



ORGANİK KİMYA LABORATUVARI-II

Sevgili öğrenciler;

Organik Kimya Laboratuvarı II dersi için hazırlanan bu föy beş bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde ayırma ve saflaştırma işlemlerinin temel prensiplerinden bahsedilmiştir. İkinci bölümde uygulamanız gereken çözünürlük testleri, üçüncü bölümde sodyum eritisi yer almaktadır. Maddelerinizi saflaştırdıktan sonra fonksiyonel grubunuzu belirlemek için yapmanız gereken testlerden dördüncü bölümde, fonksiyonel grubunuzu kesin belirledikten sonra oluşturacağınız türevlerden ise son bölümde bahsedilmiştir. Unutmayınız ki bu föy bir ders kitabı değil, sadece derste sizlere kolaylık olması ve derslerden önce gerekli araştırmaları yapmanız için hazırlanmıştır. Bu yüzden çalışırken organik kimya kitaplarına başvurmayı unutmayınız.

Dr. Arzu GÜMÜŞ PALABIYIK

Dr. Sema ÇARIKÇI

BÖLÜM 1

AYIRMA ve SAFLAŞTIRMA İŞLEMLERİ

Saf olmayan bir bileşiğin saflaştırılması veya bir karışımın bileşenlerine ayrılabilmesi işlemlerinin tümü "**ayırma ve saflaştırma işlemleri**" olarak bilinirler.

Ayırma ve saflaştırma işlemlerindeki temel amaç, maddelerin fiziksel veya kimyasal özelliklerindeki farklılıklarından yararlanarak, ayırma ve saflaştırma gerçekleştirmek ve "saf maddeler" elde edebilmektir.

1. KRİSTALLENDİRME

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 destilasyon gibi ön saflaştırma işlemleri uygulanmalıdır.

1.1. 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, çözünmüş 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 SA ve SB olsun. Bu durumda 3 olasılık söz konusu olabilir;

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

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

1.2. 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. 'ı 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, karbontetraklorür, etilasetat, etanol, benzen, petrol eteri vs. Yanıcı özellikteki eter, aseton, metanol, etanol, etilasetat, benzen, petrol eteri gibi çözücüler kullanılırken ısıtma çıplak 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
Karbontetraklorür	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 çözücü ile ısıtılmadan çözünüyorsa veya 0.1 g madde 3 mL çözücü ile 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 çözündüğü çözücüde çözülür ve daha sonra maddenin az çözündüğü çözücü sıcak olarak azar azar ilave edilir. Hafif bulanıklık meydana gelince ilk çözücünden 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 çözücünden 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 çözücüler, noniyonik bileşiklerin birçoğunu çözerler. Genel olarak organik bileşiklerde hidrokarbon kısmı arttıkça yani C sayısı arttıkça sudaki çözünürlükleri azalır, nonpolar çözücülerdeki çözünürlükleri artar. Yine molekül ağırlığı arttıkça sudaki çözünürlük azalır. Yine yapıya halojen sokulması da sudaki çözünürlüğü azaltan bir diğer etkidir. Su, formik asit, asetik asit, metanolü polar çözücülere, benzen, aseton, kloroformu da apolar çözücülere örnek olarak gösterebiliriz.

1.3. Kristalizasyon Tekniği

Kimyasal bileşik için uygun bir çözücü bulunup çözelti kaynama noktasına ulaşıldıktan sonra 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 boyunçözeltinin 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 önemliliktarda çözücü 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.

1.4. 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. Çözeltiye ham ürünün ağırlığının %1-2 i kadar aktif kömür ilave edilip kaynatılır. Adsorbsiyon gücü fazla olan kömür genellikle büyük moleküllü 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;

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

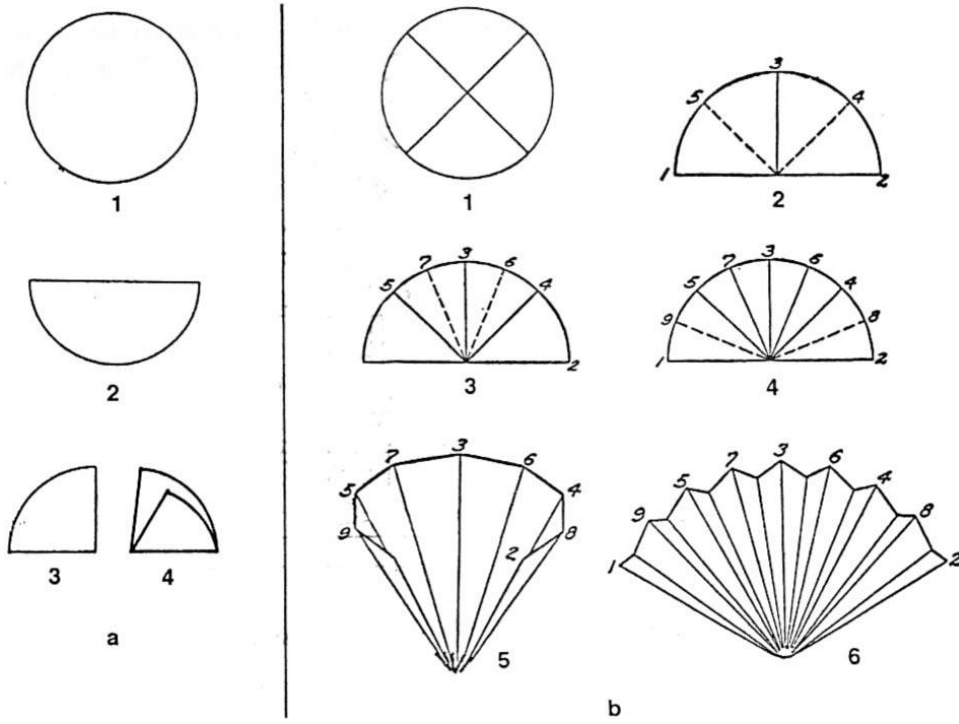
1.5. Kristalizasyonda Süzme İşlemi

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.

Süzme işlemi huni ve süzgeç kağıdı yardımıyla yapılır. Süzgeç kağıdı, mavi, beyaz ve siyah bant olmak üzere ve adi süzgeç kağıdı olmak üzere dört çeşittir.

Kağıt	Süzme	Gözenek	Nerede kullanıldığı
Mavi	Yavaş	İnce	İnce kristaller için
Beyaz	Orta	Orta	Orta kristaller için
Siyah	Hızlı	Kaba	Kaba kristaller için

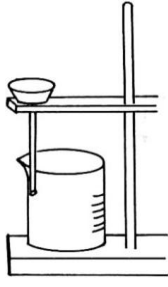
Adi süzgeç kağıdı bir çok kaba süzme işleminde sıkça tercih edilir. Süzgeç kağıtları düz, dörde katlanarak veya çok katlanarak kullanılırlar.



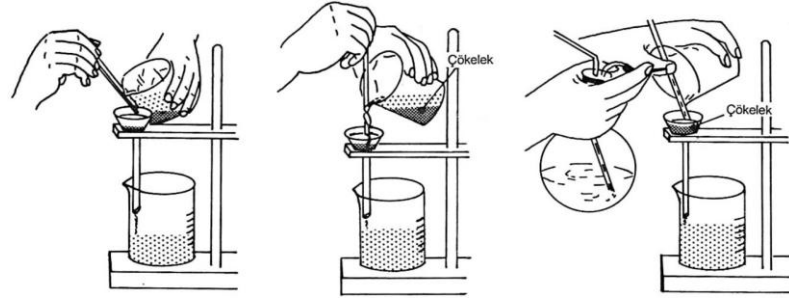
a) Süzgeç kağıdının dörde katlanarak koni biçimine getirilmesi b) Süzgeç kağıdının çok katlanarak tırtıklı biçime getirilmesi

Süzme işlemi için kurulacak süzme düzeneği aşağıdaki gibidir. Düzenekte huni boynunun, beher çeperine içten degecek şekilde yakın konumlanması sağlanmalıdır. Bu amaçla huni, bir halkanın veya uygun çaplı bir deliğin içine oturtulur ve beher huni boynuna iyice yaklaştırılır.

- Süzülecek karışımın bulandırılmamasına özen göstererek, bir cam baget yardımı ile süzme başlatılır. Süzmenin sürekliliği için huni boynunun sürekli sıvı ile dolu olmasına dikkat edilir.
- Duru sıvının süzme işlemi bittikten sonra, beherin çeperlerine yapışan çökelek parçacıkları, yıkama sıvısı yardımı ile (genellikle saf su) beherin dibine alınır. Bu işlem için içinde yıkama sıvısı bulunan pisetten yararlanılır. Çeperlerin pisetle yıkanmasından sonra, behere tüm çökeleği örtecek kadar yıkama sıvısı ilave edilir ve karışım bir cam bagetle iyice karıştırılır. Yeniden durulma olana kadar beklenir ve duru sıvı dikkatlice yeniden süzgece aktarılır. Bu işlem iki üç kez tekrarlanır.
- Beherde kalan çökeleğin tümü üzerine yıkama sıvısı püskürtülerek, çökeleğin süzgeç kağıdı üzerine aktarılması gerçekleştirilir.
- Çökeleğin pisetten püskürtülen yıkama sıvısı ile kağıdın üst kenarından aşağıya doğru dikkatlice yıkanır.
- Saf bir ayırım yapabilmek için süzme hızını ve verimini yüksek tutmak amacıyla, tüm bu işlemlerin çok büyük bir özen ve dikkatle yürütülmesi gerekmektedir.



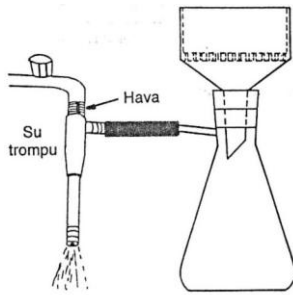
a) Süzme düzeneği



b) Süzme işlemi

➤ Vakum Altında Süzme

Süzme işlemini çabuklaştırmak için, organik kimya laboratuvarında kullanılan bir diğer teknikte vakumda (emme ile) süzmedir. Bunun için özel porselenden hazırlanmış nuçe hunisi içine süzgeç kağıdı konur ve alttaki nuçe erleninden vakum yardımıyla süzme yapılır. Kullanılacak süzgeç kağıdı delikleri tamamen örtecek fakat yanlardan kıvrılmayacak şekilde kesilmelidir. Ayrıca süzgeç kağıdının nuçeye yapışmaması için birkaç damla çözelti damlatılmalıdır.



Vakumda süzme düzeneği

Kristallendirme sırasında süzme işlemi çoğunlukla 2 kez uygulanır:

- Kristallenme başlamadan önce hazırlanan sıcak çözeltinin süzülmesi (**Sıcak süzme**),
- Kristallenme tamamlandıktan sonra kristallerin ana çözeltiden süzülerek ayrılması (**Soğuk Süzme**).

1.5.1. Sıcak süzme:

Sıcak çözeltinin içerdiği safsızlıkları uzaklaştırmak için yapılan süzmedir. 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 pilili süzgeç kağıdı

kullanılır. Huni, çözücü ile ısıtılmış 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 çözeltinin üzerine konarakda ısıtılabilir. Böylece, huni geri soğutucu görevini görürken ısınır, bundan sonra çözelti ısınmış olan bu huniden derhal süzülür.

1.5.2. Soğuk Süzme

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 çözünerek 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 yapışırlar 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).

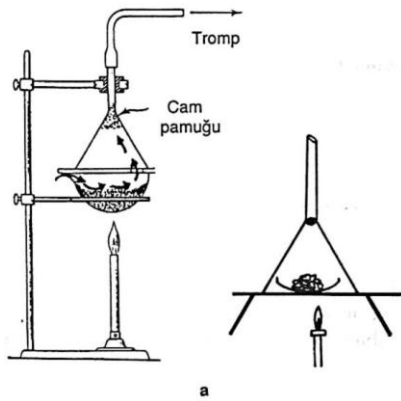
Pahalı malzeme olduklarından, kullanılmalarında özel dikkat gösterilmeli, fazla vakum yapılmamalı ve temizleyici olarak kromik asit çözeltisi kullanılmalıdır. Az miktarda maddelerin süzülmesinde porselen Nuçe Hunisi yerine, delikli porselen plakalı süzgeçler kullanılır.

2. SÜBLİMLEŞTİRME

Katı maddelerin saflaştırılmasında, çözünürlük şartlarından ya da uygun bir çözücü bulunamamasından dolayı bir güçlükle karşılaşıldığında kristalizasyon yerine süblimleştirme özelliği gösteren bileşikler için bu yol tercih edilir. Örneğin; benzoik asit, heksakloroetan, kinonlar, naftalen, antrasen, kafur bu yol ile saflaştırılabilir.

Süblimleştirme işleminde faz değiştirme olayından yararlanılır. Bazı katı maddeler ısıtıldıklarında katı fazdan sıvı fazı atlayarak, direkt gaz fazına geçerler ve soğutulduklarında da gaz fazından direkt katı faza dönerler. Süblimleştirme katı halinin buhar basıncı yüksek olan maddelere uygulanır.

Az miktarda maddenin süblimleştirilmesi için en basit olarak, eşit büyüklükte iki saat camı arasında işlem yapılır (huni veya balonda kullanılabilir). Alttaki 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.



Süblimleştirme Düzeneği

3. DESTİLAYON

Organik sıvı bileşikler için kullanılan ayırma ve saflaştırma yöntemlerinden en önemlisi destilasyondur. Destilasyon ile saf olarak elde edilmesi istenen madde ayrılabilir. 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 **destilasyon** 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 kütlesine ve molekülleri bir arada tutan çekici gücün dayanıklılığına bağlıdır.
- Homolog bir seride molekül ağırlığı arttıkça düzenli olarak K.N. da artar.
- Aynı molekül ağırlığına sahip polar sıvılar apolar sıvılara oranla daha yüksek sıcaklıklarda K.N.'na sahiptirler.
- Assosiye polar sıvıların K.N.'ı nonassosiye polar sıvılara oranla daha yüksektir

Örneğin; etanolun K.N., dietileterin K.N.'dan daha yüksektir. Her ikiside nonpolar ve nonassosiye bir sıvı olan propandan daha yüksek K.N.'a sahiptirler.

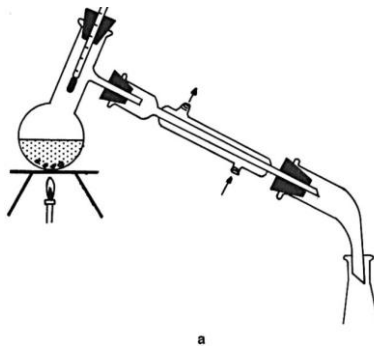
Destilasyon, saflaştırılacak ya da ayrılacak maddenin özelliğine göre başlıca 6 şekilde uygulanır.

3.1. Adi Basınçta Destilasyon

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

Bu tip destilasyonda 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 sıvıyı damıtılmasında soğutucudan su geçirmeye gerek yoktur. Düz bir boru soğutucu görevini yapabilir.
- Kolay nem kapalı sıvıların destilasyonunda toplama kabına CaCl_2 lü kurutma borusu takılır.



a) Adi destilasyon düzeneği

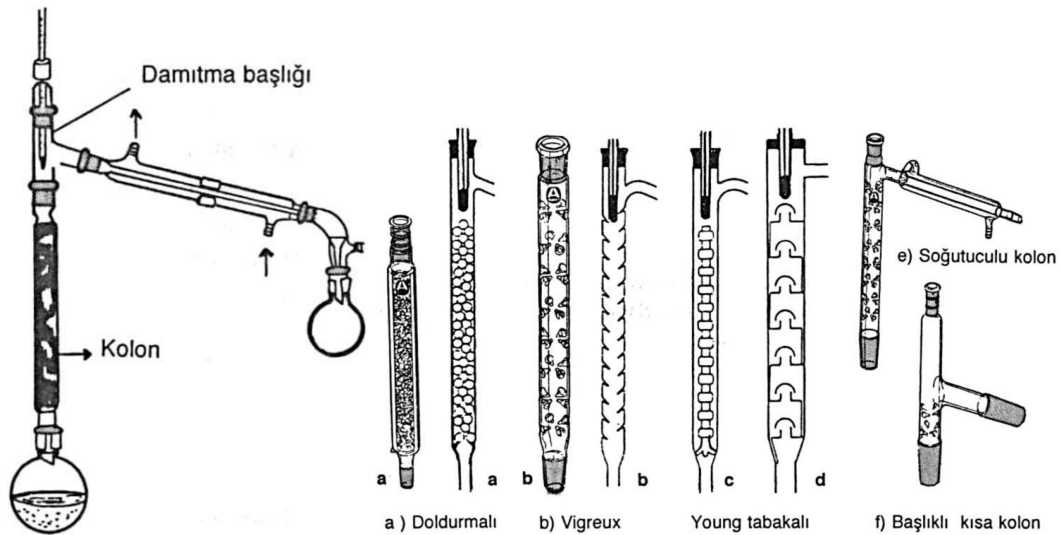
3.2. Fraksiyonlu Destilasyon (Ayrımsal destilasyon)

Karışım halindeki birden fazla sıvının birbirinden ayrılmasında ve saflaştırılmasında kullanılan bir destilasyon yöntemidir. Karışım halinde bulunan sıvıların buhar basınçlarının dolayısı ile kaynama noktalarının birbirinden farklı olmasından yararlanılarak, kademeli olarak ısının artırılması ile kademeli olarak yapılan destilasyondur.

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

Fraksiyonlu Destilasyon (Ayrımsal destilasyon), adi basınçta destilasyon düzeneğinde bileşiklerin konduğu balon ile soğutucu arasına fraksiyon başlığı takılması ile farklılanır. Ayırım başlıkları çok çeşitlidir, bunlardan en basiti büyük bir cam boru içine ufak parçalar halinde cam boru veya baget kırıkları koymak suretiyle yapılanıdır. Endüstride Rasching halkaları kullanılır. Bu tür büyük yüzeyli dolgu maddelerinin konulmasındaki amaç, buhar ile dolgu maddelerinin yüzeyinde yoğunlaşan sıvı arasında bir denge oluşturmaktır. Böylece ayırımları toplayıp yeniden damıtmaya gerek kalmadan yalnız bir kolonda bileşenleri birbirinden ayırmak olanağı vardır.

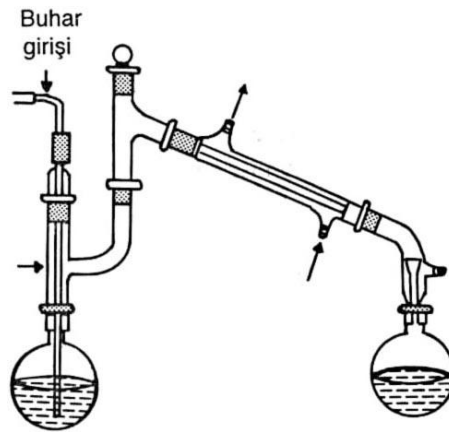
İyi bir ayrımsal damıtma yapabilmek için damıtma başlığındaki ısı kayıplarını en aza indirmek gerekir. Bunun için başlık bir bez veya en iyisi cam pamuğu ile sarılarak yalıtılır.



a)Ayrımsal destilasyon düzeneği ve bu düzenekte kullanılan kolon tipleri

3.3. Su Buharı Destilasyonu

Su ile karışmayan ve kaynama noktaları sudan çok yüksek olan sıvıların kendi K.N. 'larından daha düşük derecelerde destilasyonu 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 destillenecek sıvının su ile karışmaması ya da ihmal edilebilecek düzeyde birbiri içinde çözünüyor olması ve su buharı ile sürüklenme özelliğine sahip olması gerekir. Yöntem sadece yüksek ısıyla bozunabilecek bileşiklerin destilasyonu için değil aynı zamanda ortamda istenmeyen ya da yan ürün olarak bulunan (reçine, organik tuzlar vs.) maddeleri su buharı ile ortamdan uzaklaştırmak için de uygulanır. Örneğin; Bromobenzenin su buharı ile destillenmesini örnek alacak olursak, bromobenzenin K.N. 'ı 155°C , suyun 100°C dır. Bromobenzenin su buharı ile destilasyonu yapıldığında 95.5°C da kaynadığı görülür. Bu şekilde yapılan destilasyonda destilatta hem su, hem de bromobenzen vardır, ancak ikisi karışmadığı için ayırma hunisi ile kolayca ayrılabilir.

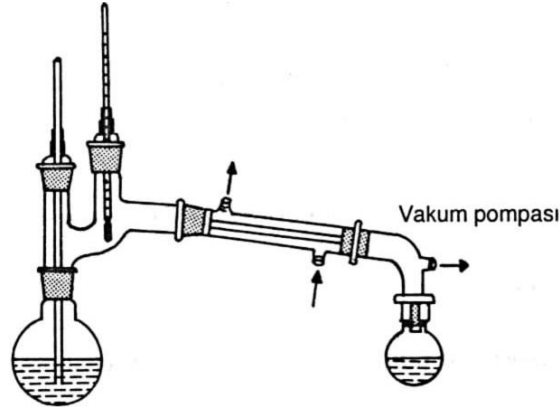


Su Buharı Destilasyonu Düzeneği

3.4. İndirgenmiş Basıncıta (Vakumda) Destilasyon

Bazı organik maddeler, normal atmosfer basıncında (yani kendi K.N. larında) destillendikleri zaman bozulurlar. Bu tür maddeleri daha düşük sıcaklıklarda destilleyebilmek için atmosfer basıncının altında çalışmak gerekir. Atmosfer basıncından daha düşük bir basınçta yapılan bu destilasyona **vakum destilasyonu** 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 konduğu 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 destilasyonu sırasında, sıvı istenilen miktara düştükten sonra ısıtılmalıdır ve destilasyon sonunda ise vakumu kaldırmak için destilasyon balonunun soğumasını beklemek gerekir.



Vakumlu Destilasyon Düzeneği

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 düzende su soğutucusuna gerek yoktur. Damıtma sonunda vakum kaldırılır ve toplama kabında toplanmış olan madde eritilerek veya bir çözücüde çözülerek bir başka kaba alınır.

3.5. Moleküler Destilasyon

Yüksek sıcaklıkta bozulan ısıya karşı çok duyarlı olan veya kaynama noktası çok yüksek olan maddeler için çok düşük basınçta kolayca ve yapısını bozmadan destillemek 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 destillenen sıvının yüzeyi ile toplama kabı arasındaki mesafenin oldukça yakın olmasıdır. Böylece destillenen sıvı molekülleri tekrar aynı sıvıya dönemezler. Moleküler destilasyon;

1-Sıcaklık sabit tutularak,

2-Destilasyon 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.

3.6. İndirgenmiş Basınçta Ayrımsal Destilasyon

Basit vakum damıtmasında sadece bir maddenin damıtılması yapılır. Sistemin basit vakum destilasyonundan farkı, destillenecek bir sıvı karışımı olması ve fraksiyon başlığı

takılarak ayırımın sağlanmasıdır. Ayrıca, ayırımların toplanacağı kapta diğerinde kullanılanlardan biraz daha farklıdır.

4. EKSTRAKSİYON

Ekstraksiyon, çözeltilerden, katı karışımlardan bir maddeyi ayırmak ve çözünen, istenmeyen safsızlıkları karışımlardan uzaklaştırmak için yapılan bir işlemdir. Kelime anlamı, *çekip çıkarma, çekip almadır*. Homojen bir karışımdan bir (veya bir grup) maddeyi ayırmak için "çekme" işlemi uygulanır. Bu işlem **"hem organik fazda hemde su fazında çözünebilen bileşiklerin, sulu fazdan organik faza aktarılması"** için yapılır. Bu işlemde yararlanılan temel prensip, organik faza çekilmesi istenen maddenin, su ve organik fazlardaki çözünürlüğü doğrultusunda bir dağılım göstermesidir.

Dört şekli vardır:

4.1. Çözeltilerden yapılan ekstraksiyonlar

4.2. Kimyasal etkileşmeye dayanan ekstraksiyonlar

4.3. Sürekli çekmeye dayanan sıvı-sıvı ekstraksiyonları

4.4. Katılardan yapılan ekstraksiyonlar

4.1. Çözeltilerden Yapılan Ekstraksiyonlar

Birbiriyle karışmayan iki sıvının çalkalanarak bir sıvıda bulunan maddelerin diğer sıvıya geçirilmesiyle yapılan ekstraksiyon işlemidir. Çözeltilerden yapılan ekstraksiyonların esasını Nerst'in dağılım kanununa dayanır. Buna göre, bir madde birbiriyle karışmayan iki sıvının bulunduğu ortama konup çalkalandıktan sonra dengeye gelmesi beklendiğinde, maddenin iki çözücü arasındaki dağılım oranının sabit bir değer olduğu bulunmuştur. Örneğin bir tüpe eter, su ve her ikisinde de çözünen bir madde konulduğunda, belli bir süre sonra bu iki maddenin, her iki çözücüde de çözünen miktarlarının oranı sabittir. Bu sabiteye K dağılım sabitesi denir.

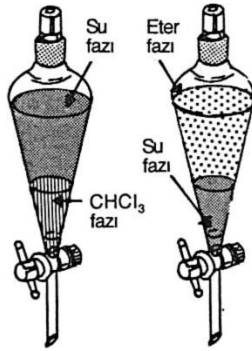
$K = C_{üst} / C_{alt}$ C üst :Üst fazdaki madde C alt :Alt fazdaki madde

Nerst'in dağılım kanunu bir limit değeri bildirir. Ancak çok seyreltik çözeltilerde bu değer geçerli olabilir. Ortamda disosiyasyon, assosiyasyon, kompleksleşme gibi durumlar varsa aradaki orantı bu kadar basit değildir, daha detaylı incelemek gerekir.

Organik maddeler genellikle organik çözücülerde sudakinden daha çok çözünürler. Bundan yararlanarak organik maddeler sulu çözeltilerden bir organik çözücüye çekilebilir. Sulu çözeltilere elektrolit maddeler ($CaCl_2$, $NaCl$) ilave edilirse organik maddenin sulu fazdaki çözünürlüğü daha da azalır. Genellikle eter, kloroform, benzen, karbontetraklorür, petrol eteri gibi organik çözücüler kullanılır. Hangi çözücünün kullanılması gerektiği ise ekstraksiyonu yapılacak maddenin çözücüdeki çözünürlüğü ve sonradan yapılacak olan kristalizasyon ya da destilasyona uygun olup olmadığına göre saptanır. Ekstraksiyonda amaç hem organik maddeyi ayırabilmek hem de fazla çözücü harcamamaktır.

Ekstraksiyon İşlemi: Laboratuvarda en çok uygulanan işlemlerden biri organik maddeyi çözeltisinden veya süspansiyonundan organik bir çözücü ile çekmektir. Çözelti veya süspansiyon genellikle su fazıdır. Ekstraksiyonda eter, kloroform, benzen, karbontetraklorür, petrol eteri gibi organik çözücüler kullanılır. En çok kullanılan çözücü dietileterdir. Kuvvetli çözücülüğü ve düşük kaynama noktasına karşın yanma tehlikesi vardır. Bunun yerine diizopropil eter kullanılabilir, fakat bu çözücü de pahalıdır.

Belli bir miktar çözücüyü birkaç defa kullanarak yapılan çekme daha fazla madde kazandırır. Burada ise, en çok kullanılan çözücülerden biri olan dietileterle sulu bir çözeltiden çekme işlemi anlatılacaktır. Bunun için sulu çözeltinin hacminin yaklaşık iki katına eşit hacimde bir ayırma hunisi seçilir. Ayırma hunisinin musluğu ve kapağı vazelinlenir. İçine ekstre edilecek çözelti ve yaklaşık üçte biri kadar eter konur. Huninin ağzı kapatılır ve kapağı tutularak yavaşça çalkalanır. Bu sırada eterin buharlaşmasıyla huni içinde artan basınç, huninin tıpası açılarak ya da ters çevirilip musluğu yavaşça açılarak azaltılır. Musluk kapatılır ve huni tekrar çalkalanır. Bu işlem huni içindeki atmosfer, eter buharı ile doyuncaya kadar tekrarlanır, bu halde huni içinde basınç artması geçtiği düşünülünce, fazların ayrılması için beklenir. Alttan sulu faz üstten eterli faz alınır. Sulu faz tekrar ayırma hunisine konur ve yeni çözücüyle ekstraksiyon işlemi tekrarlanır. Çoğunlukla üç ekstraksiyon işlemi yeterlidir. Fakat dağılma katsayısı ve çekilecek çözeltinin miktarı göz önüne alınarak üçten az veya çok ekstraksiyon yapılabilir. Eterli çözeltiden madde, eter uçurularak kazanılır ve sonra saflaştırılır. Anlatılan ekstraksiyon işlemi, her çözücü için aynen uygulanabilir.



Kloroform ya da eter ile çekmede oluşan fazlar

Ekstraksiyon işleminde fazların birbirinden ayrılmaması ya da emülsiyon halinde kalması gibi istenmeyen durumlarla karşılaşılabilir. Bu durumda, sulu faz:

- Sodyum klorür ile doyurulur.
- Çözücü uygunsa birkaç damla alkol damlatılır veya en iyisi;
- Bir süre beklenir.
- Sulu faza pipetle hava üflenir.
- Isıtılır.

4.2. Kimyasal Etkileşmeye Dayanan Ekstraksiyonlar

Bu tür ekstraksiyonda ayrılacak madde ekstraksiyon çözeltisi ile kimyasal bir reaksiyon verir. Bu tür bir işlem, karışımlardan bileşenleri ayırmak veya organik madde içindeki safsızlıkları uzaklaştırmak için uygulanır. Örneğin organik bir çözücü içinde çözünmüş bulunan birkaç madde içindeki organik bir asidin, inorganik bir bazın sulu çözeltisi ile organik bir reaksiyon sonunda tuzunu oluşturarak sulu faza geçmesini sağlayabiliriz. Aynı işlemler tersi için de söz konusu olabilir. Seyreltik asit çözeltileri de aynı özelliğe dayanarak organik bazların ve bazik safsızlıkların ekstraksiyon ile uzaklaştırılması için kullanılabilir.

Seyreltik sodyum hidroksit, sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat çözeltileri organik asitleri ve asidik safsızlıkları; seyreltik hidroklorik asit veya sülfürik asit çözeltileri de organik bazları ve bazik safsızlıkları organik çözücülerdeki çözeltilerinden ekstraksiyon ile ayırmak için kullanılır.

Ekstraksiyon işleminin esası, asit ve bazdan oluşan tuzun organik fazda çözünmemesine ve suda çözünmesine dayanır. Sulu fazdaki tuz yapısındaki madde, asit ise seyreltik asit ile; baz ise seyreltik baz ile muamele edilerek tuz yapısından kurtarılmış olur. Derişik soğuk sülfürik asit, doymamış hidrokarbonları doymuş hidrokarbonlardan, alkol ve eterleri alkil halojenürlerden ekstraksiyon ile ayırmaya yarar.

4. 3. Sürekli Çekmeye Dayanan Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonları

Organik maddeler, suda organik çözücülerden daha fazla çözündüklerinde veya bir katı fazda bulunup organik çözücülerde az çözündüklerinde sürekli ekstraksiyon işlemi uygulanır. Bu yolla az çözücü kullanarak, çözünürlük organik çözücünün aleyhine olduğu halde fazla miktarda madde kazanılabilir.

Ekstraksiyon sıvı-sıvı arasında söz konusu olacaksa yani madde sudan ekstre edilecek ise kullanılacak organik çözücünün sudan hafif veya ağır oluşuna göre farklı ekstraksiyon düzenekleri kullanmak gerekir. Her iki düzenek de,

- soğutucu,
- organik maddeyi içeren sulu fazın ve sudan hafif veya sudan ağır ekstraksiyon çözücüsünün bulunduğu balon ve
- ekstre edilen organik madde çözeltisinin toplandığı balondan oluşur.

Organik maddeyi içeren çözücü sudan farklı bir çözücü de olabilir. Unutulmaması gereken nokta, iki çözücünün birbiri ile karışmamasıdır. Her iki düzenekte de balonda kaynayan ekstraksiyon çözeltisi soğutucuda yoğunlaşarak organik maddeyi içeren faz, içinden damlalar halinde geçer ve tekrar balona döner. Böylece devam eden ekstraksiyon işleminde süre geçtikçe balonda kaynayan organik çözücü içine geçen organik madde miktarı artar.

5. KROMATOĞRAFİ

Kromatografinin ilk kez 1900' lerin başında Rus botanikçi Michael Tswett tarafından geliştirildiği ve kullanıldığı kabul edilir. Tswett, cam bir kolonda, CaCO_3 adsorbanı üzerinden bitki ekstresinin petroleterli çözeltisini geçirmiş ve kolonda sarı, yeşil bantlarla bir ayırma işleminin olduğunu görmüştür. Bu alandaki ilk yayınların Rusça olması nedeni ile diğer araştırmacıların ilgisini çekerek gelişme sağlaması 1930'lu yılları bulmuştur.

Kromatografi, bir karışımı oluşturan farklı kimyasal maddelerin, birbiri ile karışmayan iki faz arasındaki dağılım dengelerine veya farklı etkileşmelerine dayanarak birbirlerinden ayrılmasını sağlayan bir yöntemdir. Diğer bir tanım ile kromatografi, bir karışımdaki farklı kimyasal maddelerin, iki ayrı faz arasında adsorbsiyon, çözünürlük, kapillarite, iyon değişimi veya moleküler eleme gibi esaslara dayanarak ayırma ve ayrı ayrı elde edebilme işlemlerine verilen genel isimdir.

Kromatografi ile ayrılan maddeler teşhis edilebilirler, izole edilebildikleri için de bu, aynı zamanda bir saflaştırma yöntemidir. Başka bir ifade ile ayrılan maddelerin teşhislerini ve miktar tayinlerini mümkün kıldığı için kromatografi, kalitatif ve kantitatif tayin yöntemidir.

Kromatografik yöntemlerin hepsinde ortak olan nokta:

Stasyonier faz: Sabit (durgun) faz katı veya sıvı,

Mobil faz: Hareketli faz sıvı veya gaz olabilir.

Karışımı (*numune*) oluşturan komponentler: Karışımı (*numune*) oluşturan komponentler, birbiri ile karışmayan bu iki faz (stasyoner-mobil) arasında farklı göç sergiler ve böylece birbirlerinden ayrılabilirler.

Organik kimya laboratuvarlarında reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin saflaştırılmasında en çok kullanılan yöntemlerden biri olan kromatografi şu şekilde sınıflandırılır:

Dayandıkları Prensiplere Göre Sınıflandırma

- 1) Adsorbsiyon kromatografisi
- 2) Dağılıma kromatografisi
- 3) İyon değiştirici kromatografi
- 4) İyon çifti kromatografisi
- 5) Moleküler eleme kromatografisi
- 6) Affinite kromatografisi
- 7) Elektro kromatografi

Uygulama Tekniğine Göre Sınıflandırma

A- Yüzey (planar) kromatografi

- 1) İnce tabaka kromatografisi
- 2) Kağıt kromatografisi
- 3) Preparatif kalın tabaka kromatografisi
- 4) Elektrokromatografi (elektroforetik kromatografi)

B- Kolon kromatografi

- 1) Kolon (sütun) kromatografisi
- 2) Gaz kromatografisi
- 3) Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC)
- 4) Kapiller elektro kromatografi

BÖLÜM 2

ÇÖZÜNÜRLÜK TESTLERİ

Bilinmeyen bir maddenin seçilmiş bazı çözücülerdeki ve birkaç asit baz indikatörüne karşı davranışları bize o maddeyi sınıflandırmamıza yarayacak sonuçlar verir. Örneğin;

1. Çözünürlük bir fonksiyonlu grup varlığını belirtebilir. Örneğin hidrokarbonlar suda hiç çözünmedikleri halde dietil ve dipropil eter grubunu içeren bir molekül suda kısmen çözünebilir.
2. Belli çözücülerdeki çözünürlük fonksiyonel grup hakkında özel bilgiler verebilir. Örneğin suda çözünmeyip baz çözeltisinde çözünen bir maddenin yapısında asit grubu olduğu söylenebilir.
3. Çözünürlüğe bakılarak bir maddenin molekül ağırlığı hakkında fikir edinebilir. Örneğin birçok mono fonksiyel gruplu homolog serilerde 5 karbonlu bileşiğe kadar olanlar suda çözünürken daha yüksek sayıda karbon içerenler suda çözünmezler.

Çözünürlük hem çözücü hem de çözünen tarafından uygulanan moleküller arası veya iyonlar arası kuvvetlere dayanır. Bir maddenin diğerinde çözünebilmesi için her ikisinde de bazı bağlar gevşemeli ve çözünenin iyonları veya molekülleri ile çözücünün molekülleri arasında yeni bağlar oluşmalıdır.

Çözünürlüğe dayanarak bileşikleri sınıflandırmada kullanılan çözücüler başlıca üç tanedir: su; eter; sülfürik asit. Ayrıca suda çözünmeyen bileşiklerin polarlığını ve sudaki çözünürlüğünü arttırmak için de asit ve bazların sulu çözeltilerini kullanırız.

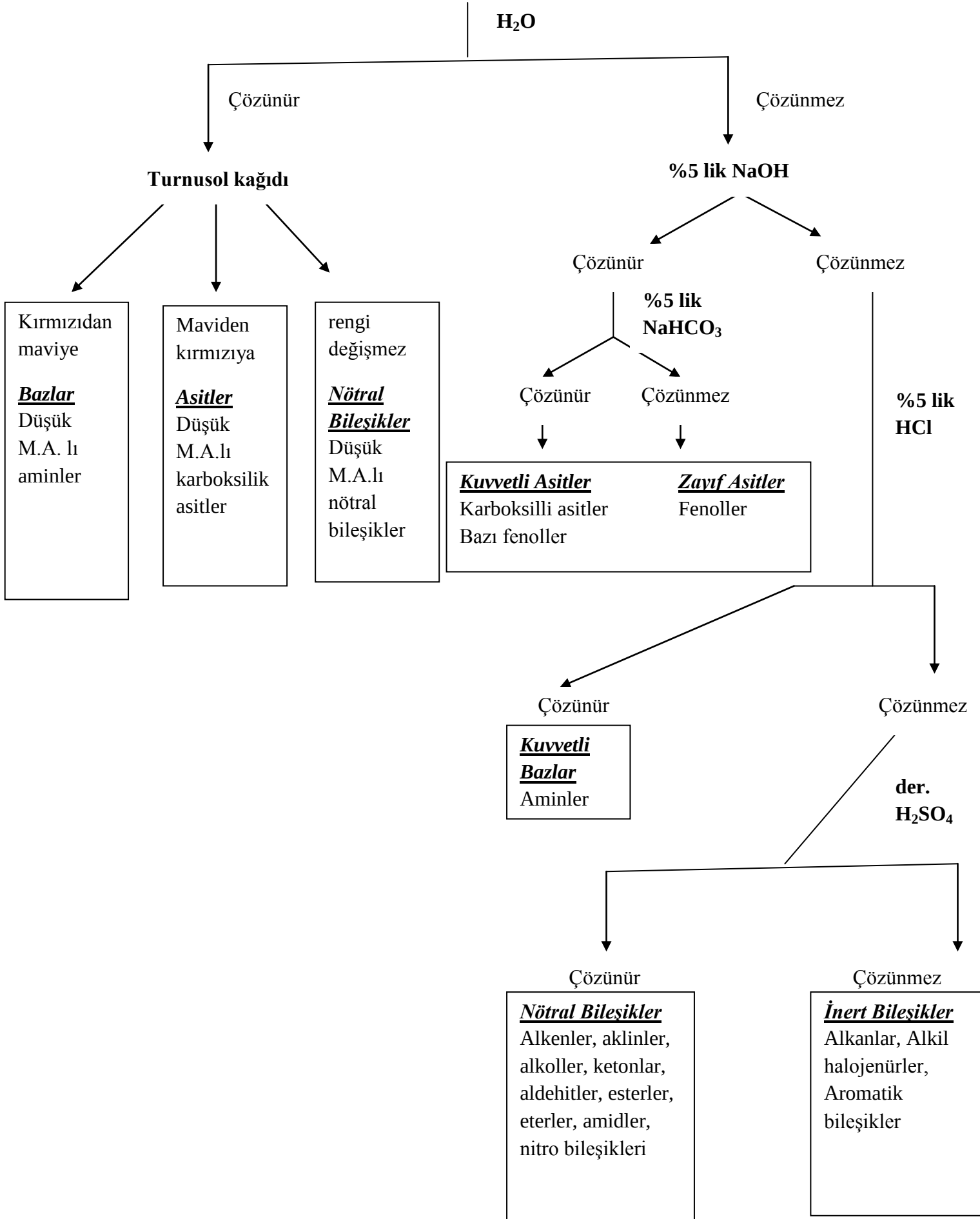
Yapılışı: Çözünür ve çözünmez deyimini kullanabilmek için bu deyim sınırlarının belirlenmesi gerekir. Eğer madde oda sıcaklığında 1 mL çözücüde 30 mg'a kadar katı, 0.07 mL'ye (damlalıkla yaklaşık bir damla) kadar sıvı çözünüyorsa ÇÖZÜNÜR kabul edilir. Şüpheli durumlarda karar verebilmek için tüpü 2 dakika boyunca iyice çalkalamalıdır. Katılar çözünme hızını arttırmak için ince toz haline getirilmelidir. Bütün çözücüler için denemeler oda sıcaklığında yapılmalıdır. Sıvıların çözünürlük tayininde tartma yerine bir pipet kullanılması daha uygundur. Ayrıca sıvıların çözünürlük tayininde dikkat edilmesi gereken bir husus da iki renksiz sıvı fazın birbiri üzerinde olduğu zaman tek bir fazmış gibi görünmesidir ki yanılgılara sebep olabilir. Bu hatadan kaçınmak için tüp çok kuvvetli çalkalanabilir.

Çözünürlük testini yaparken deney tüpüne alınan 1 mililitre çözücüye çözülecek olan madde küçük porsiyonlar halinde azar azar ilave edilirse, bileşik hemen hemen hiç çözünmediği takdirde boş yere fazla madde ziyan edilmemiş olur.

Sülfürik asitte çözünürlük tayin edilirken yukarıdakinin aksine biraz daha büyük miktarlar ilave edilir. Bu reaktifle çok defa bazı anlamlı reaksiyonlar olabilir ki bunlar ısı açığa çıkması, renklenme, çökelek oluşumu ve gaz çıkışıdır. Bunlar dikkatle gözlenip not edilirse teşhisin diğer basamaklarında oldukça yardımcı olabilir.

Tablo 1 deki basamaklar takip edilirken her basamakta yeni numune almayı unutmayınız!!!

BİLİNMEYEN NUMUNE



HAZIRLANACAK ÇÖZELTİLER:

- ❖ Su
- ❖ %5'lik NaOH çözeltisi (2.5N)
- ❖ % 5'lik HCl çözeltisi (1.2 N)
- ❖ %5'lik NaHCO₃ çözeltisi (1.5N)
- ❖ Derişik H₂SO₄
- ❖ Organik çözücü (Eter)

MADDE	ÇÖZÜNÜRLÜK					
	Su	NaOH	HCl	NaHCO ₃	H ₂ SO ₄	Eter

YORUM:

BÖLÜM 3

SODYUM ERİTİŞİ (Lassaigne denemesi)

Bilinmeyen organik bir bileşikte azot, kükürt ve halojen (N,S ve X) aramak için sodyum ile eritilerek siyanür, sülfür ve halojenür anyonlarına dönüştürülür. Dikkat edilmesi gereken en önemli nokta; sodyumun patlamasından korunmak için **maddenin ve eritiş için kullanılacak olan cam maddelerin tamamen kuru olması gerekir.**

YAPILIŞI:

DİKKAT!!!MADDENİZ ve CAM MALZEMELERİNİZİN KURU OLDUĞUNDAN EMİN OLUNUZ!!!!

7-8 cm uzunluğunda düz cam tüp içerisine 3x3x3 büyüklüğünde kurulanmış sodyum metali atılır. Spatülle tutularak bek alevinde eriyinceye kadar (kapalı kırmızı eriyik- kıızıllığa kadar ısıtılmamalıdır) ısıtılır. Alev çekilir, spatülün ucuna alınan 10 mg katı numuneden tüpün kenarlarına değdirmeden hemen tüpün dibine erimiş sodyumun üzerine eklenir. Gözlenecek parlama veya hafifçe parlama eritişin **başarılı** olduğunun belirtisidir. **Başarısız** görünüyorsa reaksiyonun tamamlanması için tüpün dibi kırmızı oluncaya kadar 1-2 dakika kadar ısıtılır. Alevden alınan tüp soğuyunca içine 10 ml kadar etil alkol dikkatli bir şekilde eklenir. Spatül veya bagetle fazla sodyumun reaksiyona girmesi için iyice karıştırılır. Sodyumun tamamın tükendiğinden emin olunduktan sonra 4 mL su eklenir. Karışım kaynayana kadar ısıtılır. Soğuduktan sonra süzgeç kağıdı yardımıyla süzülür veya santriüjlenir. Eğer koyu renkli bir eritiş süzüntüsü var ise eritiş başarılı değildir tekrarlanır.

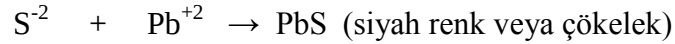
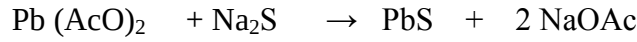
Elde edilen çözelti element analizlerinin yapılacağı **eritiş süzüntüsü** olarak adlandırılır.

NOTLAR:

1. Eritiş Süzöntüsünden Yapılan Element Analizler

1.1. Eritiş Süzöntüsünde Kükürt Aranması

0,3 mL bazik eritiş süzöntüsünden deney tüpüne alınır. Üzerine **%5 lik kurşun asetat** çözeltisinden 1-bir- damla ilave edilir. **6 M asetik asit** çözeltisinden damla damla ilave edilerek asitlendirilen karışımda oluşacak **koyu kahverengi- siyahımsı bir çökelek veya renk** sülfür anyonunun dolayısıyla *kükürtün* varlığını gösterir.



SONUC:

1.2. Eritiş Süzöntüsünde Azot Aranması

Eritiş süzöntüsünden 5 mL alınır, üzerine **2-3 damla %10 luk NaOH** ve **2 mL yeni hazırlanmış doymuş FeSO₄** çözeltisi katılır. Bir dakika kaynatılıp **sey. H₂SO₄** ile asitlendirilen çözelti koyu mavi renk alırsa siyanür anyonunun dolayısıyla organik bileşikteki azotun varlığını gösterir.



Prusya mavisi

Açıklama: Organik bileşiğin yapısında bulunan azot, sodyum eritişi ile sodyum siyanüre (NaCN) dönüştüğü için, elde edilen çözeltide CN⁻ iyonları vardır. Asidik ortamda siyanür iyonları çok uçucu olan HCN oluşturacağı için ortam NaOH ile bazik yapılır. İlave edilen FeSO₄ bazik ortamda yeşil renkli Fe(OH)₂ oluşturur, bu bileşik ısıtılınca bir kısmı Fe(OH)₃ oluşturur. Asitli ortamda Fe (II) iyonlarının siyanür ile verdiği kompleks Fe (III) ve sodyum iyonları ile birleşip koyu mavi renkli bir bileşik oluşturur.

SONUC:

1.3. Halojen Aranması

1.3.1. Örnekte Azot ve Kükürt yoksa süzöntüden halojen aranması

0,5 mL eritiş süzöntüsü tüpe alınır ve damla damla **sey. HNO₃** ilave edilerek asitlendirilir. 1 damla **%5 lik AgNO₃** çözeltisi damlatılır. Beyazdan sarıya değişebilen bir çökelek veya süspansiyon halojen iyonunun veya iyonlarının varlığını gösterir.

1.3.2. Örnekte Azot ve Kükürt varsa halojenlerin tanınması

Öncelikle sülfür ve siyanür iyonlarının gümüşle çökelek oluşumunu önlemek için bu iyonlar uzaklaştırılır. Bunun için 0,5 mL eritis süzüntüsü sey. HNO_3 ile asitlendirilir. 1 mL saf su ilavesi ile çeker ocak içerisinde hacim 0,5 mL' ye ininceye kadar kaynatılır (**Dikkat !!** H_2S ve HCN). Soğutulan çözeltiye 1 damla %5 lik AgNO_3 ilave edilir. Beyazdan sarıya değişebilen bir çökelek veya süspansiyon halojen iyonunun veya iyonlarının varlığını gösterir

SONUC:

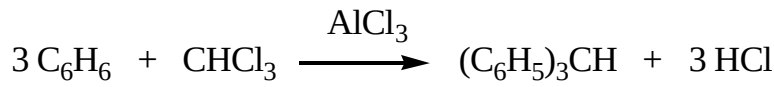
BÖLÜM 4

FONKSİYONEL GRUP TESTLERİ

1. AROMATİK BİLEŞİKLER

A. Kloroform –Alüminyum klorür Testi

Aromatik yapılı bileşikler çoğunlukla alüminyum klorür beraberinde kloroform ile renkli ürünler vermek üzere etkileşirler ve bu etkileşim sonucu triarilmetan boyar maddeleri oluşur.



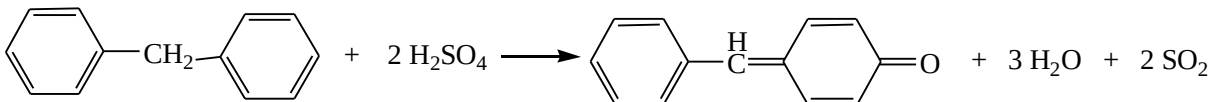
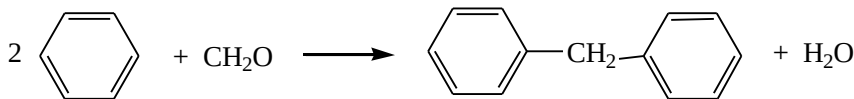
Yapılışı: Bir deney tüpüne alınan 100 mg AlCl_3 kuvvetle ısıtılarak tüpün çeperlerinde süblimleştirilir. Tüp soğumaya bırakılır. 15-20 mg örneğin 5-8 damla kloroformdaki çözeltisi tüpün çeperlerinde süblimleşmiş AlCl_3 'ü yıkayarak tüpe aktarılır. Çözeltinin tuzla temasında renk değişimi gözlenir.

Genel bir kural olarak aromatik olmayan bileşikler AlCl_3 ile temas ettiğinde renksiz kalır veya çoğunlukla sarı olur. Bir halkalı aromatik bileşikler (aril halojenürler dahil) sarı-turuncu veya kırmızı, iki halkalı aromatik bileşikler mavi veya mor, daha kompleks yapılı aromatik bileşikler yeşil renk verirler. Ancak aromatik olmadıkları halde iyodlu bazı bileşikler de mor renk verirler.

SONUÇ:

B. Formaldehid-Sülfürik asit (Le Rossen) Testi

Aromatik hidrokarbonlar, fenoller, polifenoller, tiyofen v.b.oda sıcaklığında veya hafifçe ısıtmakla bu testi verirler. Kırmızı, yeşil menekşe çökelek veya renklenme görülür. Renkli ürün bileşimi kesin olarak belli değildir. Sülfürik asit burada hem yükseltgen hem de su çeken madde olarak etkimektedir.



Böylece reaksiyon p-yeri serbest olan bileşikler ile çok kolayca olur. Substitüe benzen türevlerinde halkadaki substitüentler reaksiyonu güçleştirirler veya tamamen önleyebilirler ve bazen ancak uzun süre beklemek veya ısıtmakla renk görülebilir.

Yapılışı: Bir deney tüpünün içine bir damla (susuz) test çözeltisi veya çok az bir miktar katı konur ve bir damla belirteç çözeltisi ile karıştırılır. Bir renklenme pozitif sonuç sayılır. Her seferinde H_2SO_4 ile paralel bir test yapılır. (Paralel test reaktifi içermeyen sadece belirteci içeren denemedir.) Bu da renklenirse bir damla belirteç katılarak renk değişimine bakılır. Seyreltik çözeltiler ile renk değişiklikleri daha iyi gözlenir.

Belirteç: Formaldehid- H_2SO_4 ; 0.2 mL % 37'lik formaldehid ve 10 mL der. H_2SO_4 'den taze hazırlanmalıdır.

SONUÇ:

2. İNDİRGEN GRUPLAR

A. Tollen Belirteci (Amonyaklı Gümüş Nitrat)

Şekerler, polihidroksi fenoller, hidroksi karboksilli asitler, diketonlar, primer ketaller, sülfünik asitler, aminofenoller, alkil ve aril hidroksilaminler, bazı aromatik aminler, aldehydler, hidrazo bileşikler ve hidrazinler amonyaklı gümüş nitrat çözeltisini elementel gümüş indirgerler.

Belirteç: 1 mL % 10'luk gümüş nitrat çözeltisi 1 mL % 10'luk sodyum hidroksitle karıştırılır. Bu sırada ayrılan gümüş oksit çökeleği çözününceye kadar damla damla amonyak (1:1) ilave edilir. Belirteç her sefer taze hazırlanmalıdır. Durmakla bozunur ve patlayıcı gümüş azotür oluşur.

Hazırlanan bu belirtece 1mg / 1 ml örnek ilave edilir. Eğer elementel gümüş görüntüsü oluşmazsa ısıtılıp soğumaya bırakılır.

SONUÇ:

B. Fehling Belirteci

20 mg örnek 0.5 mL suda çözülür ve 0.5 mL Fehling çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Bir indirgen varsa kırmızı Cu_2O çöker.

Belirteç: Fehling çözeltisi, aşağıdaki çözeltilerin eşit miktarlarını kullanmadan hemen önce karıştırarak hazırlanır.

1. $CuSO_4$ çözeltisi (3.46 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 50 mL suda çözülür)
2. Bazik sodyum potasyum tartarat çözeltisi (17.3 g Na K tartarat ve 7 g NaOH 50 mL suda çözülür).

SONUÇ:

C. Benedict Belirteci

Fehling çözeltisinin bir uyarlaması olup beklemekle bozunmayan tek bir deney çözeltisi içerir. 5 mL Benedict çözeltisine 0.4 mL % 2'lik numune çözeltisi katılıp 2 dakika

kaynatıldıktan sonra soğumaya bırakılır. İndirgen grup yoksa çözelti berrak kalır; varsa çözeltide Cu₂O gözlenir.

Belirteç: 86.5 g sodyum sitrat (2 Na₃C₆H₅O₇·11 H₂O) kristali ve 50 g susuz sodyum karbonat 350 mL civarında suda çözülür, gerekirse süzülür. 8.65 g bakır (II) sülfat kristalinin 50 mL sudaki çözeltisi sürekli karıştırırken eklenir, 500 mL'ye seyreltilir. Çözelti berrak olmalıdır. Değilse bir süzgeç kağıdından süzülmalıdır.

SONUÇ:

D. Bazik Permanganat Çözeltisi

Hafif bazik %1'lik KMnO₄ çözeltisi 25-50 mg maddenin 1mL çözücüdeki (su, alkol, aseton veya asetik asitte) çözeltisine damla damla ilave edilir. İndirgenler derhal MnO₂ ayırır. Aldehidler, aminler, hidroksilaminler ve hidrazin türevleri derhal reaksiyon verir. Karbonatlı çözeltide aseton dahi pozitif sonuç verir. Fenoller ve aril aminler de permanganat çözeltisini indirgeyen sınıflardandır. Kendileri bu arada kinonlara yükseltgenirler.

SONUÇ:

3. DOYMAMIŞ BİLEŞİKLER

Baeyer Testi

Permanganat çözeltisi yükseltgen etkisini çift bağlar üzerinde de gösterir. Onları önce glikol türevlerine sonrada bağın tamamen kırılması ile iki keton veya aldehite dönüştürür.

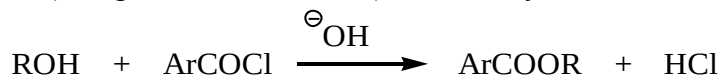
Yapılışı: 25-30 mg madde bir deney tüpünde 2 mL aseton (alkolsüz) veya suda çözülür. Üzerine %1 'lık KMnO₄ çözeltisi damla damla katılarak tüp çalkalanır. Eğer çözelti, 1 damladan daha fazla permanganatın mor rengini gideriyorsa doymamış bir bileşik veya başka indirgen bir madde var demektir.

SONUÇ:

4. ALKOLLER

A. Esterleştirerek Tanıma (Schotten-Baumann Reaksiyonu)

Alkollerin aromatik asitlerle verdiği esterler suda güç çözünürler. Bu sebepten alkoller bazik ortamda bir aroil klorürle açillendirildiğinde suda güç çözünen esterler ayrılır, ve aroil klorürün(örneğin benzoil klorürün) kokusu kaybolur. Fenoller de bu reaksiyonu verirler



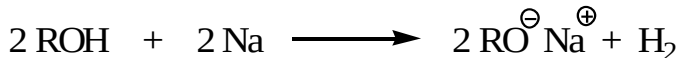
Bu reaksiyonu primer ve sekonder aminler de verir bu taktirde N-süstitüe benzamidler oluşur.

Yapılışı: 0.1 mL benzoil korür, 0.2 mL örnek, 1 mL su ve 1 mL % 20'lik NaOH çözeltisi tercihen cam kapaklı bir şişede 5dakika kadar çalkalanır. Koku kaybolursa veya katı bir madde ayrılırsa alkol veya fenol var demektir. Örnek bir aminse meydana gelecek benzamidler katıdır. Katı ürün saflaştırıldıktan sonra azot aranır azot bulunmazsa bilinmeyen örnek alkol veya fenoldür denir.

SONUÇ:

B. Metalik SodyumunAlkollere Etkisi

Alkoller sodyum meteline etkiyecek kadar asidikler ve bu reaksiyonda hidrojen çıkararak alkolatlar oluşur.

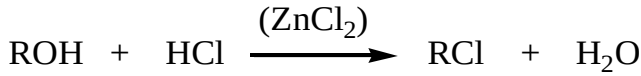


Ancak bazı aldehid ve ketonların enolleri, bazı fenoller, açiloin tuzlarına çevrilebilen alifatik esterler, bu reaksiyonu vermezler.

SONUÇ:

C. Primer, Sekonder, Tersiyer Alkolleri Farklandırmak için Lucas Testi

Alkoller susuz çinko klorür ile birlikte derişik hidroklorik asitle alkil halojenürlere dönüştürülebilirler.



Yapılışı: 0.1 mL örnek 1 mL belirteçle karıştırılır ve oda sıcaklığında (26-27°C) kendi haline bırakılır. Allil alkol veya tersiyer alkoller hemen, sekonder alkoller 5-10 dakika sonra bir emülsiyon veya ayrı bir faz teşkil ederler. Eğer ancak su banyosunda ısıtıldıktan sonra bir reaksiyon görülürse primer alkoldür denir.

Belirteç: 13.6 g susuz ZnCl₂ 10.5 g derişik HCl'de çözülür, soğutulup kullanılır.

SONUÇ:

D. Primer, Sekonder, Tersiyer Alkolleri Farklandırmak için Bordwell ve Wellman Testi

Tersiyer alkolleri çok çabuk diğerlerinden ayırmaya yarayan bir testtir. Dayandığı mantık organik bileşiklerin yükseltgenme prensibidir.

Yapılışı: 15-30 mg alkol numunesi 1 mL alkolsüz asetonda çözülür ve 1 damla belirteç ilave edilir. Karışım çalkalanır. Primer ve sekonder alkoller 10 saniyede mavi-yeşil saydam olmayan bir süspansiyon verirler. Tersiyer alkoller reaksiyon vermez.

Belirteç: 1 g CrO₃ 1 mL der. H₂SO₄ de çözülür ve 3 mL su ilave edilir. Eğer alkol primer veya sekonder ise belirteçin turuncu rengi tamamen kaybolur Herhangi bir tersiyer alkol numunesindeki safsızlıklar turuncu çözeltide çok az çökelek oluşturabilir.

SONUÇ:

5. FENOLLER

A. Demir (3) Klorür Testi

Birçok fenoller FeCl₃ ile mavi, kırmızı, erguvani ve yeşil renk verirler. Bazı araştırmacılar susuz çözücüler (kloroform) ve zayıf bir bazın kullanılması ile deneyin çok daha duyarlı olacağını göstermişlerdir. Böylece sulu çözeltide negatif sonuç veren birçok fenolün tanınması mümkün olmaktadır.

Yapılışı: 30-50 mg örnek 1-2 mL suda veya su-alkol karışımında çözülür, ve 3 damla % 2.5'luk sulu demir-3-klorür ilave edilir. Renkte bir değişiklik olup olmadığı veya bir çökeltme olup olmadığı not edilir.

SONUÇ:

B. Nitröz Asitle Deneme (Liebermann Testi)

Birçok fenoller nitröz asitle p-nitroso fenol türevini vermek üzere reaksiyon verirler. Bu da isomerşekli olan kinonmanoksim üzerinden fenolün fazlası ile derişik sülfürik asitli ortamda kondense olarak koyu renkli indofenolleri verir.

Para süstitüe fenoller ve nitrofenoller bu testi vermezler. Fenol eterler, tiyofen çok kuvvetli fenol reaksiyonu verir.

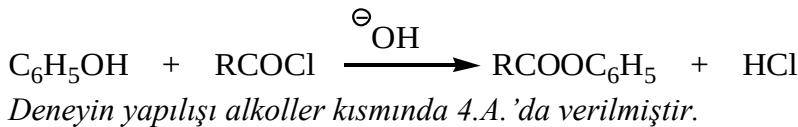
Yapılışı: 1damla eterli test çözeltisi bir mikro krozede kuruluğa kadar buharlaştırılır. Sonra 1damla taze hazırlanmış belirteçle muamele edilir, birkaç dakika bekletilir. Karışım birkaç damla su ile seyreltilir. Bazen renk koyulaşır. Soğuduktan sonra karışım 4 N NaOH'le bazık yapılır. Çok defa daha ileri giden bir renk değişmesi gözlenir.

Belirteç: Sodyum nitritin derişik sülfürik asitteki % 1'lik çözeltisi.

SONUÇ:

C. Schotten-Baumann Reaksiyonu

Fenoller bazlı ortamda açıl halojenürlerle açillendirilebilirler. Bu reaksiyonu aminler ve alkoller de verir.



6. ETERLER

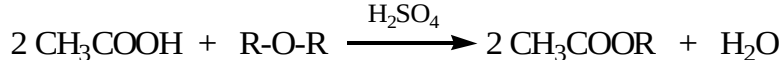
Eterler alkanlar gibi reaksiyon yeteneği olmayan bileşiklerdir. Soğuk derişik H₂SO₄ içerisinde çözünmeleriyle alkanlardan farklılık gösterirler. Metil ve etil eterler, hidrojen

iyodür ile reaksiyona girdiklerinde uçucu alkil iyodürleri oluşur ve destilasyon yoluyla kolaylıkla uzaklaştırılabilirler. Alkil iyodürleri, gümüş nitratla reaksiyona sokulduğunda oluşan gümüş iyodürleri ağırlığından bileşiğin metoksi veya etoksi eter olduğu anlaşılabılır. Alifatik eterlerden 2 mol alkil iyodür, aromatik eterlerden alkil iyodürle fenol oluşur.



Diaril eterlere hidroiyodik asit etki etmez. Esterler ve asetaller de aynı reaksiyonu verirler.

Eterlerin pek çoğu derişik H_2SO_4 ve asetik asitle birlikte ısıtıldıklarında hidroliz olur ve asetat esterlerine dönüşürler. Reaksiyon tamamlanmaz tanıma yapılabilecek kadar ester oluşur. Esterler için yapılan hidroksamat testi ile tanınabilirler.



Yapılışı: Bir miktar numune H_2SO_4 ile ısıtıldığında kömürleşmeden çözünme eterin varlığını gösterir.

SONUÇ:

7. KARBONİL BİLEŞİKLERİ

A. 2,4-Dinitrofenilhidrazin Testi

Aldehit ve ketonların hidrazin bileşikleri ile reaksiyonundan oluşan hidrazonlar bu tür bileşiklerin ayırt edilmesinde kullanılırlar. Ancak küçük molekül ağırlıklı hidrazonlar suda çözündüklerinden bir belirtme reaksiyonu için hidrazinin kendisi değil, fenilhidrazin, p-nitrofenilhidrazin veya 2,4-dinitrofenil hidrazin gibi türevleri kullanılır.

Yapılışı: 30-40 mg örneğin 0.5 mL metanoldeki çözeltisine 5 mL belirteç çözeltisi ilave edilir. Tüp kapatılır ve şiddetle çalkalanır. Eğer bir çökelek oluşmazsa karışım 30 saniye kaynayınca kadar ısıtılır. Tekrar çalkalanır. Sarı veya turuncu bir çökelek pozitif sonuç sayılır. Çökelmeye yardımcı olmak üzere 1-2damla su ilave edilir.

Belirteç: 2N hidroklorik asitte 2,4-dinitrofenilhidrazinin doymuş çözeltisi.

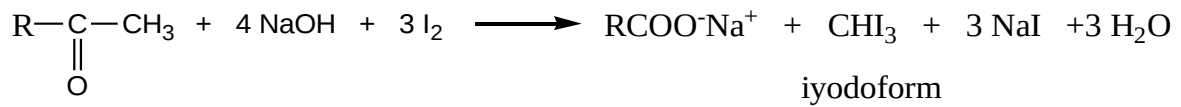
Not: Eğer örnek (karbonil bileşiği) suda çok az çözünüyorsa metanol miktarı 0.5 mL'den daha fazla alınabilir.

SONUÇ:

Aldehit ve ketonları birbirinden ayırt etmek için Tollens, Benedict veya Fehling çözeltileri kullanılır. Alifatik ve aromatik aldehitler Tollens reaktifiyle reaksiyona girerken, Benedict ve Fehling çözeltileri yalnızca alifatik ketonların tanınmasında kullanılır. Bu testlerin yapılışı için 2A ve 2B'ye bakınız.

B. Haloform Reaksiyonu

Etil alkol, sekonder alkoller, asetaldehit ve metil ketonlar ($\text{CH}_3\text{-CO- R}$) yükseltgen bir ortamda her hangi bir halojen ile bu reaksiyonu verirler. Reaksiyon iyodla yapıldığında sarı renkte *iyodoform* çöker. Karbonil bileşiklerinin metil keton olup olmadığının anlaşılmasında iyodoform reaksiyonundan faydalanılır.



Yapılışı: 10 mg madde 0.1 mL suda (suda çözünmüyorsa dioksanda) çözünür. Buna 0.3 mL % 10'luk NaOH çözeltisi ilave edilir. Bu karışıma KI'nın sudaki % 20'lik çözeltisinde çözünerek hazırlanmış % 10'luk iyot çözeltisi ilave edilir. Tüp, 60°C sıcaklıktaki suya daldırılır. İyodun rengi 2 dakika sabit kalıncaya kadar iyod çözeltisi katılır ve sonra iyodun rengi kayboluncaya kadar NaOH çözeltisi damlatılır. Tüp sıcak sudan çıkarılır ve 1 mL su ilave edilir. İyodoform sarı bir çökelek olarak ayrılır. (E.N.: 120°C)

SONUÇ:

8. ASİTLER

A. Karboksilli Asitler

Karbon sayısı 10'a kadar olan basit alifatik karboksilik asitler kokularıyla ve küçük molekülülerinin sudaki çözünürlükleriyle tanınırlar. Aromatik asitler suda çok az çözünür ve süblimleşirler. Karboksilli asitler ve fenoller bazik çözeltilerdeki çözünürlükleriyle diğer organik bileşiklerden ayrılırlar. Asitler sulu NaOH ve NaHCO_3 içerisinde çözünürler, fenoller yalnız sulu NaOH içerisinde çözünürler. Karboksilik asitler sulu NaHCO_3 çözeltisi ile CO_2 gazı çıkışı verirler.

Yapılışı: 1 mL numune üzerine, 1mL % 5'lik NaHCO_3 ilave edilip gaz çıkışı tespit edilir.

SONUÇ:

B. Aminoasitler

1. Aminoasitler amfoter maddelerdir. Asitlerde, bazlarda ve bazıları suda da çözünür; kesin erime noktaları yoktur. 200°C'nin üzerinde bozunurlar. Bu da karakteristik bir özelliktir.

2. Aminoasitlerin amino grubu primer amin reaksiyonları verir.

3. Aminoasitlerin karboksil grubu karboksil grubu gibi tanınabilir.
4. Ninhidrin aminoasitlerle veya proteinlerin bölünme ürünleri ile ısıtıldığında mavi, menekşe veya erguvan rengi ürünler verir.

Yapılışı: 2 damla ninhidrin çözeltisi bir süzgeç kağıdına damlatılır ve etüvde 100-105°C’de kurutulur. Üzerine 2 damla test çözeltisi damlatılır ve 5-10 dakika aynı sıcaklıkta tekrar kurutulur. Eğer aminoasit varsa mavi, menekşe veya kırmızımsı mor bir renk görülür.

Belirteçler:

1. Ninhidrinin sitrat tamponundaki % 1’lik çözeltisi.
2. pH 5 olan sitrat tamponu: 5.25 g sitrik asidin 50 mL 0.1 N sodyum hidroksitte çözülüp 250 mL tamamlanması ile hazırlanır.

SONUÇ:

9. KARBOKSİLLİ ASİT ESTERLERİ

Suda güç çözünürler ve metanollü KOH çözeltisi ile kaynatıldıklarında hidroliz olurlar (sabunlaşırlar). Hidroliz sonucu oluşan alkol, seyreltik baz çözeltisinden eter ile alınabilir. Küçük moleküllü alkol ise destilasyon yoluyla alınır. Esterler hoş kokulu bileşikler olması sebebiyle kolaylıkla ayrılabilirler. Reaksiyon ortamında ise, bu bileşiklerin hidrazin ile türevinin oluşturulması ve elde edilen türevin Fe(III) ile verdiği morumsu kırmızı renkten esterin varlığı anlaşılır.

Yapılışı: 1 damla eterli çözelti bir mikro krozede 1 damla doymuş alkollü hidroksil amin hidroklorür çözeltisi ile karıştırılır. Buna 1 damla alkollü potasyum hidroksit çözeltisi ilave edilir ve habbecikler çıkıncaya kadar ısıtılır. Soğuduktan sonra 0.5 N hidroklorik asit ile asitlendirilir ve %1’lik FeCl₃ ile muamele edilir. Az veya çok bir pembelik pozitif sonuç sayılır.

SONUÇ:

10. AMİNLER

Küçük moleküllü aminler sudaki çözünürlükleri ve bazik reaksiyonları ile kendilerini belli ederler. Süstitüe aromatik aminlerin bir çoğu ise primer bir amin bile olsalar seyreltik asitlerde çözünmezler. Bütün aminler için spesifik olan bir test mevcut değildir. Ancak maddenin amin olduğu biliniyorsa nitröz asit testi ile maddenin alifatik primer bir amin mi yoksa aromatik bir amin mi olduğuna karar verilebilir.

A. Nitröz Asit Denemesi:

1 mL numune 1.2 N HCl’de çözülür. Buzla 0-5°C’ye soğutulur. Soğuk karışıma damla damla % 10’luk amonyak çözeltisi, bir bulanıklık gözlemleninceye kadar katılır. Soğukta gaz çıkışı olursa alifatik primer amindir. B-naftol çözeltisi katılınca koyu kırmızı renkli azo boyar maddesinin oluşması aromatik amin olduğunu gösterir.

Bir aminin primer, sekonder veya tersiyer mi olduğuna *hinsberg testi* ile karar verilir.

SONUÇ:

B. Lignin Testi

Webster primer ve sekonder aminler için çok güvenilir olduğu ispatlanmış bir test geliştirmiştir. Bu test gazete kağıdındaki ligninin etkisine dayanır. Kimyası henüz aydınlatılmamıştır.

Yapılışı: 10-20 mg numune birkaç damla etanolde çözülür. Bir gazete kağıdına 1-2 damla damlatılır. Nemli kısmın üzerine 2 damla 6 N hidroklorik asit damlatılır. Primer ve sekonder aminin bulunması halinde sarı veya turuncu bir leke görülür.

Eğer test negatif çıkarsa numunenin alkoldeki sıcak çözeltisi ve sıcak HCl ile çalışılır. Primer ve sekonder alkil ve alisiklik aminler oda sıcaklığında renklenme vermezler, ancak sıcak çözeltiler kullanıldığında olumlu sonuç alınabilir.

Tersiyer aminler, alifatik amino asitler ve amidler bu testi vermezler.

SONUÇ:

C. Hinsberg Testi

Primer, sekonder ve tersiyer aminleri ayırt etmeye yarayan bir testir. Aminlerin, benzen sülfonil klorür ile verdiği reaksiyonla ilgilidir. Deneme iki aşamada yapılır. Önce amin bazik ortamda p-toluen sülfonil klorür ile karıştırılır. Sonra ortam asitlendirilir.

Primer aminler, önce suda çözünen bir tuz oluşturur. Yani herhangi bir çökelti vermezler. Asitlendirildiği zaman, bir çökelek oluşur.

Sekonder aminler ise, bazik ortamda çökelek verirler. Bu çökelek bazdan etkilenmez, ortam asitlendirilince de aynen kalır.

Tersiyer aminler, bazik ortamda benzensülfonil klorürle reaksiyon vermezler. Daha sonraki asitlendirme aşamasında tersiyer amin, asitle tuz oluşturur ve bu tuz suda çözünür.

Denemenin birinci aşamasında bir çökelek oluşursa, amin sekonder amindir. Bir çökelek olmazsa ve asitlendirilince çökelek oluşursa primer amin, çökelek olmazsa tersiyer amindir.

Yapılışı: 0.3 mL sıvı örnek (veya eşdeğer miktarda katı örnek) bir deney tüpünde 5 mL % 10'luk NaOH ve 0.4 mL benzen sülfonil klorürle karıştırılır. Tüp kapatılarak kuvvetle çalkalanır. Çökelti oluşması sekonder aminin varlığını gösterir. Birinci aşamada çökelti gözlenmemişse karışım seyreltik HCl ile asitlendirilir. Bu durumda çökelek oluşması primer amin varlığını, hiç çökelek oluşmaması tersiyer amin varlığını gösterir.

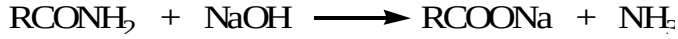
SONUÇ:

11. AMİTLER

Amitlerin tanınmasında, azotta substitüe olmuş amidlerle olmamış amidleri ayırmakta fayda vardır.

Substitüe Olmamış Amitlerin Amonyak Çıkarması

Amitler, alkalilerle etkileştirilirse hidroliz olurlar. Asidin alkali tuzu yanında amonyak açığa çıkar ki bu da kolayca tanınabilir. Amonyum tuzları da alkalilerle amonyak verir, fakat onlar hidroksamat testi vermezler.



Yapılışı: 50 mg madde 2 mL % 20'lik sodyum hidroksitle karıştırılır ve 1 dakika kaynatılır. Veya 50 mg madde 200-300 mg katı toz halinde sodyum hidroksitte eritilir. Her iki halde de açığa çıkan amonyak bakır iyonları yardımıyla veya başka bir yolla tanınır.

SONUÇ:

Substitüe Amitler

Substitüe amitlerin bileşimleri çok değişik olduğundan bunların tanınma yöntemleri de çok değişikdir. Gerçekten bütün substitüe amitleri tanımaya yarayan spesifik bir test yoktur. Yöntemlerin çoğu önce amidin hidrolizi sonra da hidroliz ürünü olan aminin tanınmasına dayanır.

12. KARBOHİDRATLAR

A. Antron Testi

Bütün karbonhidratlar antron ile etkileştirildiklerinde yeşil bir renk verirler. Bu test karbonhidratlar için oldukça spesifiktir. Mono, di ve polisakkaridler ve asetatları, dekstrin, glikozitler ve nişasta antron ile pozitif test verirler. Furfural zamanla kahveye dönen geçici bir yeşil renk verir. Aldehitler, alkoller ve proteinler bu belirteçle kırmızı bir renk verirler. Çabuk su kaybeden organik bileşikler de sülfürik asitten ötürü kararıp kahve veya toprak sarısı olurlar.

Yapılışı: Bir tüpte 1 mL suya 1-3 mg örnek katılır. Tüpü belirli bir açıyla tutarak 2mL belirteç kenarında aşağıya akıtılır. Tüp çok hafifçe çalkalanır. Eğer 30 saniye içinde yeşil bir renk görülmezse tüpteki karışım çalkalanır ve hafifçe ısıtılır. Karbonhidrat varsa yeşilden yeşil-maviye dönen bir renk görülür.

Belirteç: % 95'lik sülfürik asitte % 0.2'lik antron çözeltisi. Belirteç birkaç gün dayanıklıdır.

SONUÇ:

B. Barfoed Testi

Monosakkaritleri disakkaritlerden ayırmak için kullanılır. Bu husustaki diğer testler gibi monosakkaritlerin indirgenliğine dayandığından pek spesifik değildir.

Yapılışı: 1 mL seyreltik örnek çözeltisi (20 mg karbonhidrat ile) 1 mL belirteçle karıştırılır ve tüp 3dakika kaynar suda tutulur. Çıkarılır ve soğutulur. Monosakkaritler olması durumunda kırmızı-turuncu Cu_2O çöker. Mavi çözeltide sarı-turuncu bir süspansiyon bazen yeşil de görülebilir.

Belirteç: 16.6 g kristalize bakır-2-asetat 245 mL suda çözülür ve 2.4 mL buzlu asetik asit ilave edilir.

SONUÇ:

C,H ve O içeren bileşikler için fonksiyonlu grup testleri değerlendirme tablosu

TEST	GÖZLEM	YORUM

TEST	GÖZLEM	YORUM

TEST	GÖZLEM	YORUM

BÖLÜM 5

TÜREV HAZIRLANMASI

Türev hazırlama, sistematik tanıma işleminin son basamağıdır. Fonksiyonel grubu kesin olarak tespit edilen maddenin bu fonksiyonel grubun hangi üyesi olduğunu belirlemek için uygulanır. Örneğin elimizdeki maddenin R-OH gibi bir alkol olduğu kesin olarak biliniyorsa “R” grubunun ne olduğu türev hazırlandıktan sonra belirlenir.

Reaksiyonlar çok büyük bir çoğunlukla fonksiyonel gruplar arasında gerçekleşir. Dolayısıyla bir maddenin fonksiyonel grubunu biliyorsak, bu maddeyle reaksiyon verebilecek diğer maddeleri tahmin edebiliriz. Tespit edilen fonksiyonel grupla reaksiyon vererek bu maddenin bir türevi sentezlenir. Daha sonra bu türevin erime noktası tespit edilerek literatürdeki değerlerle karşılaştırılır. Erime noktası tam olarak veya 1-2 °C kaymayla literatürdeki değerlerden birisini tutuyorsa bu maddenin türevinin tespit edildiği düşünülür.

Uygun bir türevin bazı özellikleri vardır:

- Türev katı olmalıdır
- Yüksek verimle sentezlenebilmelidir
- Erime noktası 50 °C nin üstünde, 250 °C nin altında olmalıdır
- Türevin erime noktası asıl maddeninkinden bariz olarak farklı olmalıdır
- Türev reaksiyonu mümkünse 30 dakikada tamamlanmalı
- Yan reaksiyonlar ya olmamalı yada çok az olmalı
- Türev hazırlanacak reaktif kolay temin edilebilmelidir
- Türev kolay saflaştırılabilmelidir

Bu şartların tamamını sağlayan bir türev reaksiyonu mükemmele yakın bir türev elde etmemizi sağlar.

1. ALDEHİT VE KETONLARIN TÜREVİ

A. 2,4-Dinitrofenilhidrazon türevi

Bu türev aynı zamanda bu grubun tanıma reaksiyonudur. Yapılışı için fonksiyonel grup testleri sayfa 29'a bakınız.

Alternatif yol: 0,5 g 2,4-Dinitrofenilhidrazin, 1 mL der.HCl ve 8 -10 mL etanol ısıtılarak oluşan berrak çözeltiye, 0,25 g karbonil bileşiği katılıp kaynayana kadar ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulup süzülerek ayrılan hidrazon etanol veya buzlu asetik asitten yeniden kristallendirilir.

B. p-Nitrofenilhidrazon Türevi

Yapılışı: 0,5 g p-nitrofenilhidrazin ve 0,5 g numune 10- 15 ml etanolde geri soğutma yapılırken 10 dk. da bir 2 damla buzlu asetik asit katılır. Kaynayan çözelti homojen değilse etanol katılır; berrak çözelti soğutulup p-nitrofenilhidrazon türevi süzülür, etanol veya asetik asitten yeniden kristallendirilir.

Alternatif yol; yaklaşık eşdeğer miktarda numune ve katı reaktif en az hacimde soğuk buzlu asetik asitte çözülüp 15 dk. geri soğutma yapılır. Soğutulunca yada kontrollü su seyreltmesiyle p-nitrofenilhidrazon türevi ayrılır.

C. Fenilhidrazon türevi

Yapılışı: 0,5 g renksiz fenilhidrazin hidroklorür ve 0,8 g sodyum asetat 5 mL suda çözülür, 0,2–0,4 g numunenin az miktarda karbonilsiz etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Berrak çözelti oluşana kadar çalkalanır, gerekirse biraz daha etanol katılır. 10–15 dk. su banyosunda ısıtılıp soğutulduğunda oluşan çökelek süzülüp seyreltik etanol veya sudan, bazen de benzen veya petrol eterinden (k.n 60- 80 °C) yeniden kristallendirilir.

2. ALKOLLERİN VE FENOLLERİN TÜREVLERİ

Bu grupta türevleme hidroksil grubu yolu ile yapıldığından alkoller, glikoller, polialkoller ve fenoller için bir bütün olarak göz önüne alınmalıdır.

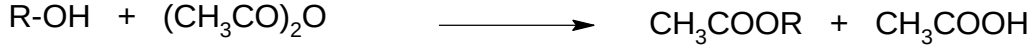
A. α - Naftil üretan türevi

Alkoller ve fenoller izosiyanatlarla üretanları verirler. İzosiyanatlar içinde en uygunu α -naftil izosiyanattır.

Yapılışı: 1 gram susuz alkol (veya fenol) kuru bir deney tüpüne konulur ve üzerine 0.5 mg α -naftil izosiyanat (veya fenil izosiyanat) ilave edilir. Eğer bir fenolün türevi yapıyorsa ve fenol oldukça aktif ise izosiyanat ve fenol tamamen kuru bir kaptaki karıştırılır ve 2–3 dakika ısıtılır. Eğer fenol yeterince aktif değilse karışıma 1 ml piridin ve 1 damla %10 'luk

trimetilamin çözeltisi katalizör olarak ilave edilir ve 20–30 dakika ısıtılır. Karışım buz banyosunda soğutulur ve şayet ürethan ayrılmazsa 1 ml %5 'lik H₂SO₄ ilave edilir. Ham ürethan petrol eterinden (yada karbon tetraklorürden) kristallendirilerek saflaştırılır.

B. Asetatlar



Yapılışı: 0.5 gram alkole 0.5 gram susuz sodyum asetat ve 3 mL asetanhidrid ilave edilir. Karışım 20 dakika boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Bir beherdeki 20 mL suyun üzerine dökülür ve katı bir ürün ayrılıncaya kadar karıştırılır. Süzülür ve su ile iyice yıkanır. Etanolden tekrar kristallendirilir.

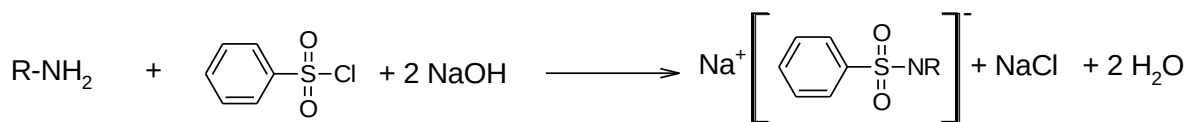
3. AMİNLERİN TÜREVLERİ

A. Benzamidler (ve asetamidler)



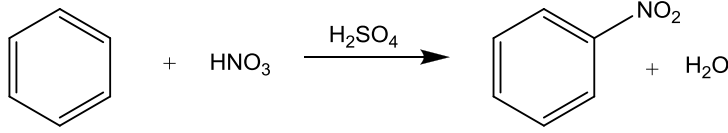
Yapılışı: Yaklaşık bir milimol aminin (0.6 – 1) mL %10 luk NaOH çözeltisi içerisindeki süspansiyonuna 2-3 milimol benzoil klorür kısım kısım ve kuvvetle çalkalanarak ilave edilir. Bu sırada karışım soğutulmalıdır. Takriben 5-10 dakika çalkalandıktan sonra reaksiyon karışımı pH 8- 0 oluncaya kadar dikkatlice nötralleştirilir (üniversal indikatör). Bu kuvvetli bazik çözeltide oluşan primer amin türevinin ayrılmasını temin eder (R-NHCOC₆H₅). Ayrılan benzamid süzülür, su ile yıkanır ve alkol + su karışımından kristallendirilir.

B. Benzensülfonamidler



Yapılışı: Bir deney tüpünde bulunan 0.2 L sıvı amin veya eşdeğer miktarda katı amin üzerine 5 mL % 10 luk NaOH çözeltisi ve 0.4 mL benzene sülfoklorür ilave edilir. Tüpün ağzı kapatılır ve 3-5 dakika şiddetle çalkalanır. (çözeltinin bazik olduğundan emin olmak için kontrol ediniz). Benzen sülfoklorürün tamamının reaksiyona girdiğinden emin olduktan sonra çözelti soğutulur. Eğer kristal ayrılması gözlenmezse reaksiyon karışımı çok dikkatle pH 6.0 oluncaya kadar 6N HCl ile asitlendirilir. Taneli yapıdaki kristaller süzülür, su-alkol karışımında tekrar kristallendirilir.

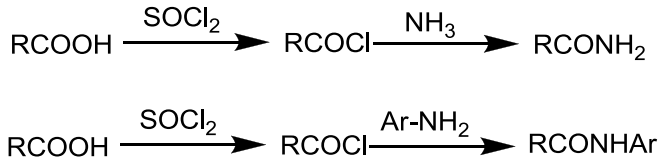
4. AROMATİK BİLEŞİKLERİN TÜREVLERİ



Aromatik bileşiklerin nitrolanma reaksiyonu en çok kullanılan ve faydalı elektrofilik yer değiştirme reaksiyonlarından bir tanesidir. Benzen türevleri uygun koşullar altında yüksek verimle mononitrolanma ürünlerini verebilir. İlk bağlanan nitro grubu halkayı deaktive edeceğinden ikinci nitro grubunun bağlanması zorlaşır (bkz. Solomon, bölüm 15).

Yapılışı: Yaklaşık 0,5 g bileşik (sıvı ise 0,5 ml) 2 ml der. H_2SO_4 ile karıştırılır. Bu karışımın üzerine 2 ml HNO_3 damla damla ilave edilir. Her ilaveden sonra kap çalkalanarak karıştırılır. Çalkalama esnasında ısınan kap, buzlu su banyosuna daldırmak suretiyle oda sıcaklığında tutulmalıdır. 20-22 °C nin altına soğutmamaya dikkat edilmelidir. Ekleme işlemi bitince 5 dk daha karıştırılır ve buz banyosunda soğutulur. Soğuyan kabın içine birkaç parça buz atılır. Buzun etkisiyle donan katı eriyen buzdan süzülerek ayrılır.

5. ASİTLER VE AÇIL KLORÜRLER



Organik asitlerin ve açıl klorürlerin en çok uygun türevleri amitleridir. Bu amitler arasında da anilit ve p-toluid ler en önde gelenleridir. Sentezlerde kullanılacak olan amin anilin seçilirse anilit, p-toluidin seçilirse p-toluidler sentezlenmiş olur.

Yapılışı: 1 mmol asit ile 1,1 mol saf tiyonil klorür geri soğutucu altında 30 dk. Isıtılarak reaksiyona girmeleri sağlanır (70-80 °C). Eğer asidin su içerdiğinden şüphe edilirse, bu işlemde önce sodyum karbonatla nötralleştirilir. Nötral çözelti kuruluğa kadar buharlaştırılır ve tiyonil klorürün bir miktar fazlasıyla muamele edilir. açıl klorür böylece oluşturulduktan sonra 10 ml benzende çözülmüş amin (2 eşdeğer mol) balona ilave edilerek 15 dk. Geri soğutucu altında kaynatılır. Soğutulan karışım bir ayırma hunisine aktarılır. Balonda kalanlar su ile ayırma hunisine alınır. Reaksiyona girmeden kalan amin 1,2 N HCl ile, asit ise 3 ml %5 lik NaOH ile çekilir. Benzen fazı 3 ml su ile yıkanır ve kalan benzen uçurulur. Katı amit alkolde kristallendirilir.

6. KARBOHİDRATLARIN OSAZON TÜREVLERİ

Şekerler ve bazı türevleri bozunarak eridikleri için değişken erime noktası gözlenebilmektedir. Yine de basit şekerleri tanımlamak için kullanılabilecek reaksiyon ve türevler vardır. Osozon türevleri şekerler hakkında faydalı ipuçları verebilir.

Karbohidratların halkalı şekillerinde aldehit veya ketona dönüşebilecek gruplar, molar ölçekte fenilhidrazinle soğukta, genellikle suda çözünen ve ayırma - tanımlama amacıyla kullanılamayan fenilhidrozonlara dönüşürler. Ancak, 3-4 mol fenilhidrazinle ısıtılan karbohidratlarda, fenilhidrazona komşu, aldozlarda **CHOH**, ketozlarda **CH₂OH** grupları önce 1 mol fenilhidrazinle karbonile yükseltgenip sonra dihidrazon –osazon türevine dönüşebilmektedir. **(Glikoz ve fruktoz için osazon oluşum reaksiyon basamaklarını araştırınız.)**

Yapılışı: Kuru bir deney tüpüne 0,20 g karbohidrat numunesi, 0,40 g saf beyaz fenilhidrazin hidroklorür-Reaktif kalitesinde, dikkatle kullanılmalı! -, 0,60 g sodyum asetat kristali ve 4,00 ml su konulur.(tartımlar 0,01 g duyarlılıkta yapılmalıdır).Ağzı bir mantarla hafifçe kapatılan tüp, kaynar su beherine dik olarak yerleştirilir. Daldırma anı ve osazon oluşumunun gözlendiği an kaydedilir. Aşırı doymuşluğun önüne geçmek için kaynar sudan çıkarmadan ara sıra çalkalanır. Birdenbire ayrılan çökeleğin beyaz, sarı veya portakal sarısı renkli mi olduğu ve kristalin ya da yağimsı mı olduğu da kaydedilip, osazon oluşum sürelerine göre karar verilir.

Mannoz	0.5- 1 dakika	Arabinoz	9- 10 dakika
Fruktoz	1- 2 “	Galaktoz	14- 16 “
Glikoz	4- 5 “	Sakkaroz	20- 30 “
Ksiloz	6- 8 “ (hidrolizle)		
Laktoz ve Maltoz	soğutmakla		

ADI SOYADI: ÖĞRENCİ NO: 1. ÖĞRETİM / 2.ÖĞRETİM İMZA:	Verilen Karışımın Fiziksel Hali: Kullanılan Ayırma Yöntemi:
1. MADDE <u>FİZİKSEL HAL:</u> <u>FİZİKSEL SABİTLER:</u> <u>RENK:</u> <u>KOKU:</u>	2. MADDE <u>FİZİKSEL HAL:</u> <u>FİZİKSEL SABİTLER:</u> <u>RENK:</u> <u>KOKU:</u>
<u>Na Eritişi Sonuçları:</u>	<u>Na Eritişi Sonuçları:</u>
FONKSİYONEL GRUP TESTLERİ	
Empty space for functional group tests	Empty space for functional group tests

TAHMİNİ YAPI:	TAHMİNİ YAPI:
TÜREV: (reaksiyonu ile birlikte)	TÜREV: (reaksiyonu ile birlikte)
SONUÇ-YORUM:	SONUÇ-YORUM:

[illegible]