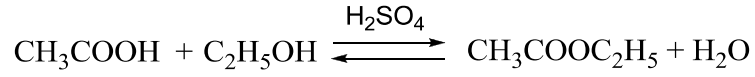


şekilde konur. Bir kum banyosu üzerinde ısıtıldığı zaman buharlaşan madde üstteki saat camının iç kısmında kristallenir, süzgeç kağıdı kristallerin alttaki saat camı üzerindeki maddenin içine düşmesini önler. Üstteki saat camı üzerine birkaç parça süzgeç kağıdı konarak soğutulabilir. Fazla miktardaki maddelerin süblimleştirilmesi için ise özel düzenekler kullanılır. Süblimleştirme işlemi normal basınçta yapılabileceği gibi yine özel bazı düzenekler yardımıyla indirgenmiş basınçta da yapılabilir.

Distilasyon Uygulaması:

Fischer Esterifikasyonu ve Adi Basınçta Distilasyon



30 ml asetik asit ve 40 ml (%95 lik) etanol karıştırılır. Üzerine yavaşça 5ml sülfürik asit ilave edilip 30 dakika geri çeviren soğutucu altında muamele edilir. 30 dakika sonunda geri çeviren soğutucu, distilasyon soğutucusuna çevrilir ve etilasetat distillenerek ayrılır.

Sorular

1. Azeotropik karışım nedir ve distilasyonları nasıl yapılır.
2. Moleküler distilasyon nedir ve kaç şekilde uygulanabilir, açıklayınız.
3. Adi basınçta yapılan distilasyonda dikkat edilmesi gereken noktalar nelerdir?

3.3. KRİSTALİZASYON

Organik reaksiyonlar sonucunda elde edilen katı organik bileşikler genellikle saf değildirler. Safsızlık içeren bu organik kimyasal bileşiklerin saflaştırılması genellikle uygun çözücü veya çözücü karışımlarından kristallendirilerek yapılır. Ancak safsızlığı fazla olan ham ürünlere direkt

kristalizasyon işlemi uygulanamaz. Çünkü bazı safsızlıklar kristallenme hızını düşürür, hatta kristal oluşumunu tamamen önleyebilirler, böylece önemli miktarda madde kaybı olabilir. Bu nedenle kristalizasyondan önce ekstraksiyon veya distilasyon gibi ön saflaştırma işlemleri uygulanmalıdır.

3.3.1. Kristallendirme İşlemi

Katıların kristallendirilerek saflaştırılmaları uygun çözücü veya karışımlardaki farklı çözünürlük özelliklerine dayanır. Kristalizasyon işleminin safhaları şu şekildedir:

1. Saf olmayan maddenin uygun çözücüde kaynama noktası veya kaynama noktasına yakın bir sıcaklıkta çözülmesi.
2. Sıcak çözeltinin çözünmemiş madde veya tozlardan süzülerek ayrılması.
3. Sıcak çözeltinin soğumaya bırakılıp, çözülmüş maddenin kristalizasyonunun sağlanması.
4. Kristallerin çözücü fazından süzülerek alınması ve kurutulması.

Oluşan kristallerin kurutulduktan sonra saflıkları, erime noktasına bakılarak kontrol edilir, saf değilse çözücü ile yeniden kristallendirilir. Bu işleme rekristalizasyon denir. Erime noktası sabitleşene dek bu işleme devam edilir.

Kristallendirme ile safsızlıkların ayrılması şu şekilde olur:

Örneğin A maddesi içindeki safsızlık B maddesi olsun (Genelde bir maddede %5 kadar safsızlık olduğu kabul edilir). Seçilen belli bir çözücüde ve belli bir sıcaklıkta A'nın ve B'nin çözünürlükleri S_A ve S_B olsun. Bu durumda 3 olasılık söz konusu olabilir;

1. Safsızlık saflaştırılacak maddeden çok çözünebilir. $S_B > S_A$
2. Safsızlık saflaştırılacak maddeden az çözünebilir. $S_A > S_B$
3. Çözünürlükleri eşit olabilir. $S_A = S_B$

Görüldüğü gibi birinci olasılıkta kristallendirme ile saf A elde edilebilir bu durumda safsızlık ana çözeltide kalacaktır.

ÖRNEĞİN; 100g'lık bir A maddesinin 15°C'da 100 ml'lik uygun bir çözücü içindeki çözünürlüğü $S_A = 10\text{g}/100\text{ ml}$ ve $S_B = 5\text{g}/100\text{ ml}$ dir. Bu madde kristalizasyon tekniği ile saflaştırılırsa;

100 g da (A) 5 g safsızlık (B) , 95 g A maddesi vardır. 15°C'da 100 ml çözücüde B'nin tamamı çözünür, A'nın ise 10 g'ı çözünür; buna göre 85 g A maddesi saf olarak kristallendirilebilir.

3.3.2. Kristalizasyonda Kullanılacak Çözücünün Özellikleri

1. Saflaştırılacak maddeyi yüksek sıcaklıkta çok, düşük sıcaklıkta az çözmelidir.
2. Saflaştırılacak maddenin iyi oluşan kristallerini vermelidir.
3. Saflaştırılacak maddenin kristallerinden kolayca ayrılabilmesi ve K.N. düşük olmalıdır.
4. Saflaştırılacak madde ile reaksiyon vermemelidir.
5. Uçucu, yanıcı ve toksik olmamalı, kolay bulunabilmelidir.

Kristalizasyonda çok kullanılan çözücülerden bazıları şunlardır: Su, eter, aseton, kloroform, metanol, karbondioksit, etilasetat, etanol, benzen, petrol eteri vs. Yanıcı özellikteki eter, aseton, metanol, etanol, etilasetat, benzen, petrol eteri gibi çözücüler kullanılırken ısıtma çiplak alevde yapılmamalıdır, su banyosu kullanılmalıdır.

Kristallendirme işleminde en çok kullanılan çözücüler ve özelliklerini aşağıdaki tabloda gösterilmiştir:

Çözücü	K.N.	Özellik
Damıtık su	100	Uygun olan her yerde kullanılır
Dietileter	35	Yanıcı
Aseton	56	Yanıcı
Kloroform	61	Yanmaz, buharları zehirli
Metanol	64.5	Yanıcı, zehirli
Karbondioksit	77	Yanmaz, buharları zehirli
Etilasetat	78	Yanıcı

Metanol (Teknik)	77.8	Yanıcı
Etanol	78	Yanıcı
Petrol eteri	40-60	Yanıcı
Asetik asit	118	Keskin kokulu

Eter fazla uçucu olduğu için kabın kenarlarından yukarıya doğru tırmanır, bu nedenle kristallendirme işlemlerinde mümkün olduğunca kullanılmaması gerekir. Ayrıca eter kısa sürede uçtuğu için madde kabın dibinde tortu olarak kalır. Karbonsülfür de hava ile parlama noktası düşük karışımlar verdiği için mümkün olduğunca kullanılmamalıdır.

Kristalizasyonda çözücü seçilmesi, çoğunlukla deneysel olarak tespit edilir. Pratikte 0.1 g madde 1 ml solvan ile ısıtılmadan çözünüyorsa veya 0.1 g madde 3 ml solvanla ısıtılarak çözünmüyorsa uygun değildir.

Kristallendirilecek madde bir çözücüde çok kolay, bir başka çözücüde çok az çözünüyorsa iyi bir kristalizasyon işlemi için çözücü çiftleri kullanılabilir. Ancak bu iki çözücünün birbiri ile karışabilir olması gerekir. Bunun için önce madde çok çözüldüğü çözücüde çözülür ve daha sonra maddenin az çözüldüğü çözücü sıcak olarak azar azar ilave edilir. Hafif bulanıklık meydana gelince ilk çözücüden çok az ilave edilip, soğukta kristallenmeye bırakılır. Alkol-su, benzen-petrol eteri, aseton-petrol eteri en çok kullanılan çözücü çiftleri arasında yer almaktadır. Teorik olarak çözücü seçiminde 2 özellikten yararlanılır;

1. Bir madde kimyasal ve fiziksel özelliklerinin benzer olduğu çözücüde çok çözünür.

2. Polar bir madde polar bir çözücüde, apolar bir çözücüden daha çok çözünür. Polar bileşikler suda çok çözünür. Özellikle hidrojen bağı yapıyorlarsa sudaki çözünürlükleri daha da artar. Karboksilik asit, alkol, amin ve amid içeren organik yapılar için sudaki çözünürlük fazladır. Bunun yanı sıra organik maddelerin tuzları da suda kolay çözünür. Tüm hidrokarbonlar ve alkil halojenürler ise suda çözünmezler. Eter, benzen gibi nonpolar solvanlar, noniyonik bileşiklerin birçoğunu çözerler. Genel olarak organik bileşiklerde hidrokarbon kısmı arttıkça yani C sayısı arttıkça sudaki çözünürlükleri azalır, nonpolar solvanlardaki çözünürlükleri artar. Yine

molekül ağırlığı arttıkça sudaki çözünürlük azalır. Ancak bunun istisnaları da vardır. Örneğin nonsüstitüe amidler süstitüe amidlere oranla suda daha az çözünürler. Çünkü nonsüstitüe amidlerde H köprüleri aracılığı ile bir asosiyasyon meydana gelir, bu da sudaki çözünürlüğü düşürür. Yine yapıya halojen sokulmasında sudaki çözünürlüğü azaltan bir diğer etkidir. Su, formik asit, asetik asit, metanolü polar solvanlara, benzen, aseton, kloroformu da apolar solvanlara örnek olarak gösterebiliriz.

3.3.3. Kristalizasyon Tekniği

Kimyasal bileşik için uygun bir çözücü bulunup çözelti kaynama noktasına ulaşılan dek ısıtılır. Kaynamakta olan çözelti soğumaya bırakılmadan önce hızla süzülmalıdır. Bunun için genellikle pileli süzgeç kağıdı ve geniş kısa boyunlu bir huni kullanılır. Geniş ve kısa boyun çözeltinin soğuyup, kristallerin oluşmasını ve tıkanıklık yaparak süzmede güçlük çıkmasını önler. İyi bir süzme ile süzgeç kağıdında kristal kalmaz. Süzülen çözeltinin üzeri saat camı ile kapatılarak soğumaya bırakılır. Oluşan kristallerin büyüklüğü soğutma işlemine bağlıdır. Hızlı soğutma ile küçük, yavaş soğutma ile büyük kristal oluşumu sağlanır. Büyük kristaller önemli miktarda solvan içerirler. Küçük kristaller de ise birim yüzey hacim artacağı için daha fazla safsızlık adsorblayabilirler. Bu nedenle, soğutma genellikle orta ısıda yapılmalıdır. Oluşan kristaller süzgeç kağıdından veya vakumda buchner hunisi kullanılarak süzülür. Kurutma işlemi, açık havada, erime noktası altında, sabit etüvde veya vakum desikatöründe yapılabilir.

3.3.4. Kristalizasyonda Karşılaşılabilecek Güçlükler

1. Renk giderme: Ham ürün renkli safsızlıklar içerebilir. Bu safsızlıklar kristaller tarafından adsorblanabileceği için renkli ve kirli kristaller elde edilir. Bunlar aktif kömür gibi safsızlıkları adsorblama kabiliyetindeki maddeler kullanılarak ortamdan uzaklaştırılabilirler. Çözeltiyeye ham ürünün ağırlığının %1-2'si kadar aktif kömür ilave edilip kaynatılır. Adsorbsiyon gücü fazla olan kömür genellikle büyük molekülü olan safsızlıkları kolaylıkla adsorblar ve çözeltinin rengini giderir. Aktif kömür fazla miktarda kullanılmamalıdır, aksi takdirde esas maddede absorblanır ve verim düşer. Çözelti süzülerek aktif kömüründen ayrılabilir.

2. Kristallenme güçlüğü ve yağ halinde ayrılma: Kristalizasyonda madde yağ halinde ayrılmış ise (bu durum çabuk soğutma veya çözeltinin derişik olmasından kaynaklanabilir) ısıtılarak çözülür, daha sonra tek fazlı berrak çözelti yavaş yavaş soğutulur veya yağ halinde ayrılmayı önlemek için soğumakta olan çözelti kuvvetle karıştırılır böylece yağ taneleri oluşsa bile biraraya gelmeleri önlenir ve kristallenme sağlanır. Bazen de doymuş çözeltilerden kristallenme başlamaz, bu durumda kristallenmeyi başlatmak için aşağıdaki işlemler uygulanır:

- Aşırı kristali ilave etmek
- Cam bagetle kaşıma
- Çok düşük sıcaklıklara dek soğutma yapmak
- Çözeltideki çözücü miktarını biraz uçurmak

3.3.5. Kristalizasyonda Süzme İşlemi

Bir karışımda sıvı fazı katı fazdan ayırmak için uygulanan işleme süzme denir. İyi bir kristallenme ile saflaştırma ancak süzme işleminin kusursuz olarak yapılmasına bağlı olduğundan, süzme çok dikkat gerektiren bir işlemdir. Kristallendirme sırasında süzme işlemi çoğunlukla 2 kez uygulanır:

1. Kristallenme başlamadan önce hazırlanan sıcak çözeltinin süzülmesi:

Sıcak çözeltilerin süzülmesi sırasında ısı kaybı elden geldiği kadar önlenmelidir. Aksi takdirde sıcaklık düşmesi ile çözünürlük azalacağından süzgeç kağıdında ve huni borusunda kristaller meydana gelir, bunlar süzmeyi güçleştirir. Soğumayı önlemek için hızlı süzmek, huniyi ve süzgeç kağıdını kaynar çözelti sıcaklığına kadar ısıtmak ve buharlaşmayı elden geldiği kadar önlemek gerekir. Bu koşulları sağlamak için akış borusu kesik huni ve pileli süzgeç kağıdı kullanılır. Huni, çözücü ile ıslatılmış süzgeç kağıdı ile beraber üstüne saat camı konarak içinde biraz saf çözücü bulunan bir beher üzerine oturtulur ve beher alttan ısıtılır. Sonra beher içindeki saf çözücü başka kaba aktarılarak aynı beher içine hemen süzme yapılır. Huniyi ısıtma işlemi, süzülecek çözeltinin kendisi kullanılarak da yapılabilir veya

beher veya erlen içindeki çözeltilerin üzerine konarak da ısıtılabilir. Böylece, huni geri soğutucu görevini görürken ısınır, bundan sonra çözelti ısınmış olan bu huniden derhal süzülür.

2. Kristallenme tamamlandıktan sonra kristallerin ana çözeltiden süzülerek ayrılması:

Kristallerin ana çözeltiden ayrılması işlemi, adi süzme ile yapılmayıp, daima vakum uygulanarak yapılır. Vakum musluğa takılmış bir tromp ile sağlanır. Bu işlemde vakum pompası kullanılmamalıdır, çünkü süzütünün buhar basıncı yüksek olduğundan çözücü buharlaşır ve vakum pompasının yağında çözünen buhar basıncını artırır. Vakum hem süzmeyi hızlandırır, hemde kristallerin ana çözeltiden tamamen ayrılmasını sağlar. Fazlaca madde çözülecekse Nuçe Hunisi (Buchner Hunisi) ve erleni kullanılır. Huniye göre süzgeç kağıdı kesilip huniye yerleştirildikten sonra, önce tromp çalıştırılarak vakum yapılır, sonra süzülecek madde Nuçe Hunisine dökülmeye başlanır. Süzme işleminde yavaş emiş, hızlı emişten daha etkilidir, çünkü hızlı emişte çok ince taneler sürüklenerek süzgeç kağıdını üzerine yapışır ki bu durum kağıdın geçirgenliğini azaltır. Süzme sonucunda süzgeç kağıdı üzerinde kalan kristallerin üzerinde bir miktar ana çözelti tutunmuştur, bu durum saf çözücünün az bir miktarı ile yıkanarak giderilir. Nuçe Erlenine damlayan çözücü bittiği an vakum kesilir. Hunide kalan kısım bir pens yardımıyla, süzgeç kağıdı ile beraber saat camı üzerine alınır veya huni ağız kısmı saat camı üzerine gelecek şekilde ters çevrilerek konur, huninin boru kısmına bir lastik hortum takılarak, kristaller bir saat camı üzerine üflenir.

Süzgeç kağıdı ile reaksiyona girecek çözeltilerin süzülmesinde (derişik asidik veya bazik özellikteki maddeler için) süzgeç kısmı cam tozlarının sinterleştirilmesi ile yapılmış cam süzgeçler kullanılır (Gooch Krozesi). Pahalı malzeme olduklarından, kullanılmalarında özel dikkat gösterilmeli, fazla vakum yapılmamalı ve temizleyici olarak kromik asit çözeltisi kullanılmalıdır. Az miktarda maddelerin süzülmesinde porselen Nuçe Hunisi yerine, delikli porselen plakalı süzgeçler kullanılır.