

HEXACHLORBENZENLE İLÇLÂNMİŞ TOHURLUK BUĞDAYLARDA HEXACHLORBENZEN TAYİNİ

Cana OTACI
Baş Asistan
Kimya Yüksek Mühendisi

Dr. Ayten GÜVENER
Baş Asistan
Kimya Yüksek Mühendisi

Türkiye'de tohumluk buğdaylar cıvalı ve cıvasız olmak üzere iki cins ilâçla ilâçlanmaktadır. Cıvasız ilâçların başında hexachlor benzen gelirken son yıllarda Güneydoğu illerimizde görülen ve bununla muamele edilmiş tohumluk buğdayların yenmesi neticesi porphyria tezahürleri ile kendini gösteren kara ve pembe yara hastalıklarının müsebbibi olduğu iddia edilmektedir. Bu sebeple hayati bakımdan ehemmiyetle üzerinde durulması lâzım gelen bir ilâç olarak gerek ilâçlanmış buğdaylarda mevcut olan, gerekse yıkanmadan sonra buğdaylarda kalan miktarın tayini mühim görülmüş ve bu bakımdan literatürde tayin metodları araştırılmışsa da bir metoda raslanmamıştır.

Hexachlorobenzen $C_6 Cl_6$ formülünde bir bileşik olduğundan klorür tayini yolu ile kantitatif analiz yoluna gidilmiş ve Mikro-Stepenov usulü, bazı esaslar göz önüne alınarak tatbik edilmiş ve belirli nünunelerle yapılan tayinlerden oldukça iyi neticeler alınmıştır.

Metod:

Metod Mikro-Stepenov redüksiyonu ile ve civa oksisyanür kullanarak klorür tayinine dayanmaktadır.

Reaktifler:

- Petroleum ether kaynama noktası $40^{\circ} - 60^{\circ}C$
- Isopropyl alkol
- % 50 lik Isopropyl alkol
- Ether
- % 50 lik alkol
- Saflaştırılmış sodium tanecikleri
- 5 N -Nitrik asit
- 2 N -Alkollü potasyum hidroksit
- N/2 -Potasium hidroksit
- N/20 -Sulfurik asit
- N/200-Sodium hidroksit
- N/400-Sulfurik asit (Dikkatle standardrize edilmiştir.)
- % 2 Civa-oksisiyanür
- % 1 Phenolphtalein-alkolde
- Screened metil kırmızısı indikatörü:

0,125 gr.metil kırmızısı) Alkolde çözümlü karıştırılır
0,083 gr.metilen havisi) ve 100 ml.ye tamamlanır.

Raektifler klorürden ari olmalıdır.

Sodium, parafin içersinde eritilerek cüruftan temizlenir.

Çalışma Tarzı :

1 — Numune hexan ile ekstrakte edilir.

2 — Solvent birkaç ml. kalıncaya kadar destile edilerek ekstraktan uzaklaştırılır ve bundan sonra 100 ml. 2 N-alkollü potasium hidroksit ilâve ederek 30 dakika geri soğutucu altında kaynatılır.

3 — Soğutulur ve kabın içi bir kaç defa destile su ile yıkanarak kantitatif olarak ayırma hunisine alınır. (Yıkama suyunun miktarı 100 ml. olmalıdır.) Üç defa 100 er ml.lik petrol eteri ile ekstrakte edilir.

4 — Petrol eteri ekstraktları birleştirilir ve üç defa 100 er ml. lik % 50 lik alkolle yıkanır.

5 — Petrol eteri ekstraktı $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ ile kurutulup ve destile edilir. (Son kısım 50 ml.lik balonda destile edilmelidir.)

6 — 4 ml. İso-propyl alkol ve herbiri 0,6 gr. civarında iki parça metalik sodium ilâve edilir ve 30 dakika geri soğutucu altında su banyosunda tutulur.

7 — 2 ml. % 50 lik İso-propyl alkol ilâve edilir ve sodiumun fazlasını bertaraf etmek için yine geri soğutucu altında sıcakta tutulur.

8 — Tahminen 5 ml.su ilâve edilir ve 2 damla fenolftalein ilâve ederek 5 N-Nitrik asitle asitlendirilir.

9 — 10 ml. Eterle ekstrakte edilir ve eter fazı 10 ml. su ile yıkanır ve sulu fazlar birleştirilir.

10 — İki damla fenolftalein konur ve N/2 potasyum hidroksitle bazik hale getirilir.

11 — Ether kaynatılarak bertaraf edilir ve 50 ml.lik erlene münasip hacimde alınır. N/20 sulfurik asitle nötralleştirilir ve bir damla screened methyl kırmızısı konur ve N/20 sulfurik asitle asit hale getirilir.

12 — N/200 sodyum hidroksitle alkali yapılır ve N/400 $\text{H}_2 \text{SO}_4$ ile Ph sı 5 e ayarlanmış ve bir damla screened methyl kırmızısı ilâve edilmiş mahlülün rengini alması temin edilir. (Maviden hafif eflatuna dönerken)

13 — % 2 lik civa oksisiyanür mahlülü şişeden bir erlene alınarak bir damla screened metil kırmızısı damlatılır ve rengi PH sı 5 e ayarlanmış screened methyl kırmızısı ihtiva eden mahlülün rengine, asit veya kalevi ilâve ederek getirilir. Sonra bundan 2 şer ml. alınarak nümunelere konur.

14 — 2 ml. civa oksisiyanür ilâve edince renk yeşile döner, tekrar PH sı 5 olanın rengini alıncaya kadar N/400 sulfurik asitle titre edilir.

Reaktiflerde mevcut olabilen eser miktar klorür için daima kör tecrübe de birlikte yapılmalıdır.

Metodun hexachlorobenzen tatbiki için yapılan çalışmalar:

a) Heksaklaorobenzenin kaç klor atomunun alkollü potasyum hidroksit ile hidrolize olacağı bilinmiyordu. Bunun için 0,1 gr. Hexachlorobenzen alınıp hidrolize edilmiş ve pratik netice olarak klorür miktarı % 1,5 bulunmuştur. Eğer bir klor atomu hidrolize olsaydı teorik olarak % 1,25 klorür bulmamız lâzım gelirdi. Teorik neticenin biraz yüksek oluşu Volhard metoduyla klorür tayin ederken ilâve edilen asidin bir az heksachlorobenzen dekompoze etmesinden ileri geldiği kabul edilebilir Böylece hidrolize esnasında bir klor atomu hidrolize olmuş ve C_6Cl_5OH formülüne geçen maddemiz de sonradan metalik sodyum ile parçalanarak molekül içindeki klorlar klorür haline geçirilmiştir.

b) Metodun iyi çalışıp çalışmadığını kontrol etmek için evvelâ saf hexachlorobenzenle çalışılmış 100 ml. hexanda 30 mg. madde çözülerek hazırlanan tip mahlülden 5 er ml. yani 1,50 mg. ma tekabül eden miktar alınarak çalışılmış ve bir de yalnız reaktifleri ihtiva eden kör tecrübe yapılmıştır.

Kör tecrübeye	0,4 ml.	N/400	H_2SO_4	} Kör tecrübeye sarfedilen çıkarıldık-tan sonra
NO: 1	3,20 ml.	N/400	" "	
NO: 2	3,10 ml.	N/400	" "	
NO: 3	3,20 ml.	N/400	" "	

Sarfedilmiştir. N/400 H_2SO_4 ün faktörü tayin edilerek 2,984 bulunmuştur.

1 cc N/400 H_2SO_4 142,6 mikrogr. Hexachlorobenzen olduğu hesaplanmıştır.

No: 1 için	1,36 mg)	
No: 2 "	1,33 mg)	Hexachlorbenzen bulunmuştur.
No: 3 "	1,36 mg)	

Bu neticelerin biraz düşük oluşu kullanılan teknik hexachlor benzenin tamamen saf olmayışından ileri gelmektedir.

c) İlâçsız buğdaydan 100 gr. ilâçlı buğdaydan 100 gr. ayrı ayrı kaplarda n-hexane ile oda hareketinde çalkalayarak dolgu maddelerinden ayrılması için süzölmüş, filtrat hexan'la 100 cc ye tamamlanmıştır.

40 ar ml. İki nümune ilâçsız buğday nümunesinden, 40 ar ml. iki nümune ilâçlı buğday nümunesinden alınmış ve yukarıda bildirildiği gibi çalışılmıştır.

İlâçsız buğday	No: 1)	0,6 cc	N/400	H_2SO_4
İlâçsız "	No: 2)	0,6 cc	"	" "
İlâçlı "	No: 1)	6,1 cc	"	" "
İlâçlı "	No: 2)	6,0 cc	"	" "

Sarfedilmiş ve ilâçsız buğdaya sarfedilenden çıkartılarak hesap yapılmıştır. İlâçlı buğdayın 100 gr. mının ortalama 5,80 mg. Hexachlorbenzen ihtiva ettiği bulunmuştur.

Alınan neticelere göre tadil edilmiş mikrostepenov üsülü hexachlorbenzenle ilâçlanmış buğdaylardan hexaclorbenzen tayini için kullanılacak iyi bir metottur.

NOT: Yukarıdaki çalışmalar Birleşmiş Milletler Gıda ve Ziraat Teşkilâtı Mütihazssısı olarak Enstitümüzde vazife gören Dr. H. Hopf'un kıymetli yardımı ve işbirliği ile yapıldığı için kendisine teşekkür ederiz.

Literatür :

- 1) Klein, A. K, and Wichman, H. J.
J. Ass. Off. Agric. Chem. 1946. 29 191.
- 2) Belcher, R. Macdonold, A. M. G, and
Nutten, A. J. Microchem. Acta. 1954, 104.
- 3) Ingram G. Analyst, 1944, 69, 265.
- 4) Vieböck, F. Ber. 1932, 65, 496.

SUMMARY :

It has long been claimed by the Ministry of Health Authorities of Turkey that the porphyria cases occurring during last three summers in South East.

Turkey, what is locally known as "Black and pink Blisters" was caused by the eating of %10 HCB dust dressed wheat seeds, as a result of chronic poisoning.

Therefore it was necessary to make quantitative micro determination of Hexachloro-benzene in the dressed seed for scientific investigations.

As no specific micro-analytical method was available in the literature, the dressed seeds extracted with hexane and then the solvent was distilled. Micro Stephenow chlor estimation method was applied in the residue.

It was found-out from known samples of C_6Cl_6 that one chlorine is hydrobzable and the other five can be seperated by the methalic sodium treatment. Reliable results were obtained from the seeds treated with known amaunt of Hexachlorobenzene.

