

### 3.2.DİSTİLASYON

Organik sıvı bileşikler için kullanılan ayırma ve saflaştırma yöntemlerinden en önemlisi distilasyondur. Distilasyon ile saf olarak elde edilmesi istenen madde ayrılabilceği gibi kaynama noktaları birkaç derece ile farklı olan karışım halindeki sıvılar da birbirlerinden ayrılabilirler.

Her sıvı ve katının bir buhar basıncı vardır. Sıvılar sabit basınçta, örneğin atmosfer basıncında ısıtılırsa buhar basıncı verilen ısı ile orantılı olarak artar. Sıvının buhar basıncı, dış atmosfer basıncına eşit olduğu andan itibaren sıvı kaynamaya başlar. Buhar basıncının dış atmosfer basıncına eşit olduğu sıcaklığa sıvının **kaynama noktası** denir. Kaynama noktasında olan bir sıvıya daha fazla ısı verilirse sıvının sıcaklığı artmaz, ancak verilen ısı sıvının buhar haline gelmesini sağlar ve sıcaklık sıvının tamamen buhar halinde uzaklaşmasına kadar sabit kalır. Sıvıların ısı yardımı ile buhar haline dönüştürülmesi, bu buharında yoğunlaştırılarak tekrar sıvı haline dönüştürülmesi suretiyle saflaştırılmasına **distilasyon** veya **damıtma** denir. Kendi buhar basıncında dekompoze olmayan her sıvının kendine özgü bir kaynama noktası mevcuttur.

**Kaynama noktasını etkileyen faktörler:** Genelde bir bileşiğin kaynama noktası (K.N.) o bileşiğin moleküler kütesine ve molekülleri birarada tutan çekici gücün dayanıklılığına bağlıdır.

- Homolog bir seride molekül ağırlığı arttıkça düzenli olarak K.N. nda artar.

- Aynı molekül ağırlığına sahip polar sıvılar nonpolar sıvılara oranla daha yüksek sıcaklıklarda K.N.'na sahiptirler.

- Assosiye polar sıvıların K.N. nonassosiye polar sıvılara oranla daha yüksektir.

Örneğin; etanolün K.N., dietileterin K.N.'ndan daha yüksektir. Her ikisinde nonpolar ve nonassosiye bir sıvı olan propandan daha yüksek K.N.'na sahiptirler.

Distilasyon, saflaştırılacak ya da ayrılacak maddenin özelliğine göre başlıca 6 şekilde uygulanır. Bunlar:

### 3.2.1. Adi Basınçta Distilasyon

Basit yapıdaki, kolay uçucu olabilen ve kendi kaynama ısısına dayanıklı maddelerin distilasyonu adi basınç altında uygulanabilir. Örneğin hidrokarbonlar, alkoller, esterler, küçük moleküllü yağ asitleri, aminler bu yöntemle saflaştırılırlar.

Bu tip distilasyonda dikkat edilecek noktalar şunlardır;

- Termometre oluşan buharla direkt temas edebilecek şekilde yerleştirilmemelidir.
- Cam balon içine homojen kaynama sağlayabilmek için kaynama taşları konulmalıdır.
- Isıtma mümkün olduğunca yavaş ve muntazam olmalıdır (Dakikada 2-3 damla distilat verecek şekilde).
- Isıtma için bek alevi ısıtma mantosu veya bir ısıtma banyosu kullanılmalıdır. Bunzen beki kullanılıyorsa amyant tel kullanılmalıdır
- Damıtılacak sıvı balon hacminin 2/3 ünden fazla olmamalıdır.
- Soğutucuya su alttan verilmelidir.
- 140-150°C dan yüksek kaynayan bir sıvını damıtılmasında soğutucudan su geçirmeye gerek yoktur. Düz bir boru soğutucu görevini yapabilir.
- Kolay nem kapalı sıvıların distilasyonunda toplama kabına CaCl<sub>2</sub>'lü kurutma borusu takılır.

**Kaynama Noktasının Farklı Basınçlarda Hesabı:** Literatürde K.N.' ları normal atmosfer basıncında (760 mmHg) verilmiştir. Eğer eldeki sıvı atmosfer basıncı dışında damıtılırsa K.N. basınca bağlı olarak değişir. Yeni K.N. şu formüle göre hesaplanır.

$$\text{Log } p = A/T + C$$

p= Sıvının T mutlak sıcaklığındaki buhar basıncı

A, C= Sabiteler

Log p, 1/T ye karşı grafiğe alınırsa her sıvı için farklı bir doğru elde edilir ki bu grafik yardımı ile sıvının herhangi bir basınçtaki K.N. kolayca bulunur. Normal atmosfer basıncına yakın bir basınçta çalışılıyorsa yukarıdaki formül yerine;

$$\Delta t = c T_k \Delta p$$

formülü kullanılır.

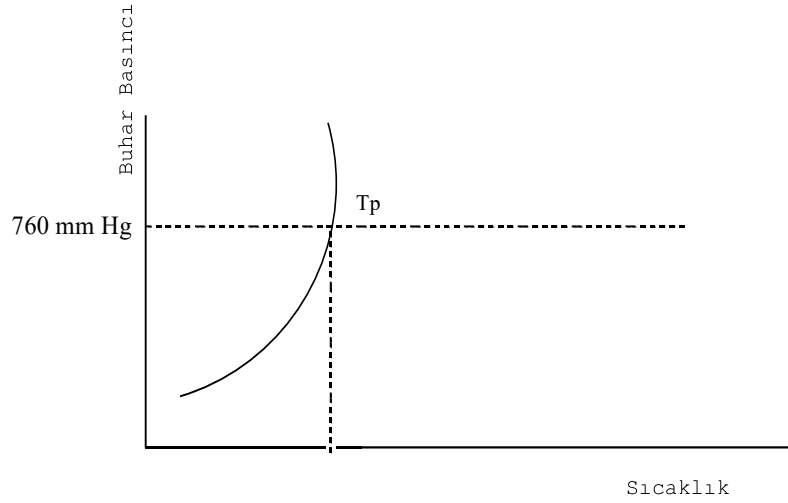
$\Delta t$  = Normal K.N. daki sapmayı

$T_k$  = Normal K.N. ını (t+273)

$\Delta p$  = Normal atmosfer basıncından farkı (760+p)

c = Kullanılan sıvıya ait sabit (genelde 0.0012, assosiyel olmuş su ve etanol gibi sıvılarda 0.0010 ve çok düşük K.N. lı sıvılarda 0.0014).

Sıcaklık arttıkça X gibi bir sıvının buhar basıncı grafikte gösterildiği gibi yükselmektedir.  $T_p$  sıcaklığında buhar basıncı 760 mm ye ulaştığında sıvı kaynamaya başlayacak ve  $T_p$ , X'in normal kaynama noktası olarak bulunacaktır.



**Grafik 3.1.** Saf sıvıların ve çözeltilerin kaynama noktası.

### 3.2.2. Fraksiyonlu Distilasyon (Ayrımsal Distilasyon)

Karışım halindeki birden fazla sıvının birbirinden ayrılmasında ve saflaştırılmasında kullanılan bir distilasyon yöntemidir. Karışım halinde

bulunan sıvıların buhar basınçlarının dolayısı ile K.N. larının birbirinden farklı olmasından yararlanılarak, kademeli olarak ısının artırılması ile kademeli olarak yapılan distilasyondur.

İdeal sıvı karışımlarının distilasyonunda buhar basıncı ve dolayısı ile K.N. sıvının bileşimi ile orantılı olarak düzgün bir değişme gösterir. Bu durumda Roult kanunundan sapma gözlenmez ve fraksiyonlu distilasyon ile ayırım sağlanabilir. Ancak ideal olmayan yani Roult kanunundan sapma gösteren karışımları her bileşim oranında fraksiyonlu distilasyon ile birbirinden tamamen ayırmak mümkün değildir. Bu tip karışımlar **azeotropik karışımlardır.**

**Roult Kanunu:** Bir çözeltilinin buhar basıncı, çözücünün saf haldeki buhar basıncı ile onların mol kesirlerinin çarpımına eşittir.

$$p = p_0 \times n_1 / (n_1 + n_2)$$

$p$  = Çözeltilinin buhar basıncı  
 $p_0$  = Çözücünün buhar basıncı  
 $n_1$  = Çözücünün çözelti içindeki mol sayısı  
 $n_2$  = Çözünen maddenin çözelti içindeki mol sayısı

X ve Y gibi iki sıvının karışımında çözeltideki X'in buhar basıncının saf X den daha küçük olması beklenir. Gerçekte X'in kısmi buhar basıncı yukarıdaki gibi moleküler konsantrasyonla orantılı olarak bulunabilir, benzer şekilde Y'nin kısmi basıncıda bulunabilir.

Örneğin: Benzenin 25 °C da buhar basıncı 94 mm, toluenin 29 mm dir. 2 mol benzen ve 1 molekül toluen içeren karışımda, benzeni X tolueni Y bileşeni olarak ele alırsak benzen (X) ve toluenin (Y) kısmi basınçları aşağıdaki formüllerle hesaplanabilir:

$$p_x = p_{x_0} \times n_x$$
$$p_y = p_{y_0} \times n_y$$

$p_x$  = X'in solüsyondaki kısmi buhar basıncı  
 $p_{x_0}$  = X'in verilen sıcaklıktaki buhar basıncı  
 $n_x$  = Mol kesri

$p_y = Y$ 'in solüsyondaki kısmi buhar basıncı  
 $p_{y0} = Y$ 'in verilen sıcaklıktaki buhar basıncı  
 $n_y = \text{Mol kesri}$

**Total basınç =  $p_x + p_y$**   
 $p_x = 94 \text{ mm} \times \frac{2}{3} = 63 \text{ mm}$   
 $p_y = 29 \text{ mm} \times \frac{1}{3} = 10 \text{ mm}$   
 $p_{\text{total}} = 63 + 10 = 73 \text{ mm}$

Fraksiyonlu Distilasyon (Ayrımsal distilasyon), adi basınçta distilasyon düzeneğinde bileşiklerin bulunduğu balon ile soğutucu arasında fraksiyon başlığı takılması ile farklılanır. Ayrım başlıkları çok çeşitlidir, bunlardan en basiti büyük bir cam boru içine ufak parçalar halinde cam boru veya babet kırıkları koymak suretiyle yapılanıdır. Endüstride Rasching halkaları kullanılır. Bu tür büyük yüzeyli dolgu maddelerinin kullanılmasındaki amaç, buhar ile dolgu maddelerinin yüzeyinde yoğunlaşan sıvı arasında bir denge oluşturmaktır. Böylece ayrımları toplayıp yeniden damıtmaya gerek kalmadan yalnız bir kolonda bileşenleri birbirinden ayırmak olanağı vardır. İyi bir ayrımsal damıtma yapabilmek için damıtma başlığındaki ısı kayıplarını en aza indirmek gerekir. Bunun için başlık bir bez veya en iyisi cam pamuğu ile sarılarak yalıtılır.

**Azeotropik Karışımların Distilasyonu:** Sabit K.N. lı sıvının mutlak saf sıvı bir bileşik olması gerekmez. Azeotropik karışımların kaynama noktaları da sabittir. Azeotropik karışımların yüzde bileşimleri distilasyonun yapıldığı basınca göre değişir. Azeotropik karışımlar çeşitli yöntemlerle kendilerini oluşturan bileşenlere ayrılabilir. Bu yöntemlerden en önemlileri şunlardır;

1- Azeotrop karışıma bileşenlerin buhar basıncı oranlarını düşürebilecek bir başka sıvı eklenip karışım distile edilir. Örneğin sulu etilalkolden, mutlak etil alkol elde edebilmek için endüstride etilalkol-su azeotrop karışımına benzen eklenir. Distilasyon sonucunda sırası ile 1. Fraksiyon için, 64.85°C da %18.5 alkol, %7.4 su, %74.1 benzen içeren azeotropik karışım, 2. Fraksiyon için; 68.25°C da %32.4 benzen ile %67.6 alkolden oluşan bir azeotrop karışım, son fraksiyonda geriye kalan ürün mutlak alkol olarak elde edilir.

2- Azeotrop karışımda bulunan bileşenlerden bazıları karışımdan kimyasal yöntemlerle uzaklaştırılabilir. Örneğin; etilalkol-su azeotrop karışımı CaO ile muamele edilirse karışımdaki su CaO ile reaksiyona girerek Ca(OH)<sub>2</sub> oluşturur.

### 3.2.3. Su Buharı Distilasyonu

Su ile karışmayan ve kaynama noktaları sudan çok yüksek olan sıvıların kendi K.N.larından daha düşük derecelerde distilasyonu için uygulanan bir yöntemdir. Bu tip karışımlarda her bileşen, diğer bileşenden bağımsız olarak kendi buhar basıncına sahiptir. Karışımın buhar basıncı karışımı oluşturan bileşenlerin buhar basınçlarının toplamına eşittir. A bileşeninin buhar basıncı  $p_A$ , suyun (B) buhar basıncı  $p_B$  ise karışımın toplam basıncı  $p_{top} = p_A + p_B$  ve bu da dış atmosfer basıncına eşit olduğunda karışım kaynamaya başlar.

Yöntemin uygulanabilmesi için distillenecek sıvının su ile karışmaması ya da ihmal edilebilecek düzeyde birbiri içinde çözünüyor olması ve subuharı ile sürüklenme özelliğine sahip olması gerekir. Yöntem sadece yüksek ısıyla bozunabilecek bileşiklerin distilasyonu için değil aynı zamanda ortamda istenmeyen ya da yan ürün olarak bulunan (reçine, organik tuzlar vs.) maddeleri subuharı ile ortamdan uzaklaştırmak için de uygulanır. Örneğin; Bromobenzenin subuharı ile distillenmesini örnek alacak olursak, bromobenzenin K.N. 155°C, suyun 100°C dir. Bromobenzenin subuharı ile distilasyonu yapıldığında 95.5°C da kaynadığı görülür. Bu şekilde yapılan distilasyonda distilatta hem su, hem de bromobenzen vardır, ancak ikisi karışmadığı için ayırma hunisi ile kolayca ayrılabilir.

### 3.2.4. İndirgenmiş Basıncıta (Vakumda) Distilasyon

Bazı organik maddeler, normal atmosfer basıncında (yani kendi K.N. larında) distillendikleri zaman bozulurlar. Bu tür maddeleri daha düşük sıcaklıklarda distilleyebilmek için atmosfer basıncının altında çalışmak gerekir. Atmosfer basıncından daha düşük bir basınçta yapılan bu distilasyona **vakum distilasyonu** denir. Bu uygulama ile kaynama noktası

100°C kadar düşürülebilir. Bir sıvı için basıncın azaltılması kaynama noktasını da düşüreceği için düşük basınçta çalışarak, maddeyi bozmadan saflaştırmak mümkündür. Damıtılacak sıvının bulunduğu cam balon çoğunlukla iki boyunludur. Bu tür balonların tek boyunlu olanlara üstünlüğü, vakumdan ve ısıtmadan dolayı meydana gelen ani sıçramaları azaltmak ve damıtılacak sıvının sıçramalar sonucunda damıtılmış olan sıvıyla karışmasına engel olmaktır. Soğutucudan sonra eğer tek bir ayırım yapılacaksa bir erlen veya balon, birkaç ayırım toplanacaksa bir ayırım toplayıcı inek memesi kullanılır. Vakum sağlamak amacıyla çoğu kez su trompu kullanılır ya da özel yüksek vakum düzenekleri kullanılır. Vakum distilasyonu sırasında, sıvı istenilen miktara düştükten sonra ısıtılmalıdır ve distilasyon sonunda ise vakumu kaldırmak için distilasyon balonunun soğumasını beklemek gerekir.

Katılar için de vakum damıtması yapılabilir. Bu erime noktası düşük olan katı maddeleri içlerinde safsızlık olarak bulunan reçine, boyar madde, diğer uçucu olmayan katı maddelerden kurtarmak için yapılan saflaştırma işlemidir. Katıların vakum damıtmasında kullanılan düzenekte su soğutucusuna gerek yoktur. Damıtma sonunda vakum kaldırılır ve toplama kabında toplanmış olan madde eritilerek veya bir çözücüde çözülerek bir başka kaba alınır.

### **3.2.5. Moleküler Distilasyon**

Yüksek sıcaklıkta bozulan ısıya karşı çok duyarlı olan veya kaynama noktası çok yüksek olan maddeler için çok düşük basınçta kolayca ve yapısını bozmadan distillemek için kullanılan bir yöntemdir. Burada ortam basıncı 0.001 mm Hg basıncından daha düşüktür. Bu yöntem ile kaynama noktasını 200-300°C kadar düşürme olanağı vardır. Bu yöntemin özelliği distillenen sıvının yüzeyi ile toplama kabı arasındaki mesafenin oldukça yakın olmasıdır. Böylece distillenen sıvı molekülleri tekrar aynı sıvıya dönemezler. Moleküler distilasyon;

- 1-Sıcaklık sabit tutularak,
- 2-Distilasyon hızı sabit tutularak, olmak üzere başlıca iki şekilde yapılabilir.

Birinci yöntemde damıtma süresinde karışımın sıcaklığı sabit tutulur. Karışım içindeki en uçucu bileşen daha kolay damıtılacağından karışımın bileşimi zamanla değişir ve buna bağlı olarak damıtma hızı da azalır. İkinci yöntemde ise damıtma hızı, damıtma sırasında sıcaklık devamlı artırılarak sabit tutulur ve bu yöntem daha çok kullanılır.

### **3.2.6. İndirgenmiş Basınçta Ayrımsal Distilasyon**

Basit vakum damıtmasında sadece bir maddenin damıtılması yapılır. Sistemin basit vakum distilasyonundan farkı, distillenecek bir sıvı karışımı olması ve fraksiyon başlığı takılarak ayırımın sağlanmasıdır. Ayrıca, ayırımların toplanacağı kaptaki diğerinde kullanılanlardan biraz daha farklıdır.

### **3.2.7. Süblimleştirme**

Damıtma ve süblimleştirme işlemleri maddenin saflaştırılmasında kullanılan birbiri ile yakından ilgili yöntemlerdir. Katı maddelerin saflaştırılmasında, çözünürlük şartlarından ya da uygun bir çözücü bulunamamasından dolayı bir güçlük karşılaşıldığında kristalizasyon yerine süblimleştirme özelliği gösteren bileşikler için bu yol tercih edilir. Örneğin; benzoik asit, heksakloroetan, kinonlar, naftalen, antrasen, kafur bu yol ile saflaştırılabilir.

Distilasyon ve süblimasyon işlemlerinde faz değiştirme olayından yararlanır. Distilasyon maddenin sıvı fazdan gaz fazına geçişi ile yapılır. Süblimasyonda ise bu maddeler ısıtıldıklarında katı fazdan sıvı fazı atlayarak, direkt gaz fazına geçerler ve soğutulduklarında gaz fazından direkt katı faza dönerler. Süblimasyon katı halinin buhar basıncı yüksek olan maddelere uygulanır.

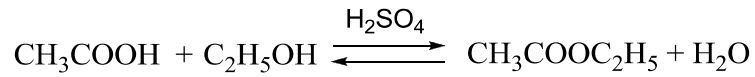
Az miktarda maddenin süblimleştirilmesi için en basit olarak, eşit büyüklükte iki saat camı arasında işlem yapılır. Altındaki saat camının içine süblimleştirilecek madde konur. Bunun üstüne camdan daha büyük olmak üzere yuvarlak ve ortasında iğne ile açılmış birkaç delik bulunan bir süzgeç kağıdı yerleştirilir. En üste diğer saat camı şişkin tarafı yukarı gelecek



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