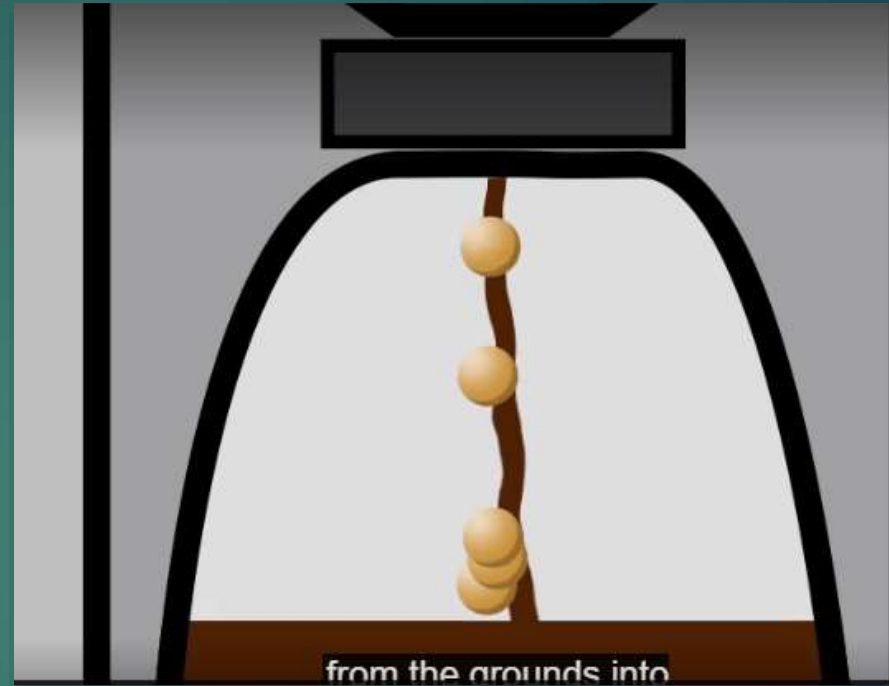
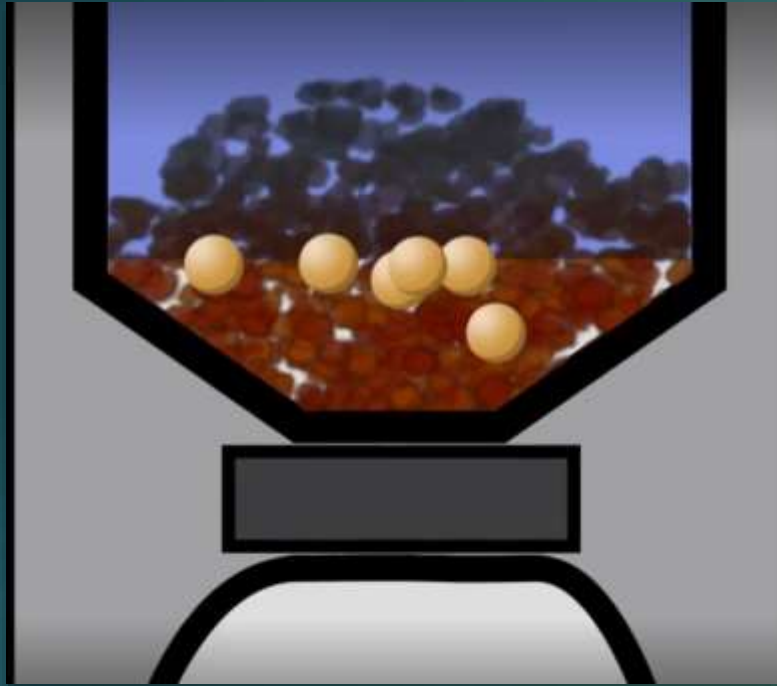
Διαλυμένη
ουσία





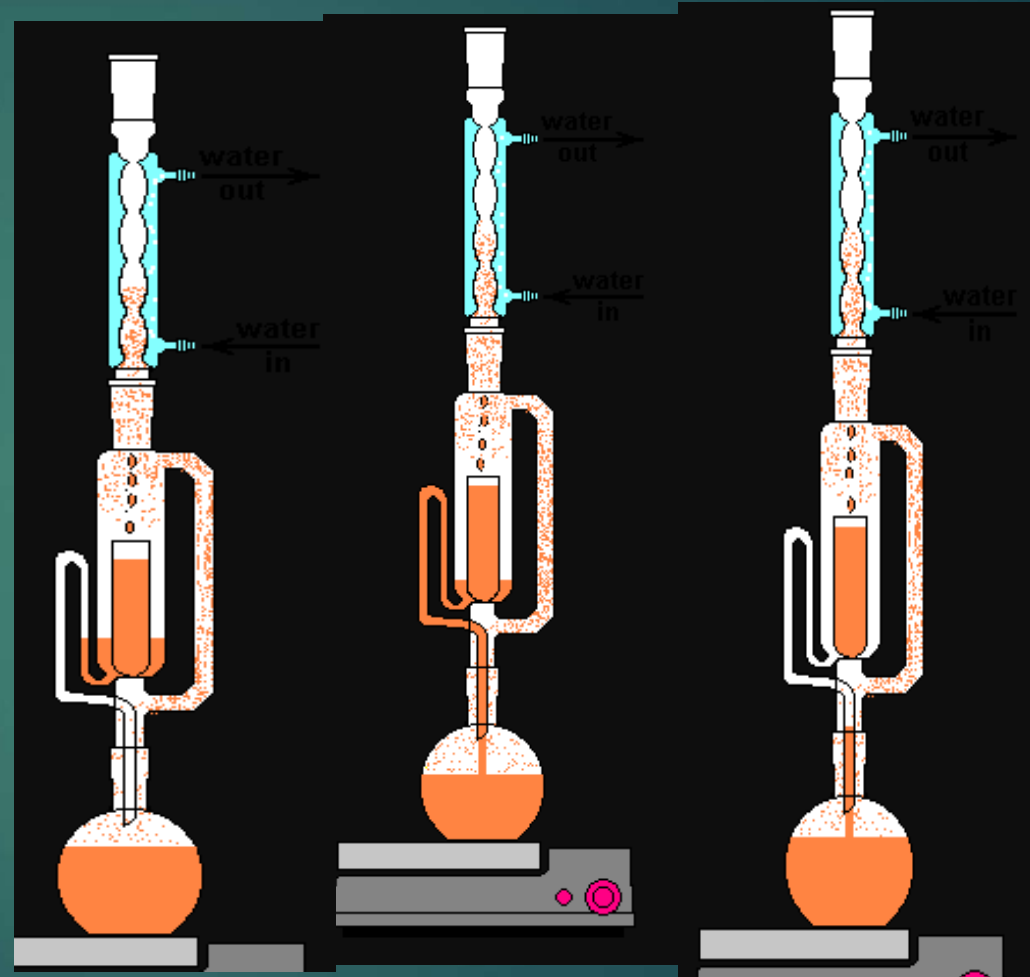
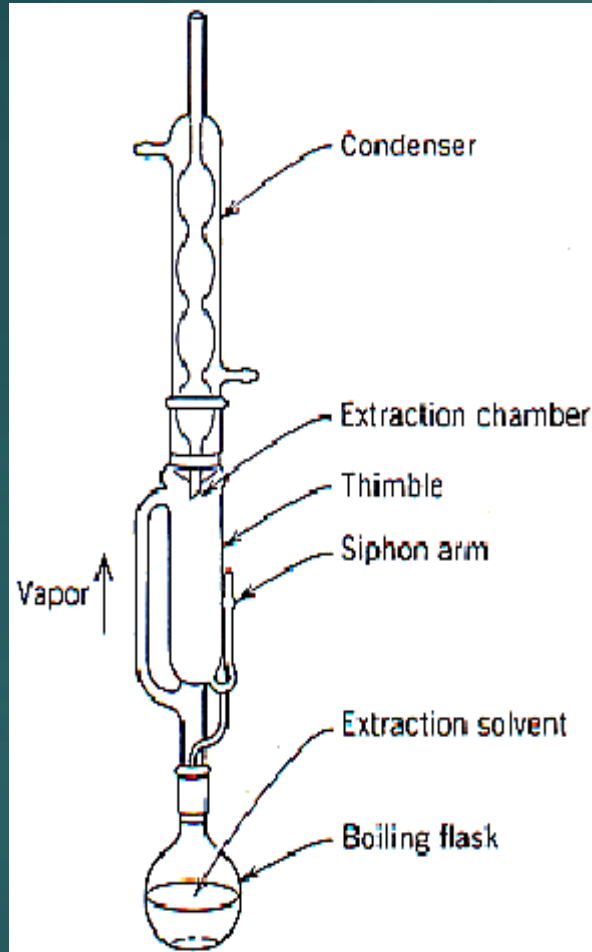
Απλό παράδειγμα εκχύλισης στερεού - υγρού

Ένα απλό παράδειγμα εκχύλισης στερεού-υγρού είναι η παρασκευή καφέ. Ζεστό νερό ρίχνεται πάνω σε αλεσμένους κόκκους καφέ.

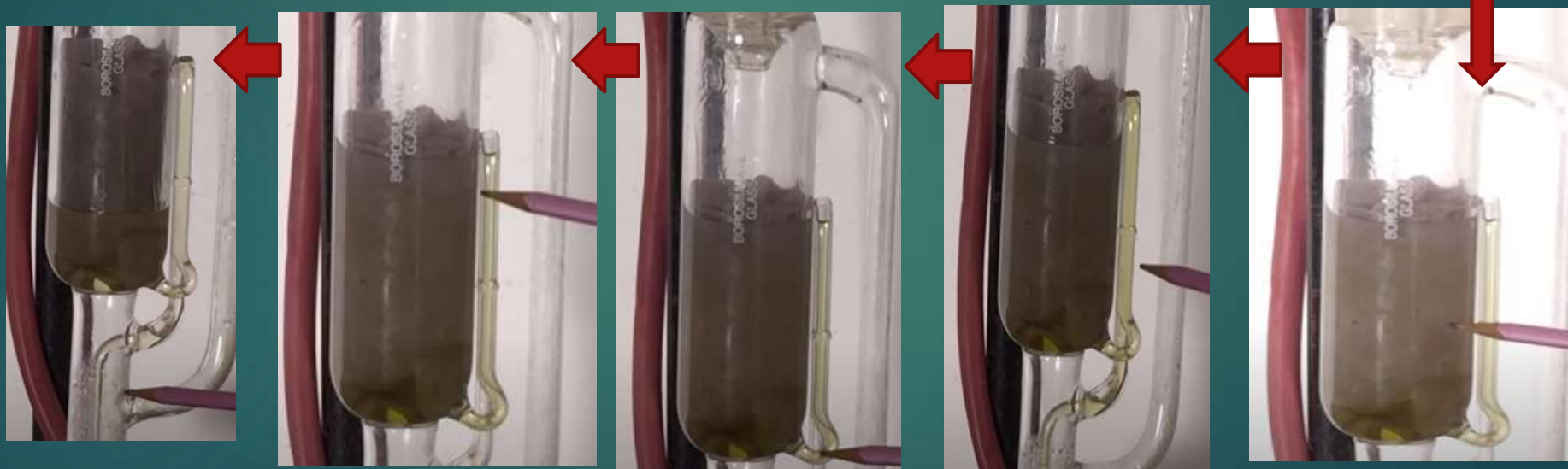
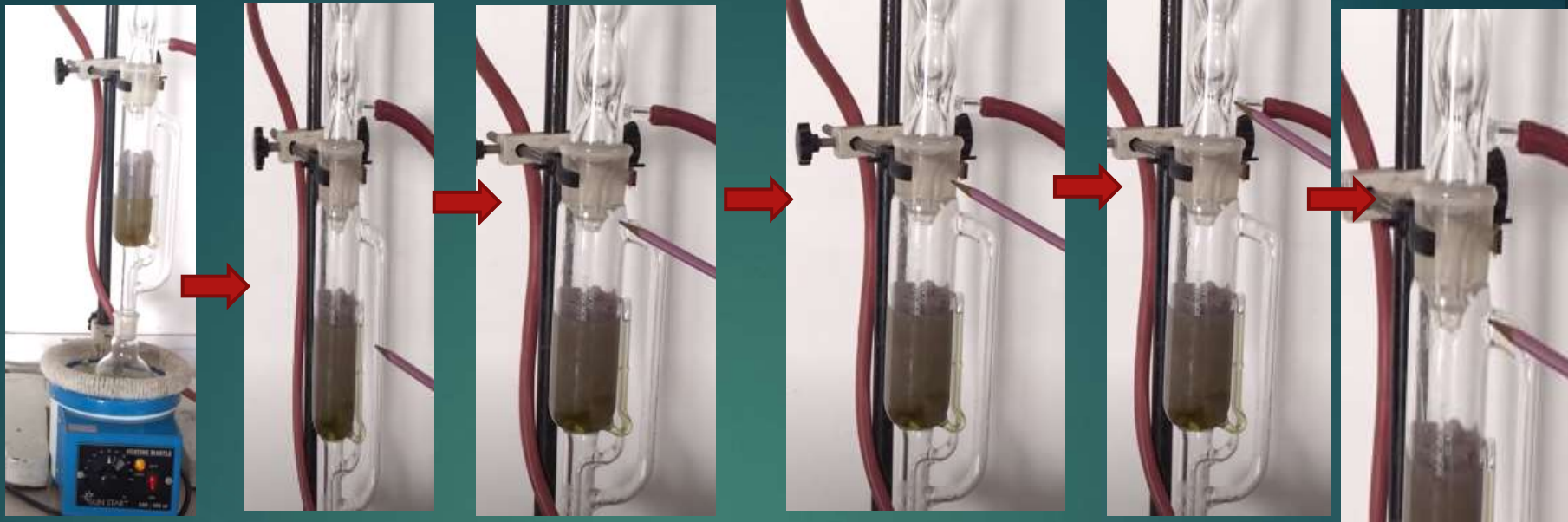


Οι γευστικές ουσίες του καφέ εκχυλίζονται στο νερό και δίνουν τον καφέ.

Εκχύλιση Soxhlet







Εκχύλιση Soxhlet

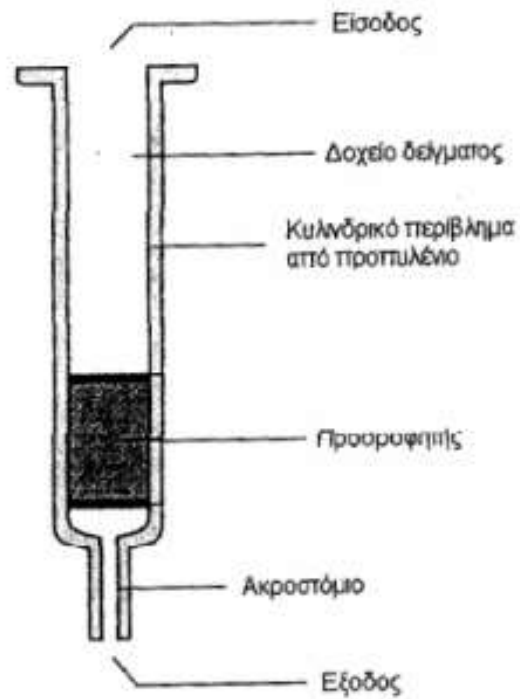
<https://www.youtube.com/watch?v=SEicK9UT7pY>

Στην εκχύλιση κατά Soxhlet μια μικρή ποσότητα διαλύτη εκχύλισης, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για μια μεγάλη ποσότητα στερεού δείγματος.

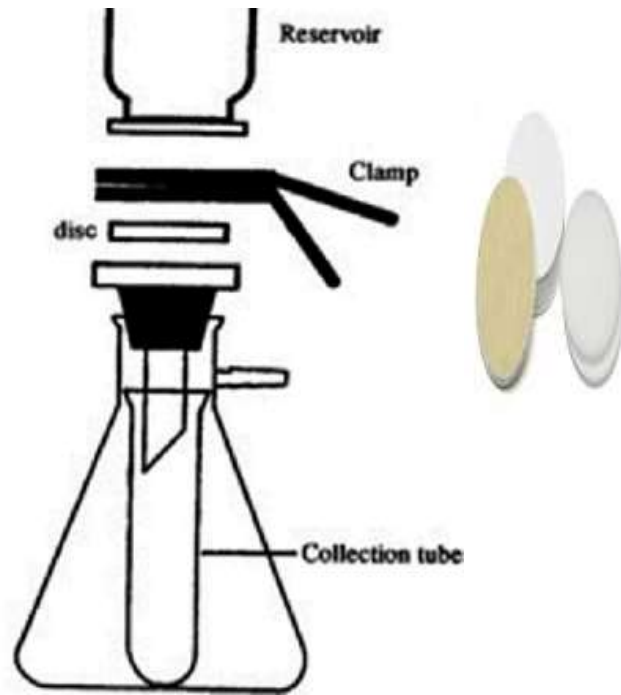


Συσκευές SPE

Φυσίγγιο



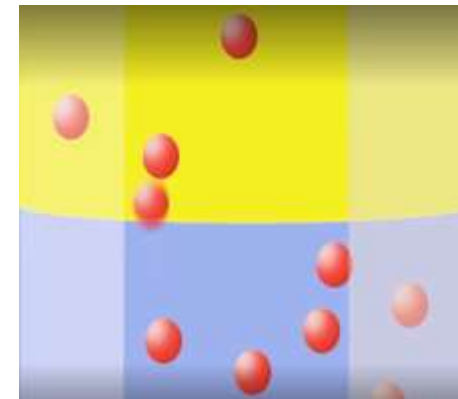
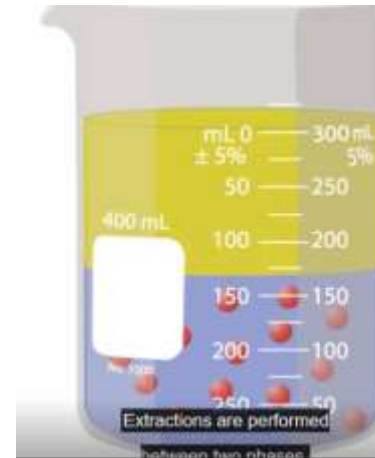
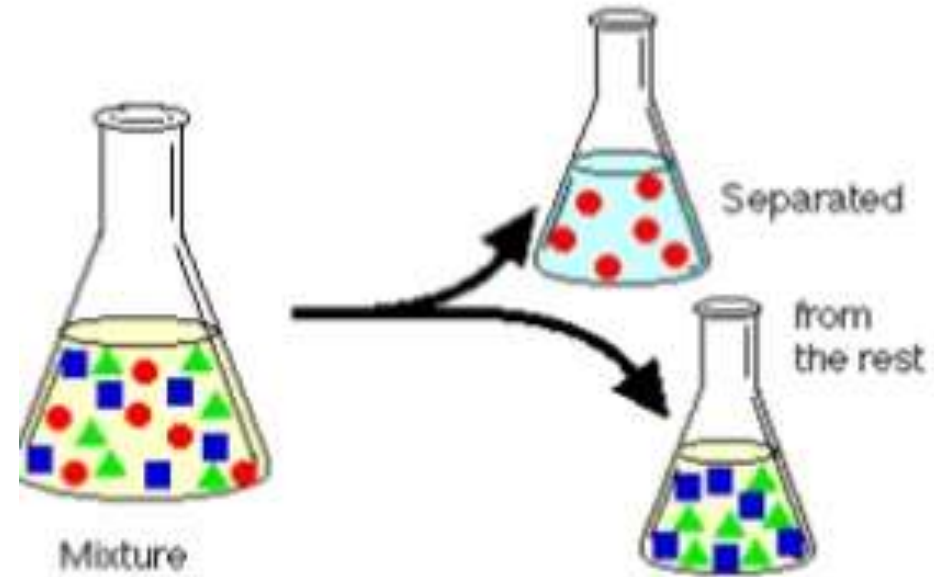
Δίσκος μεμβράνης



Solid
Phase
Extraction,
SPE

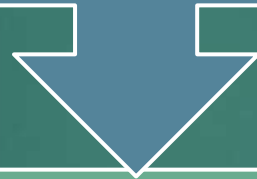
Υγρή – Υγρή Εκχύλιση

- ▶ Χρήσιμη ως τεχνική για να διαχωριστούν τα συστατικά ενός μίγματος.
- ▶ Η διαλυμένη ουσία μεταφέρεται από μία υγρή φάση σε μια άλλη υγρή επίσης φάση.



Αρχές Υγρής –Υγρής Εκχύλισης

Είναι μια τεχνική διαχωρισμού που βασίζεται στην ισορροπία κατανομής ουσιών μεταξύ δύο φάσεων οι οποίες αναμιγνύονται ελάχιστα μεταξύ τους.

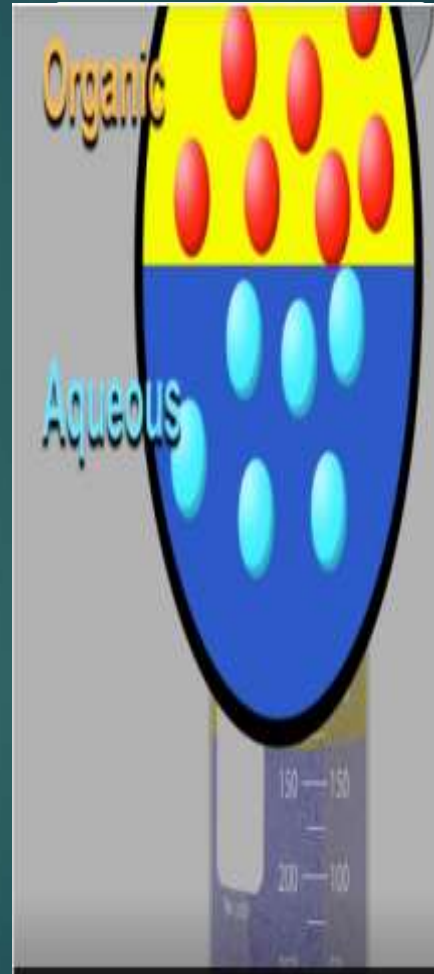
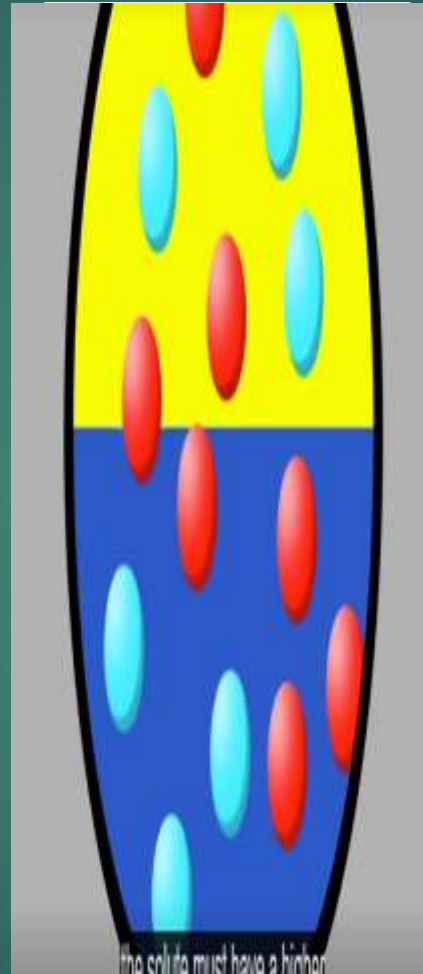
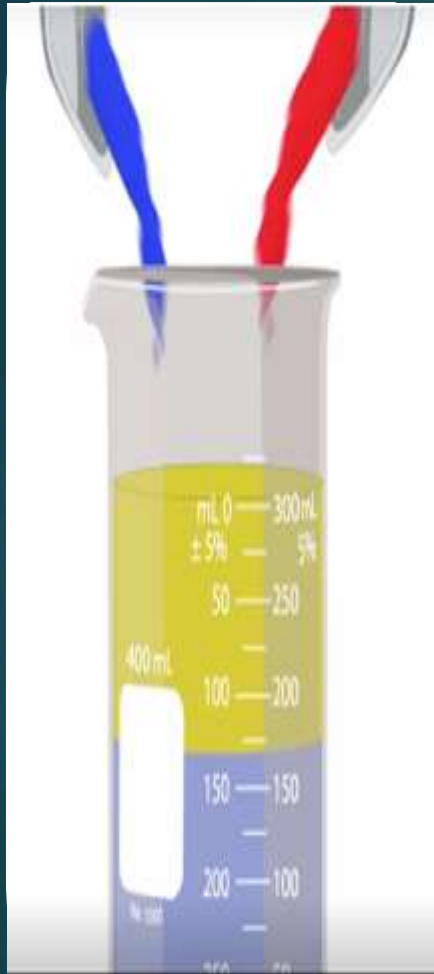


Τα συστατικά του μίγματος κατανέμονται ως εξής:

τα ανόργανα άλατα και οι πολικές οργανικές ουσίες σε μια υδατική φάση (aqueous)

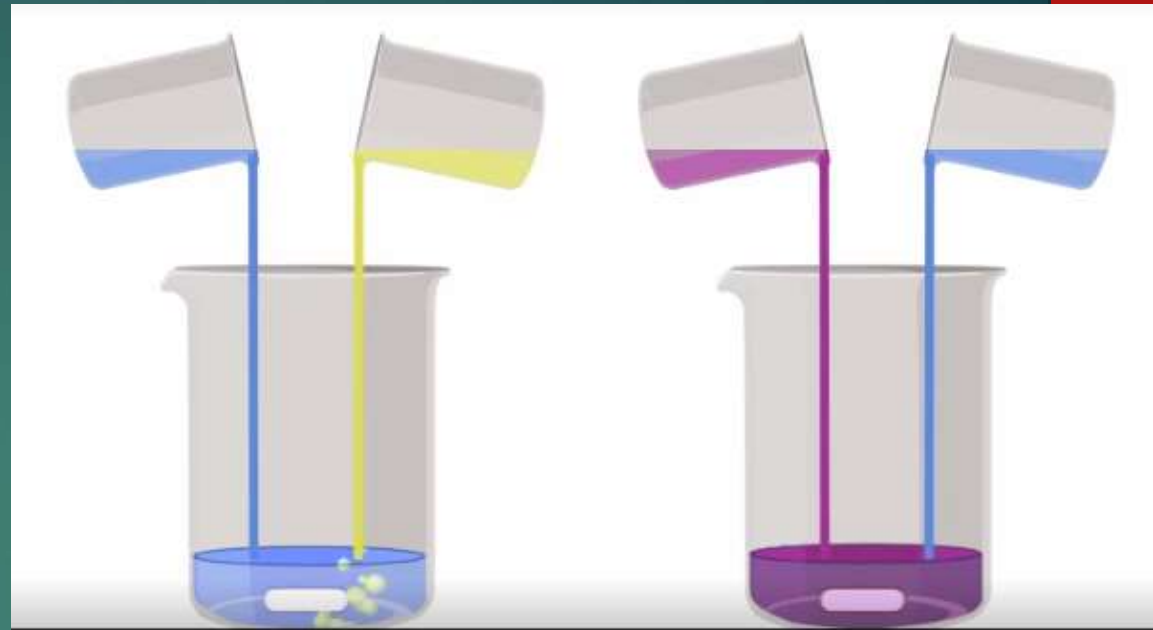
οι μη πολικές οργανικές ουσίες σε μια οργανική φάση (organic)

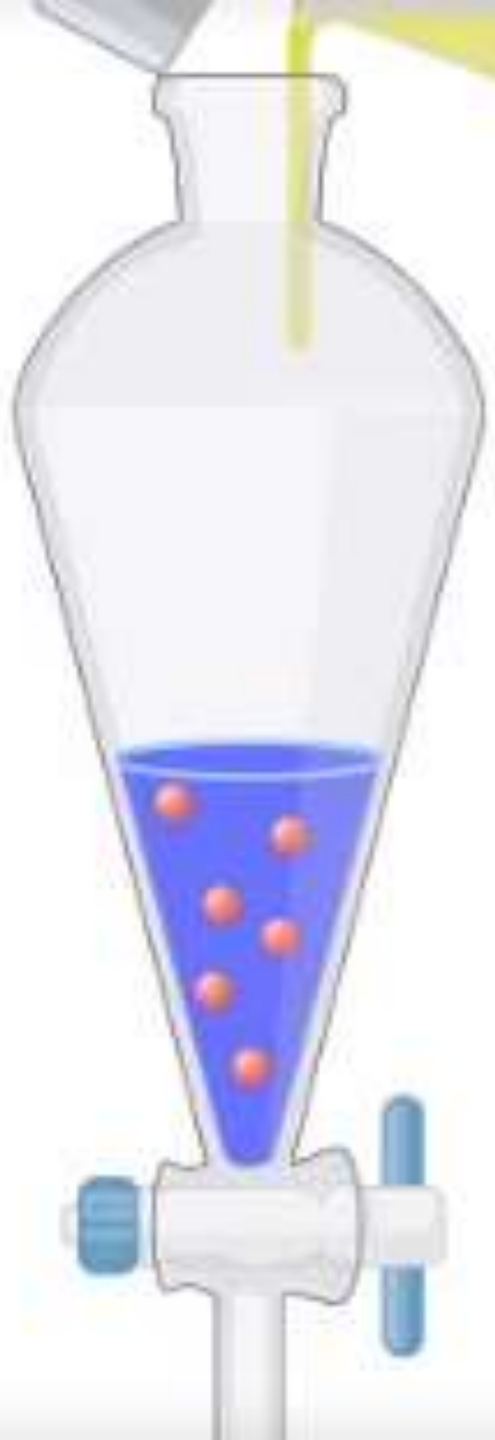
Κατανομή συστατικών στις δυο φάσεις



► Οι δύο φάσεις πρέπει να είναι ελάχιστα αναμίξιμες ώστε να παραμένουν ως ξεχωριστές φάσεις, όπως το λάδι και το νερό.

► Τα αναμίξιμα διαλύματα είναι εντελώς ομογενή μετά την ανάμιξη.

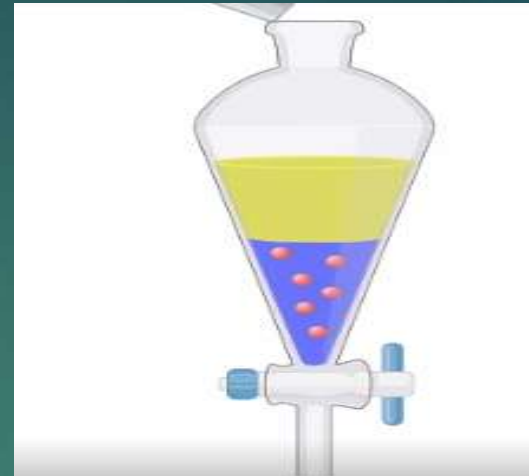




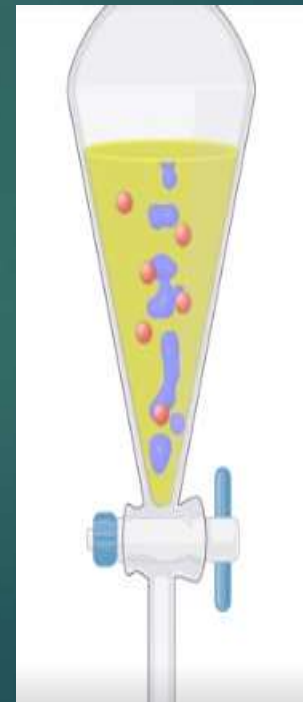
Στην υγρή – υγρή εκχύλιση
χρησιμοποιείται η
διαχωριστική χοάνη

- ▶ Στην απλούστερη περίπτωση, εμπλέκονται τρία συστατικά:
- ▶ η διαλυμένη ουσία,
- ▶ το υγρό φορέας
- ▶ και ο διαλύτης

Το αρχικό μείγμα, που περιέχει τη διαλυμένη ουσία διαλυμένη στο υγρό φορέα, αναμιγνύεται με τον διαλύτη.



Κατά την ανάμιξη η διαλυμένη ουσία μεταφέρεται από το υγρό φορέα στον διαλύτη, αρκεί η διαλυμένη ουσία να είναι πιο διαλυτή στον διαλύτη από ότι στο υγρό φορέα, και εφόσον το υγρό και ο διαλύτης φορέας είναι μη αναμίξιμα.

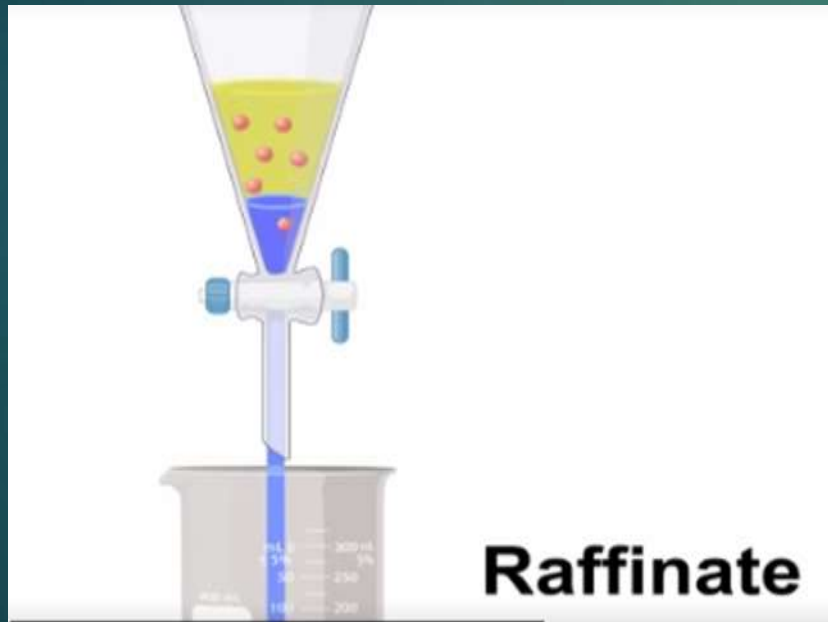


Το πυκνότερο διάλυμα
καταλήγει στον πυθμένα.



Υπάρχουν δύο φάσεις

Το υπόλειμμα (raffinate), που περιέχει το υγρό φορέα

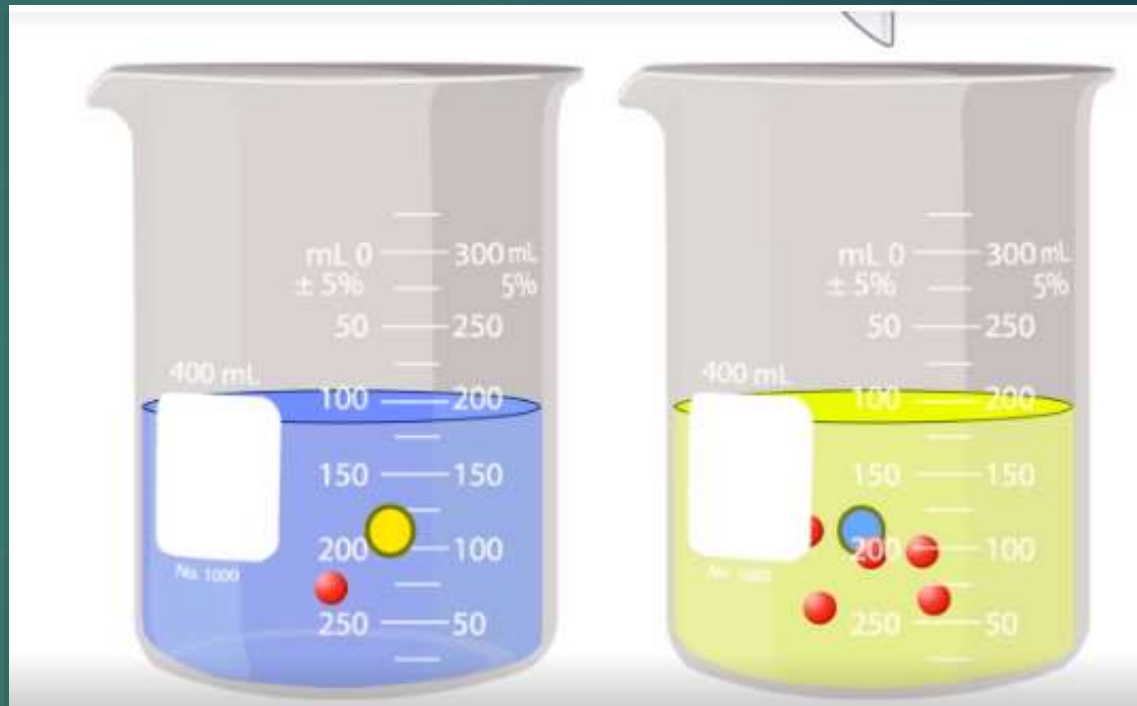


Το εκχύλισμα, (extract) που περιέχει τη διαλυμένη ουσία και τον διαλύτη



Στην πραγματικότητα, είναι πιθανό να υπάρχει υπόλειμμα κάθε συστατικού και στις δύο φάσεις.

Για το λόγο αυτό οι εκχυλίσεις με συγκεκριμένο διαλύτη επαναλαμβάνονται.



Νόμος εκχύλισης

Όταν σε ένα σύστημα διαλυτών 1 και 2 οι οποίοι δεν αναμιγνύονται προστεθεί μία τρίτη ουσία διαλυτή και στους δύο τότε η ουσία κατανέμεται μεταξύ αυτών έτσι ώστε ο λόγος των συγκεντρώσεων της στους δύο διαλύτες να είναι σταθερός σε σταθερή θερμοκρασία.

Συντελεστής κατανομής K_D

Μια ουσία κατανέμεται μεταξύ δύο φάσεων, (από τις οποίες η μία συνήθως είναι υδατική και η άλλη κάποιος οργανικός διαλύτης), με συγκεκριμένη αναλογία για σταθερή τιμή θερμοκρασίας η οποία εκφράζεται με το συντελεστή κατανομής αυτής K_D

$$K_D = C_1 / C_2$$

- ▶ C_1 = Η συγκέντρωση της ουσίας στο διαλύτη 1
- ▶ C_2 = Η συγκέντρωση της ουσίας στο διαλύτη 2

ΠΡΟΣΟΧΗ

Ο διαχωρισμός με τη μέθοδο της εκχύλισης έχει καλύτερα αποτελέσματα όταν πραγματοποιούνται πολλές εκχυλίσεις με λίγο διαλύτη κάθε φορά και όχι όταν γίνεται μια εκχύλιση με όλο τον όγκο του διαλύτη ο οποίος θα χρησιμοποιηθεί.

Κριτήρια για την επιλογή του πιο κατάλληλου μέσου εκχύλισης

Να μην αντιδρά με την ουσία που επρόκειτο να εκχυλιστεί

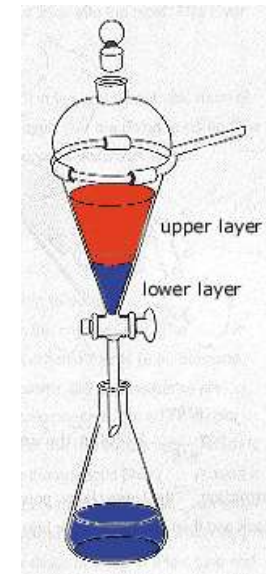
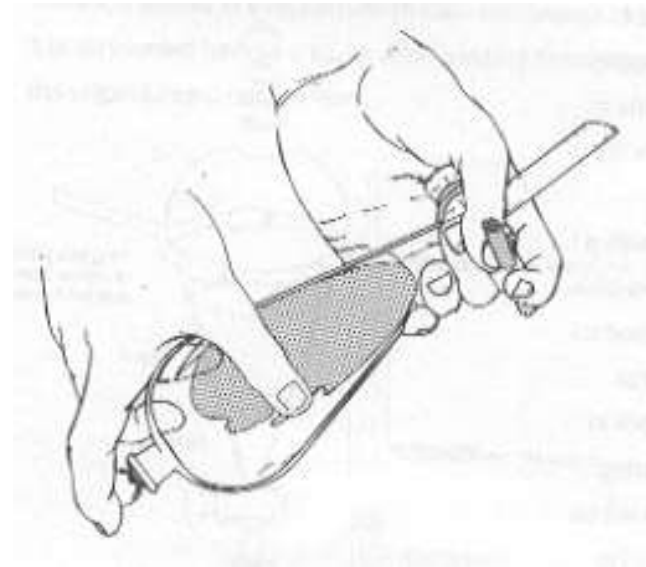
- Να διαλύει μόνο την ουσία που πρέπει να εκχυλιστεί
- Να έχει χαμηλό σ.ζ. ώστε να μπορεί στο τέλος να γίνει εύκολα η απομόνωση της ουσίας.
- Να μην είναι ούτε τοξικός ούτε εύφλεκτος

Στην περίπτωση υγρής-υγρής εκχύλισης

- Να έχει πολύ διαφορετική πυκνότητα από την άλλη φάση της εκχύλισης έτσι ώστε να μπορεί να γίνει εύκολα ο διαχωρισμός των δύο φάσεων
- Να μην διαλύεται στην άλλη φάση ούτε και να σχηματίζει σταθερό γαλάκτωμα με αυτή.

Χρήση διαχωριστικής χοάνης

- ▶ Προστίθεται στη χοάνη το διάλυμα της ουσίας
- ▶ Προστίθεται στη χοάνη ποσότητα δεύτερου διαλύματος (εκχυλιστικού υγρού). Ο συνολικός όγκος των δύο διαλυμάτων δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερος από τα $2/3$ του όγκου της διαχωριστικής χοάνης.
- ▶ Τοποθετείται το πώμα στη χοάνη και απομακρύνεται αυτή από το στήριγμα.
- ▶ Η διαχωριστική χοάνη αναστρέφεται, ενώ κρατιέται με το ένα χέρι το πώμα της και με το άλλο η στρόφιγγα και ανακινείται δυνατά.

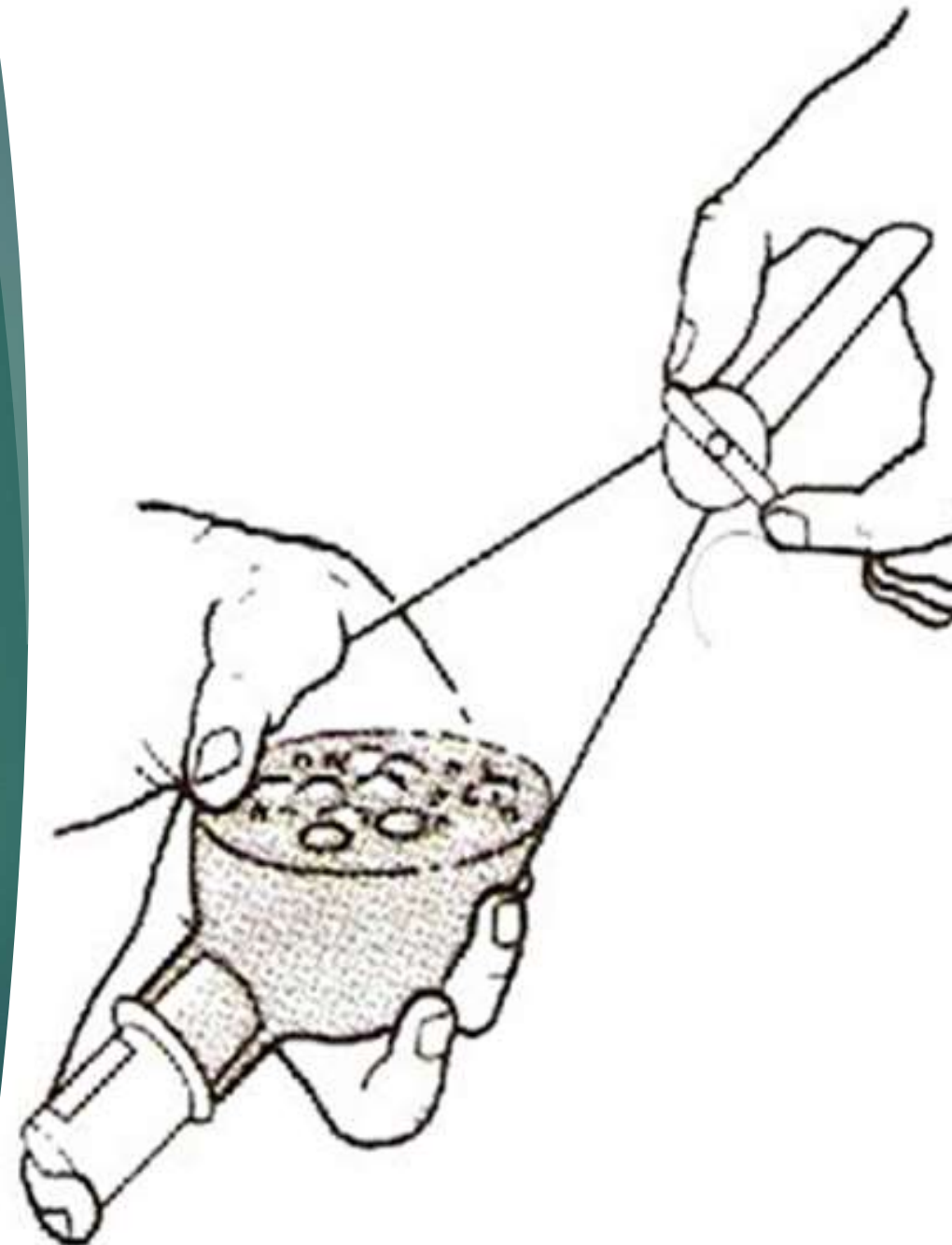


Κατά την διαδικασία της εκχύλισης κρατιέται καλά το πώμα της διαχωριστικής

Κρατιέται καλά το πώμα γιατί η πίεση που δημιουργείται από την τάση ατμών των υγρών με την ανάμιξή τους μπορεί να το πετάξει και έτσι να προκληθεί ατύχημα.

Ο κίνδυνος αυτός μεγεθύνεται όταν:

- ▶ χρησιμοποιούνται πτητικοί διαλύτες,
- ▶ το διάλυμα εκχύλισης είναι θερμό,
- ▶ η υδατική φάση περιέχει ανθρακικά άλατα οπότε το διοξείδιο του άνθρακα που σχηματίζεται δημιουργεί μεγάλη πίεση



Η διαχωριστική χοάνη στηρίζεται κατακόρυφα και αναμένεται ο διαχωρισμός των δύο φάσεων

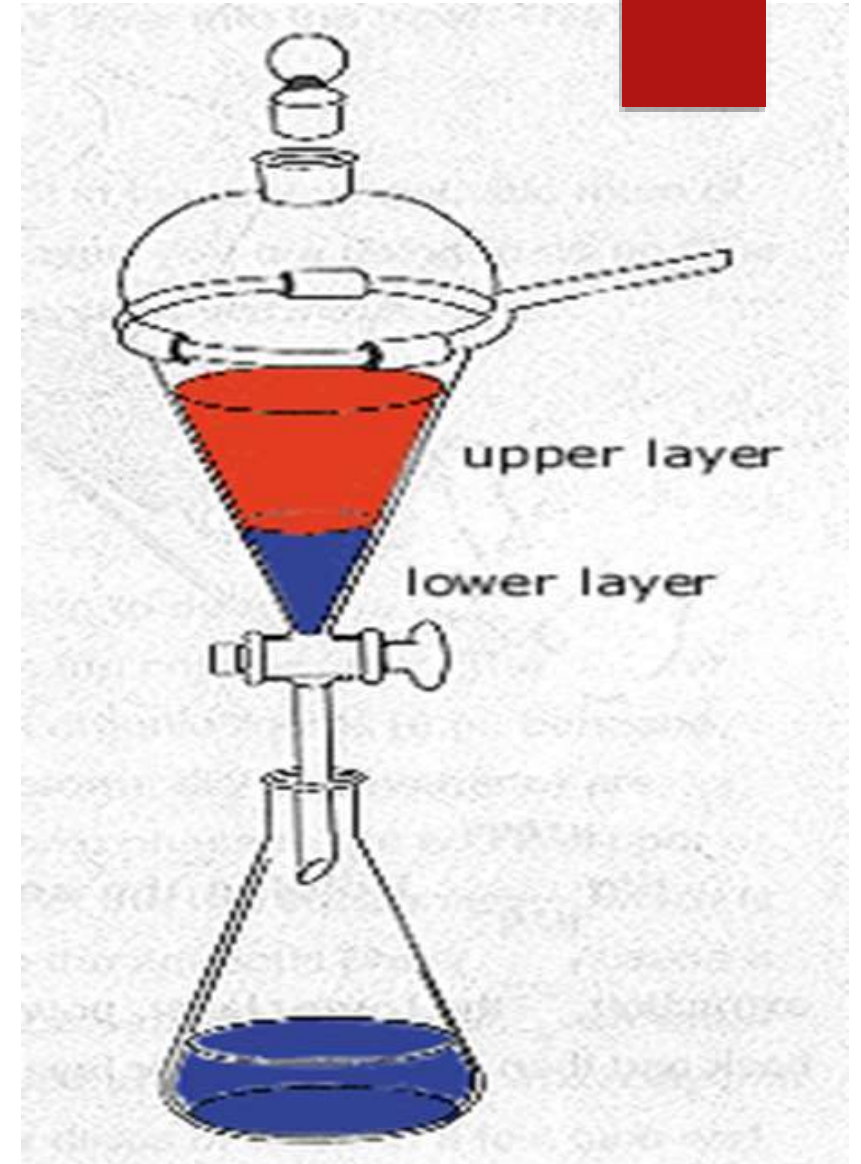
Η πάνω φάση είναι πάντα η πιο ελαφριά.

Για παράδειγμα:

- ▶ νερό- αιθέρας, η πάνω φάση ο αιθέρας
- ▶ νερό - τετραχλωράνθρακα η πάνω φάση ο τετραχλωράνθρακας
- ▶ νερό - διχλωρομεθάνιο, η πάνω φάση το νερό κλπ.

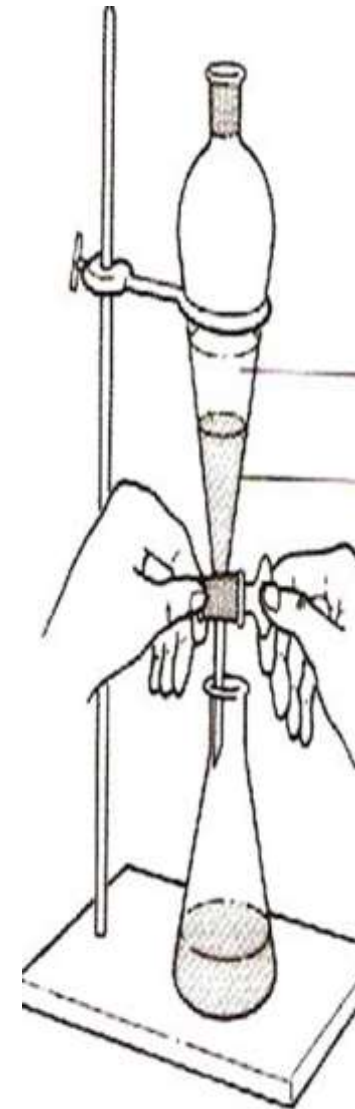
Στην περίπτωση σχηματισμού γαλακτώματος οι δυο στιβάδες δεν μπορούν να διαχωριστούν

Τότε προστίθεται NaCl και τα κολλοειδή σωματίδια αποφορτίζονται και το γαλάκτωμα καταστρέφεται



Συλλογή εκχυλίσματος

- ▶ Το πώμα αφαιρείται από τη διαχωριστική χοάνη και ανοίγεται η στρόφιγγα έτσι ώστε να απομακρυνθεί η κάτω φάση.
- ▶ Τα εκχυλίσματα συλλέγονται και ξηραίνονται και η καθαρή ουσία απομονώνεται αφού αποσταχθεί ο διαλύτης.



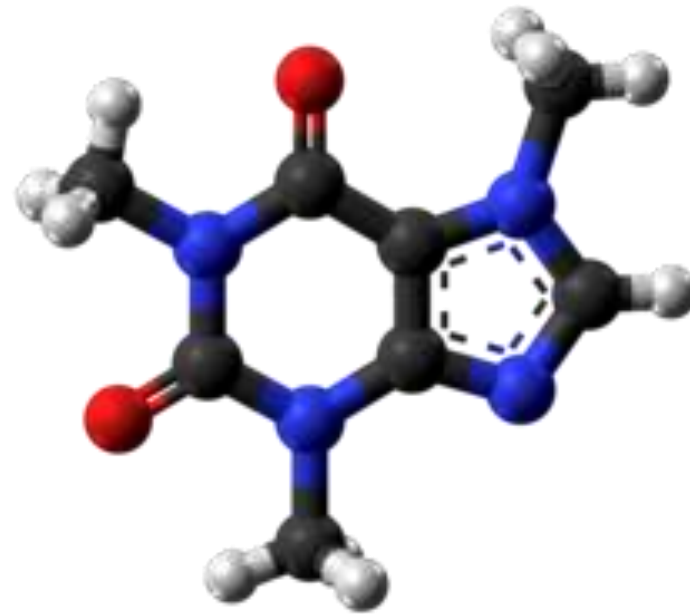
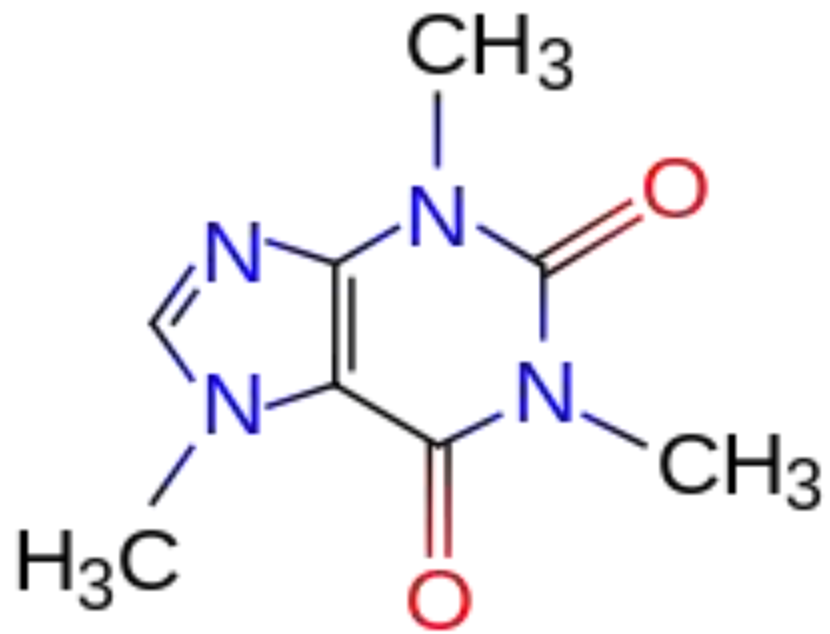


ΤΕΧΝΙΚΗ ΥΓΡΗΣ-ΥΓΡΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

https://www.youtube.com/watch?v=1YEAB_qHK4Q

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΦΕΪΝΗΣ ΑΠΟ ΤΣΑΪ



Καφεΐνη Μ.Β. 194,19 Σ.Τ.: 235 ° C

Η καφεΐνη είναι λευκή κρυσταλλική ουσία με πικρή γεύση. Από χημική άποψη υπάγεται στα αλκαλοειδή της ξανθίνης (3,7-διωδρο-πουρινο-2,6-διόνη). Βρίσκεται σε πολλές φυτικές ουσίες της διατροφής, αφεψήματα και αναψυκτικά.

Δρα ως ψυχοδιεγερτικό φάρμακο και ταυτόχρονα έχει ήπιες καρδιοτονωτικές και διουρητικές ιδιότητες.

Σε μικρότερες ποσότητες απαντάται στα φύλλα πολλών φυτών και φαίνεται πως βιολογικά δρα ως φυσικό εντομοκτόνο, (παραλύει και θανατώνει κάποια έντομα).

Πηγή	Καφεΐνη, %
Κόκκοι καφέας <i>arabica</i>	1,1
Κόκκοι καφέας <i>robusta</i>	2,2
Φύλλα τσαγιού (<i>camellia sinensis</i>)	3,5
Κορπός κόλα (<i>Cola acuminata, nitida</i>)	1,5
Τσσί μοτέ (<i>Ilex paraguariensis</i>)	<0,7
Γκουαράνο (<i>Paulinia carana</i>)	>4
Κακάο (<i>Theobroma cacao</i>)	0,03



Αφέψημα (225 g)	Καφεΐνη, mg	Αναψυκτικό (330 mL)	Καφεΐνη, mg
Καφές φίλτρου	115-175	Red Bull (230 g)	80
Καφές βραστός	80-135	Mountain Dew	55
Καφές espresso (57 g)	100	Dr. Pepper	41
Καφές στιγμιαίος (instant)	65-100	Pepsi-Cola	37,5
Τσάι (ice-tea)	47	Diet Pepsi	36
Τσάι (βραστό)	60	Coca-Cola (classic)	34
Τσάι στιγμιαίο (instant)	30	Vanill Coke	34
Πράσινο τσάι	15	Nestea Sweet Iced Tea	26
Ζεστό κακάο	14	Sprite	0
Καφές Decaf (βραστός)	3-4	7-Up	0

Τα φύλλα τσαγιού είναι πλουσιότερη πηγή καφεΐνης σε σχέση με τους κόκκους του καφέ. Ωστόσο χρησιμοποιούνται σε μικρότερη ποσότητα για παρασκευή αφεψήματος, και για αυτό ένα τυπικό σερβίρισμα τσαγιού περιέχει λιγότερη καφεΐνη από ένα αντίστοιχο καφέ.

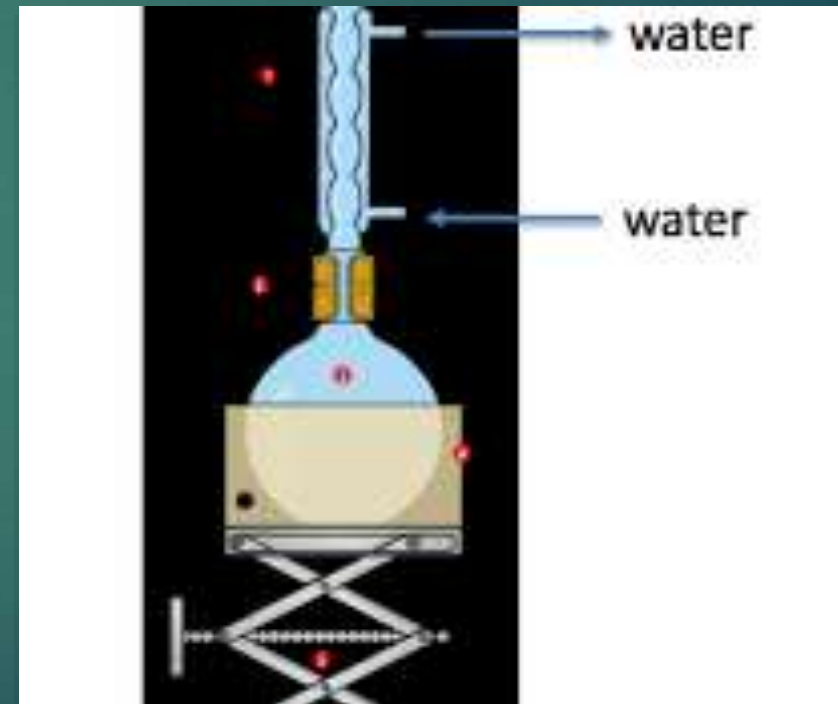
Αντιδραστήρια- Σκεύη-Όργανα

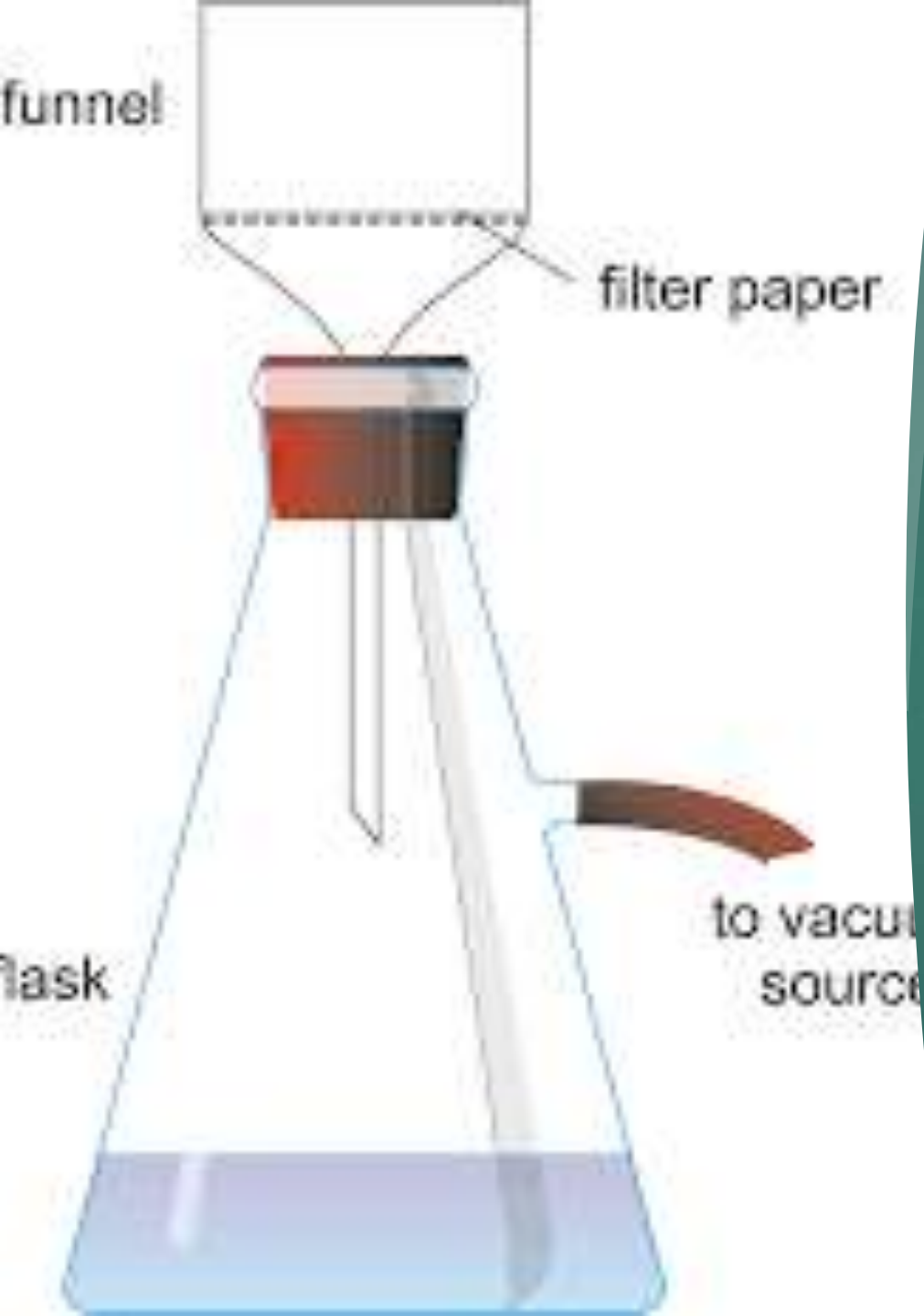
200 mL απεσταγμένο H_2O , 15 g CaCO_3 , 15 g τσαγιού, 100 mL διαλύματος $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CHCl}_3$ (1:1), 7 g άνυδρο στερεό Na_2SO_4 , 15 g NaCl , σφαιρική φιάλη των 500 mL, ψυκτήρας, κωνική φιάλη κενού, χωνί Buchner, υδραντλία κενού, λάστιχο κενού, μαγνητάκι ανάδευσης, γυάλινη ράβδος, ηθμός διήθησης (τριπλός), κωνική φιάλη 250 mL, ηλεκτρονικός ζυγός, θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας, πυριαντήριο

,

Πειραματική Πορεία

1. Σε σφαιρική φιάλη 500 mL προστίθενται 15 g τσαγιού , 200 mL H₂O και 15 g ανθρακικού ασβεστίου.
2. Το μίγμα ανακινείται ισχυρά. Η σφαιρική βυθίζεται σε υδατόλουτρο που βρίσκεται πάνω σε θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα. Στη σφαιρική προστίθεται μαγνήτης ανάδευσης και πάνω της προσαρμόζεται ψυκτήρας. Το μίγμα θερμαίνεται υπό ανάδευση, έως βρασμού για μισή ώρα τουλάχιστον. Εάν χρειαστεί προσθέτουμε έως 100 mL απιονισμένο νερό ακόμη.





3. Μετά το πέρας της μισής ώρας ακολουθεί διήθηση υπό κενό. Το μίγμα διηθείται θερμό. Χρησιμοποιείται τριπλός ηθμός για το χωνί buchner.
4. Το διήθημα μεταφέρεται σε μεγάλο ποτήρι ζέσεως και ψύχεται έως να αποκτήσει $T_{\text{δωματίου}}$

5. Στο ποτήρι εφόσον το μίγμα αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου, προστίθενται 100 mL διαλύματος $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CHCl}_3$ (1:1) και 15 g NaCl.

6. Ακολουθεί ανάδευση με γυάλινη ράβδο αρχικά και στη συνέχεια με μαγνήτη ανάδευσης για 15 min

Η διαδικασία από το βήμα 5 και κάτω γίνεται στην απαγωγό εστία

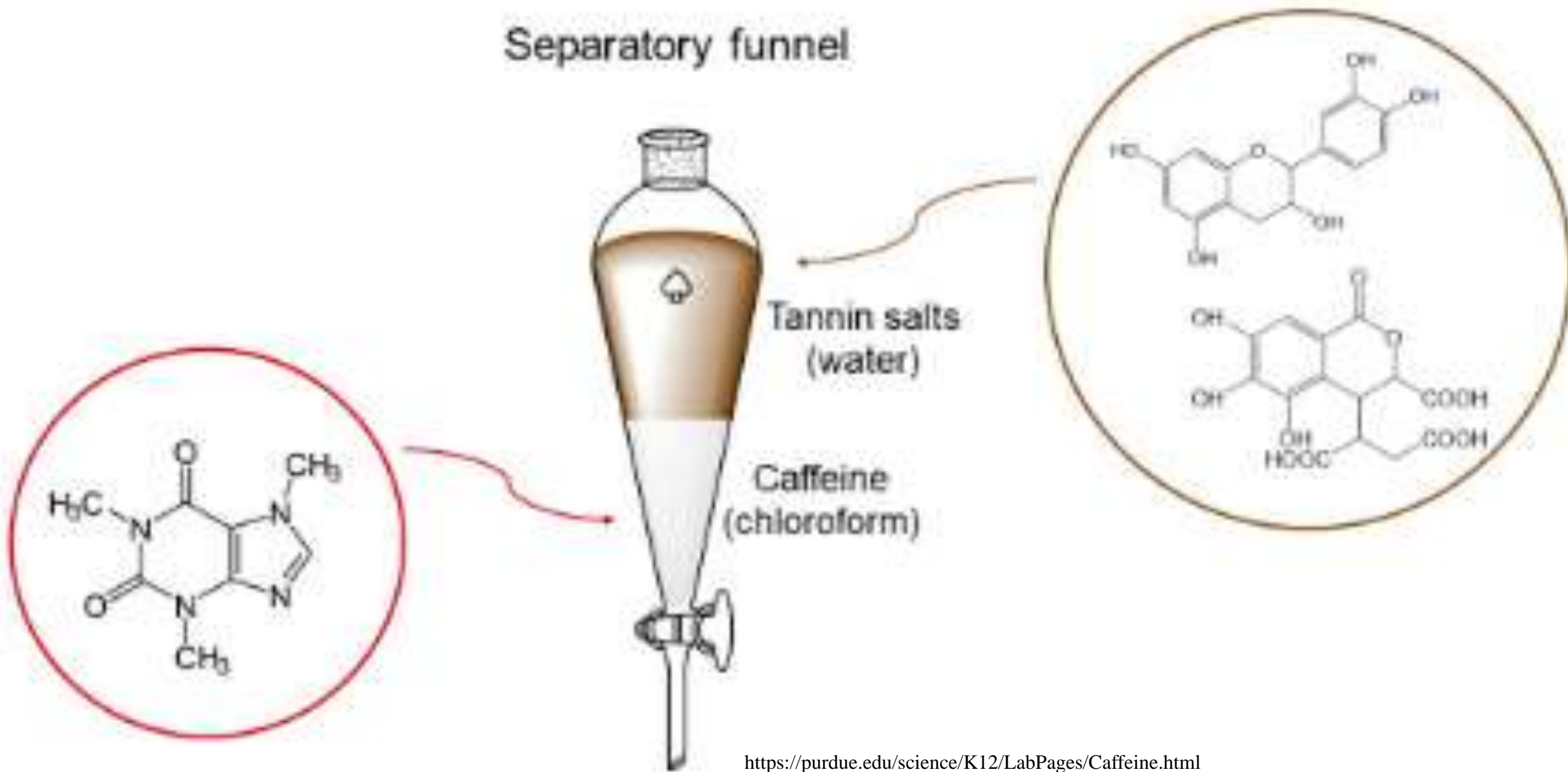
Η πάνω
(υδατική), φάση
είναι καφέ λόγω
παρουσίας
φλαβινών

Η κάτω
(οργανική)
φάση είναι
ελαφρά
πράσινη λόγω
παρουσίας
χλωροφύλλης



7. Το μίγμα μεταφέρεται στη συνέχεια στην διαχωριστική χοάνη ΠΡΟΣΟΧΗ ΜΟΝΟ για διαχωρισμό των φάσεων. Δεν ανακινείται.
8. Η χοάνη αφήνεται σε ηρεμία ώστε να διαχωριστούν οι 2 φάσεις.

Separatory funnel



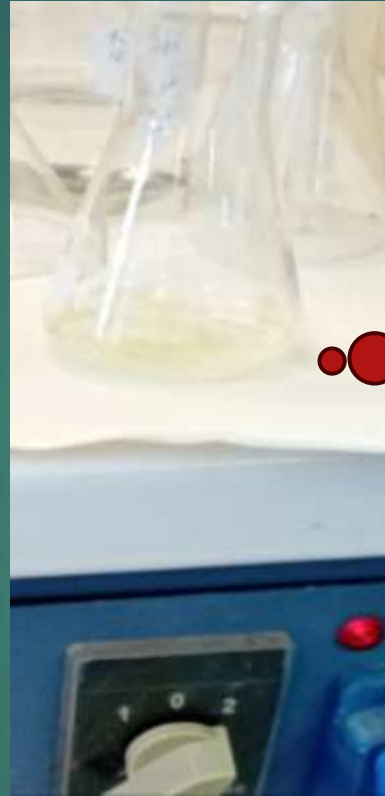


9. Μετά το διαχωρισμό των δύο φάσεων (υδατική πάνω και οργανική κάτω), αφαιρείται το πώμα από τη διαχωριστική και η κάτω φάση συλλέγεται σε κωνική φιάλη.

9. Στην κωνική φιάλη που περιέχει το εκχύλισμα προστίθεται 7 g άνυδρο Na_2SO_4 (έως ότου το διάλυμα να είναι διαυγές, οπότε αν χρειαστεί προστίθεται λίγο ακόμη).
10. Το σκεύος ανακινείται. Ακολουθεί απλή διήθηση



11. Ο διαλύτης εξατμίζεται με προσοχή σε υδατόλουτρο.

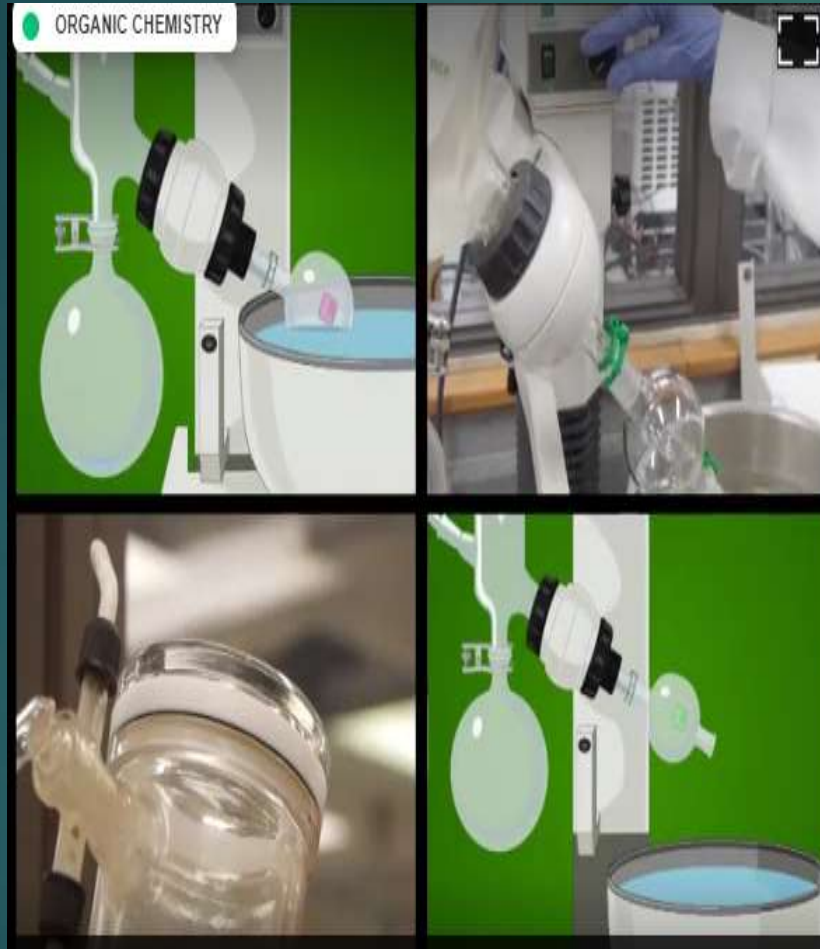


ακολουθεί
ανακρυστάλλωση
με αιθανόλη εάν
κριθεί
απαραίτητο.

12. Υπολογίζεται το % καφεΐνης

Εάν στο εργαστήριο υπάρχει περιστροφικός
εξατμιστήρας ο διαλύτης εξατμίζεται με τη βοήθεια
αυτού.

Περιστροφικός Εξατμιστήρας



<https://www.jove.com/science-education/5501/rotary-evaporation-to-remove-solvent>



<https://www.youtube.com/watch?v=zObkDGldsus>

Κανόνες Ασφαλείας

Φοράμε ποδιά, γάντια και προστατευτικά γυαλιά

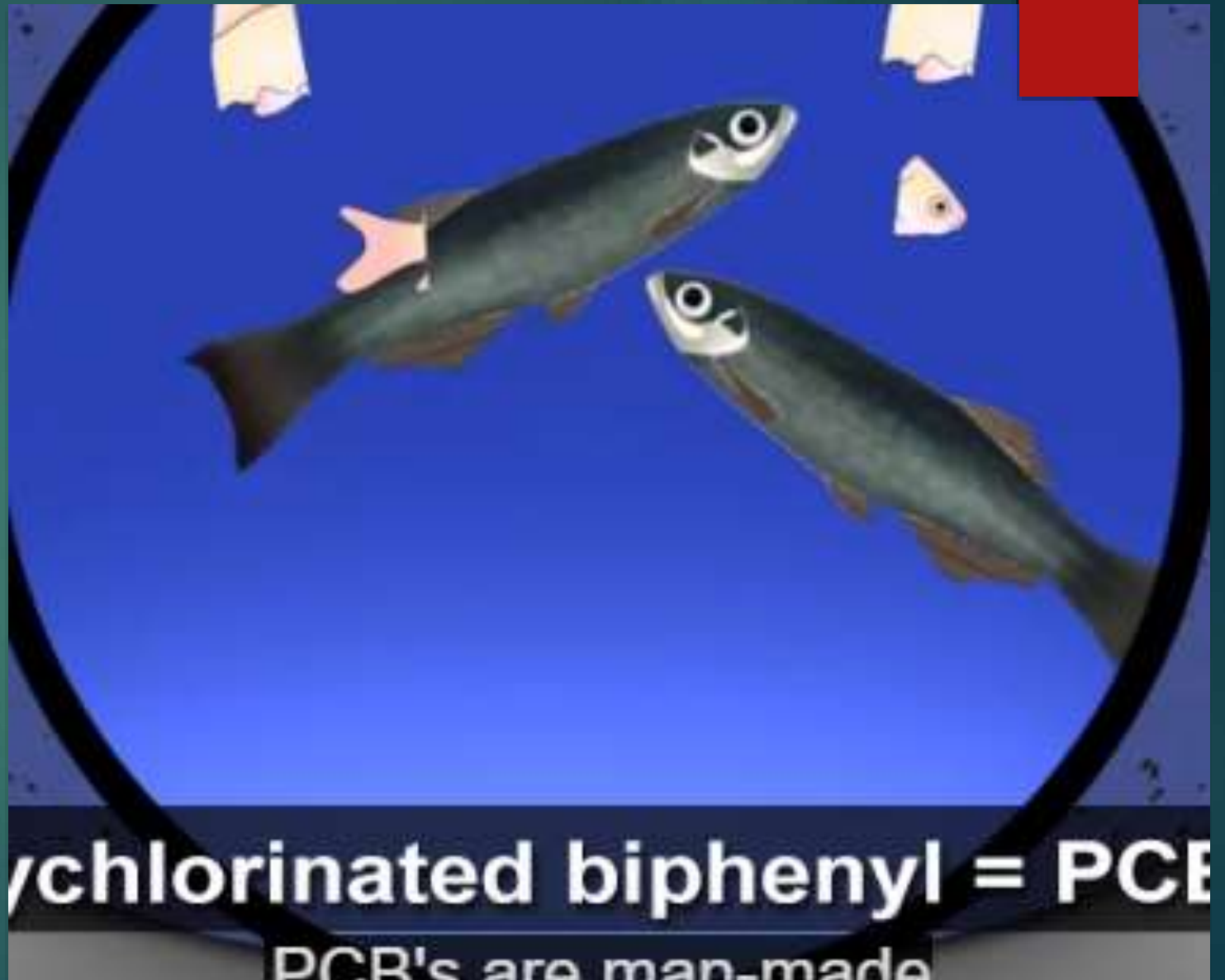
Εργαζόμαστε για τα βήματα 5 έως και 6 στην απαγωγό εστία φορώντας γάντια προστατευτικά γυαλιά και ποδιά.

Παραδείγματα Εφαρμογών Υγρής –
Στερεής εκχύλισης

Προσδιορισμός τοξινών σε ψάρια

[HTTPS://WWW.JOVE.COM/SCIENCE-EDUCATION/5538/SOLID-LIQUID-EXTRACTION](https://www.jove.com/science-education/5538/solid-liquid-extraction)

Τα πολυχρωριωμένα
διφαινύλια PCBs, είναι
πολυχλωριωμένοι
υδρογονάνθρακες
(ανθρωπογενείς ρύποι), με
ιδιαίτερο περιβαλλοντικό
ενδιαφέρον. Ανήκουν
στους 12 κύριους
παραμένοντες οργανικούς
ρύπους(βρώμικη
δωδεκάδα) που έχουν
απαγορευτεί από τον EPA
(Οργανισμός Προστασίας
Περιβάλλοντος των
Ηνωμένων Πολιτειών)





Οι πολυχλωριωμένοι υδρογονάνθρακες είναι ενώσεις δυσδιάλυτες στο νερό αλλά ευδιάλυτες στα λίπη.

Είναι σταθερές, δεν διασπώνται άμεσα σε απλούστερες λιγότερο τοξικές μορφές και μέσω των τροφικών αλυσίδων βιοσυσσωρεύονται.

Αυτό συνεπάγεται ότι συγκεντρώνονται στους λιπώδους ιστούς των ψαριών, των πουλιών και των ανθρώπων που τρέφονται με τα παραπάνω.



Στο συγκεκριμένο πείραμα, θηράματα στα οποία υπάρχουν PCBs ρίχνονται σε αρπακτικά ψάρια.



The predator fish

Στη συνέχεια τα αρπακτικά ψάρια συλλέγονται και θυσιάζονται.

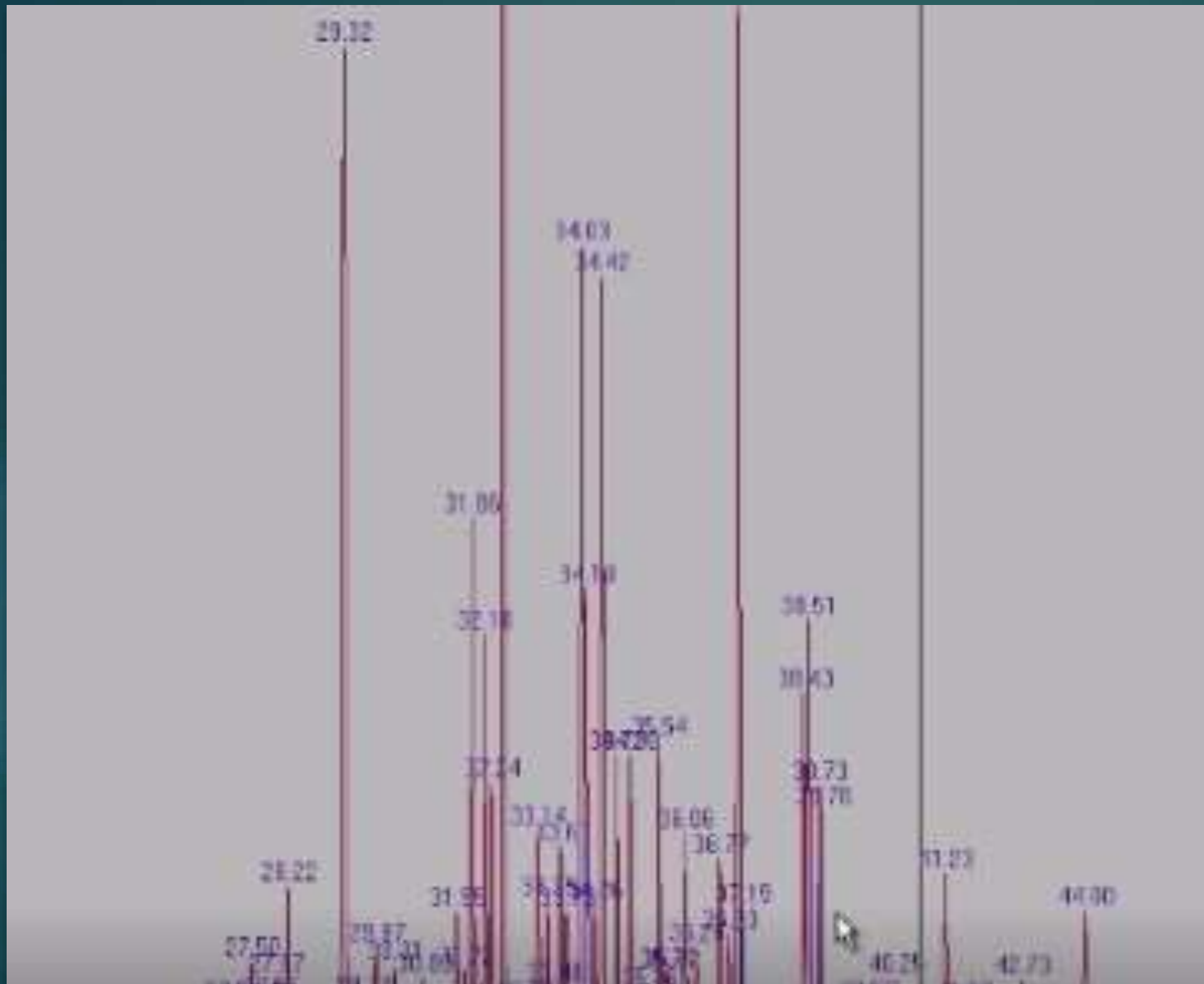


Ο ιστός των ψαριών
αλέθεται ώστε να
προετοιμαστεί για
εκχύλιση.

the fish tissue was ground in



Οι PCBs στον ιστό των ψαριών εκχυλίστηκαν σε οργανική φάση με τη χρήση εκχυλιστή Soxhlet.



Οι PCBs
ανιχνεύονται τελικά
στο εκχύλισμα με τη
χρήση
φασματοφωτομετρίας
μάζας.

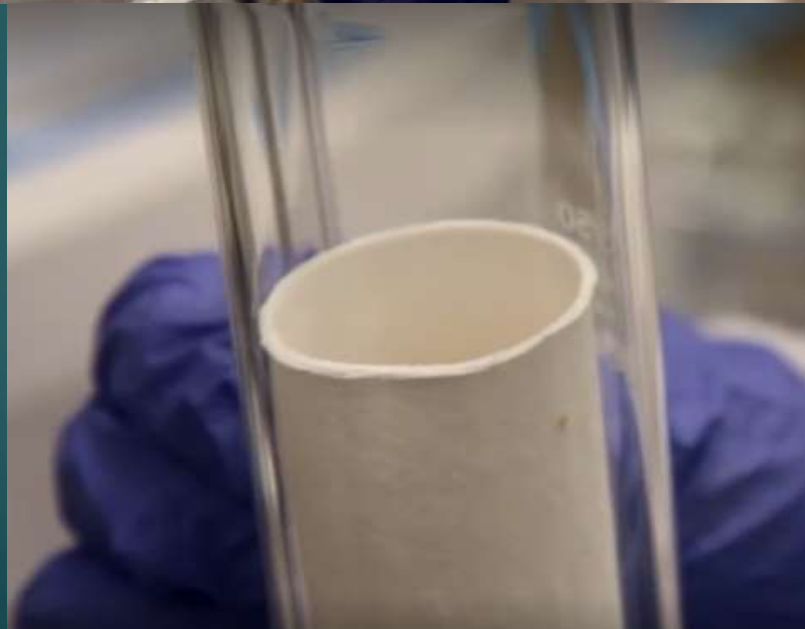
Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε κερύ φλοιού τομάτας

[HTTPS://WWW.JOVE.COM/SCIENCE-EDUCATION/5538/SOLID-LIQUID-EXTRACTION](https://www.jove.com/science-education/5538/solid-liquid-extraction)

Η υγρή – στερεή εκχύλιση, βρίσκει εφαρμογή στον προσδιορισμό της περιεκτικότητας κεριού σε φλοιούς τομάτας.

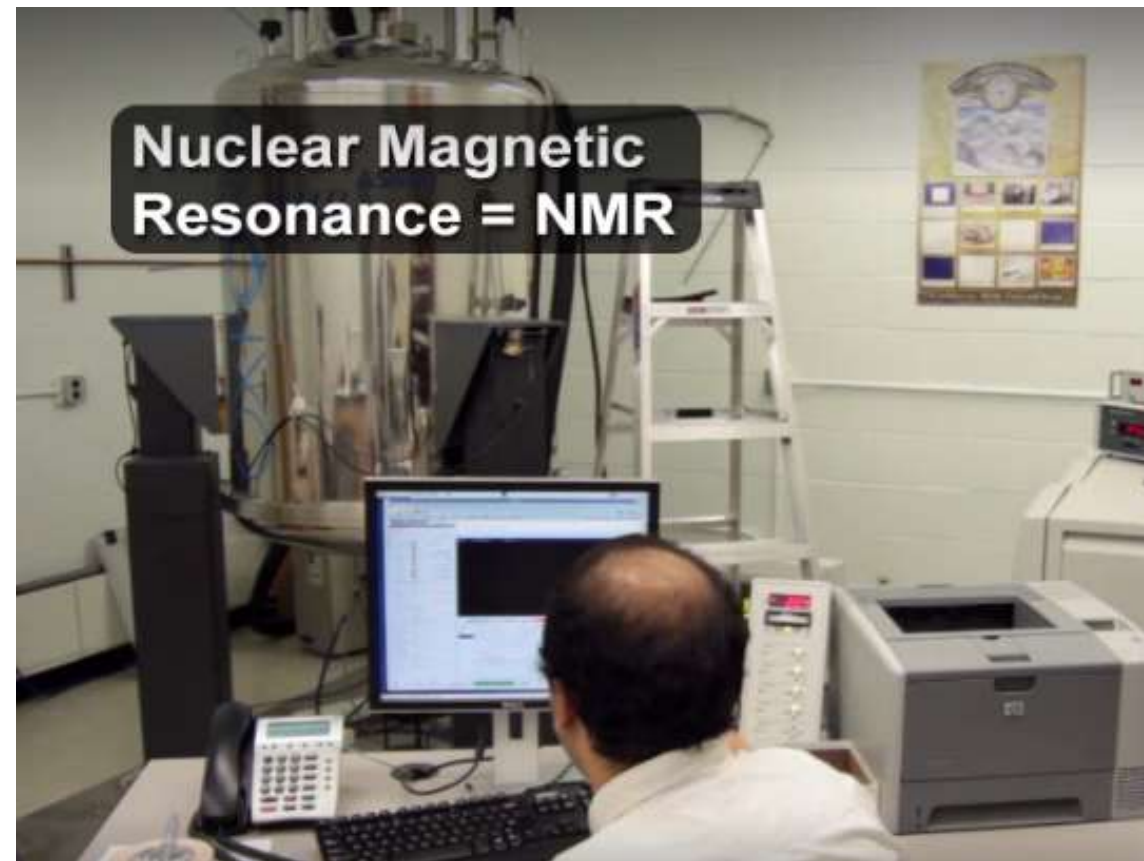


Γίνεται χρήση και πάλι
εκχύλιση κατά Soxhlet

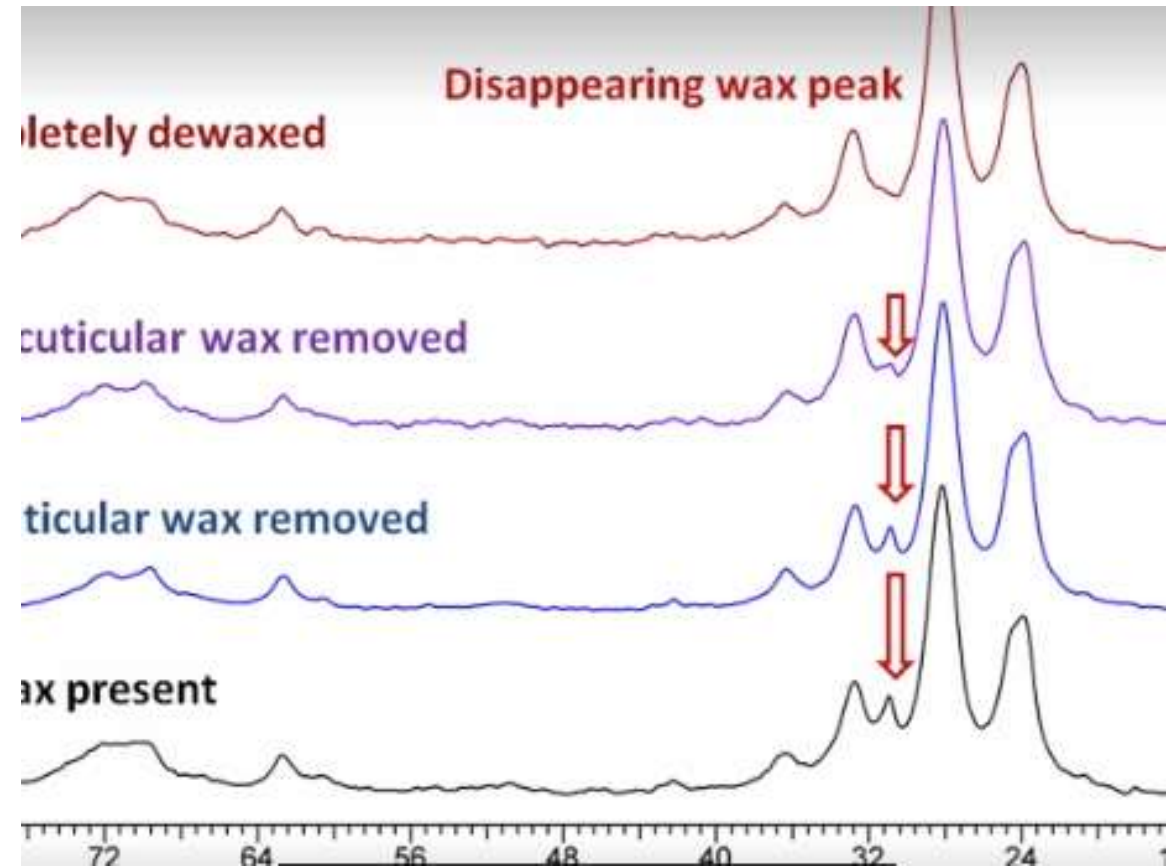


important to fully remove the

Οι φλοιοί ντομάτας με
αφαίρεση κεριού
αναλύθηκαν περαιτέρω
χρησιμοποιώντας
φασματοσκοπία
πυρηνικού μαγνητικού
συντονισμού.



Αυτό βοηθά στην αποσαφήνιση της περιεκτικότητας των φυσικών και των επεξεργασμένων φρούτων



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ▶ Αγγελική Απ. Γαλάνη, « Σημειώσεις Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας», Τμήμα Δ.Π.Φ.Π., Πανεπιστήμιο Πατρών, Ιούνιος 2016
- ▶ Base Extraction of Benzoic Acid from Acetanilide Recrystallization of Products Katja Gonzalez with partner Kyle Leonida March 6, 2018
- ▶ <https://www.chemistry.uoc.gr/eclass/modules/document/file.php/CHEM-UNDER131/%CE%A7%CE%B5%CE%B9%CE%BC%CE%B5%CF%81%CE%B9%CE%BD%CF%8C%20%CE%B5%CE%BE%CE%AC%CE%BC%CE%B7%CE%BD%CE%BF%202021-2022/Kafeini.pdf>
- ▶ http://195.134.76.37/chemicals/chem_caffeine.htm
- ▶ <https://www.jove.com/science-education/5538/solid-liquid-extraction>
- ▶ <https://www.jove.com/science-education/5501/rotary-evaporation-to-remove-solvent>
- ▶ <https://www.youtube.com/watch?v=mLq35x0g46g>
- ▶ https://www.youtube.com/watch?v=1YEAB_qHK4Q
- ▶ <https://www.youtube.com/watch?v=zObkDGldsus>