

Benezene Hexachloride'in Gama - İzomer Muhteyiyatının Tâyini

Analytical Chemistry Dergisinden kısaltarak çeviren:

Özdemir YARAR

Ankara Tohum Isl. İst. (*)

Problem ve Metodun Esası: Bir mücadele ilâcı olarak kullanılan Benezenehexachloride'in bilindiği gibi birçok izomerleri vardır ve bunlar arasında asıl müessir olanı «gama - izomeri» dir. Gama izomeri muhteyiyatı % 99 dan daha az olmayan, beuzene hexachloride preparatlarına «lindane» adı verilmektedir. Bu bakımdan mevcut lindane preparatlarının safiyet derecelerinin tesbiti ticari ve tatbiki bakımlardan önem taşımaktadır. Nitekim diğer memleketlerde olduğu gibi bizim memleketimizde de buna ihtiyaç duyulmuştur. Lâkin ancak 1951 ağustosunda, Amerikan menşeli «Analytical Chemistry» dergisinde buna ait bir analiz metoduna rastlamak mümkün olmuştur. Gerçi bu zamana kadar benzene-hexachloride ve onun bazı izomer karışımlarının analizine ait metodlar yayınlanmıştı, fakat lindane için herhangi bir metod yoktu. Lindane'den başka diğer birçok benzene-hexachloride preparatlarında da, mevcut gama-izomer miktarı bilinmek istenirse, bu takdirde önce preparatın ihtiva ettiği bütün benzene hexachloride'in saf olarak tecrit edilmesi ve bunun üzerinde aynı metodun tatbik edilmesi icap eder. Tabiatıyla bu ilk ameliyenin bazı hal-lerde ayrı müşkillerle karşılaşması mümkündür.

Bir organik maddenin ekseriya birçok izomerleri vardır. Bilindiği gibi izomer maddeler kaba formülleri aynı, konstitüsyon formülleri farklı olan maddelerdir. Yâni izomer maddelerin molekülleri atom cins ve sayıları itibariyle aynı, fakat molekül içerisindeki tanzim şekli itibariyle farklıdır. Bu sebepten, izomer maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri moleküler yapılar arasındaki farka bağlı olarak umumiyetle küçük değişmeler gösterir. Bunun bir neticesi olarak ta, fiziksel ve kimyasal özellik farkına dayanan analiz metodları, izomer maddeler için çok defa müşkülât arz eder. Gama-benzene hexachloride'in diğer izomerlerden tefrik ve tayinindeki güçlük te buradan neşet etmektedir. Mamafih organik kimyada, sık sık baş vurulan «kriyoskopi metodu» burada da hal çaresi olmuştur. Kriyoskopi malûm olduğu veçhile, donma noktası alçalması esasına dayanır. Saf maddelerin normal şartlar altında tamamen muayyen olan erime noktaları (veya buna eşit olan donma noktaları) yabancı bir maddenin ilâvesiyle alçalır ve bu alçalma yabancı maddenin miktarı (daha

(*) Bu yazı Enstitü dergisinin hacmı ve gayesi göz önünde tutularak kısaltılıp alınmış, buna mukabil problemi açıklayan bir kısmın konması faydalı görülmüştür.

doğrusu konsantrasyonu) ile mütene- sip olduğu için, temperatur alçalma- sını tecrübi olarak tesbit ederek ilâ- ve maddenin yüzde miktarını hesap- lamak mümkündür. Mamafih prensi- bi basit görünen bu metodun tatbi- katta bahusus gama-izomeri bahsinde hassas ve uygun bir kriyoskopi aleti- nin temininde, bu aletlerle zaman- temperatur diyagramlarının çizilme- sinde, elde edilen deney neticelerin- den termodinamik formüller yardı- miyle safiyet veya gayri safiyet dere- celerinin hesaplanmasında mühim ve ince noktaları mevcuttur.

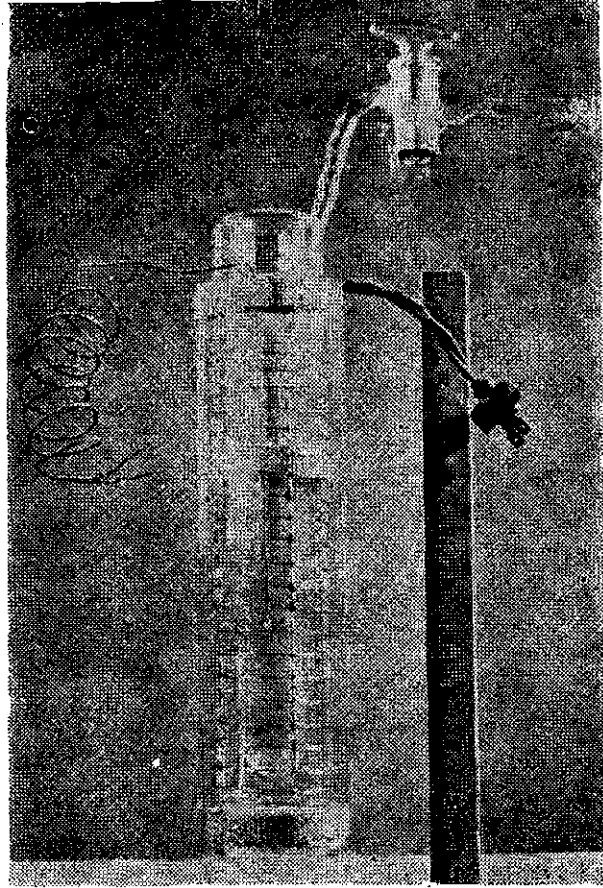
(Analiz metodunun tatbiki bölü- münden devam).

Analiz metodunun tatbiki :

Kriyoskopi aleti: Apareyin şeması, boyutları ve tertibi şekil 1,2 ve 3 de görülmektedir. γ -izomerisinin erime noktası $112,86\text{ C}^\circ$ civarında olduğu için bu temperaturü elde etmek üze- re aletin donma hücresi 20 sıra Nich- rome teliyle sarılarak elektrik ile ısı- tılmaktadır. Bu hücre bir dış ceket içerisine yerleştirilmiştir. Hücrenin ayrıca ihtiva ettiği vakum ceketi, bu- rada meydana gelecek basınç düşme- siyle soğuma hızını kontrola imkân verir. Donma hücresiyle dış ceket arasındaki temperatur farkı demir- konstantan termokuplu ile tayin edi- lir. Donma noktası tayinleri ise pla- tin telli direnç -termometresi veya ci- valı- termometreye yapılabilir ki, her ikisinin de çok hassas olması ve kullanılmadan önce kontrol edilme- leri lâzımdır.

Benzene hexacloride'in yüksek sa- fiyet derecesinde elde edilmesi ve

donma noktası diyagramının çizilme- si: Eldeki meçhul numunenin kriyos- kopik analizine geçmeden çok saf bir γ -izomerinin elde edilmesi ve bunun donma noktası diyagramının çizilme-



(Şekil : 1)

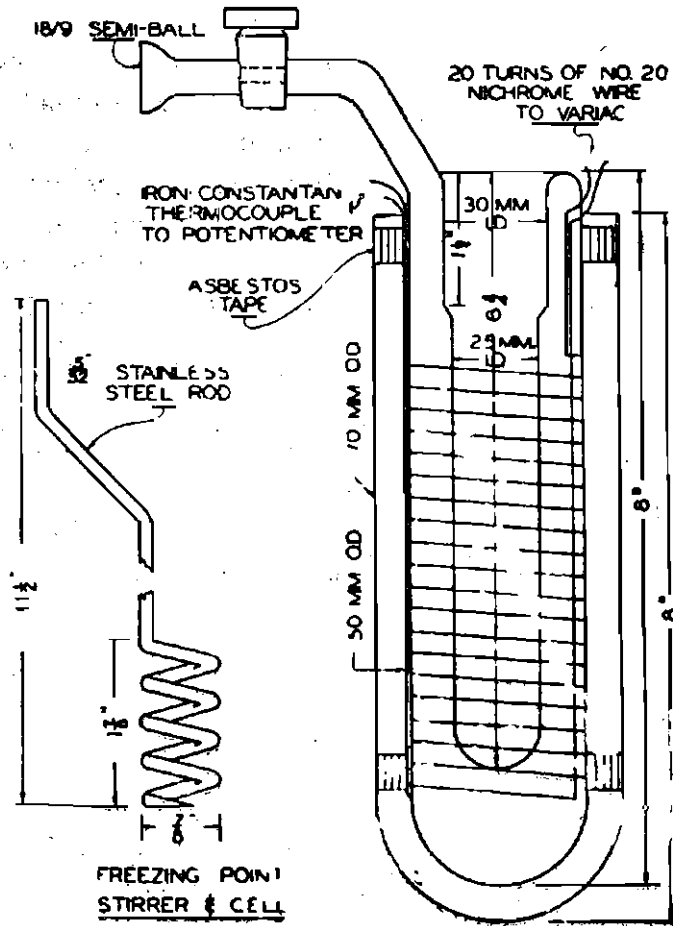
Donma Hücresi

si lâzımdır. Ticari lindane aşağıdaki metodla saflaştırılır: Beher gram lindane için 1 ml. olmak üzere aseton alınır ve lindane bunda eritilerek kristalizasyona tâbi tutulur. Sonra iso-octane (2,2,4 trimetilpentane) dan tekrar kristallendirilir. Bu maksatla beher gram lindane için 4 ml. eritken kullanılır. Daha sonra n-hexane'dan kristallendirilir (eritken nisbeti ay- nı). Kristallerin küçük teşekkül et-

mesi için bütün bu kristallendirme ameliyeleri âni soğutmakla (buz banyosunda) yapılır. Nihai mahsul havada kurutulduktan sonra 60° C ve 1-mm civa basıncı altında 24 saat tekrar kurutulur. Saflaştırılmış γ -izomeri rutubet adsorbe eder ve bunu inatla tutar. Hem bu rutubetin hem de

önce yapılır ve azot gazı geçirirken temperatur 115° C da tutulur).

Şimdi bu yüksek safiyet derecesini haiz olan γ -izomeri için zaman-temperatur eğrisi çizilecektir. Bu maksatla 70 gram madde âletin donma hücresi kısmına konur ve elektrik akımıyla ısıtılarak eritilir. Bu erimiş



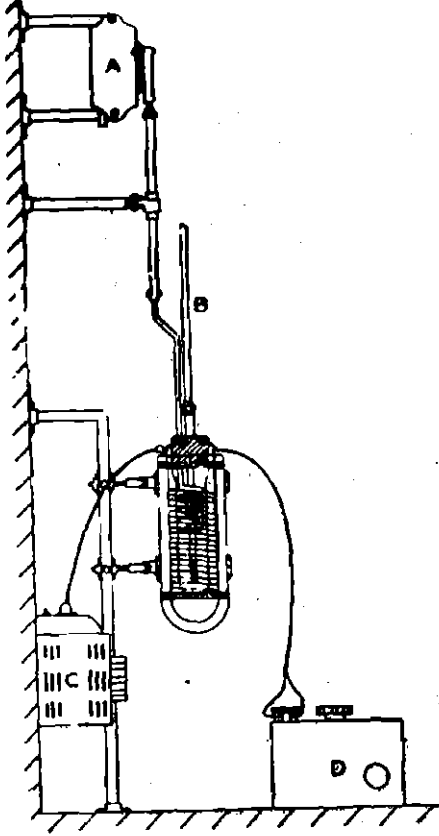
(Şekil : 2)

Karıştırıcı ve hücrenin boyutları

içinde kalması muhtemel az miktardaki eritkeni (muhallil) bertaraf etmek için bu saflaştırılmış γ -izomeri eritilir ve içerisinden kuru azot gazı geçirilir (bu sonuncu ameliye donma noktası tayinine başlamadan biraz

kütle yavaş yavaş soğumaya terk edilip donma noktasına kadar temperaturler muntazaman kaydedilir. Şu halde mesele erimiş kütle muntazam bir soğumaya terk edilip muayyen zaman aralıklarında soğuyan bu

kütlenin temperaturlerini tesbit etmek ve bunu bir diyağram halinde tesbit etmektir. Bu diyağramda absisse alınan zaman aralıkları bir dakikayı bir cm. le ve ordinata alınan temperaturleri de 1 cm. 0,002 dereceye (veya bu derecenin tekabül ettiği direncin ohm cinsinden değeri) teka-



(Şekil : 3)

Donma noktası apareyi

- A — Karıştırıcı (60 devir/dakika)
- B — Termometre
- C — Değişken Transformatör
- D — Potansiyometre

bül edecek şekilde çizilir. Tecrübe yapılırken üzerinde durulacak çok mühim bir nokta aşırı soğuma ve bunun önlenmesidir. Nitekim soğuma esnasında erimiş madde hakiki donma noktasında donmıyarak bu nokta-

nın altına kadar soğur. Bu aşırı soğuma biraz geçilince donma hücresinin içerisine aynı maddenin kristallerinden biraz ilâve edilerek aşılır. Bu suretle aşırı soğuma kalkar, erimiş madde donmaya başlar ve sıcaklık, donma ısısının teşekkülüyle birden yükselir. Bunun neticesinde diyağram şekil 4 deki gibi iki kısım halinde teşekkül eder. Elde edilen bu diyağramdan saflaştırılmış γ -izomerinin donma noktası sıcaklığının bulmak için diyağramın sağ tarafındaki eğri parçasının geriye, ordinat eksenine doğru uzatılması (exterpolasyonu) yapılır ve tekabül eden sıcaklık eksen üzerinde okunur.

Donma noktasından safiyet derecesinin hesaplanması: Donma noktası diyağramından çıkarılan hakiki donma noktası sıcaklığından o maddenin safiyet derecesini hesap etmek için termodinamik münasebetlerden elde edilen aşağıdaki formül kullanılabilir:

$$\log_{10} P = 2,00000 - \frac{A}{2,30259} (T_f^\circ - T) (1+B (T_f^\circ - T) + \dots) \quad (1)$$

Bu denklemede :

P = % mol safiyeti; A = kriyoskopi sabitini (1° lik donma noktası alçalışına sebep olan yabancı maddenin mol kesri); T_f° = tamamen saf olan γ -izomerinin donma noktasının mutlak sıcaklığı (yâni santigrat derecesi + 273); T = meçhul numunenin donma noktasının mutlak sıcaklığı; B = ikinci kriyoskopi konstantı adını alıp meçhul numunenin safiyet derecesinin oldukça yüksek olduğu halde ihmal edilebilir.

B değeri ihmal edildiği takdirde denklem :

$$\text{Log}_{10}P=2,0000 - \frac{A}{2,30259} (T_1^\circ - T)$$

(2) şekline girer.

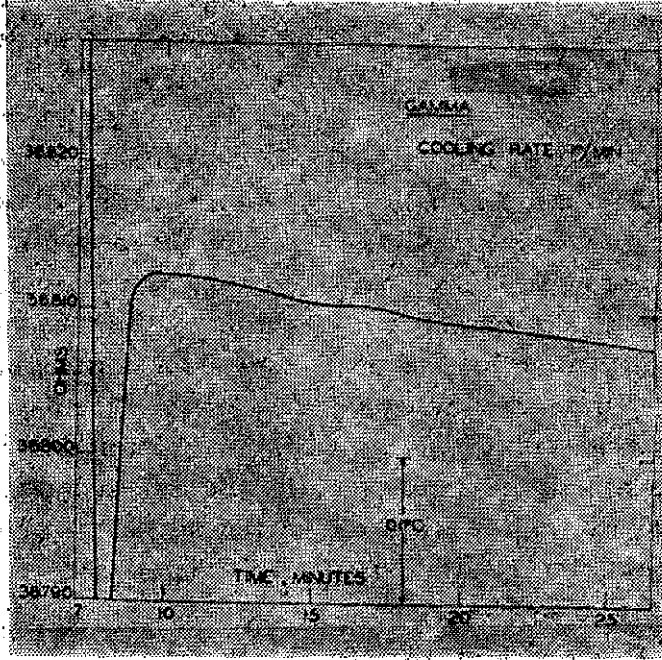
Mamafih burada A değeri her ne kadar sabit ve 0,0148 kabul edilmişse de bu değer yabancı maddenin cinsine ve miktarına bağlı olarak oldukça mühim farklar gösterir. Bu yüzden hassas çalışmalarda terkibi bilinen karışımlar almak ve bunlar üzerinde tecrübi olarak donma noktası diyagramlarını çizerek donma noktası temperaturünü hesaplamak ve (2) denklemi yardımıyla ona ait (A) değerini bulmak icap eder. Yapılacak olan meçhul numunenin analizinde de, ön tecrübeler, bu terkipleri belli numunelerin hangisine yakın görünüyorsa (A) için o değeri kullanmak gerekir. Cetvel (1), bu şekilde elde edilmiş olan A değerleriyle saf γ -izomerisine katılan yabancı maddenin cinsini ve donma noktası temperaturlerini vermektedir.

Meçhul numunenin analizi: Meçhul numunenin de analizi tamamiyle benzer şekilde olur. Yâni muayyen bir miktar numune donma hücresine konarak eritilir. Bu erimiş kütle yavaş ve muntazam bir soğumaya (dakikada 0,5 derece soğuyacak şekilde) terk edilir, zaman-temperatür diyagramı çizilir ve buradan exterpolasyon yoluyla donma noktası temperaturü tesbit edilir. Bu da bulunduktan sonra (2) denkleminde istifade ederek safiyet derecesi hesaplanır. Bu hesaplamada uygun görülen (A) kriyoskopi sabiti kullanılır.

Bu yolla elde edilecek neticelerin sıhhatini kontrol etmek maksadiyle saf gama-izomerine alpha-izomeri muayyen miktarlarda ilâve edilmiş ve bu suretle terkibi bilinen numuneler donma noktası hücresinde tecrübeye tâbi tutularak neticeler kontrol edilmiştir. Cetvel (2) bu mukayeseyi göstermektedir.

Cetvel I: kriyoskopi sabitinin tayini

Numune No:	gama-izomeri mol kesri	Donma nok- tası C°	İlâve edilen	(A)
1	0,9946	112,481	alpha izomeri	0,0141
2	0,9897	112,141	" "	0,0143
3	0,9897	112,149	" "	0,0145
4	0,9896	112,180	Beta izomeri	0,0153
5	0,9896	112,176	alpha izomeri	0,0156
6	0,9893	112,111	naphthalene	0,0156
7	0,9838	111,825	phenanthrene	0,0157
8	0,9772	111,492	naphthalene	0,0168
9	0,9696	111,025	alpha isomer	0,0168
10	0,9505	109,862	" "	0,0169
11	0,9335	108,890	" "	0,0173
12	0,8891	106,228	" "	0,0177



(Şekil : 4)

Temperatür-Zaman soğuma diyagramı

Cetvel 2-Terkipleri bilinen numunelerin analizi

Numunelerin gama-izomer konsantasyonları (% moleküler konsantrasyon olarak)

Numune No:	Hesaplanan	Bilinen
1	99,58	99,53
2	99,44	99,44
3	99,30	99,23
4	98,99	98,95
5	98,97	99,03
6	98,82	98,84
7	98,74	98,73
8	98,35	98,40
9	98,11	98,23

Burada görüldüğü gibi hesaplanan değerlerle bilinen değerler yekdiğene uymaktadır. Hesabı yaparken (A) sabiti 0,0148 ve (T_f) değeri yani saf izomerin donma noktası tempera-

türü 112,86°C alınmıştır. Bu elde edilen güzel neticeye rağmen tatbikatta üzerinde durulacak daha birçok noktalar vardır ki bu mecmuanın hacmini esasen geçmiş olduğumuzu düşünerek üzerinde durmadık.

SUMMARY

The great importance of analytical chemistry also in the field of plant protection and the necessity of well equipped, specialised laboratories for the analysis of insecticides, fungicides, weed killers etc. tested in experimental stations and sold in the market are being explained.

As an example of this problem the method of determination of gamma isomer content of Hexachlorocyclohexane that is summarised from "Analytical chemistry, August 1951, pp. 1106-1110" is being given.