Marmara Üniversitesi Yayın No: 586
M.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Yayın No: 34

ANORGANİK KİMYA LABORATUVARI

ÖRNEK PREPARATLAR

Sülin Taşcıoğlu
Anorganik Kimya Ana Bilim Dalı
Öğretim Üyesi

M.Ü.Fen-Ed.Fak.Kimya Bölümü

İstanbul 1996



MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Serhan GÜZEL
09.10.2006
20041188

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

Marmara Üniversitesi Kütüphane ve
Dokümantasyon Daire Başkanlığı
M0072664
255.07.02.01.06./10M0072664

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

QD
151
.T37
1996

Marmara Üniversitesi Yayın No: 580
M.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Yayın No: 34

ANORGANİK KİMYA LABORATUVARI

ÖRNEK PREPARATLAR

T.C.
Marmara Üniversitesi
Atatürk Eğitim Fakültesi
Bilgi İşlem Müdürlüğü

Sülin Taşcıoğlu
Anorganik Kimya Ana Bilim Dalı
Öğretim Üyesi

M.Ü.Fen – Ed.Fak.Kimya Bölümü

İstanbul 1996

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

T.C.
Marmara Üniversitesi
Kütüphane ve Dokümantasyon
Daire Başkanlığı
DEMİRBAŞ NO: 72664

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

Basıldığı yer : Fatih Ofset / 501 28 23

İstanbul 1996

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÖNSÖZ

Bu kitapçıkta, Anorganik Kimya laboratuvarlarımızda, sınırlı olanaklarla uygulayabilecek özellikte preparat örnekleri yer almaktadır. Preparatlardan önce kimya ile ilgilenen herkesin hemen her zaman başvurabileceği birkaç tabloya da yer verilmiştir. Bu küçük el kitabının öğrencilerimize kolaylık sağlamasını dilerim.

Kitabın kendi olanaklarımızla bastırılması T.C. Marmara Üniversitesi Rektörlüğü'nün 13.12.1994 tarih ve B. 30.2. MAR.0.70.00.00/12333 ssayılı yazısı ile uygun görülmüştür. Kitabın basımında maddi desteğini esirgemeyen Sayın Erol Kohen'e teşekkürü borç bilirim.

Y. Doç. Dr. **Sülin TAŞÇIOĞLU**
1996

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

T.C.
Marmara Üniversitesi
Kütüphane ve Dokümantasyon
Daire Başkanlığı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İÇİNDEKİLER

I. TABLOLAR
Semboller ve romen rakamları 15
Termometrik ekivalentler 16
Kimyasal adlandırmada kullanılan örnekler 17
Nem giderici maddeler 18
Standart çözeltilerin pH değerleri 19
Soğutucu karışımlar 20
Tampon karışımlar 21
Sıvı karışımları hazırlamada yardımcı p hesaplamalar 23
Genel kullanımlar için laboratuvar reaktifleri 24
İndikatörler 28
Laboratuvarda kullanılan gazların elde edilmeleri 31
Bazı asitlerin çok kullanılan konsantrasyonları 32
Periyodik cetvel
II. PREPARATLAR
Kristallendirme
1. Alçı 40
2. Alkali metallerin sülfit ve pirosülfitleri 41
a. Sodyum sülfit ve pirosülfit 43
b. Potasyum sülfit ve pirosülfit 43
3. Altın tozu 44
4. Altın (III) klorür 45
5. Alüminyum asetilasetonat 45
6. Alüminyum amalgam 46
7. Alüminyum fosfür 47
8. Alüminyum klorür 47
9. Amonyak 48
10. Amonyum bakır tetrasülfür 49
11. Amonyum bromür ve tribromür 49
12. Amonyum çinkosülfat 50
13. Amonyum fosfomolibdat 51
14. Amonyum heksakloroplatinat (IV) 51
15. Amonyum heksakloroplumbat (II) 52
16. Amonyum molibdat 52
17. Amonyum petnasülfür 53
18. Amonyum tetrafluoroborat (III) 54
19. Amonyum tetrakloroçinkat (II) 55
20. Antimon pentaoksid 55
21. Antimontriiyodür 55
22. Antimontrisülfür 56
23. Asidopentaamminkobalt (III) tuzları 56
a. Karbonatopentaammin Co (III) nitrat 57
b. Fluoropentaammin Co (III) nitrat 57
c. İyodopentaammin Co (III) nitrat 57
d. Nitropentaammin Co (III) nitrat 58
e. Nitratopentaammin Co (III) nitrat 58
f. Asetatopentaammin Co (III) nitrat 59

24. Akuapentaamminkobalt (III) klorür 59
25. Akuapentaamminkobalt (III) oksalat 60
26. Bakır (II) amonyum sülfat 61
27. Bakır (II) bromür 61
28. Bakır (II) hidroksid 62
29. Bakır (I) iyodür 62
30. Bakır (I) klorür 63
31. Bakır (I) oksid 65
32. Bakır (II) oksid 66
33. Bakır kromoksid 67
34. Baryum klorür 68
35. Baryum nitrat 69
36. Baryum peroksid 70
37. Bazik bakır karbonat 70
38. Bazik bizmut nitrat 71
39. Bazik ve nötral kurşun karbonat 71
40. Beta-demir (III) oksid-1-hidrat 72
41. Bis (2,4 pentandionato) krom (II) 72
42. Bis (etilendiamin) nikel (II) klorür 73
43. Bis (N, N'-disalisilaletilendiamin) - akuadikobalt (II) 74
44. Bizmut fosfat 78
45. Bizmut nitrat 78
46. Bizmut oksiiyodür 79
47. Bizmut sülfat 79
48. Bor nitrür 79
49. Bor oksid (gözenekli) 80
50. Bor trifluorür 81
51. Borik asid 83
52. Cıva (II) oksid 83
53. Cıva (II) oksid (kırmızı) 84
54. cis-ve trans-tris (3-oksobutanalato) krom (III) 84
55. Çinko fosfat 87
56. Çinko klorür 87
57. Çinko oksid 88
58. Dekstro-tris (en) Co (II) iyodür 89
59. Demir (II) amonyum sülfat 90
60. Demir (III) amonyum sülfat 90
61. Demir (II) fosfat 91
62. Demir (III) fosfat 91
63. Demir (III) iyodür 92
64. Demir (II) klorür 92
65. Demir (II) klorür-2-hidrat 93
66. Demir (III) klorür (susuz) 94
67. Demir (III) nitrat 95
68. Demir (II) perklorat 96
69. Diamin gümüş sülfat 96
70. Diammin platin' (II) klorür 97
71. Dikloro bis (hidroksilamin) Zn (II) (Crismer tuzu) 98
72. Dikobaltoktakarbonil 99

73. Dinitrotetraamminkobalt (III) klorür 100
74. Dinitrotetraamminkobalt (III) nitrat 101
75. Disodyumhidrojenortoarsenat 101
76. Fosfomolibdat asidi 102
77. Fosfornitrilklorür 102
78. Gama-$Fe_2O_3.H_2O$ ve Fe_2O_3 103
79. Gümüş (I) fluorür 103
80. Gümüş (II) oksid 104
81. Heksaakuakrom (III) asetat 105
82. HeksaamminCo (II) klorür 105
83. Heksaamminkobalt (III) tuzları 107
a. Heksaammin Co (III) bromür 107
b. Heksaammin Co (III) klorür 108
c. Heksaammin Co (III) nitrat 109
d. Heksaammin Co (III) oksalat 109
84. Heksaamminkrom (III) bromür 110
85. Heksaamminkrom (III) nitrat 110
86. Heksaaminnikel (II) klorür 112
87. Heksafluora silikat asidi 113
88. Hidrazin sülfat 114
89. Hidrojen sülfür 115
90. Hidrojen sülfür (sıvı) 116
91. Hidroksilaminhidroklorür 117
92. İyod 117
93. Kadminyum sülfat 119
94. Kalay (II) klorür 119
95. Kalay (II) iyodür 120
96. Kalay (II) nitrat 120
97. Kalay (II) sülfat 121
98. Kalay (II) sülfür 121
99. Kalay (IV) sülfür 122
100. Kalsiyum metali 123
a. Tozu 123
b. İnce şekilde parçalanmış 126
101. Kalsiyum hidroksid 126
102. Karanlıkta parlayan preparatlar 127
103. Karbonmonoksit 129
104. Karbonatotetraammin Co (III) nitrat 132
105. Karbonatotetraammin Co (III) sülfat 132
106. Kısmi asimetrik bir sentezle d-tris (en) Co (III) iyodür 133
107. Kloropentaammin Co (III) klorür 134
108. Kloropentaammin Co (III) sülfat 136
109. Kloropentaammin Cr (III) klorür 137
110. Kobalt cıvarodanür 137
111. Kobalt (III) asetilasetonat 138
112. Kobalt (III) sülfat-18-hidrat 139
113. Kristalin bazik kalsiyumortofosfat (hidroksiapatit) 141
114. Kristalin ortofosforik asid 142
115. Kurşun iyodür 143

116. Kurşun kromat 143
117. Kurşun nitrat 144
118. Kurşun oksid, PbO 144
119. Kurşun oksid, PbO_2 145
120. Kurşun oksid, Pb_3O_4 146
121. Kurşun rodanür 147
122. Krom (II) klorür $4H_2O$ 147
123. Krom (II) klorür (susuz) 148
124. Krom (II) oksalat 150
125. Krom (III) hidroksit 151
126. Krom (III) klorür (susuz) 151
127. Krom (III) klorür-6-hidrat 153
128. Krom (III) oksid 155
129. Krom (III) oksid jeli 155
130. Krom (VI) oksid 157
131. Kromoksihidrat 157
132. Lityum hidroksid 157
133. Lityum hidrür 158
134. Lityum klorür 158
135. Lityum nitrat 159
136. Mangan (III) asetat 159
137. Mangan (II) klorür 160
138. Mangan (IV) oksid 161
139. Mangan sülfür 162
140. Metal demir (III) oksidler 162
141. Metal karbonilleri 164
142. Millon bazı 166
143. Millon bazı bromürü 166
144. Nikel heksaamminbromür 167
145. Nikel tetrakarbonil 167
146. Nitropentaammin Co (III) klorür 169
147. Nitrozilpentaammin Co (II) klorür 170
148. Potasyum alüminyumsülfat 171
149. Potasyum cıva (II) iyodür 172
150. Potasyum cıvarodanür 172
151. Potasyum demir (III) oksalat 173
152. Potasyum fluoroborat 174
153. Potasyum heksatiyosiyanato kromat (III) 175
154. Potasyum monoklorokromat 175
155. Potasyum krom şapı 177
156. Potasyum kurşun iyodür 177
157. Potasyum permanganat 178
158. Potasyum tetrabromoaurat (III) 179
159. Potasyum tetrakloroplatinat (II) 179
160. Potasyum trioksalato tuzları 181
    a. Potasyum trioksalatoferriyat 181
    b. Potasyum trioksalatokobaltiyat 181
    c. Potasyum trioksalatokromiyat 182
161. Silisyum 182

162. Silikat asidi jeli 183
163. Soydumheksahidroksoantimonat (VI) 185
164. Sodyumheksanitritokobaltat (III) 186
165. Sodyum iyodür 186
166. Sodyum klorür 187
167. Sodyum metafosfatlar 188
168. Sodyum molibdat 190
169. Sodyum nitrosilpentasiyanoferrat 191
170. Sodyum perborat 191
171. Sodyum trifosfat 192
172. Sodyum tiyosülfat 193
173. Susuz krom (II) asetat ve monohidratı 194
174. Susuz metal fluorürleri 197
a. Nikel fluorür 199
b. Kobalt fluorür 200
c. Gümüş (II) fluorür 201
175. Tetraamminbakır (II) klorür 202
176. Tetraamminbakır (II) sülfat 202
177. Tetraammінçinko (II) sülfat 203
178. Tetraamminkobalt (III) bromür 203
179. Tetraamminplatin (II) klorür 204
180. Tetrapridinodemir (II) klorür (sarı tuz) 205
181. Tris (en) Co (III) klorür 205
182. Tris (en) krom (III) tuzları 206
a. Tris (en) krom (III) sülfat 206
b. Tris (en) krom (III) klorürhidrat 207
c. Tris (en) krom (III) halojenürler 207
183. Tris (en) platin (IV) klorür 208
184. Tris (1,3-prapondialato) krom (III) 209
185. Trinitrotriamminkobalt (III) 210
Kaynaklar 212

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

TABLOLAR

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

SEMBOLLER

İngilizce yazılışı	*Türkçe okunuşu*	*Büyük harf*	*Küçük harf*
Alpha	alfa	A	α
Beta	beta	B	β
Gamma	gama	Γ	γ
Delta	delta	Δ	δ
Epsilon	epsilon	E	ε
Zeta	zeta	Z	ζ
Eta	eta	H	η
Theta	teta	Θ	θ, υ
Lota	ito	I	ι
Kappa	kapa	K	κ
Lambda	lamda	Λ	λ
Mu	mü	M	μ
Nu	nü	N	ν
Xi	ki	Ξ	ξ
Omicron	omikron	O	β
Pi	pi	Π	π
Rho	ro	P	ρ
Sigma	sigma	Σ	σ, s
Tau	to	T	τ
Upsilon	ipsülon	Y	υ
Phi	fi	Φ	ϕ, φ
Chi	kisi	X	χ
Psi	pisi	Ψ	ψ
Omega	omega	Ω	ω

Romen rakamları

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
XX	XXX	XL	L	LX	LXX	LXXX	XC	IC	C
20	30	40	50	60	70	80	90	99	100
CC	CCC	CD	D	DC	DCC	DCCC	CM	XM	M
200	300	400	500	600	700	800	900	990	1000

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Termometrik ekivalentler

Sıcaklık eşelleri

Sembol	*Tanımlama*	*Sıfır noktası*	*Suyun donma noktası*	*Standart atmosfer basıncında suyun kaynama noktası*
°C	*Celcius veya santigrat derecesi*	*Suyun donma noktası*	*0 °C*	*100°C*
°K	*Kelvin veya Santigrat derecelerinde mutlak sıcaklık derecesi*	*Mutlak sıfır*	*273.15 °K*	*373.15 °K*
°F	*Fahrenhayt derecesi*	*-17.8°C*	*+32 °F*	*212 °F*
°R	*Rankin veya Fahrenhayt derecelerinde mutlak sıcaklık derecesi*	*Mutlak sıfır*	*491.4 °R*	*671.4 °R*

Sıcaklıkları bir eşelden diğerine çevirmek için aşağıdaki formüller kullanılabilir.

	İstenilen sıcaklık			
Verilen sıcaklık	*°C*	*°K*	*°F*	*°R*
°C	*C*	*C + 273.15*	*1.8 C+32*	*1.8 C+491.4*
°K	*K - 273.15*	*K*	*1.8 K -459.4*	*1.8 K*
°F	*0.556 F-17.8*	*0.556 F + 255.3*	*F*	*F + 459.4*
°R	*0.556 R -273.1*	*0.556 R*	*R -459.4*	*R*

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Sıcaklık dönüşüm tablosu.

Bir sıcaklığı (^{0}F veya ^{0}C) bir eşelden diğerine dönüştürmek için, dönüştürülmek istenen sıcaklık orta kolonda bulunur. Bir ^{0}F değeri için santigrat karşılığı soldaki kolonda, bir ^{0}C değeri için ise ^{0}F karşılığı sağdaki kolonda verilmiştir. Örneğin, 100 ^{0}F'ın Celcius karşılığı 37.78 ^{0}C, 100^{0}C'ın Fahrenhayt karşılığı ise 212 ^{0}F 'dir.

°C'a	^{0}F veya ^{0}C	^{0}F'a	°C'a	^{0}F veya ^{0}C	^{0}F'a	°C'a	^{0}F veya ^{0}C	^{0}F'a
-40.0	-40	-40	-3.89	25	77	37.78	100	212
-37.22	-35	-31	-1.11	30	86	40.56	105	221
-34.44	-30	-22	1.67	35	95	43.33	110	230
-31.67	-25	-13	4.44	40	104	46.11	115	239
-28.89	-20	-4	7.22	45	113	48.89	120	248
-26.11	-15	5	10	50	122	51.67	125	257
-23.33	-10	14	12.78	55	131	54.44	130	266
-20.56	-5	23	15.56	60	140	57.22	135	275
-18.33	-1	30.2	18.33	65	149	60.0	140	285
-17.78	0	32	21.11	70	158	62.78	145	293
-17.22	1	33.8	23.89	75	167	65.56	150	302
-15.0	5	41	26.67	80	176	93.33	200	392
-12.22	10	50	29.44	85	185	121.0	250	482
-9.44	15	59	32.22	90	194	148.9	300	572
-6.67	20	68	35.0	95	203	204.4	400	752
						260.0	500	932

KİMYASAL ADLANDIRMADA KULLANILAN ÖNEKLER

Sayısal	Önek	Sayısal	Önek	Sayısal	Önek
1/2	Hemi-	13	Trideca-	29	Nonacosa-
1	Mono	14	Tetradeca-	30	Triaconta-
1 1/2	Sesqui	15	Pentadeca-	40	Tetraconta-
2	Di- bi-	16	Hexadeca-	50	Pentaconta-
2 1/2	Hemipenta-	17	Heptadeca-	60	Hexaconta-
3	Tri-	18	Octadeca-	70	Heptaconta-
4	Tetra-	19	Nonadeca-	80	Octaconta-
5	Penta-	20	Eicosa-	90	Nonaconta-
6	Hexa-	21	Heneicosa-	100	Hecta-
7	Hepta-	22	Docosa-	101	Henhecta-
8	Octa-	23	Tricosa-	102	Dohecta-
9	Ennea-,Nona-	24	Tetracosa-	110	Decahecta-
10	Deca-	25	Pentacosa-	120	Eicosahecta-
11	Hendeca-, Undeca-	26	Hexacosa-	200	Dicta-
		27	Heptacosa-		
12	Dodeca-	28	Octacosa-		

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

NEM GİDERİCİ MADDELER

Madde	25°C'de kurutulan havanın 1 litresinde kalan su mg miktarı
$CuSO_4$ (susuz)	1.4 - 2.8
$ZnBr_2$	1.16
$ZnCl_2$ (eriyik)	0.85
$Ba(ClO_4)_2$	0.82
NaOH (çubuk)	0.80 (30°C)
$CaCl_2$ (erimiş)	0.34
$CaCl_2$ (granül)	0.14 - 0.25
CaO	0.003 (30°C) - 0.2 (25°C)
$CaBr_2$	0.18
NaOH (erimiş)	0.16
KOH (çubuk)	0.014
MgO	0.008
$CaSO_4$ (Susuz)	0.005 (30°C)
H_2SO_4	0.003 - 0.3
Al_2O_3	0.003 -0.005
KOH (erimiş)	0.002
Silikagel (SiO_2)	~0.001
BaO	0.00065 (30°C)
$Mg(ClO_4)_2$ (susuz)	0.0005
P_2O_5	<0.000025

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

STANDART ÇÖZELTİLERİN PH DEĞERLERİ

Normalite	*HCl*	*H_2SO_4*	*CH_3COOH*	*NaOH*	*KOH*	*NH_3*
1.0	0.1	0.3	2.37	14.05	14.0	11.77
0.1	1.07	1.2	2.87	13.07	13.0	11.27
0.01	2.02	2.1	3.40	12.12	12.0	10.77

PH METRELERİN KALİBRASYONU İÇİN STANDART TAMPON ÇÖZELTİLER

t°C	0.1m HCl	Doymuş-K-Hidrojen tartarat	0.05m K-Hidrojen ftalat	0.05m Fosfat Na_2HPO_4,KH_2PO_4	0.01m Boraks $Na_2B_4O_7$	Doymuş $Ca(OH)_2$
00	1.10	-	4.003	6.984	9.464	13.423
5	1.10	-	3.999	6.951	9.395	13.207
10	1.10	-	3.998	6.923	9.332	13.003
15	1.10	-	3.999	6.900	9.276	12.810
20	1.10	-	4.002	6.881	9.225	12.627
25	1.10	3.557	4.008	6.865	9.180	12.454
30	1.10	3.552	4.015	6.853	9.139	12.289
35	1.10	3.549	4.024	6.844	9.102	12.133
38	1.10	3.548	4.030	6.840	9.081	12.043
40	1.10	3.547	4.035	6.838	9.068	11.984
45	1.10	3.547	4.047	6.834	9.038	11.841
50	1.10	3.549	4.060	6.833	9.011	11.705
55	1.11	3.554	4.075	6.834	8.985	11.574
60	1.11	3.560	4.091	6.836	8.962	11.449
70	1.11	3.580	4.126	6.845	8.921	
80	1.11	3.609	4.164	6.859	8.885	
90	1.11	3.650	4.205	6.877	8.850	
95	1.11	3.674	4.227	6.886	8.833	

Çözeltilerin hazırlanması.

0.1 M HCl. Analitik saflıkta HCl seyreltilerek 0.1 N HCl hazırlanır. Molarite tayini standart alkali çözeltisi ile yapılır ve 0 .1 ± 0.005 M'a ayarlanır.

Doymuş potasyum hidrojen tartarat. Analitik saflıkta potasyum hidrojen tartaratın aşırısı 25 ± 5°C da 3 dakika kadar çalkalanır.

0.05 M potasyum hidrojen ftalat. 10.21 ± 0.05 g. analitik saflıkta potasyum hidrojen ftalat, 1000 ml. çözelti vermek üzere yeterli miktar su içinde çözülür.

0.05 M fosfat. 3.40 ± 0.01 g. analitik saflıkta potasyum dihidrojen fosfat ve 3.55 - 0.01 g. analitik saflıkta susuz disodyum hidrojen fosfat, toplam 1000 ml. çözelti oluşturacak şekilde yeterli miktarda su içinde çözülür.

0.01 M boraks. 3.81 ± 0.01 g. analitik saflıkta sodyum tetraborat dekahidrat 1000 ml. çözelti oluşturacak şekilde yeterli miktarda su içinde çözülür.

Doymuş kalsiyum hidroksit. Bir polietilen şişe içinde, 25°C ' da, ince öğütülmüş kalsiyum hidroksitin çok fazla bir miktarı su ile çalkalanır. Kullanımdan önce süzülür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Soğutucu Karışımlar

Bileşenler	*Ağırlıkça oran*	*Erişilen sıcaklık °C*
Su+Buz	1 / 1	0
Su+NH_4Cl	3.34 / 1	-3
Su+NH_4NO_3	1 / 1.06	-4
Su+$NaNO_3$	1.33 / 1	-5
Buz+$BaCl_2$	3.55 /1	-7
Su+$Na_2S_2O_3$ (krist.)	1 / 1.1	-8
Buz+$CaCl_2.6H_2O$	2.46 / 1	-9
Su+NaCl	2.85 / 1	-10
Su+$CaCl_2.6H_2O$	1 / 2.45	-12
Su+KCl	4 / 1	-12
Su+NH_4NO_3	1 / 1	-15
Su+NH_4SCN	1 / 1.33	-16 (-18)
Su+Na_2SO_4	5 / 8	-17
Buz+$(NH_4)_2.SO_4$	1.63 / 1	-19
Buz+NaCl	3.34 / 1	-21
Su+NH_4NO_3+Na_2CO_3	1:1:1	-21
Buz+$CaCl_2.6H_2O$	1.22 / 1	-22
Su+$NaNO_3$+NH_4Cl	1:1:1	-24
Buz+NaBr	1.56 / 1	-28
Buz+$MgCl_2.6H_2O$	3 / 2	-30
Buz+$MgCl_2$	3.55 / 1	-33
Buz(toz)+H_2SO_4(%66.1)	1.08 / 1	-37
Buz+$CaCl_2.6H_2O$	1 / 1.22	-40
Buz+Der.HNO_3	2 / 1	-50
Buz+$CaCl_2.6H_2O$	1 / 1.44	-55
Alkol+CO_2 (katı)	-	-72
Kloroform+CO_2(katı)	-	-77
Katı CO_2 (kuru buz) subl.	-	-78.5
Aseton + CO_2 (katı)	-	-86
Eter + CO_2 (katı)	-	-100
Sıvı Hava	-	-180
Sıvı Helyum	-	-269

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

TAMPON KARIŞIMLAR

Bileşim	pH
0.2n HCl ile 0.2n KCl (20°C da)	
47.5 ml HCl + 25 ml KCl 100 ml ye seyreltilir.	1.0
32.25 ml HCl + 25 ml KCl 100 ml ye seyreltilir.	1.2
20.75 ml HCl + 25 ml KCl 100 ml ye seyreltilir.	1.4
13.15 ml HCl + 25 ml KCl 100 ml ye seyreltilir.	1.6
8.3 ml HCl + 25 ml KCl 100 ml ye seyreltilir.	1.8
5.3 ml HCl + 25 ml KCl 100 ml ye seyreltilir.	2.0
3.35 ml HCl + 25 ml KCl 100 ml ye seyreltilir.	2.2
0.1 molar K biftalat + 0.1n HCl (20°C da)	
46.70 ml 0.1 n HCl + 50 ml biftalat , 100 ml ye seyreltilir .	2.2
39.60 ml 0.1 n HCl + 50 ml biftalat , 100 ml ye seyreltilir .	2.4
32.95 ml 0.1 n HCl + 50 ml biftalat , 100 ml ye seyreltilir .	2.6
26.42 ml 0.1 n HCl + 50 ml biftalat , 100 ml ye seyreltilir .	2.8
20.32 ml 0.1 n HCl + 50 ml biftalat , 100 ml ye seyreltilir .	3.0
14.70 ml 0.1 n HCl + 50 ml biftalat , 100 ml ye seyreltilir .	3.2
9.90 ml 0.1 n HCl + 50 ml biftalat , 100 ml ye seyreltilir .	3.4
5.97 ml 0.1 n HCl + 50 ml biftalat , 100 ml ye seyreltilir .	3.6
2.63 ml 0.1 n HCl + 50 ml biftalat , 100 ml ye seyreltilir .	3.8
0.1 molar K-biftalat + 0.1 n NaOH (20° C da)	
0.40 ml 0.1 n NaOH + 50 ml biftalat, 100 ml ye seyreltilir.	4.0
3.70 ml 0.1 n NaOH + 50 ml biftalat, 100 ml ye seyreltilir.	4.2
7.50 ml 0.1 n NaOH + 50 ml biftalat, 100 ml ye seyreltilir.	4.4
12.15 ml 0.1 n NaOH + 50 ml biftalat, 100 ml ye seyreltilir.	4.6
17.70 ml 0.1 n NaOH + 50 ml biftalat, 100 ml ye seyreltilir.	4.8
23.85 ml 0.1 n NaOH + 50 ml biftalat, 100 ml ye seyreltilir.	5.0
29.95 ml 0.1 n NaOH + 50 ml biftalat, 100 ml ye seyreltilir.	5.2
35.45 ml 0.1 n NaOH + 50 ml biftalat, 100 ml ye seyreltilir.	5.4
39.85 ml 0.1 n NaOH + 50 ml biftalat, 100 ml ye seyreltilir.	5.6
43.00 ml 0.1 n NaOH + 50 ml biftalat, 100 ml ye seyreltilir.	5.8
45.45 ml 0.1 n NaOH + 50 ml biftalat, 100 ml ye seyreltilir.	6.0

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

0.1 molar K-primer fosfat + 0.1 n NaOH (20°C da)

5.70 ml 0.1 n NaOH + 50 ml fosfat , 100 ml'ye seyreltilir.----------6.0
8.60 ml 0.1 n NaOH + 50 ml fosfat , 100 ml'ye seyreltilir.----------6.2
12.60ml 0.1 n NaOH + 50 ml fosfat , 100 ml'ye seyreltilir.----------6.4
17.80ml 0.1 n NaOH + 50 ml fosfat , 100 ml'ye seyreltilir.----------6.6
23.45ml 0.1 n NaOH + 50 ml fosfat , 100 ml'ye seyreltilir.----------6.8
29.63ml 0.1 n NaOH + 50 ml fosfat , 100 ml'ye seyreltilir.----------7.0
35.00ml 0.1 n NaOH + 50 ml fosfat , 100 ml'ye seyreltilir.----------7.2
39.50ml 0.1 n NaOH + 50 ml fosfat , 100 ml'ye seyreltilir.----------7.4
42.80ml 0.1 n NaOH + 50 ml fosfat , 100 ml'ye seyreltilir.----------7.6
45.20ml 0.1 n NaOH + 50 ml fosfat , 100 ml'ye seyreltilir.----------7.8
46.80ml 0.1 n NaOH + 50 ml fosfat , 100 ml'ye seyreltilir.----------8.0

0.1 molar H_3BO_3 ; 0.1 molar KCl + 0.1 n NaOH içinde (20°C da)

2.61 ml 0.1 n NaOH + 50 ml borik asid, 100 ml'ye seyreltilir. ----------7.8
3.97 ml 0.1 n NaOH + 50 ml borik asid, 100 ml'ye seyreltilir. ----------8.0
5.60 ml 0.1 n NaOH + 50 ml borik asid, 100 ml'ye seyreltilir. ----------8.2
8.50 ml 0.1 n NaOH + 50 ml borik asid, 100 ml'ye seyreltilir. ----------8.4
12.00 ml 0.1 n NaOH + 50 ml borik asid, 100 ml'ye seyreltilir. ----------8.6
16.30 ml 0.1 n NaOH + 50 ml borik asid, 100 ml'ye seyreltilir. ----------8.8
21.30 ml 0.1 n NaOH + 50 ml borik asid, 100 ml'ye seyreltilir. ----------9.0
26.70 ml 0.1 n NaOH + 50 ml borik asid, 100 ml'ye seyreltilir. ----------9.2
32.00 ml 0.1 n NaOH + 50 ml borik asid, 100 ml'ye seyreltilir. ----------9.4
36.85 ml 0.1 n NaOH + 50 ml borik asid, 100 ml'ye seyreltilir. ----------9.6
40.80 ml 0.1 n NaOH + 50 ml borik asid, 100 ml'ye seyreltilir. ----------9.8
43.90 ml 0.1 n NaOH + 50 ml borik asid,100 ml'ye seyreltilir. ----------10.0

Tampon karışımların pH değerlerine, temperatür değişmelerinin etkisi azdır. Yukarıda verilen değerler 15-30° arasındaki temperaturlar için geçerlidir. Ancak borik asit - NaOH ve diğer boratlardan oluşan karışımların pH ları, yükselen temperatürle düşer. Bu değişme monoborik asit ile poliborat kompleksleri arasındaki denge kaymasından kaynaklanır. Tampon çözeltiler su ile seyreltmeye karşı da duyarlı olmadıklarından ölçü kaplarında hazırlanmaları gerekmez. Önemli olan asit-baz komponentlerinin oranıdır. Örneğin bir fosfat karışımının 7.00 olan pH'ı, iki katı seyreltildiğinde ancak 7.05 gibi bir değişim gösterir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1. A: Orjinal sıvının ağırlığı , a: % ağırlıkça içeriği.
   B: Katılan sıvının ağırlığı , b: % ağırlıkça içeriği.
   C: Elde edilen karışımın ağırlığı , c: % ağırlıkça içeriği olduğuna göre, A=C-B dir, ve

$$B = \frac{C(a-c)}{a-b} \quad , \quad C = \frac{B(a-b)}{a-c}$$ şeklinde hesaplanır.

Örnek: $\rho_{20^\circ} = 1.28$ olan 10 litre H_2SO_4 (akü için) gerekiyor. 10 litre (=12.8 kg.) akü sülfürik asidi hazırlamak için $\rho_{20^\circ} = 1.84$ (=ağırlıkça %97.5) olan konsantre H_2SO_4 kullanıldığında kaç litre H_2SO_4 ve su gerekir?

Çözüm: (Tablodan $\rho_{20^\circ} = 1.28$ ağırlıkça %37.6 H_2SO_4'e karşılıktır.)

$$B = \frac{C(a-c)}{a-b} = \frac{12.80\,(97.50-37.36)}{97.50-0} = 7.895 \text{ kg.(=litre) su}$$

katılmalı ve A= C-B =12.8 - 7.895 = 4.905 kg. kons H_2SO_4 (= 2.666 lt) kullanılmalıdır.

2. Karıştırma kuralı.

Aynı maddenin farklı iki konsantrasyondaki çözeltileri uygun miktarlarda karıştırılarak maddenin farklı konsantrasyonda bir başka çözeltisinin hazırlanması istenebilir. Örneğin : $\rho_{20^\circ} = 1.435$ olan H_2SO_4 'ü ve $\rho_{20^\circ} = 1.824$ olan diğer bir sülfat asidi çözeltisini karıştırarak $\rho_{20^\circ} = 1.520$ olan sülfat asidi çözeltisini hazırlamak isteyelim:

1.453 ↘
1.520 Tablolardan yoğunlukların % ağırlıkça karşılıklarını
1.824 ↗ buluruz,

$\rho_{20^\circ} = 1.435$ = %54 ağırlıkça H_2SO_4
$\rho_{20^\circ} = 1.824$ = %92 ağırlıkça H_2SO_4
$\rho_{20^\circ} = 1.520$ = %62 ağırlıkça H_2SO_4 ' dür.

Çapraz kuralına göre şematize edersek, alınması gereken çözelti miktarları şöyle hesaplanır:

54 ↘ 30 (92-62 = 30)
62
92 ↗ 8 (54-62 = 8)

92-62 = 30'dur ve ağırlıkça 30 kısım %54 lük H_2SO_4, ağırlıkça 8 kısım %92'lik H_2SO_4 ile karıştırılırsa, ağırlıkça %62'lik (ρ=1.52) H_2SO_4 elde edilir. Karıştırılacak çözeltilerden birisi su olsaydı, örneğin %92 lik asitten %62'lik asid elde edilmek istenseydi;

0 ↘ 30
62
92 ↗ 62
ε 92 ml.

62 kısım %92'lik çözeltiye 30 kısım su katıldığında (suyun madde konsantrasyonu sıfır) %62'lik bir çözelti elde edilir. Su yerine maddenin içinde çözüneceği bir başka çözücü de alınabilir. Kısım ile belirtilen miktar hacimce veya ağırlıkça olabilir.

37 ↘ 23 ml
23
0 ↗ 14 ml.
ε 37 ml.

Hacimce %37'lik HCl'den %23'lük HCl hazırlamak için %37'lik HCl'den 23 ml. alınır, içine 14 ml. su katılır. 37ml %23'lük HCl ele geçer. Bu miktarların katları alınarak daha fazla çözelti hazırlanabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

GENEL KULLANIMLAR İÇİN LABORATUVAR REAKTİFLERİ

ASİTLER

Verilen konsantre asit miktarlarını alarak litreye d. suyla seyreltin.

ASETİK ASİD (3N): 17.4 M (%99-100) asitten 172 ml alınır.

HİDROKLORİK ASİD (3N) : (%36 HCl) 11.6 M asitten 258 ml alınır.

HCl. (0.1M ; 0.1N) : Derişik HCl den alınan belirli bir miktar iki katından biraz fazla su ile seyreltilir (ρ=1.05) Yaklaşık %101uk bir çözelti ele geçer. Bu asitten 40 ml. alınıp d. su ile 1 Lt'ye tamamlanır. Ayarlanması saf Na_2CO_3 ile yapılır. 10 g. $NaHCO_3$ porselen krozede 0.5-1 saat kadar 270-300 °C de kurutulur. Ara sıra Pt veya Ni telle karıştırılır. 1 saat kadar desikatörde tutularak soğutulur. 0.15-0.25 g. arasında 3 tartım alınarak 100 ml. suda çözülür. 1-2 damla metil kırmızısı katılır, titre edilir. Çözelti rengi sarıdan kırmızıya çevrildiğinde önce kısa bir kaynatma ile CO_2 uçurulur. Böylece serbest hale geçen karbonat asidinin indikatör üzerine etkisi önlenir. Yeniden soğutulup 1-2 damla asit ile rengi kırmızılaşıncaya kadar titre edilir. Faktör hesabı yapılır.

NİTRİK ASİD (3N) : (%69 HNO_3) 15.4 M asitten 195 ml alınır.

FOSFORİK ASİD (9N) : (%85 H_3PO_4) 14.6M asitten 205 ml alınır.

SÜLFÜRİK ASİD (6N) : (%95 H_2SO_4) 17.8 M asitten 168 ml alınır.

BAZLAR

AMONYUM HİDROKSİT (3M ; 3N) : (7.4 M ;%28 NH_3) konsantre çözeltiden 405 ml alarak litreye seyreltilir.

BARYUM HİDROKSİT (0.2 M ; 0.4 N) : Litrede 63 g. Ba (OH) $_2$.$8H_2O$ içeren doymuş çözelti. Biraz fazlası kullanılır ve oluşan $BaCO_3$ süzülür. Havanın CO_2'inden soda yada askaritle korunur.

KALSİYUM HİDROKSİT .(0.02M ; 0.04 N) : Litrede 1.5 g Ca (OH) $_2$içeren doymuş çözelti. Biraz fazlası (2-3 g.) kullanılır ve oluşan $CaCO_3$süzülür. Havanın CO_2 'inden korunmalıdır.

POTASYUM HİDROKSİT . (3M ; 3N) : 176 g (%95) KOH suda çözülür ve litreye seyreltilir.

SODYUM HİDROKSİT . (3M ; 3N) 126 g. (%95) NaOH suda çözülür ve litreye seyreltilir.

SODYUM HİDROKSİT . (0.1M ; 0.1N) : Karbonatsız bir çözelti elde etmek için 43 g NaOH yaklaşık 0.5 lt d. suda çözülür. İçine biraz berrak Ba $(OH)_2$ çözeltisi katılır.Oluşan $BaCO_3$ ayrılınca katılan Ba $(OH)_2$ in fazlası biraz Na_2SO_4 çözeltisi katılarak çöktürülür. Bütün çözelti kuvvetle çalkalanarak çökmeye bırakılır. Üstteki berrak çözeltiden 100 ml alınarak 1 Lt 'ye tamamlanır. Faktörü bilinen 0.1N HCl ile titre edilerek faktörü hesaplanır.

DİĞER REAKTİFLER:

ALUMINON: (Aluminyumun kalitatif testi için) Aluminon, aurintrikarboksilik asidin amonyum tuzunun ticari adıdır. 1 g. tuz 1 litre d. suda çalkalayarak çözülür.

ALUMİNYUM KLORÜR . (0.167M ; 0.5N) : 22 g. $AlCl_3$ 1 litre su içinde çözülür.

ALUMİNYUM NİTRAT . (0.167M ; 0.5N) : 58 g. Al $(NO_3)_3$.7.5 H_2O 1 litre d. su içinde çözülür.

ALUMİNYUM NİTRAT. (0.3M ; 0.9N) :113 g. Al $(NO_3)_3$.$9H_2O$ 1 litre d. su içinde çözülür.

ALUMİNYUM SÜLFAT. (0.083M ; 0.5N) : 56 g. Al_2 (SO_4) .$18H_2O$ 1litre su içinde çözülür.

AMONYUM ASETAT. (3M ; 3N) : 231 g. $NH_4C_2H_3O_2$ d. suda çözülerek 1 litreye tamamlanır.

AMONYUM KARBONAT. (1.5M) : 144 g. ticari tuzu [$(NH_4)_2CO_3$.H_2O ve NH_4 CO_2NH_2 karışımı] 500 ml 3N NH_4OH içinde çözerek 1 litreye seyreltilir. (Yada 171.2 g. $(NH_4)_2CO_3$ d. suda çözülerek litreye tamamlanır.

AMONYUM KLORÜR. (3M ; 3N) : 160 g. NH_4Cl d. suda çözülerek 1 litreye seyreltilir.

AMONYUM MOLIBDAT. (0.5M ; 1N) :

1) 72 g. saf MoO_3 (yada 81 g. H_2MoO_4) 200 ml d. su ile karıştırılr. 60 ml konsantre NH_4OH (15N) katılır. Çözünme tamamlanınca süzülür. Filtrat dikkatle karıştırarak 270 ml derişik HNO_3 ile 400 ml d. su karışımı içine dökülür. En az bir gün bekletildikden sonra süzülür, litreye tamamlanır.

2) Reaktif gerektiğinde hazırlayabilmek için iki çözelti şeklinde bulundurulabilir. Reaktifi taze hazırlamak için iki çözelti karıştırılır. Amonyum molibdat pahalı bir reaktif olduğundan ve bu reaktifin asit çözeltisi genellikle yanlızca bir kaç gün dayanıklı olduğundan bu yöntemle hem reaktif kaybı önlenmiş hemde kantitatif çalışmalar için daha güvenilir sonuçlar sağlanmış olur.

Çözelti 1. 400 ml d. su ve 80 ml 15M NH_4OH içinde 100 g. amonyum molibdat çözülür. Gerekli ise süzülür.

Çözelti 2. 400 ml 16M HNO_2 ile 600 ml su karışımı.

Kullanırken 1. çözeltinin hesaplanan bir miktarı, hacminin iki katı 2. çözelti ile karıştırılır.

AMONYUM NİTRAT. (1M ; 1N) : 80 g. NH_4NO_3 , d. suda çözülerek litreye tamamlanır.

AMONYUM OKZALAT. (0.25M ; 0.5N) : 35.5 g. $(NH_4)_2C_2O_4$ .H_2O d. suda çözülerek litreye tamamlanır.

AMONYUM SÜLFAT. (0.25M ; 0.5N) : 33 g. $(NH_4)_2SO_4$ 1litre d. suda çözülür.

AMONYUM POLİSÜLFÜR. 600 ml $(NH_4)_2S$ çözeltisinde 600 ml der. NH_4OH ve 15 g. kükürt katılır. Destile su ile 2.25 litreye tamamlanır.

AMONYUM SÜLFÜR, renksiz. (3M ; 6N) : 200 ml der. NH_4OH doygunluğa kadar H_2S ile muamele edilir. Çözelti soğuk tutulur. 200 ml der. NH_4OH katılarak d. suyla 1 litreye tamamlanır. 2. yöntemde 6N NH_4OH (40 ml der. NH_3 çözeltisi - 60 ml H_2O) H_2S ile doyurulur. NH_4OH şişesi tümüyle dolu olmalı ve H_2S ile doyurma süresince (iki litre için yaklaşık 48 saat) buzla sarılı olmalıdır.

AMONYUM SÜLFÜR , sarı . 150 ml der. NH_4OH, bir yandan soğutularak H_2S ile doyurulur. 250 ml. der. NH_4OH ve 10 g. toz kükürt katılır. Kükürt çözününceye kadar çalkalanır. Su ile bir litreye tamamlanır. Çözeltideki $(NH_4)_2S_2$, $(NH_4)_2S$ ve NH_4OH konsantrasyonları 1.5 normaldir. Beklemekle $(NH_4)S_2$ konsantrasyonu artar, diğerlerininki azalır.

AMONYUM RODANÜR (Amonyum tiyosiyanat), (1M) : 76 g. NH_4SCN d. suda çözülerek litreye tamamlanır.

ANTİMON PENTAKLORÜR. (0.1M ; 0.5N) : 30 g. $SbCl_5$ d. suda çözülerek litreye tamamlanır. Berrak olması için biraz HCl katılabilir.

ANTİMON TRİKLORÜR. (0.167M ; 0.5N) : 38 g. $SbCl_3$ biraz d. suda çözülerek litreye seyreltilir.

ARSENİK KLORÜR. (0.2M) :17 g. As_2O_3 'e kendisini çözecek kadar HCl katılır. HCl ve d. su ile berrak bir çözelti verecek şekilde litreye tamamlanır.

ALTIN SUYU (Aqua regia) 1 kısım HNO_3 ile 3 kısım der. HCl karıştırılır. Bu formül bir müddet bekletilecekse 1 kısım su içermelidir. Susuz klor ve diğer gazlar ayrılır.

BARYUM KLORÜR (0.25M ; 0.5N) : 61 g. $BaCl_2 .2H_2O$ d. suda çözülerek litreye seyreltilir.

BARYUM HİDROKSİT. (0.1M , yaklaşık 0.2N) : 32 g. Ba $(OH)_2 .8H_2O$ d. suda çözülür, litreye seyreltilir.

BARYUM NİTRAT (0.25M ; 0.5N) : 65 g. Ba $(NO_3)_2$ 1 litre suda çözülür. (0.3M için 78 g. 'ı çözülür.)

BENZİDİN HİDROKLORÜR (Sülfat tayini için) . 8 g. benzidin hidroklorür ($C_{12}H_8(NH_2)_2 . 2HCl$) 20 ml d. su ile kekleştirilir, 20 ml HCl (ρ=1.12) katılır ve d. su ile litreye seyreltilir. Bu çözeltinin her bir ml. 'si 0.00357 g. H_2SO_4'e ekivalenttir.

BİZMUT KLORÜR. (0.167M ; 0.5N) : 53 g. $BiCl_3$ 1 litre seyreltik HCl içinde çözülür. 5 kısım suya, 1 kısım HCl kullanılır.

BİZMUT NİTRAT. (0.083M ; 0.25N) : 40 g. $Bi(NO_3)_3 .5H_2O$ 1 litre seyreltik nitrat asidinde çözülür. 5 kısım suya 1 kısım HNO_3 kullanılır.

CIVA KLORÜR. (0.25M ; 0.5N) : 68 g. $HgCl_2$ d. suda çözülür, 1 litreye tamamlanır.

CIVA NİTRAT. (0.25M ; 0.5N) : 81 g. $Hg(NO_3)_2$ 1litre d. suda çözülür.

CIVA NİTRAT. (0.3M) : 120 g. $Hg(NO_3)_2 . 2H_2O$ d. suda çözülerek litreye seyreltilir.

CIVA (I) NİTRAT. (0.3M) : 280g. $Hg_2 (NO_3)_2 . 2H_2O$ uygun miktarda d. suda çözülür, içine hidrolizi önlemek için yeterli miktarda HNO_3 katılır. Destile su ile litreye seyreltilir. (1 kısım $HgNO_3$, 20 kısım su ve 1 kısım HNO_3)

CIVA SÜLFAT. (0.25M ; 0.5N) : 74 g. $HgSO_4$ 1 litre d. su içinde çözülür.

ÇİNKO NİTRAT. (0.25M ; 0.5N) : 74 g. $Zn(NO_3)_2 , 6H_2O$ 1 litre suda çözülür.

ÇİNKO SÜLFAT. (0.25M ; 0.5N) : 72 g. $ZnSO_4 . 7H_2 0$ 1 litre d. suda çözülür.

ÇİNKO URANİL ASETAT. (sodyum için reaktif) 10 g. $UO_2(CH_3COO)_2 .2H_2O$, 6 g. CH_3COOH (%30) içinde ısıtarak çözülür, 50 ml' ye seyretilir. Diğer yandan 30 g. $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, 3 g. CH_3COOH (%30) içinde çözülür ve 50 ml' ye seyreltilir. İki çözelti karıştırılır, 50 mg. NaCl katılır, bir gece bekletilerek süzülür.

DİMETİL GLİOKSİM. (0.01N) (nikel tayini için) : 0.6 g. dimetil glioksim $(CH_3CNOH)_2$, 500 ml %95 lik etil alkol içinde çözülür.

DİFENİLAMİN SULFONAT. ($K_2Cr_2O_7$ 'la Fe 'in titrasyonu için) : 0.32 g. difenilamin sulfonik asidin baryum tuzu 100 ml. d. suda çözülür. 0.5 g. Na_2SO_4 katılır. $BaSO_4$ çökeltisi süzülür.

DİFENİL KARBAZİD. 0.2 g. difenil karbazid 10 ml. glasial asetik asit içinde çözülür. %95 lik etil alkol ile 100 ml'ye tamamlanır.

FEHLİNG ÇÖZELTİSİ. (şeker tayini) : a) $CuSO_4$ çözeltisi. 34.66 g. $CuSO_4 .5H_2O$ suda çözülür ve 500 ml'ye tamamlanır. b) Alkali tartarat çözeltisi. 173 g. potasyum tartarat (Seignett tuzu , $KNaC_4H_4O_6.4H_2O$) ve 50 g. NaOH suda çözülüp 500 ml'ye soğutularak seyreltilir. Kullanım anında iki çözeltiden eşit miktarlarda alınarak karıştırılır.

KADMİNYUM KLORÜR. (0.25M ; 0.5N) : 46 g. $CdCl_2$ 1 litre d. suda çözülür.

KADMİNYUM NİTRAT . (0.25M ; 0.5N) : 77 g. $Cd(NO_3)_2 .4H_2O$ 1 litre d. suda çözülür.

KADMİNYUM SÜLFAT. (0.25M ; 0.5N) : 70 g. $CdSO_4.4H_2O$ 1 litre d. suda çözülür.

KALAY (IV) KLORÜR. (0.125M ; 0.5N) : 33 g. $SnCl_4$ 1 litre d. suda çözülür.

(0.3M) : 75 g. $SnCl_4$ 100 ml d. HCl içinde çözülür d. su ile litreye seyreltilir.

KALAY (II) KLORÜR. (0.5M ; 1N) : 113 g.$SnCl_2.2H_2O$, 170 ml der. HCl içinde çözülür, gerekirse ısıtılabilir. Destile su ile 1 litreye seyreltilir. Bir kaç parça kalay granülü katılır. Çözelti sık aralıklarla yenilenmeli.

KALSİYUM KLORÜR. (0.25M ; 0.5N) : 55 g. $CaCl_2.6H_2O$ d. suda çözülür, litreye seyreltilir.

KALSİYUM NİTRAT. (0.25M ; 0.5N) : 41 g. $Ca(NO_3)_2$d. suda çözülür ve litreye seyreltilir.

KALSİYUM SÜLFAT. Doymuş çözelti hazırlanır.

KALSİYUM ASETAT. (0.5M) : 90 g. $Ca(CH_3COO)_2.H_2O$ d .suda çözülür ve litreye seyreltilir.

KLORLU SU : Destile su içinden klor gazı geçirilerek doyurulur.

KLOROPLATİNİK ASİD. : 1. (0.0512M ; 0.102N) : 26.53 g $H_2PtCl_6.6H_2O$ suda çözülür, 100 ml'ye seyreltilir. Her ml. 0.100 g. Pt içerir.

2. %10 luk bir çözelti hazırlamak için, 1 g. $H_2PtCl_6.6H_2O$, 9 ml. d. su içinde çözülür. Çözünmenin tamamlandığından emin oluncaya kadar çalkalanır. Damlalıklı şişede saklanır.

KROM KLORÜR. (0.167M ; 0.5N) : 26 g. $CrCl_3$1litre d. suda çözülür.

KROM NİTRAT. (0.167M ; 0.5N) : 40 g. $Cr(NO_3)_3$ 1 litre suda çözülür.

KROM NİTRAT. (0.2M) : 80 g. $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ d. su ile çözülür ve litreye tamamlanır.

KROM SÜLFAT. (0.083M ; 0.5N) : 60 g. $Cr_2(SO_4)_3.18H_2O$ 1 litre d. suda çözülür.

KOBALT NİTRAT. (0.25M ; 0.5N) : 73g. $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 1 litre d. suda çözülür.

KOBALT SÜLFAT. (0.25M ; 0.5N) : 70 g. $CoSO_4.7H_2O$ 1litre d. suda çözülür.

KURŞUN ASETAT. (0.5N ; 1N) : 190 g. $Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$ d. suda çözülür ve litreye seyreltilir.

KURŞUN NİTRAT. (0.25M ; 0.5N) : 89 g. $Pb(NO_3)_2$ d. suda çözülür ve litreye seyreltilir.

LANTAN NİTRAT. (%15) : 50 g. $La(NO_3)_3.6H_2O$ d. suda çözülür, 1 litreye tamamlanır.

LİTMUS (indikatör). Litmus tozu, birer saat üç kere kaynayan alkol ile ekstrakte edilir. Kalan kısım eşit ağırlıkta soğuk su ile muamele edilir ve süzülür, sonra kendi ağırlığının beş katı kaynar su ile yıkanır. Soğutulur, süzülür. Sulu ekstraktlar birleştirilir.

MAĞNEZYA KARIŞIMI. (Fosfat ve arsenat tayinleri için) : 55g. $MgCl_2.6H_2O$ ve 105g. NH_4Cl d. suda çözülür, HCl ile asitlendirilir, 1 litreye seyreltilir. NH_4OH kullanım öncesine kadar konulmayabilir. Reaktif iyice karıştırılır, ve eğer bekletilirse bulanık olur.

MAĞNEZYUM KLORÜR. (0.25M ; 0.5N) : 51 g. $MgCl_2.6H_2O$ 1 litre d. suda çözülür.

MAĞNEZYUM NİTRAT. (0.25 ; 0.5N) : 64 g. $Mg(NO_3)_2..6H_2O$ 1 litre d. suda çözülür.

MAĞNEZYUM SÜLFAT. (0.25M ; 0.5N) : 62 g. $MgSO_4.7H_2O$ 1litre d. suda çözülür.

MAĞNEZYUM URANİL ASETAT. 100 g. $UO_2(CH_3COO)_2.2H_2O$, 60 ml. der. asetik asitte çözülür ve 500 ml'ye seyreltilir. 330 g. $Mg(CH_3COO)_2.4H_2O$ 60 ml. der. CH_3COOH'de çözülür ve 200 ml'ye seyreltilir. Çözeltiler K.N.sına kadar (berraklaşıncaya kadar) ısıtılır, mağnezyum çözeltisi uranil çözeltisine dökülür, soğutulur ve litreye seyreltilir. Bir gece bekletilir, gerekirse süzülür.

MANGAN KLORÜR. (0.25M ; 0.5N) : 50 g. $MnCl_2.4H_2O$ 1 litre d. suda çözülür.

MANGAN NİTRAT. (0.25M ; 0.5N) :72 g. $Mn(NO3)_2.6H_2O$ 1litre d.suda çözülür.

MANGAN SÜLFAT. (0.25M ; 0.5N) : 69 g. $MnSO_4.7H_2O$ 1 litre d. suda çözülür.

METİL KIRMIZISI . (indikatör) : 1 g. metil kırmızısı 600 ml. alkolde çözülür ve 400 ml. d. su ile seyreltilir.

METİL ORANJ. (İndikatör) : 1 g. metil oranj 1 litre d. suda çözülür, gerekiyorsa süzülür.

NESSLER REAKTİFİ. (NH_3 için) : 50 g. KI, olabildiğince az (50 ml.) soğuk d. su içinde çözülür. $HgCl_2$ 'ün doymuş çözeltisi (350 ml. suda, 22 g. kadar) aşırısı bir çökelti oluşumuyla belli oluncaya kadar katılır. Sonra, 5N NaOH'den 200 ml. katılır ve 1 litreye seyreltilir. Çökmeye bırakılır, berrak kısmı alınır.

NİKEL KLORÜR. (0.25M ; 0.5N) : 59 g. $NiCl_2.6H_2O$ 1 litre d. suda çözülür.

NİKEL NİTRAT. (0.25M ; 0.5N) : 73 g. $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ 1 litre d. suda çözülür.

NİKEL SÜLFAT. (0.25M ; 0.5N) : 66 g. $NiSO_4.6H_2O$ 1litre d. suda çözülür.

NİŞASTA ÇÖZELTİSİ : 0.5 g. çözünen nişasta az d. su ile lapa şekline getiriir, 25 ml. kaynar su ile çalkalnır. 23 ml. daha kaynar su katarak, iki dakika kadar kaynatılır.Soğutulan çözeltiye 0.1 g. KI katılır.

POTASYUM BROMÜR. (05M ; 0.5N) : 60 g. KBr 1 litre d. suda çözülür.

POTASYUM KARBONAT. (1.5M ; 3N) :207 g. K_2CO_3 1 litre d. suda çözülür.

POTASYUM KLORÜR. (0.5M ; 0.5N) : 37 g. KCl 1 litre d. suda çözülür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

POTASYUM KROMAT. (0.25M ; 0.5N) : 49 g. K_2CrO_4 1 litre d. suda çözülür.
POTASYUM SİYANÜR. (0.5M ; 0.5N) : 33 g.KCN 1 litre d. suda çözülür.
POTASYUM DİKROMAT. (0.125M) : 37 g. $K_2Cr_2O_7$ 1 litre d. suda çözülür.
POTASYUM FERRİSİYANÜR. (0.167M ;0.5N) :55g.$K_3Fe(CN)_6$ 1 litre d. suda çözülür.
POTASYUM FERROSİYANÜR. (0.5M ; 2N) :211 g .$K_4Fe(CN)_6.3H_2O$ suda çözülür, 1 litreye seyreltilir.
POTASYUM İYODÜR. (0.5M ; 0.5N) : 83 g. KI 1 litre d. suda çözülür.
POTASYUM KROMAT. (0.3M) : 55 g. K_2CrO_4 1 litre d. suda çözülür.
POTASYUM NİTRAT. (0.5M ; 0.5N) : 51 g. KNO_3 1 litre d. suda çözülür.
POTASYUM SÜLFAT. (0.25M ; 0.5N) : 44 g. K_2SO_4 1 litre d. suda çözülür.
POTASYUM PERMANGANAT. (0.1N) : Yaklaşık 3.2 g. $KMnO_4$ 1 litre kaynar d. suda çözülür. 15 dakika kadar kaynatılır, soğumaya bırakılır. Cam pamuğundan süzülür. Hafif permanganatlı su ile litreye tamamlanır. Cam kapaklı, koyu renkli şişelerde saklanır. Ayarlanması 130°C'de yarım saat kurutulan susuz sodyum okzalat ile yapılır. Yaklaşık 0.2 g.'lık üç tartım, 100-200 ml. kadar d. su içinde çözülerek, 5-10 ml der. H_2SO_4 katılır ve sıcakken titrasyonlar yapılarak üç sonucun ortalamasından faktör hesap edilir.
SODYUM ARSENAT. (0.3M) : 127 g. $Na_3AsO_4.12H_2O$ d. suda çözülür ve litreye seyreltilir.
SODYUM ASETAT. (3M ; 3N) : 408 g. $NaC_2H_3O_2.3H_2O$ d. suda çözülür ve 1 litreye tamamlanır.
SODYUM ASETAT. (3M) : 246 g. $NaCH_3COO$ d. suda çözülür ve 1 litreye seyreltilir.
SODYUM BORAT. (0.1M) : 7 g. $NaBO_2$ d. suda çözülür, 1 litreye tamamlanır.
SODYUM BROMÜR. (1M) : 139 g. $NaBr.2H_2O$ d. suda çözülür ve litreye seyreltilir.
SODYUM HİDROJEN FOSFAT. (0.3M) : 119 g.$Na_2HPO_4.12H_2O$ 1 litre d. suda çözülür ve 1 litreye tamamlanır.
SODYUM HİDROJEN FOSFAT. (0.167M ; 0.5N) : 60 g.$Na_2HPO_4.12H_2O$ 1 litre d. suda çözülür.
SODYUM KARBONAT. (1.5M ; 3N) : 159 g. Na_2CO_3 veya 430 g. $Na_2CO_3.10H_2O$ d.suda çözülür, 1 litreye seyreltilir.
SODYUM KLORÜR. (0.5M ; 0.5N) : 29 g. NaCl 1 litre d. suda çözülür.
SODYUM KOBALT NİTRİT. (Potasyum için reaktif) . (0.08M) : 25 g. $NaNO_2$, 75 ml. d suda çözülür. 2 ml glasial asetik asit ve sonra da 2.5 g. $Co(NO_3)_2.6H_2O$ katılır. Bir kaç gün bekletilir, süzülür ve 100 ml'ye seyreltilir.
SODYUM NİTRAT. (0.5M ; 0.5N) : 43 g. $NaNO_3$ 1 litre d. suda çözülür.
SODYUM SİLİKAT. (0.3M) : 80 g. $Na_2SiO_3.9H_2O$ d.suda çözülür ve 1 litreye tamamlanır.
SODYUM SÜLFAT. (0.25M ; 0.5N) : 36 g. Na_2SO_4 1 litre d. suda çözülür.
(; 0.3M) : 90 g. $Na_2SO_4.10H_2O$ d. suda çözülür ve 1 litreye seyreltilir.
SODYUM SÜLFÜR. (0.5M ; 1N) : 120 g. $Na_2S.9H_2O$ d. suda çözülür. ve 1 litreye tamamlanır veya 500 ml. 1M NaOH (21 g.%95'lik NaOH çubukları) çözelti bir yandan soğutulurken, H_2S ile doyurulur. 500 ml. NaOH ile seyreltilir.
SODYUM TETRABORAT. (Boraks) 0.1M : 38 g. $Na_2B_4O_7.10H_2O$ d.suda çözülür ve litreye seyreltilir.
WAGNER ÇÖZELTİSİ, (Fosfat kayası analizinde Fe ve Al'un çökmesini önlemek için kullanılır.) :25 g. sitrik asid ve 1 g. salisilik asid d. suda çözülür. ve 1 litreye seyreltilir.
ZIMMERMANN-REINHARDT REAKTİFİ, (Fe tayini için) : 70 g. $MnSO_4.4H_2O$, 500ml.d. suda çözülür, 125 ml. der. H_2SO_4 ve 125 ml. %85'lik H_3PO_4 katılır. Destile su ile 1 litreye tamamlanır.

İNDİKATÖRLER, belirli PH aralıklarında çözeltilerde partikül alışverişi ile disosiasyona ve yapı değişimine uğrarken oluşan farklı renklerle tepkimenin sona erdiğini anlamamıza yardımcı olan maddelerdir. Değiştirilen partikül proton ise PH indikatöründen, elektron ise redoks indikatöründen ve eğer bir molekül ise adsorpsiyon indikatöründen söz edilir. Ayrışmış şekli ile ayrışmamış şekli arasında renk farkı bulunan zayıf organik asid veya bazlara PH indikatörü, indirgenmiş şekli ile yükseltgenmiş şekli arasında renk farkı bulunan indikatör'e ise redoks indikatörü denir. Asidimetri ve alkalimetride kullanılan indikatörler zayıf asid veya zayıf baz özelliğinde renkli maddelerdir. İyonik halde iken, disosie olmamış durumlarına göre farklı renk ve yapıya sahiptirler. Belirli PH aralıklarında disosie olurlar. Redoks indikatörleri disosiasyon derecelerine çözeltinin hidrojen iyonu aktivitesi etki eden, çoğunlukla çok değerli asid ve bazlardır. Redoks indikatörleri kendileri bir redoks sistemi oluşturur. Belirli oksidasyon potansiyellerinde kendini renk değişimiyle gösteren bir yapı farklılanması söz konusudur.

Tablo :

Volumetrik çalışmalar ve PH tayinleri için:

ASİT VE BAZ İNDİKATÖRLERİ (ÖRNEKLER)

İNDİKATÖR	KİMYASAL ADI	ASİDİK RENK	PH ARALIĞI	BAZİK RENK	HAZIRLANIŞI
Metil viole	Tetra-penta ve heksa metil-p- rosanilin HCL	Sarı	0.15-3.2	Menekşe	Suda % 0.25 100 ml Etanolde 0.1g. (%20)
Pikrik asid	2,4,6- Trinitrofenol	Renksiz	0.2-1.0	Sarı	100 ml Etanolde 0.1 g. (%70)
Kristal viole	Parafüksin heksametil türevi	Sarı	0.8-2.6	Mavi-Menekşe	100 ml etanolde 0.1 g. (%70)
Metanil sarısı	4-fenilamino-azobenzen 3-sulfonik asid	Kırmızı	1.2-2.3	Sarı	% 0.25 Ethanol içinde
Timol mavisi	Timolsulfonftaleyn	Kırmızı	1.2-2.8	Sarı	10.75ml. 0.02N NaOH içinde 0.1g. suyla 250 ml'ye seyrelt.
Kinaldin kırmızısı	2-(p-dimetilamino stril) kinolin etiyodid	Renksiz	1.4-3.2	Kırmızı-Pembe	100 ml Ethanolde 0.1 g (%60)
Metil sarısı	P-dimetilaminoazobenzen	Kırmızı	2.9-4.0	Sarı-Oranj	Ethanolde %0.05 (100 ml Ethanolde 0.1-0.5 -%90)
Bolnfenol mavisi	Tetrabromofenol sulfon ftalein	Sarı	3.0-4.6	Mavi-Menekşe	7.5ml. 0.02N NaOH için de 0.1 g. suyla 250 ml.' ye seyrelt.
Kongo kırmızısı	Difenil-diazo-bis-l-naftilamin -4-sodyum sulfonat	Mavi	3.0-5.2	Kırmızı	Suda %0.1 -02. g.
Metil oranj	4-Dimetil amino azobenzen-4-sodyum sulfonat	Kırmızı	3.1-4.4	Sarı-Oranj	Suda %0.1 (Ethanolde 0.04 g. 100 ml)
α-Naftil kırmızısı	α-Naftil amino azobenzen	Kırmızı	3.7-5.0	Sarı	Ethanolde %0.1
Sodyum alizarin sulfonat	Dihidroksi antrakinon sodyum sulfonat	Sarı	3.7-5.2	Menekşe	Suda %0.1
Bromkrezol yeşili	Tetrabromo-m-kresol sulfonftaleln	Sarı	3.8-5.4	Mavi	7.15ml.10.02N NaOH içinde 0.1g., suyla 250 ml'ye seyrelt.
Metil kırmızısı	4- Dimetil amino azobenzen-2- karboksilik asid	Kırmızı	4.4-6.2	Sarı-Oranj	PH 18.6 ml.0.02N NaOH içinde 0.1 g. suyla 250 ml.'ye seyrelt. Vol: Ethanolde %0.1

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Litmus (turnusol)		Kırmızı	4.5-8.3	Mavi	Suda % 0.5 -4 g.
Bromfenol kırmızısı	Dibromofenol sulfonftalein	Sarı	5.2-6.8	Kırmızı	9.76 ml. 0.02N NaOH içinde 0.1 g.,suyla 250 ml.ye seyreltilir. Ethanolde %0.04
Bromtimol mavisi	Dibromotimol sulfonftalein	Sarı	6.0-7.6	Mavi	8ml. 0.02N NaOH içinde 0.1g., suyla 250 ml'ye seyrelt %50 Ethanolde %0.04
Fenol kırmızısı	Fenol sulfonftalein	Sarı	6.4-8.2	Kırmızı-Menekşe	14.2ml. 0.02N NaOH'de 0.1g, su ile 250 ml'ye tamamla. Ethanolde %0.1
Krezol kırmızısı	o-kresolsulfonftalein				
Metakrezol moru	m-kresolsulfonftalein	Sarı	7.2-8.8	Kırmızı	13.1 ml 0.02N NaOH içinde 0.1 g suyla 250 ml'ye seyrelt Ethanolde %0.1
Timol mavisi	Timolsulfonftalein				
Fenolftalein	3,3-bis (p-hidroksi fenil) ftalid	Sarı	7.4-9.0	Mor	13.1 ml 0.02N NaOH içinde 0.1 g suyla 250 ml'ye seyrelt
Timolftalein	-	Sarı	8.0-9.6	Mavi	10.75 ml. 0.02N NaOH içinde 0.1 g., suyla 250 ml'ye seyrelt. Ethanolde %0.01.
Nil mavisi A	Aminonaftodietil amino fenoksazin sulfat	Renksiz	8.2-10	Mor	%0.1 Ethanolde (0.05 g. 50 ml EtOH+ 50 ml. su)
Alizarin sarısı GG	(3-karboksi-4-hidroksi-4-nitro -azobenzen)	Renksiz	9.3-10.5	Mavi	Ethanolde %0.1 (50ml. Ethanolde 0.04 g. + 50 ml. su
Alizarin Sarısı R	3-karboksi-4-hidroksi-4-nitro-azobenzen sodyum tuzu	Mavi	10.0-11.0	Mor	Suda % 0.1
		Parlak sarı	10.0-12.1	Portakal kırmızısı	%50 ethanolde %0.1
		Sarı	10.0-12.1	Kırmızı	Suda %0.1
Epsilon mavisi	p-Benzen sulfonik asid azoresorsin	Portakal	12.0-13.0	Menekşe	
		Sarı	11.0-13.0	Portakal	Suda % 0.1
Indigo karmin	Sodyum indigo disulfonat	Mavi	11.8-14.0	Sarı	% 50 Ethanolde %0.25

REDOKS İNDİKATÖRLERİ

ADI	*RENK DEĞİŞİMİ*
Nötral kırmızısı	Kırmızı-renksiz
Metilen mavisi	Mavı-renksiz
Tiyonin	Menekşe-renksiz
Difenilamin	Mavi-renksiz
Difenilamin sulfonik asid	Menekşe-renksiz
Ferroin	Kırmızı-Soluk mavi

FLUORESAN İNDİKATÖRLERİ

Fluoresan indikatörler, ortamın PH'ının değişimi ile belirli bir fluoresan gösteren maddelerdir. Fluoresan değişimini çok yavaş gösteren bazı fluoresan maddeler indikatör olarak kullanılamaz. Fluoresan indikatörlerden, opak, oldukça bulanık ve koyu renkli çözeltilerin titrasyonlarında yararlanılır. Karanlıkça aydınlatılmış bir odada uzun dalga boylu bir UV lamba (siyah ışık) Fluoresan indikatör içeren titrasyonlar için ideal bir çevre oluşturur. Parlak yeşil, sarı ve portakal bazı fluoresan indikatörlerde parlak gün ışığında da sonuç alınabilir. Titrasyonlar fluoresan olmayan bir cam kap içinde yapılmalıdır. UV ışık altında fluoresans yaparak titrasyon sonucunu gösterirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Fluoresans İndikatörlerinden Örnekler

İNDİKATÖR	PH aralığı	Renk değişimi
Benzoflavin	0.3-1.7	Sarı fl. - Yeşil fl.
3,6-Diaksiftalimid	0.0-2.4	Mavi fl. - Yeşil fl.
Eosin ys	0.0-3.0	Sarı renkli - Sarı fl.
Eritrosin	0.0-3.6	Sarı renkli - Sarı fl.
Eskulin	1.5-2.0	Renksiz - Mavi fl.
4-Etoksiakridon	1.2-3.2	Yeşil - Mavi fl.
3,6-Tetrametil diamino okzantan	1.2-3.4	Yeşil - Mavi fl.
Kromotropik asid	3.5-4.5	Renksiz - Mavi fl.
Fluoressein	4.0-4.5	Renksiz - Yeşil fl.
α-Naftilamin	3.4-4.8	Renksiz - Mavi fl.
ß-Naftilamin	2.8-4.4	Renksiz - Menekşe fl.
Filoksin	3.4-5.0	Renksiz - Parlak sarı fl.
Salisilik asid	2.5-3.5	Renksiz - Mavi fl.
Akridin	4.9-5.1	Yeşil - Menekşe fl.
Diklorofluoressein	4.0-5.0	Renksiz - Yeşil fl.
3,6-Dioksiksanton	5.4-7.6	Renksiz - Menekşe fl.
Eritrosin	4.0-4.5	Renksiz - Sarı - Yeşil fl.
Kininik asid	4.0-5.0	Sarı renkli - Mavi fl.
Cleves asidi	6.5-7.5	Renksiz - Yeşil fl.
Kumarik asid	7.2-9.0	Renksiz - Yeşil fl.
Magnezyum 8-hidroksi kinolinat	6.5-7.5	Renksiz - Altın fl.
Orsinaurin	6.5-8.0	Renksiz - Yeşil fl.
Akridin oranj	8.4-10.4	Portakal renkli - Yeşil fl.
Naftazol türevleri	8.2-10.0	Renksiz - Sarı veya yeşil fl.
α-Naftionik asid	9.0-11.0	Mavi fl. - Yeşil fl.
2- Naftol-3,6 disulfonik asid	9.5 ve üstü	Koyu mavi fl. - daha yüksek PH'ta açık mavi fl.
α-Naftol	8.6 ve üstü	Renksiz - daha yüksek PH'ta Mavi fl.
α- Naftol sulfonik asid	8.0-9.0	Koyu mavi fl. - Parlak menekşe fl.
Kumarin	9.8-12.0	Koyu yeşil fl. - Açık yeşil fl.
Eosin BN	10.5-14.0	Renksiz - Sarı fl.
Schaffers tuzu	5.0-11.0	Menekşe fl.- Yeşil-mavi
Kotarnin	12.0-13.0	Sarı fl. - Beyaz fl.
α- Naftionik asid	12.0-13.0	Mavi fl. -Yeşil fl.
ß-Naftionik asid	12.0-13.0	Mavi fl. -Menekşe fl.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Laboratuvarda kullanılan gazların elde edilmesi

N_2 ★ $NH_4NO_2 \rightarrow N_2\uparrow + 2H_2O$
(Gaz çıkışı oluncaya kadar derişik $(NH_4)_2 SO_4$ ve $NaNO_2$ çözeltileri karışımı dikkatle ısıtılmalıdır. Bundan sonra gaz çıkışı ısıtmaya gerek olmadan sürer. Gazın içinde NO ve NH_3 gibi safsızlıklar vardır.)

H_2 ★ $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$
(6 N HCl ve arseniksiz Zn kullanılır)

★★ $2Al + 2KOH + 6H_2O \rightarrow 2K[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$
(Aluminyum tozu veya parçaları ile KOH çözeltisi (1/3) kullanılır. Dikkat şiddetli köpürme)

CO_2 ★ $CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O + CaCl_2$
(Ceviz büyüklüğünde mermer parçalarına 6N HCl etki ettirilir)

★★ $2KHCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow 2CO_2\uparrow + K_2SO_4 + 2H_2O$

O_2 ★★ $2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2\uparrow$
($KClO_3$ ve MnO_2 iyi kurutulmalıdır. (10:1). Isıtılmakla Mn_3O_4 oluşur ve bu da katalizör olarak etki eder. Gaz çıkışı temperatür yardımı ile ayarlanmalıdır.

Aşağıdaki gazların elde edilişi çok iyi çeken ocaklarda yapılmalıdır.

NH_3 ★★ $NH_4Cl + KOH \rightarrow NH_3\uparrow + KCl + H_2O$
(%60 lık KOH ile yeteri derecede ısıtılır.)

★★ $2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3\uparrow$
(Sönmüş kireç ve NH_4Cl karışımı ısıtılır.)

NO_2 ★★ $2Pb(NO_3)_2 \rightarrow 2PbO + 4NO_2\uparrow + O_2$
(İyice kurutulmuş $Pb(NO_3)_2$ dikkatle ısıtılır.)

NO ★ $6NaNO_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3Na_2SO_4 + 4NO\uparrow + 2HNO_3 + 2H_2O$
(Seyreltik H_2SO_4 kullanılır.)

★★ $K_4(Fe(CN)_6) + KNO_2 + 2CH_3COOH \rightarrow K_3[Fe(CN)_6] + 2CH_3COOK + H_2O + NO\uparrow$
(Doymuş $K_4[Fe(CN)_6]$ ve KNO_2 çözeltisi karışımına seyreltik aset asidi damlatılır.)

HBr ★★ $KBr + H_3PO_4 \rightarrow HBr\uparrow + KH_2PO_4$
(Şurup kıvamında H_3PO_4, KBr üzerine damlatılır ve hafifçe ısıtılır.)

HCl ★ $NH_4Cl + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)HSO_4 + HCl\uparrow$

★★ (%50 lik H_2SO_4 kullanılır ve çalkalanmaz, çünkü köpürme olur.)

H_2S ★ $FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$
(Parçalar halindeki FeS üzerine 5N HCl etki ettirilir ve çıkan gaz H_2 içerir.)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

CO ★★ $HCOOH \rightarrow CO\uparrow + H_2O$
(Derişik form asidi üzerine derişik H_2SO_4 veya derişik H_3PO_4, 70-80°C de, damlatılır.)

★★ $H_2C_2O_4.2H_2O \rightarrow CO\uparrow + CO_2 + 3H_2O$
(Oksal asidi dihidratı ile derişik H_2SO_4 karışımı CO_2 gazı çıkmaya başlayıncaya kadar dikkatlice ısıtılır (Oksal asidi dihidratı / H_2SO_4 oranı = 1/5). Çıkan gaz karışımı %50 lik KOH çözeltisinden geçirilir. CO_2 absorplanır, CO ise geçer).

Cl_2 ★★ $MnO_2 + 4HCl \rightarrow Cl_2\uparrow + MnCl_2 + 2H_2O$
(Çöktürülmüş $MnO_2 . xH_2O$ 'ya derişik HCl etki ettirilir ve klor çıkışı sıcaklık ile ayarlanır.)

★★ $Cr_2O^{2-}_7 + 6Cl^- + 14\ H \rightarrow 3Cl_2\uparrow + Cr^{3+} + 7H_2O$
(4 N HCl kullanılır ve klor çıkışı temperatür ile ayarlanır.)

★ $CaCl(OCl) + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + Cl_2\uparrow$
(Kireç kaymağı 7 N HCl ile reaksiyona sokulur ve çıkan gaz CO_2 içerir.)

★★ = Balonda elde edilenler.
★ = Kipp cihazında elde edilenler.

BAZI ASİTLERİN ÇOK KULLANILAN KONSANTRASYONLARI

Asid	*Ağırlıkça %*	*Yoğunluk* $D^{20}_{4^\circ}$	*Baumé Derecesi*	*Yaklaşık Normalite*
Asetik Asid % 99-100	99-100	1.06	8	18
Asetik Asid % 96	96	1.06	8	17
Asetik Asid seyreltik	30	1.04	5.4	5
Asetik anhirid	90	1.07	10	-
Formik Asid	98-100	1.22	26	26
Fosforik Asid	25	1.15	19	9
o-Fosforik Asid (1,710)	85	1.71	59	45
o-Fosforik Asid (1,750)	89	1.75	62	48
Hidroklorik Asid	25	1.12	16	8
Hidroklorik Asid	32	1.16	20	10
Hidroklorik Asid	36	1.18	22	12
Hidroklorik Asid (dumanlı)	38	1.19	23	12.5
Nitrik Asid	25	1.15	18.6	5
Nitrik Asid	65	1.40	41	14
Nitrik Asid	70	1.42	42.9	16
Nitrik Asid (dumanlı)	abt 86	1.50	48	20
Perklorat Asidi	60	1.54	50.8	9
Sülfürik Asid (derişik)	95-97	1.84	66	36
Sülfürik Asid (seyreltik)	16	1.11	14	4
Sülfürik Asid (dumanlı %65 SO_3)		1.99	72	-

Dönüşüm formülü : $\left(145 - \frac{145}{\text{yoğunluk}}\right) = {}^\circ Bé$ ($20^\circ / 4^\circ$ de yoğunluk)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

PREPARATLAR

MARMARA ÜNİVERSİTESİ



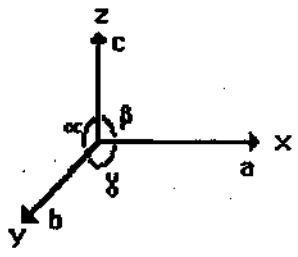
MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

KRİSTALLENDİRME

İki tür katı vardır. 1. sert, sıkıştırılamaz. Kendilerine özgü bir geometrik şekli olan, belirli bir sıcaklıkta eriyen-donan, mekanik özellik-ısı ve elektrik iletkenliği ölçüm yönüne göre geğer alan ***kristal*** yapılı katılar. Örneğin, şeker ve tuz gibi. 2. sert, sıkıştırılamaz, karakteristik geometrik şekilli bir yapı göstermeyen, belirli bir erime-donma noktası olmayıp bir yumşama aralığından sonra eriyen, mekanik özellikleri-ısı ve elektrik iletkenliği tüm yönlerde aynı değerde olan ***amorf*** katılar. Örneğin, cam ve lastik gibi.

Özelliklerin ölçme yönüne bağlı olarak değişmesi atomların veya kristali oluşturan taneciklerin düzenli olarak yığışmasını sonucudur. Bu duruma ***anizotropi*** denir. Örneğin, tabakalı yapılı bir katı tabakalara paralel yönde kolay, dik yönde ise zor kesilir. Özelliklerin ölçme yönüne bağlı olmamasına ***izotropi*** denir. Amorf maddeler sert olmalarının dışındaki özellikleri bakımından çok yüksek viskoziteye sahip sıvılar gibidirler. Metaller tek kristal halinde anizotropi, yığın halinde ise izotropi gösterirler.

Mineral kristalleri doğada uzun sürede oluştuklarından oldukça büyük, laboratuvarlarda kısa zamanda elde edilen kristaller ise küçük boyutlu olmaktadır. Kristal oluşumunda süre önemli bir etkendir.



Bir kristalin şekli ve boyutu, içinde oluştuğu ortamın koşullarına ve süreye bağlı olarak biraz farklılaşabilir. Yüzeylerin birbirlerine oranla gelişimi belirli bir madde için karakteristik olacak şekilde değişmez değildir. Kristal tipi ile kristal yüzeylerin relatif büyüklükleri arasında bağıntı yoktur. Ancak iki temel kural bozulmayacaktır; a) Bir kristalde yüzeyler degişmez ve b) Aynı yüzeyler arasındaki açı değişmez. Bir kristalin özelliklerinin tümünü yapısında toplayan en küçük yapı taşına ***birim hücre*** denir. Birim hücreleri a, b, c birim uzunluklarının birbirine göre durumu ve aralarındaki açıların değerleri göz önüne alınarak simetrilerine göre 7 ayrı türde basit kristal sistemi tanımlanmıştır. Bu 7 kristal sistemi uzaydaki konumlarına göre 14 ayrı uzay gurubuna ayrılır. Örneğin iç (hacim) merkezli, yüzey merkezli, taban merkezli, basit gibi.

Sistem	*Eksenler*	*Açılar*
Kübik	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Hekzagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^0$, $\gamma = 120^0$
Romboedrik	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$
Rombik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^0$, $\gamma \neq 90^0$
Triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$

Bir maddenin iğne, levha, prizma, veya simetrik kristaller şeklinde kristalleşmesi içinde bulunduğu kristallenme ortamının şartlarına bağlı olarak değişir. Bu durum kristallografik sınıflandırmasını etkilemez.. Örneğin NaCl sulu çözeltilerinden yalnızca kübik yüzeylerle kristallenir, oysa az miktarda üre içeren sulu çözeltilerde elde edilen kristaller oktahedral yüzeylere sahip olur. Her iki tip kristalde kübik sisteme aittir fakat kristallenme tarzı yani yüzeylerin gelişim tipi farklıdır.

Kristallenme başlıca dört yöntemle gerçekleştirilir;

1) Soğutarak aşırı doygunluk oluşturma.

Bu yöntem kristallendirme ortamının sıcaklığının düşürülmesi ile o çözücüdeki çözünürlüğü önemli derecede azalan maddelerin kristallendirilmesinde kullanılır.

2) Çözücüyü buharlaştırarak aşırı doygunluk oluşturma.

Çözünürlük-sıcaklık eğrisinin yatay olduğu durumlarda soğutma çözünürlük üzerine etkiyemez. Yemek tuzu üretiminde olduğu gibi, çözücü buharlaştırılarak madde aşırı doygunluğa ulaştırılır.

3) Adyabatik olarak soğutma ve buharlaştırma uygulanarak aşırı doygunluk oluşturma.

Bu yöntemde evaporatör kullanılır. Evaporatör bir süre çalıştığında içerisinde süspansiyon şeklinde kristaller içeren doymuş bir çözelti oluşur. Bu noktada evaporatör biraz soğutulursa bir anda çok miktarda maddenin kristallenmesiyle çözelti hemen hemen tümüyle katılaşır,adeta donar.Çözünürlük eğrisi dik olan maddeler için doygunluğa erişmeye yakın bir derişiklendirme evaporatörde, soğutma işlemi ise bir kristalizörde yapılır. Vakumda adyabatik soğutma büyük miktarlardaki üretimler için önemli bir yöntemdir. Sıcak çözelti, çözücünün o temperatürdeki buhar basıncından daha az bir total basıncı olan bir vakum odasına gönderilecek olursa, çözücü püskürerek bu odaya girer ve bu püskürme (flaş) adyabatik soğuma oluşmasına neden olur. Buharlaşma ile birlikte soğutmanın uygulanması istenilen aşırı doygunluğu oluşturur.

4) Çözeltiye ,kristallenmesi istenen maddenin çözünürlüğünü azaltacak bir başka maddenin katılması.

Bu tür maddelerin sayısı az olduğundan yöntemin uygulama alanı sınırlıdır. NaCl ün çözünürlüğünü daha da azaltmak için ortama yüksek oranda NaOH veya gliserin katılması örnek olarak gösterilebilir.

Bir kristallendirme prosesinin verimi,çözünürlükle ilgili bilgilerden hesaplanacağından çözeltinin başlangıç ve son konsantrasyonu ile başlangıç ve son sıcaklığının bilinmesi gerekir.Kristal suyu içermeyen kristaller oluşumunda ele geçen maddelerde verim hesaplaması kolaydır. Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu ile, ürünün elde edildiği son temperatürdeki çözünürlüğü arasındaki fark alınır. Her iki konsantrasyonda katı maddenin % si olarak değil çözeltinin içerdiği su miktarı ile belirtilir. Su inert maddedir ve kristallendirme işlemi boyunca yapıca değişmez. Madde hidrat şeklinde kristallenirse, katı tuz ana çözelti içersinden bir miktar suyu yapısına bağlıyor demektir. Yalnız ,proseste rolü olmayan su fazlasının total değeri değişmez. Bu nedenle bütün konsantrasyonlar hidratize tuz ve su fazlası olarak belirtilir.

Kütle, enerji bilançoları ve verim hesaplamaları uygulanan yöntem ve koşullara göre hesaplanmalıdır. Elde edilen kristaller genellikle topaklanma eğilimi gösterir. Bu nedenle üretim sonrası özellikle büyük miktarların depolanması sorunlar yaratabilir. Maddenin herhangi boyutta ve tipteki ambalajından boşaltılırken kolaylıkla akabilmesi istenir. Bu nedenle ortamın neminin kontrolü gerekir. Doymuş bir çözelti, içerisindeki su buharının kısmi basıncı suyun aynı sıcaklıktaki buhar basıncından az olan bir hava ile temasta ise çözelti buharlaşır. Havanın içerdiği nem bu değerden daha yüksekse, tersine çözelti havadan su absorblamaya başlar ve bu absorpsiyon, çözeltinin buhar basıncı su buharının hava içerisindeki kısmi basıncına eşit olana kadar sürer, çözelti gitgide seyrelir. Çözünebilen bir tuzun kristalleri doymuş çözelti ile dengede bulunduğu değerden daha az su içeren havayla temastaysa kristaller

kuru kalır, kristalleri saran çözelti filmi buharlaşır. Oysa kristaller doymuş çözelti ile denge değerinden daha çok su buharı içeren bir gaz fazla temasta ise nem alarak ıslanacak, çözünecek ve sonunda hava ile dengede bir çözelti oluşturacaklardır. Örneğin, 21.1°C'de doymuş NaCl çözeltisinin buhar basıncı 14.63 mm.Hg, suyun ise 18.76 mm.Hg'dır. Doymuş çözelti tuz kristallerini bir film şeklinde örtmüş ise, su buharının hava içindeki kısmi basıncı 14.63 mm.Hg'den az olmadıkça bu kristaller kurutulamaz. 14.63 mm.Hg, (14.63 /18.76) x 100 = %78 relatif nem demektir. Havanın relatif nemi %78'den az olmadıkça, 21.1°C'da tuzu kuru tutamayız. Yani katı halde bulunan tuzlar, ***kritik nem*** denilen bir değerin üstündeki nemde ıslanır, altındaki nemde kuru kalır. Ancak bu özellik saf kristaller için geçerlidir. Eğer kristalizasyon sırasında iyi bir ayırma yapılamamışsa ve kristaller ana çözeltiden gelen yabancı maddeler içeriyorsa, kristali kaplayan bu maddelerin kritik nemleri farklı olabilir. Maksimum kritik nemin sağlanabilmesi için kristal yüzeylerindeki yabancı maddeler (safsızlıklar) ve kristallendirme asidik ortamda yapılmışsa asidin uzaklaştırılması gereklidir. Ayrıca, kristallerin büyüklüğü ve düzgün olması önemlidir. Tanecikler nekadar küçükse ortamla ve komşu kristallerle temas yüzeyleri o kadar büyür, topraklanma olasılığı artar. Tanecikler düzgün bir şekle ve maksimum büyüklükte serbest hacma sahip olmalıdır. Kristaller nemlenmeyi önleyebilmek için nem absorblama özelliği olan toz edilmiş inert bir madde ile örtülerek korunabilirler. Örneğin yemek tuzu magnezyum oksit veya trikalsiyum fosfat ile, yaprakçıklar şeklindeki $CaCl_2$ (%25 H_2O), susuz $CaCl_2$ ile kaplanabilir.

ÖRNEK PROBLEM.

Ağırlıkça %60 $Na_2S_2O_3$ içeren 100 kg. çözelti 20°C'a soğutulursa $Na_2S_2O_3.5H_2O$ verimi ne kadar olur ?

ÇÖZÜM.

Çözelti başlangıçta 60 kısım $Na_2S_2O_3$ ve 40 kısım su içermekte, 20°C'da ise $Na_2S_2O_3$'ın sudaki çözünürlüğü 100 kısım suda 70 kısım olmaktadır. Temperatürün son temparatüre soğutulması su fazlasını etkilemeyeceğinden su fazlası karşılaştırma için temel olarak alınabilir. Değerler bir tabloda şu şekilde toplanabilir.

	$Na_2S_2O_3$ (kg)	Yanındaki top. su (kg)	$Na_2S_2O_3.5H_2O$ (kg)	Hidrat suyu (kg)	Su fazlası (kg)	100 kg. serbest su fazlası için hidrat miktarı (kg)
İlk çözelti	60	40	94.17	34.17	5.83	1615.27
Son çözelti	70	100	109.87	39.87	60.13	182.72

İlk çözeltide 100 kg. serbest suya karşılık olan $Na_2S_2O_3.5H_2O$ miktarı.....1615.27 kg.
Son çözeltide 100 kg. serbest suya karşılık olan $Na_2S_2O_3.5H_2O$ miktarı.....182.72 kg. Bu değerlerin farkı verimi verecektir.
İlk çözeltinin soğutulması ile kristallenecek olan $Na_2S_2O_3.5H_2O$ miktarı .....1432.55 kg.
100 kg. serbest su içeren ilk %60'lık çözelti : (100/5.83)x100= .....1715.27 kg.
100 kg'lık ilk çözeltinin 20°C'a soğutulması ile kristallenen $Na_2S_2O_3.5H_2O$ miktarı (1432.55 / 1715.27) x 100 = 83.52 kg.

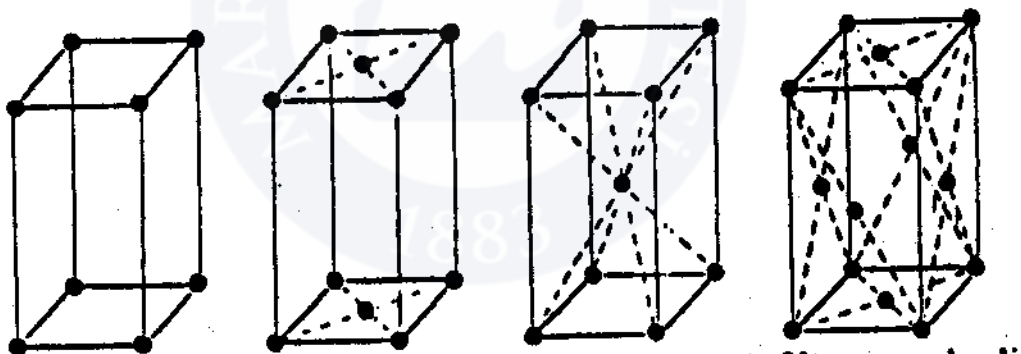
Kristallendirme verimi : (83.52 / 94.17) x 100 = %88.69 olmaktadır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

KÜBİK
Dik açılı eşit üç eksen



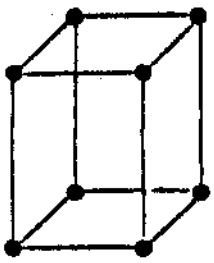
ORTOROMBİK
Dik açılı eşit olmayan üç eksen



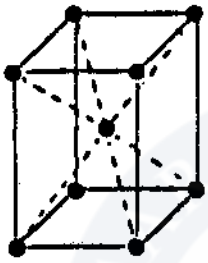
Kübik ve Ortorombik Sistemlerde Birim Hücreler

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

TETRAGONAL



Basit

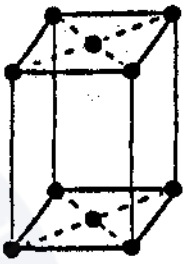


Hacim merkezli

MONOKLİNİK

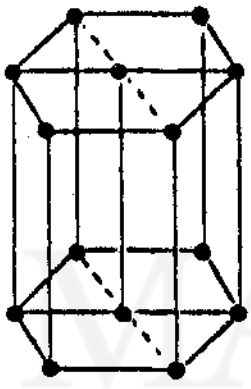


Basit

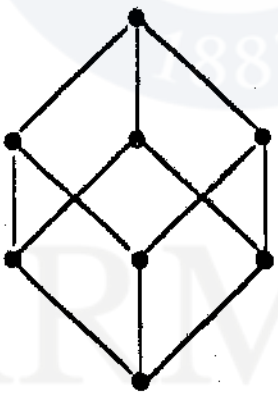


Taban merkezli

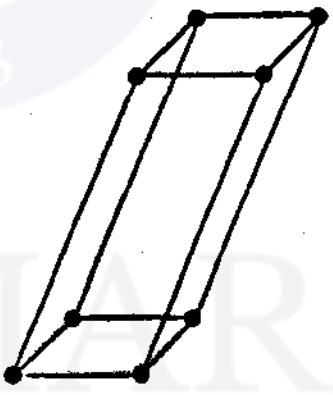
HEKSAGONAL



ROMBOEDRAL



TRİKLİNİK



Tetragonal, Monoklinik, Heksagonal, Romboedral ve Triklinik Sistemlerde Birim Hücreler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1. ALÇI, KALSİYUM SÜLFAT: $CaSO_4 . 2H_2O$

Özellikleri

İki mol kristal suyu içeren Kalsiyum sülfat'ın ticari adı ALÇI'dır. 100° C'a ısıtıldığında önemli oranda dehidrate olur ve $CaSO_4 .0,5H_2O$ şeklini alır. Bu yapıya hemihidrat, bu olaya da "alçının yanması" denir. Bu yapı yeniden su alarak 2 mol kristal suyu içeren şekline geri dönebilir. Su alırken genişleme özelliği vardır ve bundan alçı kalıp üretiminde yararlanılır. Ancak, alçı tüm suyunu kaybedecek şekilde "fazla yanma"ya uğratılırsa su alma işlemini yineleyerek genişleme özelliğini kaybeder. Buna göre gerçek alçı yarım mol kristal suyu içeren (hemihidrat) kalsiyum sülfat'tır. $CaSO_4 .2H_2O$'yu hemihidrata dönüştürmek için ya 100° C'a ısıtılır, ya da bir su banyosunda 1.4 yoğunluklu HNO_3 ile ısıtılır. Örneğin, $CaCl_2$'ün sudaki çözeltisi, sülfat asidi ile çöktürme uygulandıktan sonra nitrat asidi ile su banyosunda bir süre ısıtılır.

$$CaSO_4 .2H_2O \longrightarrow CaSO_4\,(1/2)\,H_2O + 1.5H_2O$$
$$(172,18)$$

Hazırlanışı

50 g kristalize $CaCl_2$'ün az sudaki çözeltisi, 120 mL 2N H_2SO_4 ile kalsiyum sülfat şeklinde çöktürülür. Ele geçen çökelti az alkolle yıkanarak etüvde 100° C'da kurutulur. Alınan bir örnek mikroskopta incelendiğinde, ince iğneler şeklinde kristaller görülür. Ele geçen $CaSO_4 .2H_2O$ (20 g), bir erlende 50 ml, 1.4 yoğunluklu nitrat asidi ile koyu bir hamur oluşturulacak şekilde karıştırılır ve kaynamakta olan su banyosunda ara sıra karıştırılarak ısıtılır. Hemihidrat oluşumu sık sık mikroskop incelemesi yapılarak anlaşılır. Yaklaşık 10 dakika kadar sonra iğneler şeklindeki kristaller kaybolarak yerini hemihidratın iri kristal tanecikleri alacaktır. Yarım saat sonra karışım dinlenmeye bırakılır, soğuyunca durulan sulu kısım dekante edilir Çökelti yarıyarıya suyla seyreltilmiş alkolle aktarma yolu ile yıkanır. Nuçeden süzülen kristaller ayni alkolle birkaç kez daha yıkanır. Etüvde 100° C'da kurutulur. Verim: Kantitatif miktardadır. Ele geçen hemihidrat % 6.2 su içerir. Su ile karıştırıldığında ticari alçıdan daha yavaş donar, çünkü kristalleri daha iridir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2. ALKALİ METALLERİN SÜLFİT VE PİROSÜLFİTLERİ

I. SODYUM SÜLFİT ve SODYUM PİROSÜLFİT

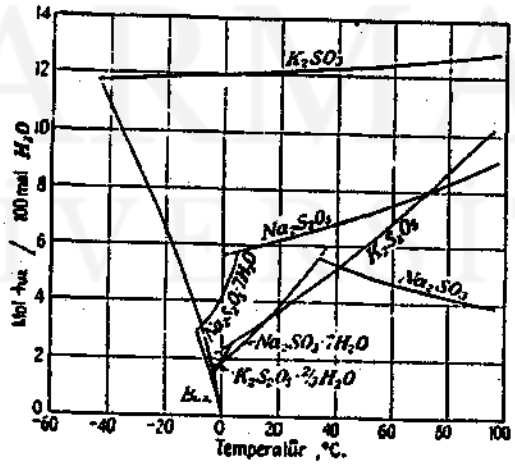
Özellikleri

Sodyum ve potasyum sülfit ve pirosülfitlerin ve hidratlarının çözünürlükleri şekilde gösterilmektedir.

Sodyum hidrojen sülfit ($NaHSO_3$) katı halde bulunmaz. Foerster'in donma noktası alçalmasından bulduğu verilere göre çözeltide pirosülfit iyonları bulunmaz, yalnızca hidrojen sülfit iyonları vardır: $S_2O_5^{=} + H_2O \rightarrow 2HSO_3^-$

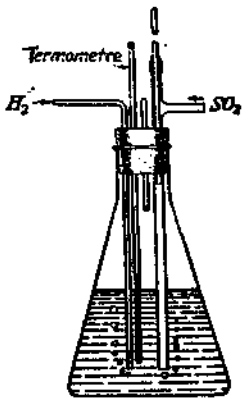
Çözünürlük diagramı sıcaklık yükselirken susuz sülfitin çözünürlüğünün azaldığını gösterir. Çözünürlüğü pirosülfitinkinden daha azdır. Bunun bir sonucu olarak, SO_2 / Na_2O oranının saf tuzunkinden oldukça farklı olduğu çözeltilerden ayrılır. 7. hidratın kristalleri yüksek su buharı basınçları nedeni ile laboratuvar çalışmaları için susuz sülfitten daha az uygundur. bu, efflorescence ve havada hızlı oksidlenmeye yolaçar.

Pirosülfit ile dengedeki çözeltiler 70°C'ın üzerindeki sıcaklıklarda yüksek SO_2 buhar basınçlarına sahiptirler. Kristallerin verimini arttırmak için bu çözeltilerin buharlaştırılması çözeltiden bu gaz geçirilmezse SO_2 kaybı ile sonuçlanır. SO_2 / Na_2O oranı 1-8'in çok altına düşerse normal sülfitin eşlik eden çökelmesinin vukubulma eğilimi artar. Denge buhar basıncı ölçümleri suyun bu çözeltiler üzerindeki buhar basıncının sıcaklık katsayısının yaklaşık SO_2'ninkine eşit olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, buharlaştırmayı bir vakum altında yapmakla elde edilecek kazanç çok azdır.

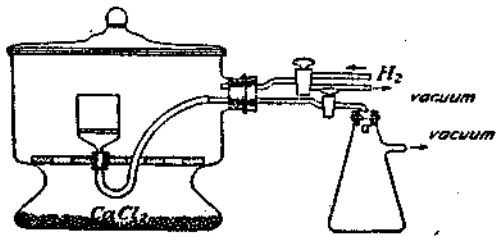


Sodyum ve potasyum sülfit ve pirosülfitlerin çözünürlükleri

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Alkali metal sülfit ve pirüsülfitlerinin hazırlanması için düzenek



Hidrojen atmosferinde filtrasyon düzeneği

Susuz Sodyum sülfit ve pirosülfit, sülfatsız, Foerster yöntemiyle hazırlanabilir. Tuz çözeltileri havayla kolaylıkla oksidlenir. Bu nedenle, ürün, yüksek derecede saf olması isteniyorsa, iyice kurutuluncaya kadar havaya açık bırakılmamalıdır. Pirosülfitin nemli kristalleri havasız ortamda bile yavaşça sülfat ve sülfür şekline bozunur. Ürün üzerindeki SO_2 kokusu kurutmanın tam olmadığının bir işaretidir. Her iki tuz hidrojen atmosferindeki bir desikatör içinde birkaç ay eser miktardan fazla sülfat içermeden korunabilir.

Hazırlanışı

a) **Susuz Sodyum Sülfit**. $2NaOH + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$

Hazırlama en iyi şekilde şekilde gösterildiği gibi donatılmış geniş ağızlı bir erlenmeyerde gerçekleştirilir. SO_2 giriş borusu, kollarından birinden kısa sürede gaz akışını önleyen kristalleri itmek üzere iki küçük çubuğun daldırıldığı T şeklinde bir camdır.

175 g NaOH erlenmeyerde bulunan 500 ml taze kaynatılmış destile su içinde çözülür. İlk önce yavaş bir H_2 akımı başlatılır ve sonra hızla SO_2 katılır. Reaksiyon ısı vericidir ve sıcaklık hidroksit sülfite dönüştürülene kadar kaldığı kaynama noktasına kısa sürede ulaşır. Bu noktada çözelti hafifçe sarıya döner ve sıcaklık düşmeye başlar. SO_2 akımı durdurulur. Sodyum sülfit kristalleri şekilde gösterildiği gibi bir vakum desikatörü içine yerleştirilmiş bir sinterleşmiş cam huni vasıtası ile sıcak çözeltiden süzülür. Böyle bir huni bulunamaz ise bir Buchner hunisi iç kısma Insolute çimentosu ile tutturulmuş bir gözenekli Filtros levha ile donatılabilir. Sıcak çözeltinin lifler üzerindeki şişirici etkisi nedeni ile süzgeç kağıdı kullanılamaz. Sıvıyı uzaklaştırmak için hafif bir emme uygulanabilir fakat kristallerin içinden hava geçmemesine dikkat edilmesi gerekir. Bütün karışım huni içinde olduğunda desikatörün kapağı yerine konulur, huniye

giden vakum hattı üzerindeki musluk kapatılır ve desikatör birkaç kez hidrojen ile yıkanır. Sonra huniye vakum uygulanarak süzme tamamlanır. Kristaller tümüyle kuruyuncaya kadar yavaş bir kuru hidrojen akımı desikatörün içine ve huninin içinden geçirilir. Bu koşul sağlanmadan desikatör açılmamalıdır. Bu işlem hunideki kristal tabakasının kalınlığına ve hidrojenin akış hızına bağlı olarak 24 saat yada daha fazla süre gerektirir. Ürün, sıkıca kapatılmış, hidrojenle doldurulmuş bir şişede saklanmalıdır. Verim yaklaşık 225 g dır. Analizi: Hesaplanan: Na_2O, 49.2; SO_2, 50.8. Bulunan: Na_2O, 49.0; SO_2, 50.2; sülfatlar, yok.

Eğer süzme işleminden önce çözelti 33.4°C'ın altındaki bir sıcaklığa soğutulursa saf halde hidrat ($Na_2SO_3 . 7H_2O$) elde edilir.

b) Sodyum Pirosülfit. $Na_2SO_3 + SO_2 \rightarrow Na_2S_2O_5$

Pirosülfit ayni düzenekte hazırlanır. 225 g NaOH, 500 mL kaynayan destile suda çözülür. Havayı uzaklaştırmak için çözelti içinden H_2 geçirilir ve ilk önce oluşan sülfit tümüyle çözünene kadar SO_2 katılır. Pirosülfitin kristallenmesi oldukça yavaştır ve balon kek oluşumunu önlemek için sürekli olarak çalkalanmalıdır. Kristaller soğutulmuş çözeltiden yukarıda anlatılan düzenekte süzülürler. Verim yaklaşık 200 g'dır.

II- POTASYUM SÜLFİT VE POTASYUM PİROSÜLFİT

$2KOH + 2SO_2 \rightarrow K_2S_2O_5 + H_2O$

$K_2S_2O_5 + 2KOH \rightarrow 2K_2SO_3 + H_2O$

Özellikleri

Şekilde görüldüğü gibi, Potasyum sülfitin hazırlanması, yüksek çözülüğü ve sıcaklık etkisinin az olması nedeniyle Sodyum sülfit hazırlanmasından daha zordur. Foerster ve daha önceki araştırmacılar sülfit asidi çözeltisinden elde edilmesi gerektiğini buldular. Pirosülfit sudan kolaylıkla kristallendirilebilir. Her iki tuz havada nemliyken hızla oksitlenir fakat kuruyken kararlıdır.

Potasyum sülfit hidrat oluşturmaz fakat pirosülfit, $K_2S_2O_5 . 4KHSO_3$ çift tuzu olduğu sanılan, $K_2S_2O_5 . 2/3H_2O$ bileşiğini oluşturur. Çözeltide, pirosülfit H_2S'e dönüşür. Pirosülfitin çözünürlüğü az olduğundan bu bileşik, 1 mol K_2O başına 1.2 mol SO_2 kadar az içeren çözeltilerden kristallendirilir. SO_2 aşırısından, saf sülfit hazırlanırken kaçınılır. Sodyum bileşikleri gibi, H_2S çözeltileri kaynama noktasında SO_2'nin yüksek buhar basınçlarına sahiptir. Fakat buharlaştırma sırasında SO_2 kaybı, SO_2/K_2O oranını, pirosülfitin saf halde kristallenmeyeceği bir noktaya azaltamaz. Bu, pirosülfit çökeltilmesinden gelen ana çözeltinin verimi arttırmak için buharlaştırılabileceğini göstermektedir.

Hazırlanışı

a) **Susuz Potasyum sülfit.** 100 g saf KOH, 200 mL yeni hazırlanmış destile suda çözülür. Sodyum sülfit hazırlanmasında kullanılan ayni düzenek kullanılır.

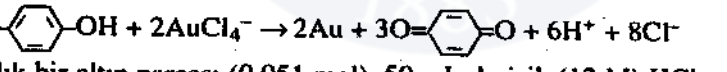
SO_2, bromkrezol yeşili indikatörüne çözeltiden bir örnek asid reaksiyonu gösterinceye kadar bir hidrojen akımı varlığında katılır. Yaklaşık 100 mL su içinde eşit miktarda KOH çözülerek çözeltiye katılır. Yavaş bir hidrojen gazı geçişi varlığında atmosfer basıncında kaynama noktasında buharlaştırma yapılır. Kristaller, Sodyum sülfitte açıklandığı gibi süzülür ve elde edilir. Yıkama yüksek çözünürlüğü nedeniyle istenmez ve kristaller çözünen tuzunki gibi ayni bileşime sahipken gerekmez. Ürün yaklaşık 200 g dır.

b) **Potasyum pirosülfit.** Pirosülfit % 30'luk KOH çözeltisi SO_2 ile doyurulup oda sıcaklığına soğutulurken çöktürülür. Havasız ortamda süzme ve kurutma oksidasyonu önlemek için gereklidir.

3. ALTIN TOZU

Hazırlanışı

$$Au + HNO_3 + 4HCl \rightarrow HAuCl_4 + NO + 2H_2O$$



10 g'lık bir altın parçası (0.051 mol), 50 mL derişik (12 M) HCl ve 13 mL derişik (16 M) Nitrik asidin bir karışımında çözülür. Karışımın 90°C'a ısıtılması işlemi bir miktar hızlandıracaktır. Ancak değişmez bir hacmi korumak için zaman zaman Altın suyu(3 hacim der. HCl, 1 hacim der. HNO_3) katılmalıdır. Altının tümü çözünene kadar karışımı oda sıcaklığında tutmak daha kolay olacaktır. Oluşan çözelti yaklaşık 10 mL hacme buharlaştırılır, 30 mL der. HCl katılır ve buharlaştırma yinelenir. Çözelti 20 mL su ile seyreltilir ve orta gözenekli bir cam krozeden süzülür. Balon ve süzücü az miktarlarda su ile yıkanırlar. Yıkama sularının katıldığı süzüntü kaynama noktasına kadar ısıtılır ve 10 g Hidrokinon'un (0.091 mol 100 mL sıcak sudaki bir çözeltisi yavaşça katılır. Karışım 1 saat süre ile 90°C'da tutulur, soğutulur ve sonradan bir Soxhlet ekstraksiyon cihazına yerleştirilecek olan bir ekstraksiyon yüksüğünden süzülür. Metanolle ekstrakte edilir. Yüksükten sirküle eden metanol renksizleştikten 15 dakika sonra yüksük kaldırılır ve içindekiler havada kurumaya bırakılır. Altın tozu verimi kantitatiftir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4. ALTIN (III) KLORÜR: $AuCl_3$

Özellikleri

Koyu kırmızı veya kiremit renginde higroskopik iğnelerden oluşur. Suda kolaylıkla çözünerek kiremit renginde bir çözelti verir. Der. HCl katılırsa, H^+ $(AuCl_4)^-$ kompleks anyon oluşumuyla, renk sararır. M= 303,37 g/mol.

Hazırlanışı

İçinde ince bir altın yaprak (ya da toz altın) bulunan uzunca bir cam boru 200-300° C'a ısıtılır ve içinden kuru bir klor akımı geçirilir. Madde borunun uç kısımlarında kiremit renginde kristaller şeklinde süblimleşir.

$$Au + 3/2\ Cl_2 \longrightarrow AuCl_3$$

5. ALÜMİNYUM ASETİLASETONAT [Tris (2,4-pentandiono) Alüminyum]

$$Al^{3+} + 3C_5H_8O_2 + 3NH_3 \rightarrow Al(C_5H_7O_2)_3 + 3NH_4^+$$

Alüminyum asetilasetonat ilk kez Combes tarafından sulu Alüminyum oksit ve asetilasetonun bir karışımının HCl ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir. Urbain ve Debierne susuz Alüminyum klorür ve Asetil aseton kullanırlarken, Gack bileşiği Alüminyum amalgamının asetil aseton üzerine etkisi ile elde etti. Öngörülen işlem ilk kez Biltz tarafından verilmektedir.

Özellikleri

Alüminyum asetilasetonat (E.N.194.6°C, K.N.314-315.6°C) suda çözünmez fakat organik çözücülerde çözünür. Hem karbondisülfürde hem de buhar halinde monomolekülerdir. Bileşik yüksek sıcaklıklarda alkalilerle, asitlerle ve su ile reaksiyona girer. Kristal yapısı Sarkar tarafından ve elektriksel polarizasyonu Sutton ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. 1 mm'lik vakumda 100°C'da yavaşça fakat 156°C'da hızlı bir şekilde süblimleşir.

Hazırlanışı

Taze destillenmiş bir asetilaseton çözeltisi tam çözünme sağlanıncaya kadar 6 g yağın 40 mL sudaki suspansiyonuna 6N NH_3 damla damla katılırken karıştırılarak hazırlanır. Bu çözelti 6 g Alüminyum sülfatın, $Al_2(SO_4)_3$. $17H_2O$, 60 mL sudaki bir çözeltisine katılır. İki çözeltinin karışımı pH kağıdına karşı nötral olmalıdır. Alüminyum asetilasetonat hemen pratikçe teorik verimde çökelir. Çökelti süzülür, suyla yıkanır ve havada kurutulur. Saflaştırma için ürün ilk olarak yaklaşık 156°C'da (kaynayan brombenzenin buharı) 1 mm yada daha düşük bir basınçta süblimleştirilir. Süblimat olabildiğince az miktarda benzende çözülür ve sonra saf asetilasetonat petrol eteri katılarak çöktürülür. Çökelti trompla süzüldükten sonra petrol eteri ile yıkanır ve havada kurutulur. Çoğu amaçlar için süblimasyon uygulanmayabilir. Verim 4.2 g'(% 81)dır.

6. ALUMİNYUM AMALGAM

Özellikleri

Kullanılacağı zaman taze hazırlanmalıdır. Petrol eteri altında saklanamaz, çünkü petrol eterine etkir. Ortamın nötral kalmasının istendiği indirgeme reaksiyonları için çok uygundur. Su ile,

$$Al + 3H_2O \longrightarrow 3H + Al(OH)_3$$

reaksiyonu gereğince doğum halinde Hidrojen verir.

Hazırlanışı:

9g granüle Alüminyum % 10'luk NaOH çözeltisine katılır ve kuvvetli Hidrojen çıkışı oluşana dek karıştırılır. Çözelti atılır ve granüller üç kez su ile aktararak yıkanır. Üzerine granüller örtülünceye kadar su doldurularak birkaç saat, % 1'lik $HgCl_2$ çözeltisiyle etkileştirilir. Sonra sırasıyla su, etil alkol ve eterle yıkanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

7. ALUMİNYUM FOSFÜR: AlP

Özellikleri

Aluminyum fosfür, silolarda depolanan buğdaylara belirli oranda karıştırılır. Havadaki nemle etkileşerek PH_3 oluşturur, (zehirli!). PH_3, tahıllara dadanan zararlıları öldürür. M= 57,955 g/mol.

Hazırlanışı

27g toz Aluminyum ile 31g kırmızı fosfor bir krozede yanan bir Mg şeridi ile tutuşturulur. Reaksiyon sonunda saf olmayan bir ürün ele geçer. İşlem sırasında kroze yarıdan fazla doldurulmamalıdır, taşabilir. Kroze üzeri bir kapakla kapatılmalıdır. Grimsi siyahtan sarıya kadar değişebilen farklı renklerde olabilen ham ürün hafifçe ısıtılmış sağlam bir kapta öğütülür ve kristallendirilerek saflaştırılır. Bu kristaller su ile Fosfin (PH_3, zehirli!) verir.

8. ALÜMİNYUM KLORÜR: $AlCl_3$ (susuz)

Özellikleri

Susuz $AlCl_3$ renksiz, kristalin bir tozdur. M= 133,34 g/mol. yeşilimsi sarı veya gri, safsa beyaz renklidir. Kuru kuruya ısıtıldığında 183° C'da erimeden buharlaşır (süblimleşir). Kapalı bir kapta baskı altında ısıtıldığında 198° C'da erir. Açık havada nem çekerek sis oluşturduğundan ancak ağzı sıkıca kapatılabilen şişelerde depolanabilir. Havadan nem çektiğinde veya su ile temasta hidrolizlenerek bozunur.

$$AlCl_3 + 3H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + 3HCl$$

Yüksek sıcaklığa kızdırarak reaksiyonu geri döndürmek ve $AlCl_3$'ü yeniden kazanmak mümkün değildir. $AlCl_3$ su ve birçok organik çözücüde kolaylıkla çözünür. Sudaki çözeltisi buharlaştırılıp, soğumaya bırakılırsa $AlCl_3 .6H_2O$ renksiz kristaller şeklinde ayrılır. Renksiz kristaller, veya beyaz ya da sarımsı kristalize toz şeklindedir. Susuz şekli kuvvetli tahriş edicidir.

Hazırlanışı:

Güç eriyen bir cam borunun (50-60 cm) orta kısmına belirli bir tartımda (10-12g) Alüminyum rendesi veya tozu konur. Borunun bir ucu oluşacak $AlCl_3$'ü toplamak için ağzı

şilifli ya da mantarlı kuru bir nuçe erlenine geçirilir. Erlenin yan borusu kısa bir lastik boruyla 20-50 cm uzunluğunda, ocağa doğru yönlendirilmiş bir cam boru ile birleştirilir. Borunun diğer ucu arada iki tane H_2SO_4 içeren yıkama şişesine ve Cl_2 üretilecek olan Kipp aygıtına bağlanır. MnO_2 ve HCl'den oluşan karışım ısıtılarak Kipp aygıtında Cl_2 üretilir. Yıkama şişelerinde iyice kurutulan klor reaksiyon borusuna gönderilir. Borunun Al tozu bulunan bölgesi dıştan ısıtılır. Oluşan $AlCl_3$ borunun soğuk yüzeylerinde ve nuçe erleninde beyaz dumanlar şeklinde süblimleşir. Boruda süblimleşen madde kuvvetli bir ısıtmayla, ıslak bir bezle soğutulmakta olan, nuçe erlenine geçirilir. Reaksiyon sonunda boru, klor ve CO_2 akımında soğumaya bırakılır. Nuçe erleninin başlangıç ve son tartımları arasındaki farktan verim hesaplanır.

9. AMONYAK: NH_3

Özellikleri

M: 17,03 g/mol. Renksiz, keskin kokulu bir gazdır. Havadan hafiftir. Baskı altında kolaylıkla sıvılaşır. Su ve alkollerde çok çözünür. Teknik amonyağın rodanür, sülfür, piridin ve türevleri, pirol türevleri gibi safsızlıklarından temizlenmesi için, amonyağa % 1-2'lik permanganat çözeltisinden katılarak destillenir. Konsantre NH_3 buharının solunması, solunum sistemini tahrib edeceğinden havasızlıktan boğulmaya neden olabilir.

Hazırlanışı

Teknik yöntemlerle üretildiğinden, laboratuvarlarda hazırlanmaz. Ancak gaz haline getirilmesi veya kurutulması gerekebilir.

1- Ticari derişik NH_3'ın ısıtılmasıyla oluşan gaz NH_3, içinde katı halde KOH, CaO ve Sudlu kireç bulunan U borularından geçirilerek kurutulur.

2- Bir miktar NH_4Cl, 2 kısım $Ca(OH)_2$ ve su ile bulamaç şekline getirildikten sonra ısıtıldığında açığa çıkan gaz NH_3 içinde KOH, CaO ve Sudlu kireç bulunan borulardan geçirilerek kurutulur.

$$NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

10. AMONYUM BAKIR TETRASÜLFÜR: $NH_4[CuS_4]$

Özellikleri

Güzel kırmızı renkli kristallerden oluşur. Susuz kristaller der.HCl ve H_2SO_4'den çok az etkilenir. M: 209,804 g/mol

Hazırlanışı

Amonyum polisülfür çözeltisine kalevi ortamda bakır sülfat çözeltisi katılarak elde edilir. 200 mL der.NH_3 çözeltisi 50 mL su ile seyreltilir. Dıştan buzla soğutulan bir balonda içine doygunluğa kadar H_2S gönderilir. Bu çözeltinin yarısına 60 g toz kükürt katılarak 40° C'a ısıtılarak çözülür. Çözünmeden kalan kükürt süzülür, çözelti diğer yarısına katılır. Bu şekilde hazırlanan polisülfür çözeltisine karıştırarak 20g $CuSO_4$'ın 200 mL sudaki çözeltisi katılır. $CuSO_4$ yerine, bakır asetat da kullanılabilir. Oluşan CuS çözeltisi hemen pilili süzgeçten süzülür. Berrak çözelti bir erlenin ağzına kadar gelecek şekilde doldurulur ve buzdolabında kristallenmeye bırakılır. Kırmızı renkli kristaller şeklinde ayrılan madde ertesi gün nuçeden süzülür. Biraz su ve alkolle yıkanıp, vakum desikatöründe $CaCl_2$ üzerinde kurutulur. Kristallerden süzülen ana çözelti biraz $CuSO_4$ katılarak yeniden aynı işlemler uygulanarak verimi yükseltmek için değerlendirilebilir. Verim: 25 g.

11. AMONYUM BROMÜR VE TRİBROMÜR: NH_4Br, NH_4Br_3

Özellikleri

Amonyum tuzları Rubidyum ve Sezyum tuzları gibi halojen aşırısıyla kolaylıkla polihalojenürler oluştururlar. NH_4Br_3 turuncu renkli yaprakçık ya da çubuklardan oluşan bir kristal yapısındadır. Suda kolaylıkla çözünerek çözeltide bromür iyonu ve elementel broma ayrışır. Çözelti CS_2 veya kloroformla çalkalanarak Br_2 çekilebilir. NH_4Br ise renksiz düzgün kristallere sahiptir. Isıtıldığında süblimleşir ve suda çözünürlüğü fazladır. 15° C'da 100g suda 69.7g NH_4Br çözünür.

Hazırlanışı:

130 mL 2N NH_3 çözeltisi, dıştan buzla soğutulduktan sonra musluklu bir huniden 15g Br_2 sürekli karıştırarak yavaş yavaş damlatılır. Öyle ki her bir damlanın oluşturduğu şiddetli reaksiyonun bitmesinden sonra ikinci damla bırakılır. Bu şiddetli reaksiyonda ısı

salınımı ile birlikte azot da çıkar. Gereğinden fazla Br_2 katılmamalıdır. Aksi durumda 3-değerlikli NH_3 azotu 3+'e yükseltgenerek çok patlayıcı bir madde olan Azot tribromür oluşacaktır.

$(3/2)Br_2 + 4NH_3 \rightarrow 3NH_4Br + (1/2)N_2)$ (105 kal.)

$NH_4Br + 3Br_2 \rightarrow NBr_3 + 4HBr$

NH_4 Br az miktarda Br_2'la Amonyum tribromür oluşturur.

$NH_4Br + Br_2 \rightarrow NH_4Br_3$
(97,916) (257,748)

Brom katılması bitince ele geçen çözelti su banyosunda kuruluğa kadar ısıtılır. Geri kalan madde toz şekline getirilerek etüvde 100° C'da kurutulur. Saflaştırmak için, ağırlığı kadar kaynar suda çözüldükten sonra buzla soğutulur ve aynı hacimde alkolden kristallendirilir. Kristallerden ayrılan ana çözeltiye ayni işlem yeniden uygulanırsa biraz daha kristal elde edilebilir.

10g NH_4 Br'ün 8 mL sudaki ılık çözeltisine 8g Br_2 katılır, hafifçe ısınan karışım der.H_2SO_4'lü bir desikatörde ya da buzdolabında kristallenmeye bırakılır. 1-2 gün sonra uzun çubuklar veya yapraklar şeklinde NH_4Br_3 ayrılır. Kristaller bir nuçeden süzülür. Br_2 içeren bir atmosferde kurutulur. Bromsuz atmosferde Br_2 kaybederler. H_2SO_4'lü desikatör içindeki küçük bir kapsüle Br_2 konularak kurutma yapılabilir. Verim: 10 g.

12. AMONYUM ÇİNKO SÜLFAT: $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2.6H_2O$

Özellikleri

Renksiz, saydam, havada çiçeklenen monoklinal kristallerden oluşur. Anhidrit tuzun 20° C'da sudaki çözünürlüğü 12.6 g/100 ml sudur. M: 401,38 g/mol

Hazırlanışı:

45.2g $ZnSO_4.7H_2O$ ve 20.8g $(NH_4)_2SO_4$'ın 75 mL kaynar sudaki çözeltisi hazırlanır. Bu çözelti, sıcak su ile ısıtılan bir ceketli huniden süzülür. Süzüntüden çökerek ayrılan kristaller süzülerek ayrılır ve vakumda susuz Amonyum çinko sülfat veya sülfat asidi üzerinde kurutulur. Verim: 50 g.

$ZnSO_4.7H_2O + (NH_4)_2 SO_4 \rightarrow (NH_4)_2Zn(SO_4)_2.6H_2O + H_2O$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

13. AMONYUM FOSFOMOLİBDAT: $(NH_4)_3\ H_4\ P(Mo_2O_7)\ .4H_2O$

Özellikleri

$(NH_4)_3PO_4\ .12MoO_3\ .\ 6H_2O$ bileşiminde, sarı renkli ince kristalin bir tozdur. M= 1984,375 g/mol.

Hazırlanışı

24g amonyum molibdatın sudaki derişik çözeltisine, ilk oluşan çökelti kayboluncaya kadar der.HNO_3 katılır. Çözelti ısıtıldığında berrak kalmalıdır. Bu çözeltiye 3.6g Sodyum fosfat'ın seyreltik çözeltisi katılır. Sarı renkli kristalin bir çökelti ayrılır. Nuçeden süzülerek yıkanır, 100° C'ı aşmayan bir sıcaklıkta kurutulur. Verim: 20 g.

14. AMONYUM HEKSOKLORO PLATİNAT (IV): $(NH_4)_2PtCl_6$

Özellikleri

M: 443.9 g/mol. Limon sarısı renkte, oktaeder kristaller şeklindedir. Platin grubu metallerinin varlığı rengin değişmesine neden olur. 100 ml suda 15.5° C'da 0.67 ve 100° C'da 1.25g çözünür. NH_4Cl çözeltisi ve alkolde çözünmez. Derişik NH_3 çözeltisinde renksiz bir çözelti vererek çözünür.

Hazırlanışı

H_2PtCl_6'nın HCl ile hafifçe asitlendirilmiş seyreltik çözeltisi, aşırı miktarda NH_4Cl çözeltisiyle reaksiyona sokulur. Ağırlıkça bir kısım Platin'e 3 kısım NH_4Cl alınır. Karışım su banyosunda yavaş yavaş kuruluğa kadar buharlaştırılır. Ele geçen kütle bir cam çubukla kırılarak ufalanır. Su banyosu üzerinde HCl kokusu çıkmayıncaya kadar karıştırılarak ısıtılır. Kuru kalıntı su ile nemlendirilir ve soğuk, doymuş NH_4Cl çözeltisi ile alınarak süzülür. Önce NH_4Cl çözeltisiyle ve sonra da alkol ile yıkanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

15. AMONYUM HEKZAKLOROPLUMBAT: $(NH_4)_2PbCl_6$

Özellikleri

Sarı renkli kristalin bir tozdur. Su ile hemen hidrolizlenerek bozunur ve esmer-kahve renkli PbO_2 kolloidal olarak ayrılır. M = 455,952 g/mol

$(NH_4)_2PbCl_6 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 2NH_4Cl + 4HCl$

Hazırlanışı

10g $PbCl_2$, 20 mL der.HCl ile porselen bir havanda ezilir. Kısa bir süre bekletilir, üstteki süspansiyon bir başka kaba alınır. Kalan madde yeniden biraz HCl ile ezilir. Böylece tüm $PbCl_2$ yaklaşık 200 mL der.HCl içinde ince dağıtılmış olur. Bu şekilde hazırlanan iki ayrı çözelti' (toplam 400 mL) iki yıkama şişesine doldurularak kısa bir lastik boru ile birbirine bağlanır. Yıkama şişelerinden 10-15°C'da klor akımı geçirilirken şişeler arasıra hafifçe çalkalanır. 5 saat kadar sonra suspansüyon şeklindeki $PbCl_2$'ün hemen hepsi çözünür. Az miktarda çözünmemiş madde varsa, karışım bir gece dinlendirilir ve cam pamuğundan süzülür. $PbCl_2 + Cl_2 \rightarrow PbCl_4$. Çözelti 600 mL bir balonda toplanır. Dıştan buzla soğutularak içine 8g NH_4Cl'ün 80 mL sudaki soğuk çözeltisi katılır. Sarı renkli kristallerden oluşan bir çökelti ayrılır. $PbCl_4 + 2NH_4Cl \rightarrow (NH_4)_2\,^{2+}[PbCl_6]^{2-}$. Birkaç saat sonra tümüyle kristallenen madde süzülür ve 50 mL buzla soğutulmuş alkolle yıkanır ve 50° C'da kurutulur. Verim: 20 g.

16. AMONYUM MOLİBDAT: $(NH_4)_2 . (MoO_4)$

Özellikleri

Renksiz, küçük yapraklar ya da monoklin kristallerden oluşur. Ticari amonyum molibdat tümüyle $(NH_4)_2MoO_4$ bileşiminde olmayıp, biraz MoO_3 de içerir, $5(NH_4)_2MoO_4$ $7MoO_3$ $.7H_2O$. Amonyum molibdatın der.HNO_3'li çözeltisi fosfat iyonu için hassas bir belirteçtir ve Amonyum fosfo molibdat'tan oluşan sarı renkli bir çökelti verir. M = 195,95 g/mol.

Hazırlanışı

25g Molibden sülfürlü filiz ince toz şekline getirilebilmesi için (yalnız başına dövülerek öğütülemez) makasla küçük küçük parçalanır ve biraz K_2SO_4 kristali ile birlikte ezilir. İnce toz şekline gelen kısım elenir, elekte kalan kısım yeniden aynı şekilde toz edilir.

Tümüyle ince toz şekline gelen madde suyla yıkanır, K_2SO_4 suda çözünür, MoS_2 bir kapsülde ısıtılarak kurutulur. Kuru MoS_2, 3 cm iç çaplı 25 cm uzunluğunda, ısıya dayanıklı bir cam borunun baş kısmına konur. Borunun diğer ucu hafifçe aşağıya doğrudur. Borunun içinde madde bulunan kısmı kuvvetli bir alevle kızdırılırken, borunun üzeri bir parça amyant ile örtülür.

$$MoS_2 + (7/2)O_2 \rightarrow MoO_3 + 2SO_2$$

1-1.5 saat sonra MoS_2, tümüyle sarı renkli MoO_3'e dönüşür. Ancak MoO_3 çok yüksek sıcaklıkta uçucu olduğundan reaksiyon sırasında temperatür çok yüksek tutulmamalıdır. Kavrulma ürünü 2N NH_3'le çekilir. Boru içinde alınamayan esmer bir kütle kalıncaya kadar bölge ısıtılarak amonyakla yıkanır. Toplanan NH_3'lı çözeltiden filizde bulunan eser miktarda bakırı uzaklaştırmak için birkaç damla amonyum sülfür çözeltisi katılır. 12 saat sonra süzülen çözeltiye bir damla Br_2 katılarak kristalleşme başlayıncaya kadar buharlaştırılır. Derişik çözeltiye birkaç damla der.NH_3 damlatılır ve kristallenmeyi kolaylaştırmak için biraz alkol katılır. Bir süre dinlendirildikten sonra kristaller süzülür, yıkanır, havada kurutulur. verim: 17-20 g.

17. AMONYUM PENTA SÜLFÜR: $(NH_4)_2S_5$

Özellikleri

Koyu sarı renkli iğneler şeklinde kristallerden oluşur. Uzun süre saklandığında bozunarak açık sarı renge değişir. M = 196,33 g/mol.

Hazırlanışı

Amonyum sülfürün, aşırı miktarda elementel kükürtle reaksiyonundan elde edilir. 25 mL derişik NH_3 çözeltisi, ağzı kapalı bir balonda H_2S ile doyurulur. İçine aynı NH_3 çözeltisinden 25 mL daha ve 25g toz kükürt katılır. Çözelti, kükürt tümüyle çözününceye kadar 30-50° C'a ısıtılır. Kullanılmadan artan kükürt süzülür, çözelti bir erlende % 95'lik alkolün eşit hacmiyle karıştırılır. Karışım buzdolabında bir süre (1 gece veya daha uzun süre) dinlendirilir. Ayrılan kristaller nuçeden süzülür, alkol ve eterle yıkanır. Vakum desikatöründe kurutulur. Desikatörün dibinde, üzerine birkaç damla der.NH_3 damlatılmış CaO veya $CaCl_2$ bulunur. Verim: 20 g.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

18. AMONYUM TETRAFLUOBORAT: NH_4BF_4

Amonyum tetrafluoborat bortrifluorürün hazırlanmasında sıklıkla kullanılır. Saf fluoborat en çabuk olarak aşağıda anlatılan yöntemle elde edilir. A işlemi küçük miktarlar için uygundur. Daha büyük miktarlar elde edilmek istendiğinde B işlemi kullanılmalıdır.

Özellikleri

Amonyum tetrafluoborat kuvvetlice ısıtıldığında süblimleşen berrak, tetraedrik kristalin katıdır. 100 mL suda 16°C'da 25 g ve 100°C'da 97 g çözünür. M: 104.82 g/mol.

Hazırlanışı

$2NH_4HF_2 + H_3BO_3 \rightarrow NH_4BF_4 + 3H_2O + NH_3$

A. Sulu çözeltide reaksiyon. Bir, platin, sert kauçuk yada uygun bir plastik kapsül (Beetle Ware) içindeki 100 mL suya 33 g Amonyum hidrojenfluorür ve 13 g Borik asit katılır. Bir, platin, sert kauçuk yada plastik çubukla karıştırmakla Borik asit yavaşça çözünür, çözeltiye geçer. Malzeme bir su yada buhar banyosu üzerinde derişikleştirildiğinde, kalmış olabilecek hafif bir bulanıklık yokolur. Soğutmakla uzun, iğne benzeri, su beyazı kristaller oluşur. Birkaç kez kristal ürünü elde edilebilirse de sonuncular az miktarda kirli olabilirler. Kristaller süzülürler ve kurutulurlar. Verim tümüyle çözeltinin buharlaşmasının tamamlanma derecesine bağlıdır.

B. Ergitme (Fusion) reaksiyonu. 93 g Amonyum hidrojen fluorür ve 40 g Borik asid bir derin çelik kapta karıştırılarak ısıtılırlar. İki madde buhar ve amonyak çıkışı ile ve bir homojen eriyiğin oluşumu ile hemen reaksiyona girerler. Soğutmadan sonra kristalin kütle kırılır, yaklaşık 100 mL sıcak suda çözülür ve kristallenmeye bırakılır. Kristaller süzülür ve kurutulurlar. Süzüntünün buharlaştırılması ile biraz daha düşük saflıkta ek kristaller elde edilebilir. Verim yalnızca kristal ürünü eldesi sayısına bağlıdır ve kantitatife yakın olabilir.

Ticari Amonyum hidrojenfluorür genellikle kurşun, fluosilikat ve sülfat iyonları içerebilir fakat bu safsızlıklar bu sentezde giderilir.

C. Bir behere 12.5 mL su konulur, üzerine 7.5 mL H_2SO_4 karıştırılarak dikkatle katılır. Bir başka kaba alınmış olan 1 g borat asidi (H_3BO_3) üzerine bu sülfat asidi çözeltisi, damla damla ve karıştırarak katılır. Kaynayan bir su banyosu üzerinde, borat asidinin tümü çözülüp, saydam bir çözelti elde edilinceye kadar tutulur. Fluorür asidine karşı polipropilen kaplar daha dayanıklı olacağından, cama tercih edilmelidir. 7.5 g NH_4F, 10 eşit parçaya ayrılarak, 20 dakikada parçalar şeklinde çözeltiye katılır. Her katıştan sonra çözelti bir cam bagetle karıştırılır ve cam baget çözeltiden hemen çıkarılır. Saydam çözelti 30 dakika kadar daha su ile dıştan soğutulur. Oluşan kristaller süzülür, üzerlerindeki H_2SO_4'ten kurtarmak için, iki kez 10'ar mL'lik aseton ile yıkanırlar. Elde edilen ürün sıcak sudan yeniden kristallendirilerek saflandırılır. Verim: 1 g.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

19. AMONYUM TETRAKLORO ÇİNKAT: $(NH_4)_2 .ZnCl_4$

Özellikleri

Yalnız $ZnCl_2$ içeren çözeltülerden kristallendirilebilir. M: 243,28 g/mol Beyaz, parlak, ortorombik bipiramidal lifler şeklinde kristallenir. E.N. 150° C, d:1.88 g/cm^3 mutlak kuru halde 341° C'de ısıtmadan süblimleşir. Suda ısı alarak ve çok çözünür.

Hazırlanışı

70g $ZnCl_2$ ve 30g NH_4Cl karışımı 29 mL suda ısıtılarak çözülür. Su miktarı çok önemlidir. Dikkat edilmezse farklı bileşimde tuzlar oluşur. Soğutulmakla kristallenen ürün 45g kadardır.

$$ZnCl_2 + 2NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)\,ZnCl_4$$

20. ANTİMON PENTAOKSİD: Sb_2O_5

Özellikleri

Hafif sarı renkte tozdur. Isıtıldığında yaklaşık 400-500°C'da Oksijen kaybederek Antimon tetraoksid (Sb_2O_4, renksiz kristaller) dönüşür. Nem çekici değildir ve suda çok az çözünür. M = 323,52 g/mol.

Hazırlanışı

Metalik Sb'un der.HNO_3 ile kuruluğa kadar ısıtılması ya da Potasyum antimonat'ın ($KSbO_3$) sudaki çözeltisine HNO_3 katılarak çöktürülür. Çökelti süzülür, su ile yıkanır ve 275° C'da kurutulur.

21. ANTİMON TRİİYODÜR: SbI_3

Özellikleri

Kırmızı renkli güzel kristallerden oluşur. 171° C'da erir. Çok nem çekicidir, havada kalırsa sulanarak bozulur ve kısmen oksiiyodüre dönüşerek sararır. $SbI_3 + H_2O \rightarrow SbOI + 2HI$. M = 502,49 g/mol

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Hazırlanışı

Küçük bir balondaki ince toz edilmiş metalik antimon üzerine, iyodun kuru CS_2'deki derişik çözeltisinden biraz katılır. İyod rengi kayboluncaya kadar balon hafifçe ısıtılır. Çözelti kuru bir süzgeçten süzüldükten sonra vakum desikatöründe derişiklendirilirse, SbI_3 kırmızı renkli yapraklar şeklinde kristallenir. Süzülüp, kurutulur ve uzun bir cam boruda zayıf bir CO_2 akımında süblimleştirilerek arıtırılır.

22. ANTİMON TRİSÜLFÜR: Sb_2S_3

Amorf Sb_2S_3: Sb_2O_3 tartar asidinde çözülüp biraz HCl ile asitlendirilir. Çözeltiden soğukta H_2S geçirildiğinde güzel turuncu renkte amorf bir kütle ayrılır. Çökelti süzülür, suyla yıkanır, havada kurutulurken renk koyulaşır. Böylece elde edilen amorf Sb_2S_3 oldukça dayanıksızdır ve zamanla yavaş yavaş, hafifçe ısıtıldığında çok daha hızla esmer siyah renkli kristalize şekle dönüşür. M = 339,72 g/mol.

Antimon zinober: Güzel koyu kırmızı renkli Sb_2S_3'e verilen addır. 5g $SbCl_3$ 25mL suda çözülür ve üzerine 6g $Na_2S_2O_3 .5H_2O$'nun 25 mL sudaki çözeltisi katılır. Kaynayıncaya kadar ısıtılır. Kırmızı renkli çökelek hemen ayrılır.

Metalik ya da kristalize Sb_2S_3: Amorf Sb_2S_3'ün zayıf bir CO_2 akımında 210-220° C'a ısıtılmasıyla elde edilir. Bir noktada renk koyulaşmasıyla başlayan değişim hızla her yönde gelişerek kısa sürede tümüyle kristalin yapıya dönüşür. E.N.: 550° C.

23. ASİDOPENTAAMMİN KOBALT (III) TUZLARI

Özellikleri

Asidopentaammin Kobalt (III) tuzları koordine olan atoma bağlı olan karakteristik renklere sahiptirler. Örneğin, Kobalt-Oksijen bağı bulunduran tuzların rengi pembeden kırmızıya kadar değişir; Fluoro kompleksi pembedir; Kloro, bromo, iyodo ve nitro kompleksleri sırasıyla kırmızı, mor, zeytin yeşili ve portakal renklidirler. Bu komplekslerin çoğunun nitrat tuzları yalnızca suda çok az çözünürler. Bu bileşiklerin hiçbiri polar olmayan çözücülerde çözünmezler. Bileşiklerin çözeltileri uzun süre beklemekle amonyak ve kobalt hidroksid vererek bozunabilir.

Hazırlanışı

1. KARBONATOPENTAAMMİN KOBALT (III) NİTRAT

$$4Co(NO_3)_2 + 4(NH_4)_2CO_3 + 16NH_3 + O_2 \rightarrow 4Co(NH_3)_5CO_3NO_3 + 4NH_4NO_3 + 2H_2O$$

300 g kobalt (II) nitrat 6-hidratın (1.03 mol) 150 mL sudaki çözeltisi 450 g Amonyum karbonatın (4.68 mol) 450 mL sudaki bir çözeltisi ile ve 750 mL derişik sulu amonyak (özgül ağırlığı 0.90, % 28'lik NH_3) ile iyice karıştırılır. Bir hava akımı 24 saat süre ile karışım içinden habbecikler halinde geçirilir. Karışım bir buz-tuz banyosunda gece boyu soğutulduktan sonra ürün bir süzgeç üzerinde toplanır, 50 mL'den fazla olmamak üzere buzla soğutulmuş su ile yıkanır, alkol ve eterle de yıkanarak 50°C'da kurutulur. Verim 180 g (% 64) dır. Bu ham madde sudan yeniden kristallendirilerek saflaştırılır. Katının 180 gramı 550 mL suda 90°C'da karıştırılarak çözülür. Çözelti süzülür ve süzüntü bir buz-tuz banyosunda soğutulur. Kristaller bir süzgeç üzerinde toplanır, 50 mL buzla soğutulmuş su ile yıkanır. Alkol ve eterle de yıkanarak, 50°C'da kurutulur. Verim 120 g (% 42).

2. FLUOROPENTAAMMİN KOBALT (III) NİTRAT

$$[Co(NH_3)_5CO_3]NO_3 + 2NH_4HF_2 \rightarrow [Co(NH_3)_5F].FNO_3 + 2NH_4F + CO_2 + H_2O$$

$$[Co(NH_3)_5F].FNO_3 + NH_4NO_3 \rightarrow [Co(NH_3)_5F].(NO_3)_2 + NH_4F$$

10 g Karbonatopentaammin Kobalt (III) nitrat (0.036 mol) 25 mL suda dağıtılır ve 4.5 g Amonyum hidrojen fluorür (0.079 mol) ve 15 g Amonyum fluorür (0.405 mol) katılır. Reaksiyon karışımı zaman zaman karıştırılarak bir su banyosunda 1 saat süre ile yaklaşık 90°C'da tutulur. Bu ısıtma sürecinden sonra biraz bozunma olur ve belirgin ölçüde amonyak oluşur. Sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur ve ürünleri çözeltide tutmak için 75 mL su katılır. Bu çözelti süzülür ve süzüntüye 20 g katı Amonyum nitrat (0.25 mol) katılır. Karışım bir tuz-buz banyosunda soğutulduğunda hemen pembe renkli kristaller ayrılır. Ürün bir süzgeç üzerinde toplanır, 10 mL buzla soğutulmuş su ile yıkanır, alkol ve eterle de yıkandıktan sonra 90°C'da kurutulur. Verim 6 g (% 58) dır.

3. İYODOPENTAAMMİNKOBALT (III) NİTRAT

$$[Co(NH_3)_5CO_3].NO3 + KI \rightarrow [Co(NH_3)_5CO_3]I + KNO_3$$

$$[Co(NH_3)_5CO_3]I + 2HI \rightarrow [Co(NH_3)_5H_2O]I_3 + CO_2$$

$$[Co(NH_3)_5H_2O]I_3 \rightarrow [Co(NH_3)_5I]I_2 + H_2O$$

$$[Co(NH_3)_5I]I_2 + 2NH_4NO_3 \rightarrow [Co(NH_3)_5I](NO_3)_2 + 2NH_4I$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

10 g Karbonatopentaammin Kobalt (III) nitrat (0.036 mol) 80-90°C daki 40 mL suda çözülür ve 12.5 g ince öğütülmüş KI (0.075 mol) katılır. Çözelti bir buz-tuz banyosunda soğutulur ve ayrılan kristaller bir süzgeç üzerinde toplanır. Kristaller 10 mL buzla soğutulmuş su ile ve sonra alkol ve eterle de yıkanarak 50°C'da kurutulurlar. Verim 9 g dır (% 76).

Böylece elde edilen tuzun 9 g'ı 25 mL suda dağıtılır ve karıştırılarak 20 mL Hidriyodik asit (1:1 oranında derişik asit ve su) katılır. Karbondioksit çıkışının durması reaksiyonun tamamlandığını gösterdiğinde oluşmuş olan çamurumsu çözeltiye 100 mL Metanol katılır. Çökelti bir süzgeç üzerinde toplanır, metanol ve eterle yıkanır ve oda sıcaklığında kurutulur. Verim 13 g (% 88) dır.

Ele geçen tuz, 60°C'daki etüve konur. Yaklaşık 8 saatte 1 mol suyun uzaklaşmasına karşılık olan ağırlık azalması belirlenir.

20.5 g İyodopentaammin Kobalt (III) iyodür (0.023 mol), 200 g NH_4NO_3 (2.5 mol) ve 100 mL su ile bir havanda öğütülür. Kalıntı bir süzgeç üzerinde toplanır ve havana geri konulur. Önceki gibi NH_4NO_3 ve su katılarak öğütme işlemi tekrarlanır. Kalıntı yeniden bir süzgeç üzerinde toplanır ve süzüntü artık portakal renkli olmayana, bunun yerine hafifçe yeşilimsi olana kadar soğuk su ile yıkanır. Tuz son olarak metanol ve eter ile yıkanır ve 50°C'da kurutulur. Verim 7-8 g (% 86) dır.

4. NİTROPENTAAMMİN KOBALT (III) NİTRAT

$$[Co(NH_3)_5CO_3]NO_3 + 2HNO_3 + NaNO_2 \rightarrow [Co(NH_3)_5NO_2].(NO_3)_2 + NaNO_3 + CO_2 + H_2O$$

10 g Karbonatopentaammin Kobalt (III) Nitrat (0.036 mol) 25 mL suda dağıtılır ve 10 g $NaNO_2$ (0.14 mol) ve 10 mL renksiz Nitrik asit (1:1 oranında derişik asit ve su) katılır. Karışım oda sıcaklığında 15 dakika karıştırılır ve sonra çamurumsu çözeltiye 200 mL Metanol katılır. Çökelti bir süzgeç üzerinde toplanır. Metanol ve eterle yıkanarak 50°C'da kurutulur. Verim: 10 g (% 88) dır.

5. NİTRATOPENTAAMMİNKOBALT (III) NİTRAT

$$[Co(NH_3)_5CO_3]NO_3 + 2HNO_3 \rightarrow [Co(NH_3)_5H_2O](NO_3)_3 + CO_2 + H_2O$$

$$[Co(NH_3)_5H_2O](NO_3)_3 \rightarrow [Co(NH_3)_5NO_3](NO_3)_2 + H_2O$$

10 g Karbonatopentaammin Kobalt (III) Nitrat (0.036 mol) 25 mL suda dağıtılır ve 20 mL renksiz nitrik asit (1:1 oranında derişik asit ve su) karıştırılarak katılır. CO_2 çıkışı durduğunda (10 dakika) 100 mL Metanol katılır. Akuapentaammin Kobalt (III) nitrat bir süzgeç üzerinde toplanır, alkol ve eter ile yıkanır. Bu tuz 1 mol su kaybedene kadar 100°C'da 18 saat ısıtılınca madde % 83 verimle (10 g) elde edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

6. ASETATOPENTAAMMİNKOBALT (III) NİTRAT

$$2[Co(NH_3)_5CO_3]NO_3 + 4HC_2H_3O_2 \rightarrow [Co(NH_3)_5C_2H_3O_2](NO_3)_2 + 2CO_2 + 2H_2O + [Co(NH_3)_5C_2H_3O_2](C_2H_3O_2)_2$$

$$[Co(NH_3)_5C_2H_3O_2](C_2H_3O_2)_2 + 2NH_4NO_3 \rightarrow [Co(NH_3)_5C_2H_3O_2](NO_3)_2 + 2NH_4C_2H_3O_2$$

5 g Karbonatopentaammin Kobalt (III) nitrat (0.018 mol) 15 mL suda dağıtılır ve 12 g susuz Asetik asit (0.20 mol) katılır. Reaksiyon karışımı bir buhar banyosunda 1.5 saat süre ile derişiklendirilir. Bu süre içinde bir kırmızı kristalin tuz ayrılır. Oda sıcaklığına soğuttuktan sonra 50 mL su katılır ve ürün bir süzgeç üzerinde toplanır. Ana sıvının süzme kabından alınmasından sonra tuz 50 mL soğuk su ile ve sonra da alkol ve eter ile yıkanarak 50°C'da kurutulur. Verim 3 g (% 53) dır. Ana çözeltiye 15 g NH_4NO_3 (0.19 mol) katılarak 2 g ek tuz elde edilebilir. Çöken tuz yukarıda anlatılan şekilde toplanır, yıkanır ve kurutulur. Toplam verim % 88'dir. Maddenin analizinde, asetato tuzunda hesaplanan NH_3 yüzdesi 26.5 olduğundan yukarıdaki analiz asetat ve nitrat tuzları arasında bir ayrım yapmaz. Nitrat iyonunun varlığı kalitatif bir test ile kısa sürede tanınabilir. Asetat iyonu da bulunabilir.

24. AKUA PENTAAMMİN KOBALT (III) KLORÜR: $[Co(NH_3)_5.H_2O]Cl_3$

Özellikleri

Açık kiremit kırmızısı renginde kristalin bir tozdur. Sudaki çözeltisine $AgNO_3$ çözeltisi katıldığında klorür iyonlarının tümü AgCl şeklinde çöker. Kuru kuruya ısıtıldığında 1 mol su kaybederek, Kloro pentamin Co (III) klorür'e, $[Co(NH_3)_5.Cl]Cl_2$ dönüşür. M= 268,311 g/mol

Hazırlanışı

1- 10g kloro pentamin Co(III) klorür $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, litrelik bir balonda 300 mL % 5'lik NH_3 çözeltisi ile ara sıra karıştırarak su banyosunda çözülür. Çözelti gerekirse süzülür ve önce buzlu su ve daha sonra buzla 0° C'a soğutularak, bir ayırma hunisinden damlatılan der.HCl ile asitlendirilir. Ayrılan açık kiremit renkli kristalin çökelek nuçeden süzülür, yarıyarıya seyreltilmiş az alkolle yıkanır ve kurutulur. Verim: 1g

2- 1.5 litrelik bir balonda 20g $CoCl_2$, 360 mL der.sudaki çözeltisi, soğukta 110 mL der.NH_3 ve 10g $KMnO_4$'ın 400 mL sudaki çözeltisi ile karıştırılır. Karışım birçok kez çalkalanarak 24 saat dinlendirilir. Ayrılan MnO_2 çökeltisi süzülür. Mor renkli çözelti $[Co(NH_3)_5.H_2O]^{3+}$, seyreltik HCl ile nötralleştirilir ve hacminin üç katı buzla soğutulmuş der.HCl ve 1 katı alkol katılarak madde çöktürülür. Ayrılan açık kiremit renkli çökelek süzüldükten sonra biraz alkolle yıkanır. Verim: 12-15 g

Her iki yöntemle elde edilen aqua-pentamin Co(3) klorür kristalleri hekzamin klorür tuzu $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, içerdiklerinden elde edilen çökeleğin her 10 gramı, 75 mL % 2'-lik soğuk NH_3 çözeltisi ile çekilir. Geri kalan az miktar hekzamin klorür süzülür. Ana çözelti buzla soğutulur ve der.HCl ile yavaş yavaş çöktürüldüğünde aqua-pentamin Co(III) klorür saflandırılmış olarak ayrılır, nuçeden süzülür. Önce yarıyarıya seyreltilmiş der.HCl ve sonra alkolle yıkanarak kurutulur.

25. AKUA-PENTAAMMİN KOBALT (III) OKSALAT:

$[Co\ (NH_3)_5\ .H_2O]_2\ .(C_2O_4)_3.4H_2O$

Özellikleri

Açık kırmızı renkli kristalin bir tozdur. Kloro pentamin Co (III) klorür'e seyreltik NH_3 çözeltisi katıldığında katyonik kompleksteki klor atomu çözeltideki su moleküllerinden birisiyle yer değiştirir ve $[Co(NH_3)_5\ .H_2O]^{3+}$ şeklini alır. Kobalt'ın koordinasyon sayısı yine altıdır. Bu çözeltiye aşırı miktarda oksal asidi katılırsa, katyonun oksal asidi tuzu 1 mol kristal suyu ile birlikte kırmızı renkli bir çökelti oluşturur. M= 515,94 g/mol

Hazırlanışı

10g $[Co(NH_3)_5\ Cl]Cl_2$ bir balonda 75 mL su ve 50 mL % 10'luk NH_3 çözeltisi ile su banyosunda çözülür. $[CO(NH_3)_5\ .H_2O]^{3+}$'dan oluşan kırmızı renkli çözelti süzüldükten sonra oda sıcaklığına soğutulur ve bir çökelek ayrılmaya başlayıncaya kadar dikkatle oksal asidi çözeltisi katılır. Çözelti asidik reaksiyon verince oksal asidi katılması durdurulur. Açık kırmızı çökelek süzülür, biraz d.su ile yıkandıktan sonra, saflaştırmak için, % 2'lik NH_3 çözeltisi ile çekilir. Kalan kısmı süzülür. Süzüntü oksal asidi çözeltisi ile yeniden çöktürülür. Kırmızı renkli kristalin çökelti nuçeden süzülür, su ve alkolle yıkanır, kurutulur. Verim: 9g

26. BAKIR (II) AMONYUM SÜLFAT: $Cu(NH_4)_2.(SO_4)_2.6H_2O$

Özellikleri

Açık mavi renkli monoklin kristaller, 6 mol kristal suyu içerirler. Suda kolayhkla çözünür ve sudaki çözeltisi çifte tuz özelliği gösterir. Yani çözeltide ayrı ayrı Cu^{2+}, NH_4^+ ve SO_4^{2-} iyonları vardır M: 291,54 g/mol.

Hazırlanışı

25g $CuSO_4.5H_2O$ ve 13.25 g amonyum sülfatın 40 mL kaynar sudaki çözeltileri ayrı hazırlandıktan sonra birleştirilir. Dinlendirilerek soğutulduğunda açık mavi renkli iri kristaller ayrılmaya başlar. Kristallenme sona erdiğinde kristaller süzülür ve geri kalan çözelti yeniden derişiklendirilip dinlendirilerek birkaç kristal fraksiyonu daha elde edilebilir.

27. BAKIR (II) BROMÜR: $CuBr_2$

Özellikleri

Susuz $CuBr_2$, koyu siyah renkli parlak kristallerden oluşur. Havadan nem çekerek sulanır. $CuBr_2$ sulu çözeltiden, sıcaklık koşullarına göre, 2 ya da 4 mol kristal suyu alarak kristallenir. Bu kristaller yeşilimsi kahve renklidirler. $CuBr_2$ kurukuruya ısıtıldığında, kızıl derecede eriyerek brom kaybeder ve beyaz renkli Cu(I) bromür'e dönüşür. CuBr, CuCl gibi suda hiç çözünmez. Susuz $CuBr_2$ 6mol NH_3 ile reaksiyon verdiğinde $CuBr_2.6NH_3.CuBr_2$ verir. Alkali bromür veya HBr çözeltilerinde kompleks bileşikler verir. Derişik HBr çözeltisinde ($CuBr_2.HBr.10H_2O$), parlak siyah renkli iğneler şeklinde oluşur. M= 223,37 g/mol.

Hazırlanışı

16 g CuO, 33 g Bromür asidi içeren seyreltik bir çözeltide çözülür. Çözelti porselen bir kapsüle alınarak su banyosunda oldukça azalıncaya kadar buharlaştırılır. Koyu renkli çözelti, vakum desikatöründe birkaç gün der.H_2SO_4 üzerinde bırakıldığında, koyu renkli kristalin bir hamur şekline girer. Madde arasıra karıştırılarak desikatörde tümüyle kurutulur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

28. BAKIR (II) HİDROKSİD: $Cu(OH)_2$

Özellikleri

Suda çözünmeyen, açık mavi kristallerden oluşur. Derişik NaOH çözeltisinde çok az asitlerde ve seyreltik NH_3 çözeltisinde kolay çözünür. Taze çöktürülmüş hidroksid ısıtılırsa siyah renkli ve su içeren CuO'e dönüşür. Kristalize şekil 100°C'a kadar dayanıklıdır. M: 97.6 g/mol.

Hazırlanışı

$CuSO_4 .5H_2O$'nun sulu çözeltisine 70°C'da koyu mavi bir renk oluşuncaya kadar, % 10'luk sulu NH_3 çözeltisi katılır. Karışım çözeltiye, stökiometrik tartımda NaOH katılır. Oluşan çökeltinin dibe oturması için bekletilir. Çökelti süzülür, sıcak su ile birçok kez yıkanır. Vakumda, derişik H_2SO_4 üzerinde kurutulur.

29. BAKIR (I) İYODÜR

Özellikleri

Bakır (I) iyodür yoğun, saf beyaz renkli bir katıdır. 300°C'ın altında bir çinko blend yapısı ile kristallenir. Gün ışığında oda sıcaklığında katının üzerinden 3 saat süre ile hava geçirilmesinin küçük bir miktar iyod açığa çıkması ile sonuçlanmasına rağmen, ışığa karşı klorür yada bromür tuzundan daha az hassastır. 588°C'da erir, 1293°C'da kaynar ve diğer bakır (I) halojenürlere benzemeyen bir şekilde, buhar halinde asosiye olmaz. Suda son derece çözünmez olduğundan (25°C'da 0.00042 g/L) su ile farkedilir oranda bozunmaz. Seyreltik asitlerde çözünmez, fakat amonyak, potasyum iyodür, potasyum siyanür ve sodyum tiyosülfatın sulu çözeltilerinde çözünür. Derişik H_2SO_4 ve nitrik asitler ile bozunur.

Hazırlanışı

$$2CuSO_4 + 4KI + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2CuI + 2K_2SO_4 + Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

(Gerçekte ara ürünler olarak Bakır (II) iyodür ve iyod oluşur, fakat reaksiyon süresinde harcanırlar:

$$2CuSO_4 + 4KI \rightarrow 2CuI_2 + 2K_2SO_4 \qquad 2CuI_2 \rightarrow 2CuI + I_2$$

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI)$$

25 g (0.1 mol) Bakır (II) sülfat 5-hidrat 400 mL lik bir behere konulur, 150 mL suda çözülür. Hidrolizi bastırmak için asit katılmamalıdır çünkü $Na_2S_2O_3$ katıldığında ürünü kirleten kolloidal kükürt oluşabilir. 36.5 g (0.22 mol) KI ve 28.0 g (0.11 molden az fazla) Sodyum tiyosülfat 5-hidratı 100 mL lik bir balon jojeye koyarak işarete kadar üzerine su katılarak ve iyice çalkalayarak ikinci bir çözelti hazırlanır. Su miktarının kritik olmamasına rağmen, bu çözeltinin kantitatif hazırlanması bitim noktasına ulaşmak için gereken hacim hesaplanabileceği için sonraki titrasyonu kolaylaştırır. İkinci çözelti bir büretten birinci çözeltiye sürekli ve hızlı karıştırma ile daha fazla çökelme olmayana kadar (teorik olarak 90.9 mL gereklidir) katılır. Titrasyon süresinde süspansiyonun rengi çukulata renginden haki ve açık sarımsı kahverengiye değişir. Bitim noktasında açık et rengini alır. Son derecede ince olan çökelti çok yavaşça çökelir, renk durumu bitim noktası için uygun bir işaret sağlar. Titrantın az bir aşırısı zararlı değildir fakat büyük miktarda bir aşırı çözünür bakır iyodür komplekslerinin oluşumu ile verimi azaltabilir.

Yoğun, beyaz çökelti yaklaşık 15 dakika çökelmesi için bekletilir ve sonra orta gözenekte bir sinterleşmiş-cam hunisi üzerinde toplanır. Su, etanol ve son olarak ta eterin 20 mL'lik kısımları ile birkaç kez yıkanır. Ürün toz edilir. Vakumda H_2SO_4 üzerinde birkaç gün süre ile kurutulur. Bakır (I) iyodür nemi sıkıca bağlar. Havada kurutulan ürün yaklaşık % 4 su içerir. Önerilen kurutma işlemi bu miktarı % 0.2'ye düşürür. Ürün bir fosfor (V) oksit kurutma tabancasında 100°C'da gece boyu kurutulabilir. 200°C'ın altında ısıtıldığında iyodun yerine oksijen geçer, Bakır (II) oksit oluşur. İşlemler sırasındaki kayıplar dışında verim kantitatiftir.

1 g'lık bir örnek derişik Nitrik asitte çözülür, o oluşan iyod bir sinterleşmiş cam hunisi ile süzülerek uzaklaştırılır, su ile yıkanır ve yıkama suları sarı renkli süzüntüye katılırlar. Sarı süzüntü suyla seyreltilir ve bakır elektrolitik indirgeme ile tayin edilir.

30. BAKIR (I) KLORÜR

Özellikleri

Bakır (I) Klorür saf olduğunda mükemmel şekilde beyaz bir maddedir. Nemsiz ortamda ışık yada havadan etkilenmez. Nem varlığında, ışıkta kaldığında menekşe yada koyu mavi bir renk oluşur. Nemli hava maddeyi Bakır (II) klorür ve bazik Bakır (II) klorür'ün bir karışımı olan koyu yeşil bir maddeye dönüştürür.

Bakır (I) klorür sulu amonyakta, oksijen yokluğunda, renksiz bir amin oluşturmak üzere ve derişik HCl çözeltisinde bir kloro kompleksi oluşturmak üzere derhal çözünür. Bakır (I) klorürün bu çözücülerin her ikisindeki çözeltileri de CO gazını hemen absorplarlar. Bakır atomu başına en fazla 1 molekül gaz absorplanır ve bu çözeltilerden $CuCl.CO \cdot 2H_2O$ kristalin bileşiği elde edilebilir.

Hazırlanışı

$2CuCl_2 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2CuCl + Na_2SO_4 + 2HCl$

10 g Bakır (II) klorür'ün ($CuCl_2.2H_2O$) 10 mL sudaki, karıştırılan bir çözeltisine 7.6 g susuz sodyum sülfitin (Na_2SO_3) 50 mL sudaki bir çözeltisi oda sıcaklığında yavaş yavaş katılır. Bakır (II) klorür çözeltisi önce çok koyu kahverengi bir renk alır, sonra yavaşça beyaz renkli Bakır (I) klorür ayrılır. Na_2SO_3 çözeltisinin tümü katıldıktan ve karışım iyice karıştırıldıktan sonra Bakır (I) klorür hemen çökelir ve üst kısımdaki sıvı açık yeşil renklidir. Çökelti ve üst kısımdaki sıvı sonra içine 1 g Na_2SO_3 ve 2 mL derişik HCl katılmış olan yaklaşık 1 L suyun içine dökülür ve karışım iyi bir şekilde karıştırılır. Bakır (I) klorür çökelene kadar bekletilir. Üst kısımdaki sıvı dikkatle aktarılır. Çökelti bir trompla süzülürken, tromp süzgecinin (sinterleştirilmiş cam tipi tercih edilir) üzerinde seyreltik Sülfürik asid çözeltisi ile hızlı bir şekilde yıkanır. Süzgeçteki tuzun bir sıvı tabakası ile örtülmesine karşı sürekli olarak dikkatli olunmalıdır.

Bakır (I) klorür 4-5 kez, 20-25 mL susuz Asetik asit ile yıkanır. Bu yıkama işlemi sırasında yıkama sıvısı yavaşça değil fakat sürekli bir akış oluşturacak şekilde emilmelidir. Katıyı yalnızca ince bir sıvı tabakası kapladığında susuz Asetik asitten yeni bir kısım katılır. Huninin çeperleri her seferinde yıkama sıvısı ile yıkanmalıdır. Susuz Asetik asitte yıkama bitince ayni şekilde 3 kez 30'ar mL mutlak alkol ve 6 kez 15 mL'lik susuz eter ile yıkama yapılır. Eterin son kısmı 30 sn emme uygulayarak kısmen uzaklaştırıldıktan sonra süzgeç kağıdı ile ayrılan beyaz katı çabukça önceden kurutulmuş bir saat camına aktarılır ve 20-25 dak 75-100°C'daki bir etüvde tutulur. Örnek hava geçirmez bir şişede korunmalıdır. Verim yaklaşık 5 gramdır ($CuCl_2.2H_2O$ miktarına göre % 85-90).

Bu yöntemle hazırlanan Bakır (I) klorür kuru şekilde saklanırsa pratikçe değişikliğe uğramadan kalan bir beyaz kristalin tozdur. Yıkama işleminde alkolün tümü uzaklaştırılmazsa Bakır (I) klorür ısıtma yada bekletme ile hafifçe renk kaybına uğrayabilir.

Bu sentezde Bakır (I) klorürün yerine, bakır tuzunun molü başına 1 molden az fazla sodyum, potasyum veya amonyum klorür içeren bir $CuSO_4.5H_2O$ çözeltisi kullanılabilir. Ayni yöntem benzer şekilde Bakır (I) bromür hazırlanması için de kullanılabilir.

Herhangi bir Bakır (I) örneğindeki, hava etkisiyle yeşile dönen renkli safsızlık; maddeyi bir havanda bir hamur haline getirmeye yeter miktarda 1n H_2SO_4 ile öğütmekle, hamuru büyük miktarda bir seyreltik Sülfüroz asit içine karıştırmakla, işlemi yukarıda özetlendiği şekilde yıkama ve kurutma ile sürdürerek uzaklaştırılabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

31. BAKIR (I) OKSİD): Cu_2O

Özellikleri

Tanecik büyüklüğüne göre parlak sarı ya da kırmızı renkli kristalin bir tozdur. M: 143.08 g/mol, E.N.: 1232°C'dır. Suda hiç çözünmez. Seyreltik amonyak veya derişik halojenür asitlerinde kompleks bir katyon veya anyon oluşturarak çözünür. $[Cu(NH_3)_2]^+$ ve $[CuCl_2]^+$ .Cu_2O, seyreltik halojenür asitleriyle suda çözünmeyen Bakır (I) halojenürler verir.

Hazırlanışı

1- Bakır tuzlarının sudaki çözeltilerinin kalevi ortamda indirgen maddelerle reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Kullanılan ingirgenler, genellikle, glikoz, hidrazin veya hidroksilamin'dir. Laboratuvarda Fehling çözeltisinin NaOH ile kalevilendirilmesinden sonra glikozla indirgenmesiyle elde edilir. Önce sarı renkli Bakır (I) hidroksid (CuOH) oluşur, ancak buda ortamın sıcaklığında su kaybederek kiremit renkli Cu_2O çökeltisine dönüşür.

$$C_6H_{12}O_6 + 2Cu^{2+} + 4OH^- \longrightarrow Cu_2O + C_6H_{12}O_7 + 2H_2O$$

50g $CuSO_4$.$5H_2O$, 90 g Potasyum sodyum tartarat (Senye tuzu), $KNa(C_4H_4O_6)$-.$4H_2O$, 85 g NaOH, büyük bir porselen kapsülde 600 mL suda hafifçe ısıtılarak çözülür. Oluşan berrak mavi renkli Fehling çözeltisine 100 g glikoz katılarak kaynatılır. Çözeltinin mavi rengi yavaş yavaş kaybolarak önce sarı ve daha sonra koyu kırmızı renkli olan bir çökelti ayrılmaya başlar. Karışım dinlendirilir. Üstteki sulu kısım aktarılır, çökelti su ile birkaç kez aktarılarak yıkanır. Süzülür ve yıkama suyu kalevi reaksiyon göstermeyinceye kadar kaynar su ile yıkanır. Kiremit renkli çökelti etüvde 100°C'da kurutulur. Verim: 14g.

2- 200 mL'lik bir erlene, 6g Na_2SO_3 .$7H_2O$ ve 5 g NaCl'ün 50 mL kaynar sudaki çözeltisi konulur. Bu çözeltinin üzerine 2.5 g $CuSO_4$.$5H_2O$'nun 25 mL sudaki çözeltisi bir pipet yardımı ile katılır. Bu sırada yeşilimsi bir çökelti oluşur ve hemen kaybolur. Renksiz çözeltide $Na_2[CuCl_3]$ kompleksi vardır. Çözelti soğutulur ve 10 g Boraks'ın ($Na_2B_4O_7$.$10H_2O$), 200 mL kaynar sudaki çözeltisine 600 mL'lik bir beherde katılır. Önce sarı ve sonra siyah renkte olan toz şeklinde bir çökelti oluşur. Yarım saat süreyle kaynatılır. Bu sürenin sonunda mikroskobik kristaller kırmızıya dönerler. Bir süre kendi haline bırakılan karışım süzülür. Önce 100 mL su ve sonra az asetonla yıkanarak hava akımında kurutulur. Verim: 0.7 g.

3- NaCl çözeltisi Bakır anod ile elektrolizlenir. Oluşan $CuCl_2^-$ kompleksi katodda oluşan OH^- ile Cu_2O verir. Elektrolit olarak 110 g NaCl ve 1.2 g NaOH'in 1 litre sudaki çözeltisi kullanılır. Anod olarak Bakır levha ve katod olarak Grafit ya da Bakır levha kullanılır. Elektrodlara 1.2 - 2.4 V'luk bir gerilim uygulanır ve elektrolit ısıtılarak karıştırılır. Yaklaşık olarak 1amp/dm^2'lik bir akım yoğunluğu gereklidir. Yükseltgenmeyi önleyebilmek için elektroliz kabının üzeri kapatılmalıdır.

32. BAKIR (II) OKSİD: CuO

Özellikleri

Siyah renkte, çok ince kristal yapılı bir tozdur. Asitlerde kolaylıkla çözünür. H_2 akımında yaklaşık 250° C'a ısıtıldığında metalik bakıra indirgenir, maddenin siyah rengi yeniden kırmızıya dönüşür. M = 79,54 g/mol.

Hazırlanışı

Genellikle iki yöntem kullanılır. 1- Biraz $CuSO_4 .5H_2O$ suda çözüldükten sonra, su banyosunda belirli bir tartımda NaOH ile reaksiyona sokulur.

$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$.

Oluşan çökelti ($Cu(OH)_2$) rengi siyahlaşınca üstteki berrak çözelti aktarılır ve geri kalan kısım biraz su ile kaynatılır. Çökeleğin üstündeki berrak çözelti yeniden aktarılır. Böylece birkaç kez yıkanan çökelti süzülür ve yıkama suyu sülfat reaksiyonu göstermeyinceye kadar (küçük örnekler alınarak $BaCl_2$ ile kontrol edilir) kaynar su ile yıkanır. Bir krozede kızdırılarak kuru CuO elde edilir. $Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$

2- Belirli tartımda bakır tel veya rende, yena camından uzun bir cam boru içine konulur. Borunun bir ucuna delikli bir tıpa takılır. Diğer yandan bir yıkama şişesi bir tarafından bir tromba, diğer tarafından ise kısa bir cam boruya küçük lastik borularla birleştirilir. Kısa cam boru delikli tıpadan geçirilir. Su trombunun musluğu hafifçe açılarak, zayıf bir hava akımının içinde bakır talaşı olan boru içinden geçmesi sağlanır. Aynı anda boru alttan kuvvetli bir bekle ısıtılır. Kısa bir müddet sonra metalik bakırın kırmızı rengi kaybolarak siyahlaşır. $Cu + (1/2)O_2 \longrightarrow CuO$

Bakır nitrat da kuru kuruya ısıtılırsa CuO verecektir.

$Cu(NO_3)_2 \longrightarrow CuO + 2NO + (3/2)O_2$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

33. BAKIR KROM OKSİD (Katalizör)

Özellikleri

Güzel siyah toz şeklindedir. Çifte bağ içeren organik hetero bileşiklerin hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılır. Neme ve atmosferik Oksijen'e çok dayanıklıdır.

Hazırlanışı

1- 126g $(NH_4)_2Cr_2O_7$'ın 600 mL sudaki çözeltisine, 150 mL % 28'lik sulu NH_3 çözeltisi katılır. Bu karışım, 50-60° C'da bulunan, 242g $Cu(NO_3)_2 .3H_2O$'nun 800 mL sudaki çözeltisine karıştırarak ve azar azar katılır. Kırmızı-kahverenkli $Cu(OH)NH_4.CrO_4$ çöker. $(NH_4)_2Cr_2O_7+4NH_3+3H_2O+ 2 Cu(NO_3)_2 3H_2O \rightarrow Cu(OH) NH_4CrO_4+ 4NH_4 NO_3$). Birkaç dakika sonra bir Büchner hunisinden süzülen çökelti, suyunu bırakması için iyice bastırılır ve 110°C'da kurutulur .Kurumuş kütle iyice ufalanır ve bir nikel veya porselen krozeye konularak 350° - 450°C'da bir saat süreyle fırında kızdırılır. ($2Cu(OH) NH_4CrO_4 \rightarrow CuO + CuCr_2O_4 + 5H_2O + N_2$). Ele geçen ürün, $CuO + CuCr_2O_4$, bir havanda toz edilerek üç kez % 10'luk 1.2 litre Aset asidinde suspande edilir, çökmesi için dinlendirilir ve dekante edilir. Daha sonra ayni şekilde dört kez su ile yıkanır, emilerek süzülür ve 110° C'da kurutulur.

2- 31g $Ba(NO_3)_2$, 900 mL 80°C'daki suda çözülür. İçinde 260g $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ çözüldükten sonra, 25°C'a soğutulur. Karışımın üzerine, 151 g $(NH_4)_2Cr_2O_7$'ın % 28'lik çözeltisinden 225 mL katılır. Oluşan çökelti emilerek süzülür ve üzerine bastırılarak kuruyana kadar emilir. Etüvde 75-80°C'da 12 saat kurutulduktan sonra toz edilir. Büyük bir kapsülde çelik spatülle karıştırarak ve alev kontrol edilerek termik bozunmaya uğratılır. İşlem gaz çıkışı tükeninceye kadar sürdürülür. Bozunma olabildiğince düşük sıcaklıkta yapılmalıdır. Bozunma sırasında madde portakal kırmızısından kahverengine döner ve hemen ardından da siyahlaşır. Madde siyahlaşıp, gaz çıkışı bitince soğumaya bırakılır. Soğuyan ürün, 600 mL %10'luk Aset asidi ile karıştırılarak, yarım saat sonra süzülür. Altı kez 100 mL su ile yıkanır. 125°C'da 12 saat süreyle kurutulur, toz edilir. Verim: 170 g.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

34. BARYUM KLORÜR: $BaCl_2.2H_2O$

Özellikleri

Renksiz, rombik kristallerden oluşur. Kuru kuruya ısıtıldığında ikinci mol suyunu da kaybederek tümüyle susuz şekle dönüşür. Susuz $BaCl_2$ 965°C'da eriyen renksiz bir tozdur. Havada soğumaya bırakılırsa yine aynı sayıda su alır, $BaCl_2.2H_2O$. Suda kolaylıkla çözündüğü halde, alkolde hiç çözünmez. 100 g su, 20°C'da 36 g $BaCl_2$ çözer. Zehirlidir. Pigment, lak, cam, tekstil, Al rafinasyonu, zirai mücadele endüstrilerinde kullanılır. M=244,27 g/mol.

Hazırlanışı

1- Viterit ($BaCO_3$)'dan eldesi. 80-100 mL der. HCl 2 litrelik bir şişede su ile 1.5 litreye seyreltildikten sonra, ince tozedilmiş 100 g viterit katılır. Çözününceye kadar su banyosunda veya sıcak bir yerde bırakılır. Çözünmeden kalan silis süzülmeden karışıma 50 mL klorlu su ve 5-10 g daha $BaCO_3$ katılır. Şişe sık sık çalkalanarak sıcak bir yerde bırakılır. Bir süre sonra karışıma 2-5 g daha toz viterit katılır. Çözeltiden zaman zaman örnek alarak HCl ile asidlendirilir ve rodanür çözeltisiyle Fe^{3+} iyonu varlığı kontrol edilir. Demir tümüyle çöktürüldükten sonra karışım süzülür. Çözelti büyük bir kapsüle alınır ve yarısına kadar buharlaştırılır. Bu arada yeniden ayrılabilecek olan kolloidal kükürdün süzülmesi gerekebilir. Çözeltinin soğumasıyla kristaller ayrılır, süzülür. Kalan süzüntü yine buharlaştırılır ve kristallendirilir. Elde edilen kristaller birleştirilir ve birkaç damla HCl ile asitlendirilmiş sudan yeniden kristallendirilerek arıtılır. Verim: 100-110 g.

$$BaCO_3 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

2- Ağır taş adıyla tanınan $BaSO_4$ (schwerspat), odun kömürü tozu ve $CaCl_2$ ile karıştırıldıktan sonra kızıl dereceye kızdırılır. Önce BaS'e indirgenen madde, $CaCl_2$'le $BaCl_2$ oluşturur. Kütle soğuduktan sonra kaynar su ile yıkanır. Çözeltiye Baryum iyonları ve reaksiyona girmemiş az BaS geçer. Kalan BaS'ü uzaklaştırmak için çözeltiden kısa bir süre CO_2 geçirilir. Ayrılan $BaCO_3$ çökeltisi, HCl katılarak biraz buharlaştırılır. Derişik çözelti soğumaya bırakıldığında 2 mol kristal suyu içeren renksiz kristaller şeklinde $BaCl_2$ ayrılır.

$$BaSO_4 + 2C \rightarrow BaS + 2CO_2$$
$$BaS + CaCl_2 \rightarrow BaCl_2 + CaS$$
$$BaS + CO_2 + H_2O \rightarrow BaCO_3 + H_2S$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

35. BARYUM NİTRAT: $Ba(NO_3)_2$

Özellikleri

M: 261,38 g/mol. Renksiz, saydam, düzenli oktaederlerden oluşur. Kristallendirme 12°C'ın altında yapılırsa 2 mol kristal suyu içeren kristaller, 20°C'da yapılırsa susuz kristaller (kristalin toz) oluşur. E.N.: 575°C. Kuru kuruya ısıtılırsa oksijen kaybederek nitrite dönüşür. Daha kuvvetli ısıtılırsa oksid oluşur. Suda az, alkolde hiç çözünmez. 100 g su 20°C'da 9 g Baryum nitrat çözer. Zehirlidir. Vakum tübü endüstrisi, yeşil sinyal lambaları, BaO_2 üretiminde kullanılır.

Hazırlanışı

1- Viterit'in ($BaCO_3$) HNO_3 veya $Ca(NO_3)_2$ ile reaksiyona sokulmasından, ya da $BaCl_2$'ün $NaNO_3$ çözeltisi ile reaksiyonundan elde edilebilir.

$BaCO_3 + Ca(NO_3)_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + CaCO_3$,

$BaCl_2 + 2NaNO_3 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + 2NaCl$

2- $BaSO_4$'ın toz kömür ile kızdırılması ve ele geçen BaS'ün seyreltik HNO_3'de çözülmesi. 47 g ince toz şeklinde $BaSO_4$, 12 g ince odun kömürü tozu ile iyice karıştırılarak porselen bir krozenin yarısına kadar gelecek şekilde doldurulur. Üzeri toz kömürle örtülür. Bir kapak ile kapatılan kroze 2 saat kadar hamlaçta kızıl dereceye kadar kızdırılır. Kroze soğuduktan sonra esmer kırmızımsı renkli sünger görünüşlü olan madde toz edilir.

$BaSO_4 + 4C \rightarrow BaS + 4CO$

Toz edilen BaS, 600 mL seyreltik HNO_3 çözeltisine azar azar katılır. Seyreltik asid hazırlanırken, 25 mL der. HNO_3 d. su ile 600 mL'e tamamlanır. Karışım kaynatılıp süzüldükten sonra berrak çözelti kristallenme başlayıncaya kadar buharlaştırılır. Ayrılan kristaller bir nuçeden süzülür. Biraz soğuk su ile yıkanır ve radyatör üzerinde ya da etüvde 100°C'da kurutulur.

$BaS + 2HNO_3 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + H_2S$. Ana çözelti derişiklendirilerek biraz daha kristal elde edilebilir. Verim: 45-50 g.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

36. BARYUM PEROKSİD: BaO_2

Özellikleri:

M: 169,36 g/mol. Beyaz veya grimsi beyaz renkli, zehirli, suda güç çözünen bir tozdur. Kuru kuruya ısıtıldığında yaklaşık 800°C'da oksijen kaybederek BaO'e dönüşür. Suda çözünmez fakat, uzun süre su ile temasta kalırsa, 8 mol sulu renksiz kristaller ($BaO_2.8H_2O$) oluşur. Hidrojen peroksidle $BaO_2.H_2O_2$ bileşiği oluşur. Renkli cam üretimi, H_2O_2 ve O_2 üretimi ve tekstil boyamada kullanılır.

Hazırlanışı

130g $Ba(NO_3)_2$, toprak ya da porselen krozede ağır ağır kızıl dereceye kadar kızdırılır. Soğuduktan sonra kroze kırılarak elde edilen esmer renkli, süngerimsi görünüşlü sert madde (BaO), küçük parçalar şekline getirilir ve havanın nemini çekmeden tartısı belli uzun bir cam boruya doldurulur. Boru doluyken de tartılarak aradaki farktan BaO tartısı bulunur. Borunun üzeri bir amyant parçasıyla örtülür ve alttan bir sıra bekle kızdırılır. Borunun diğer ucuna geçirilen kısa bir cam boru ile boru su trombuna bağlanır. Musluğun hafifçe açılmasıyla oluşan vakum borunun bir ucundan diğerine doğru bir hava akımının oluşmasını sağlar. Ancak hava boruya girmeden önce içinde sudlu kireç bulunan bir borudan ve der. H_2SO_4'lü bir yıkama şişesinden geçirilerek kurutulur. 2-3 saat sonra, reaksiyon biter ve boru kendi halinde soğumaya bırakılır. Yeniden tartılır, aradaki fark BaO tartısının onda biri kadar olmalıdır, daha az ise boru bir süre daha kızdırılır.

$$BaO + (1/2)\ O_2 \underset{800°C}{\overset{500°C}{\rightleftharpoons}} BaO_2 + 19\ kal.$$

37. BAZİK BAKIR KARBONAT: $CuCO_3.Cu(OH)_2$

Özelikleri

Yeşil toz şeklindedir. Malahit yeşili de denir. Suda çözünmez, sulu seyreltik NH_3'da çözünür. Alkali ortamda 150°C'a kadar dayanıklıdır, 220°C'da bozunur. H_2S'e de dayanıksızdır. d:3.85 g/cm^3.

Hazırlanışı

$Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$'nun sulu çözeltisi, ekivalent miktarda Na_2CO_3 ya da K_2CO_3 içeren bir çözelti ile oda sıcaklığında reaksiyona sokulur. Çeşitli bileşimlerde olabilen yeşilim-

si-mavi renkli ve bir ölçüde kolloidal olan bir çökelti oluşur. Bu çökelti ana çözelti içinde yavaş yavaş kristalize $CuCO_3 . Cu(OH)_2$ şekline dönüşür. Başlangıç maddesi olarak $Cu(CH_3COO)_2$ veya $CuSO_4.5H_2O$'da kullanılabilir.

$$2Cu(NO_3)_2 . 3H_2O + 2Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow CuCO_3 . Cu(OH)_2 + CO_2 + 4NaNO_3$$
$$483.2 \qquad 212.0 \qquad 18.0 \qquad 221.2 \qquad 44.0 \qquad 340.0$$

38. BAZİK BİZMUT NİTRAT: $4Bi_2O_3.3N_2O_5.9H_2O$

Özellikleri

Çok ince yaprakçıklardan oluşan çok beyaz bir tozdur. Kozmetikte İnci beyazı adıyla tanınır. Beyaz pudra ve kremlerin üretiminde kullanılır. M = 2350 g/mol.

Hazırlanışı

Bizmut nitratın su ile hidrolizinden elde edilir. 10 g Bizmut nitrat 4 katı soğuk su ile ezildikten sonra yaklaşık 210 mL kaynar su içine dökülür. Oluşan çökeltinin dipte toplanması için bekletilir ve üstteki berrak kısım dekante edilir. Kalan çökelti aynı miktar su ile bir kez daha yıkandıktan sonra nuçeden süzülür ve 30°C'ı aşmayan bir sıcaklıkta kurutulur.

39. BAZİK ve NÖTRAL KURŞUN KARBONAT: $2PbCO_3.Pb(OH)_2$ ve $PbCO_3$

Özellikleri

Bazik kurşun karbonat, M = 775,67 g/mol, beyaz hekzagonal kristaller şeklindedir. $E.N._{diss.}$: ~180°C, d: 6.52 g/cm^3. Nötral kurşun karbonat, renksiz, M = 267,22 g/mol, rombik kristaller, $E.N._{diss.}$: 300°C, d: 6,69 g/mL.

Hazırlanışı

37.9 g $Pb(CH_3COO)_2 . 3H_2O$ ve 11.2 g PbO, 300 mL sıcak suda çözülür. Aset asidi ile asitlendirilir. Soğutulur. 6g Üre katılarak karıştırılır ve süzülür. Kalın ve dayanıklı camdan bir reaksiyon tübünde 12 saat süreyle 180°C'da ısıtılır. Ele geçen $PbCO_3$ ve $2PbCO_3.Pb(OH)_2$ karışımı suyla yıkanarak ayrılır. Başlangıçta hazırlanan kurşun tuzlarının sulu çözeltisi seyreltik olursa ana ürün bazik bileşiktir. Ürün kristalize görünüştedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

40. BETA DEMİR (III) OKSİT-1-HİDRAT: β–$Fe_2O_3.H_2O$

Hazırlanışı

$2FeCl_3 + 4H_2O \rightarrow \beta\text{–}Fe_2O_3.H_2O + 6HCl$

Bir erlenmayerdeki 4 litre taze hazırlanmış 0.1 M demir (III) klorür çözeltisi, sıcaklık 8 saat sonra 80°C'a ulaşacak şekilde uygun bir hızla yavaşça ısıtılır. Bu sıcaklık 2 saat süre ile korunur, sonra oluşan sarı çökelti oda sıcaklığında 24 saat bekletilir. Üstteki sıvı uzaklaştırılır ve çökelti suyun 3 litrelik kısımları ile dikkatli dekantasyonla yıkanır. Çökelti 12 litre kapasiteli bir cam kavanoza aktarılır ve suyun 12 litrelik kısımları ile 11 kez yıkanır. Bu yıkama suyuna peptizleşmeyi (kolloidal halde dağılma) önlemek için gerekli olan enaz miktarda amonyak katılır.★

Sarı çökelti en son, suyun 12 litrelik kısımları ile yıkanır, santrifüjlenir ve bir etüvde 110°C'da kurutulur.

100 g $FeCl_3.6H_2O$'dan 35 g'lık hidroz (sulu) β–1–hidrat veya β–FeOOH elde edilir. Son aşamalardaki çökeltme işlemi çok yavaştır ve bir santrifüj kullanımı çok zaman kazandırır.

Analizi

Örnekteki klorür miktarı, tartılmış bir kısmını ılık, derişik nitrik asitte çözerek belirlenir. Asidin aşırısını uzaklaştırmak için yapılan buharlaştırmadan ve suyla seyreltmeden sonra klorür AgCl şeklinde çöktürülür, amonyakta çözülür, seyreltik nitrik asitle yeniden çöktürülür ve tartılır. Birleştirilen süzüntülerdeki demir (III) amonyakla çöktürerek belirlenir. Standart işleme göre Fe_2O_3 şeklinde tartılır. Analitik sonuçlar Fe:Cl oranının 40:1 olduğunu göstermektedir.

★ Eğer amonyak demir (III) klorürün aşırısı uzaklaştırılmadan katılırsa kırmızı kahverenkli sulu demir (III) oksit çökelecektir. Peptizleşme normal miktarın 1/10'una kadar verimi düşürebilecek ciddi kayıplara neden olur.

41. BİS(2, 4-PENTANDİONATO) KROM (II): $Cr(C_5H_7O_2)_2$

Özellikleri

Kuru bis(2, 4-pentandionato) krom (II), susuz asetata benzer şekilde piroforik (havada tutuşan) bir maddedir ve yalnızca oksijenin mutlak yokluğunda kullanılabilir. Suda hemen hemen çözünmez ve suyla koyu kahverenkli bir katı ve hidrojen (gaz) oluşturarak yavaşça reaksiyona girer. Asetatın su ile reaksiyonu aşırı derecede yavaş olduğundan, asetilasetonatın çok daha etkin bir indirgeme vasıtası olduğu düşünülmelidir. Karbon disülfürde az miktarda çözünür ve etanoldeki çözünürlüğü 6.10^{-3} mol/L'dir. 218-219°C'da erimeksizin bozunur ve 100-105°C'da 10^{-2} mmHg basınç altında süblimleşir.

Hazırlanışı

$Cr(C_2H_3O_2)_2.su + 2C_5H_8O_2 \rightarrow Cr(C_5H_7O_2)_2 + 2HC_2H_3O_2 + su$

Çöktürülen krom (II) asetat preparatının sonuncu yıkamasından sonra (Bz. Susuz krom (II) asetat ve monohidratı) reaksiyon kabına küçük bir miktar havası giderilmiş su konulur, yıkanmış krom (II) asetat keki kırılır ve suyu süzme bölmesine geçirilerek reaksiyon balonuna geri döndürülür. Elde edilen krom (II) asetat-1-hidrat miktarına (6.2 g) karşılık miktarda 2, 4-pentandion [10 mL (9.76 g = 0.098 mol)], E bölgesinden eklenir ve kap az bir miktar su ile yıkanır. Hemen bir sarı-kahverengi renk oluşur. Yine de, reaksiyon bir katı ile suyla yalnızca kısmen karışan bir sıvı arasında olduğundan ve reaksiyon ürünü bir katı olduğundan yeterli reaksiyon süresi sağlanmalıdır. Reaksiyonun tamamlandığından emin olmak için zaman zaman karıştırmanın yapıldığı 15 dakikalık süre yeterli olabilir. Böylece oluşan bis (2, 4-pentandionato) krom (II) olabildiğince çabuk elde edilmeli ve kurutulmalıdır. Taze hazırlandığı zaman açık sarı-kahverengi renktedir. Eğer kurutulmazsa yavaşça koyu kahverengi bir renk alır. Ürün süzüldükten ve suyla yıkandıktan sonra bölme balondan ayrılır ve krom (II) asetat-1-hidrat için anlatılan işlemde belirtilen şekilde kapatılır. Sarı-kahverenkli çökelti nemli görünüşünü kaybedene kadar oda sıcaklığında vakumda kurutulur ve sonra 100°C'da vakumda birkaç saat süre ile ısıtılır. Verim: 7.65 g'dır ($CrCl_3.6H_2O$'ya göre % 90). Analizi: Hesaplanan: Cr, 20.79; C, 48.00; H, 5.65. Bulunan: Cr, 20, 3; C, 47.8; H, 5.6.

42. Bis(ETİLENDİAMİN) NİKEL (II) KLORÜR:

Özellikleri

Bis(etilendiamin) Nikel (II) klorür açık mavi prizmalardan oluşur. Suda çok çözünür. Metanolde hemen, aseton ve mutlak etanolde yalnızca biraz çözünür. Ancak % 95'lik etanolde biraz daha fazla çözünür. Grossmann ve Schück tarafından bildirilen 1-hidratın aksine olarak, madde 300°C'ın altındaki sıcaklıklarda erimez fakat 290°C dolayında yavaşça beyaz bir kristalin maddeye dönüşerek bozunma göstermektedir.

Hazırlanışı

$2[Ni(en)_3]Cl.2H_2O + NiCl_2.6H_2O \rightarrow 3[Ni(en)_2]Cl_2.xH_2O + H_2O$

5 g Nikel (II) klorür 6-hidrat ve 12.1 g tris (etilendiamin) Nikel (II) klorür 2-hidrat öncelikle bütün tuzlar çözünene kadar çalkalanarak 47.5 mL metanol ve 2.5 mL suyun bir karışımı ile 5 dakika süre ile geri soğutucu altında çok şiddetli olmayacak şekilde ısıtılır. Güzel koyu mavi bir çözelti oluşur. Bu çözelti henüz ılık iken ağırlık farkı yardımı ile 400 mL'lik bir behere süzülür ve balon ve kağıt 5 mL sıcak metanol ile bir kez yıkanır. Mavi çözeltinin 2-3 mL'sine 3-4 mL aseton yavaşça katılarak ve kristaller oluşana dek kabın çeperine sürtme uygulayarak veya çalkalayarak çekirdek kristaller elde edilir. İki sıvı fazın ayrılması çok fazla aseton katıldığına işaret eder ve kristallerin oluşumunu zorlaştırır. İyice karıştırılan mavi çözelti kütlesine 3-4 dakika içinde bir damlatma hunisinden 50 mL aseton katılır. Bir manyetik karıştırıcı en uygunudur. Karıştırma sürdürülürken 50 mL aseton daha damla damla katılır, çözelti zaman zaman daha önce hazırlanmış olan çekirdek kristallerin küçük miktarları ile aşılanır. Kristaller artık çözünmediğinde bütün çekirdek kristalleri katılabilir. Kalan asetonun katılmasından sonra karıştırma 10 dakika daha sürdürülür. Çöktürülen ürün bir kaba, sinterleşmiş cam kroze üzerinde tromp vasıtasıyla toplanır, asetonun 15-20 mL'lik kısımları ile iki kez yıkanır ve 100-105°C'daki bir etüve konularak yarım saat süre ile kurutulur. Verim 11 g'dır (% 84). Bütün miktarlar iki katına çıkarılırsa eşit miktarda güvenilir sonuçlar elde edilir.

43. BİS (N,N'-DİSALİSİLALETİLENDİAMİN) -μ- AKUADİKOBALT (II)

{Bis[N,N'-bis(o-hidroksibenzilidin)etilendiamin]-μ-akuadikobalt (II)}

$2C_{16}H_{16}N_2O_2 + 2CoCl_2 + 4NaOH \rightarrow \{[Co(C_{16}H_{14}N_2O_2)]_2H_2O\} + 4NaCl + 3H_2O$

Salisilaldehit ve etilen diaminden hazırlanan bir şif bazı olan N-N' -disalisilaletilendiaminin kobalt(II) türevi ilk olarak Pfeiffer, Breith, Lübbe ve Tsumaki tarafından tarif edilmiş ve Tsumaki tarafından daha ayrıntılı incelenmiştir. Daha sonraları; onun, bünyesindeki su molekülünün herbiri şif bazının kuadridentat (4 dişli) kelat yapıcı molekülü ile çevrelenmiş olan iki kobalt atomu arasında bir köprü oluşturucu grup (μ - akua) olarak davrandığı bir iki çekirdekli bileşik olduğunu gösteren Diehl ve arkadaşları tarafından yoğun şekilde incelenmiştir. Bu madde oksijeni tersinir olarak absorplama ve serbest bırakma eşsiz özelliğine sahiptir. Oksijen katılmasının iki kobalt atomu arasında ikinci bir köprü oluşturan ve her bir kobalt atomunun altıncı koordinasyon yerini dolduran bir perokso grubunun oluşumu ile vukubulduğu düşünülmektedir.

Böylece, ağırlıkta % 4.79 luk bir kazanca karşılık olmak üzere, her bir iki kobalt atomu başına bir oksijen molekülü absorplanır.

Bileşik; ilk defa kobalt asetat, etilendiamin ve salisilaldehidi bir sulu alkol reaksiyon ortamında eş zamanlı olarak (aynı zamanda) biraraya getirmekle hazırlanmıştır. Bu işlemde dikkat sarfedilmediği takdirde ürün nisbeten saf değildir fakat aşağıda bahsedilen faktörlerin hepsi kontrol edilirlerse bu direkt karıştırma yöntemi ile tatmin edici sonuç alınabilir. Daha iyi bir işlem, şif bazının önceden oluşumunu ve müteakiben bir kobalt tuzu ile reaksiyona girmesini kapsar. Bu şekilde, doğru etilendiamin/salisilaldehit stökiyometrik oranına sahip bir ürün elde edilir. Ekivalent miktarlardan az miktarda uzaklaşma ya da direkt karıştırma yönteminde yetersiz karıştırma ürünün salisil aldehidin kobalt türevi, kobalt-etilendiamin bileşikleri veya şif bazı ile kirlenmesine yol açar.

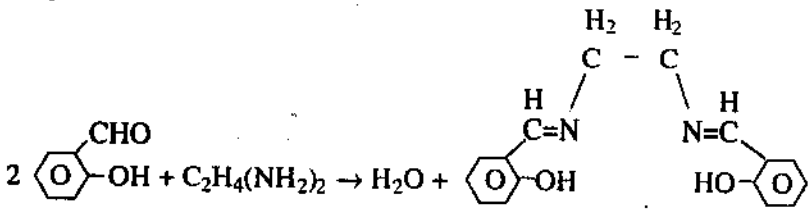
Önerilen sentez; hepsi de (hiçbiri) oksijene karşı aktif olmayan, zeytin rengi, siyah ve kırmızı renkteki üç yan ürünün oluşumu ile belirli koşullarda karmaşık hale gelir. Zeytin renkli yan ürün, oksijen-taşıyan maddenin ya maddenin oluşumu sırasında ya da kurutma sırasında sıcak su ile normalden uzun süre etkileşmesi ile oluşur. Özellikle sıcak iken herhangi bir serbest asidin varlığı bu yeşil renkli yan ürünün oluşumunu destekler. Bu nedenle bu işlemdeki bir kritik nokta, mümkün olduğu kadar çabuk gerçekleştirilmesi gereken kurutma safhasıdır.

Siyah renkli yan ürün, özellikle alkol varlığında oksijen taşıyıcı bileşikten oksijen ile temas sonucu oluşur. Burada verilen işlemde oluşumu gözlenmez. Suda çözünür ve yıkamakla uzaklaştırılır. Kırmızı renkli yan ürün oksijen taşıyıcı bileşik üzerine alkali etkisinden oluşur. Aşağıda verilen işlemde bunun oluşumunu önlemek için alkalinin bir miktar eksiği kullanılır. Oksijen taşıyıcı bileşik ile izomeriktir fakat oksijene karşı aktif değildir.

Özellikleri

Bis-(N-N' -disalisilaletilendiamin)-μ-akuadikobalt piridin, kloroform ve benzende bir miktar çözünen; vişne çürüğü renkli mikrokristalin bir maddedir. Piridin ve kloroformdan, vakumda 120°C'de ısıtılarak uzaklaştırılabilecek olan kristallenme çözücüsü ile kristallenir. Mamafih, oluşan ürünün oksijen taşıma kapasitesi düşüktür. Madde kuru halde oksijeni absorplar ve rengi vişne çürüğünden siyaha döner. Maddenin oksijenlenmesi basınç ve sıcaklıktan büyük ölçüde etkilenir, 20°C sıcaklık dolayında maksimumdur. Oksijen maddeyi 65°C'ye ısıtmakla uzaklaştırılır. Azot (II) oksit ve azot (IV) oksidi de absorplar fakat bu absorpsiyonlar tersinmezdirler. Karbon monoksit, nitröz oksit ve kükürt dioksidi absorplamaz. Maddenin oksijeni uzaklaştırılmış şekli paramanyetiktir, oksijenlenmiş şekli ise diamanyetiktir. 3-Aminofitalhidrazidin (luminol) hidrojen peroksit içeren alkali çözeltideki luminesansını katalizler. Bileşik oldukça zehirlidir, ince taneli tozunun solunmasından kaçınılmalıdır.

Hazırlanışı



$(C_{16}H_{16}N_2O_2)$

$$2C_{16}H_{16}N_2O_2 + 2CoCl_2 + 4NaOH \rightarrow \{[Co(C_{16}H_{14}N_2O_2)]_2H_2O\} + 4NaCl + 3H_2O$$

N-N'-disalisilaletilendiamin. Salisilaldehit, kalsiyum karbonat ile temas halinde çalkalamakla ya da bekletmekle ve takiben destilasyon ile saflaştırılır. 244 gram (2 mol) saflaştırılmış maddenin 1 litre % 95'lik kaynar etil alkoldeki bir çözeltisine 60.1 gram (1 mol) etilen diamin katılır; bu, uygun miktarda sulu çözeltiyi tartarak ölçülür. Eğer etilendiaminin konsantrasyonu yüzde birkaç hassasiyetle bilinmiyor ise, bir miktar örnek metil kırmızısı indikatörlüğünde bir standart aside karşı titre edilmelidir. 20-30 saniye içinde kütle parlak sarı, kristalin bir madde oluşumu ile katılaşır. Reaksiyon karışımı soğutulur, bir Büchner hunisinden süzülür ve çökelti kurumak üzere absorplayıcı kağıt üzerine ince tabakalar halinde yayılır. 6 litre sıcak % 95'lik alkolden yeniden kristallendirilebilir veya daha fazla saflaştırmadan kullanılır. Tam olarak kurutulmaz ise yeni safhada bir miktar daha çabukça çözünecektir. Verim 255 gramdır (% 95). Bileşik 123°'de erir.

Bis-(N-N'-disalisilaletilendiamin)-μ-akuadikobalt. 1 mol (268 gram) ince öğütülmüş disalisilaletilendiamin, 79.5 gram (2 molden 0.5 gram eksik) sodyum hidroksit ve 5 gram sodyum asetat ($NaC_2H_3O_2.3H_2O$) 3 litre kaynar suda çözülürler. Disalisilaletilendiaminin çözülmesi 10-20 dakika gerektirir ve maddenin öğütülme durumuna ve karışımın karıştırılmasına bağlıdır. Sonra 238 gram (1 mol) heksahidrat kobalt (II) klorürün ($CoCl_2.6H_2O$) 500 ml sıcak sudaki bir çözeltisi katılırken karışım bir kırmızı-kahverenkli pastaya dönüşene kadar karıştırma sürdürülür. Kütle 1/2 inç yükseklikte su ile örtülür ve en az 15 dakika bekletilir. Sonra ana likörün çoğu uzaklaştırılana kadar santrifüjlenir* ve geride sert bir kek kalır. Her biri 250 ml olan 3 kısım su katılır, her bir katmadan sonra sıvı santrifüj ile uzaklaştırılır. Kek santrifüj kabından alınır ve hiç bir büyük tanecik kalmayıncaya ve uniform bir çamur elde edilinceye kadar 1.5 litre su ile iyice karıştırılır. Yeniden santrifüjlenir ve son olarak bir kaç yüz mililitre su ile yıkanır. Süzüntü asla renksiz olmayacaktır fakat açık kahverenkli olacaktır. Son olarak kek mümkün olduğunca kuruyuncaya kadar santrifüjlenir. Eğer bir letter pres sağlanabilirse** kek bir kaç kat havlu ile sarılmalı ve preslenmelidir. Sonra küçük parçalara kırılır ve 100°C'de iyi bir vakumda kurutulur. Sonuçtaki vakum kurutma cihazının komplike olması gerekmez fakat geniş bir gaz çıkışı ve buharın çıkışını yeterince kolaylaştıracak bir soğutucusu (yoğunlaştırıcı) olmalıdır. Bir su pompası

(trombu) yeterince büyük hacımda buharla çalışmayacağı için bir su pompasına direkt olarak bağlantı yetersiz olur. Yeterli bir kurutucu 2 inç çapında ve 36 inç uzunluğundaki bir payreks borudan imal edilebilir. Bu boru, az miktarda daha kısa olan ve içinden buharın geçebileceği bir ceket olarak görev görecek olan 3 inç çapındaki ikinci bir payreks boru ile çevrelenir. İçteki boru; yine bir buhar girişi olarak görev görecek olan, uygun çaptaki lastik borunun birkaç sırası vasıtası ile bir uçtan dıştaki boru içine eş merkezli olarak tutturulabilir. Diğer uçta, kondensatın kaçışı için bir boşluk bırakacak şekilde, lastik borunun tek bir sırası kullanılabilir. Madde, bir kalay levha şeridini bir yarı dairesel kesitli şekle bükmekle yapılmış olan bir tepsinin üzerindeki iç boruya yerleştirilir. Bu borunun bir ucu tıpa ile kapatılır ve diğeri 0.75 inç çapındaki bir boru vasıtası ile bir soğutucuya, toplayıcıya ve su pompasına (trombuna) bağlantılandırılır. Yoğunlaştırıcı ve toplama kabı basit şekilde, bir akar su akımı ile soğutulan 1 litrelik yuvarlak dipli bir balondan oluşabilir. Verim 300 gramdır (% 90), oksijen taşıma kapasitesi % 4.7-4.8'dir, teorik kapasite % 4.79 dur.***

*Bir santrifüj bulunamaz ise, yerine tromp ile süzme yapılabilir. Mamafih, kek üzerinde kalan artık su bir madde santrifüjlendiğinde tromp ile süzüldüğü zamankinden daha azdır. Bu nedenle santrifüj kullanımı tercih edilmelidir. Bu amaçla bir bronz kabı olan; International Equipment Company, No 418 santrifüjü idealdir.

**Eğer madde santrifüjleme ile ayırılmış ise su kuvveti ile işleyen (hidrolik) bir presin kullanımı arzu edilir ve eğer tromp ile süzülmüş ise bu hemen hemen gereklidir.

***Maddenin oksijen taşıma kapasitesi bir kayıkçık üzerindeki bir tartılmış örneği arttırılmış basınç altında oksijene ya da havaya maruz bırakmakla ve ağırlık artışını elde etmekle belirlenir. Bu en iyi şekilde; bir vidalı başlık, basınç ölçüsü, oksijen tankı ya da hava akımına bağlantı ve boşaltma musluğu ile donatılmış bir metal boru içinde gerçekleştirilebilir. Bileşiği doyurmak için 100 paund basınç altında oksijen içinde, daha sonra basıncın kaldırılacağı ve kayıkçığın hızla tartılacağı 10 dakikalık bir süre yeterlidir. Genellikle örneğin başlangıçtaki tartımının doğruluğundan emin olmak için maddeyi 100°'de vakumda deoksijene (oksijenini gidermek) etmek gereklidir. Maksimum oksijen taşima kapasitesi oksijenasyon ve deoksijenasyonun iki ya da üç defa tekrarlanmasından sonra elde edilir.

44. BİZMUT FOSFAT: $BiPO_4$ (Bismugel)

Özellikleri

Kokusuz, toz veya çok ince monoklinik kristallerden oluşan, renksiz bir maddedir. Su ile uzun süre kaynatılsa bile hidrolizlenmez. Isıtılmakla erimez. Der. HNO_3 ve HCl'de çözünür. Fizyon ürünlerinden plutonyum'un ayrılması, optik cam üretiminde ve antiasid olarak tıpta kullanılır. M=303,975 g/mol.

Hazırlanışı:

Bizmut nitratın seyreltik HNO_3 ortamında sekonder sodyum fosfat ile reaksiyonu sonucu elde edilir.

$$Bi(NO_3)_3 + Na_2HPO_4 \longrightarrow BiPO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3$$

15 g $Bi(NO_3)_3$, 7 g sekonder sodyum fosfat ($Na_2HPO_4 . 12H_2O$) ve biraz der.HNO_3 ve sudan oluşan reaksiyon karışımı su banyosunda ısıtılır. Çözünme tamamlanınca soğumaya bırakılır. Bir süre sonra ince kristaller şeklinde $BiPO_4$ ayrılır. Süzülür, yıkanır ve kurutulur.

45. BİZMUT NİTRAT: $Bi(NO_3)_3.5H_2O$

Özellikleri:

5 mol kristal suyu içeren, renksiz, iri kristallerden oluşur. Çok nem çekici olup, 78°C'da, kristal suyunda çözünerek hidrolizlenir. Suda çözünmeyen bazik bizmut nitrat ayrılır. M=485 g/mol.

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \rightarrow BiONO_3 + 2HNO_3$$

$$2Bi(NO_3)_3 + 3H_2O \longrightarrow Bi_2O_3 + 6HNO_3$$

Diğer Bizmut tuzları ve alkaloidlerin çöktürülmesinde vs. kullanılır.

Hazırlanışı

Metalik Bizmut'un der.HNO_3'de çözülmesiyle elde edilir. 100 g ince toz halindeki bizmut 500 g der.HNO_3 ile büyük bir balonda tümüyle çözününceye kadar su banyosunda ısıtılır. Çözelti soğuduktan sonra içindeki az safsızlıktan kurtarılması için (bizmut arsenat gibi) süzülür. Berrak çözelti porselen bir kapsülde kristallenme başlayıncaya kadar buharlaştırılarak derişiklendirilir. Soğumayla ayrılan kristaller bir nuçeden süzülür ve biraz der.HNO_3 ile yıkandıktan sonra, bir desikatörde der.H_2SO_4 üzerinde kurutulur. Kalan ana çözelti yeniden derişiklendirilerek kristallendirilir.

46. BİZMUT OKSİİYODÜR: BiOI

Özellikleri:

Pembe-gül kurusu renginde küçük yaprakçıklardan oluşur. Suda hiç çözünmez. M=351,91 g/mol.

Hazırlanışı:

BiI_3'ün fazla miktarda su ile kaynatılmasıyla elde edilir. 10g BiI_3, biraz su ile porselen bir havanda ezilir. Üstteki sulu süspansiyon 600 mL'lik bir behere aktarılır. BiI_3'ün tümü azar azar suyla ezilerek, sonuçta 200-400 mL su ile süspanse edilmiş olur. Beherdeki çözelti 1-2 saat kadar kaynatılır. Hidroliz sonucu oluşan çökelti süzülür, su ile yıkanır ve 100°C'ı aşmayan bir sıcaklıkta kurutulur. Verim: 7,5 g.

47. BİZMUT SÜLFAT: $Bi_2(SO_4)_3$

Özellikleri:

Renksiz, beyaz uzun iğneler şeklinde kristallerden oluşur. çok nem çekicidir. Su ve alkol ile hidrolize uğrayarak suda güç çözünen bazik bizmut sülfata dönüşür.

$Bi_2(SO_4)_3 + H_2O \rightarrow Bi_2O(SO_4)_2 + H_2SO_4$. M=706 g/mol.

Hazırlanışı

Bi_2O_3'in der.H_2SO_4 ile su banyosunda ısıtılmasıyla elde edilir. Bi_2O_3'ün der.H_2SO_4 ile sıcakta çözülmesiyle ele geçen berrak çözelti porselen bir kapsülde, su banyosu üzerinde derişiklendirilir. Soğumaya bırakılır. Oluşan ince uzun kristaller nuçeden süzülür ve az miktarda der.H_2SO_4 ile yıkanarak, desikatörde der.H_2SO_4 üzerinde kurutulur.

48. BOR NİTRÜR: BN

Özellikleri

M=24,83 g/mol, E.N.: >2800°C, renksiz-beyaz amorf bir tozdur. Hava ve suya karşı çok dayanıklıdır. Asitlerde çözünmez. Ancak, su veya derişik kalevi ile kaynatılırsa yavaş yavaş NH_3 çıkışıyla bozunur. Borazan kübik kristalin modifikasyonudur. Bilinen en sert maddedir. Amorf modifikasyonu 3000°C de erir.

$BN + 3H_2O \longrightarrow B(OH)_3 + NH_3$

Havadaki oksidasyonu 1200°C'nin üzerinde başlar. Alaşımların, yarı iletkenlerin, refrakterlerin üretimi ve nükleer reaktörlerde kullanılır.

Hazırlanışı

1- Elementel Bor'un havada yaklaşık 900°C'da kızdırılmasıyla, ya da Boraksın Amonyum tuzları ile birlikte yüksek sıcaklığa ısıtılmasıyla oluşur. 5g Boraks ($Na_2B_4O_7 . 10H_2O$), tümüyle susuz duruma getirildikten sonra, 10g NH_4Cl'le karıştırılır. Üstü porselen bir kapakla örtülebilen bir porselen krozeye doldurularak, hamlaç alevinde olabildiğince yüksek bir sıcaklığa kızdırılır. Kroze soğuduktan sonra kırılarak, reaksiyon ürünü öğütülür ve az HCl katılmış sıcak su ile birçok kez yıkanır. Su ile kaynatılır, süzülür ve vakum desikatöründe der. H_2SO_4 üzerinde kurutulur. Verim: 0.3 g.

2- Kızdırılmış ve ince toz edilmiş B_2O_3, 1,5-2 katı üre ile karıştırılarak bir porselen krozeye konur. Karışım akkor dereceye kadar kızdırılır, soğumaya bırakılır ve öğütülür. Birkaç damla HCl katılmış su ile yıkanır, süzülür ve etüvde kurutulur.

$B_2O_3 + H_2NCONH_2 \longrightarrow 2BN + CO_2 + 2H_2O$

49. BOR OKSİT (Gözenekli)

$2H_3BO_3 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O$

Borik asidin ergitilmesi ile hazırlandığında Bor oksit büyük güçlükle öğütülebilecek çok sert ve kırılması zor bir kütle oluşturur. Yine de, kristalize Borik asidin vakumda dikkatli bir şekilde ısıtılması ile susuz oksit gözenekli bir şekilde oluşturulabilir. Oluşan ürün kolayca toz edilebilir.

Özellikleri

Saf kristal haldeki Borik asitten elde edilen Bor oksit kar beyazı, gözenekli ve hafifçe sinterleşmiş bir maddedir. Kolayca toz edilebilir fakat bu işlem sırasında atmosferik nem uzaklaştırılmalıdır. Sinterleşmiş malzeme oldukça reaktiftir ve su ile ıslatıldığında Fosfor (V) okside benzer şekilde ısı açığa çıkarır ve bir ses duyulur (kızgın malzemeye su dökülmesi ile duyulan tıslama)

Hazırlanışı

Kristalize Borik asit P_2O_5 üzerindeki bir kurutma tabancası içindeki bir küçük kaba konulur ve vakumda 200°C'da ısıtarak tümüyle dehidrate edilir. Su trombunun vakumu yeterlidir fakat daha iyi bir vakum seçilir. Sıcaklığın 200°C'a yavaşça yükseltilmesi gerekir. Aksi durumda

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

kütle sinterleşir ve nemin daha fazla uzaklaşması önlenir. Dehidrasyonun tamamlanmasından önceki ısıtma süresi kullanılan miktarın büyüklüğü oranında, 4 saate kadar, uzatılmalıdır. 3 g Borik asit için 1 saat ısıtma yeterlidir.

50. BOR TRİFLUORÜR

Özellikleri

Bor trifluorür, havada sis oluşturan renksiz bir gazdır ve batıcı, solunması zor bir kokusu vardır. –127°C'da erir ve –101°C'da kaynar. Kritik sıcaklığı –12.25°C ve kritik basıncı 49.2 atm dir.

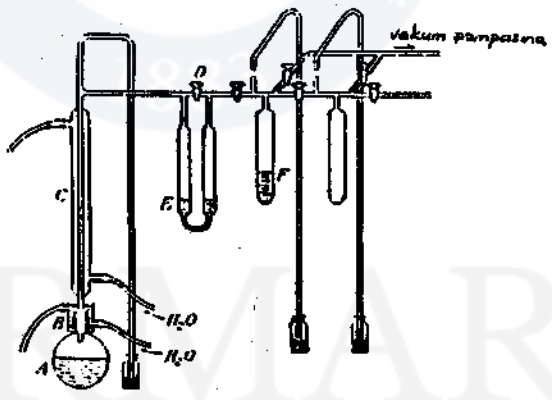
Hazırlanışı

A. Yüksek saflıkta Bor trifluorür'ün hazırlanması

$6NaBF_4 + B_2O_3 + 6H_2SO_4 \rightarrow 8BF_3 + 6NaHSO_4 + 3H_2O$

$6NH_4BF_4 + B_2O_3 + 6H_2SO_4 \rightarrow 8BF_3 + 6NH_4HSO_4 + 3H_2O$

300 g Sodyum fluoborat ve 50 g susuz Borik asit birlikte öğütülürler ve karışım bir standart konik bağlantılı (şilifli) bir litrelik bir balona konur. Yaklaşık 300 mL derişik H_2SO_4 katılır ve balona katı ile sıvıyı tümüyle karıştırmak için dairesel hareket yaptırılır. Sonra A balonu konik bağlantı B üzerinde 1:4 oranında sıcak parafin ve vazelinin Bor trifluorür'le doyurulması ile (ve aşırı BF_3'ün 130°C'de dışarı pompalanması) elde edilmiş olan bir kaydırıcı yağın kullanılmasıyla sisteme bağlantılandırılır.



Yüksek saflıkta bortrifluorür hazırlamak için düzenek.

D musluğu açılır ve sistem boşaltılır. Sonra balondan ve C soğutucusundan kaçan Hidroflüorik asit ve nemin uzaklaştırılması amacıyla, Bor fluorür'ü Bor oksitle doyurulmuş soğuk konsantre H_2SO_4 içeren E yıkama şişesinden (habbecikler halinde) geçmeye zorlamak için D musluğu kapatılır.

Balon yavaşça ısıtılır. İlk kısımda köpürme oluşabilir fakat bu bir el meşalesi ile sıvı yüzeyinde balonu bölgesel olarak çok sıcak yapmakla kontrol edilebilir. Köpürme sona erdiğinde karışım kuvvetlice ısıtılmalıdır. Bor trifluorirür F ampullerinde yoğunlaşır. Diğer ampul Bortrifluorürü aşağıda ampulun dibinde toplanacak şekilde eritmek üzere ısınırken gaz sıvı hava ile çevrelenmiş bir ampule çekilir. Bor trifluorür, ilk ve son kısımları atılarak, bir ampulden diğeri-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

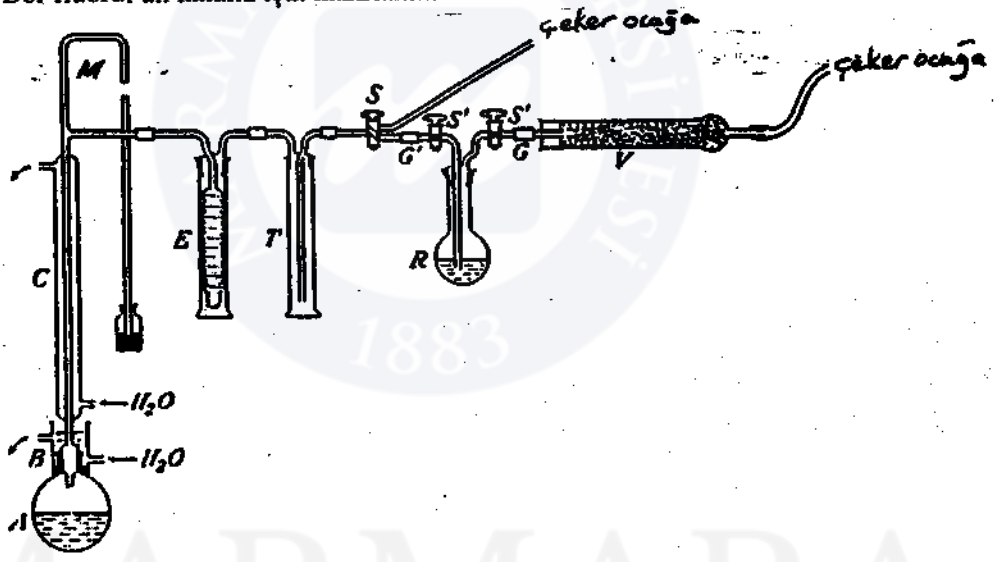
ne destillenerek kısmen saflaştırılabilir. Çok saf bir ürün gerekiyorsa bu, Bortrifluorürü Booth ve Bozarth tarafından verilen tipteki bir kolonda fraksiyonlandırmakla kolayca elde edilebilir. Böyle bir destilasyon spektroskopik olarak saf Bortrifluorür verir.

Bortrifluorür lastikle hemen etkileşime gireceğinden tümüyle cam malzemeden oluşmuş bir cihaz ve lastiksiz musluk kaydırıcı yağı kullanılmalıdır. Şilifli yüzeylerin sızıntı yapma ve yapışmalarına yol açacak olan kaydırıcı yağın erimesi olayını önlemek için, konik bağlantının çevresinde bir su sirküleli kapağın bulunması gerekir.

Birinci oluşum sırasında Bortrifluorürün bir kısmı sülfürik asidi doyurmak için kullanılacaktır zira 1 hacim asit yaklaşık 50 hacim gaz absorplar. Bunun dışında, verimler hemen hemen kantitatiftir.

Ayrıca, Amonyum fluoroborat yeniden kristallendirme ile daha çabuk saflaştırıldığından, sodyum fluoborat yerine bunun 287 gramı kullanılabilir.

B. Bor fluorür'ün kataliz için hazırlanması



Kataliz için BF_3 hazırlanmasında kullanılan düzenek.

Bor trifluorür SiF_4 gibi safsızlıkların bozmayacağı bir organik reaksiyonda katalizör olarak kullanılacaksa şekildeki cihaz önerilir. Çok saf Bor trifluorürün istendiği durumlar dışında, cam parçaların birbirlerine değmeleri koşuluyla cihazdaki bütün bağlantılar lastik olabilir. Böyle bir cihaz bağlantıların değiştirilmeye gerek göstermesine kadar bir süre için kullanılabilir. A şıkkındaki gibi üretilen gazyıkama şişesinde kullanılan ayni H_2SO_4-Borik oksit karışımını içeren, Friedrich'in yıkama şişesi E'den geçirilir. Sonra boş T tapanı vasıtası ile reaksiyon karışımını reaksiyona giren organik bileşikleri içeren R balonuna geçirilir. Bor trifluorürün aşırısı $CaCl_2$ tübü V'nin içinden çeker ocağa geçer.

Reaksiyona giren organik bileşikler tarafından absorplanan Bor triflurür miktarı; Bortrifluorür yol değiştirici içinden by-pass yapmak (yolunu değiştirmek) üzere 3 yollu S musluğunu zaman zaman çevirmekle ve R balonu içindekileri atmosferden korumak üzere S' musluklarını kapayarak belirlenebilir. Bu durumda cihazın G den G' ne kadar olan kısmı ayırılıp tartılabilir.

51. BORİK ASİD: H_3BO_3

Özellikleri:

İpek parlaklığında renksiz, kokusuz, altı köşeli yaprakçıklardan oluşur. E.N: ~171°C'dır. 110°C'da 1 mol su kaybederek meta bor asidine (HBO_2) dönüşür. Isıtma sürdürülürse 140°C'da 1 mol daha su kaybederek piro –ya da tetra– bor asidine ($H_2B_4O_7$) dönüşür. Kızıl derecede suyunu tümüyle kaybederek Bor trioksid verir.

$H_3BO_3 \rightarrow HBO_2 + H_2O$

$4HBO_2 \rightarrow H_2B_4O_7 + H_2O$

$H_2B_4O_7 \rightarrow 2B_2O_3 + H_2O$

1 litre suda 20°C'da 40 g borik asid çözünür. 100°C'da ise 291 g çözünür. Antiseptik, antibakterial ve antifungusit olarak kullanılır. M = 61,84 g/mol.

Hazırlanışı

Boraks çözeltisinin kuvvetli asitlerle reaksiyonundan elde edilir.

$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O \longrightarrow 2NaCl + 4H_3BO_3$

100 g Boraks ($Na_2B_4O_7 . 10H_2O$), 250 mL kaynar suda çözüldükten sonra içine azar azar 150 mL % 25'lik HCl katılır. Karışım bir gün dinlendirilir. Süzülür. Biraz su ile yıkanarak, az kaynar sudan kristallendirilir.

52. CİVA OKSİD (Sarı): HgO

Özellikleri

Sarı renkli amorf bir tozdur. Suda çözünmez,seyreltik asitlerde kolay çözünür. M=216,61 g/mol.

Hazırlanışı

Cıva-2-klorür veya nitrat çözeltisine kalevi aşırısı katılarak elde edilir. $Hg^{2+} + 20H^- \rightarrow HgO + H_2O$. 25 g $HgCl_2$'ün 200 mL sudaki çözeltisi 70°C'a ısıtıldıktan sonra 7.5 g NaOH'in 200 mL sudaki çözeltisi katılır. Oluşan çökelti bir saat kadar dinlendirilir ve üstteki berrak çözelti aktarılır. Kalan çökelti kalevi reaksiyon göstermeyinceye kadar su ile yıkanır. Süzülerek etüvde 100°C'da kurutulur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

53. CIVA OKSİD (Kırmızı): HgO

Özellikleri

Açık kırmızı renkli kristalin bir tozdur. Suda hiç çözünmez. Sarı cıva oksitten farkı tanecik büyüklükleri farkından ileri gelir. Sarı cıva oksid daha ince tanelidir ve kırmızıya göre suda eser miktarda da olsa biraz daha çok çözünür. 25°C'da sarı cıva oksidin sudaki çözünürlüğü 1:19300, kırmızı cıva oksidin ise 1:19500'dir.

Hazırlanışı

Cıva(I) veya (II) nitratın hafifçe ısıtılması ya da $HgCl_2$ (sühlime) çözeltisine kaynar derecede $Ba(OH)_2$ çözeltisi katılmasıyla elde edilir. Derişik bir konsantrasyonda hazırlanan $Ba(OH)_2$ çözeltisi, kaynar sıcaklıkta, kaynamakta olan $HgCl_2$ çözeltisine katılır. Önce koyu kahve daha sonra açık kırmızı renkte olan bir çökelti ayrılır. Karışım kaynar su ile seyreltilerek, sulu kısım üstten aktarılır. Çökelti su ile aktarma yöntemiyle yıkanır ve kurutulur.

$$Hg(NO_3)_2 \longrightarrow HgO + 2NO_2 + (1/2)O_2$$

$$2HgNO_3 \longrightarrow 2HgO + 2NO_2$$

$$HgCl_2 + Ba(OH)_2 \longrightarrow HgO + BaCl_2 + H_2O$$

54. *cis*-VE *trans*-TRİS (3-OKSOBUTANALATO) KROM (III)

Özellikleri

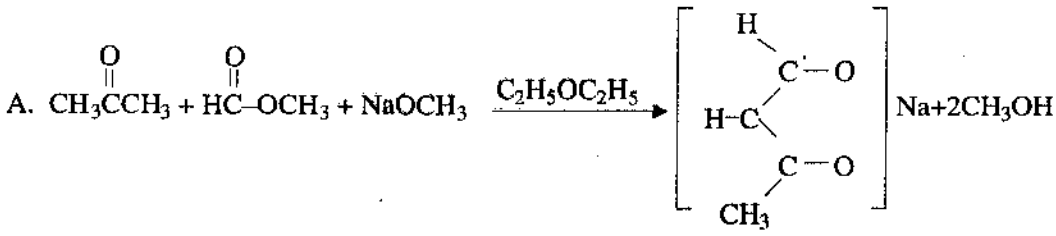
Tris (3-oksobutanalato) krom (III)'ün izomerleri benzen ve kloroformda çözünen, suda çözünmeyen kırmızı kristalin bileşiklerdir. İzomerlerin saflıkları en iyi şekilde kromatografi ile belirlenir. Her iki izomerin IR spektrumları 1585, 1500, 1430 ve 1335 cm^{-1}'de ana bantlar gösterir.

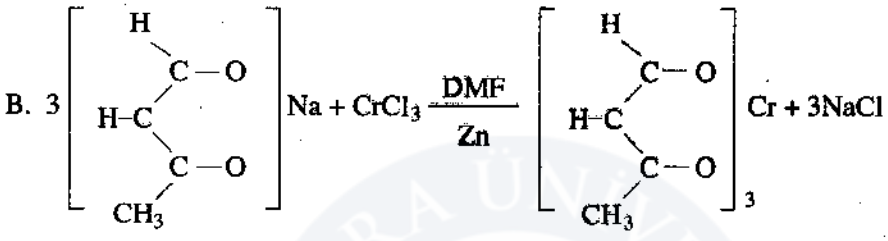
Cis- izomeri, içindeki 3 metil keto grubunun oktahedral yapının komşu köşelerinde bulunduğu bileşik olarak tanımlanır. Trans- izomeri metil keto gruplarının ikisini oktahedronun zıt tepelerinde taşır. *Cis*- ve *trans*- izomerlerinin her ikisi de dl-rasematlar olmalıdır. İzomerlerin yapıları, farklı kromatografik adsorpsiyonlarına (*cis*- izomeri alüminaya daha kuvvetli tutunur) ve izole edilen ürünlerin oranlarına (*trans* izomer çoğunluktadır) dayanılarak belirlenir.

Cis- ve *trans*- izomerlerinin ham karışımı bir quasi-aromatik sisteminkine benzer şekilde her bir kelat halkasının merkezi karbonunda nitratlandırılmış, bromlandırılmış ve tiyosiyonojenlendirilmiştir.

Hazırlanışı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ





Cis- ve *trans-*

A. 3-OKSOBUTANALATOSODYUM. 15 g (0.26 mol) kuru aseton (su içeriği % 0.5'ten az) 30 dakikalık bir süre içinde, bir damlatma hunisi yardımı ile bir kurutma tübü ve manyetik karıştırıcı ile donatılmış 500 mL'lik bir balondaki 13 g (0.24 mol) tozedilmiş alkolsüz sodyum metoksit, 32 g (0.53 mol) metil format ve 300 mL susuz dietil eterin bir karışımına katılır. Asetonun katılması sırasında reaksiyon karışımının sıcaklığı bir dış buz banyosu vasıtası ile 5°C'ın altında tutulur. Manyetik karıştırıcı arada bir plastik buz kovası varken uygun şekilde çalıştırılabilir. Karışım 0-5°C'da 4 saat süre ile karıştırılır ve sonra oda sıcaklığında ek bir 20 saat daha karıştırılır. Açık sarı katı bir tromp süzgecinde toplanır, susuz eterin 2 tane 20 mL'lik kısmı ile hızla yıkanır, sıvı uzaklaştırılır, sonra oda sıcaklığında vakumda gece boyu kurutulur. Ham, kuru, açık sarı renkli 3-oksobütanalatosodyum 21.5-23 g (% 83-89) verimle elde edilir. Bu ürün (B) kısmında saflaştırmadan kullanılabilir.

B. *Cis-* VE *trans*-TRİS (3-OKSOBUTANALATO) KROM (III). 0.5 lg (0.0032 mol) susuz krom (III) klorür, 0.52 g (0.008 mol) çinko tozu ve 5 mL kalsiyum hidrür üzerinden destillenerek saflaştırılmış susuz dimetilformadin (DMF) bir karışımı bir kurutma tübü ve bir manyetik karıştırma çubuğu ile donatılmış 125 mL'lik bir erlere konulur. Koyu yeşil çözelti oluşturan, ısı veren reaksiyon tamamlanıncaya kadar karışım sürekli olarak karıştırılır. Çözelti sonra 15 mL susuz dimetilformamit ile seyreltilir ve bir dış tuz-buz banyosu vasıtası ile 0°C'a soğutulur. Manyetik karıştırıcı yine arada plastik buz kovası varken çalıştırılır. Soğuk çözeltiye ayrı kısımlar halinde 4.54 g (0.029 mol) susuz krom (III) klorür, 0.52 g (0.008 mol) çinko tozu, ve 12.44 g (0.115 mol) kuru 3-oksobutanalatosodyum katılır. Bazen bütün katı çözeltiye geçmez. Eğer katı karıştırıcıyı olumsuz etkilerse krom ve sodyum bileşiklerinin çözünmesini tamamlamak için ek olarak 5-10 mL dimetilformamid eklenir. Oluşan mor renkli karışım 90 dakika süre

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ile karıştırılır, bu süre içinde reaksiyon kabındaki sıcaklığın 5-10°C'a yükselmesi için soğutma banyosundaki buzun erimesine izin verilir. Reaksiyon karışımı sonra 400 mL buzlu su ile birleştirilir, ve mor renkli çamurumsu sıvı karışımdan bir yağımsı, kırmızı renkli yarı katı madde ayrılana kadar kesikli olarak karıştırılır. Kırmızı renkli yarı katı madde ve çinko tozu artığı 11 cm çaplı bir süzme krozesinde toplanır. Süzüntü (A çözeltisi) ileriki bir ekstraksiyon işlemi için saklanır. Katı artık 50 mL soğuk su ile yıkanır, suyu giderilir, yıkama suyu A çözeltisi ile birleştirilir. Hunideki katı madde bir parça kağıt üzerine yayılır ve bütün dimetilformamid uzaklaştırılıncaya kadar yani bileşik artık yapışkan olmayıncaya kadar bir IR lambası ile kurutulur. Granüller halindeki kırmızı renkli çökelti sonra 40 mL benzen ile etkileştirilir ve kırmızı çözelti süzülür. Süzgecin üzerindeki artık yıkama suları renksiz olana kadar benzenin birkaç küçük kısmı ile yıkanır. Bütün benzen süzüntüleri birleştirilir (çözelti B) ve bir kenarda bekletilir.

Çözelti A eterin 500 mL'lik 2 kısmı ile ekstrakte edilir. Bazı çalışmalarda bu sırada bir emülsüyon oluşur. Bu durumda ekstraksiyon sulu çözeltiyi (yada emülsüyonu) bir behere koyarak ve behere 100 mL eter katarak, karıştırarak ve eter tabakasını dekante ederek 6 kez ekstrakte etmekle gerçekleştirilebilir. Eter ekstraktları birleştirilir ve bir su aspiratörü kullanılarak oda sıcaklığında bir döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırılır. Katı artık alınır, bir infrared lamba altında kurutulur ve sonra 40 mL benzende çözülür. Kırmızı çözelti B çözeltisi ile birleştirilir. Yaklaşık 100 mL hacimdeki bu çözeltiye 0°C sıcaklıktaki soğuk 600 mL heptan katılır ve oluşan çözelti yaklaşık –10°C'da tutulan bir dondurucuya yerleştirilir. Bu çözeltiden ayrılan mor renkli kristaller 12 saat sonra bir süzgeç üstünde toplanırlar ve süzdürülürler. Verim: 5.1 g'dır. Ana sıvının bir döner buharlaştırıcıda yarı hacmine kadar buharlaştırılması ve gece boyu dondurucuda soğutulması ile 0.2 g ek kırmızı kristal daha elde edilir. Toplam verim 4.9-5.3 g (% 50-54) olacak şekilde *cis*- ve *trans*- izomerlerinin ham karışımı elde edilir.*

*Ham karışımın 6.0 g (% 61) olduğu belirtilmiştir.

C. *Cis*- ve *trans*- İZOMERLERİNİN AYIRILMALARI. Ham ürün en az miktardaki benzende çözülür ve benzen altında ham kristalin ürünün gramı başına 60 g Merck alumina ile doldurularak hazırlanmış yaklaşık 60 cm uzunluğunda ve 5.5 cm çapındaki bir alümina ile doldurulmuş kolona konur. Hacimce 1:1 oranında metilenklorür (diklorometan)-benzen karışımı ile elusyonla kırmızı renkli bir kısım alınır, ikinci bir kısım kolondan metanol ile elue edilir. Bu fraksiyonların herbirinden solventin uzaklaştırılması ile kırmızı renkli kristalin izomerler elde edilir.*

Trans izomerinin erime noktası, 169.0-169.5°C; *cis*- izomerinin erime noktası, 165-166°C.

*Hem *cis*-, hem de *trans*- izomerlerinin mor-kırmızı kristaller vermek üzere n-heptan ve metilen klorürün hacimce 5:2 oranındaki bir karışımından havada yavaş buharlaştırma ile yeniden kristallendirilebilecekleri bildirilmiştir. Her iki izomer de benzenden yeniden kristallendirilemez.

Yeniden kristallendirme, temizlikte önemli bir kazanç olmaksızın önemli miktarda madde kaybına yol açar. Hem kromatografi, hem de yeniden kristallendirme uygulanan ham karışımdan 0.72 g *cis*- izomeri (E.N.: 163.4-164.0°C) ve 2.25 g *trans*- izomeri (E.N.: 169.2-169.6°C) elde edilmiştir.

55. ÇİNKO FOSFAT: $Zn_3(PO_4)_2.4H_2O$

Özellikleri

Renksiz, iğne uçlu ya da pul şeklinde kristaller şeklindedir. Sudaki çözünürlüğü artan sıcaklıkla azalır. Yalnız H_3PO_4 içeren çözeltilerden yeniden kristallendirilebilir. Seyreltik asitlerde ve seyreltik amonyak çözeltisinde çözünür. Ortorombik sistemde kristallenir. Isıtıldığında su kaybeder:

$$Zn_3(PO_4)_2.4H_2O \xrightarrow[-2H_2O]{100^\circ C} Zn_3(PO_4)_2.2H_2O \xrightarrow[-H_2]{190^\circ C} Zn_3(PO_4)_2.H_2O \xrightarrow[-H_2O]{250^\circ C} Zn_3(PO_4)_2$$

M=458,15 g/mol

Hazırlanışı

5.8g $ZnSO_4 . 7H_2O$'nun 400 mL kaynar sudaki çözeltisi ile 2.5 g $Na_2HPO_4 . 4H_2O$'nun 100 mL sudaki çözeltisi karıştırılır. Analitik saflıkta kristaller çökerek ayrılır.

$$3ZnSO_4.7H_2O + 2Na_2HPO_4.4H_2O \rightarrow Zn_3(PO_4)_2.4H_2O + 2Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 21H_2O$$

56. ÇİNKO KLORÜR: $ZnCl_2$ (Çinko artıklarından eldesi)

Özellikleri

Renksiz, beyaz bir tozdur. 250-300°C'da eriyerek berrak bir sıvı şeklini alır. Donduğunda ise porselen görünüşlüdür. Kuvvetli nem çekicidir. Su, alkol ve eterde çok çözünür. Kristalizasyonu 28°C'ın üzerinde yapılırsa susuz, altında yapılırsa farklı sayılarda kristal suyu içeren şekillerde kristallenir. M = 136,294 g/mol.

Hazırlanışı

Laboratuvarlarda Kipp aygıtından H_2 gazı eldesinde, başlangıç maddesi olarak genellikle metalik Çinko ve HCl kullanılır. Kipp'lerde biriken fazla miktarda, asidik çinko

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

klorür çözeltisi, çinko klorür eldesi için kullanılabilir. Ancak, böyle bir artık çözeltide az da olsa Demir(II) klorür bulunduğundan, çözelti Klorlu su ile çalkalanarak Fe^{2+}, Fe^{3+}'e yükseltgenir ve $Fe(OH)_3$ şeklinde ayrılır. Çökelti süzülür ve biraz HCl katılarak, kristallenme başlayıncaya kadar çözelti, buharlaştırılır.

İki litre kadar çinko içeren artık çözelti, asid fazlasını uzaklaştırmak için, büyük bir porselen kapsülde önemli ölçüde derişiklendirilir. Soğumaya bırakıldığında tümüyle kristalin bir şekilde donan kütle, 3 litre kadar suda çözülür. Çözeltiden 300 mL kadarlık bir kısım başka bir kaba alınır, biraz su ile seyreltilir ve çok olmamak kaydıyla NaOH ile çöktürülür. Karışım dinlenince, oluşan berrak çözelti büyük bir pipetle çekilir, geriye kalan jelatin görünüşlü Çinko hidroksid çökeleği, su ile aktararak yaklaşık 2 gün yıkanır. Sonuçta Sodyum iyonu içermemelidir. Şimdi, çözeltiden geriye kalan kısımdan, kapalı bir kapta Klor geçirilir. Balonun ağzı 24 saat kadar kapalı tutulur ve biraz önce çöktürülen çinko hidroksid katılır. Geniş bir kapta, sık sık karıştırarak, birkaç gün kadar (2 gün) sıcak bir yerde bırakılır. Bu arada, çözeltideki demir, hidroksid şeklinde ayrılır. Ayrılmanın tamamlandığı, üstteki berrak çözeltiden alınan bir örneğin rodanürle kontrolü ile anlaşılır. Çökelti büyük bir pilili süzgeçten süzülür. Çözeltiye biraz der.HCl katıldıktan sonra açık alevde ısıtılarak buharlaştırılır. Kristallenme başlayınca, çözelti bir süre de su banyosunda tutulur. Derişik çözelti soğumaya bırakıldığında, $ZnCl_2$ beyaz renkli ince bir çökelti şeklinde ayrılır. Kristaller nuçeden süzülür ve 100°C'lık sıcaklıktaki bir etüvde kurutulur, $ZnCl_2.1{,}5H_2O$.

57. ÇİNKO OKSİD: ZnO

Ozellikleri

Güzel, beyaz toz şeklindedir, M = 81,38 g/mol

Hazırlanışı

27.3g susuz $ZnCl_2$'ün 2.5 mL HCl (2N) içeren 200 mL sudaki çözeltisi hazırlanır. Ayrı bir kapta, 31.3 g $(NH_4)_2C_2O_4 . H_2O$'nun 2.5 mL 2N NH_3 içeren 200 mL sudaki çözeltisi hazırlanır. Her iki çözelti de aynı anda 70°C'a ısıtılır. Oksalat çözeltisi, bir yandan kuvvetle karıştırılan Çinko çözeltisine bir cam baget yardımıyla ince bir akış şeklinde katılır. Oluşan çinko oksalat çökeltisi ($ZnC_2O_4 . 2H_2O$) klorürlerden temizleninceye kadar aktararak su ile yıkanır. Kristaller emilerek süzülür ve genişçe bir saat camı üzerinde etüve konulur. Sıcaklık 6 saat süresince basamaklı olarak 240°C'a çıkarılır ve 12 saat bu sıcaklıkta tutulur. Bu süre içinde kristal suyunun hemen tümü ayrılır. Oluşan anhidrid (susuz) oksalat 4 saat 400°C'a ısıtılarak oksidine dönüştürülür.

$$ZnC_2O_4.2H_2O \longrightarrow ZnC_2O_4 + 2H_2O$$

$$ZnC_2O_4 \longrightarrow ZnO + CO_2 + CO$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

58. *DEKSTRO-TRİS* (ETİLENDİAMİN) KOBALT (III) İYODÜR

(Kısmi asimetrik bir sentez ile)

Hazırlanışı

$$Co(d\text{-tart}) + 3en \rightarrow (+)\text{-}[Co(en)_3](d\text{-tart}) \rightleftarrows (-)\text{-}[Co(en)_3](d\text{-tart})$$

$$4(+)\text{-}[Co(en)_3](d\text{-tart}) + 4HCl + O_2 \rightarrow 4(+)\text{-}[Co(en)_3]Cl(d\text{-tart}) \downarrow + 2H_2O$$

$$4(-)\text{-}[Co(en)_3](d\text{-tart}) + 4HClO_2 \rightarrow 4(-)\text{-}[Co(en)_3]Cl(d\text{-tart})(\text{çöz.}) + 2H_2O$$

$$(-)\text{-}[Co(en)_3]^{3+} + (+)\text{-}(Co(en)_3]^{++} + Cl^- + d\text{-dart}^= \rightarrow (-)\text{-}[Co(en)_3]^{++}$$

$$+ (+)\text{-}[Co(en)_3]Cl(d\text{-tart} \downarrow$$

en: Etilendiamin, *d*-tart: *Dekstro-* tartarat radikal

Herbiri 65°C'da 50 mL suda çözülmüş olan, 21 g Kobalt (II) sülfat heptahidrat (0.1 mol) ve 23 g Sodyum d-tartarat (0.1 mol)'ın çözeltileri birarada karıştırılırlar. Yaklaşık 1 dakika sonra mor-kırmızı renkli Kobalt (II) d-tartarat ayrılır ve karışım 65°C'da 15 dak tutulur sonra buzda soğutulur ve süzülür. Çökelti 50 mL buzlu suyla ve sonra asetonla yıkanır ve havada kurutulur. Etilendiamin (% 88.6'lık-w/v- çözeltiden 20.4 mL; 0.3 mol) bir lastik tıpa ve hava girişi için geniş bir cam boru takılmış 500 mL'lik bir süzme kabına konulur. 50 mL su ve 30 mL etanol ile seyreltmeden sonra (bu miktar sonuçtaki çözeltideki hacımca etanol konsantrasyonunu % 25 yapmak için yeterlidir. Yüzde miktarı % 30'a ulaşmamalıdır. Çünkü Klorür d-tartarat değil, (+) ve (–) tartaratlar çok zayıf bir ayırım ile ayrılırlar) karışım buzda soğutulur. 10 mL 10N HCl (0.1 Mol) yavaş yavaş katılır ve çözelti 4-8°C'a soğutulur. Kobalt tartarat yavaşça, karıştırılarak katılırken kırmızı renk portakala döner. 4 g hayvan kömürü katılır ve 2 saat süre ile içinden bir hava akımı emilir. Havanın akış hızı kömürü asılı halde -süspansiyon- tutmak için ve borunun tıkanmasını önlemek için yeterli olmalıdır. Portakal renkli diastereoizomer 15-30 dakika içinde ayrılmaya başlar.

Kömürle karışmış ürün süzülür ve 60 mL % 40'lık etanol ile yıkanır, yıkama suları atılır (süzüntüye NaI katılırsa yalnızca biraz rasemik $[Co(en)_3I_3$ elde edilir.) Sonra diastereoizomer 60°C'daki sıcak suyun ardarda kullanılan kısımları ile kömürden ekstrakte edilir. (Suyun 60°C'dan daha sıcak olmaması ve ekstraksiyonun uzatılmamasına dikkat edilmesi gerekiyor. Çünkü kömür rasemizasyona neden olur ve verim düşer) Son yıkama suyu renksiz olmalıdır ve genellikle 300 mL yeterli olacaktır. Ekstrakt 50 mL'lik bir hacme buharlaştırılır ve buzda soğutma ile saf diastereoizomer portakal-sarı kristaller şeklinde ayrılır. Çevirme açısı $[\alpha]_D = +103°$ ve verim izomerin tam dönüşümü için % 78-82 dir. (40-41 g). İyodüre dönüşüm, $[\alpha]_D = +91°$, önceki sentez gibi gerçekleştirilir. Verim 43-44 g'dır (% 60-65).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

59. DEMİR (II) AMONYUM SÜLFAT-MOHR TUZU: $(NH_4)_2.Fe(SO_4)_2.6H_2O$ I_2O

Özellikleri

Soluk yeşil renkli, saydam ve monoklinik kristallerden oluşur. Demir(II) sülfat ve Amonyum sülfattan oluşan bu tuzun sudaki çözeltisi, bu iki tuzun ayrı ayrı sulu çözeltileri gibi davranır. M:392.16 g/mol. 100g suda 20°C'da 26.9g çözünür.

Hazırlanışı

Demir(II)sülfat ve Amonyum sülfat'ın derişik çözeltilerinin karıştırılarak, kristallendirilmesiyle oluşur. 14g $FeSO_4.7H_2O$,7g $(NH_4)_2SO_4$ ayrı ayrı çok az ve 60-70°C'daki suda çözülürler. İki çözelti bir porselen kapsülde karıştırılır ve biraz H_2SO_4 katılır. Karışım çözelti soğumaya bırakılır. Mohr tuzu mavimsi-yeşil renkli kristaller şeklinde ayrılır. Süzülen kristaller süzgeç kağıdı arasında bastırılır ve fazla yüksek olmayan bir sıcaklıkta kurutulur.

60. DEMİR (III) AMONYUM SÜLFAT -DEMİR ŞAPI-: $NH_4Fe(SO_4)_2.12H_2O$

Özellikleri

Uçuk eflatun renkli oktaederlerden oluşur. Suda kolay çözünür. Demir şapı safken renksizdir ancak, demir tuzlarının genellikle eser miktarda da olsa Mangan içermesi nedeniyle eflatunumsu bir renk alır. M:481,85 g/mol.

Hazırlanışı

Ekivalen tartımda Demir(III) sülfat ve Amonyum sülfatın sudaki çözeltilerinin karıştırılarak kristallendirilmesiyle elde edilir.

250 mL'lik bir balona, 75 mL seyreltik H_2SO_4 konulur ve içine 25g Mohr tuzu, biraz su ve belirli tartımda $FeSO_4.7H_2O$ katılır, hafifçe ısıtılarak çözülür. Sıcak çözelti bir balona süzülür ve 5 mL der.HNO_3 katılarak kaynatılır. Balondan kırmızı dumanların çıkışı durunca ısıtma bırakılır. Çözeltiden küçük bir örnek alınarak, bir tüp içinde $K_3Fe(CN)_6$ ile Fe(II) iyonu varlığı kontrol edilir, eğer varsa Berlin mavisi oluşacaktır. Renk mavileşirse, biraz da HNO_3 katarak yükseltgeme tamamlanır. Çözeltiden alınan bir damla, bir saat camı üzerinde bir şap aşı kristaline sürtüldüğünde kristallenme oluyorsa, çözelti daha geniş tabanlı bir behere (kristalizuvar) dökülür ve dinlenmeye bırakılır. Çözelti yeterince

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

derişik değilse, buharlaştırılarak biraz daha derişiklendirilir. Soğumayla ayrılan kristaller süzülür. Biraz soğuk su ile yıkanarak bir süzgeç kağıdı arasında bastırıldıktan sonra oda sıcaklığında kurutulur. Verim: Kantitatiftir.

61. DEMİR (II) FOSTA: $Fe_3(PO_4)_2.8H_2O$

Özellikleri

Suda çözünmeyen, renksiz kristallerden oluşur. M: 501,63 g/mol, Kısmen Demir(III)fosfat'a dönüşeceğinden, havada bırakılırsa renk hemen mavileşir.

Hazırlanışı

Fe(II) tuzlarının sudaki çözeltilerinin, sekonder sodyum fosfat çözeltisiyle reaksiyonundan elde edilir. 8g $FeSO_4 . 7H_2O$, 150 ml suda çözüldükten sonra, 10 g Disodyum fosfat ile 2g Sodyum asetat'ın az sudaki çözeltisi katılır. Karışım ağzı iyi kapanan bir şişeye ağzına kadar doldurulur ve 3-4 gün kadar soğuk bir yerde tutulur. Sonra üst taraftaki çözelti aktarılarak üzerine eksilen hacimde su konulur. 12 saat daha serin bir yerde bırakılır. Ayrılan kristaller bir nuçeden süzülür. Süzgeç kağıdı arasında bastırılır ve CO_2 ya da H_2 atmosferinde 40°C'da kurutulur. Ele geçen kristaller, ağzı iyice kapalı bir şişede saklanırsa uzun süre bozulmazlar.

62. DEMİR (III) FOSFAT: $FePO_4.4H_2O$

Özellikleri:

Uçuk sarımsı renkte bir tozdur. Suda ve aset asidinde çözünmez. M: 222,86 g/mol.

Hazırlanışı

Fe(III) tuzu çözeltilerine, Disodyum fosfat çözeltisi katılmasıyla oluşur. Nötral veya aset asidi ile asitlendirilmiş Fe(III) tuzu çözeltisine, Disodyum fosfat çözeltisi katıldığında açık sarımsı krem renkli bir çökelti oluşur. Karışım dinlendirilir ve çökelti dibe oturunca üstteki berrak çözelti dekante edilerek, çökelti nuçeden süzülür. Biraz su ile yıkanır ve 30-40°C'da kurutulur.

63. DEMİR (III) İYODÜR: FeI_3

Özellikleri:

M:436,58 g/mol. Siyaha yakın kiremit renginde, oluştuğu yaprakçıklar ince ise kiremit, kalın ise siyaha yakın bir renkte olur. Oldukça dayanıksız olup, havada hemen iyod kaybeder ve Fe(II) iyodür'e indirgenir.

$FeI_3 \rightarrow FeI_2 + (1/2)I_2$

Havadan nem çeker ve rengi bozlaşır. Suda kolaylıkla ve yeşilimsi renkli bir çözelti vererek çözünür. Böyle bir çözelti, derişiklendirilerek kristallenmeye bırakılırsa, 5 mol kristal suyu içeren Fe(II) iyodür, yeşil kristaller şeklinde ayrılır, $FeI_2 . 5H_2O$.

Hazırlanışı

Biraz Demir tozu ya da rendesi, üstü kapaklı porselen bir krozede hafifçe kızdırıldıktan sonra üzerine fazla miktarda iyod katılır. Kızdırmayla karışım erir ve krozenin kapağının kenarlarından iyod buharı sızmaya başlar. İyod çıkışı bitinceye kadar ısıtma sürdürülür. Reaksiyon sonunda kroze soğumaya bırakılır.

64. DEMİR (II) KLORÜR: $FeCl_2.4H_2O$

Özellikleri:

Mavimsi renkte, saydam kristallerden oluşur. Havada bekletilirse kısa bir sürede nem çekerek yeşile döner. Hafifçe ısıtıldığında kristal suyunda çözünür. M:198,76 g/mol.

Hazırlanışı

Demir tozu ya da telinin, havasız bir balonda, seyreltik HCl içinde çözünmesiyle elde edilir. Karışım çözelti derişiklendirilerek kristallenmeye bırakılırsa, 4 mol kristal suyu içeren mavimsi-yeşil renkli kristaller şeklinde $FeCl_2 . 4H_2O$ ayrılır.

Biraz demir tel veya tozu, bir erlende oldukça derişik bir çözelti oluşturabilecek şekilde, sıcak HCl içinde çözülür. Çözelti çözünmeden kalan Fe tozu fazlasından süzülerek kurtarılır ve bir yandan CO_2 geçirerek bek ya da hotplate üzerinde derişiklendirilir. Hacminin yarısına kadar buharlaştırılan çözelti, yine CO_2'li bir ortamda kristallenmeye bırakılır. Ayrılan kristaller süzgeç kağıdı arasında bastırılır ve CO_2 akımında, 30°C'ı geçmeyen sıcaklıkta kurutulur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

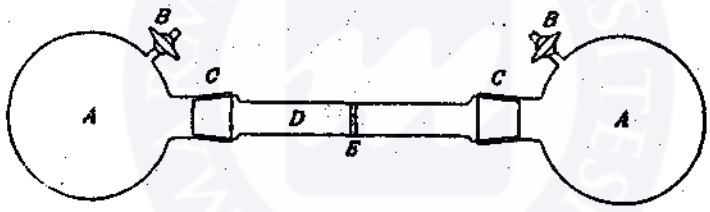
65. DEMİR (II) KLORÜR 2-HİDRAT

Özellikleri

Demir (II) klorür 2-hidrat çok açık yeşil renklenme gösteren beyaz renktedir. Kristal şekli monokliniktir. Bileşik havada yavaşça oksitlenir fakat taze hazırlanmış sulu çözeltileri tiyosiyanür iyonu ile renk vermez. 2-hidrat 120°C'da 1-hidrata bozunur.

Hazırlanışı

Kullanılan düzenek herbirinde bir musluk (B) ve bir şilifli bağlantı (boyun) (C) bulunan iki tane 500 mL lik yuvarlak dipli pyrex A balonundan oluşur. İki balonu merkezinde bir orta - gözenekli sinterleşmiş cam disk E ile kapatılmış ve her iki ucunda bir şilifli bağlantı bulunan, 20 cm uzunluğunda ve 20 mm çapındaki cam boru D birbirlerine bağlar.



$FeCl_2.2H_2O$ hazırlanmasında kullanılan düzenek

Balonlardan birine 240 g reaktif kalitesinde $FeCl_2.2H_2O$ (1.21 mol), 65 mL iletkenlik suyu, 10 mL % 38'lik HCl ve 8-10 g saf elektrolitik Demir konur. Düzenek uzun eksen dikey olacak şekilde kurulur ve bir oksijensiz azot akımı düzenekten geçirilir. Kaçan gaz bir cıva kapanından geçirilir. Balondaki süspansiyon tuzu çözmek için ılıklaştırılır ve sonra bulunabilecek Fe (III)'ün indirgenmesinin tamamlanması için 30 dak ısıtılır. Sonra düzenek ters çevrilir ve çözelti reaksiyona girmemiş demirden E diski vasıtası ile süzülerek ayırılır. Süzmeye yardımcı olmak için yukarıdaki balonda hafif bir azot basıncı korunur. İkinci balondaki berrak çözelti oda sıcaklığına soğutulur. Kristallendirme tamamlandıktan sonra düzenek yeniden ters çevrilir ve kristaller üstteki balona azot basıncı uygulayarak ve dipteki balona vakum (emme) uygulayarak ana sıvıdan ayrılırlar. Nisbeten kuru olan ürün hidratların bir karışımıdır. Sonra üstteki balonun musluğu kapatılır ve düzenek bir su banyosunda 80°C'da ısıtılırken boşaltma sürdürülür. Şiddetli gaz çıkışı ile beyazımsı bir toz şeklinde Demir (II) klorür 2-su oluşur. Ürün azot altında reaksiyon kabında saklanır veya üç yollu musluklu bir başlığı olan yuvarlak dipli 100 mL'lik bir balona aktarılır. Sonra balon nöbetleşe olarak (sıra ile ardarda) boşaltılır ve kuru oksijensiz azotla doldurulur. Verim yaklaşık 134 g'dır. (~ % 68)

66. DEMİR (III) KLORÜR (Susuz)

Demir (III) klorürün en iyi laboratuvar üretim yöntemi, metalik demirin kuru klor gazı içinde doğrudan yükseltgenmesidir. Vereceğimiz yöntemler bu maddeden 100 g kadar veya düzenekte basit bir değişiklik ile daha fazla miktarlarda hazırlanması için uygundur.

Özellikleri

Susuz Demir (III) klorür dış rengi koyu yeşil, iç rengi mor-kırmızı olan kristal yapıdadır. 306°C'da erir ve biraz daha düşük sıcaklıkta bularlaştırılabilir. Buhar yoğunluğu ölçümlerine göre 440°C'da dimer, 750°C'ın üzerinde monomer şeklindedir. Yüksek sıcaklıklarda Demir (II) klorür ve klora disosie olduğundan ölçümler karmaşıktır. Susuz tuz, hava ile temasta kolayca sarı-kahverengi 6-hidrat'a dönüşür. Bu yüzden susuz klorürün bir kaptan diğerine aktarılması da kuru bir kap içinde yapılmalıdır.

Susuz Demir (III) klorür, özellikle koordinasyona giren birçok çözücü içinde, örneğin alkoller, eterler, ketonlar, piridin, benzonitril, fosfor (III) bromür, kükürt dioksit ve sülfüril klorür gibi çözücüler içinde çözünür.

Demir (III) klorür, Friedel-Crafts sentezleri, etilen dışındaki diğer olefinlerden alkil klorürlerin hazırlanmasında ve aromatik bileşiklerin hidrojenlenmesi ve klorlanması gibi reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılır.

Hazırlanışı

$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$

A. KÜÇÜK MİKTARLARDA SENTEZ

Şekilde verilen düzenek, 28 mm lik pyrex tüpten yapılmış olup, D reaksiyon odası ile 3 adet toplama odalarından (E, F, G) oluşmuştur. Odaların herbirinin uzunluğu 25 cm olup, çapları 10 mm den az olmayan 5 cm lik parçalarla birleştirilmişlerdir. Reaksiyon başlamadan hemen önce tüp aleve tutulur; bu sırada nemi uzaklaştırmak üzere kuru hava akımı geçirilir.

35.5 g saf Demir teli 110°C'da kurutulur, bir desikatör içinde soğutulur ve sonra D reaksiyon odasına konulur. Klor gazı sülfat asidi yıkama şişesi A'dan ve Fosfor penta oksit içeren kurutma tübünden geçirilir. Bu iki parça arasına Sülfat asidi içine daldırılmış B yan tübü konularak gaz geçişinin tıkanma nedeniyle engellenmesi halinde emniyet çıkışı sağlanır. Klor, C'den yakma tübüne ve daha sonra nem girişini engellemek üzere konulan $CaCl_2$ şişesine geçirilir. Reaksiyona girmemiş klor, I tuzağından sonra J NaOH şişesi içinde absorplanır.

Susuz Demir (III) klorür hazırlanması için düzenek

Cihaz içindeki hava yer değiştirildikten sonra, içinde Demir tel bulunan D parçası dikkatle ısıtılır. Reaksiyon hemen başlar ve Demir (III) klorür hemen reaksiyon odasını doldurur. Reaksiyon durduktan sonra, ürün birbirini izleyen E ve F parçaları içine klor atmosferinde dikkatlice ısıtarak süblimleştirilir. Parçaların tıkanmamasına dikkat etmelidir. Klor akışı durdurulur ve tüp M noktasında kapatılır. Tübün karşı ucundan vakum uygulanarak, klor artıkları NaOH tuzağından geçirilir. Tüpler p noktasında da kapatılır. Susuz klorür, tüplere süblimasyon yolu ile istendiği gibi dağıtılır. Tüm ürünü bir bölmede toplamak istenirse, uçtaki parça bir elektrik tüp fırınında ısıtılabilir ve herbir parça boşaltıldıktan sonra kapatılır.

Verim, hemen hemen kantitatiftir. Reaksiyon odasından Demir (III) klorür'ün son artıklarını süblime etmek zor olduğundan bu şekilde % 3 kayıp gerçekleşir. Madde az miktarda Demir (II) klorür içerdiğinden çok saf değildir. Tümüyle saf bir ürün, klor atmosferinde ardarda süblimasyonlarla elde edilir.

B. BÜYÜK MİKTARLARDA SENTEZ

Düzeneğin S'den P'ye kadar olan kısmına bir K yakma tübü konulur. Tüp, geniş ağızlı L şişesine bir lastik tıpa ile bağlıdır. bu şişe 125°C'da etüvde iyice kurutulur. Reaksiyon tübü K içinden kuru hava geçirirken aleve tutulur. 70 g Demir teli için, bir litrelik şişe kullanılmalıdır. Demir (III) klorür oluşur oluşmaz L şişesi içine süblimleşir. Klor aşırısı ile H $CaCl_2$ tuzağı arasındaki cam boru enaz 1 cm çapında olmalıdır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra L şişesi düzenek takımından ayrılır ve hemen ağzı sıkıca kapatılır.

67. DEMİR (III) NİTRAT: $Fe(NO_3)_3$

Özellikleri

Tazeyken renksiz, kübik ya da monoklin kristallerden oluşur. Suda kolay çözünür. Sudaki çözeltisi oldukça fazla hidrolizlendiğinden, kahverenkli görünür. Böyle bir çözeltiye biraz HNO_3 katıldığında kahve renk kaybolarak çözelti renksizleşir. M:242,02 g/mol.

$$Fe(NO_3)_3 + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3HNO_3$$

Hazırlanışı

İnce demir tozunun, %20-30'luk HNO_3 içinde çözülmesiyle elde edilir. Biraz Demir tozu, % 25'lik HNO_3'te çözüldükten sonra ele geçen çözelti, oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılır. Oluşan Demir(III) nitrat, çözeltinin yoğunluğuna ve asidin konsantrasyonuna göre 6 ya da 9 mol kristal suyuyla birlikte ayrılır, $Fe(NO_3)_3 . 6H_2O$ veya $Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$.

68. DEMİR (II) PERKLORAT: $Fe(ClO_4)_2.6H_2O$

Özellikleri:

·Açık yeşil renkte heksagonal prizmatik kristallerden oluşur. Kuru havada dayanıklıdır. Nemli havada yükseltgenerek bozunur. 100 g suda, 0°C'da 80.12 g ve 60°C'da 106.6 g çözünür. Alkolde çözünür. M:362,85 g/mol.

Hazırlanışı:

Demir tozlarını, 0°C'da seyreltik Perklorat asidinde veya FeS tozlarını oda sıcaklığında derişik Perklorat asidinde çözerek elde edilir. Derişik asitli ortamda Fe^{2+}, Fe^{3+}'e yükseltgenemez. Fe(II) perklorat çözeltiden $Fe(ClO_4)_2 . 6H_2O$ şeklinde kristallenir.

69. DİAMMİN GÜMÜŞ SÜLFAT: $[Ag(NH_3)_2]SO_4$

Özellikleri

Renksiz, çubuk şeklinde kristallerden oluşur. Tuzun içerdiği NH_3 miktarını kantitatif olarak belirlemek için, alınan belirli bir tartım kapalı bir kapta NaOH katılarak destillenir. Gaz şeklinde çıkan NH_3, N/10'luk H_2SO_4 içinde tutulur. Asid fazlası, yine N/10'luk NaOH çözeltisiyle ve metil oranj indikatörlüğünde titre edilir. Gümüş miktarını belirlemek için biraz örnek alınır ve suda çözüldükten sonra HCl ile çöktürülür. AgCl çökeltisi kurutulur, tartılır. M:367,88 g/mol.

Hazırlanışı

Metalik gümüşün derişik H_2SO_4 ile ısıtılmasıyla ya da Gümüş nitrat'ın sudaki derişik çözeltisine H_2SO_4 katılmasıyla elde edilen Ag_2SO_4'ın, der.NH_3'lı çözeltiden kristallendirilmesiyle hazırlanır.

$$2Ag + 2H_2SO_4 \longrightarrow Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$2AgNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Ag_2SO_4 + 2HNO_3$$

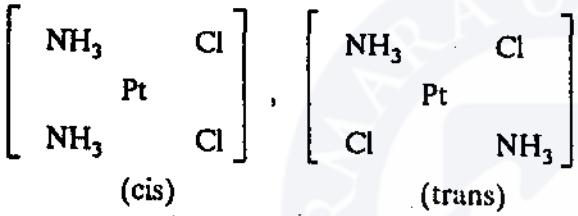
Küçük bir porselen kapsülde 10g $AgNO_3$, 31 mL 2N H_2SO_4 (%10'luk), kuruluğa kadar ısıtılır. Kuru madde, biraz der.NH_3 çözeltisiyle hafifçe ısıtılarak çözülür ve içinde bulunabilecek safsızlıklar süzülür. Süzüntü kristallenmeye bırakılır. Ele geçen kristaller, az NH_3 içeren sudan yeniden kristallendirilerek temizlenir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

70. DİAMMİN PLATİN (II) KLORÜR: $[Pt(NH_3)_2].Cl_2$

Özellikleri:

İki izomeri vardır: 1- Reiset tuzu, cis şekli ve 2-Peyron tuzu, trans şekli. Cis şekli sıcak suda kolay çözünen sarı renkli kristallerden, trans şekli ise soğuk suda daha kolay çözünen yeşilimsi-sarı renkte kristallerden oluşur. Her iki izomerde de klor atomları metal atomuna bağlıdır ve çözeltide serbestçe dolaşmazlar. Bu nedenle de $AgNO_3$ çözeltisi katıldığında bir çökelti oluşmaz. İki tuz arasındaki yapı farkı yalnızca, kompleksin merkez atomu olan platin'in çevresinde bağladığı klor ve amonyak ligantlarının yerleşim yerlerindeki farklılıktır. M=300,1 g/mol.



Hazırlanışı

1- Reiset tuzu, cis şekli, eldesi: 0.3 g kadar Tetramin Pt(II) klorür, $Pt(NH_3)_4\ Cl_2$, içinde termometre bulunan bir parafin banyosunda 250°C'a ısıtılır. Tübün soğuk kısımlarında yoğunlaşan su damlacıkları bir süzgeç kağıdına emdirilerek uzaklaştırılır. Amonyak çıkışı başlayıp, tuzun rengi koyulaşınca ısıtma durdurulur. Bu arada tübün üst kısmında biraz siyah renkli metalik Pt ayrılır. 20 dakika kadar sonra, oluşmuş olan esmer kütle küçük bir beherde 20 mL su içinde çözülür. Açık sarımsı renkli çözelti kaynar şekilde, çözünmeden kalan az miktardaki siyah renkli maddeden süzülerek ayrılır. Çözelti kristallenmeye bırakılır. Sarı renkli, ince iğneler şeklindeki kristaller, nuçeden süzülerek, alkol ve eterle yıkanır. Havada kurutulur. Verim: 0.1 g kadar.

2- Peyron tuzu, trans şekli, eldesi: Tetrakloroplatinat tuzlarının sudaki çözeltisine soğukta NH_3 katılarak elde edilir, ya da, 1 g Heksakloroplatinat asidinin, $H_2\ [PtCl_6]$, sudaki çözeltisi indirgenerek 2mL kalana kadar derişiklendirilir. Sıcakta der.$(NH_4)_2CO_3$ çözeltisiyle nötralleştirildikten sonra, çözeltinin toplam hacmi 15 mL olana dek aynı çözeltiden biraz daha katılır.

Çözelti kaynayıncaya kadar ısıtılır, renk koyu kiremit renginden sarıya döner. Bu arada biraz da Magnus tuzu $[Pt(NH_3)_4]\ (PtCl_4)$, yeşil renkte ayrılır. Karışım kaynar şekilde süzülerek kristallenmeye bırakılır. Ayrılan yeşilimsi-sarı kristaller nuçeden süzülür, biraz alkol ve eterle yıkanır. İçerebileceği az miktardaki Magnus tuzundan temizlenmesi için biraz kaynar sudan yeniden kristallendirilir. Verim: 0.1 g kadar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

71. DİKLOROBİS (HİDROKSİLAMİN) ÇİNKO (II) (CRISMER Tuzu)

$2NH_2OH.HCl + ZnO \rightarrow [Zn(NH_2OH)_2Cl_2] + H_2O$

Sübstitüe olmamış alifatik monoksimler bir aldehit yada ketonun sulu yada alkollü ortamda Crismer tuzu $[Zn(NH_2OH)_2Cl_2]$ ile muamele edilmesiyle oluşturulabilirler. Saf hidroksilamin eldesi için Crismer tuzunun vakumdaki ısısal bozunmasından yararlanılmıştır. Bu kompleksi yüksek bir verimde oluşturan hızlı bir hazırlama şekli olan aşağıdaki işlem ilk kez Crismer tarafından kullanılan bir yöntemin geliştirilmiş şeklidir.

Özellikleri

Crismer tuzu sıcak suda çözünür, metanol ve etanolde az miktarda çözünür. Aseton, benzen, karbontetraklorür ve petrol eterinde çözünmez. Kristalin yapıdaki beyaz madde 155-158°C'da erir ve 120°C'da az miktarda bozunma gösterir.

KBr diski yada Nujol tekniği kullanıldığında, bileşiğin 2-15 arasında olan NaCl bölgesindeki IR absorpsiyon spektrumu şu bantları içerir: 3110 (m), 277 (m), 2370 (w), 1600 (m), 1560 (m), 1410 (w), 1230 (m,w), 1170 (w), 990 (m), cm^{-1}; (m: orta şiddette, w: zayıf)

Hazırlanışı

Dikkat. Termogravimetrik incelemeler $[Zn(NH_2OH)_2Cl_2]$'nin 170°C dolayında patladığını göstermektedir.

50 g (0.72 mol) Hidroksilamonyum klorür sürekli karıştırarak 400 mL kaynar etanolde çözülür. Sonra çözelti kaynama sıcaklığında tutularak sürekli karıştırılırken 25 g (0.31 mol) Çinko oksit çözeltiye katılır. Çinko oksidin son kalıntıları çözünürken bir çökelti oluşmaya başlar. Çözelti ısı kaynağından uzaklaştırılır ve gece boyu oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Sonra çökelti süzülür ve soğuk su ile yıkanır. Verim 50 g dır (% 80).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

72. DİKOBALT OKTAKARBONİL

Özellikleri

Bileşiğin UV ve IR spektrumu bir kenarı paylaşan iki trigonal piramide karşılık olan iki tane köprü oluşturucu C = O grubu içeren bir yapıyı gösterir. Bileşik kantitatif olarak Kobalt (II) iyodür ve Karbon monoksit vermek üzere iyodür ile reaksiyona girmesinden yararlanılarak tayin edilebilir.

Hazırlanışı

$2CoCO_3 + 2H_2 + 8CO \rightarrow [Co(CO)_4]_2 + 2H_2O + 2CO_2$

Dikkat. Bu reaksiyonda bir miktar Kobalt tetrakarbonil hidrit oluşur. Bu bileşik toksik olduğundan önlemlere önem verilmelidir.

500 mL'lik bir paslanmaz çelik otoklava 150 mL petrol eteri (kaynama aralığı 32-63°C) ve 15 g Kobalt (II) karbonat (0.126 mol) konulur. Önceden hazırlanmış karbonilin küçük kısımlarının katılması verimi arttırır. Ayrıca; ticari Kobalt (II) karbonatların kobalt içerikleri hidrasyon ve bazik bileşiklerin varlığı nedeniyle değişiktir. % 46 Kobalt içerenler amaca uygundurlar.

Otoklav 3 kez karbonmonoksit akımı ile yıkanır ve sonra CO ve H_2 in yaklaşık eşit mol sayılı bir karışımı ile 3500 p.s.i. basınca kadar doldurulur. Otoklav çalkalanarak 150-160°C'a kadar ısıtılır ve 3 saat bu sıcaklıkta tutulur. 120°C'da maksimum basınca (yaklaşık 4300 p.s.i.) ulaşılır fakat reaksiyonun sonunda 155°C'daki basınç yaklaşık 3900 p.s.i. dır. Otoklav oda sıcaklığına soğutulur, gazlar dikkatlice boşaltılır ve otoklav iyi çalışan bir çeker ocakta açılır.

Dikobalt oktakarbonilin berrak, koyu renkli çözeltisi bir şırınga yardımı ile otoklavdan çekilir ve süzgeç kağıdından süzülerek bir erlenmeyere alınır. Eğer son birkaç mL nin süzülmesinde güçlükle karşılaşılırsa bu kısım atılabilir. Erlenmayer gece boyu bir buzdolabının dondurucu kısmında bekletilir, burada ürünün büyük ve iyi oluşmuş kristalleri ayrılır. Çok düşük sıcaklığa (–15; –25°C) hızlı soğutma oktakarbonilin ince taneli portakal renkli bir toz şeklinde çökelmesine yol açar. Bu şekildeki bileşik havada piroforik tetrakobalt dodekakarbon ile, $[Co(CO)_3]_4$, dönüşür. Yavaş kristallendirme ve ürünü gerekli oluncaya kadar petrol eteri altında saklamak önerilir.

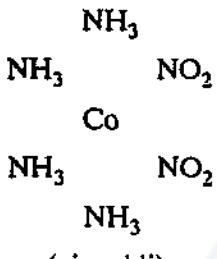
Çözücü dekante edilir ve kristaller erlenmayerden birkaç dakika süre ile bir kuru CO akımı geçirilerek kurutulurlar. Kuru kristaller 51-52°C'da bozunma ile erirler. Verim 15.6-16.8 g (% 73-78) Ürün karbonmonoksit içeren bir kapalı tüpte saklanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

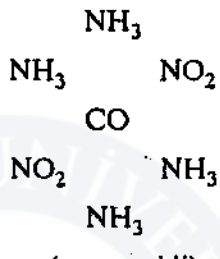
73. DİNİTRO TETRAAMMİN KOBALT (III) KLORÜR: $Co(NH_3)_4(NO_2)_2$ Cl

Özellikleri:

Cis-trans izomerisi gösterir. Güzel, sarı renkli ince kristallerden oluşur. M: 254,44 g/mol.



(cis şekli)



(trans şekli)

Hazırlanışı:

Kobalt(II) tuzlarının sudaki çözeltisinden, NH_3 ve NH_4NO_2 katılarak, hava geçirilir. Bir süre sonra çözelti sarımsı-yeşil bir renk alır, $[Co(NH_2)_4 . (NO_2)_2]^{3+}$ oluşur. Aynı zamanda çözeltiden sarı renkli kristaller şeklinde $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]$ Cl ayrılmaya başlar.

1- Cis izomerinin eldesi:

1 g kadar $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]$ NO_3, 30 mL suda hafifçe ısıtarak çözülür. 2g NH_4Cl katılır ve gerekiyorsa süzülür. Çözeltiye 100 mL alkol azar azar katılarak yavaş yavaş çöktürülür. Çökelti 24 saat sonra nuçeden süzülür. Önce seyreltik alkolle, sonra % 96'lık alkolle yıkanarak, 100°C'lık etüvde kurutulur. 0.9g kadar, koyu sarı renkli ince yapraklar şeklinde kristaller ele geçer.

2- Trans izomerinin eldesi:

100g NH_4Cl ve 135g $NaNO_2$, 750 mL suda çözülür. 150 mL %20'lik NH_3 ve 90g $CoCl_2 . 6H_2O$'nun 250 mL sudaki çözeltisiyle birleştirilir. Çözelti içerisinden 4 saat kadar hava akımı geçirildikten sonra, çözeltinin rengi açılarak sarımsı-yeşil bir renk alınca, bir çökelti ayrılmaya başlar. Karışım 12 saat kadar dinlendirilir, nuçeden süzülür ve su ile yıkanır. Yıkama suyundan alınan bir örnek Amonyum oksalat ile çökelti vermemelidir. Ele geçen kristalleri temizlemek için, her 20 g'ı biraz aset asidi içeren 400 mL kaynar suda çözülür. Hemen süzülür ve 40g NH_4Cl'ün sudaki derişik çözeltisiyle çöktürülür. Karışım, 24 saat kadar, içinde soğuk su bulunan bir kapta bekletilir ve nuçeden süzülür. Sarı kristallerden oluşan çökelti önce % 90'lık alkolle, sonra % 96'lık alkolle yıkanarak –yıkama suyu klorür reaksiyonu göstermeyinceye kadar– vakum desikatöründe kurutulur.

74. DİNİTRO TETRAAMMİN KOBALT (III) NİTRAT $[Co(NH_3)_4 (NO_2)_2] NO_3$

Özellikleri

Tetramin Co (III) tuzlarından birinin sudaki çözeltisi der.HNO_3 ile reaksiyona sokulduğunda oluşan kan kırmızısı renkli çözeltiye $[Co(NH_3)_4 . (H_2O)_2]^{3+}$, Sodyum nitrit katılırsa, $[Co(NH_3)_4 (NO_2)_2]^{3+}$ oluşur. Böyle bir çözelti hafifçe soğutulursa, çözeltide bulunan fazla miktardaki NO_3 iyonlarıyla Dinitro tetramin Co (III) nitrat'tan oluşan açık kahve renkli kristaller ayrılır. Kristaller taneciklerden ya da yapraklardan oluşur.

M: 280,94 g/mol.

Hazırlanışı

10g Karbonato tetramin Co(III) nitrat, $[Co(NH_3)_4 CO_3] NO_3$, 100 mL su ve 14g %40'lık HNO_3'ten oluşan soğuk karışımda çözülür. Oluşan diaqua tetramin Co(III) katyonunun kan kırmızısı rengindeki çözeltisine, 20g kristalize $NaNO_2$ azar azar katılır. Karışım, kaynamakta olan bir su banyosuna 7-8 dakika kadar daldırılır ve çözeltinin rengi koyu sarı olunca çıkarılarak soğutulur. % 40'lık HNO_3'ten 130 mL, şiddetli bir köpürmeyle azot oksidleri çıkacaktır, dikkatlice katılır. Ayrılan Dinitro tetramin Co(III) nitrat kristalleri ertesi gün nuçeden süzülür, biraz HNO_3 ve alkolle yıkanır. Kristalleri temizlemek için, biraz Asetik asid içeren 25 mL sudan yeniden kristallendirilir. Kristaller süzülür, önce yarı yarıya seyreltilmiş alkol ve sonra % 96'lık alkolle yıkanarak oda sıcaklığında kurutulur. Verim: 6.5g.

75. DİSODYUM HİDROJEN ORTOARSENAT: $Na_2HAsO_4.12H_2O$

Özellikleri

Sögonder sodyum arsenat da denir. Her ikisi de monoklinal sistemde kristallenen iki hidratı vardır. 100 g suda, 0°C'da 7.15g ve 25°C'da 39.5g çözünür. $Na_2HAsO_4 .7H_2O$, beyazdır ve 57°C'da bozunur. M: 312.01g/mol. $Na_2HAsO_4 .12H_2O$, beyazdır ve 22° C'da bozunur. M: 402.09g/mol.

Hazırlanışı

14 g $H_4As_2O_7$ bir beherde 20 mL suda çözülür. Bu çözeltiye, PH: 8.5-9.0 olana kadar azar azar, 15g Na_2CO_3'ın 100mL sudaki çözeltisi katılır Ele geçen çözelti hacminin 1/4'üne kadar buharlaştırılır. Bir saat dinlendirilir ve bir cam bagetle kabın kenarına şiddetle sürtülerek kristallenmenin başlaması sağlanır. Ele geçen renksiz, saydam kristaller emilerek süzülür ve çok az buzlu su ile yıkanır.

Marmara Üniversitesi
Kütüphane ve Dokümantasyon
Daire Başkanlığı

76. FOSFOMOLİBDAT ASİDİ: $H_3PO_4.12MoO_3.12H_2O$

Özellikleri

Güzel sarı renkte, suda kolay çözünen triklin kristallerden oluşur.

M: 2041,38 g/mol.

Hazırlanışı

1- 50-60°C'a ısıtılmış bir Na_3PO_4 çözeltisine, amonyum molibdat'ın der.HNO_3'deki seyreltik çözeltisi katılır. Çökelme tamamlanıp, sarı renkli çökelti tümüyle ayrılınca süzülür ve su üle yıkanır. Çökelti, olabildiğince az hacimde, sıcak, Na_2CO_3 çözeltisinde çözülür. Oluşan çözelti, kuruluğa kadar buharlaştırılır ve NH_3 kokusu kalmayıncaya kadar hafifçe kızdırılır. Kalan madde hacminin 10 katı suda çözülür. Oluşan çözelti, kuruluğa kadar buharlaştırılır ve NH_3 kokusu kalmayıncaya kadar hafiffçe kızdırılır. Kalan madde hacminin 10 katı suda çözülür. Oluşan ilk çökelti kaybolana dek der.HNO_3 katılır. Böylece elde edilen karışım, fosfomolibdat asidi daha doğrusu fosfomolibdat'ın Nitrat asidindeki çözeltisidir.

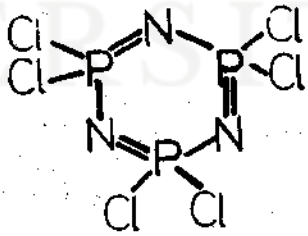
2- Fosfomolibdat asidini kristalin şeklinde elde etmek için, Amonyum fosfo molibdat, amonyağı tümüyle uzaklaşıncaya kadar, altın suyu ile (3HCl/1 HNO_3) kaynatılır. Çözelti daha fazal derişiklendirilirse madde kristallenir. Kristaller sudan yeniden kristallendirilerek temizlenebilir.

77. FOSFOR NİTRİL KLORÜR: $PNCl_2$

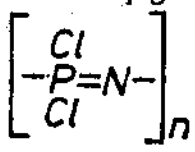
Özellikleri

Fosfor penta klorür'ün, NH_4Cl ile reaksiyonundan elde edilir. Reaksiyonda trimer ve tetramer şekiller birlikte oluşurlar. E.N.: 114°C.

$$NH_4Cl + PCl_5 \rightarrow (PNCl_2)_4 +$$



$PNCl_2$'ün polimerizasyonuyla, özellikleri kauçuğun özelliklerine benzeyen ve "anorganik kauçuk" denilen madde elde edilir.



Hazırlanışı

450g PCl_5'ün 1200ml susuz sym-tetraklorsetan'daki çözeltisine, 140g kuru NH_4Cl katılır. Bu karışım bir geri soğutucu altında HCl çıkışı bitinceye kadar, 12 saat kadar, ısıtılır. Geri soğutucunun ucuna bir $CaCl_2$ borusu takılarak soğumaya bırakılır. Reaksiyona girmeyen NH_4 Cl süzülür, çözücü su tromplu vakum altında ve 50-60° C'ın üzerine çıkmayacak şekilde destillenir, Kalan kütle açık bir kapsüle aktarılır ve soğumaya bırakılır. Yağımsı maddeler ve çözücünün kalan kısmı emilerek süzülür. Ürün az miktarda, % 50'-lik alkolle yıkanır. Böylece, fosfornitril klorür'ün trimeri toz şeklinde elde edilir. Benzenden kristallendirilerek saflaştırılır.

78. GAMA DEMİR (III) OKSİTMONOHİDRAT ve GAMA DEMİR (III) OKSİT

ɣ-$Fe_2O_3.H_2O$ ve ɣ-Fe_2O_3

Hazırlanışı

$Fe(C_5H_5N)_4Cl_2 + O_2 \rightarrow$ ɣ-$Fe_2O_3.H_2O \rightarrow$ ɣ-Fe_2O_3

Tetrapiridinodemir (II) klorür destile suda (20 g/L) çözülür ve uygun boyutta bir balona konulur. Sonra temiz hava yada oksijenin çözelti içinden, yaklaşık 15 dakika hızlı ve 30 dakika veya daha uzun süre yavaşça, habbecikler şeklinde geçmesi sağlanır. Bu işlemler tetrapiridinodemir (II) klorür kompleksi portakal-sarı renkteki gamademir (III) oksit hidrata dönüştürülür.

Verim, oldukça kantitatiftir.

ɣ-$Fe_2O_3.H_2O$, 250°C'da ferromanyetik ɣ-Fe_2O_3 vermek üzere hızla dehidrate olur. 400°C'da 1 saat ısıtılan ɣ-Fe_2O_3 tersinmez olarak ∝-Fe_2O_3'e dönüşür. Kapalı tüplerde su ile birarada olduklarında hem ɣ-$Fe_2O_3.H_2O$ ve hem de ɣ-Fe_2O_3 136°C sıcaklıkta 1 saatte ɣ-Fe_2O_3'e dönüşürler. Bu hidratları yada oksitleri içeren tübün uygun bir banyoya daldırılması ile veya bunları bir kontrollü elektrik fırınında ısıtmakla gerçekleştirilebilir. Hem ɣ-Fe_2O_3'ün ve hem de ∝-Fe_2O_3'ün ɣ-$Fe_2O_3.H_2O$'dan ayni sıcaklıkta oluşturulabilecekleri açıktır.

79. GÜMÜŞ FLUORÜR: $AgF.4H_2O$

Özellikleri

Renksiz, uzun iğneler şeklinde kristallerden oluşur. Ancak 0°C'da katıdır, oda sıcaklığında kristal suyunda çözündüğünden sıvıdır. Suda kolay çözünür. 1mL su 15° C'da 0.55g AgF çözer. Fazla miktarda HF içeren çözeltiden kristallendirildiğinde AgF asidik bir çifte tuz şeklinde ayrılır, bu tuzun bileşimi AgF. 3HF ya da AgF. HF şeklindedir.

Hazırlanışı

Gümüş oksid veya karbonatın, Fluorür asidiyle reaksiyonuyla elde edilir. Böyle bir çözelti derişiklendirildiğinde, kristallenme sıcaklığına göre, farklı miktarda kristal suyu içeren renksiz kristaller ayrılacaktır.

$$Ag_2O + 2HF \longrightarrow 2AgF + H_2O$$

$$Ag_2CO_3 + 2HF \longrightarrow 2AgF + H_2O + CO_2$$

Gümüş nitrat çözeltisi, $NaHCO_3$ ile açık sarı renkli Ag_2CO_3 şeklinde çöktürüldükten sonra yıkanır ve ışıksız bir yerde kurutulur. Çökelti platin bir kapsülde der.HF'den azar azar katılarak çözülür. Çözelti su banyosunda kuruluğa kadar buharlaştırılır. Kalan madde çok az suda çözülür ve süzülerek, buzla soğutularak, kristallendirilir.

80. GÜMÜŞ (II) OKSİT AgO

Özellikleri

Gümüş (II) oksidin (AgO) bir peroksitten çok, gerçek bir oksit olduğu yolunda çok sayıda kanıtlar vardır. Bu nedenle bu şekilde adlandırılması uygundur. Bileşik asitlendirildiği zaman serbest hidrojen peroksit vermez fakat daha çok, içindeki metal iyonunun koordinasyonla kararlılaştırılabileceği bir kuvvetli oksitleyici değerlik halinde bulunduğu bir bileşik için karakteristik olan bir şekilde davranır. Seyreltik asitte hemen oksijen çıkışı olur, derişik asitte canlı renkli çözeltiler oluşur (nitrik asitte kahverengi, sülfirik asitte zeytin yeşili) Konsantre asitteki çözeltiler eşlik eden bir oksijen çıkışı ile yavaşça bozunmalarına karşın nisbeten kararlıdırlar ve varlığı öne sürülen Gümüş (II) türünün umulan manyetik momentine kantitatif olarak uygun paramanyetizmaya sahip oldukları gösterilmiştir. Bu oksit katı halde 100°C'a ısıtıldığında kararlıdır fakat daha yüksek sıcaklıklarda bozunur. Katı, yarı iletken özelliklerine sahiptir ve diamanyetiktir. Bu olay Neiding ve Kazarnovskii tarafından gümüşün O-Ag ve Ag-Ag bağları içeren kristal şebekesinde gerçekte 3 değerlikli olduğu varsayımı ile açıklanmıştır. AgO ve Ag_2O'in spesifik hacimleri arasındaki fark AgO'in bir peroksit olması durumunda beklenecek olandan daha azdır. Gümüş (II) oksidin Nitrik asit ile dengeye getirilmesi ile içindeki gümüş kısmının belirgin bir şekilde 3 kez (+) olduğu bir madde olan siyah paramanyetik oksinitrat ($Ag_7O_8NO_3$) oluşur.

Hazırlanışı

$$4AgNO_3 + 2K_2S_2O_8 + 8NaOH \rightarrow 4AgO + K_2SO_4 + 3Na_2SO_4 + 2NaNO_3 + 2KNO_3 + 4H_2O$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Pelet şeklindeki 72 g NaOH (1.8 mol) sıcaklığı 85°C'da tutulan bir litre suya sürekli karıştırılarak kısım kısım katılır. Sulu çamur şeklindeki 75 g Potasyum peroksidisülfat (0.28 mol) sıcak alkali çözeltiye katılır. Bunu minimum miktarda suda çözülmüş olan 51 g Gümüş (I) nitrat'ın (0.30 mol) katılması izler. Oluşan karışımın sıcaklığı 90°C'a yükseltilir ve karıştırma yaklaşık 15 dakika sürdürülür.

Siyah Gümüş (II) oksit çökeltisi geniş bir Büchner hunisinden süzülür ve sülfat iyonu NaOH ile hafifçe alkali yapılmış olan su ile yıkayarak uzaklaştırılır. Ürün havada kurutulur. Verim 35 g'dır (% 0.4).

81. HEKSAAKUA KROM (III) ASETAT: $[Cr(H_2O)_6].(CH_3COO)_3$

Özellikleri

Mavi-menekşe renkli, iğne uçlu kristaller şeklindedir. Suda ve alkolde çözünür. M: 337.2 g/mol.

Hazırlanışı

Krom (III) hidroksid, $Cr(OH)_3\ 3H_2O$, üzerine aşırı miktarda buzlu sirke katılır. Çöken kristaller, birkaç saat sonra süzülür, aseton ve eterle yıkanır. H_2SO_4 üzerinde, desikatörde kurutulur.

$$Cr(OH)_3 .3H_2O + 3CH_3COOH \rightarrow Cr(H_2O)_6 . (CH_3COO)_3$$

82. HEKSAAMMİN KOBALT (II) KLORÜR

Özellikleri

Heksaammin Kobalt (II) klorürün rengi hazırlama yöntemine bağlı olarak et renginden kırmızıya kadar değişir. X-ışını incelemesi kübik kristallerdeki her bir Kobalt atomunun 6 Amonyak molekülü ile oktahedral olarak çevrelendiğini göstermiştir. Tuz seyreltik amonyakta kolaylıkla çözünür, derişik amonyakta daha az çözünür ve mutlak etanolde çözünmez. Yeşil bir bazik tuz oluşturmak üzere su ile hidrolizlenir. Özellikle nemli olduğunda atmosferik oksijen tarafından yükseltgenir. Isıtma bozunma ile sonuçlandığından erime noktası belirlenemez. Bir Amonyak gazı akımında 233°C'daki termal bozunma ile gül kırmızısı renkte α-$[Co(NH_3)_2Cl_2]$ oluştururken; vakumda, H_2SO_4 üzerinde 65-67°C'deki bozunma mavi renkli β-izomerinin oluşumu ile sonuçlanır. Bu izomerlerin konfigürasyonu henüz bilinmemektedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$CoCl_2.6H_2O + 6NH_3 \rightarrow [Co(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O$

Dikkat! Bütün işlemler bir inert atmosferli reaksiyon kabında gerçekleştirileceğinden, gerekli bütün çözeltiler ve diğer malzemeler önceden kutunun içine yerleştirilmelidirler. Ürünü yıkamak için kullanılan havasız amonyak ile doyurulmuş mutlak etanol çözeltisi, etanol çözeltisini yaklaşık 30 dakika süre ile geri soğutucu altında ısıtmakla ve sonra havasız ortamda soğutmakla hazırlanır.* Bu soğutma safhası sırasında etanol çözeltisi içinden kuru amonyak akımı geçirilir (çeker ocak!)

150 mL'lik bir balondaki 15 mL suda 15 g(0.063 mol) kobalt (II) klorür 6-hidrat ısıtılarak çözülür. Pembe renkli çözelti havayı uzaklaştırmak için birkaç dakika süre ile kaynatılır. Balonun tıpası hızla takılır ve bir inert atmosfer kutusuna yerleştirilir. Kutudaki hava, kutu içinden yaklaşık 1 saat süre ile hızlı bir oksijensiz azot akışı sağlanarak boşaltılır.

Kutuda eser miktarda bile hava olmadığı bir deneme ile görüldükten sonra balonun tıpası açılır ve içindekiler bir elektrikle ısıtılan levha yada ısıtıcı manto üzerinde kaynama sıcaklığına kadar ısılır[x]. Kaynayan çözelti 40 mL 60°C'daki sıcak derişik sulu amonyağa karıştırılarak yavaşça katılır. Sonuçta büyük bir miktarda jelatinimsi parlak mavi çökelti oluşur[#]. 75 mL amonyakla doyurulmuş etanol katılırken karışım sıcak tutulur[ss]. Sonra balon ve içindekiler oda sıcaklığına soğutulurlar. İnce açık gül rengi-kırmızı kristaller 8 cm çaplı Büchner hunisinde-süzme krozesinde-toplanır; hızla her biri derişik amonyak ve etanolün 1:1'lik bir karışımı olan 50 mL'lik kısımlarla 3 kez, derişik amonyak ve etanolün 1:2'lik bir karışımı ile 1 kez, ve havası alınmış amonyakla doyurulmuş mutlak etanol ile yıkanır. Kristaller son olarak 50 mL buzla soğutulmuş mutlak eter ile yıkanır, emme ile kurutulur, inert atmosfer kutusundan alınır ve vakumda KOH üzerinde gece boyu kurutulur. Et renkli** tozun verimi 6.5-7.6 g arasında değişir (% 44-52)[sss]. Analizi hesaplanan: Co, 25.40; Cl, 30.56; bulunan: Co, 25.52-25.26; Cl, 30.09-30.23-30.08.

* Hava giderme işlemi çözeltiler içinden 10-15 dakika süre ile habbecikler halinde azot gazı geçirilerek gerçekleştirilir.

x Krom (II) klorürün bir çözeltisi hassas bir belirteçtir; oksijenin eser miktarları mavi çözeltinin rengini yeşile çevirir.

Bu kobalt (II) hidroksid çökeltisinin süzerek uzaklaştırılması çok güçtür, fakat bir sonraki adımda amonyakla doyurulmuş etanol katıldığında çözünür. Çamur kahverengimsi renkli bir çökelti (kobalt (III) hidroksid) yükseltgenmeyi belirtir.

ss Burada etanolün aşırısı kullanılırsa daha büyük bir ürün verimi elde edilir, fakat böylece oluşan daha küçük kristallerin iyi bir şekilde yıkanmaları güçtür ve atmosferik yükseltgenmeye karşı çok hassastırlar.

sss Eğer arzu edilirse, süzüntü-yıkama suları karışımı süzülerek yaklaşık 1 g daha ürün kazanılabilir.

** Sarı yada kahverenkli bir renk yükseltgenmenin vukubulduğunu gösterir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

83. HEKSAAMMİNKOBALT (III) TUZLARI

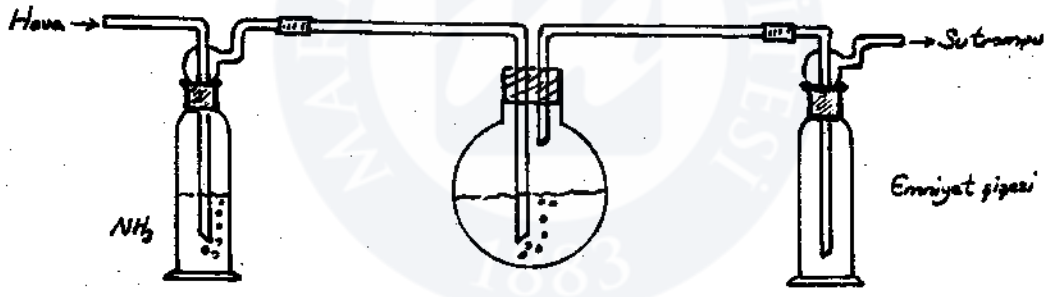
Özellikleri

Heksaamminkobalt (III) tuzları kırmızımsı kahverengi kristaller şeklinde elde edilirler, ince öğütüldüklerinde portakal-sarı renk alırlar. Litrede mol olarak 20°C'da sudaki çözünürlükleri şöyledir: klorür, 0.26; nitrat, 0.052; sülfat, 0.020; oksalat, (18°C), 0.00069; bromür (18°C), 0.04, Klorür tuzu –80°C'da sıvı amonyak içinde $Co(NH_3)_6Cl_3.6NH_3$ formülündeki 6-amonyatı oluşturur.

Oksalat oksalit asit çözeltisinde çözünür. Çok sayıda çift tuzlar oluşur. Diğer tuzların oluşumları ve özellikleri Gmelin'de detaylı olarak verilmektedir.

Hazırlanışı

A. HEKSAAMMİNKOBALT (III) KLORÜR: $[Co(NH_3)_6].Cl_3$ (Luteokobalt klorür)



$$4CoCl_2.6H_2O + 4NH_4Cl + 20NH_3 + O_2 \rightarrow 4[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 2H_2O$$

240 g (1 mol) kobalt (II) klorür-6-hidrat ve 160 g (3 mol) NH_4Cl, 200 mL suya katılırlar. Karışım tuzların büyük kısmı çözünene kadar çalkalanır. Sonra 4 g aktif, renk giderici kömür* ve 500 mL kadar derişik amonyak katılır. Kırmızı çözeltinin rengi sarımsı kahverengi olana kadar karışımdan şiddetli şekilde, genellikle yaklaşık 4 saat süre ile, hava geçirilir**. Hava giriş borusu çökelen heksaamminkobalt (III) tuzu ile tıkanmayı önlemek için biraz büyükçe bir çaptadır (10 mm). Kobaltın % 90'ından fazlası luteo tuzu şeklinde hemen hemen saf olarak çöker. Şarap kırmızısı, monoklin kristaller şeklindedir.

Kristaller ve karbon bir Buchner hunisinden süzülürler ve sonra 15-30 mL derişik HCl'in 1500 mL sudaki bir çözeltisine katılırlar. Karışımın tümü asit reaksiyonu verecek şekilde yeterli ölçüde asit kullanılmalıdır. Karışım tam çözünmeyi sağlamak üzere bir elektrikli ısıtıcıda ısıtılır ve sıcakken süzülür. Heksaamminkobalt (III) klorür 400 mL derişik HCl katılarak ve 0°C'a yavaşça soğutularak çöktürülür. Çökelti süzülür, ilk önce % 65'lik (2 su/3 alkol) ve sonra % 95'lik alkolle yıkanır, 80-100°C'da kurutulur+. Verim 230 g'dır (% 85). M: 267.44 g/mol.

* Hızlı bir reaksiyon oluşturabilmek için bu katalizörün seçimine dikkat etmek gerekir. Bir paketin merkezinden alınan kömürün üst kısmından alınana göre çok daha etkili olduğu bulunmuştur.

** Amonyağın bir kısmını çözeltiden uzaklaştırabileceği için gaz geçişinin çok şiddetli olmamasına dikkat edilmelidir. Aksi durumda çözelti sararmaz, kırmızı renkte kalır. Biraz daha NH_3 katılsa bile verim biraz azalacaktır. Co^{2+}'nin Co^{3+}'e yükseltgenmesi işleminin süresi çalışılan hacmin büyüklüğü oranında uzayacaktır. İşlem sırasında, NH_3 konsantrasyonunu değişmez tutabilmek için, emilen hava önce derişik amonyakla dolu bir yıkama şişesinden geçirilebilir.

+ Tuz daha yüksek bir sıcaklıkta kurutulursa bazen renk yeşile döner. Tuzu yeniden çözerek ve HCl ile yeniden çöktürerek orjinal renk geri kazanılabilir.

B. HEKSAAMMİN KOBALT (III) NİTRAT: $[Co(NH_3)_6].(NO_3)_3$ (Luteokobalt nitrat)

1. Yöntem:

$4Co(NO_3)_2.6H_2O + 4NH_4NO_3 + 20NH_3 + O_2 \rightarrow 4[Co(NH_3)_6](NO_3)_3 + 2H_2O$

83 g Kobalt nitrat-6-hidrat (0.25 mol), 100 mL suda çözülür ve bu çözeltiye sırayla 80 g (1 mol) NH_4NO_3, 2 g aktif kömür ve 180 mL derişik amonyak (yaklaşık 2.5 mol NH_3) katılır. Çözelti A işleminde belirtildiği gibi, içinden kuvvetli bir hava akımı geçirilerek yükseltgenir. Oluşan çökelti süzülür. Tuz, buz ile soğutulmuş biraz su ile yıkanır ve karışımın asit reaksiyonu vermesine yetecek miktarda HNO_3 içeren 1300-1500 mL suda bir buhar banyosu üzerinde çözülür. Kömürün süzülerek uzaklaştırılmasından sonra çözelti 200 mL derişik HNO_3 ile karıştırılarak soğumaya bırakılır. Çökelmiş tuz süzülür, önce su ve sonra alkolle yıkanır. Etüvde 100°C'de kurutulur. Açık kiremit renginde ince tetragonal prizmatik kristalin bir toz şeklindedir. Verim, 77-79 g (% 88-90) dır. M: 347,2 g/mol.

Analizi hesaplanan: Co, 17.0; NH_3, 29.4; Bulunan: Co, 16.9; NH_3, 29.4

2. Yöntem

Kobalt (II) klorürün yükseltgenmesi ile elde edilen çökelti (A işlemi), 15-30 mL derişik HNO_3 içeren 1500 mL suda çözülür. Kömür süzülerek uzaklaştırılır ve tuz 450 mL derişik HNO_3 ile çöktürülür. Kristaller asidin aşırısını uzaklaştırmak için alkolün 200 mL lik kısımları ile yıkanır ve 100°C'de kurutulurlar. Verim 103 g'dır (% 88). Bu kristallerin bir çözeltisi $AgNO_3$ ile yalnızca hafif bir bulanıklık oluşturur.

$[Co(NH_3)_6].Cl_3 + 3HNO_3 \rightarrow [Co(NH_3)_6](NO_3)_3 + 3HCl$

3. Yöntem

Kobalt (II) nitrat'ın sudaki çözeltisi fazla miktarda NH_3 katıldıktan sonra, sıcakta elementel iyodla yükseltgenir. Oluşan çözelti soğumaya bırakıldığında, sarımsı-kahverengi kristaller ayrılır.

24 g $CoCO_3.6H_2O$, sıcakta yeterli miktarda HNO_3'de çözülür. Çözünmeden kalan kısım süzülerek ayrılır ve su ile 100 mL'ye tamamlanarak İçine 200 mL derişik NH_3 çözeltisi katılır. Karışım kaynayıncaya kadar ısıtılır, $Co(NH_3)_6^{2+}$. Sonra çözeltiye, küçük kısımlar şeklinde azar azar 24.4 g iyod katılır (yaklaşık yarım saat içinde). Kısmen ayrılmaya başlayan heksaammin kobalt (III) nitrat, çözelti soğuyunca tümüyle ayrılır. 2 saat kadar sonra çökelti süzülür, biraz NH_3 içeren su ile yıkanır. Ele geçen kristaller, biraz elementel iyod içerdiğinden, 200 mL % 56'lık HNO_3 ile kaynatılır. Karışımdan menekşe renkli iyod buharı çıkışı tamamlanınca çökelti süzülür. Önce seyreltik HNO_3 ile, sonra biraz HNO_3 içeren su ile, sonunda alkolle yıkanarak, 100°C'de kurutulur. Ele geçen Kristaller 20 katı suda (50-60°C'deki) çözülerek, 100-120 g der. HNO_3 ile çöktürülür, böylece temizlenmiş olur. Verim: 20-22 g.

C. HEKSAAMMİNKOBALT (III) BROMÜR: $[Co(NH_3)_6]Br_3$

$CoO_3 + 2HBr \rightarrow CoBr_2 + H_2O + CO_2$

$2COBr_2 + 2NH_4Br + 10NH_3 + H_2O_2 \rightarrow 2[Co(NH_3)_6]Br_3 + 2H_2O$.

24 g (0.20 mol) kobalt karbonat#, 100 mL % 45'lik HBr'e (0.80 mol) yavaşça katılır. Çözeltiye 2 g aktif kömür ve 120 mL derişik NH_3 (1.6 mol NH_3) katılır. Oluşan kobalt (II) tuzu çökeltisi dikkate alınmadan çözelti karıştırılırken 40 mL % 30'luk H_2O_2 (0.40 mol) katılır. Şiddetli gaz çıkışı sona erdiğinde kobalt (II) çözeltisinin büyük kısmı istenen ürüne dönüştürülmüştür. Denge ayarlamasını tamamlamak için karışım bir buhar banyosunda 5 dakika ısıtılır ve yarım saat dinlendirilir. Tuz-kömür karışımı süzülür, biraz soğuk su ile yıkanır, ve hafif asidik reaksiyon vermeye yetecek miktarda HBr içeren 900-1000 mL su ile karıştırılır. Karışım buhar banyosunda tuzun tümü çözünene kadar ısıtılır. Sıcak çözeltiye 50 mL % 45'lik HBr katılır ve reaksiyon karışımı yavaşça 0°C'a soğutulur. Ürün süzülür, buzla soğutulmuş su ile yıkanır, alkolle yıkanır ve 100°C'de kurutulur. Verim yaklaşık 64 g'dır (% 80). Analizi hesaplanan: Co, 14.7; Br, 59.8; NH_3, 25.5. Bulunan: Co, 14.7; Br, 59.9; NH_3, 25.3.

Eğer kompleks tuzun verimi tam olarak kontrol edilmek isteniyorsa kobalt karbonatta kobalt analizi yapılmalıdır.

D. HEKSAAMMİNKOBALT (III) OKSALAT:

$2[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 3Na_2C_2O_4 + 4H_2O \rightarrow [Co(NH_3)_6]_2(C_2O4)_3.4H_2O + 6NaCl$

Heksaamminkobalt (III) oksalat, klorür tuzunun bir çözeltisine çözünebilir bir oksalatın katılmasıyla hazırlanır. 96°C'da kurutulan tuz 4 mol su içerir. Bu çöktürme bir karışımdaki heksaammin kobalt (III) iyonunun belirlenmesi için kantitatif bir yöntemdir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

84. HEKSAAMMİN KROM (III) BROMÜR: $[Cr(NH_3)_6].Br_3$

Özellikleri

Sarımsı-turuncu renkli parlak kristallerden oluşur. M: 393,76 g/mol.

Hazırlanışı

Hekzamin krom (III) nitrat'ın, derişik HBr çözeltisiyle reaksiyonundan elde edilir.

$[Cr(NH_3)_6] (NO_3)_3 + 3HBr \rightarrow [Cr(NH_3)_6] Br_3 + 3HNO_3$

Hekzamin Cr(III) nitrat'ın soğuk sudaki doygun çözeltisi, dıştan buzla soğutulan derişik bir HBr çözeltisine azar azar katılır. Kristallenme tamamlanınca, turuncu renkli kristalleri içeren karışım süzülür. Kristaller önce seyreltik HBr'li su ile, sonra da alkolle yıkanarak havada kurutulur.

85. HEKSAAMMİN KROM (III) NİTRAT: $[Cr(NH_3)_6].(NO_3)_3$

Özellikleri

Normal sülfat hariç, serinin diğer tuzları metatez yoluyla hazırlanabilirler. Tuzlar kuru halde ışığa maruz kalmadıkları ya da yavaş bozunmanın başladığı 100°C'nin üzerine ısıtılmadıkları sürece kararlıdırlar. Klorür, sülfat ve nitrat tuzları oda sıcaklığında suda orta derecede çözünürler, nitrat tuzunun çözünürlüğü 40 kısım suda bir kısımdır. Nitrat tuzu nitrit asit varlığında yalnızca çok az çözünür. Nötral çözeltiler oda sıcaklığında beklemekle yavaşça ve yüksek sıcaklıklarda hızlı bir şekilde bozunduğu için kristallendirmelerin hızla ve orta sıcaklıklarda gerçekleştirilmesine özen gösterilmelidir.

Hidroklorik asit varlığında ısıtıldıklarında heksamin tuzları kloropentaminkrom (III) klorüre ($[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$) dönüşürler. Çift tuzları oluşturmak için belirgin bir eğilim vardır. Örneğin, klorür tuzu cıva (II) klorür ile bir çift tuz oluşturur, ve nitrat tuzu sülfat iyonu varlığında az çözünen $[Cr(NH_3)_6](SO_4)(NO_3)$ tuzunu oluşturmak üzere reaksiyona girer. Bu nedenle, normal sülfat tuzu serinin hidroksitinden yapılmalıdır.

Susuz krom (III) klorür, sıvı amonyakla reaksiyona sokulduğunda, 5 yada 6 molekül NH_3 ile pentaammin veya heksaammin krom (III) iyonundan oluşan bir katyon ele geçer, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cr(NH_3)_5]^{3+}$. Böyle bir çözeltiye HNO_3 katıldığında heksaammin katyonunun nitrat tuzu kristallenir. Geriye kalan çözeltideki pentaammin kompleksi, çözeltiye HCl katılarak klorürü şeklinde çöktürülebilir, $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$. bu sonuncusu, karşılığı olan Co kompleksinin görünüş, renk (güzel kırmızı) ve çözünürlükleri gibi özellikleri bakımından aynısıdır. Onları birbirlerinden ayrılabilmek için yapılarını bozarak katyon analizleri yapılmalıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Susuz krom (III) klorür, sarımsı-turuncu renkli kristallerden oluşur. M: 340.01 g/mol.

Hazırlanışı

$$CrCl_3 + 6NH_3 \xrightarrow{NaNH_2} [Cr(NH_3)_6]Cl_3$$

$$[Cr(NH_3)_6]Cl_3 + 3HNO_3 \xrightarrow{-33^\circ} [Cr(NH_3)_6](NO_3)_3 + 3HCl$$

A. (Dikkat: Havalandırması iyi olan bir baca kullanın.)

Yaklaşık 800 mL sıvı amonyak 1 litrelik bir Dewar balonuna ya da bir 1500 mL lik behere yerleştirilmiş 1000 mL lik bir behere konulur ve 0.5 g temiz sodyum metali ve 0.2 g demir (II) amonyum sülfat katılır. Sodyumun mavi rengi kaybolduktan sonra çözelti sürekli olarak karıştırılırken 2 g lık kısımlar halinde 50 g (yaklaşık 0.3 mol) susuz krom (III) klorür katılır. Katma tamamlandıktan sonra (1-2 saat) kahverenkli çökelti çökelmeye bırakılır ve üstteki hafifçe renkli berrak sıvı beherden dekante edilir ya da Dewar kabından sifon ile çekilir.

Artık büyük bir kristallendirme ya da buharlaştırma kabına aktarılır ve amonyak kokusu giderilene kadar ve geride parlak sarı renkli, serbestçe akan bir toz kalana kadar zaman zaman karıştırarak beklemeye bırakılır.* Saf olmayan $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ ün verimi yaklaşık 80 g dır. (yaklaşık kantitatif). Saflaştırma için madde 40°C'de 150 mL su ve 10 mL derişik hidroklorik asidin bir karışımında çabukça çözülür ve süzülür. Süzüntü derhal 50 mL derişik nitrik asit ile karıştırılır ve oda sıcaklığına soğutulur. Saf heksaminkrom (III) nitrat çökelir. Birkaç dakikalık bekletmeden sonra parlak sarı renkli kristalin tuz bir Büchner (süzme krozesi) hunisinde toplanır ve bir miktar nitrik asit içeren soğuk destile su ile, sonra alkol ile ve son olarak eter ile yıkanır. Ürün ışıktan korunmuş bir vakum desikatöründe kurutulur ve kahverenkli bir şişede saklanır. Heksaminkrom (III) nitratın verimi 80 g dır (% 75).

* Heksaminkrom (III) tuzları ışığa karşı hafifçe hassastırlar ve direkt güneş ışığından korunmalıdırlar.

B. Büyük bir balonda 500 g NH_3 çözeltisinin kaynatılmasıyla elde edilen NH_3 gazı, içinde $CaCl_2$ bulunan iki uzun borudan sonra, NaOH (katı) içeren bir U borusundan geçirilir. Böylece kurutulan NH_3, içinde 8 g ince toz şeklinde susuz $CrCl_3$ bulunan bir erlene gönderilir. Erlenin ağzı, havadan CO_2 girmesini engelleyecek şekilde, üzerinde birer gaz çıkış ve giriş borusu bulunan bir mantarla kapatılır. Reaksiyon kabı, –80°C'deki soğutucu bir karışımda (eter ve katı CO_2 karışımı) tutulur. Karışımın çabuk ısınmaması için kendisinden biraz daha büyük olan boş bir kab içine konur. Reaksiyon kabındaki $CrCl_3$ kristalleri, fazla miktarda sıvı NH_3 ile örtülerek, rengin kırmızımsı-kahverengine dönüşmesi beklenir. Sonra karışım, küçük bir porselen kapsüle

alınır ve amonyağın fazlası havada uçurulur. Kalan madde, 30 mL buz suyu ile ezilerek nuçeden süzülür ve yıkama suyu pembe akıncaya kadar, soğuk su ile yıkanır. Berrak çözeltiye der. HNO_3 katıldığında, heksaammin krom (III) nitrat yeniden kristallenir. Kristalleri temizlemek için, süzülen kristaller birkaç damla nitrat asidi ile asitlendirilmiş az sıcak suda çözülür ve der. HNO_3 katılarak yeniden çöktürülür. Verim: 7 g.

Nuçede kalan madde ise, kırmızı renkli kristalin bir çökeltidir, pentaammin krom (III) klorür'dür. Bir behere alınır ve biraz der. HCl ile bir süre kaynatılır. Soğuduktan sonra, ayrılan kristaller nuçeden süzülür ve az miktarda soğuk suyla yıkanır. Elde edilen kristaller temizlemek için, birkaç damla H_2SO_4 ile asitlendirilmiş, 400-500 mL 50°C'lik suda olabildiğince çabuk çözülür ve hemen pilili bir süzgeç kağıdından süzülür. İçine ayni hacimde der. HCl katılır. Ayrılan kristaller bir saat sonra nuçeden süzülür, önce su ile yarı yarıya seyreltilmiş HCl ve sonra alkolle yıkanarak vakum desikatöründe kurutulur. Verim: 5 g.

86. HEKSAAMMİN NİKEL (II) KLORÜR: $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

Özellikleri

Mavi - menekşe renkli, kristalize toz şeklindedir. Oluşum ısısı - 16.3 kcal/mol, M: 231.8 g/mol. Su ile NH_3 vererek bozunur. Sulu amonyakta çözünür. Derişik NH_3 ve alkollerde çözünmez.

Hazırlanışı

Derişik $NiCl_2 .6H_2O$ çözeltisi ve derişik NH_3 çözeltisi karıştırılır ve akar su altında soğutulur. Ayrılan $[Ni(NH_3)_6)] Cl_2$ kristalleri, amonyaklı NH_4Cl çözeltisi katılarak çökme tamamlandıktan sonra, süzülür. Çökelti sırasıyla önce der.NH_3, alkol ve sonra da eterle yıkanır. Kurutulur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

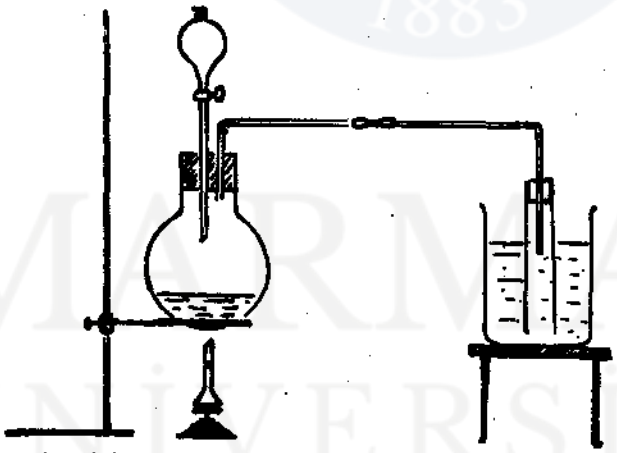
87. HEKZAFLUORO SİLİKAT ASİDİ: H_2SiF_6

Özellikleri

Hekzafluorosilikat asidinin sudaki çözeltisi, kuvvetli asid reaksiyonu gösterir. Renksizdir. Yaklaşık H_2SO_4 kadar güçlü bir asittir. Sudaki % 13.3'lük çözeltisi azeotropik bir karışım olduğundan böyle bir çözelti su ile birlikte destillenir. Daha derişik çözeltileri soğutucu bir karışımda soğutulduğunda Silikofluorür asidi, 2 mol kristal suyuyla, renksiz, sert kristaller şeklinde ayrılır, $H_2SiF_6 .2H_2O$, E.N.: 19°C. Çok seyreltik çözeltileri de % 13.3'lüğe derişiklendirilerek KOH veya $Ba(OH)_2$ ile nötralleştirildiğinde suda çok az çözünen K_2SiF_6 veya $BaSiF_6$ kristalleri ayrılır. H_2SiF_6 çok seyreltik çözeltilerinde bile dezenfektan etkisi göstermektedir. M = 144,09 g/mol.

Hazırlanışı

50g ince toz edilmiş CaF_2, 20 g temizlenmiş ince deniz kumu (SiO_2) ile karıştırarak porselen bir kapsülde kızdırılır. İyice kuruyan karışım, geniş ağızlı bir balona doldurularak, üzerinde bir gaz çıkış borusu ile ayırma hunisi bulunan bir mantar balonun ağzına geçirilir. Gaz çıkış borusunun ucu küçük bir mantarla 2 cm genişliğinde kısa bir cam boru ile birleştirilir, örneğin dibi kırık bir tüp, buda içinde 200-300 mL su bulunan bir behere daldırılır.



Ayırma hunisinden, balondaki madde örtülünceye kadar der.H_2SO_4 damlatılır. Balon yavaşça ısıtıldığında önce balonun havası boşalır, daha sonra beher içindeki suyun içinden çıkan habbeler SiO_2'den ileri gelen beyaz bir zarla örtülürler. Böylece, sulu çözeltide gittikçe artan beyaz renkli jelatin görünüşünde bir çökelti ayrılmaya başlar. Ayırma hunisindeki H_2SO_4'ün tümü (150 mL) balona akıtıldıktan sonra, balon kısa bir süre kuvvetlice ısıtılır ve reaksiyon durdurulur. Sulu çözeltide ayrılan çökelti süzülür. Elde edilen

berrak çözelti H_2SiF_6'nın sudaki çözeltisidir. Derişimini belirlemek için alınan 10-15 mL'-lik bir örnek, sıcakta Fenolfthalein indikatörüyle, N/10'luk NaOH ile titre edilir. Ya da, örnek fazla miktarda $CaCl_2$ çözeltisiyle karıştırılarak, N/10'luk kalevi ile Metiloranj indikatörü kullanılarak titre edilir.

$$2H_2O + H_2SiF_6 + 3CaCl_2 \longrightarrow 3CaF_2 + SiO_2 + 6HCl$$

88. HİDRAZİN SÜLFAT: $(H_2N\text{-}NH_2)HSO_4$

Özellikleri

Renksiz, parlak ve saydam yapraklar veya ince uzun taneciklerden oluşur. Isıtıldığında 254°C'da bozunur. Soğuk suda güç, sıcak suda kolay çözünür. 100 kısım su 100°C'da yaklaşık 3 kısım hidrazin sülfat çözer. Alkolde hemen hiç çözünmez. Laboratuvarda indirgen olarak kullanılır, bu sırada N_2 çıkışı ile bozunur. M = 129,066 g/mol

Hazırlanışı

Hidrazin, N_2H_4, amonyağın jelatinli ortamda sodyum hipoklorit (NaOCl) ile yükseltgenmesinden elde edilir, Raschig yöntemi) Reaksiyonda önce son derece dayanıksız olan monokloramin oluşur (NH_2Cl), azot çıkışıyla bozunmasını önlemek için ortama jelatin ya da tutkal katılır. Böylece tutulan NH_2Cl daha fazla NH_3'la reaksiyon verir. Oluşan hidrazin, çözeltiye H_2SO_4 katılarak bisülfat şeklinde çöktürülür.

$$NH_4OH + NaOCl \longrightarrow NaOH + NH_2Cl + H_2O$$
$$NH_2Cl + NH_4OH + NaOH \longrightarrow H_2N\text{-}NH_2 + NaCl + 2H_2O$$

1 litrelik bir balona, 20 mL % 20'lik NH_3, 5 mL % 1'lik jelatin ya da tutkal çözeltisi (ortamda bulunabilecek ağır metal iyonlarını bağlamak için antikatalizör olarak) ve 100 mL taze hazırlanmış NaOCl çözeltisi katılır ve kaynayıncaya kadar ısıtılır. (Hipoklorit çözeltisini hazırlamak için 10 mL NaOH (2N) çözeltisi buzla soğutularak, tartısı 8g artana kadar içinden Cl_2 gazı geçirilir.) Karışım yarım saat kadar bu sıcaklıkta tutulur ve yaklaşık yarısına kadar buharlaştırılır. Dıştan önce su, sonra buz ile soğutulan çözeltiye yaklaşık 20 mL seyreltik H_2SO_4 katılır. Buzla soğutulan karışımdan kısa süre sonra güzel görünüşlü hidrazinsülfat kristalleri ayrılmaya başlar. Kristaller nuçeden süzülür, biraz su ile yıkanır, bir kez de sıcak sudan kristallendirilerek saflaştırılır. Verim: 5-6 g.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

89. HİDROJEN SÜLFÜR: H_2S

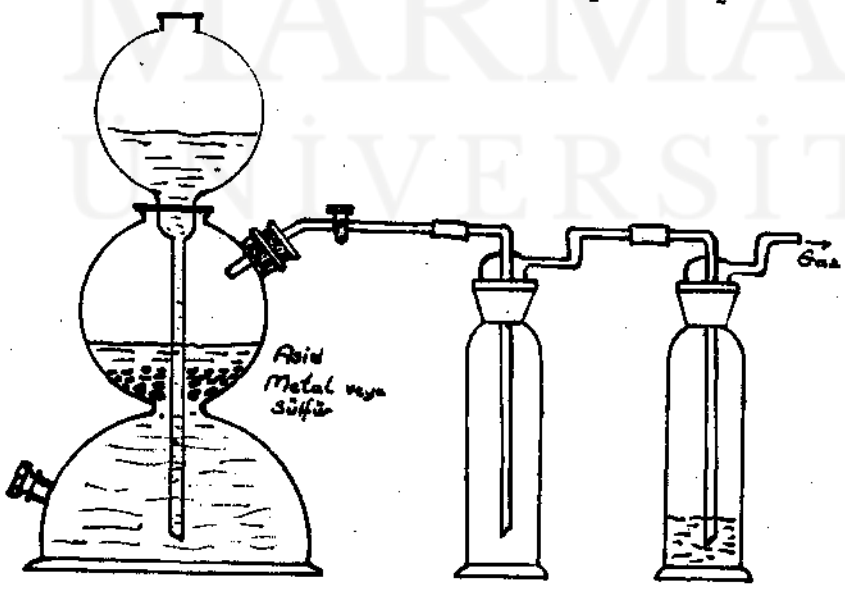
Özellikleri

Renksiz ve çok zehirli bir gazdır. Çürük yumurta kokusuna benzeyen pis bir kokusu vardır. Solunmamalıdır. Az miktar solunulması mide bulantısı ve başağrısı yapar. Fazla solunursa öldürücüdür. Açık havada yakıldığında SO_2 oluşumuyla mavi renkte yanar. 1 kısım su, 20°C'da 2.6 kısım H_2S çözer. Sudaki doymuş çözeltisi % 2.5'luktur. Alkoldeki çözünürlüğü daha fazladır. Havanın oksijeniyle, çözeltilerinden kükürt açığa çıkar. $2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O$. Taze hazırlanmış bir çözeltisi, ağzı kapalı bir kapta ve serin bir yerde uzunca bir süre bozunmadan saklanabilir. Kuvvetli indirgen bir maddedir.

Hazırlanışı

1- Teknikte, alçının indergenmesiyle elde edilen CaS'ün sudaki süspansiyonundan CO_2 geçirilir. $CaS + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + H_2S$

2- Kipp aygıtında H_2S eldesi. FeS ve seyreltik HCl'in reaksiyonuyla elde edilir. FeS eldesi için, 3 kısım Fe tozu, 2 kısım kükürtle iyice karıştırılarak bir saç levha üzerinde hafifçe ısıtılır. Elde edilen FeS küçük parçalara kırılır ve Kipp aygıtının orta balonuna doldurulur. Musluk açıkken üstten seyreltik HCl akıtılır. Çıkan gaz, içinde biraz saf su bulunan bir yıkama şişesinden geçirilerek temizlenir. Bu şekilde elde edilen H_2S içinde FeS ve HCl'den gelen az miktarda arsenik bulunur. Arseniksiz H_2S eldesi için için Na_2S, PbS, Al_2S_3, CaS gibi sülfürler FeS yerine kullanılmalıdır. FeS ve HCl'den elde edilen H_2S'i içerdiği arsin (AsH_3)'den kurtarmak için Kipp aygıtından çıkan H_2S peşpeşe üç tane HCl içeren ve bir tane de saf su içeren olmak üzere 4 tane yıkama şişesinden geçirilir. Yıkama işlemleri 50-60° C sıcaklıkta yapılmalıdır. Bu amaçla yıkama şişeleri, alttan ısıtılan bir saç levha üzerine de konulabilir. $FeS + HCl \rightarrow H_2S + FeCl_2$



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

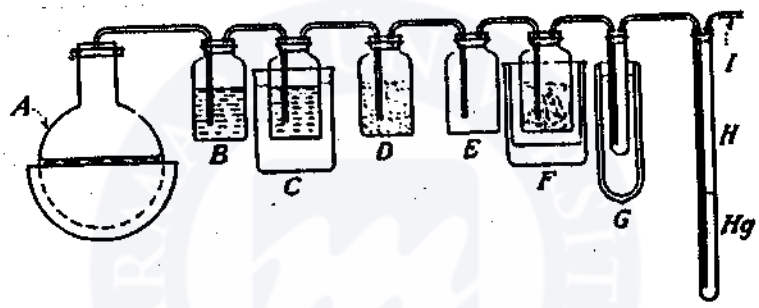
90. HİDROJEN SÜLFÜR (SIVI)

Özellikleri

Hidrojen sülfür, yoğunluğu 0.96, erime noktası –82.9°C, kaynama noktası –59.4°C, kritik sıcaklığı 100.5°C, kritik basıncı 89 atmosfer, yüzey gerilimi 25.43 din, spesifik iletkenliği $0.2x.10^{-9}$, dielektrik sabiti 8.6, viskozitesi 0.0041 din/cm olan zehirli bir gazdır.

Hazırlanması

$$CaS + MgCl_2 + 2H_2O \rightarrow CaCl_2 + Mg(OH)_2 + H_2S$$



Sıvı H2S hazırlanması için düzenek. A, su banyosu içinde 2 L'lik balon; B, 250 mL'lik, su içeren gaz yıkama şişesi; C, bir tuz-buz banyosuyla soğutulan, doymuş baryum hidroksid çözeltisi içeren yıkama şişesi; D, 250 mL'lik, $CaCl_2$ içeren gaz yıkama şişesi; E, 250 mL'lik, P_2O_5 içeren yıkama şişesi; F, aralarında pamuk olan iki beher içinde katı karbondioksid ile soğutulan cam yünlü gaz yıkama şişesi (250 mL); G, bir Dewar kabında, katı CO_2-eter karışımıyla soğutulan 50 mL'lik deney tübü; H, basıncı ayarlamak için büyük cıva tübü; I, çeker ocağa çıkış.

İşlemin tümü bir çeker ocak içinde gerçekleştirilmelidir.* Kullanılan düzenek Şekil'de gösterilmiştir. C'deki baryum hidroksid hidrojen sülfürün ilk kısmını absorblar ve baryum hidrosülfüre dönüşür. Bundan sonra, buradan hidrojen sülfür geçer fakat diğer uçucu asitler tutulur. Ön soğutma şişesi F yüksek verimde sıvı H_2S eldesi için yardımcı olur.

10 g $MgCl_2$ ve 50 g iyi kalitede CaS[x], reaksiyon balonundaki 500 mL'lik bir doymuş $MgCl_2$ çözeltisine katılır. Karışım 60°C'a ısıtıldığında hidrojen sülfürün açığa çıkışı düzenli ve süreklidir. Cıva kapanı H vasıtasıyla sağlanan basınç hava cihazdan dışarı atılmadan uygulanmazsa zaman kazanılabilir. İlk etapta oluşan H_2S'in bir kısmı cihazı doldurmada kullanılacağından verim düşük olur. Uygun koşullar altında, ardarda etaplar sonucunda 19 g (% 80) kadar verim sağlanabilir ve bir gün süresince birkaç yüz mL sıvı elde edilebilir.

* H_2S, siyanojen ve hidrosiyanik asid mertebesinde bir toksisiteye sahiptir. Bazı insanların H_2S'e karşı duyarlılıkları diğerlerininkinden daha fazladır. Havayla karıştığında, % 0.06-0.08 dolayında bulunması akut zehirlenmeye, % 0.005 kadar olması ise orta şiddette bir zehirlenmeye neden olur.

[x] CaS hemen bozunmaya uğrar. Ticari ürün hazırlandığında yaklaşık % 85 saflıktadır fakat kullanıldığında yalnızca yüzde birkaçlık olabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

91. HİDROKSİLAMİN HİDROKLORÜR: (NH_3OH) Cl

Özellikleri

M= 69,50 g/mol. Katyonik emülsiyon polimerizasyonu başlatıcısı olarak, Demir ve Selen analizlerinde, doğal kauçuk stabilizasyonunda, etanolün karbonil içeren safsızlıklardan temizlenmesinde kullanılır.

Hazırlanışı

10 mL buzlu suda 40g KNO_2 ve 50g Potasyum asetat çözülür ve çözelti içine ayrıca ince kırılmış 750 g buz konur, içinden koku duyuluncaya kadar CO_2 geçirilir. Ayrılan Hidroksilamin disulfon asidi potasyum tuzu $HON(SO_3K)_2$, süzülür ve buzlu su ile yıkandıktan sonra 500 mL 0,5 N HCl'de çözülür. 2 saat kaynama sıcaklığında tutulur. Tüm $BaSO_4$ ayrılana kadar sıcak sıcak $BaCl_2$ çözeltisi katılır, süzülür. Süzüntü kuruluğa kadar buharlaştırılır. Kalan KCl ve $(H_3N\text{-}OH)Cl$ karışımıdır. $(H_3N\text{-}OH)Cl$ mutlak alkolle ekstrakte edilerek alınır. Alkollü süzüntü su banyosunda buharlaştırılarak Hidroksilamin hidroklorür kristalleri elde edilir.

92. İYOD: I_2 (İyod artıklarından)

Özellikleri

M:253.81 g/mol, E.N.: 113.7°C. Rombik ve triklin sistemlerde kristallenen dimorf yapıdadır. Süblimleşme özelliği gösterir.

Hazırlanışı

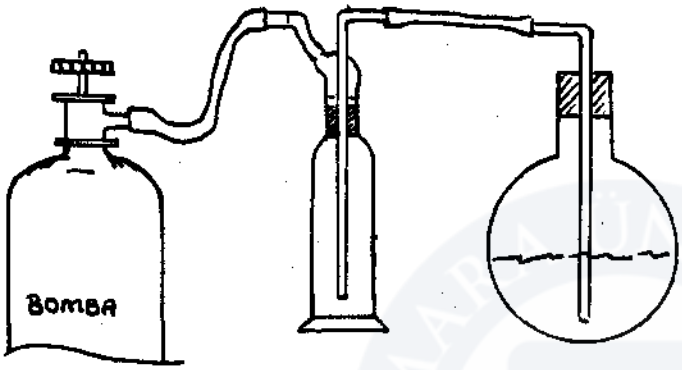
Pahalı bir element olduğundan, laboratuvarlardaki iyodür ve iyodat artıkları atılmayıp biriktirilir. İyodattan iyod eldesi için, iyodat önce iyodüre indirgenmelidir. İyodat çözeltisine fazla miktarda Na_2CO_3 katılarak buharlaştırılır. Kalan kuru madde, bir porselen kapsüle alınır ve kızdırılır. Sonra seyreltik H_2SO_4 ile çözülür.

İyodürün iyoda yükseltgenmesi için, hava oksijeninden, NO_2'nin katalitik etkisiyle, yararlanılır.

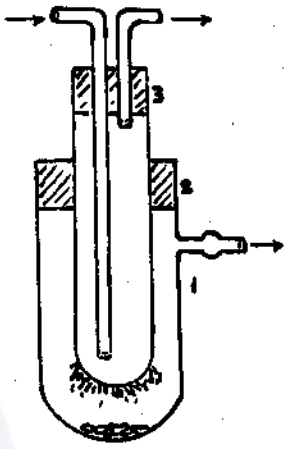
$$NO_2 + 2HI \longrightarrow NO + I_2 + H_2O$$

$$NO + (1/2)O_2 \longrightarrow NO_2$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



(a)



(b)

Çözeltiyle yarısına kadar doldurulan bir balonun ağzı, deliğinden balonun dibine kadar uzanan bir cam boru içeren bir lastik tıpa ile kapatılmıştır. O_2 bombasının çıkış borusuna uzun bir lastik boru ve borunun ucuna bir yıkama şişesi, şekil (a)'daki gibi bağlanır. Önce lastik tıpa balona gevşek kapatılarak balon oksijen gazı ile doldurulur. Sonra balona, gaz fazı NO_2 nedeniyle kahverengi bir renk alana kadar, $NaNO_2$ çözeltisi katılır. Balon önce yavaş, sonra kuvvetle çalkalanır. Gaz fazının rengi kaybolunca lastik tıpa yeniden gevşetilir ve balona yine Oksijen gazı doldurulur, çalkalanır. Reaksiyon bu şekilde sürdürülürken, arasıra $NaNO_2$ çözeltisi katılır. İyodürün tümü iyoda yükseltgenince nuçeden süzülür. Bir kapsüle alınan iyod, sıcak su içine oturtularak ısıtılan $CaCl_2$'lü bir desikatörde kurutulur.

Ham iyodu temizlemek için, süblimasyon yönteminden yararlanılır. Ham iyod kuru bir behere konur ve beher içine, içinde soğuk su dolu yuvarlak dipli bir tüp ya da balon yerleştirilir. Şekil (b)'deki sistemde olduğu gibi içiçe geçirilmiş iki farklı çaplı tüp de kullanılabilir. Düzenek bir kum banyosunda yavaş yavaş ısıtılır. Buharlaşan iyod, içteki soğuk balonun alt yüzeyinde süblimleşir. Şekil 3 nolu tübün içinden sürekli soğuk su geçirilir. 1 nolu ve ham iyodu içeren tüp ise alttan çok küçük bir alev ya da kum banyosu kullanılarak ısıtılır. Ham iyodda bulunabilecek klor ve bromu temizlemek için, süblimasyondan önce biraz KI katılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

93. KADMİNYUM SÜLFAT: $3CdSO_4.8H_2O$

Özellikleri

Renksiz, iri monoklinik kristaller şeklindedir. Fazla H_2SO_4 içeren çözeltilerden rombik kristaller şeklinde ve susuz olarak kristallenir. Sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla artar. 100g su 18°C'da 76.2 g Kadminyum sülfat çözer. $CdSO_4$, amonyaklı sudan kristallendirilirse, 4 mol NH_3 ve 2 mol H_2O içeren kompleks bir tuz şeklinde kristallenir, $[Cd(NH_3)_4(H_2O)]SO_4$. Susuz $CdSO_4$ üzerinden amonyak gazı geçirilirse, 6 mol NH_3 içeren heksamin sülfat kompleksi oluşur, $(Cd(NH_3)_6\ SO_4]$. $CdSO_4$, kuru kuruya kızdırılırsa, 700°C'ın üzerinde bozunmaya başlar. M: 769.56 g/mol.

Hazırlanışı

Metalik kadminyum ya da karbonatının seyreltik H_2SO_4'de çözünmesiyle elde edilir. 16g metalik Kadminyum, seyreltik H_2SO_4 içinde hafifçe ısıtılarak çözülür. Çözelti, çözünmeden kalabilecek olan bir kısım katıdan süzülerek temizlenir. Ele geçen çözelti kristallenme başlayıncaya kadar su banyosunda derişiklendirilir. Soğuyarak dinlenen çözeltiden ayrılan kristaller süzülür. Biraz kaynar suda yeniden çözülerek kristallendirilerek arıtılırlar.

94. KALAY (II) KLORÜR: $SnCl_2.2H_2O$

Özellikleri

Hafif sarımsı renkte monoklin ya da oktaeder kristal yapılıdır. Su, alkol eter, aseton ve buzlu sirkede kolaylıkla çözünür. E.N.: 40.5° C, M: 225,65 g/mol. Sudaki berrak çözeltisi fazla miktarda su ile seyreltilirse $SnCl_2$ hidrolizlenerek, bazik kalay klorürden oluşan bir çökelti ayrılır. $SnCl_2 + H_2O \longrightarrow SnCl(OH) + HCl$

Hazırlanışı

Metalik kalayın derişik HCl içinde sıcakta çözülmesiyle elde edilir. Susuz $SnCl_2$ eldesi için ise metalik kalay, kuru bir HCl akımında kızdırılır. Renksiz, yağlımsı görünüşlü parlak kristaller şeklinde susuz $SnCl_2$ oluşur. Ya da doğrudan $SnCl_2.2H_2O$ kuru HCl gazı akımında kızdırılarak suyundan kurtarılır. (E.N.: 247° C)

Biraz kalay granülü bir erlen içinde derişik HCl ile ısıtılır. Kalay yavaş yavaş çözündükten sonra çözelti içine birkaç parça daha kalay katılır ve su banyosunda derişiklendirilir. Sıcak ve derişik çözelti soğumaya bırakıldığında $SnCl_2.2H_2O$ renksiz kristalleri ayrılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

95. KALAY (II) İYODÜR: SnI_2

Özellikleri

Sarımsı-kırmızı renkli küçük oktaederlerden oluşur. E.N.: 32° C. M: 372.52 g/mol. Kristaller eriyinceye kadar ısıtıldıktan sonra soğutulursa koyu kırmızı kristalin bir yapı şeklinde donar. Suda az çözünür, kloroform, CS_2 ve benzende sıcakta çözünür.

Hazırlanışı:

$SnCl_2$ çözeltisinin KI çözeltisiyle reaksiyonundan yada metalik kalayın, sıcakta, HI çözeltisinde çözünmesiyle oluşur.

$SnCl_2 + 2KI \rightarrow SnI_2 + 2KCl$

$Sn + 2HI \rightarrow SnI_2 + H_2$

1- Derişik $SnCl_2$ çözeltisi, KI çözeltisiyle karıştırılır. $SnCl_2$ çözeltisi tam ekivalent miktarda KI ile reaksiyona sokulursa $SnCl_2 . 2KI$ çifte tuzu sarı renkli ipek gibi parlak kristaller şeklinde ayrılır. Bu nedenle önce hesaplanan değerin yarısı kadar hacimde KI çözeltisi katılır ve SnI_2 kırmızı renkte ayrıldıktan sonra süzülür. Kalan çözeltiye KI çözeltisinin kullanılmayan diğer yarısı katılarak yeniden çöktürme uygulanır ve süzülür. Kristaller birleştirilir.

2- Metalik kalay, geri soğutuculu bir balonda, HI çözeltisiyle birlikte SnI_2 kristalleri ayrılmaya başlayıncaya kadar ısıtılır. Balondaki karışım soğumaya bırakılır. Oluşan kristaller süzülür ve vakum desikatöründe kurutulur.

96. KALAY (II) NİTRAT: $Sn(NO_3)_2.20H_2O$

Özellikleri

Havada, çok nem çekici olduğundan, çabuk sulanan renksiz küçük yaprakçıklardan oluşur. Sudaki çözeltisinin hafifçe ısıtılmasıyla oluşan bazik kalay (II) nitrat daha dayanıklıdır, $Sn_2O (NO_3)_2$, ancak birden 100° C'ın üzerine ısıtıldığında ya da üzerine bir cisimle vurulduğunda şiddetle patlar. M: 602,7 g/mol.

Hazırlanışı

Metalik kalay, seyreltik HNO_3 ile karıştırıldığında kalay (II) ve kalay (IV) nitratların bir karışımı ele geçer. Oldukça saf Sn(II) nitrat elde edebilmek için, taze çöktürülmüş $Sn(OH)_2 .HNO_3$ (d:1.2) içinde çözülür. Ele geçen derişik çözelti, tuz-buz karışımı ile -20°C'a soğutulduğunda kalay (II) nitrat 20 mol kristal suyu ile ayrılır.

97. KALAY (II) SÜLFAT: $SnSO_4$

Özellikleri

Renksiz küçük iğnecikler veya inci beyazlığında parlak yapraklardan oluşur. M: 214.77g/mol. Suda kolay çözünür ve yavaş yavaş hidrolizlenerek bozunur.

Hazırlanışı

1 hacim der.H_2SO_4, 2 hacim der.HNO_3 ve 3 hacim sudan oluşan asid karışımı içinde metalik kalayın çözülmesiyle elde edilir. Ya da taze çöktürülmüş Sn(II) hidroksid, sıcak ve seyreltik H_2SO_4 çözeltisinde çözülür. $Sn(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow SnSO_4 + 2H_2O$. Elde edilen sıcak ve derişik çözelti soğumaya bırakılırsa renksiz kristaller şeklinde ayrılır. Süzülür ve kurutulur.

98. KALAY (II) SÜLFÜR: SnS

Özellikleri

M: 150.77 g/mol. Siyah renkli amorf toz şeklindedir. Asitlerde çözünmez, yalnız sarı renkli polisülfür çözeltisinde sülfostannat şeklinde çözünür.

$SnS + 2S^{2-} \rightarrow SnS_3^{2-}$

SnS, H_2 akımında ısıtıldığında bozunmadan süblimleşir, E.N.: 882° C.

Hazırlanışı

Metalik kalay, kükürt ile ısıtılır ya da der.HCl ile asitlendirilmiş kalay (II) tuzu çözeltilerinden H_2S geçirilir. $SnCl_2 + H_2S \rightarrow SnS + 2HCl$.

12g kalay, 60 mL der.HCl içinde, bir damla heksakloroplatinat asidi çözeltisi de katılarak, orta sıcaklıkta çözülür. Çözelti süzülüp, 500 mL'ye seyreltilir. Su banyosunda ısıtılarak içinden H_2S geçirilir. Çökelti kabın dibine tümüyle oturunca H_2S akımı kesilir. Koyu renkli çökelti pilili süzgeçten süzülür. Sıcak su ile yıkandıktan sonra bir ton tabağı üzerinde bir gece bırakılır. Etüvde 100° C'da, ara sıra ezerek kurutulur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

99. KALAY (IV) SÜLFÜR: SnS_2

Özellikleri

Altın sarısı renginde, ince ve yumuşak yapraklar şeklindedir. Dokunulduğunda yağlı gibidir .Kuru kuruya ısıtılırsa rengi koyulaşarak önce kırmızı sonra esmer bir renk alır, soğuduğunda yeniden eski rengine döner. M: 182,83 g/mol. Asid, kalevi ve polisülfür çözeltilerinde kolaylıkla çözünür.

$$SnS_2 + 4HCl \longrightarrow SnCl_4 + 2H_2S$$

$$3SnS_2 + 6OH^- \longrightarrow 2SnS_3^{2-} + SnO_3^{2-} + 3H_2O$$

$$SnS_2 + S \longrightarrow SnS_3^{2-}$$

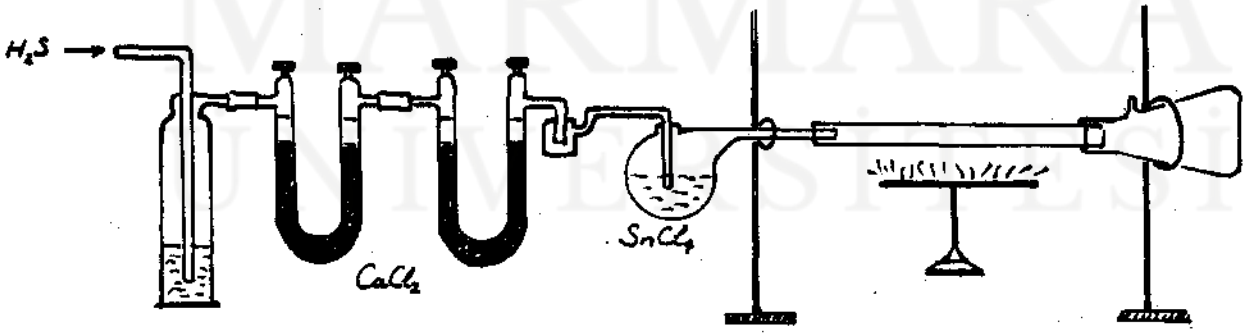
Hazırlanışı

1- Kalay (II) sülfür'ün belirli miktarda kükürtle birlikte eritilmesiyle.

$$SnS + S \longrightarrow SnS_2$$

Kalay (II) sülfür tartımının yarısı kadar kükürt ve biraz (5-6 g) NH_4Cl ile iyice karıştırılır ve bir erlenin 3/4'ü bu karışımla doldurulur. Erlen ağzına yakın bir kısmına kadar kum banyosuna gömülür ve kuvvetli bir şekilde ısıtılır. NH_4Cl buharları kükürdün fazlasını tümüyle uçurduktan sonra karışım soğumaya bırakırılır. Erken soğuyunca kırılarak içinde oluşan güzel sarı kristaller alınır. Biraz su ile yıkanır.

2- $SnCl_4$'den yüksek sıcaklıkta H_2S geçirilerek SnS_2 elde edilebilir. İçinde 50g $SnCl_4$ bulunan üstten delikli bir karninin destilasyon borusu, yena camından uzun bir boru ile bir nuçe erlenine birleştirilir.



Cam borunun üzeri bir parça amyantla örtülür ve tuğlalı bir ocak içine sürülür. Karninin üstündeki delik önce içinde gliserin bulunan küçük bir yıkama şişesine, sonra arka

arkaya birleştirilmiş iki $CaCl_2$'lü U borusuna bağlanır. Bir Kipp aygıtından alınan H_2S, bu ara sistemden geçirilerek, tümüyle kurutulmuş şekilde reaksiyon balonuna gönderilir. İçinde $SnCl_4$ bulunan karni hafif bir alevle ısıtılırken, uzun cam borunun içinde bulunduğu ocak yakılarak kızıl dereceye kadar ısıtılır. Karninin sıcaklığı 114° C dolayında tutulur. Karniden ayrılan $SnCl_4$ buharı, uzun cam borudan geçerken, kızıl derecede, H_2S ile reaksiyona girer. $SnCl_4 + 2H_2S \rightarrow SnS_2 + 4HCl$. Gaz şeklindeki HCl borunun ucundan dumanlar şeklinde çıkar. Sistemin soğuk bölgelerinde SnS_2, koyu sarı renkli kristaller şeklinde ayrılır. Reaksiyona girmeden kalan $SnCl_4$ buharları ise toplama kabından sıvılaşır. Karniye H_2S getiren gaz borusu, reaksiyonun karni içinde kısmen boruda başlamasından dolayı biraz genişçe tutulmalıdır. Aksi halde SnS_2 kristalleri tıkayabilir. $SnCl_4$ tükendiğinde karni uzaklaştırılır, boruda kalan az $SnCl_4$ buharını uzaklaştırmak için kısa bir süre borudan H_2 veya CO_2 gazı geçirilir. Boru soğuduğunda, toplama kabında ve boruda altın sarısı renginde kristaller şeklinde ayrılan SnS_2, temiz ve kuru bir şişeye alınır. Verim: 10g kadar.

100. KALSİYUM METALİ TOZU

Özellikleri

Kalsiyum nemli havada ince bir oksid kaplaması oluşumu ile yavaşça donuklaşan gümüşümsü beyaz renkte bir metaldir. Saf metal 850°C'da erir, 1440°C'da kaynar ve 20°C'daki yoğunluğu 1.55'tir. Kalsiyum oksidin yüksek oluşma ısısı kalsiyum metalini refrakter metallerin oksitlerinden kazanılmaları için seçilen bir indirgeme metali yapmaktadır. Bu nedenle; toryum, uranyum, titan ve zirkonyumun karşılık oksitlerinden ve, toryum ve çok sayıda nadir toprak metallerinin halojenürlerinden elde edilmelerinde kullanılır. Kurşun-kalsiyum, alüminyum-kalsiyum, silisyum-kalsiyum gibi çok sayıda alaşımın hazırlanmasında da kullanılır. Asal gazların arıtılmasında oksijen ve/veya azot için kusursuz bir tutucudur ve kalsiyum hidrür hazırlanmasında da kullanılır. Düz kristallendirme kaplarındaki sodyum çözeltisinden kristallenen kalsiyum güzel fakat düzensiz dentritik bir yapıya sahiptir. Tanecik boyutu soğutma hızına bağlıdır ancak sıradan koşullarda 0.01-2.0 mm arasında değişir. İzole edilmiş tozun görünen yoğunluğu yaklaşık 0.5'tir. İnce şekilde parçalanmış yapısı, kullanıldığı reaksiyonların çoğundaki reaktivitesini arttırır.

Hazırlanışı

$CaCl_2 + 2Na \rightleftharpoons Ca + 2NaCl$

Kullanılan düzenek gaz çıkışları ve bir kapak ile donatılmış bir D atmosfer bölmesi ile birlikte kullanılan 500 mL lik bir C paslanmaz çelik beherinden oluşur. Bölme 4.5 inç dış çaplı hafif çelik borudan yada 1500 mL'lik bir paslanmaz çelik beherden yapılabilir. Kalsiyumun demir ile kirlenmesinin reaksiyon kabı için 347 tipi paslanmaz çelik kullanılarak önlenebileceği bildirilmiştir. Gaz girişi kullanımda esneklik sağlayacak şekilde gösterildiği gibi kıvrılmış 1/4 inç uzunluğundaki bir bakır boruyla bir argon yada helyum kaynağına bağlantılandırılmıştır. En iyi ısı kaynağı 5 inç çapında bölmesi olan bir dikey pota fırınıdır. Örn. Hoskins pota fırını. Bir ucu kapatılmış 1/4 inç uzunluğundaki bir paslanmaz çelik boru bir kombinasyon termik çifti yuvası ve karıştırıcı olarak görev görür.

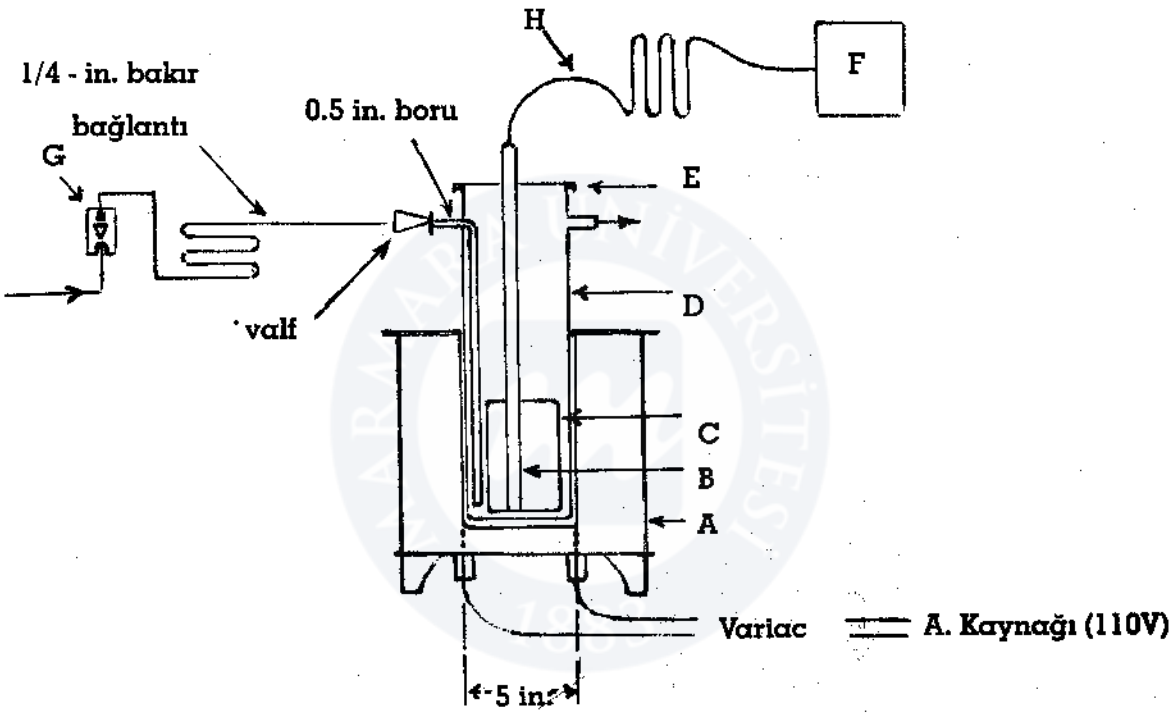
Paslanmaz çelik behere 46 g taze kesilmiş Na metali ve 55 g susuz $CaCl_2$ konulur. Doldurulan beher sonradan kapakla kapatılan atmosfer bölmesinin içine konur ve düzeneğin tümü pota fırınına yerleştirilir. Yaklaşık 5 L/dak'lık bir argon yada helyum geçişi başlatılır ve ısıtma ve soğutma devresinin tümü boyunca sürdürülür. Fırın bir asbest yastık üzerine konulur, ısıtma sodyum oksit dumanını uzaklaştırmak için bir çeker ocağın içinde yada yanında gerçekleştirilir.

Reaksiyon karışımı yaklaşık 850°C'a ısıtılır ve 5 dakika kadar bu sıcaklıkta tutulur. Yaklaşık 750°C'ın üzerinde argon akımı ile dışarıya sürüklenen sodyum buharı hava ile karşılaşınca yanar ve reaksiyon kabından bir alev çıkıyor gibi görünür. Beyaz duman sodyum oksittir. Paslanmaz çelik termikçift ile ılımlı karıştırma bu sıcaklıkta dengeye erişmeye yardımcı olur. Isıtıcı kapatılır, termikçift yuvası tuz tabakası katılaştığında tutulmuş kalmaması için çıkarılır ve fırın içindekilerle birlikte oda sıcaklığına soğumaya bırakılır. Reaksiyon kabı çıkarılır ve yaklaşık 50 mL madeni yağ katılır. Bu yağ tabakası ilerde sodyum-kalsiyum karışımını korur.

Yağ ile örtülmüş reaksiyon karışımı bir elektrikli ısıtıcı ile yaklaşık 110°C'a ısıtılır ve akışkan metal tabakası 1 L'lik bir beherdeki 20 mL mineral yağının içine dökülür. Erimiş metal karışımı reaktörden çabukça dökülmez ise kaşıkla almak gerekebilir. % 10-20 oranında ince dağılmış kalsiyumun gömülü olduğu sodyumdan oluşan katılaşmış eriyik 24/40'lık bir standart balon ağzından geçebilecek kadar küçük parçalara kesilir.

Kalsiyum ayrılması: **Dikkat!** Bu işlem bir çeker ocakta gerçekleştirilmelidir. Kalsiyumun izolasyonu için kullanılan donanım; bir hava soğutucusu, mekanik karıştırıcı ve azot girişi ile donatılmış 2 litrelik bir 3 boyunlu balondan oluşur. Balona 1 litre metanol ve 16 mL su katılır ve yavaş bir azot akımı başlatılır. Kalsiyum-gömülmüş sodyum taneciklerinin yağı süzülür, kerosin ile yıkanır ve reaksiyon kabında, sodyumun tümü kullanılacaktır fakat, ayni zamanda yalnızca 2 yada üç parça olacak bir hızda; yani, kalsiyum-gömülmüş sodyumun yeni parçasının katılmasından önce iki parçanın metanolle reaksiyonunu sağlayacak şekilde metanole katılırlar. İnce dağıl-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



KALSİYUM HAZIRLANMASINDA KULLANILAN DÜZENEK

A : Dikey pota fırını

B : Paslanmaz çelik termikçift kılıfı

C : Paslanmaz çelik reaktör (500 ml'lik beher)

D : Atmosfer (hava) bölmesi

E : Atmosfer bölmesi için kapak

F : Potansiyometre

G : Rotametre (akış ölçer)

H : Kromel - Alumel termikçift

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

mış kalsiyum serbest kalır ve sodyum ana kütlesi sulu metanol ile reaksiyona girerken parlak pullar şeklinde dibe çökelir. Reaksiyonda oluşan sodyum metoksit metanol aşırısında çözünür. Sodyum-kalsiyum karışımının tümü su-metanol çözeltisine katıldığında ve reaksiyona girdiğinde (30 dakika kadar bir süre gerekir) sodyum metoksidin metanolik çözeltisi soğumaya bırakılır ve sonra kalsiyumdan dikkatle dekante edilir. Kalsiyum, kalsiyuma yaklaşık 100 mL metanol (% 2 su içeren) katılarak, etkileşmeyi sağlamak için karıştırılarak ve sonra dekante ederek yıkanır. Bu, 100 mL etanolle iki kez yinelenir ve son olarak kalsiyuma heksan, petrol eteri gibi bir düşük kaynama noktalı hidrokarbon ile ardarda iki yıkama uygulanır. Geride kalan (artık) hidrokarbon reaksiyon kabına yöneltilen bir azot akımında kalsiyumdan buharlaştırılır ve kurumuş kalsiyum tozu sonra darası alınmış, geniş ağızlı bir şişeye konur. Hava geçirmez bir kapak takılmadan önce, kalsiyumla doldurulmuş şişe bir yavaş azot akımı ile havasız duruma getirilir. Verim yaklaşık 3 g kalsiyum metalidir.

Preparatı hazırlamada kullanılan düzenek kullanımdan sonra olabildiğince hızla temizlenmelidir. Atmosfer bölmesi ve termikçift yuvası, izopropil alkolün kerosindeki % 10'luk bir çözeltisine daldırılarak etkisizleştirilebilen, yoğun sodyum buharı içerirler. Katılaşmış tuz tabakası beherden kazınır ve artık sodyum alkolle, serbest kalan kalsiyum ise suyla giderilir. Beher de izopropil alkolün kerosindeki % 10'luk bir çözeltisi ile temizlenir.

Not: Sentez için gerekli susuz $CaCl_2$, ticari susuz $CaCl_2$'ü 400-500°C'da kuru argon akımı altında yaklaşık iki saat ısıtarak hazırlanabilir.

Sodyum 120°C'ın üzerindeki sıcaklıklarda nemli hava ile karşılaştığında tutuşabileceğinden 120°C'ın üzerine ısıtılmamalıdır.

Sodyum-kalsiyum fazının tuz kekinden mekanik olarak ayırılması, arayüzey alanını enaza indirmek için, küçük çaplı bir reaksiyon kabı kullanılarak kolaylaştırılır.

Elektron kırınımı incelemeleri suyun, kalsiyum taneciklerinin yüzeyini ince bir oksit tabakası ile kaplamak üzere reaksiyona girdiğini göstermektedir. Bu tabaka kalsiyumun metanol ile reaksiyonunu geciktirici rol oynamaktadır.

Verim, alkor halindeki sodyum ile dolu kabın bir yağ banyosunda hızla soğutulmasıyla arttırılabilir.

Kalsiyum hazırlanmasında kullanılan düzenek.

A, dikey pota fırını; B, paslanmaz çelik termikçift kılıfı; C, paslanmaz çelik reaktör (500 mL'lik beher); D, atmosfer (hava) bölgesi; E, atmosfer bölmesi için kapak; F, potansiyometre; G, rotametre (akış ölçer); H, kromel-alumel termik çift.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

6- DENİZ YEŞİLİ RENKTE PARLAYAN KARIŞIM

10g CaO, 10g $CaWO_4$, 20g SrO, 6g kükürt, 1g K_2SO_4, 1g Na_2SO_4, 2g Li_2CO_3, 2g nişasta, 2mL $Bi(NO_3)_3$ ve 2mL $RbNO_3$ çözeltisi karıştırılır.

7- MAVİMSİ-YEŞİL RENKTE PARLAYAN KARIŞIM

20g CaO, 20g SrO, 6g kükürt, 1g K_2SO_4, 1g Na_2SO_4, 2g Li_2CO_3, 2g nişasta, 2mL $Bi(NO_3)_3$, ve 2 mL $RbNO_3$ (% 1) çözeltisi karıştırılır.

8- AÇIK MAVİ RENKTE PARLAYAN KARIŞIM

20g CaO, 20g $SrCO_3$, 6g kükürt, 1g K_2SO_4, 1g Na_2SO_4, 2g Li_2CO_3, 2g nişasta, 2mL $Bi(NO_3)_3$ (alkoldeki % 0.5'lik çözeltisi) ve 2mL $RbNO_3$ (% 1) çözeltisi karıştırılır.

9- MOR RENKTE PARLAYAN KARIŞIM

20g CaO, 6g kükürt, 0.5 g Na_2SO_4, 0.5g K_2SO_4, 2mL $Bi(NO_3)_3$'ın alkoldeki % 0.5'lik çözeltisi (birkaç damla der.HCl katılır) ve 0.5g Talyum (I) sülfat'ın sudaki % 0.5'lik çözeltisi (2mL) karıştırılır.

10- KOYU MAVİ RENKTE PARLAYAN KARIŞIM

20g CaO, 6g kükürt, 20g $Ba(OH)_2$, 1g K_2SO_4, 1g Na_2SO_4, 2g nişasta, 2 mL $Bi(NO_3)_3$'in alkoldeki % 0.5'lik çözeltisi ve 2 mL % 1'lik $RbNO_3$ çözeltisi karıştırılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

103. KARBON MONOKSİT

Özellikleri

Karbon monoksit ve azotun fiziksel özellikleri dikkate değer şekilde benzerdir. Bu benzerlik iki gazın çok yakın ilişkili elektronik yapılara sahip olmalarına atfedilir.

CO ve N_2'un fiziksel özellikleri

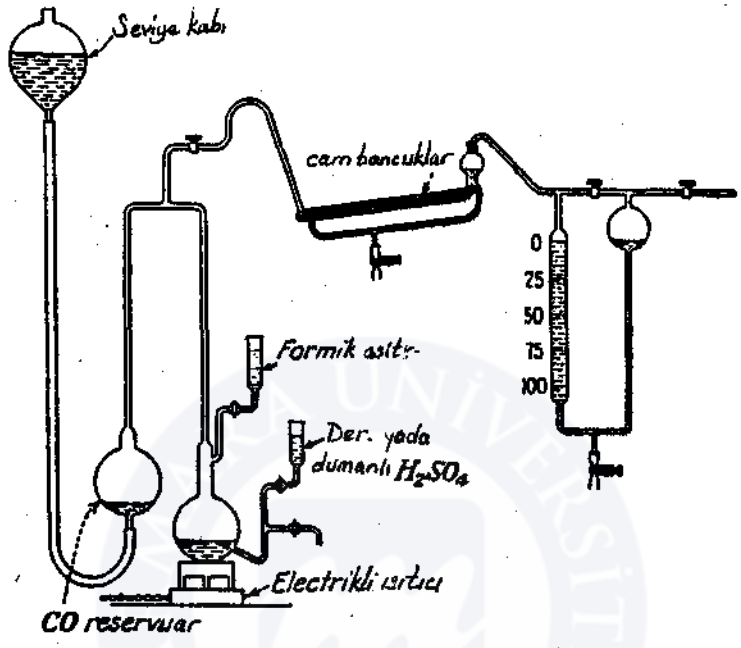
	CO	N_2
Erime Noktası	–200°C	–210°C
Kaynama Noktası	–190°C	–196°C
Yoğunluk (sıvı)	0.793	0.796
Kritik Sıcaklık	–140°C	–146°C
Kritik Basınç, atm	36	35
Kritik Hacim, cc	5.05	5.17

Karbon monoksit kimyasal olarak aktiftir. Bazı metaller ve çok sayıda tuzlarla koordinasyon bileşikleri oluşturur. Oksijen ve klor gibi ametalik daha reaktif elementlerle de hızla kombine olur. Solunduğunda kanın hemoglobini ile birleşir ve onu oksijen taşıyıcı görevini engeller.

Hazırlanışı

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4} H_2O + CO$$

Dikkat! CO ile çalışılırken bu gazın çok fazla zehirli olduğu daima akılda tutulmalıdır. Kokusuz olduğu için varlığını belli etmez. Bu nedenle CO ile yapılan bütün çalışmalar çok iyi çekme yapan bir çeker ocak içinde yapılmalıdır. CO'i boşaltmak için uygun bir yol, yanmakta olan bir Meker bekinin kaidesinde bulunan hava girişine çıkış borusunu sokmaktır. CO için havada öldürücü doz sınırı % 0.5 CO'dir.



Şekilde gösterilen düzenek CO üretimi için çok uygundur. Balonlar 750-1000 mL olabilir. Musluklar açılır ve CO deposunu yaklaşık olarak doldurmaya yetecek miktarda 6N NaOH seviyelendirme hunisi vasıtasıyla dökülür. Su ölçme büretine çekilir ve suyun yüzeyi sıfır seviyesinde olduğunda kıskaç çevrilerek kapatılır. Doldurma kapsülüne yaklaşık 30 mL derişik H_2SO_4 konulur. Seviyelendirme ampulü, H_2SO_4 oluşturma balonuna akacak şekilde alçaltılır. Benzer şekilde, diğer doldurma kapsülünden yaklaşık 1 mL % 85'lik formik asidin balona girmesi sağlanır. Bu yaklaşık olarak 500 mL CO oluşturacaktır. İşlem havayı düzeneğin dışına atmak için formik asidin küçük ilaveleri ile birkaç kez tekrarlanır. Gazın oluşumu yavaşlandığında ısıtıcı açılır. Dehidre edici vasıtanın daha fazla katılımları için dumanlı H_2SO_4 kullanılmalıdır. Kullanılmış likör zaman zaman dışarı çekilir fakat daima 30 mL (max) kadarlık bir kısmı oluşturma ampülünde bırakılır. 5 g pirogallik asid cam boncuk borusunu yaklaşık yarısına kadar doldurmaya yetecek miktarda suda çözülür ve çözelti bu boruya çekilir. Sonra boruya, onu işaretlenen seviyeye kadar doldurmaya yeter miktarda 6N NaOH çekilir ve vidalı kıskaç kapatılır. Bu sodyum pirogallat çözeltisi karbon dioksidin yada uçucu asitlerin olduğu gibi oksijenin de varolabilecek eser miktarlarını uzaklaştırır.

Oluşturucu kullanılmadığında ısıtıcı kapalı olmalıdır. Ancak, gaz için ani gereksinimleri karşılamak için daima yeniden açılmalıdır.

Bu oluşturucu, CO gazının hem kesikli, hem de sürekli oluşturulması amacıyla kullanılabilir. Özellikle içindekilerin CO'i yavaşça absorpladığı bir kapalı absorpsiyon cihazına bağlandığında yararlıdır. Kuru CO istendiğinde düzeneğe uygun bir su çekici içeren bir boru eklenebilir.

Oluşturucuya bağlantılandırılan ölçme cihazı aşağıdaki şekilde kullanılır. Ortadaki musluk ve dipteki vidalı kıskaç açılır. Büretin üzerindeki sıfır seviyesine kadar bürete ve ampule su çekilir. Sonra vidalı kıskaç kapatılır. Bu durumda ortadaki musluk kapalıdır, sağ taraftaki açıktır ve hava uzaklaştırılana kadar gazın ölçüsü içinden habbecikler şeklinde geçmesi sağlanır. Sonra sağdaki musluk kapatılır, merkezdeki açılır ve suyun büretin üzerindeki sıfır işaretindeki uygun seviyesini almasına izin verilir. Son olarak, merkezdeki musluk kapatılır, sağdaki açılır ve absorpsiyon kabına gaz akışı başlatılır. Su seviyesi ölçek sonuna indiğinde sağdaki musluk hızla kapatılır, ortadaki açılır ve büretin sıfır işaretine kadar tekrar dolmasına izin verilir. Ortadaki musluğun kapatılması ve sağdakinin açılması ile ölçme yeniden başlatılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

104. KARBONATO TETRAAMMİN KOBALT (III) NİTRAT:

$[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3\ 0{,}5H_2O$

Özellikleri

Eflatun renkli, iri yapraklar şeklinde kristallenir. M: 257,94 g/mol.

Hazırlanışı

20 g $CoCO_3.6H_2O$, biraz derişik HNO_3 içinde çözülür ve su ile 100 mL'ye seyreltilir ya da $CoCO_3.6H_2O$'nun 50g'lık bir tartımı alınarak 100 mL suda çözülerek kullanılabilir. Diğer yandan, 100g$(NH_4)_2CO_3$'ın 500 mL sudaki çözeltisine 250 mL der.NH_3 katılarak hazırlanan çözelti, ilk çözeltiye katılır. Oluşan koyu mor renkli çözeltiden $Co(NH_3)_6^{2+}$, su trombu yardımıyla emilen hava geçirilerek, 2+ değerli Co iyonları 3+ değerlikli şekle yükseltgenir. 3 saat sonra kan kırmızısı rengi alan çözelti, $Co(NH_3)_6^{3+}$ genişçe bir porselen kapsüle alınarak, su banyosunda değişiklendirilir. Bu sırada, yaklaşık 15 dakikada bir 5 g kadar $(NH_4)_2\ CO_3$ katılır ki, bu toplam 30g kadar demektir. Sonunda çözelti süzülür ve yine $(NH_4)_2\ CO_3$ katılması (10 g'lık tartımlarda) sürdürülür, $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$, bir yandan çözeltiyi 200mL kalıncaya kadar buharlaştırmaya devam edilir. Derişik çözelti soğumaya bırakılır. Ayrılan büyük kristaller bir nuçeden süzülür. Önce biraz su, sonra seyreltik alkol ve en sonunda % 96'lık alkolle yıkanır. Etüvde, 100° C'da kurutulur. Kristalleri daha iyi temizlemek için, kristaller tartımının 15 katı kadar suda, oda sıcaklığında çözülerek, 2-3 katı alkol katılarak yavaşça çöktürülür. Temizlenen kompleks yine aynı şekilde yıkanır ve kurutulur. Verim: 22-25 g.

105. KARBONATO TETRAAMMİN KOBALT (III) SÜLFAT:

$[CO(NH_3)_4CO_3]_2.SO_4.3H_2O$

Özellikleri

Nar çiçeği renginde, parlak kristaller şeklindedir. Seyreltik H_2SO_4 çözeltisiyle, CO_2 çıkışıyla verdiği reaksiyonla tümüyle sülfat kompleksi şekline dönüşür $[Co(NH_3)_4SO_4]_2SO_4$ (Roseo kobalt tuzu). Bir desikatörde, derişik H_2SO_4 üzerinde bırakılırsa kristal suyunun tümünü kaybeder. M: 523,88 g/mol.

Hazırlanışı

20g $CoCO_3 .6H_2O$, gereken hacimde seyreltik H_2SO_4 çözeltisi içinde hafifçe ısıtılarak çözülür. Yaklaşık 100 mL'lik bir çözelti ele geçer. Bu çözelti, 250 mL der.NH_3 ve 100g $(NH_4)_2CO_3$'ın 500 mL sudaki çözeltisine katılır. Oluşan koyu menekşe renkli çözeltinin, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, yükseltgenmesi için, bir su trombu yardımıyla içinden hava emilir. Çözeltinin kan kırmızısı bir renk alması tüm kobalt (II) iyonlarının, kobalt (III) iyonlarına dönüştüğünü gösterir, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Çözelti büyük bir kapsüle alınır ve ara sıra kısım kısım $(NH_4)_2CO_3$ katarak, su banyosunda buharlaştırılır. Ayrılan biraz yabancı madde çözelti 300 mL olduğunda süzülerek uzaklaştırılır. Sonra çözelti 200 mL kalıncaya kadar yeniden buharlaştırılır. Soğumaya bırakılır. Oluşan, $[Co(NH_3)_4\ CO_3]_2\ SO_4$'ın iri kristalleri bir nuçeden süzülür, biraz su ile yıkanır. Süzgeç kağıdı arasında kurutulur. Verim: 16 g. Süzüntü biraz daha derişiklendirilerek biraz daha $(NH_4)_2CO_3$ katılırsa verim artacaktır.

106. KISMİ ASİMETRİK BİR SENTEZLE *DEKSTRO*-TRİS (ETİLENDİAMİN) KOBALT (III) İYODÜR

Hazırlanması

$Co(d\text{-tart}) + 3en \rightarrow (+)\text{-}[Co(en)_3](d\text{-tart}) \rightleftharpoons (-)\text{-}Co(en)_3\ (d\text{-tart})$

$4(+)\text{-}([Co(en)_3](d\text{-tart}) + 4HCl + O_2 \rightarrow 4(+)\text{-}[Co(en)_3]Cl(d\text{-tart}) \downarrow + 2H_2O$

$4(-)\text{-}[Co(en)_3](d\text{-tart}) + 4HCl + O_2 \rightarrow 4(-)\text{-}[Co(en)_3]Cl(d\text{-tart}) + 2H_2O$ (çözünür)

$(-)\text{-}[Co(en)_3]^{3+} + (+)\text{-}[Co(en)_3]^{2+} + Cl^- + d\text{-tart}^{2-} \rightarrow (-)\text{-}[Co(en)e]^{2+}$

$+ (+)\text{-}[Co(en)_3]Cl(d\text{-tart}) \downarrow$

(en: Etilendiamin; *d*-tart: *dekstro*-tartarat radikali)

Herbiri 65°C'da 50 mL suda çözülmüş olan, 21 g kobalt (II) sülfat heptahidrat (0.1 mol) ve 23.0 g sodyum *d*-tartarat (0.1 mol)'ın çözeltileri birarada karıştırılırlar. Yaklaşık 1 dakika sonra mor-kırmızı renkli kobalt (II) *d*-tartarat ayrılır ve karışım 65°C'da 15 dakika tutulduktan sonra buzda soğutulur ve süzülür. Çökelti 50 mL buzlu suyla ve sonra asetonla yıkanır ve havada kurutulur. Etilendiamin (% 88.6 ağırlık/hacim'lik çözeltiden 20.4 mL; 0.3 mol)$^+$ bir lastik tıpa ve hava girişi için geniş bir cam boru takılmış 500 mL'lik bir süzme kabına konulur. 50 mL su ve 30 mL etanol ile seyreltmeden sonra* karışım buzda soğutulur. 10 mL 10N HCl (0.1 mol)^x yavaş yavaş katılarak, çözelti 4-8°C'a soğutulur. Kobalt tartarat yavaşça karıştırılarak katılırken kırmızı renk portakala döner. 4 g hayvan kömürü katılır ve 2 saat süre ile içinden bir hava akımı geçirilir-emilir-. Portakal renkli diastereoizomer 15-30 dakika içinde ayrılmaya başlar.

Kömürle karışmış ürün süzülür ve 60 mL % 40'lık etanol ile yıkanır, yıkama suları atılır[S]. Sonra diastereoizomer 60°C'daki sıcak suyun ardarda kullanılan kısımları ile kömürden ekstrakte edilir[◆]. Son yıkama suyu renksiz olmalıdır ve genellikle 300 mL yeterli olacaktır. Ekstrakt 50 mL'lik bir hacme buharlaştırılır ve buzda soğutma ile saf diastereomer portakal-sarı kristaller halinde ayrılır. $[\propto]_D = +103°$ (çevirme açısı) ve verim izomerin tam dönüştüğü varsayıldığında % 78-82'dir (40-41 g). İyodüre dönüşüm, $[\propto]_D = +91°$, önceki sentez gibi gerçekleştirilir. Verim 43-44 g'dır (% 60-65).

* Bu miktar sonuçtaki çözeltideki hacimce etanol konsantrasyonunu % 25 yapmak için yeterlidir. Yüzde miktarı % 30'a ulaşmamalıdır çünkü klorür *d*-tartarat değil, (+) ve (–) tartaratlar çok zayıf bir ayırım ile ayrılırlar.

[+] Konsantrasyonlar kritik önem taşımazlar fakat doğru oranı korumak için bilinmeleri gerekir.

[x] Havanın akış hızı kömürü asılı halde tutmak -suspansiyon- ve borunun tıkanmasını önlemek için yeterli olmalıdır.

[S] Süzüntüye NaI katılması ile yalnızca biraz rasemik $[Co(en)_3]I_3$ elde edilir.

◆ Suyun 60°C'dan daha sıcak olmaması ve ekstraksiyonun uzatılmamasına dikkat etmelidir. Çünkü kömür, rasemizasyona neden olarak, verimi düşürür.

107. KLOROPENTAAMMİN KOBALT (III) KLORÜR $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

Özellikleri

Kloropentaammin kobalt (III) klorür, 150°C'ın üzerinde ısıtılmakla basamaklı olarak amonyak kaybı ile bozunan, kırmızı-menekşe renkli, ince rombik kristaller oluşturur. Tuzun 25°C'daki sudaki çözünürlüğü 0.4 g/100 mL'dir. Bileşik sıcak suda akuapentaammminklorür oluşturmak üzere su alır. Sıcak sulu etilendiamin yada dl-propilendiamin ile amonyak çıkışı ile tris(etilendiamin) kobalt (III) klorür yada karşılık propilendiamin bileşiğini oluşturmak üzere reaksiyona girer. Kloropentaammin kobalt (III) klorür tuzunun sudaki derişik çözeltisi bazı tuzlarla güzel renkli kristallerden oluşan katılma bileşikleri verir. Oda sıcaklığında derişik sülfirik asit kloropentaammminkobalt (III) iyonunun bir kompleks hidrojen sülfatını oluşturur. Sıvı cıva (II) klorür mikrokimyasal tanı için uygun olan bir çift tuzun $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2.3HgCl_2$ karakteristik (kırmızı iğneler) bir çökeltisini oluşturur. Potasyum kromatla kiremit renginde ince kristaller, potasyum bikromat ile turuncu renkli ince uzun iğneler ve Amonyum oksalat ile kırmızı renkli kristaller oluşturur. Fiziksel ve kimyasal verilerin tümü Gmelin'in el kitabında bulunabilir.
M: 250.44 g/mol.

Hazırlanışı

A. 3 g karbonatotetraammin Co (III) nitrat, $[Co(NH_3)_4CO_3].NO_3$, in 40 mL sudaki çözeltisi der. HCl ile asitlendirilir. CO_2 çıkışı tamamlanınca, hafif NH_3 kokusu duyulana dek NH_3 katılır. 5 mL daha NH_3 katıldıktan sonra su banyosunda 45 dakika kadar ısıtılır. Dinlendirilen çözelti soğuduktan sonra, 50 mL der. HCl katılır ve su banyosunda derişiklendirilir. 1 saat kadar sonra kırmızımsı-mor renkli kristaller ayrılır. Kristaller nuçeden süzülerek az alkolle yıkanır. Verim: 1.5-2.5 g.

B. 20 g $CoCO_3.6H_2O$, biraz HCl'de çözülür ve süzülür. 250 mL % 10'luk NH_3 çözeltisi ve 50 g $(NH_4)_2CO_3$'ın 250 mL sudaki çözeltisiyle soğukta karıştırılır, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$. Bu çözeltiden 3 saat kadar hava geçirilerek, kobaltın 3+ değerliğe yükseltgenmesi sağlanır. Çözeltinin mor rengi sabitleşince, geniş bir kapsüle alınır ve içine 150 g NH_4Cl katılır. Su banyosunda buharlaştırmakla oluşan kristalin hamurumsu karışıma, karıştırarak, azar azar HCl katılarak tüm CO_2 uzaklaştırılır. NH_3 ile nötrallestirilen çözeltiye 10 mL daha der. NH_3 katılır ve suyla 400-500 mL'ye seyreltilerek, 1 saat kadar su banyosunda buharlaştırılır. Sonra, 300 mL der. HCl katarak yine su banyosunda 45 dakika kadar derişiklendirilir. Çözelti soğuduktan sonra, ayrılan mor renkli kristaller, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, nuçeden süzülür ve biraz, seyreltik HCl ile yıkanır. Kristallerin az da olsa içerdiği aguapentaammin Co (III) klorür'ü, kloropentaammin Co (III)'e dönüştürmek için kristaller 300 mL % 2'lik NH_3 çözeltisinde çözülür. Kalan kısım, 50 mL daha NH_3 çözeltisiyle çekilir ve çözeltiler birleştirilir. Bu çözeltiye 300 mL der. HCl katılır ve su banyosunda 45 dakika kadar ısıtılır. Ayrılan kristaller, karışım soğuduktan sonra süzülür. Önce seyreltik HCl, ve sonra da alkolle yıkanır. Kurutulur. Verim: 30-34 g.

C. 25 g (0.47 mol) amonyumklorür bir litrelik bir erlenmayerde 150 mL (2.2 mol) derişik (14.7 M) sulu amonyakta çözülür. Çözelti 50 g (0.21 mol) ince öğütülmüş kobalt (II) klorür 6-hidrat küçük kısımlar şeklinde katılırken sürekli olarak çalkalanır. Katılan kısım çözünmeden yeni kısım katılmaz. Isı açığa çıkışı eşliğinde sarı-pembe renkli heksaammin kobalt (III) klorür çökeltisi oluşur. Çalışmanın tümü bir çeker ocak içinde gerçekleştirilmelidir. Ilık çamurumsu çözeltiye iyi bir çalkalama yada mekanik karıştırma eşliğinde bir büretten yavaş yavaş 40 mL (0.39 mol) % 30'luk H_2O_2 katılır. Bu, gaz çıkışı eşliğinde şiddetli bir ısı salan reaksiyona yol açar. Gaz çıkışı bittiğinde akuapentaammin tuzunun koyu kırmızı renkli bir çözeltisi oluşur. Buna 150 mL (1.8 mol) derişik HCl (12 M) yavaşça katılır. Nötralleştirme sırasında reaksiyon karışımının sıcaklığı yükselir ve mor renkli ürün geride bir açık mavi-yeşil sıvı bırakarak çökelir. Karışım bir buhar banyosunda 15 dakika ısıtılır, oda sıcaklığına soğutulur ve trompla süzülür. Çökelmiş ürün 100 mL toplam hacimdeki, buzla soğutulmuş suyun ayrılmış kısımları ile yıkanır, sonra sırasıyla 6 M HCL, aseton ve alkolle yıkanan ürün 100-110°C'da 2 saat kurutulur. Verim 48-50 g'dır (% 91-95).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Ürün yeterince temiz olmasına karşın yeniden kristallendirmek istenirse, katı madde buhar banyosunda yavaşça ılıtılarak 1 M sulu amonyağın 450 mL'sinde çözülür. Ele geçen berrak çözelti, bir çeker ocakta, 450 mL derişik HCL'in (12 M) içine dökülür. Bir buhar banyosunda 45 dakika ısıttıktan sonra kompleks tuz yukarda anlatıldığı şekilde izole edilir.

$2CoCl_2 + 2NH_4Cl + 8NH_3 + H_2O_2 \rightarrow 2[Co(NH_3)_5(H_2O)]Cl_3$

$[Co(NH_3)_5(H_2O)]Cl_3 \rightarrow [Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + H_2O$

Analizi: Bileşiğin 3-4 miliekivalentgramı (0.75-1.0 g) 5 mL 6 N sulu NaOH içeren 25 mL sıcak suda çözülür. Karışım kaynama sıcaklığı dolayında en az 15 dakika tutulur. Çok sıkı gözenekli bir kağıttan süzülür. Geride kalan kobalt (III) oksit, süzüntü $AgNO_3$ ile denenerek klorür tümüyle uzaklaştırılana dek kağıt üzerinde sıcak destile su ile iyice yıkanır. Süzüntü ve yıkama suları Cl^- analizi için saklanır. Kobalt iyodemetrik olarak tayin edilir, süzüntü seyreltik nitrik fenolftaleine karşı nötralleştirilir ve Cl^- Mohr yöntemi ile belirlenir.

Hesaplanan: Co, 23.5; Cl, 42.5 ve bulunan Co, 22.9; Cl, 42.4

Hazırlanışı

Kobalt (II) tuzlarının, NH_3 ve $(NH4)_2CO_3$ içeren, sulu çözeltilerinden hava geçirilerek Co^{3+} değerlikli oksidasyon basamağına yükseltgenir, $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ oluşur. Bu çözelti derişiklendirildikten sonra içine NH4Cl aşırısı ve der. HCl katılır.

108. KLORO PENTAAMMİN KOBALT (III) SÜLFAT ve NİTRAT

Özellikleri

$[Co(NH_3)_5\ Cl](SO_4)_2$, füksin kırmızısı renginde, ince -uzun iri kristaller şeklindedir. Alkollü yıkama suyu, ana çözelti ile karıştırılırsa, donuk kırmızı renkli ince kristalin bir toz ayrılır. Bu madde, kompleks katyonun sülfat tuzudur, $[Co(NH_3)_5\ Cl]SO_4$. Bu kristallerden bir kısmı az ılık suda çözülür ve soğutulduktan sonra içine derişik HNO_3 katılırsa karşılığı olan Nitrat tuzu oluşur, $[CO(NH_3)_5\ Cl](NO_3)_2$. Kristalleri temizlemek için biraz ılık suda çözülerek, HNO_3 ile yeniden çöktürülürler. Ele geçen kristaller donuk kırmızı renkli ince iğnelerden oluşur.

Hazırlanışı:

Kloro pentamin kobalt (III) klorür, sülfat kompleksi hazırlanmak isteniyorsa der.H_2SO_4 ile, nitrat kompleks tuzu hazırlanmak isteniyorsa HNO_3 ile çözülerek içindeki zayıf bağlı klordan kurtarılır.

5g $[Co(NH_3)_5\ Cl]\ Cl_2$, porselen bir havanda, 12g der.H_2SO_4 ile iyice ezilir. Klor HCl şeklinde uzaklaştıktan sonra, karışım 40 mL 70° C sıcaklıktaki suda çözülür. İçindeki çözünmeyen safsızlıklar süzülür. Dinlendirilen süzüntüde bir süre sonra kristallenme baş-

lar. Ayrılan ince uzun kristaller birkaç gün, kristallerin olgunlaşıp daha büyümelerini sağlamak için, ana çözelti içinde bırakılırlar. Süzüldükten sonra, biraz alkolle yıkanıp, etüvde 100° C'da kurutulurlar. Verim: 3g.

109. KLORO PENTAAMMİN KROM (III) KLORÜR: $[Cr(NH_3)_5 Cl].Cl_2$

Özellikleri

Kırmızı renkli kristaller şeklindedir. M: 243,51 g/mol.

Hazırlanışı

Belirli tartımda $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ tartımının 11 katı kadar kaynar suda çözülür. İçine aynı hacimde der.HCl katılır. Su banyosunda, 1-1.5 saat kadar hafifçe kaynatılır. Oluşan kristaller, çözelti soğuduktan sonra nuçeden süzülür. Önce su ile yarı yarıya seyreltilmiş HCl ve sonra da alkolle yıkanarak, vakum desikatöründe kurutulur. Kristalleri temizlemek için yeniden sudan kristallendirmek gerekir.

110. KOBALT CIVA (II) RODANÜR: $Co[Hg(SCN)_4]$

Özellikleri

Koyu mavi renkli, ince iğnelerden oluşur. Bu reaksiyon, kalitatif cıva belirlenmesinde kullanılır ve çok duyarlıdır. Cıva (II) içeren seyreltik örnekten alınan bir damla bir lam üzerine alınır ve hafif alevde kurutulur. Kuru maddeye, NH_4SCN ve herhangi bir Co(II) tuzunun sudaki çözeltilerinin bir karışımından bir damla alınarak üzerine damlatılır .Mikroskopla incelenirse, karışım içinde koyu mavi renkli iğneler şeklinde kristallenmenin başladığı görülür. Damlanın kenarı lama bir platin ya da bagetle sürtülerek kristallenme hızlandırılabilir. M: 491,83 g/mol.

Kobalt-cıva(II) rodanür kompleksinden alınan bir örnek ince toz şekline öğütüldükten sonra, derişik bir Na_2CO_3 çözeltisiyle karıştırılıp, birkaç saat dinlendirilirse, donuk kırmızı renkte bir çökelti oluşur. Bu çökelti $CoCO_3$'tır. Karışım süzülür. Berrak süzüntüde sodyum iyonlarıyla cıva (II) tetrarodanür anyonu biradadadır. Çözelti su banyosunda derişiklendirilir ve kristallenmeye bırakılır. Ayrılan kristaller $Na_2[Hg(SCN)_4]$'dir.

Hazırlanışı

30g $HgCl_2$'ün sudaki çözeltisi, 44.5g KSCN'in sudaki derişik çözeltisine katılır.

$HgCl_2 + 2KSCN^- \rightarrow Hg(SCN)_2 + 2KCl$ denklemine göre, $Hg(SCN)_2$ çökeltisi ayrılır. Bu çökelti, rodanürün aşırısı katılırsa $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ anyonu vererek çözünür.

$Hg(SCN)_2 + 2SCN \rightarrow [Hg(SCN)_4)^{2-}$

Çözelti su ile 500 mL'ye seyreltilir. 20g $Co(NO_3)_2$'nin 50 mL sudaki çözeltisi katılır. Karışımın her tarafı, biranda, çok sayıda koyu mavi ince kristallerle dolar. Karışım 12 saat kadar dinlendirildikten sonra nuçeden süzülür, su ve alkolle yıkanan kristaller etüvde 100° C'da kurutulur. Verim kantitatiftir.

111. KOBALT (III) ASETİLASETONAT [(Tris(2,4-pentandiono) kobalt (III)]

Özellikleri

Kobalt (III) asetilasetonat ligroin dışında çoğu organik çözücülerde çözünen fakat suda çözünmeyen koyu yeşil kristaller oluşturur (yoğ. 1.43). Bileşik hepsi monoklinik olan, C_{2h} uzay grubuna sahip olan ve birim hücrede 4 moleküle sahip olan karşılık alüminyum, krom (III) ve mangan (III) bileşikleri ile izomorftur. Bileşiğin elektriksel kutuplanması ve dönme dispersiyonu ölçümleri yapılmıştır. Dipol momenti $1.35x10^{-18}$ e.s.b. dir. Bileşik buhar halinde ve benzen çözeltisinde monomolekülerdir. Önceleri belirtilmiş olan 240-241°C'lık erime noktaları birden fazla kristalik şeklin umulabilen varlığını işaret edebilir.

Hazırlanışı

$2CoCO_3 + 6C_5H_8O_2 + H_2O_2 \rightarrow 2[Co(C_5H_7O_2)_3] + 4H_2O + 2CO_2$

125 mL'lik bir Erlenmeyer kabındaki 5 g kobalt (II) karbonat (0.042 mol) ile 40 mL asetilasetonun (yaklaşık 0.4 mol) bir karışımı 90-100°C'a ısıtılır. Sonra karışım 60 mL % 10'luk H_2O_2 damla damla katılırken sıçramayı önlemek için örn. bir manyetik karıştırıcıyla hızla karıştırılır. Önemli miktarlarda ısı açığa çıktığından ve hızlı gaz çıkışı köpürmeye neden olacağından reaksiyonun ilk dakikalarında dikkatli olmalı ve H_2O_2 çok fazla hızlı katılmamalıdır. Katılmanın tamamlanması yaklaşık 45 dakika gerektirir. Reaksiyonun sonunda sıvı tabakası koyu yeşil bir renktedir ve bir miktar yeşil renkli katı çökelmiş durumdadır. Karışım bir tuz-buz banyosunda soğutulur ve süzülür. Kristaller 110°C'da kurutulurlar ve 50 mL kaynar benzende çözülürler. Ilık benzen çözeltisine yaklaşık 300 mL heptan veya petrol eteri katılır ve karışım bir tuz-buz banyosunda soğutulur. Ürün süzülerek alınır ve havada kurutulur. Verim 10-12 g (% 67-80) koyu yeşil kristallerdir. Erime noktası: 213°C. Analizi:

Hesaplanan; C, 50.57; H, 5.94

Bulunan: C, 50.46; H, 6.14

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

112. KOBALT (III) SÜLFAT-18-HİDRAT: $Co_2(SO_4)_3.18H_2O$

Özellikleri

Kobalt (III) sülfat-18-hidrat'ın kristalleri oda sıcaklığında birkaç saat içinde bozunurlar fakat önemli miktarda bozunmaksızın bir buzdolabında 3-4 gün tutulabilirler. Bileşiğin sulu çözeltileri oksijen verir, bu reaksiyon ılık suda aniden, soğuk suda ise oldukça hızla oluşur. Soğuk 10N H_2SO_4'teki süspansiyonlar çok yavaş bozunur. Kobalt (III) sülfat çok sayıda organik bileşiği çok şiddetle yükseltger.

Hazırlanışı

$$Co^{2+} \xrightarrow{\text{anod}} Co^{3+} + e^-$$

$$2Co^{3+} + 3SO_4^{2-} + 18H_2O \longrightarrow Co_2(SO_4)_3.18H_2O$$

Bir platin telin elektriksel bağlantı yapılabilecek bir şekilde, 7 cm uzunlukta ve 6-8 mm çaplı bir cam borunun ucunun içine monte edilmesiyle bir anod hazırlanır. Teli levhanın üstüne yerleştirerek bek alevinde kırmızılaşma sıcaklığına kadar ısıtmakla ve teli bir çekiçle hızla döverek tele bir 4-10 cm'lik platin levha parçası kaynaklanır.[o] Sonra boru bir tutucuya monte edilebilecek şekilde tek delikli bir mantar tıpaya sokulur. Tübe 1-2 cm derinlikte cıva katılır ve cıvaya daldırılmış bir bakır tel vasıtası ile elektriksel bağlantı kurulur. 4-10 cm'lik ince bir bakır levhadan bir katod oluşturulur ve 1 litrelik uzun şekilli beher içine düzgünce uyacak şekilde bükülür.

500 mL'lik bir gözenekli porselen kapsül[*] 10N H_2SO_4 ile doldurulur ve gece boyu bekletilir. Sonra kapsüldeki asitten alınan örnekte amonyum tiosiyanat ile Fe (III) kontrolü yapılır. Demir bulunursa kapsül demir (III) reaksiyonu gözlenmeyene kadar 10N asidin yeni kısımlarına defalarca daldırılır. Bundan sonra gözeneklerinde asit bulunduran kapsül kullanıma hazırdır. Katolit (katod bölmesi elektroliti) 150 mL derişik H_2SO_4'ün (özgül ağır. 1.84) yavaşça ve karıştırılarak 310 mL suya katılmasıyla hazırlanır ve kullanılmadan önce 5°C'a soğutulur. Anolit (anod bölmesi elektroliti) bir 1 litrelik beher içinde 84 g kobalt (II) sülfat-7-hidrat'ın[x] (0.3 mol) oda sıcaklığında 275 mL suda çözülmesi ile hazırlanır. Çözelti bir tuz-buz banyosunda soğutulur ve 150 mL derişik H_2SO_4 (ρ = 1.84) yavaşça ve karıştırılarak katılır. Çözelti sonra kullanılmadan önce 5°C'a soğutulur.

Gözenekli kapsül 1 litrelik uzun şekilli bir behere yerleştirilir. Yeterli miktarda anolit çözeltisi çökelmiş bulunabilecek kobalt (II) sülfat'tan ayırılarak gözenekli kapsüle, kapsülü beherin kenarından 2 cm daha aşağıda olacak şekilde doldurmak üzere konulur. Behere iki sıvı seviyesini aynı yapmak için yeterli miktarda katolit çözeltisi katılır. Levha tümüyle dolana kadar anod anolit içinde alçaltılır. Sonra hücrenin tümü, bir tuz-buz karışımı ile doldurulacak olan bir 3 lit-

relik behere yerleştirilir[Θ]. Uygun bir kaynaktan sağlanan 4 amperlik bir direkt akımın[#] hücreden 4 saat süre ile geçmesi sağlanır. Anod bölmesindeki süspansiyonda başlangıçtaki kobalt (II) sülfat-7-hidrat'a göre % 90-95 verimle parlak gri-mavi renkteki kobalt (II) sülfat-18-hidrat kristalleri oluşur.[★★] Suspansiyon çok sayıda organik bileşiklerin yükseltgenmesi için direkt olarak kullanılabilir. Kristalin ürün asbestten yada sinterleştirilmiş camdan süzülerek elde edilebilir, fakat ana sıvının tümüyle uzaklaştırılması zordur.

[*] Tel ilkönce bir küçük ilmek şeklinde bükülürse daha kuvvetli bir mühür kaynağı elde edilir.

[#] Optimum akım yoğunluğu 0.05 amper/cm^2'dir. Eğer akım anolitin herbir 100 mL'si için 1 amperi aşarsa düşük sıcaklık korunamaz.

[★★] Ozon da bir anod ürünü olduğundan, elektrokimyasal verimler kimyasal verimlerden daha düşüktürler.

[★] Gözenekler çok büyük olursa verim azalır. Eğer kapsül saatte 10 mL'den daha büyük bir hızla destile suyu sızdırıyorsa 10N aside daldırmadan önce 1 saat süre ile % 20'lik sodyum silikat (su camı)'a ve sonra 1 saat süre ile % 20'lik H_2SO_4'e daldırılmalıdır.

[x] Hem kristallerin hem de çözeltinin rengi koyu kırmızı olmalıdır. Pembe örnekler suda iyi çözünmezler.

[Θ] Anolitin elektroliz sırasındaki sıcaklığı 6°C kadar olmalıdır ve 10°C'a yükselmesine izin verilmemelidir. Gerekirse tuzlu su 3 litrelik beherin dışına sifonla çekilebilir ve yerine tuz-buz karışımı konulur.

Analizi: Süspansiyonun 1 mL'lik örnekleri pipetle standart oksalik asit çözeltisinin bilinen bir aşırı hacmine katılır. Her bir örnek 100 mL'ye seyreltilir ve sonra oksalik asidin yükseltgenmemiş kısmı, oksalik aside karşı ayarlanmış 0.1N potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilir. Kristallerin anolit içindeki konsantrasyonu tam olarak üniform (her noktada aynı) olmadığından yükseltgeme vasıtası miktarından hesaplanan madde verimi örneğin alındığı bölgeye bağlı olarak değişir. Daha büyük örnekler titrasyon bitim noktasının gözle kesin olarak belirlenememesi nedeni ile elektrometrik olarak analizlenirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

113. KRİSTALİN BAZİK KALSİYUM ORTOFOSFAT (HİDROKSİAPATİT)

Özellikleri

Önerilen yöntemle hidroksiapatitin, uzunluğu 0.3 mm'ye kadar olabilen, iyi oluşmuş, şeffaf heksagonal bipiramidal kristalleri elde edilmiştir.

Hazırlanışı

$$10CaHPO_4 + 2H_2O \xrightarrow{300°C} Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 4H^+ + 4H_2PO_4^- \quad \text{veya,}$$

$$14CaHPO_4 + 2H_2O \xrightarrow{300°C} Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 4Ca^{2+} + 8H_2PO_4^-$$

1 hacim, reaktif saflığında, % 85'lik fosforik asit ve 5 hacim destile sudan oluşan bir ortofosforik asit çözeltisi, reaktif saflığındaki kalsiyum fosfat ile doyurulur. Kalsiyum fosfat aşırısının çökelmesi beklendikten sonra berrak, doymuş çözelti bir behere aktarılır. Bu çözelti kaynama sıcaklığına ısıtılır ve iyi kristallenmiş kalsiyum monohidrojen fosfat çökelir. Çökelti sıcak çözeltiden süzülür, destile su ile iyice yıkanır, mutlak alkolle çalkalanır ve son olarak 105°C'da kurutulur. 68-75 mL doymuş çözeltiden yaklaşık 3.8-3.9 g kalsiyum monohidrojen fosfat elde edilebilir. Bu ürün sonra ince toz haline öğütülür ve apatit hazırlanmasında başlangıç maddesi olarak kullanılır.

0.1 g kalbiyum monohidrojen fosfatı 10-12 mL destile su ile bir Morey-Ingerson tipi, platin astarlı, hidrotermal bombada 300°C'da reaksiyona sokarak saf, iyi kristallenmiş hidroksiapatit elde edilir*. Apatitin bombadan alınmasını kolaylaştırmak için kalsiyum monohidrojen fosfatı sonradan maşa yardımı ile bomba içine sokulan bir küçük platin fincan yada sepet içine koymak uygun olur. Reaksiyon tamamlandığında madde kütlesi kabın içinde kalır. Kalsiyum monohidrojen fosfat kabı bomba içinde iken su katılır, conta görevi gören bir platin disk bombanın üzerine iyice yerleştirilir ve bomba kapatılarak 300°C'da ısıtılmak üzere bir fırına yerleştirilir. Bomba 300°C'de birkaç gün tutulursa daha iyi bir kristal büyümesi elde edilebilir, fakat gece boyu 300°C'da tutulduğunda reaksiyon tamamlanır. Bomba açıldığında kap cımbızlarla yükseltilip dışarı alınır ve apatit kaptan bir sinterleşmiş cam süzgeci içine sıyırılır ve yıkanır. Sonra suyla yıkanır, alkolle çalkalanır ve 105°C'da kurutulur.

Bazı katyon safsızlıklarının bulunması sonuçtaki ürünü önemli ölçüde etkileyebilir. Bazı sentezler sırasında platin astarda çatlaklar oluşur ve çelik bombadan demir ve krom iyonları su-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ya karışır. Böyle bir durumda ürün büyük bir oranda iyi kristallenmiş vitlokit [β-$Ca_3(PO_4)_2$] içerir.

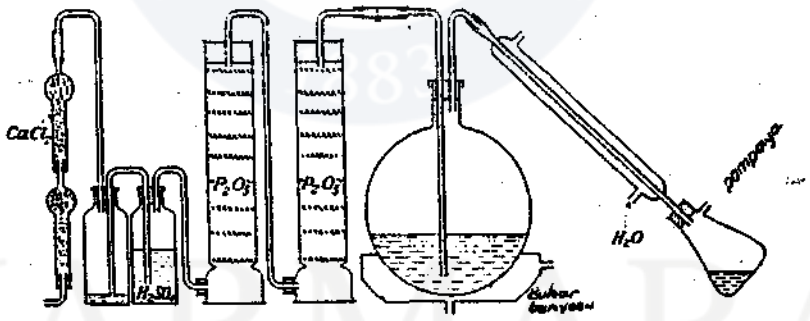
★ Swoboda, Tolle ve Vaughan'ın tekniğinde, 5.5 inç çapındaki bir Pt boru (çeper kalınlığı 0.010 inç)'nun bir ucu kaynak yapılarak kapatılır, madde konulduktan sonra diğer ucu da kaynakla kapatılır.

114. KRİSTALİN ORTOFOSFORİK ASİD

Özellikleri

Ortofosforik asid, derişik çözeltilerinden asid kristallendirilerek yüksek saflıkta hazırlanabilir. Bu çözeltiler adi fosfat asidi şurubundan düşük sıcaklık ve basınçta suyu uzaklaştırarak elde edilirler. Bu derişiklendirme, suyun tam olarak uzaklaştırılmaması hemihidrat ($2H_3PO_4.H_2O$) oluşumu sonucunu getireceğinden dikkatle yapılmalıdır. Oysa 100°C'ın üzerindeki sıcaklıklar ortofosforik asidin kısmen pirofosforik aside dönüşümüne neden olur.

Hazırlanışı



Kristalin ortofosforik asidin hazırlanması için düzenek.

% 85'lik teknik H_3PO_4 çözeltisi (51b), 5 litrelik yuvarlak tipli bir balona konur. Balon bir vakum nuçesi ve destilasyon kolonuna bağlıdır. Konsantre sülfirik asid ve fosfor pentaoksid içeren kurutma şişelerinden geçerken kuruyan hava, sıvı içine uzanan bir kapiler tüp vasıtasıyla asid içine gönderilebilir. Destilasyon sırasında, balon bir buhar banyosunda ısıtılır ve kuru hava sıvı içinden, düşük basınçta sürekli geçirilir (vakum yardımıyla çekilir). Kuru hava yalnızca suyun uzaklaştırılmasında büyük kolaylık sağlamakla kalmaz, ayni zamanda asidi baloncuklarıyla iyice karıştırılır. Suyun büyük bir kısmı su trombuyla sağlanan basınçda kolayca destillenir. Suyun kalan kısmını da uzaklaştırabilmek için, bir mekanik vakum pompası kullanarak, 1-3 mmHg basınç elde etmek gerekir. Asidi konsantre etmek için 36-40 saat süre destillemelidir.

Elde edilen konsantre aside kristallendirmek için, bir asid kristali ile aşılama yapılır. Kristal eldesi için bir buz banyosunda bir miktar konsantre asid süper hızla soğutulur. Aşılanan asidin sıcaklığı kristallendirme süresince 30°C dolayında olmalıdır.

Maddenin yaklaşık üçte biri kristallendikten sonra, ana çözelti susuz atmosferde kristaller üzerinden emilir. Çok kuru asid elde etmek için yeniden kristallendirme gereklidir. Birkaç gün kristaller üzerinden düşük basınçta kuru hava geçirilir.

Ürün ağırlıkça fosfat asidi temeline göre % 100'dür. Kristaller üzerinden emilen ana çözelti kısımları sürekli bir sonraki kristallendirmeçözeltisine katılarak madde kaybı önlenir. Bu yolla elde edilen ürünün erime noktası 42.35-42.45°C'dır. Erime noktası, kuru hava altında saatte 1°C'lık bir ısıtma hızıyla ısıtılan maddede en son kristalin kaybolduğu nokta olarak alınır. Yavaş ısıtma ve hızlı karıştırma, asidin düşük ısıl iletkenliği nedeniyle erime noktasının belirlenmesinde gereklidir.

115. KURŞUN İYODÜR: PbI_2

Özellikleri

Altın sarısı renginde, parlak güzel yapraklardan oluşur. E.N.: 402° C'dir, soğumaya bırakıldığında erirken kahverengine dönen rengi yeniden sarılaşır. Suda çok az, alkali iyodür çözeltilerinde poliiyodür oluşumuyla kolaylıkla çözünür: M = 461,03 g/mol.

Hazırlanışı

Kurşun (II) tuzlarının sudaki çözeltisine, KI çözeltisi katarak elde edilir. Örneğin, Kurşun asetat'ın sudaki çözeltisine, belirli tartımda KI'ün Ased asidi ile asitlendirilmiş % 10'luk çözeltisi katıldığında sarı renkli bir çökelti oluşur. Çökelti süzülür, kaynar su ya da buzlu sirkeden kristallendirilerek arıtılır.

116. KURŞUN KROMAT: $PbCrO_4$

Özellikleri

M: 323.22 g/mol. Açık sarı renkli, monoklin kristalli bir tozdur. E.N.: 844° C'dır, eriyince koyu sarı bir sıvı oluşturur. Daha yüksek sıcaklıkta O_2 kaybederek bozunur, bu nedenle yükseltgen olarak da kullanılır. Teknikte güzel sarı renginden dolayı Krom sarısı adı altında sarı boya olarak kullanılır. Suda pratikçe hiç çözünmez, yalnız HNO_3 ve alkalilerde çözünür.

Hazırlanışı

Kurşun (II) asetat'ın, asidik bikromat çözeltisi ile reaksiyonundan elde edilir.

$2Pb(CH_3COO)_2 . 3H_2O + K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightarrow 2PbCrO_4 + 2CH_3COOH + 2CH_3COOK$

35 g Kurşun asetat'ın sulu çözeltisine, 20g Potasyum bikromat'ın H_2SO_4 ile asitlendirilmiş derişik çözeltisi katılır. Ayrılan koyu sarı renkli çökelti süzülür, suyla yıkanır ve 110° C'da kurutulur. Kromat çözeltisi asitlendirilmeden katılırsa çökelti daha koyu sarı renkli olur.

117. KURŞUN NİTRAT: $Pb(NO_3)_2$

Özellikleri

Renksiz, çok iri, düzgün kristallerden oluşur. Kuru kuruya ısıtıldığında, Oksijen ve NO_2 vererek bozunduğundan iyi bir yükseltgendir.

$Pb(NO_3)_2 \longrightarrow PbO + 2NO_2 + 1/2O_2$

Suda çok çözünür, kibrit başları üretiminde kullanılır. M = 331,23 g/mol.

Hazırlanışı:

Metalik Kurşun, PbO ya da $PbCO_3$'ın sıcak ve seyreltik HNO_3 çözeltisinde çözülmesiyle elde edilir. $3Pb + 8HNO_3 \rightarrow 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

$PbO + 2HNO_3 \longrightarrow Pb(NO_3) + H_2O$

Oluşan çözelti, su banyosunda derişiklendirilir, ince kristalin çökelti ayrılır. $Pb(NO_3)_2$ kristalleri, içinde cam pamuğu bulunan bir huniden süzülür. Buzlu su ile yıkanır ve 125-130° C'da kurutulur.

118. KURŞUN (II) OKSİD: PbO

Özellikleri

PbO, elde ediliş koşullarına göre, sarı ya da nar çiçeği renkli ince bir toz şeklindedir. Suda çok az çözünür. 100g su içinde sarı oksitten 1.2 mg, kırmızı oksitten ise 0.6 mg çözünür. Erime noktası: 890°C, iki modifitasyonun birbirine dönüştüğü sıcaklık 587° C'dır. Asitler (özellikle HNO_3) ve kalevilerde çözünür. M: 223.19 g/mol.

Hazırlanışı

Kurşun hidroksid, karbonat ya da nitratının kuru kuruya ısıtılmasıyla elde edilir. Kurşun karbonatın kızdırılmasıyla ele geçen erimiş şekildeki PbO, çabuk soğutulduğunda sarı renkli rombik kristaller, yavaş yavaş soğutulduğunda ise sarı renkli bir toz oluşturur. Herhangi bir kurşun tuzunun sudaki çözeltisinden aşırı miktarda Amonyak ile çöktürülen $Pb(OH)_2$, 150° C'a ısıtılarak kurutulursa Kurşun oksidin açık kırmızı renkli bir modifikasyonu elde edilir, $2PbO.\ H_2O$.

İki farklı yapıda PbO vardır. α-modifikasyonu kırmızı renklidir ve tetragonal sistemde kristallenir, SnO ile izomorftur. β-modifikasyonu ise parlak sarı renkli olup ortorombik kristaller şeklindedir.

α-PbO'in elde edilmesi: 5g bazik kurşun karbonat bir porselen krozede cam bagetle sürekli olarak karıştırılarak küçük bir bek alevinde 300° C sıcaklıkta 10-15 dak ısıtılır ve soğumaya bırakılır.

β-PbO'in elde edilmesi: 5g Bazik kurşun karbonat aynı şekilde ısıtılır, ancak bu arada maddenin erimemesi gerekir. Soğumaya bırakılır.

119. KURŞUN (IV) OKSİD: PbO_2

Özellikleri

Koyu kahverenkli, ağır bir tozdur. Kuru kuruya ısıtıldığında, Oksijen kaybederek PbO verir. Bu nedenle laboratuvarda yükseltgen olarak kullanılır. Suda ve seyreltik asitlerde hemen hiç çözünmez. Bazik oksitlerle birlikte ısıtıldığında Plumbat verir.

M = 239,21 g/mol

Hazırlanışı

$Pb(CH_3COO)_2$'ın kireç kaymağıyla yükseltgenmesinden ya da Pb_3O_4'ün HNO_3'inde çözülmesiyle elde edilir.

$$2Pb(CH_3COO)_2 + Ca(ClO)_2 + 4NaOH \rightarrow 2PbO_2 + CaCl_2 + 4CH_3COONa + 2H_2O$$

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 \rightarrow PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

İnce toz edilmiş 20g Kurşun asetatın 50 mL sudaki çözeltisine, büyük bir porselen kapsülde, 10g NaOH'in 90 mL sudaki çözeltisi karıştırılarak katılır. Karışımın üzerine, 25 g süzülmüş kireç kaymağı çözeltisinden (200 mL suda) 100 mL katılır. Asetasidi kokusu

kayboluncaya kadar kaynatılır. Ayrılan PbO_2 çökeltisi süzülür. Çözeltiden alınan küçük örneklerden H_2S geçirilerek Pb^{2+} iyonlarının varlığı kontrol edilir. Gerekirse biraz daha kireç kaymağı çözeltisi katılır. Yine kaynatılır. Süzülen çökelti önce sıcak su ile yıkanır, sonra 50 mL 3M HNO_3 çözeltisi ile karıştırılarak işlem sırasında oluşmuş olan $Pb(OH)_2$ 'den kurtarılır. Yeniden süzülür ve uzun süre sıcak su ile yıkanarak vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutulur. Koyu kahverenkli mikrokristalin toz, 345° C'ın üzerinde Oksijen kaybederek Pb_3O_4 ve PbO'e parçalanır.

120. Pb_3O_4 MENNIGE (Sülyen)

Özellikleri

Açık kırmızı renkte ince kristalin bir tozdur. Kuru kuruya ısıtıldığında rengi koyulaşır ve soğurken yeniden eski rengini alır. Yaklaşık 550° C'a ısıtıldığında Oksijen kaybederek bozunduğundan yükseltgen olarak kullanılabilir. Suda çözünürlüğü yok denecek kadar azdır. Seyreltik HNO_3'te çözündüğünde $Pb(NO_3)_2$ ve PbO_2 verdiğine göre, Pb_3O_4 Kurşun (II) plumbat'tan oluşmaktadır, $Pb_2(PbO_4)$. Bezir yağıyla karıştırılarak demir malzemelerin paslanmasını önlemek için astar boya olarak kullanılır. M = 685,63 g/mol.

Hazırlanışı

PbO'in havada 500° C'da ısıtılması, ya da $Pb(NO_3)_2$'ın H_2O_2 ile yükseltgenmesiyle elde edilir. Temel reaksiyon, $PbO_2 + 2PbO \rightarrow Pb_3O_4$ şeklindedir.

10g Kurşun nitrat, 100 mL suda çözülerek 500 mL'ye seyreltilir ve 100 mL % 3'lük H_2O_2 çözeltisi katılır. Karışım, 100 mL % 10'luk KOH çözeltisine karıştırarak katılır, gerekiyorsa dıştan soğutma uygulanır. Karışım dinlendirilir, üstteki berrak çözelti dekante edilir. Geri kalan çamurumsu madde, porselen bir havanda biraz su ile ezilir ve çökelti üzerindeki berrak çözelti atılır. Bu şekilde çökeltinin her 20g'ına 30g KOH ve 10 ml su gelecek şekilde KOH'in doymuş bir çözeltisi ile karıştırılmış olur. Bir süre sonra geri kalan güzel kırmızı renkli madde süzülerek iyice yıkanır.

121. KURŞUN RODANÜR: $Pb(SCN)_2$

Özellikleri

Beyaz, iğne şeklinde monoklin kristaller şeklindedir. Işığa duyarlıdır. Soğuk suda çözünmez. 190° C'ın üzerinde bozunarak renk değiştirir. $(SCN)_2$'nin (dirodan) eldesinde başlangıç maddesidir. M: 323.4g/mol

Hazırlanışı

150g temiz $Pb(NO_3)_2$, oda sıcaklığında, 1.5 L d.suda çözülür ve çözelti çözünmeyen kısımlardan süzülerek ayrılır. Kurşun rodanürün özellikleri, eser miktarda bile yabancı maddeden etkilendiğinden, başlangıç maddeleri çok temiz olmalıdır. Diğer yandan, 90g KSCN 840 mL suda çözülerek süzülür. Bu çözeltinin önce yarısı kurşun nitrat çözeltisine katılarak karıştırılır. Beyaz kurşun rodanür çökeltisi ayrılıp, çökelti dibe oturduktan sonra, rodanür çözeltisinin diğer yarısı da berraklaşan sıvı kısma karıştırılır. Karışım bir süre buzdolabında bekletilerek kristallerin olgunlaşması sağlanır. Soğuk olarak emilerek süzülür, buzlu d.su ile yıkanır. Karanlık bir yerde, bir ton tabak içinde, $CaCl_2$'lü desikatörde kurutulur. Verim: 90g.

$$Pb(NO_3)_2 + 2KSCN \longrightarrow Pb(SCN)_2 + 2KNO_3$$

122. KROM KLORÜR;$CrCl_2.4H_2O$

Özellikleri

Düşük sıcaklıklarda hazırlanan kromklorür tetra hidrat suda çözünen parlak mavi kristalin bir maddedir. Soğuk derişik HCl'de hemen hemen çözünmez. 38°C'ın üstünde, 51°C'da trihidrat oluşumu ile su kaybeden bir izomerik yeşil modifikasyona dönüşür. Krom klorür kuru iken bile havadan oksijen absorplar ve yeşilimsi-siyah oksiklorür oluşturur. Çözelti içinde beklemekle su tarafından, H_2 çıkışı ile, yükseltgenir. Bu değişiklik asit ve bazlar tarafından ve Pt ve Pd varlığı ile katalizlenir.

Hazırlanışı

$Cr(C_2H_3O_2)_2 + 2HCl + 4H_2O \rightarrow CrCl_2.4H_2O + 2HC_2H_3O_2$

Krom asetat hazırlanması için kullanılan düzenek krom klorür hazırlanması için de kullanılır, tek değişiklik azot giriş borusuna bir diğer 3 yollu musluğun eklenmesidir. Bu, reaksiyon balonuna ya azotun veya HCl'in yada her ikisinin birden girmesini sağlar. Hazırlama işlemi başlatılmadan önce HCl oluşturucusu ve bağlantılardan havanın tümünün uzaklaştırılmasına özen gösterilmelidir. Önce krom asetat hazırlanır ve reaksiyon balonu tuz-buz karışımına daldırılarak 0°C'a soğutulur. Krom asetat karıştırılarak önceden soğutulmuş 60 mL derişik HCl'de çözülür. Azot akımı ile birlikte bir HCl gaz akımı yaklaşık 1 saat süre ile balondan geçirilir. Gaz akımı sürekli olmadığı sürece emniyet balonundan su reaksiyon balonuna geri çekilecektir. Soğutulan balonda mavi $CrCl_2.4H_2O$ çökelir. Sıvının aşırısı süzülerek uzaklaştırılır ve çökelti 20 mL soğutulmuş derişik HCl ile yıkanır. $CrCl_2.4H_2O$ asetonla yıkayarak kurutulabilir fakat aseton yavaş buharlaştığından tam kurutma zordur. $CrCl_2.4H_2O$ havada hızla oksitlenir, ancak balonda bir süre için kararlıdır.

Verim 30 g $CrCl_3.6H_2O$ ile başlandığında yaklaşık 17 g (% 80) dır. $CrCl_3.6H_2O$'dan başlayarak tamamlanan bir çalışma için gerekli süre 2.5 saattir.

123. SUSUZ KROM (II) KLORÜR

Özelikleri

Saf susuz krom (II) klorür kuru havada kararlı olan, fakat nemli olduğunda hızla oksitlenen beyaz nem çekici iğneler oluşturur. Bileşik suda kuvvetli indirgeyici özellikleri olan mavi renkli hidrate krom (II) iyonunu oluşturarak çözünür. Birkaç hidrat ve amin tanımlanmıştır.

Hazırlanışı

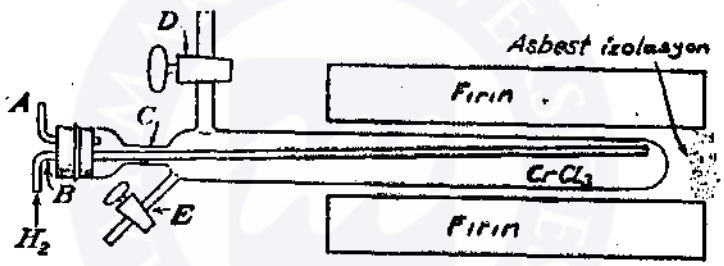
$2CrCl_3 + H_2 \rightarrow 2CrCl_2 + 2HCl$

Susuz krom (II) klorür temelde farklı üç yöntemle hazırlanmıştır: (*1*) Susuz krom (III) klorürün kırmızı sıcaklıkta hidrojen ile reaksiyonu ile, (*2*) Hidrojen klorürün metalik krom üzerine etkisi ile, (*3*) Hidrate krom (II) klorürün vakumda 180°C'de dehidrasyonu ile. Son yöntem saf bir ürün vermez; oksidasyon, hidroliz ya da her ikisi birden gerçekleşir. İkinci yöntemin ürünü çoğu zaman metalle kirlenmiştir. Birinci yöntem en iyisidir; kısmen metale indirgenme vukubulabilir fakat hidrojen ve hidrojen klorürün bir karışımı kullanılarak önlenebilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

A Yöntemi

60 cm uzunluğunda, 15 mm çaplı bir Vycor silika borusu içinden bir kuru hidrojen akımı geçirilirken 450°C'de 1 saat süre ile fırınlanır. Boru soğutulur ve hidrojen klorüre kuru hava ile yer değiştirtilir. Boruya 5 gram susuz krom (III) klorürün konulur ve 800°C'de bir kuru klor ya da kuru hidrojen klorür akımında sublimasyon ile saflaştırılır. Gaz akımı, büyük tabakaların oluşumunu sağlamak üzere dakikada 20-30 mL'lik bir hızda geçecek şekilde ayarlanır. Ortaya çıkabilecek olan demir (III) klorür süblimleştirilir ve borunun uç kısmında toplanması sağlanır. Bu uzaklaştırıldıktan sonra fırının uç kısmında birikmiş olan saflaştırılmış krom (III) klorür elde edilebilir.



İndirgeme için kullanılan düzenek şekilde gösterilmektedir. Önceden vakumda 500°C'de ısıtılmış olan 2.5x50 cm boyutlarındaki bir payreks reaksiyon borusuna; bir A çıkış borusunun ve gazları kapatılmış uca yollayacak olan daha uzun, 8 mm. çaplı B borusunun monte edildiği iki delikli bir lastik tıpa takılır. Bu boru lastik tıpanın içine oldukça yavaşça sokulmalıdır. Süblimleşen krom (III) klorür reaksiyon borusunun kapalı ucuna doğru saçılır ve boru, sıcaklığının bir termokulp ile ölçülebildiği bir elektrik direnci fırınına yerleştirilir. Herbiri dakikada 50 ml hızındaki kuru oksijensiz hidrojen ve hidrojen klorür ilkönce birbirleri ile karıştıkları bir T borusundan geçirilirler ve sonra reaksiyon kabının kapalı ucuna gönderilirler. A çıkış borusuna susuz kalsiyum klorür içeren bir kurutma borusu monte edilir. İndirgeme 500°C'de gerçekleştirilir. Fırın, saf olduğunda beyaz renkli olan ürünü kontrol etmek için zaman aralıkları ile dışarıya çekilebilir.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra fırın oda sıcaklığına soğutulur ve hidrojen-hidrojen klorür karışımı yerine bir kuru karbon dioksit ya da azot akımı geçirilir. Gönderme borusu, ucu sonradan kapatılacak olan C daraltılmış bölgesini geçene kadar lastik tıpanın içinden çekilir.

Daha büyük olan D musluğunun çapı 10 mm dir. İşlemin, küçük E musluğu yardımı ile dahil edilebilen azot ya da karbon dioksit gibi bir kuru inert gaz atmosferinde gerçekleştirilmesi koşuluyla; gerek duyulduğunda ürün bu musluk vasıtası ile aktarılabilir.

B Yöntemi

Bu sentez, ikinci bir tuz kolonu için bir "tutucu" olmak üzere bir krom (II) klorür kolonu kullanılarak da uygulanabilir. Bu amaçla A işleminde tarif edildiği gibi fırınlanmış, 90 cm uzunluğundaki ve 13 mm çaplı bir Vycor borusu kullanılır. Süblimleşen krom (II) klorür, herbiri 10 cm uzunluğunda ve birbirlerinden 20 cm lik bir uzaklık ile ayrılmış iki kolon oluşacak şekilde dahil edilir. Maddeler yerlerinde cam yünü vasıtası ile tutulurlar. İki tane menteşeli tipte (menteşe üzerinde dönen) Hoskins fırını bağlantılı olarak kullanılır, her bir kolonun merkezine bir tuz kolonu yerleştirilmiştir. Tuz 800°C'de bir hidrojen klorür akımında süblimleştirilir ve gazın akımı altında soğutulur. Sonra her bir fırının yeri klorür yeniden merkezde olacak şekilde değiştirilir. İndirgeme 500°C'de hidrojen ve hidrojen klorürün bir karışımı ile A işleminde anlatıldığı gibi gerçekleştirilir. İndirgeme tamamlandığında fırınlar oda sıcaklığına soğutulurlar ve hidrojen-hidrojen klorür karışımı yerine kuru karbon dioksit geçirilir. Ürün sonra bir karbon dioksit akımı altında uygun bir kaba aktarılabilir.

* 1:1 Oranındaki bir hidrojen-hidrojen klorür karışımını hazırlamak için McCoy tarafından tarif edilen işlem de kullanılabilir (Inorganic Synthesis, 2,72, (1946))

124. KROM (II) OKSALAT: $CrC_2O_4.2H_2O$

Özellikleri

Sarı-yeşil renkli tozdur. M: 176,01 g/mol

Hazırlanışı

14g $CrSO_4$.$5H_2O$, 8g $Na_2C_2O_4$ ve 0.25 g $H_2C_2O_4$'ün kuru karışımı, azot atmosferi altında, 150 mL oksijensiz suda çözülür ve çözelti şiddetle karıştırılır .Bir süre sonra güzel kristalize yeşil bir çökelti oluşur. Süzülür, soğuk suyla yıkanır ve $CaCl_2$ üzerinde kurutulur. Verim: % 80-85.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

125. KROM (III) HİDROKSİD: $Cr(OH)_3.3H_3O$

Özellikleri

Parlak, mavi-yeşil (menekşe) amorf toz şeklindedir. M: 103.03 g/mol. Kristal suluda M: 157.1 g/mol. Seyreltik asitlerle $[Cr(H_2O)_6]$. X_3 tipinde mavi renkli tuzlar verir.

Hazırlanışı

12g gri-mavi renkli Heksaaquo Krom (III) klorür'ün $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, 500 ml sudaki çözeltisi, 100 mL 2N NH_3 çözeltisi ile reaksiyona sokulur. Karışımı dinlendirdikten ya da santrifüjledikten sonra çözelti kısmı dekante edilir. Kalan süspansüyon süzülür ve NH_4Cl'den temizleninceye kadar yıkanarak havada kurutulur.

126. KROM (III) KLORÜR (Susuz)

Özellikleri

Susuz krom (III) klorür, 950°C'da süblimleşen ve 1300°C'ın üzerinde bozunmaya başlayan, menekşe eflatun renkli kaygan pullar şeklinde yapraksı kristallerden oluşur. Bozunmanın olmadığı sıcaklıklardaki buhar yoğunluğu $CrCl_3$ formülü ile uyarlıktadır. Su ve alkolde çözünmez. Susuz krom (III) klorür soğuk su ile bir süre için çözünmeden veya reaksiyon vermeden temasta kalır. Bu katının su tarafından ıslatılmamasından kaynaklanıyor olabilir. Hidrasyon ya susuz bileşik ile reaksiyona giren yada tuz-su arayüzeyindeki arayüzey gerilimini değiştiren maddeler tarafından katalizlenir. Katı, krom (II) klorür katılmasıyla yavaşça çözünür. Susuz klorür susuz amonyak ile bir miktar heksaamminkrom (III) klorür ile birlikte kloropentaamminkrom (III) klorür oluşturarak reaksiyona girer. Havada kurukuruya ısıtıldığında yeşil renkli Cr_2O_3'e dönüşür. H_2S, NH_3 veya PH_3 ile karşılık olan krom bileşiklerini verir. M: 158.38 g/mol.

$$2CrCl_3 + (3/2)O_2 \rightarrow Cr_2O_3 + 3Cl_2$$

$$2CrCl_3 + 3H_2S \rightarrow Cr_2S_3 + 6HCl$$

$$CrCl_3 + 4NH_3 \rightarrow CrN + 3NH_4Cl$$

$$CrCl_3 + PH_3 \rightarrow CrP + 3HCl$$

Hazırlanışı

Metalik krom yada kromtrioksid ve odun kömürü tozu karışımı, kızıl dereceye kadar ısıtıldıktan sonra üzerinden kuru bir klor akımı geçirildiğinde veya $Cr2O_3$'ün CCl_4 yada S_2Cl_2 buharında ısıtılmasıyla elde edilir.

$CrCl_3.6H_2O$ (yeşil) → $CrCl_3$ (menekşe) + $6H_2O$

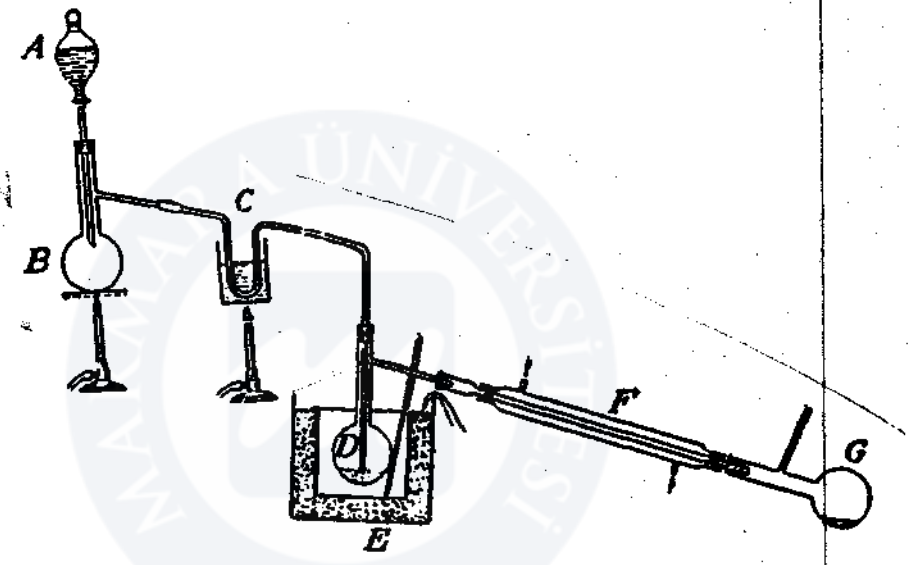
$Cr + (3/2)Cl_2 \rightarrow CrCl_3$

$2CrCl_3.6H_2O \rightarrow Cr_2O_3 + 6HCl + 9H_2O$

$Cr_2O_3 + 3Cl_2 \rightarrow 2CrCl_3 + 3CO$

$Cr_2O_3 + 3CCl_4 \rightarrow 2CrCl_3 + 3COCl_2$

$2Cr_2O_3 + 3CCl_4 \rightarrow 4CrCl_3 + 3CO_2$



Susuz krom (III) klorür hazırlanması için düzenek.

A. Düzenek şekilde gösterildiği gibi kurulur. E fırını, balonun boynuna göre delinmiş ve 1 inç kalınlığındaki yalıtıcı bir malzeme ile örtülmüş birkaç levha şeklindeki asbest tabakası ile kapatılmış, piyasadan sağlanabilecek herhangi bir uygun, kroze şeklindeki bir fırın olabilir. Eşit şekilde görev görecek 600 watt'lık ev yapımı bir fırın, 10 libre ticari NaOH'in dağıtımı için kullanılanlar gibi, 8x8 inç boyutlarında, yuvarlak, oluklu (lüleli) bir kaptan yapılabilir. Kabın düzgün yan kenarlarına asbest kağıdı sarılır. Bu kağıdın üzerine önceden 1/8 inç çapındaki bir sarım şekline getirilmiş ve yaklaşık 6 feet uzunluğuna kadar gerdirilmiş, yaklaşık 32 feet uzunluğundaki No. 20 ve 5 kalınlığında nikrom tel sarılır. Isıtma vasıtası kısa devreyi önlemek için asbest kablosu ile bağlanır ve sonra tel boruların izolasyonu için kullanılan asbest çimentosu ile kaplanır. Çimento kuruduktan sonra fırın, izole edilmesi için, kuru asbest ile doldurulmuş daha büyük bir kap içine yerleştirilir. **Dikkat!** Bu hazırlamada fosgen oluştuğundan, çıkan gaz bir çeker ocağa yada açık havaya verilir. Bir su emme pompası (tromp) fosgeni bertaraf etmeyecektir. Çünkü bu gaz hızlı bir şekilde hidrolizlenmez.

37 g sulu krom (III) klorür ($CrCl_3.6H_2O$) 500 mL'lik D destilasyon balonuna konulur ve A ayırma hunisine de 100 mL CCl_4 konur. Fırın 110 voltluk bir hata bağlanır. Fırın ısındığında ve aşırı ısıtmak için kullanılan C kabındaki su kaynadığında destilasyon başlatılır. Ayırma huni-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

sinden her iki saniyede bir, bir damla akıtılması uygun bir hızdır. Yeşil renkli hidrat, balonu dolduran süngerimsi bir kütle oluşturur oluşturmaz yaklaşık 150°C'de erir. Yaklaşık 300°C'da toplama kabında bir su ve CCl_4 kondensatı toplanmaya başlar. Daha yüksek sıcaklıklarda çıkış gazlarında fosgen bulunur ve susuz krom (III) klorür oluşur. Fırının sıcaklığı yaklaşık 650°C olduğunda reaksiyon tamamlanır★. Toplama kabına taşınan eser miktarlardaki yeşil ve mor toz dışında, bütün ürün kolayca balonun dışına alınabilen, parlak, menekşe renkli kristallerin gevşek bir kütlesi halinde balonda kalır. 22'g'lık hesaplanmış verimin 20 gramı (% 91) elde edilir ve 2 g kadarı balonun çeperlerine yapışmış olarak kalır.

★ Sıcaklıklar, üç sıcaklıkta (suyun kaynama noktası, kurşun ve antimonun erime noktaları) kalibre edilmiş (ayarlanmış) chromel-konstantan gibi bir termik çift ile belirlenir.

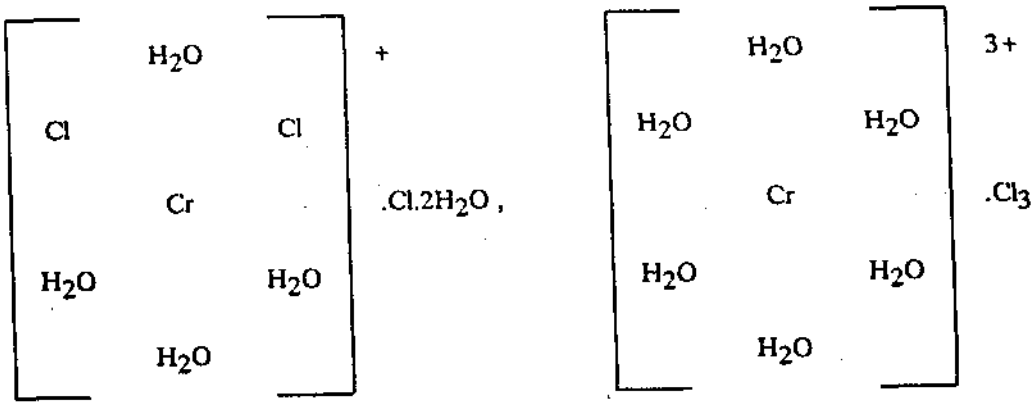
B. 3 cm çapında ve 50-60 cm uzunluğunda yena camından bir borunun baş kısmına 10-20 g kadar kaba toz şeklinde metalik krom konur. Borunun ucu, üzerinde kısa bir cam boru bulunan bir mantarla kapatıldıktan sonra içinden kuru ve kuvvetli bir klor akımı geçirilir. Borunun krom bulunan kısmı hamlaç alevi ile kızdırılır. Kızdırma işlemi önce yavaş ve gitgide arttırılarak sürdürülür. Borunun bu kısmı bir amyant tabakası ile örtülür. 1-1.5 saat süren reaksiyon sonunda oluşan $CrCl_3$, borunun soğuk kısımlarında kristallenir. Boru hafifçe soğuduktan sonra, içinden kuru CO_2 akımı geçirilerek, artık Cl_2 uzaklaştırılır. Kristaller soğumuş boruya hafifçe vurarak veya bir cam bagetle çıkarılır, temiz ve kuru bir şişeye alınır.

127. KROM (III) KLORÜR: $CrCl_3.6H_2O$

Özellikleri

M: 266,38 g/mol. Koyu yeşil renkli kristallerden oluşur. $[Cr(H_2O)_4 .Cl_2]$ $Cl.2H_2O$, suda çözüldüğünde oluşan açık yeşil renkli çözeltiye soğukta NH_3 katılınca ayrılan çökelti yine soğukta HCl'de çözülürse, donuk mor renkli tuzun sudaki çözeltisi oluşur. Donuk mor renkli kristaller, $[Cr(H_2O)_6]$. Cl_3, ancak tümüyle kuruyken dayanıklı olup uzun süre korunabilir. Aksi halde hemen yeşil bir renk alır, kurutma sırasında 6mol kristal suyu molekülden ayrılmaz. Buna göre birbirine izomer olan bu iki kompleks tuzun birbirinden farkı kompleks katyonda farklı oranlarda su bulunmasından kaynaklanır. Bu izomeri şekline Hidrat İzomerisi denir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Hazırlanışı

Metalik kromun seyreltik HCl'de çözülmesiyle elde edilir. Çözelti derişiklendirildiğinde 6 mol kristal sulu yeşil kristaller ayrılır, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.2H_2O$. Bikromat çözeltisinin HCl'li ortamda indirgenmesiyle ele geçen yeşil renkli Cr(III) klorür çözeltisi, bir süre kaynatılarak, soğumaya bırakılırsa Cr(III) klorür, yine 6mol sulu fakat mor renkli kristaller şeklinde ayrılır. İndirgeme ile elde edilen yeşil renkli çözelti 0°C'da HCl ile doyurulduğunda yine mor renkli kristaller ayrılır. Mor renkli tuzun sudaki çözeltisinden $AgNO_3$ çözeltisiyle klorun tümünü AgCl şeklinde çöktürebiliriz. Koyu yeeşil renkli tuzun sudaki çözeltisinden ise ancak üçte birini çöktürebiliriz. Çünkü klor atomlarından ikisi katyonik kompleksin içinde bulunur. Su moleküllerinden ikisi de çok kolay uzaklaştırılabildiğinden, $2H_2O$ tuza gevşek bağlı olmalıdır. $[Cr(H_2O)_4.Cl_2]^+ Cl^-.2H_2O$.

50g CrO_3, iyi çeken bir ocakta, 200g der.HCl ile hafifçe ısıtılır. Kırmızı dumanlar çıktıktan sonra, çözeltinin rengi yeşil oluncaya ve klor çıkışı tümüyle bitene kadar kaynatılır. Reaksiyon yaklaşık 3 saat kadar sürer ve gerekirse biraz daha HCl katılır. Çözelti porselen bir kapsülde derişiklendirilir ve dinlendirilir. Ayrılan kristaller ton tabağı üzerinde ya da $CaCl_2$'lü vakum desikatöründe kurutulur.

Yeşil renkli Cr(III) klorür eldesi: Yukarda anlatıldığı şekilde elde edilen $CrCl_3$'ün 50g'ı 40 mL soğuk suda çözülür ve süzülür. Çözelti tuz-buz karışımında soğutulur ve sürekli karıştırarak HCl gazı ile doyurulur. Ayrılan kristaller birkaç saat sonra bir nuçeden süzülür ve yıkanmadan vakum desikatöründe birkaç gün kurutulur. Kuru kristaller biraz asetonda ezilir ve süzülür. Yıkama çözeltisi renksizleşinceye kadar asetonla yıkanır. Verim: 10-20g

Mor renkli Cr(III) klorür eldesi: 40g $Cr(NO_3)_3.9H_2O$'ın 40 mL sudaki çözeltisine, 20mL der.HCl katıldıktan sonra karışım dıştan buzla soğutularak gaz HCl ile doyurulur. Ayrılan kristaller süzülür, buzla soğutulmuş az HCl ile yıkanır. Kristalleri saflaştırmak için, 40 mL suda çözülüp, 20 mL der.HCl katılır ve buzla soğutulan çözeltiden doygunluğa kadar HCl gazı geçirilir. Ayrılan kristallerin üzerindeki renksizleşmiş çözelti aktarılır ve

kristaller çift kat süzgeç kağıtlı bir Büchner hunisinden hafifçe emilerek süzülür. Önce birçok kez asetonla, sonra susuz eterle yıkanırlar ve vakum desikatöründe der.H_2SO_4 üzerinde kurutulurlar.

128. KROM (III) OKSİD: Cr_2O_3

Özellikleri

Yeşil renkte, heksagonal kristalin toz şeklindedir. Al_2O_3 ile isomorftur. M: 152.02 g/mol, E.N.: 2140° C'dır. Teknikte yeşil boya üretiminde kullanılır, ancak örtme yeteneği çok iyi değildir. Su, asid ve alkalide çözünmez.

Hazırlanışı

147g Amonyum bikromat ile aynı tartımda NH_4Cl iyice karıştırılarak ezilir. Bir kroze ya da ısıya dayanıklı camdan bir tüp içinde, su buharı çıkışı bitinceye kadar kızdırılır.

$$K_2Cr_2O_7 + 2NH_4Cl \rightarrow (NH_4)_2Cr_2O_7 + 2KCl$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{\text{Bozunma}} Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

Soğutulan kütle su ile kaynatılarak süzülür, kaynar su ile yıkanır ve 100° C'da kurutulur.

129. KROM (III) OKSİT JELİ

Özellikleri

Elde edilen kurutulmuş ürün deneysel katalitik reaktörlerde direkt olarak kullanılmaya uygun boyutta, parlayan, camımsı, parlak siyah renkte tanecikler şeklindedir. Jel birkaç farklı reaksiyonda katalitik etkinlik gösterir. Örn., alkollerin dehidrasyonu, olefinlerin hidrojenasyonu, parafinlerin dehidrojenasyonu (özellikle gaz halindeki parafinlerin) ve bir düz zincirde 6 yada daha fazla C atomu içeren parafinlerin aromatikleştirilmeleri. Aşağıdaki şekilde hazırlanan madde çöktürme yolu ile yapılandan önemli ölçüde daha fazla etkindir. Çöktürülmüş jelin normal heptanın toluene dönüşümü reaksiyonundaki aktivitesi 100 olarak kabul edilirse indirgenmiş jelin aktivitesi yaklaşık 160'tır.

Maksimum katalitik etkinlikte madde üretmek için, krom (VI) oksidin pratikçe tamamlanmış indirgenmesini sağlamak üzere reaksiyon karışımına yeterince şiddetli bir ısıtma uygulamalıdır. Eğer kaynaktan yerine reaksiyon karışımı karıştırmaksızın, bir buhar banyosunda geri so-

ğutucu altında 16 saat ısıtılırsa, tümü siyah bir jel oluşturur. Bu jel kırılabilir, süzülür ve alışılagelmiş şekilde kurutulur. Sonuçta ele geçen maddenin normal heptanın aromatikleştirilmesindeki etkinliği 140'dır. Termal analiz uygulandığında bu jel 215-220°C arasında pek az fakat belirgin bir eksotermik reaksiyon sergiler. Krom (III) nitrat çözeltisini amonyaklı amonyum kromat çözeltisi ile etkileştirerek yada krom (III) nitrat ve krom (VI) oksit içeren bir çözeltiye amonyağın aşırısını katarak hazırlanmış krom (III) kromat 215-220°C'a ısıtıldığında kuvvetli bir eksotermik reaksiyon sergiler. Krom oksit jelinin açıklanan şekilde hazırlanmasında, indirgeme sırasında oluşan krom (III) iyonlarının değişikliğe uğramamış kromik asit ile krom (III) kromat oluşturmak üzere birleştiğine inanılmaktadır. Bu bileşiği indirgemek için daha şiddetli koşullar gereklidir. Aşağıda anlatılan şekilde hazırlanan jel termal analizde 215-220°C arasında hiç eksotermik reaksiyon sergilemez.

Krom (III) oksidin normal rengi yeşildir. Önerilen yöntemle hazırlanan ürünün gözlenen renginin küçük bir miktar daha yüksek oksidin varlığından (kromun değerliği yüksek) kaynaklandığı düşünülebilir. Bir katalizör olarak kullanıldığında bu yüksek oksit, katalizörü reaksiyon sıcaklığında kısa bir süre H_2 ile etkileştirilerek reaktanlar konulmadan önce indirgenebilir.

Organik sistemlerde yüksek sıcaklıklarda kullanıldıklarında bütün katalizörler yüzeylerde karbonlu bir artığın birikmesinden dolayı er yada geç inaktif (etkin olmayan) hale gelirler. Önerilen yöntemle hazırlanan katalizörde böyledir. Etkinliğini kaybettikten sonra katalitik yüzeylerdeki karbonlu artıklar azot ile seyreltilmiş hava ile yavaşça yakılarak başlangıçtaki etkinliğine kavuşturulabilir.

Hazırlanışı

$$2CrO_3 + 3C_2H_5OH\ (sulu) \rightarrow Cr_2O_3\ (sulu) + 3CH_3CHO + 3H_2O$$

160 g krom (VI) oksit 2 L suda çözülür. İyi karıştırılan çözeltiye çalkalayarak ardarda beşer dakikalık aralıklarla etanolün 10 mL'lik 8 kısmı katılır. (Dikkat: Çeker ocakta çalışılmalı). Çözelti yaklaşık 4 saat bekletilir, sonra daha önce anlatıldığı şekilde ek bir 80 mL'lik etanol daha katılır. Reaksiyon karışımı 16 saat süre ile geri soğutucu altında şiddetle kaynatılır. Bu süre içinde karıştırma gereklidir, şiddetli sıçrama olabilir. Isıtma süresinin sonunda ince dağılmış koyu kahverenkli çökelti 24 cm'lik bir Büchner hunisi yardımıyla ana sıvıdan ayırılır ve yıkamaksızın 110°C'de kurutulur. Süzgeç üzerindeki kekin hidrasyon derecesindeki değişiklikler kuru verim miktarlarını biraz değiştirebilir fakat genellikle 145-150 g jel elde edilir. Eğer arzu edilirse süzüntüyü derişiklendirerek küçük bir miktar ek madde, genellikle 30-35 g daha elde edilebilir yada süzüntü saklanır ve yeni parti jel üretiminde eşit miktardaki su yerine kullanılabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

130. KROM (VI) OKSİD: CrO_3

Özellikleri

Parlak koyu kırmızı renkli iğnemsi kristaller şeklindedir. Çok zehirlidir. 0.6g'ı insanı öldürebilir. Çok nem çekicidir. Havada önce donuklaşır ve sonra sulanır. H_2CrO_4 veya $H_2Cr_2O_7$'den oluşan turuncu renkli bir sıvı verir. Çok kuvvetli bir yükseltgen olduğundan organik maddeleri yükseltgemede kullanılır. M: 99.994 g/mol ve E.N.: 198° C'dır. 20° C'da 100g suda 168g çözünür.

Hazırlanışı

10g $K_2Cr_2O_7$, 100 mL suda hafifçe ısıtılarak çözülür ve soğuk su banyosuyla soğutulur. Soğuk çözeltide oluşmuş bir çökelti varsa süzülür. Çözeltiye dikkatle karıştırarak ve azar azar 150 mL der.H_2SO_4 katılır. Karışım bir buz banyosunda soğutulur ve oluşan kırmızı kristaller süzülür. Üç kez 10 mL'lik der.HNO_3 ile yıkanır. Kısa bir süre vakumla kurutulur ve hemen iyice kapanan bir cam şişeye alınır. Verim: 5 g.

131. KROM OKSİHİDRAT (Jel): Cr_2O_3 . aq.

Özellikleri

Hidratasyon ve dehidratasyon katalizörü olarak kullanılan, koyu yeşil toz. Spesifik yüzeyi, 310m^2/g'dır.

Hazırlanışı

1 litre 0.04 molar $Cr(NO_3)_3$ çözeltisine 1 litreden biraz fazla 0.12M NH_3 çözeltisi katılarak karıştırılır. Oluşan çökelti 10 kez dekantasyonla yıkanır, süzülür, 150° C'da kurutulur.

$$2Cr(NO_3)_3 .9H_2O + 6NH_3 \longrightarrow Cr_2O_3 .aq. + 6NH_4OH$$

132. LİTYUM HİDROKSİT: LiOH ve LiOH.H_2O

Özellikleri

Beyaz, saydam, NaOH'den daha fazla nem çekicidir. E.N.: 462°C, d:1.46 g/mL. LiOH.H_2O'nun 25°C'da doymuş çözeltisi % 7.15 Li_2O içerir. Susuz LiOH, CO_2 için iyi bir absorbandır, $2\,LiOH + CO_2 \longrightarrow Li_2CO_3 + H_2O$

Hazırlanışı

LiCl'ün sudaki çözeltisinin elektrolizi ile de elde edilebilir.

Ekivalent miktarlarda Li_2SO_4 (ekv. miktarda Li_2O'i H_2SO_4 de çözerek kaynatılmasıyla ele geçen) ve $Ba(OH)_2$'in sulu, sıcak çözeltileri karıştırılır ve süzülür. Süzüntü bir platin kapsülde derişiklendirilir ve kristallenmeye bırakılır. Çözelti aşırı doyma özelliği gösterir. Bu nedenle yaklaşık olarak üç hafta sonra büyük, iğne uçlu monohidrat kristalleri oluşur. Oluşan monohidrat kristalleri, LiOH dönüştürmek için, iyice toz edilir ve uzun süre vakumda P_2O_5 üzerinde bekletilir. Dehidratasyon, monohidratın bir gümüş kapsülde 140°C'a kadar saf H_2 akımında yavaş yavaş ısıtılmasıyla da yapılabilir. Eğer sıcaklık hızla yükselirse ürün 445°C'da eriyerek, $8LiOH.H_2O$ şekline dönüşür. Buradaki suyu uzaklaştırmak çok güçtür. 660-730°C'da LiOH bütün suyunu kaybederek Li_2O'e dönüşür.

$$Li_2SO_4 + Ba(OH)_2 . 8H_2O \longrightarrow 2LiOH.H_2O + BaSO_4 + 6H_2O$$

100,9 315,5 83,9

$$LiOH.H_2O \longrightarrow LiOH + H_2O$$

42.0 824.0 8818.0

133. LİTYUM HİDRÜR: LiH

Özellikleri

Beyaz, kübik kristallerden oluşan sert bir kütle oluşturur. E.N.: 680°C. Yüksek sıcaklıkta elementlerine parçalanır. Su ile şiddetli reaksiyonla hidroksid verir. M:7.94 g/mol.

$$LiH + H_2O \rightarrow LiOH + H_2$$

Hazırlanışı

Metalik Lityum'un hidrojen akımında hafifçe ısıtılmasıyla elde edilir. İçinde metalik Li bulunan küçük bir demir kroze, yena camından kalın bir cam boru içinde hafifçe ısıtılır. Aynı anda, boru içinden kuru H_2 gazı geçirilir. Bir yanma olayıyla başlayan reaksiyonun şiddeti yavaşlayınca boru kızdırılarak reaksiyon bitirilir.

134. LİTYUM KLORÜR: LiCl

Özellikleri

606°C'de eriyen, renksiz oktaeder kristallerden oluşur. $CaCl_2$'den daha nem çekici olduğundan, havada hemen nemlenir. Kızıl derece sıcaklıkta uçucudur. Su, alkol ve alkol-eter karışımında kolay çözünür. Susuz ya da çözelti şeklinde oldukça fazla NH_3 absorblar. M: 42.4 g/mol.

Hazırlanışı

Belirli tartımda Li_2CO_3, yeterli miktarda der.HCl içinde çözülür. Geniş ağızlı küçük bir balonda, bir yandan HCl gazı geçirerek, kaynatılır. Kristalizasyon koşullarına göre susuz ya da farklı sayılarda kristal suları içerebilen kristaller şeklinde LiCl ayrılır. $Li_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2LiCl + H_2O + CO_2$ Kristallenme, 98°C'ın üzerinde olursa susuz, oda sıcaklığında 2 mol kristal sulu, alkolden kristallendirilirse 1 mol kristal suyu içeren kristaller elde edilecektir. Kristal suyu içeren LiCl susuz yapılmak istenirse, kuru bir HCl gazı akımında ısıtılmalıdır. Doğrudan ısıtılırsa, hidrolizlenerek bozunur.

135. LİTYUM NİTRAT: $LiNO_3.3H_2O$

Özellikleri

Renksiz, saydam, uzun kristallerden oluşur, E.N.:29.8°C'tır. Suda kolay çözünür, nem çekicidir. M: 122.95 g/mol.

Hazırlanışı

Belirli tartımda Li_2CO_3, HNO_3 içinde çözüldükten sonra, su banyosunda derişiklendirilen çözelti, çözelti yüzeyinde kristalin bir tabaka oluşunca soğumaya bırakılır. Kristaller süzülür ve az sudan yeniden kristallendirilir. Süzgeç kağıdı üzerinde kurutulan kristaller 3 mol kristal suyu içerir. Kristalizasyon sulu çözeltiden, 90°C'da susuz, 30°C'ın üzerinde 0.5 mol sulu, oda sıcaklığında yapıldığında ise 3 mol su içeren kristaller elde edilir.

136. MANGAN (III) ASETAT: $Mn(CH_3COO)_3$

Özellikleri

M:231.94 g/mol. Kahverenkli kristalize toz şeklindedir.

Hazırlanışı

20g $Mn(NO_3)_2 . 6H_2O$ ve 80g Asetanhidridi su banyosunda 40°C'da ısıtılır. Süt görünüşlü süspansiyon yavaşça çalkalanır. Eksotermik bir reaksiyon ile birlikte şiddetli bir gaz çıkışı olur. Reaksiyon bittiğinde, koyu kahverenkli homojen yağlı bir sıvı görünümünü kazanır. Su banyosundan uzaklaştırılır ve tuz-buz karışımı ile soğutulur. Yarım saat sonra çöken anhidrit asetat emilerek süzülür. Önce ased anhidridi ile ve sonra da asetik asid kokusu kalmayana kadar eter ile yıkanır. Sıkı kapalı kaplarda saklanır.

$2Mn(NO_3)_2 . 6H_2O + 15(CH_3COO)_2O \longrightarrow 2Mn(CH_3COO)_3 + 4NO_2 + 0.5O_2 + 24CH_3COOH$

Verim, başlangıçta alınan mangan temeline göre % 85'tir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

137. MANGAN (II) KLORÜR: $MnCl_2 .4H_2O$

Özellikleri

Açık pembe renkli, nem çekici, monoklin kristallerden oluşur. 100 g su, 20°C'da 72.3g $MnCl_2$ çözer. Suda ve alkolde kolay çözünür: M:197,92 g/mol.

Hazırlanışı

1- $MnCO_3$ seyreltik HCl içinde çözülür. Çözelti su banyosunda derişiklendirilir ve 85°C'ın altındaki bir sıcaklıkta kristallenmeye bırakılır.

2- Laboratuvarda, klor eldesi için kullanılan MnO_2 + HCl karışımından geri kalan artık çözeltiler değerlendirilir. 2-3 litre kadar artık çözelti büyük bir kapsülde içerdiği HCl'i uzaklaştırmak için ısıtılır. Oluşan derişik çözelti soğumaya bırakıldığında karışım, kristalin bir kütle şeklinde donar. Katı madde, 3-4 litre su içinde çözülür. Onda biri ayrı bir kaba alınarak suyla seyreltilir ve NaOH ile çöktürülür. Üstteki berrak çözelti dekante edilir, $Mn(OH)_2$ den oluşan çamur birkaç kez suyla aktararak yıkanır. 3-4 gün kadar yıkanarak içindeki NaCl'den kurtarılır. Böylece ele geçen temiz $Mn(OH)_2$, içinden onda biri alınan çözeltiye katılır. Karışım, yaklaşık iki gün kadar, sıcak bir yerde, sık sık çalkalayarak bekletilir. Karışımın içerdiği demir, $Fe(OH)_3$ şeklinde çökerek ayrılır. Üstteki berrak çözeltiden alınan örnek rodanür çözeltisiyle kontrol edilir. Demirin tümünün çöktürüldüğü anlaşılınca, çökelti pilili bir süzgeçten süzülür. Berrak süzüntü, kristallenme başlayana kadar su banyosunda derişiklendirilir. Kristallenmeyi hızlandırmak için, çözeltiden bir örnek alınır ve bir erlen içinde, musluk altında soğutulur. Oluşan kristaller ana çözeltiye katılır. Karışım soğuduktan sonra ayrılan kristaller nuçeden süzülür. Önce % 50'lik ve sonra % 96'lık alkolle yıkanır. Kristalleri temizlemek için biraz sudan yeniden kristallendirmek, süzmek ve alkolle yıkamak gerekir. Eğer ana çözelti derişiklendirilirse yeni kristaller elde edilerek verim yükseltilebilir. Kristaller havada kurutulur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

138. MANGAN (IV) OKSİD: MnO_2

Özellikleri

86.94 g/mol. Grimsi-siyah renklidir. Reguler ve rombik sistemlerde kristallenebilir. Atmosfer basıncında 530°C'da oksijen kaybetmeye başlar.

Hazırlanışı

1- $[Mn(NO_3)_2 . 6H_2O]$, 190°C'da, havada ısıtılır.

$Mn(NO_3)_2 . 6H_2O \rightarrow MnO_2 + 2NO_2 + 6H_2O$

Ele geçen kütle toz edilir ve seyreltik HNO_3 ile (1 der.HNO_3/6 H_2O) kaynatılır. Süzülen kütle, 450-500°C'da, havada kurutulur.

2- 9g $MnSO_4$ ve 23.7g amonyum persülfat, $(NH_4)_2S_2O_8$, 150 mL suda çözülür. Isıtılan karışıma 4-5 damla % 5'lik $AgNO_3$ çözeltisi katılır. Yaklaşık 45 dakika kadar kaynar su banyosunda tutulan çözelti, sıcak sıcak süzülür. Çökelti, yıkama suyu $CaCl_2$ ile bir çökelti vermeyinceye kadar, sıcak su ile yıkanır. Siyah madde etüvde kurutulur. Verim: 3g.

139. MANGAN SÜLFÜR: MnS

Özellikleri

Açık yeşil renkli, çok ince kristalin bir toz şeklindedir. M: 86.94 g/mol. Suyla ve havada yavaş yavaş kahverenkli dioksite dönüşür.

Hazırlanışı

Mangan(II) tuzu çözeltileri, $(NH_4)_2S$'le reaksiyona sokulur.

40g $MnSO_4.5H_2O$, 1200 mL suda kaynatarak çözülür. Bu kaynar çözeltiye 300 mL $(NH_4)_2S$ çözeltisi katılır. Amonyum sülfür çözeltisi, % 20'lik NH_3 çözeltisiyle hazırlanır. Önce pembe renkli bir çökelti ayrılır, sonra sarı renk üzerinden renk yeşile döner.

$MnSO_4 + (NH_4)_2S \rightarrow MnS + (NH_4)_2SO_4$

Karışım dinlendirilir. Çökelti dibe oturduktan sonra üstteki berrak çözelti aktarılır. Çökelti biraz H_2S içeren kaynar su ile aktararak birkaç kez yıkanır. Çökeltiden, birkaç saat sonunda tüm amonyum tuzları uzaklaştırılmış olur. MnO_2'e yükseltgenmiş olan biraz madde, kahverenkli bir madde şeklinde yıkama suyunun üzerinde yüzecektir. Suyla birlikte dekante edilir. Ele geçen MnS, nuçeden süzülür. Biraz alkolle yıkanarak, bir vakum desikatöründe der.H_2SO_4 üzerinde kurutulur.

140. METAL DEMİR (III) OKSİTLER

Özellikleri

İyi şekilde kristallendirilmiş demir (III) spinelleri kimyasal açıdan inert refrakter maddelerdir. 1500-1800°C gibi çok yüksek sıcaklıklarda erimeden önce oksijen kaybederler. Alışılagelmiş reaktiflere karşı inert olan nikel demir (III) oksit dışında, tümü kaynayan HCl'de hemen çözünürler. Nikel ve demir içeriğini belirlemek için nikeldemir (III) oksit ilkönce hidrojen altında 500°C'da ısıtılarak metale indirgenir.

Metal demir (III) oksitler, MFe_2O_4, kübik spinel yapıda kristallenirler. Kristal şebekesi ve manyetik özellik değişmezlerine şu örnekler verilebilir:

	Kübik-şebeke değişmesi, A	Manyetik dönüşüm sıcaklığı, °C	Molekül başına Bohr Magnetonu, 0°K
$MgFe_2O_4$	8.384	440	1.1-1.4
$MnFe_2O_4$	8.512	300	4.5
$CoFe_2O_4$	8.388	520	3.7
$NiFe_2O_4$	8.338	585	2.1
$ZnFe_2O_4$	8.437	–264	0

Magnetik özellikleri nedeniyle, ferrospineller, $M^{2+}\ Fe_2^{3+}O_4$, önemli birçok elektronik uygulamalara sahiptirler. Yüksek sıcaklıklarda, spineli oluşturan oksitlerin reaksiyonlarıyla büyük oranda hazırlanırlar. Örneğin,

$$NiO + Fe_2O_3 \xrightarrow{1200°C} NiFe_2O_4.$$

Hazırlanışı

$$MFe_2(C_2O_4)_3.6H_2O + 2O_2 \rightarrow MFe_2O_4 + 6H_2O + 6CO_2$$

(M: Mg, Mn, Ni, Co, Zn)

A. Mağnezyum demir (III) oksit

Karışık oksalatların çöktürülmeleri standart şilif bağlantıları olan bir 1 litrelik 3 boyunlu pyreks Wolff şişesinde gerçekleştirilebilir. Boyunlardan birine bir geri soğutucu, diğerine bir gaz borusu ve üçüncüsüne bir ayırma hunisi bağlantılandırılır. Manyetik karıştırıcılı bir elektrikli ısıtıcı üzerine yerleştirilen şişenin içinde teflonla kaplı bir manyetik karıştırma çubuğu bulunur. Demir tozu (0.080 mol, demir içeriği analizlenmiş) ve mağnezyum asetat (0.040 mol) şişe-

nin içinde tartılırlar. Asetik asit çözeltisi (400 mL, hacımca 1:1 oranında) katılır ve havaya dağıtım borusundan şişenin içine ve yoğunlaştırıcının içinden dışarıya gönderilen azot gazı ile yer değiştirtilir. Karışım demirin çoğunluğunun ona tutunmasını önleyebilecek kadar hızlı dönen bir çubukla sürekli karıştırılır. Sıcaklığın kaynama noktasına kadar azar azar arttırılmasıyla demirin çözeltiye geçmesi tamamlanır. Çöktürücü 15.6 g (az aşırısı, 0.125 mol) oksalik asidin ($H_2C_2O_4.H_2O$) 100 mL sudaki çözeltisidir. Bu çözelti, karıştırılan kaynar asetat çözeltisine ayırma hunisi vasıtasıyla hızla katılır. Huniye yapışan çözelti birkaç mL kaynar su ile şişenin içine yıkanabilir. Sarı renkli, kristalin bir çökelti oluşur. Karışım 10 dakika süre ile ısıtılır ve soğumaya bırakılır. İşlemler sırasında inert gaz akımında çalışılır. Çökelti ısıtılmış cam süzgeç ile süzülür, su ile yıkanır ve aseton ile kurutulur. Oksalatlar yaklaşık 600°C'a, kapısı kısmen açık olan küçük bir mufla fırınında olduğu gibi bol hava sağlayarak yavaşça ısıtıldıklarında bozunurlar. Bu şekilde elde edilen çok ince, iyi bir şekilde kristallenmemiş olan, portakal renkli toz bir platin yada saf silika kapsüle yerleştirilir ve 1100-1200°C'da ısıtılır. Kapsül fırından birkaç saat sonra alınır ve oda sıcaklığına hızla soğumaya bırakılır. Eğer Fe:Mg oranı yaklaşık 2 olan maddenin tutuşması 1000°C'ın altında gerçekleştirilirse üründe α–Fe_2O_3 ve MgO'in aşırısını içeren bir karışık oksitten oluşan iki faz bulunur. 1100°C'da elde edilen madde tek fazlıdır fakat oksijence biraz fakirdir. Bu fakirlik Fe:Mg oranına, sıcaklığa, ve oksijenin kısmi basıncına bağlıdır.

B. Mangan, Nikel, Kobalt ve Çinko Demir (III) Oksitler

Bu spineller MFe_2O_4 formülünde kolaylıkla elde edilirler. Uygun asetatlar ve demir, mol sayıları kısım A'daki gibi, 400 mL asetik asit çözeltisinde (hacimce 1:3 oranında) çözülürler ve çöktürme yine A'da anlatıldığı şekilde yapılır. Nikel, kobalt ve çinkodemir (III) oksitler tutuşma sıcaklığının yalnızca kristallenmeyi oluşturacak kadar yüksek yani yaklaşık 800°C olmasına izin verecek şekilde, düşük sıcaklıklarda kararlıdırlar.

Mangan demir (III) oksit yaklaşık 1000°C'ın altında α–Fe_2O_3 ile Mn_2O_3 içeren korund yapısından ve α–Mn_2O_3 ile Fe_2O_3 içeren C-nadir toprak oksidi yapısından oluşan iki katı çözeltinin bir karışımından daha az kararlıdır. Karışık oksidin tutuşması 1300°C'da gerçekleştirilir ve madde soğutulursa yaklaşık ağırlıkça % 0.12 yani çok az miktarda oksijen aşırısı içeren tek fazlı bir ürün elde edilir.

Çinkodemir (III) oksit, yaklaşık 1100°C'ın üzerinde 1-2 saatten daha uzun süre yakılmamalıdır. Çok yüksek sıcaklıklarda oksijen kaybı yolu ile az bir miktar demir (II) oluşumu eğilimi vardır. Demir (II) çinkonun az bir kısmını metalik çinkoya indirger. Bu reaksiyon enerjetik açıdan olanaklı olmamasına karşın, denge çinkonun buharlaşması ile sürekli olarak bozulur ve stokiometri önemli ölçüde değiştirilebilir.

 MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Özellikleri

Tek metalli karboniller genellikle 100°C'ın altındaki sıcaklıklarda buhar-yoğunluk yöntemi ile molekül ağırlığı belirlemelerine kolaylık sağlayacak şekilde yeterince uçucudurlar. Ayrıca, şu karboniller süblimleştirilebilirler: $Fe_2(CO)_9$; $Co_2(CO)_3$; $Ru_2(CO)_9$. Dahası, bütün karboniller polar çözücülerde çözünmezdirler ve çoğu organik çözücülerdeki çözünürlükleri fazladır. Isıtma ile karbonillerin CO ve metale bozunmalarına rağmen, tek metalli karboniller durumunda çok metalli karboniller ara ürün olabilirler.

Metal karbonillerin fiziksel özellikleri hem CO'in hem de özel metalinkilerden açık şekilde farklı olduğu halde, karbonillerin kimyasal davranışlarının çoğu metal ve CO'inkilere uygundur. Böylece, nikel karbonil brom ile, nikel bromür oluşturmak ve CO açığa çıkarmak üzere şiddetle reaksiyona girer: $Ni(CO)_4 + Br_2 \rightarrow NiBr_2 + 4CO$

Oysa, Grignard reaktifleri nikel tetrakarbonilin yalnızca CO'i üzerinde etkin olur ve nikel simsiyah bir artık olarak kalır. Yine de, diğer reaktifler karbonil molekülünün temel yapısal kalıbını değiştirmeden bırakırlar. Örneğin, CO'e halojenler tarafından karbonil halojenürleri oluşturmak üzere yalnızca bir ölçüde yer değiştirtilir, amonyak gibi elektron verici moleküller tarafından $Fe(CO)_3(NH_3)_2$ gibi karbonil aminler oluşturmak üzere ve genellikle kuvvetli bazik çözeltide hidrojen tarafından karbonil hidrürleri oluşturmak üzere yer değiştirtilir. Bütün karboniller havanın oksijenine karşı reaktiftirler ve birkaç tanesi kendiliğinden tutuşur. Hepsi değilse de bazıları son derece zehirlidirler.

Periyodik sistemde VIA, VIIA ve VIII'nci gruplarda; 1, 2 ve 3'ncü periyodlarda bulunan elementlerin önemli karbonilleri şunlardır:

			VIII		
	VIA	VIIA	A	B	C
1. Uzun periyod	$Cr(CO)_6$		$Fe(CO)_5$ $Fe_2(CO)_9$ $Fe_3(CO)_{12}$	 $Co_2(CO)_8$ $Co_4(CO)_{12}$	$Ni(CO)_4$
2. Uzun periyod	$Mo(CO)_6$		$Ru(CO)_5$ $Ru_2(CO)_9$ $[Ru(CO)_4]_n$	 $Rh_2(CO)_8$ $[Rh(CO)_3]_n$ $Rh_4(CO)_{11}$	
3. Uzun periyod	$W(CO)_6$	$[Re(CO)_5]_2$	$Os(CO)_5$	 $Ir_2(CO)_8$ $[Ir(CO)_3]_n$	

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Nitrosil karbonil ve karbonil hidrürlere şu örnekler verilebilir:

$Fe(CO)_4H_2$	$Co(CO)_4H$
$Fe(NO)_2(CO)_2$	$CoNO(CO)_3$
$Ru(CO)_4H_2$	$Rh(CO)_4H$
	$Ir(CO)_4H$

Hazırlanışı

Karbonillerin çoğu metalin CO ile direkt olarak birleşmesi ile hazırlanabilirler. Metalin, metalin oksidinden veya bir tuzundan indirgendiği anda olduğu gibi çok aktif olması gereklidir. İnce bir şekilde parçalandığında yeni indirgenmiş nikel, CO ile oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta hemen birleşir; diğer metaller daha yüksek sıcaklıklar (400°C'a kadar) ve çok yüksek basınçlar (700 atm'e kadar) gerektirirler. Kobalt nitrosil trikarbonil, özel olarak hazırlanmış kobalt bir CO ve azot oksit karışımı ile reaksiyona girdiğinde oluşur.

Karboniller reaktiflerin çok çeşitli kombinasyonlarının varlığında metal tuzları ve CO'ten de hazırlanırlar. Reaktiflerin bir temel işlevi daima metalin indirgenmesini etkilemektir. Bu indirgenme metal tuzu ve ince parçalanmış gümüş veya bakırı CO ile reaksiyona sokarak kuru yolla da gerçekleştirilebilir: $RuI_3 + 3Ag + 5CO \rightarrow Ru(CO)_5 + 3AgI$

Organik çözücülerde Grignard reaktifi metal halojenürleri ile çok sayıda reaksiyon verir, bunlardan biri tuzun kısmi indirgenmesidir. CO'in asitle bozunma sonucu diğer ürünlerle birlikte metal karbonilini oluşturan, bu indirgenme ürünlerinden biri ile birleştiği açıktır. Sulu çözeltilerde indirgeme sülfürler, siyanürler ve hatta CO'in kendisi tarafından kuvvetli alkali çözeltilerde gerçekleştirilebilir.

$$3NiCl_2 + Na_2S + 12CO + 6NaOH \rightarrow 3Ni(CO)_4 + Na_2SO_3 + 6NaCl + 3H_2O$$

$$NiCl_2 + KCN + 2NaOH + 4CO \rightarrow Ni(CO)_4 + KNCO + 2NaCl + H_2O$$

$$2CoCl_2 + 12KOH + 11CO \rightarrow 2KCo(CO)_4 + 3K_2CO_3 + 4KCl + 6H_2O$$

Son reaksiyonda sistein veya siyanür gibi bazı taşıyıcıların bulunması gereklidir. Taşıyıcının daha ileri reaksiyonla karbonil hidrürün tuzunu oluşturan ve taşıyıcıyı yeniden açığa çıkaran, CO ve kobalt içeren bir ara ürün kompleksi oluşturduğu açıktır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

142. MİLLON BAZI: $NHg_2OH.xH_2O$ (x: 1 ya da 2)

Özellikleri

Dihidrat'ı, sarı, heksagonal kristaller şeklindedir. Işığa karşı duyarlıdır. Alkol ve eterde çözünmez. 110°C'ın üzerinde monohidrat'a dönüşür. Monohidrat'ı, kahverenkli, ışığa duyarlı toz şeklindedir. Havanın nemiyle dihidrat'a dönüşür ve rengi sararır. Dihidrat, vakumda ve silikagel üzerinde kararlıdır.

Hazırlanışı

Taze çöktürülmüş HgO, karbonatsız ve yaklaşık olarak 12N'lik NH_3 çözeltisiyle reaksiyona sokulur. Karıştırılarak, 14 gün karanlıkta bırakılır. Açık sarı renkli mikrokristalin çökelti süzülür ve biraz su ile yıkanır, desikatörde silikagel üzerinde kurutulur.

$$2HgO + NH_4OH \longrightarrow \underset{468,3\ g/mol}{NHg_2OH\,.\,2H_2O} \xrightarrow{110°C} \underset{450,2\ g/mol}{NHg_2OH.H_2O}$$

143. MİLLON BAZI BROMÜRÜ: NHg_2Br

Özellikleri

Parlak sarı, ince toz şeklindedir. Heksagonal kristallerden oluşur. M: 495.1 g/mol.

Hazırlanışı

24'lük 5 mL NH_3 çözeltisi, 400 mL su ile seyreltilir. Üzerine, $HgBr_2$'ün 20°C'da doymuş 200 mL sulu çözeltisi karıştırılarak katılır. Süzülen sarı çökelti, yıkama suyu bromür reaksiyonu vermeyinceye kadar su ile yıkanır. Parlak sarı renkli ürün 110°C'da kurutulur ve vakumda silikagel üzerinde bekletilir.

Millon bazının iyodür ve nitratı da benzer şekilde kolayca hazırlanabilir.

$$2HgBr_2 + 4NH_3 \rightarrow NHg_2Br + 3NH_4Br$$

144. NİKEL HEKSAAMMİN BROMÜR: $[Ni(NH_3)_6]Br_2$

Özellikleri

Eflatun renkli, çok ince kristallerden oluşur. Bu preparat eser miktarda bile kobalt içermeyeceğinden, nikelin atom tartısının bulunmasında kullanılır. Bu komplekse karşılık olan kobalt kompleksi, suda daha kolay çözündüğünden, nikel tuzunun su ile yıkanmasıyla çok temiz Nikel heksamin bromür elde edilir.

Hazırlanışı

Nikel hidroksidin, seyreltik HBr çözeltisinde çözülmesinden sonra NH_3 ile çöktürülmesiyle elde edilir.

$Ni(OH)_2 + 2HBr \longrightarrow NiBr_2 + 2H_2O$

$NiBr_2 + 6NH_3 \longrightarrow [Ni(NH_3)_6]Br_2$

7g $NiSO_4.7H_2O$'nun 200 mL sudaki çözeltisine, 2gNaOH'in 10 mL sudaki çözeltisi katılarak çöktürülür. Çöken, yeşil renkli $Ni(OH)_2$'in üzerindeki sulu çözelti pipetle çekilir ve biraz su katılarak karıştırılır. Çökelti yine oturduktan sonra üstteki berrak çözelti aktarılır. Böyle, 4 saat kadar yıkanarak kaleviden temizlenen çökelti pilili bir süzgeçten süzülür. Yaklaşık 4g HBr içeren seyreltik bir HBr çözeltisinde çözülür. Su banyosunda kuruluğa kadar ısıtılır. Kuru madde biraz su ile alınır ve 0°C'a soğutulur. Soğuk çözeltiye der.NH_3 katılarak dikkatle çöktürülür. Dinlendirilir ve nuçeden süzülür. Buzla soğutulmuş NH_3 ile yıkanır. İçinde biraz NH_4Cl ve $CaCl_2$ bulunan bir vakum desikatöründe kurutulur. Verim kantitatiftir.

145. NİKEL TETRAKARBONİL: $Ni(CO)_4$

Özellikleri

Nikel tetrakarbonil 15°C'daki buhar basıncı 261 mmHg olan renksiz, çok hareketli bir sıvıdır. –25°C'da erir. 50°C'da bir yüzey üzerinde bir metalik nikel aynası bırakarak CO çıkışı ile bozunmaya başlar.

Nikel tetrakarbonil havada hemen tutuşmaz fakat çoğu zaman bir süre sonra tutuşur. Saf halde yada çözelti şeklinde CO çıkışı ile oldukça çabuk bir şekilde nikel okside veya eğer nem varsa hidrokside okside olur-yükseltgenir-. Eğer derişik buhar oda sıcaklığında sıcak bir yüzeyle karşılaşırsa şiddetli siyah bir is bulutu oluşumu ile bir şimşek yada orta şiddette bir patlama olur:

$Ni(CO)_4 \rightarrow Ni + 2C + 2CO_2$

Nikel tetrakarbonil suda çözünmez, suyla veya sulu asit ve alkalilerle reaksiyona da girmez. Çoğu organik çözücülerde çözünür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Hazırlanışı

$Ni + 4CO \rightarrow Ni(CO)_4$

Dikkat! Nikel karbonil buharının laboratuvar atmosferine kaçışına izin verecek sızıntılı bağlantılar olmaması için çok dikkat gösterilmelidir. Nikel karbonilin kokusu yeterli uyarıda bulunacak kadar belirgin değildir. Buhar solunduğunda, akciğer zarlarından geçer, hemoglobin CO ile birleşir, kolloidal nikel kan tarafından vücudun çeşitli organlarına taşınır ve yıkıcı işlevinin giderilmesi mümkün değildir.

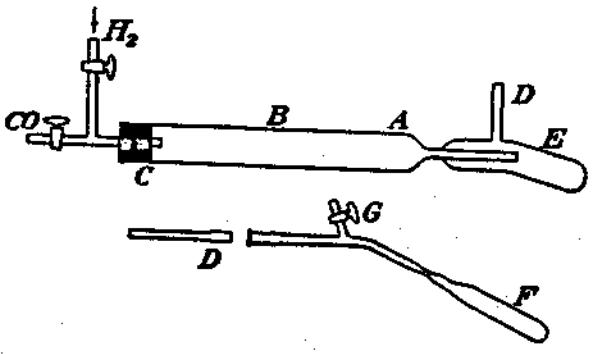
Aktif nikel şekilde gösterilen bir düzenekte nikel formattan hazırlanır. Nikel karbonilin lastikle etkileşmemesi gerektiğinden, toplama kabı reaksiyon borusuna doğrudan monte edilir. A kısmına bir süzücü olarak görev görmek üzere bir cam yünü tıkaç yerleştirilir. Nikel format ağırlığının % 1'i kadar cıva oksit ile karıştırılır ve karışım B'deki boruya yerleştirilir. Borunun açık C ucu H_2 ve CO girişlerini sağlayacak musluklarla donatılmış bir lastik tıpa ile kapatılır ve boru üstten kapaklı bir fırına yerleştirilir. Hidrojen, oksijeni uzaklaştırmak için ısıtılmış bakır veya platin üzerinden ve suyu uzaklaştırmak için fosfor (V) oksit içeren bir borudan geçirilmelidir. H_2 ve CO kaynakları reaksiyon borusuna cihazın kullanımını sağlayacak yeterli uzunluktaki kalın çeperli lastik borular vasıtasıyla bağlanırlar. Şilifli D ucuna bir cıva kontrol valfından geçerek çeker ocağa uzanan ve burada bir laboratuvar bekinin dip tarafına sokulmuş bir cam kapilerde son bulan bir lastik boru takılır. Alev bulunabilecek nikel tetrakarbonili yıkıma uğratacak ve ayni zamanda bu maddenin varlığının son derece hassas bir belirteci olan parlak grimsi bir renk verir.

Her iki gaz kaynağından gelen borular ilgili gazlarla yıkandıktan sonra sürekli olarak yavaş bir H_2 akımı geçirilir ve fırının sıcaklığı 190-200°C arasına yükseltilir. Nikel ne kadar yavaş indirgenirse o kadar etkin olacaktır. Nikel formatı indirgemek için H_2 gerekli değildir, fakat su buharını borudan atmaya yarar. Hiçbir zaman sıcaklık 200°C'ın üstüne çıkarılmamalıdır.

Boru oda sıcaklığına soğutulduğunda bir çeker ocak altında gaz üstten girecek şekilde dik bir durumda yerleştirilir. E toplama kabı bir Dewar kabında bulunan katı karbondioksit ve alkolden oluşan bir soğutucu karışımına daldırılır ve CO'in serbestçe akışı sağlanır. Kontrol vanası havanın çıkış borusu içinden geri emilmesini önlemek için çok gereklidir. Hidrojen dışarı atıldıktan sonra çıkış borusu hemen hemen, hatta tümüyle kapatılmalıdır ve CO'in reaksiyon vereceği kadar çabuk bir hızla girişi sağlanmalıdır. Sıvı nikel tetrakarbonil ve buharı bir beyaz katı şeklinde donmak üzere toplama kabına geçecektir.

Nikel tetrakarbonil toplandıktan sonra çıkış kapatılabilir, toplama kabındaki katı madde erimeye bırakılabilir ve sıvı sürekli saklanacağı kaplara aktarılmaya uygun olana kadar CO atmosferinde tutulabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Nikel tetrakarbonilin hazırlanması ve toplanması için düzenek.

Dikkat! Nikel tetrakarbonil asla atmosfere açık olarak dökülmemelidir. Oda sıcaklığındaki buhar basıncı atmosfer basıncının yaklaşık üçte biri kadar olduğundan öldürücü dumanı hemen yayılır. Ani tutuşmaya eğilimlidir. O kadar hızlı yükseltgenir ki havayla bir anlık etkileşmesi bile sıvı içinde bir kümeleşmiş çökeltinin gözle görünür oluşumuna yol açar.

Nikel tetrakarbonil'i saklamak için kapatılmış cam ampullerde korunmalıdır. Aktarma için şu işlem uygundur: E toplama kabındaki nikel tetrakarbonil dondurulur. Şilifli D ucundan gelen lastik boru çıkarılır ve yavaşça CO akımı sağlanarak bunun yerine şilifli F soketi takılır. Ampul yukarıya yönelecek şekilde çevirilir ve ampuldeki havaya yer değiştirtilene kadar G'den CO'in yavaşça kaçmasına izin verilir. Nikel tetrakarbonil o kadar akışkandır ki D'den F'ye kapiler içinden dökülebilir. Ampul kapasitesinin üçte ikisinden fazla doldurulmamalıdır. Ampul ve toplama kabının içindekiler dondurulur ve olabilecek bir basıncı boşaltmak üzere G musluğu açıldıktan sonra kapılar kapatılır. Bir diğer kapilerli ampul G'ye monte edilebilir ve bir diğer örnek ayni şekilde alınır.

Ampullere aktarma yöntemi, suspande olmuş oksidasyon ürününden mutlak şekilde kurtulmak gerekmiyorsa çok daha basitleştirilebilir. Her biri kuru CO_2 ile doldurulmuş bir seri ampuller hazırlanır, sıvı nikel tetrakarbonil bunların içine kolayca dökülür (iyi çeken bir çeker ocakta!). Sonra nikel tetrakarbonil dondurulur ve ampuller kapatılırlar.

146. NİTRO PENTAAMMİN KOBALT (III) KLORÜR: $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$

Özellikleri

Açık kahverenkli, iri kristallerden oluşur. Cis-trans izomerisi gösterir. Kristallenme sırasında oluşan kristaller ana çözelti ile birkaç saat kadar birlikte bırakılırsa parlak kristalin bir toz ele geçer. Bu da aynı maddedir fakat isomerisi farklıdır. Birine xantho Kobalt tuzu, diğerine İsoxantho Kobalt tuzu denir. İsoxantho tuzu ya birkaç hafta beklemekle ya da % 10'luk çözeltisine aynı hacimde der.HCl katılarak hızla xantho tuzuna dönüştürülebilir.

Hazırlanışı

Kloro pentamin kobalt(III)klorür'ün, $[Co(NH_3)_5Cl]\ Cl_2$, sudaki çözeltisinin NH_3 ve amonyum tuzlarıyla birlikte $NaNO_2$ ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilir.

200 mL su ve 50 mL %10'luk NH_3'dan oluşan karışımda, su banyosu üzerinde arasıra karıştırarak, 20g $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ çözülür. Karışım su banyosunun içinde değil üzerinde tutulmalıdır. Kullanılan erlenin ağzı bir saat camı ile örtülür, ara sıra çalkalanır. Bir süre sonra çözünmemiş kısımlar süzülerek ayrılır. Soğutulur ve seyreltik HCl ile hafifçe asitlendirildikten sonra 25g kristalize $NaNO_2$ katılır. Karışım sıcak su banyosuna daldırılır ve önce oluşan kırmızı renkli çökelti çözününceye kadar ısıtılır. Sarımsı-kahverenkli çözelti soğumaya bırakılır, kristallenme başladığında 250 mL der. HCl katılır. Çözelti tümüyle soğuyuncaya kadar dinlendirilir. Sonra su ile soğutulur. Oluşan kristaller nuçeden süzülür. Önce yarı yarıya seyreltilmiş der.HCl ile ve sonra da alkolle yıkanarak havada kurutulur. Verim: 19g.

147. NİTROZİLPENTAAMMİN KOBALT (III) KLORÜR: $[Co(NH_3)_5(NO)]Cl_2$

Özellikleri

Siyah klorür parlak kristalin bir katıdır. Tam olarak kuru olduğunda kararlıdır. 0°C'da bile bazik kobalt (II) klorürlerini vermek üzere bozunmaksızın suda çözülemez. Derişik HCl ile $[CoCl_4]^{2-}$ çözeltisi elde edilir, ne kırmızı renkli izomer, nede kloropentaamminklorür elde edilemezler. Bileşiğin bazik çözeltileri hava ile etkileşirse kobalt (III) aminler yükseltgenir. Derişik amonyak çözeltisi ile bir azot atmosferinde reaksiyona sokulursa $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ elde edilir.

Saf olmayan örnekler üzerinde daha önce yapılan araştırmaların sonuçlarının tersine, saf bileşik çiftleşmemiş elektronlara sahip değildir.

Eğer $[Co(NH_3)_5(NO)]Cl_2$ yada $[Co(H_2O)_6]Cl_2$ ilk önce 10 mL % 50'lik amonyumtiyosiyanat ile reaksiyona sokulurlar, sonra 50 mL aseton ile ve en son su ile 100 mL'ye seyreltilirlerse absorpsiyon spektrumları ayni olan mavi renkli çözeltiler oluşur. Kimyasal bakımdan siyah klorür en iyi şekilde nötral azot (II) oksit ligandlı bir kobalt (II) kompleksi olarak sınıflandırılabilir.

Hazırlanışı

A. Azot (II) oksit

$3NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + NaNO_3 + 2NO + H_2O$

1. İki litrelik bir Kipp aygıtında çubuk şeklindeki 69 g (1 mol) $NaNO_2$ 2M H_2SO_4 ile reaksiyona sokulur. Bu şekilde, kolaylıkla kontrol edilen bir azot (II) oksit akımı oluşur.

2. Alternatif olarak, bir damlatma hunisinin takılı olduğu 1 litrelik bir balonla 69 g (1 mol) toz edilmiş $NaNO_2$, 300 mL 2M H_2SO_4 ile damla damla katılır.

Her iki şıkta da oluşan gaz % 30 NaOH(10M) içeren iki yıkama şişesinin içinden habbecikler şeklinde geçirilerek arıtılır. Gaz, cam yünü ve katı NaOH içeren bir kuleden geçirilerek daha fazla arıtılabilir ve kurutulabilir. Verim 16 g'dır (% 80).

B. Nitrozilpentaammminkobalt (II) klorür

$CoCl_2.6H_2O + 5NH_3 + NO \rightarrow [Co(NH_3)_5(NO)]Cl_2 + H_2O$

Bir litrelik bir balona gazlar için bir giriş borusunun, bir damlatma hunisinin ve gazlar için bir çıkış borusunun takıldığı üç delikli bir tıpa kapatılır. Giriş borusunun çapı reaksiyon sırasında tıkanmayı önlemek için yaklaşık 15 mm olmalıdır. Bir buz banyosunda soğutulmuş olan 800 mL (5-6 mol) % 12.5'luk amonyak çözeltisi balona konulur. Düzenek 30 dakika süre ile azot ile yıkandıktan sonra soğuk NH_3 çözeltisine 30 g (0.125 mol) kobalt (II) klorür 6 hidratın 40 mL sudaki bir çözeltisi katılır. Azot akımına NO ile yerdeğiştirtilir ve çözelti NO gazı ile 3 saat süreyle reaksiyona sokulur. Bu süre boyunca, çözelti koyulaşır ve siyah kristaller çökelir.

Azot (II) oksit atmosferine azot atmosferi ile yer değiştirtilir ve ana sıvı dekante edilir. Dibinde siyah kristallerin çökelmiş olduğu yarı sıvı (çamurumsu) çözeltiye 100 mL etanol katılır ve kobalt (II) amminler alkolde dağıtılırlar ve ona süt benzeri görünüm kazandırırlar. Süte benzeyen faz dekantasyonla uzaklaştırılır. Bu flotasyon (yüzdürüm) işlemi, alkolle iki kez ve eterle bir kez yinelenir. Siyah parlak kristaller sonra bir sinterleşmiş cam süzgeçle süzülürler, eter ile yıkanırlar ve bir vakum desikatöründe kurutulurlar. Verim yaklaşık 3 gramdır.

148. POTASYUM ALUMİNYUM SÜLFAT: $KAl(SO_4)_2.12H_2O$

Özellikleri

Renksiz, saydam, oktaeder kristallerden oluşur. Kuru kuruya ısıtıldığında, 92.5°C'da, kristal suyunda çözünerek erir. Suda kolay, alkolde hiç çözünmez. Sudaki çözünürlüğü, sıcaklığın artışıyla artar. 100g su, 30°C'da 8.4g, 100°C'da ise 154g şap çözer. M: 474.1 g/mol.

Hazırlanışı

1- 50g temiz kil, bir babo hunisi üzerinde, porselen bir kapsül içinde 75 mL der.H_2SO_4 ile 2.5 saat süreyle ısıtılır. Yavaş yavaş arttırılan sıcaklık, sonunda beyaz dumanlar çıkıncaya kadar şiddetlendirilir. Soğutulan kütle, ince toz şekline getirilir. Sonra da, bir kez 300 mL ve 3 kez 100 mL kaynar su ile iyice karıştırılarak, çözelti kısımlar – dikkatle dekante edilerek – birleştirilir. Son yıkama çözeltisi, alüminyum içermemelidir. Alı-

nan bir örnek NH_3'la denenmelidir. Ele geçen çözelti karışımına, 28g K_2SO_4'ın kaynar sudaki doymuş çözeltisi katıldıktan sonra, çözelti arasıra karıştırarak, soğumaya bırakılır. Ayrılan kristaller süzülür. Biraz kaynar sudan yeniden kristallendirilerek temizlenir. Bu yöntemde kil (kaolin), bir Al_2O_3 kaynağı olarak kullanılır.

2- 15g $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$,100 mL suda, ısıtılarak çözülür. K_2SO_4'ın, kaynar sudaki doymuş çözeltisinden, ekivalent miktarı çözeltiye katılır. Karışım çözelti, ara sıra karıştırılarak, soğumaya bırakılır. Renksiz, ince kristaller şeklinde ayrılan şap kristalleri nuçeden süzülür. Biraz suyla yıkanır. Temizlemek için, kaynar sudan bir kez daha kristallendirilir.

149. POTASYUM CIVA (II) İYODÜR: $K_3[HgI_4].2H_2O$

Özellikleri

Açık sarı renkli kristaller şeklindedir. M:822,45 g/mol.

Hazırlanışı

Derişik bir KI çözeltisi içinde, sıcakta, HgI_2 çözülerek elde edilir.

$HgI_2 + 2KI \rightarrow K_2[HgI_4]$. 13,5g $HgCl_2$, 16.6g KI'ün sulu çökeltisiyle karıştırılır. Oluşan HgI_2 çözeltisi iyice yıkanır. 16g KI'ün 10 mL kaynar sudaki çözeltisinde çözülür. Çözünmeden kalan madde varsa süzülür. Çözelti, vakum desikatöründe, derişik H_2SO_4 üzerinde kristallendirilir. Çözelti üzerinde oluşan kristalin zar ara sıra delinerek, derişiklendirme sürdürülür. Karışım ince kristallerden oluşan bir hamur şeklini alınca nuçeden süzülür ve yıkanmadan vakum desikatöründe kurutulur. Kalan ana çözelti de vakum desikatöründe derişiklendirilerek kristal verimi arttırılabilir.

150. POTASYUM CIVA RODANÜR: $K_2[Hg(SCN)_4]$

Özellikleri

Potasyum tetratiyosiyanato merkürat(II), parlak beyaz, iğne şeklinde kristaller şeklindedir. Soğuk suda ve alkolde çözünür. Eterde çözünmez. M:511.1 g/mol.

Hazırlanışı

20g KSCN'ün 100 mL kaynar sudaki çözeltisine, 11.7g $Hg(SCN)_2$ katılır. Soğutulur ve çöken HgS süzülerek uzaklaştırılır. Süzüntü bir su banyosunda kristallenme başlayıncaya kadar buharlaştırılır. Soğutulan çözelti, beyaz ipliksi kristaller şeklinde donar. Emerek süzülür ve P_2O_5 üzerinde kurutulur.

$$Hg(SCN)_2 + 2KSCN \longrightarrow K_2[Hg(SCN)_4]$$

151. POTASYUM DEMİR (III) OKSALAT: $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$

Özellikleri

Güzel yeşil renkli kristaller şeklindedir. Işığa karşı çok duyarlıdır. Sudaki çözeltisi orta şiddette bir ışıktan etkilendirilirse, ışığın katalitik etkisiyle demir(III) iyonu, demir(II) iyonuna indirgenir. Bu arada CO_2 çıkışı olur. Bu bir fotokimyasal redokstur ve örneğin platin tuzlarının sudaki çözeltilerinde uygulanırsa, heksakloroplatinat asidi veya bunun alkali tuzları gibi, (IV) değerli Pt iyonu, (0) değerliğe indirgenir ve metalik Pt çözeltiden ince dağılmış bir çökelti şeklinde ayrılır. Fotoğrafçılıkta, fotoğraf kağıdı üzerinde, ince dağılmış gümüş yerine ince dağılmış platin içeren resimler çekilebilmektedir, platinotipi. M:437,15 g/mol.

Hazırlanışı

Taze çöktürülmüş $Fe(OH)_3$, sıcakta, potasyum oksalatın doymuş çözeltisiyle reaksiyona sokulur. $Fe(OH)_3 + 3C_2O_4^{2-} + 3K^+ + 3H^+ \longrightarrow K_3[Fe(C_2O_4)_3] + 3H_2O$

40g $FeSO_4.7H_2O$, 100 mL suda çözülür ve kaynar derecede, gerekli hacimde HNO_3 ile yükseltgenir. Ferri siyanürle yükseltgenmenin tamamlandığı kontrol edilir ve çözelti 2 litreye suyla seyreltilir. NH_3 katılarak demir $Fe(OH)_3$ şeklinde çöktürülür. Çökelti alkaliden temizlemek amacıyla birkaç gün, aktarma yöntemiyle su ile yıkanır. Sonra pilili süzgeçten süzülür ve kaynar suyla birkaç kez daha yıkanır. Elde edilen $Fe(OH)_3$ jeli, 44g primer potasyum oksalat, KHC_2O_4, 100 mL kaynar sudaki çözeltisine kısım kısım katılır. Katma işlemine $Fe(OH)_3$ artık çözünmez olunca son verilir. Çözünmeyen kısım süzülür. Çözelti su banyosunda derişiklendirilir. Madde ışığa duyarlı olduğundan kullanılan kabın çevresi ve üzeri siyah kağıtla kaplanmalıdır. Derişik çözelti soğumaya bırakıldığında ayrılan yeşil renkli kristaller nuçeden süzülür. Su ve alkolle yıkanır. Vakum desikatöründe, der.H_2SO_4 üzerinde kurutulur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

152. POTASYUM FLUOROBORAT: KBF_4

Özellikleri

Verilen şekilde hazırlanmış olan Potasyum fluoborat kuru halde iken sonsuz süre için kararlıdır. Bileşiğin taze çözeltileri bir süzülmüş doygun Kurşun klorür çözeltisine katıldığında Kurşun fluorür çökeltisi vermez. Böyle çözeltiler hazırlandıktan sonra birkaç saat kararlıdırlar fakat yavaş yavaş hidrolizlenme oluşur.

Hazırlanışı

$$4HF + H_3BO_3 \rightarrow HBF_4 + 3H_2O$$

$$HBF_4 + KOH \rightarrow KBF_4 + H_2O$$

Derişik HF'in hesaplanan miktarı (% 47) bir buz banyosundaki bir Pt kaba konur. (Mutlak saflığın gerekmediği durumlarda platin yerine sert kauçuk malzeme kullanılabilir). Sonra katı Borik asidin gerekli miktarı birkaç dakikalık aralıklar ile çok küçük kısımlar halinde katılır. Borik asit çok büyük miktarlarda yada çok sık aralıklarla katılırsa reaksiyon ısısı HF'ün önemli miktarda buharlaşmasına yol açar. Borik asidin hepsi katıldıktan sonra reaksiyonun maksimum miktarda fluoborik asit oluşumu ile ilerlemesine olanak vermek için oda sıcaklığında 5-6 saat bekletilir. Fluoborik asit içeren kap yeniden bir buz banyosuna yerleştirilir ve deneme için alınan bir kısım metil oranj ile alkali reaksiyon verinceye kadar, karıştırarak, 5N KOH çözeltisi yavaşça katılır. Çözelti donuncaya ve potasyum fluoborat kristalleri çökelinceye kadar bir buz banyosunda tutulur. Sonra kristal kütlesi sıvı haldeki ana kısımdan dikkatli bir aktarma ile yada bir Büchner hunisinden süzerek ayrılır. Her iki halde de ürün soğuk destile su ile birkaç kez dikkatlice yıkanır. Fluorürün tümünü uzaklaştırmak için suyla yıkamanın dikkatli yapılması gerekir. Sonra % 95'lik etil alkol ve eter ile yıkanır. Kristaller dekantasyonla yıkanırlarsa verim % 75'e ulaşmayabilir. Mutlak saflık gerekmiyorsa, ve süzme Büchner hunisinde gerçekleştirilirse verim aşağıdaki deneysel sonuçların gösterdiği gibi oldukça 100 mL % 47'lik HF, 36.3 g saf Borik asit ile yukarıdaki şekilde çalışıldığında ve çalışma iki kez tekrarlandığında oluşan çözelti 5N KOH ile nötralleştirilince, yıkama ve kurutmadan sonraki verim % 86 ve % 93 olmak üzere, 63.5 g ve 69 g Potasyum fluoborat elde edildi.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

153. POTASYUM HEKSATİOSİYANATO KROMAT (III): $K_3[Cr(SCN)_6].4H_2O$

Özellikleri

Kırmızı-menekşe renkli parlak kristallerden oluşur. Kristal suyunu 110°C'da kaybeder. M: 589.8 g/mol.

Hazırlanışı

6 kısım KSCN ve 5 kısım potasyum krom şapının ara konsantrasyonda sulu çözeltileri hazırlanır. Karışım çözelti, bir su banyosunda, 2 saat kadar ısıtılır. Derişiklenmiş çözelti bir porselen kapsüle alınır ve soğutulduğunda kırmızı kristalize bir kütle oluşturuncaya kadar derişiklendirilir. Kütle mutlak alkolle çözülerek alınır. Bu ekstraksiyonda $K_3[Cr(SCN)_6]$ çözünür, K_2SO_4 ise çözünmeden kalır. Alkollü çözelti süzülür, buharlaştırılır. Elde edilen kristaller, temizlemek için alkolden yeniden kristallendirilir.

$$KCr(SO)_4.12H_2O + 6KSCN \rightarrow K_3[Cr(SCN)_6].4H_2O + 2K_2SO_4$$

Bu yapının analoğu olan amonyum tuzu, $[(NH_4)_3\ Cr(SCN)_6].\ 4H_2O$, aynı yöntemle elde edilir. Ancak, potasyum rodanür yerine amonyum rodanür kullanılır ve amonyum krom şapı, rodanür çözeltisi bir süre kaynatıldıktan sonra katılır.

154. POTASYUM MONOKLOROKROMAT: $KCrO_3Cl$

Özellikleri

Potasyummonoklorokromat, hidrasyon suyu olmayan kırmızımsı-portakal renkte, monoklinik kristaller oluşturur. Ilımlı sıcaklıklara ısıtıldığında bozunur ve suda çözündüğü zaman hızla hidroliz olur. Sıvı amonyak ile şiddetle reaksiyona girer. Derişik HCl ile bir miktar kromil klorür oluşturur ve bir ölçüde de indirgenmeye uğrar.

Hazırlanışı

$$K_2CrO_4 + CrO_2Cl_2 \rightarrow 2KCrO_3Cl$$

75 g potasyum kromatın 125 mL sıcak sudaki bir çözeltisi bir mekanik karıştırıcı, termometre, damlatma hunisi ve zararlı buharları uzaklaştırmak için bir boru ile bağlantılandırılmış 3 boyunlu bir balona konulur. Çözelti bir bek alevi ile ılık sıcaklıkta tutulurken, reaksiyon karışımı karıştırılarak 86 g kromil klorür damla damla katılır. Katma ve bek alevinin yüksekliği sıcaklık 90-100°C arasında tutulacak şekilde ayarlanır. Karıştırma bu sıcaklıkta 1 saat sürdürülür. Çö-

zelti sonra kapalı bir behere konularak kristallenmeye bırakılır. 18 saat sonra oluşan kırmızı-portakal renkli kristaller trompla süzülürler. Kristaller aşağıya doğru sıkıca bastırılmalı ve olabildiğince fazla ana çözelti emilerek uzaklaştırılmalıdır. Sonra, ürün gözenekli bir plak-ton tabağı üzerine konur ve bir saat cam ile örtülerek 10 saat süre ile bekletilir. Verim 109 gramdır (potasyum kromat temeline göre % 81).

Ana sıvı bir tuz-buz karışımında 0°C'a soğutulur ve 90 dakika bekletilir. Oluşan kristaller yukardaki gibi ayrılarak kurutulurlar. Verim 16 g'dır fakat birinci ürüne göre daha az temizdir.

Saf olmayan kısımlar asetondan çöktürme ile temizlenebilirler. 30 gram ürün 100 mL asetonda çözülür, klorokromatın aseton çözeltisi klorokromat asetonla yavaşça reaksiyona gireceğinden çöktürmeden önce çok uzun süre bekletilmemelidir. Çözelti süzülür ve reaksiyon karışımı karıştırılırken süzüntüye 700-800 mL CCl_4 yavaşça katılır. Verim, % 16.6'dır (ham ürün temeline göre % 55.3). Düşük sıcaklıkta çalışıldığında 1. ürünün verimi düşer, 2. ürününki artar.

Kromatın tam dönüşümü için kromil klorürün uygun bir fazlası gereklidir. Asit klorürünün bir kısmı buharlaşma ve bir miktar hidroliz nedeni ile kaybedilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

155. POTASYUM KROM ŞAPI: $KCr(SO_4)_2 .12H_2O$

Özellikleri

Koyu mor-menekşe renkli oktaedrik kristaller şeklindedir. Büyük bir kristal ışığa tutulursa kırmızı renkli görünür. 100 g su, 25°C'da 24.4g potasyum krom şapı çözer. 89°C'da kendi kristal suyunda erir. M:499.43 g/mol.

Hazırlanışı

1- İnce toz edilmiş 10g $K_2Cr_2O_7$, 200 mL'lik bir beherde 15 mL suda hafifçe ısıtılarak çözülür. Bu çözeltiye, hesaplanan hacmin 1.5 katı kadar der.H_2SO_4 yavaşça ve dikkatle karıştırarak katılır. Isınan çözelti bir buz banyosunda 10°C'a kadar soğutulur. Hesaplanan hacmin 1.5 katı etil alkol, bir damlatma hunisinden, karışımın sıcaklığı 40°C'ın üzerine çıkmayacak şekilde, azar azar katılır. Çözelti kristallenmeye bırakılır. Oluşan kristaller, süzülür. Bir süzgeç kağıdı arasında kurutulur. 30-35°C'da az sudan yeniden kristallendirilerek temizlenir. İşlem sırasında 40°C'ın üzerine çıkılırsa kristaller birkaç hafta sonra ayrılmaya başlar.

$$K_2Cr_2O_7 + 3C_2H_5OH + 4H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$Cr_2(SO_4)_3 + 3CH_3COH + K_2SO_4 + 7H_2O$$

2- Krom(III) sülfat ve K_2SO_4'ın doymuş, sıcak çözeltileri karıştırılarak kristallenmeye bırakılarak da elde edilir.

$$Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24\ H_2O \rightarrow 3KCr(SO_4)_3 . 12H_2O$$

156. POTASYUM KURŞUN İYODÜR: $K[PbI_3].2H_2O$

Özellikleri

Çok açık krem renkli kristaller şeklindedir. Eser miktardaki sudan bile etkilenerek bozunur ve koyu sarı renkli PbI_2'e dönüşür. Bu nedenle bir ortamda nem varlığının kontrolü bu kristaller kullanılarak yapılabilir. Öyle ki, vakum desikatöründe der.H_2SO_4 üzerinde korunan madde, kapağın açılmasıyla hemen sararır. M:663 g/mol.

Hazırlanışı

Kurşun iyodür ve KI'ün kaynar derecede sıcak çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edilir. 4g PbI_2'ün, 15 mL sudaki kaynar çözeltisi, 15g KI'ün 15 mL sudaki kaynar çözeltisiyle karıştırılır. Sıcak çözelti oda sıcaklığına soğutulduğunda, PbI_2'den oluşan koyu sarı renkli kristaller kaybolarak, açık sarımsı renkli, üzeri tüylü görünüşlü iğneler şeklinde kristaller ayrılır. Çözelti ısıtılarak yeniden soğumaya bırakıldığında, kristaller yine ayrılır. Oluşan kristaller nuçeden süzülür, süzgeç kağıdı arasında bastırılarak ve sonra da vakum desikatöründe kurutulur.

$PbI_2 + KI \longrightarrow K[PbI_3]$ (çift tuz).

157. POTASYUM PERMANGANAT: $KMnO_4$

Özellikleri

M:158.03 g/mol. Menekşe renkli rombik kristaller şeklindedir. 200°C'ın üzerinde bozunur.

Hazırlanışı

Önce piroluzit'ten, bazik yükseltgen eritişle, potasyum manganat, K_2MnO_4, yapılır. Potasyum manganat çözeltisinin anodik oksidasyonu $KMnO_4$ verir.

$MnO_4^{2-} \longrightarrow MnO_4^- + e^-$

İnce öğütülmüş, 10g piroluzit, bir demir kroze içinde, 10g toz edilmiş katı KOH ile karıştırılır. Bir cam bagetle yapılan karıştırma güçleşince, kütle dışarı alınır. Etüvde kurutulur. Sonra, sık sık karıştırarak, 500°C sıcaklıkta 3 saat kadar ısıtılır. Soğutulan kütle, biraz suda çözülür ve süzülür. Çözünmeden kalan kısım kurutularak, yeniden aynı işlemler uygulanır. Böylece ele geçen kuvvetli bazik çözeltiler birleştirilir, kilden yapılma bir kap içine konur. Bu kap anod hücresi görevi görecektir. Katod hücresi olarak, içinde % 5'lik KOH çözeltisi bulunan bir beher hazırlanır ve kil kap beherin içine oturtulur. İç ve dış çözelti seviyeleri eşit olmalıdır. Anod olarak 10 cm^2 lik bir Platin levha, katod olarak 2 cm^2 lik yüzeye sahip demir plaka kullanılır. Kil kap bir diyafram gibi davranacaktır. Akım şiddeti: 0.3 amp/cm^2,sıcaklık: 50-60°C ve süre: 5-6 saat uygulanır. Anod çözeltisinden alınan bir damla örnek su ile seyreltildiğinde renk yeşillenmiyorsa reaksiyon bitmiştir. Ele geçen permanganat çözeltisi, tuz-buz karışımıyla soğutulur, ayrılan $KMnO_4$ kristalleri süzülür. Süzüntü su banyosunda derişiklendirilerek, yeniden kristallendirilir. Elde edilen kristaller birleştirilir, kurutulur.

158. POTASYUM TETRABROMOAURAT (III) KA_uBr_4

Özellikleri

Potasyum tetrabromoaurat (III), 120°C'da bozunmaya başlayan bir kırmızımsı-pembe renkte kristalin katıdır. Suda, metanolde ve etanolde hemen çözünür. 60°C'de hidrasyon suyunu kaybeden 2-hidratı oluşturmak üzere atmosferden yavaşça nem absorplar.

Hazırlanışı

$KBr + Au + 3/2Br_2 \rightarrow KAuBr_4$

9.86 g Altın tozu (0.050 mol), 5.95 g Potasyum bromür (0.050 mol) ve 100 mL su bir 300 mL'lik balona konulurlar. karışıma 10 mL Brom (0.195 mol) katılır. Sıcaklık 6 saat süre ile 55°C'da tutulur. Bu sürenin sonunda, 55°C'da tutulmakta olan çözeltinin üzerinden kuruluğa kadar buharlaşıncaya kadar temiz, bastırılmış bir hava akımı geçirilir. Artık 50 mL metanolde çözülür ve oluşan çözelti orta gözenekli bir sinterleşmiş-cam hunisinden süzülür. Balon ve süzgeç metanol ile yıkanır ve yıkama suları süzüntü ile birleştirilir. Bu çözeltinin 40°C'da bir bastırılmış hava akımı ile buharlaştırılması ile pratikçe kantitatif verim de susuz Potasyum tetra bromoaurat (III) (27.8 g) oluşur. Oluşan katı gerekli oluncaya kadar bir desikatörde korunmalıdır. Işıktan koruma için özel önlemler gerekmez.

159. POTASYUM TETRAKLOROPLATİNAT (II) (Potasyum kloroplatinit): K_2PtCl_4

Özellikleri

Potasyum tetrakloroplatinat (II) suda az çözünür (16°C'da 0.93 g/100 mL su ve 100°C'da 5.3 g/100 mL su). Alkolde hemen hemen çözünmez, fakat alkolle temasta indirgenir. Kuru tuz ve sulu çözeltiler ışıkta tümüyle kararlıdırlar. Kristal koyu kırmızı yada kahverengimsi kırmızı renktedir ve çok sayıda platin (II) türevleri için uygun bir başlangıç maddesi olurlar.

Hazırlanışı

$H_2PtCl_6 + 2KCl \rightarrow K_2PtCl_6 + 2HCl$

$K_2PtCl_6 + SO_2 + H_2O \rightarrow K_2PtCl_4 + 2HCl + H_2SO_4$

5 g kristalin heksakloroplatinik (IV) asit ($H_2PtCl_6.6H_2O$), 50 mL destile suda çözülür ve 15 mL suda çözülmüş 1.6 g KCl'ün karıştırılarak katılmasıyla, potasyum heksakloroplatinat (IV) (K_2PtCl_6) çökelir. Oluşan karışım eşit hacimde alkolle seyreltilir ve bir buz banyosunda yaklaşık 15 dakika bekletilir. Üstteki sıvı bir tromp yardımıyla uzaklaştırıldıktan sonra potasyum tuzu % 59'lik alkolün 25 mL'lik kısımları ile dekantasyonla iyice yıkanır. % 95'lik alkol ile süzgece aktarılır. Burada sarı renkli katı 20'şer mL'lik 3 kısım eter ile yıkanır ve eter kokusu kalmayana kadar havada kurutulur.

Kuru potasyum heksakloroplatinat (IV) 35 mL su ile birlikte 50 mL'lik bir behere alınır ve taze hazırlanmış SO_2 çözeltisi ile indirgenir. İndirgenme işlemi sırasında balon 85-90°C'daki bir buhar banyosunda tutulur ve bir mekanik karıştırıcı ile sürekli olarak karıştırılır. Bir kezde 1 mL'den daha fazla indirgen çözelti katılmaz ve tüm SO_2 kokusunun kaybolması için katmalar arasında yeterli süre bırakılır. Yaklaşık 35 mL kadar bir hacim gerektiğinde destile su katılarak saklanır. İndirgeme ilerlerken çözelti kırmızı renk alır ve reaksiyonun sonuna yakın SO_2 çözeltisinin daha küçük miktarları katılır. Katmalar arasındaki süre daha uzun tutulur. Pratikte şu işlem uygulanır: 85-90°C sıcaklıkta tutulan beherdeki karışıma 2-3 dakikalık aralıklarla doymuş SO_2 çözeltisinin yaklaşık 15 tane 0.6 mL'lik kısımları katılır. Sonra, yaklaşık 10,15 tane 0.4 mL'lik kısımlar 3-4 dakikalık aralıklarla katılırlar. Çok az Heksakloroplatinat (IV)'ün kaldığı reaksiyonun sonuna doğru katmalar arasındaki süreler daha uzun tutulur. Bütün durumlarda katmalar arasında tüm SO_2 kokusunun yokolmasına yetecek kadar süre ile beklenmesine dikkat edilmelidir. İndirgeme işlemi yalnızca eser miktarda katı heksakloroplatinat (IV) kalıncaya kadar sürdürülür. Bitim noktasından az önce durdurmak en iyisidir, çünkü indirgeyici çözeltinin aşırısı ile sülfido kompleksleri oluşur.

İndirgeme tamamlandıktan sonra kırmızı renkli çözelti bir buhar banyosunda kristallenme noktasına kadar derişiklendirilir. Beher ve içindekiler oda sıcaklığına soğutulduktan sonra kırmızı renkli potasyum tetrakloroplatinat (II) kristalleri yaklaşık 40 mL soğuk suda çözülürler ve oluşan çözelti indirgenmeden kalmış olabilecek heksakloroplatinat (IV)'ü uzaklaştırmak için süzülür. Süzme işleminden sonra huniyi yıkamak için 5 mL su kullanılır. Sonra balon 5'er mL'lik su kısımları ile durulanır. Toplam hacim yaklaşık 55-60 mL'dir. Bu süzüntüye yeniden kloroplatinat (II)'yi çöktürmek için adi eter ve asetonun eşit kısımlarından oluşan bir çözeltinin 660 mL'si hızla ve karıştırarak katılır. Çökelti çökeldikten sonra, rengi açık sarı olan üst kısımdaki sıvı dekante edilir ve çökelti yıkama suları renksiz olana kadar aseton-eter çözeltisinin 120'şer mL'lik 3 kısmı ile sonra yalnızca eterin 80 mL'lik 3 kısmı ile dekantasyonla yıkanır, eter yardımıyla süzgeç kağıdına aktarılır ve havada kurutularak, toz edilir.

Bu yöntemle elde edilen ürün çoğu amaçlar için kullanılabilecek, pembe renkli bir tozdur. Kristal elde edilmek isteniyorsa yada sülfatın eser miktarlarının uzaklaştırılması gerekiyorsa toz birkaç damla derişik HCl içeren sıcak sudan yeniden kristallendirilebilir. Bu şekilde yeniden kristallendirildiğinde güzel, kırmızı renkli, iğnemsi kristaller elde edilir. Eğer tuzun birkaç damla derişik HCl içeren çözeltisi bir desikatörde H_2SO_4 üzerinde yavaşça derişiklendirilirse büyük, iyi oluşmuş kristaller oluşur. Verim, 3 g (% 75)'dir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

160. POTASYUM TRİOKSALATO TUZLARI

(Trioksalatoaluminat-ferriyat, -kromat ve -kobaltat)

$M_3^{I+}[M^{3+}(C_2O_4)_3].3H_2O$

1. POTASYUM TRİOKSALATOALUMİNAT: $K_3[Al(C_2O_4)_3].3H_2O$

Hazırlanışı

$Al(OH)_3 + 3KHC_2O_4 \rightarrow K_3[Al(C_2O_4)_3].3H_2O$

67 gram (0.1 mol) alüminyum sülfatın, Al(SO4)3.18H2O, bir çözeltisi 24 gram NaOH'in bir çözeltisi ile reaksiyona sokulur. Çöken alüminyum hidroksit süzülür, yıkanır ve 76.8 g potasyum hidrojenoksalatın (yada 55.2 g potasyum oksalat monohidrat ile 37.8 g oksalit asit dihidratın bir karışımının) yaklaşık 800 mL sudaki bir çözeltisi ile kaynatılır. Çözülmeden kalmış Al(OH)3 süzülerek uzaklaştırılır ve süzüntü kristalleninceye kadar buharlaştırılır. Verim yaklaşık kantitatiftir.

2. POTASYUM TRİOKSALATOFERRİYAT: $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$

Hazırlanışı

$Fe_2(SO_4)_3 + 3BaC_2O_4 \rightarrow Fe_2(C_2O_4)_3 + 3BaSO_4$

$Fe_2(C_2O_4)_3 + 3K_2C_2O_4 + 6H_2O \rightarrow 2K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$

25 g demir (III) sülfat, 50 g baryum oksalat (50 g $BaCl_2.2H_2O$ ve 29.3 g $Na_2C_2O_4$'ten hazırlanabilir), ve 27.3 g potasyum oksalat monohidrat 600 mL su içine konur ve bir buhar banyosunda birkaç saat süre ile tutulur. Çökeltinin trompla süzülmesi ve yıkanmasından sonra süzüntü 100 mL'ye buharlaştırılır. Soğumaya bırakılır. Açık yeşil renkli trioksalatoferriyat yaklaşık kantitatif verimle kristallenir. Oksalat iyonunun aşırısı varlığında herhangi bir demir (III) tuzu trioksalatoferriyat oluşturur. Demir (III) sülfat ve baryum oksalat kullanılması ile yabancı iyonların eliminasyonu kolaylıkla sağlanabilir.

3. POTASYUM TRİOKSALATOKOBALTAT: $K_3[Co(C_2O_4)_3].3H_2O$

Hazırlanışı

$H_2C_2O_4 + CoCO_3 \rightarrow CoC_2O_4 + H_2O + CO_2\uparrow$

$2CoC_2O_4 + 4K_2C_2O_4 + PbO_2 + 4HC_2H_3O_2 \rightarrow 2K_3Co(C_2O_4)_3 + 2KC_2H_3O_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$

23 g ve 0.8 g (0.2 mol) kobalt karbonat, 25.2 g oksalit asit ($H_2C_2O_4.2H_2O$) ve 73.7 g potasyum oksalatın ($K_2C_2O_4.H_2O$) 500 mL sıcak sudaki bir çözeltisinde çözülür. Çözelti 40°C'a soğutulduğunda, şiddetli karıştırma ile 23.9 g kurşun dioksit yavaşça katılır, sonra 25 mL glasiyal asetik asit damla damla katılır. Rengin kırmızıdan koyu yeşile dönüştüğü süre içinde, karıştırma 1 saat sürdürülür. Kurşundioksidin fazlası süzüldükten sonra trioksalatokobaltat 500 mL alkol katılarak çöktürülür. Madde hem ısıya hem de ışığa karşı duyarlı olan zümrüt yeşili iğneler şeklindedir. Verim, 70 g'dır (% 71).

4. POTASYUM TRİOKSALATOKROMAT: $K_3[Cr(C_2O_4)_3].3H_2O$

Hazırlanışı

$$K_2Cr_2O_7 + 7H_2C_2O_4 + 2K_2C_2O_4 \rightarrow 2K_3[Cr(C_2O_4)_3].3H_2O + 6CO_2 + H_2O$$

23 g potasyum oksalat monohidrat ve 55 g oksalik asit dihidratın 800 mL sudaki bir çözeltisine 19 g toz edilmiş potasyum bikromat şiddetle karıştırılarak küçük kısımlar şeklinde katılır. Reaksiyon sona erdiğinde çözelti kuruluğa yakın derecede buharlaştırılır ve kristallenmeye bırakılır. Potasyum trioksalatokromat parlak mavi parıldamalı koyu yeşil kristaller oluşturur. Verim, 45 g (% 90)'dır.

161. SİLİSYUM: Si

Özellikleri

Elementel silisyum esmer siyah renkli, metalik parlaklıkta güzel kristallerden oluşur. E.N.: 1400°C dır ve çok serttir, camı çizer, oda sıcaklığında asitlere karşı dayanıklıdır. Ancak kalevide H_2 çıkışıyla çözünür. M: 28,09 g/mol.

Elementel klor ve diğer halojenlerle ancak 400-500°C'da reaksiyon verir.

$$Si + 2NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2$$

Hazırlanışı

Aluminotermi yöntemiyle SiO_2 elementel Si'a indirgenir.

$$3SiO_2 + 4Al \rightarrow 3Si + 2Al_2O_3$$

Bir miktar ince deniz kumu, uzun süre HCl içinde bekletilerek temizlenir, bol suda yıkanarak 110°C'da kurutulur. Bu şekilde hazırlanan kumdan 90g alınarak bir porselen kapsülde 100g Aluminyum tozu ve 120g kükürtle iyice karıştırılır. Sonra bahçe veya açıklık bir yerde yarısına kadar toprağa gömülen bir çömleğe bu karışımdan yarısına gelecek

kadar doldurulur. Karışımın ortasına biraz magnezyum tozu konduktan sonra içine uzun bir Mg teli daldırılır. Telin ucu bir kibritle yakıldıktan sonra hemen uzaklaşarak şiddetli reaksiyonun geçmesi beklenir (Dikkat!). Büyük miktarda ısı ve ateş yayınlanmasıyla oluşan reaksiyonda karışım kendiliğinden erir. Çömlek soğuduktan sonra kırılır ve reaksiyon ürünü ayıklanarak bir kapsül içine toplanır. İyi çeken bir ocakta bol suyla yıkanarak $Al(OH)_3$ ve diğer yabancı maddeler uzaklaştırılır. Bu arada Al_2S_3'ün hidroliziyle fazlaca H_2S çıkar. Kapsülde geriye kalan madde içindeki esmer siyah renkli metalik yuvarlak daneler toplanarak küçük bir behere alınır. Üzerine biraz der.HCl konularak birkaç gün kadar sıcak bir yerde (su banyosu ya da radyatör üzeri) bırakılır. Bu sürede metalik danelerin üzerindeki asit birkaç kez değiştirilir. Bu şekilde bulunan alüminyumun önemli kısmı asitte çözülerek geriye elementel Silisyumdan oluşan ince yapraklar şeklinde kristalin bir kütle kalır. 3 gün sonunda kristaller biraz HCl ile kısa bir süre açık alevde kaynatılır ve süzülür. Kristalin kütle bir platin kapsüle konur ve üzerine azar azar seyreltik HF katılır. Bu sırada ısınan karışım 45 dakika kadar su banyosunda ısıtılır. Sonra su ile seyreltilerek üst taraftaki sulu çözelti dikkatle aktarılır. Aktarma yöntemiyle birkaç kez su ile yıkanır. Kristaller nuçeden süzülür, yeniden yıkanır ve 100°C'daki etüvde kurutulur. Verim: 20-25 g.

162. SİLİKA JELİ (Silikat asidi jeli)

Özellikleri

Mat beyaz renkli görünüşte, camsı jel yapısındadır. Büyük bir spesifik yüzeye sahiptir, 500 m^2/g. Özellikle dağılım kromatografisinde kullanılır.

Çoğu reaksiyonlarda silika jelin kendisi bir katalizör olarak kullanılmakla birlikte, genelde bir katalizör desteği olarak kullanılır. Bu amaç için jele katalitik olarak aktif elementin bir çözeltisi emdirilir, kurutulur ve seçilen katalizör elementin istendiğinde kullanımdan önce indirgenebilecek olan bir oksidini vermek üzere kalsine edilir. Silika jeli taneciklerı suya daldırıldıklarında önemli ölçüde küçük parçacıklara ayrılır. Katalitik olarak aktif elementin çözeltisi emdirildikten sonra laboratuvar reaktörlerinde kullanım için uygun bir boyuta parçalanırlar. Jel taneciklerinin orjinal boyutu korunmak istenirse katalitik olarak aktif olan elementin kurutulmamış jele katılması gerekir. Aşağıda açıklanacak olan A işleminde kısmen kurutulmuş ve iyi bir şekilde yıkanmış jel parçacıklarına katalitik element emdirilir. B işleminde ise katalitik element yıkanmış jel taneciklerine mekanik işlemeden önce katılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Hazırlanışı

1. $Na_2O.xSiO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + xSiO_2 + H_2O$

Yaklaşık % 8.85 Na_2O ve % 28.5 SiO_2 içeren ve özgül ağırlığı yaklaşık 1.3956 olan sodyum silikat çözeltisinin 1 hacmi, 1 hacim su ile seyreltilir. Bu seyreltilmiş çözelti etkili karıştırma vasıtaları ile donatılmış bir kaba hızla aktarılır. Aşni kaba 6N H_2SO_4'nin 0.66 hacmi eş zamanlı olarak katılır. İki çözelti tek bir kaba, uygulanan kendi toplam hacimleri ile orantılı olan hızlarda konulurlar. İki çözeltinin katılması biter bitmez çalkalamaya son verilir ve karıştırıcı oluşan reaksiyon karışımından çıkarılır.

Yukarıdaki seri işlemler sonucu büyük ölçüde oda sıcaklığına bağlı olarak 2-4 saatte sıkı bir jel oluşturan homojen berrak bir sol (kolloidal çözelti) oluşur. Hesaplamalar solün litrede 150 gram silika içerdiğini ve hazırlama sırasında teorik miktarın iki katı asit kullanıldığını gösterecektir. Oluşan sodyum sülfatın olduğu gibi, bu aşırı asidin de yıkama ile uzaklaştırılması gerekir. Jeli yıkamak için şu iki yoldan birisi izlenebilir:

A. Kısmi kurutma yöntemi: Oluşumundan hemen sonra sol 2.5 cm derinliğindeki cam yada kurşun tepsilere dökülür. Jel oluştuktan sonra hızlı bir hava akımında 65°C'da kısmen kurutulur. Bu kurutma işlemi sırasında jel ilkönce yatay olarak her biri yaklaşık 1.25 cm kalınlığında olan iki tabakaya yarılır. Sonra bu tabakalar dikey olarak çatlarlar ve sonuçta, su içeriği yaklaşık % 50'ye yaklaştığında jel parçacıklarından tuzlar açığa çıkmaya başlarlar. Bu durumda kurutma kesilir ve fiziksel olarak kuvvetli parçacıklar uygun bir kaba yerleştirilerek, destile su ile örtülür. Suda 30 dakika bekletmeden sonra su uzaklaştırılır, yerine temiz su konur. Bu şekilde toplam 8 yıkama yapılır ve yıkanmış tanecikler daha önce belirtilen sıcaklıkta ve koşullarda kurutulurlar. En son olarak bir etüvde 110°C'de kurutulur.

B. Direkt yıkama yöntemi: Sol reaksiyon kabında jelleşmeye bırakılır ve ürün 4-meshlik bir elekten zorlanarak geçirilir. Oluşan jel tanecikleri destile su ile örtülür, 30 dakikalık beklemeden sonra su uzaklaştırılır. Suyun kağıt kullanılmadan bir Büchner hunisinden süzülmesi uygun olur. Sonra jel tanecikleri temiz su ile yeniden örtülür ve işlem jel 8 kez yıkanana kadar yinelenir. Yıkanmış ve suyu süzülmüş jel hepsi bir yarı akışkan ve biraz tiksotropik (basınçla viskozitesi azalan) bir kütle şekline gelinceye kadar mekanik olarak fiziksel güç ile işlenir. Bu, jeli elle yoğurmakla da gerçekleştirilebilir. Sonuçta oluşan malzeme tepsilere dökülür ve ürün jeli oluşturmak üzere yaklaşık 110°C'de kurutulur.

Her iki işlemle de elde edilen kurutulmuş jelin verimi teorik değerin ortalama % 98'idir. Fakat elde edilen ürün % 5-10 nem içerdiğinden; alınan silika miktarına göre gerçek geri kazanım yaklaşık % 90'dır. Kaybın çoğu yıkama işlemi sırasında olacaktır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2. 3.4 litre sodyum silikat çözeltisi, d: 1.37 g/mL, mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak 1 litre suyla seyreltilir. Sonra, dakikada 10 mL hızla 10N HCl çözeltisi, pH: 2.0-2.8 olana kadar (Timol mavisine karşı asidik reaksiyon verinceye kadar), karıştırarak dikkatle katılır. 400 mL asid katıldığında ağdalı bir kütle oluşur. Mekanik karıştırıcı ile karıştırarak akışkanlaştırılır ve asid katılması sürdürülerek istenilen pH'a ulaşır. Oda sıcaklığında 2 saat daha karıştırılarak süzülür ve asid reaksiyonu vermeyinceye kadar su ile yıkanır. Ele geçen jel, 12 saat 200°C'da kurutulur. İstenilen büyüklükte tanecikler şekline getirilir. Klorür reaksiyonu vermeyinceye kadar su ile yıkanır. 250°C'da, 1-2 gün süreyle kurutulur.

163. SODYUM HEKSAHİDROKSO ANTİMONAT (V): $Na[Sb(OH)_6]$

Özellikleri

Beyaz tetragonal kristaller şeklindedir. 100g suda, 100°C'da 0.3 g kadar çözünür. Etil alkolde çözünmez. M:246.8 g/mol. Karşılık olan potasyum tuzu, $K[Sb(OH)_6]$, sodyum tuzuna oranla suda daha çok çözünür ve bu nedenle sodyumun belirtilmesinde kullanılır.

Hazırlanışı

2g potasyum antimonil tartarat, 40 mL suda çözülür. Üzerine çöken antimonil klorür(SbOCl) yeniden çözünene dek % 18'lik HCl çözeltisi katılır. 30-40 mL kadar HCl gereklidir. Sonra, çözeltiye 10 mL tiyoasetamid çözeltisi katılır. 15 dakika kaynatılır ve oluşan kırmızı-kahverenkli çökelti(Sb_2S_3) süzülür. Su ile yıkanır. 6mL %35'lik NaOH çözeltisi ile karıştırılarak, süzülür. Açık sarı renkli süzüntü, bir beherde 50 mL'ye seyreltilir ve 70-80°C'a ısıtılır. Sıcak çözelti üzerine, karıştırarak, azar azar 10 mL %20'lik H_2O_2 çözeltisi damlatılır. Çözelti bu sıcaklıkta bir süre daha tutulduktan sonra kristaller ayrılmaya başlar. Bir saat kadar dinlendirildikten sonra bir süzgeç üzerine çözelti dekante edilir. Çökelti bir beherde (1:1) etanol-su karışımı ile aktarma yöntemiyle yıkanır. Süzülür ve biraz etanolle yıkanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

164. SODYUM HEKSANİTRİTO KOBALTAT (III): $Na_3Co(NO_2)_6$

Özellikleri

Sarı kristalize toz şeklindedir. Alkol ve eterde az, suda çok çözünür. Sulu çözeltisi kararlı değildir. HNO_2 ve HNO_3 vererek bozunur. M:403,94 g/mol.

Hazırlanışı

150g $NaNO_2$, 150 mL suda ısıtılarak çözülür ve 50-60°C'a soğutulur. Bu arada çökebilen az $NaNO_2$ süzülerek ayrılır. Süzüntü üzerine, 50g $[Co(NO_3)_2].6H_2O$ katılır. Sonra, azar azar 50 mL % 50'lik CH_3COOH karıştırılarak katılır. Yarım saat süreyle içerisinden kuvvetli bir hava akımı geçirilir. İki saat kadar dinlendirilir. Kahverenkli çökelti süzülür. Çökelti, bir behere alınır, 50 mL su ile 70-80°C'a ısıtılır. Çözünmeyen $K_3[Co(NO_2)_6]$'dan süzülerek kurtarılır. İki süzüntü birleştirilir, 300 mL kadar bir çözelti ele geçer. Bu çözelti üzerine 250 mL % 95'lik alkol katılarak çöktürülür. İki saat dinlendirildikten sonra emilerek süzülür. Dört kez 25 mL alkolle, iki kez eterle yıkanır ve havada kurutulur. Verim: 50-53 g.

165. SODYUM İYODÜR: $NaI.2H_2O$

Özellikleri

Renksiz monoklin kristallerden oluşur. Susuz kristaller ise renksiz ve kübiktir. E.N.: 661°C'dır. Su, alkol ve mutlak alkolde çok çözünür. 100g su 0°C'da 159g, 100°C'da 302 g NaI çözer. M:185,95 g/mol.

Hazırlanışı

Demir(II) iyodür'ün, kaynar derecede soda ile reaksiyonuyla oluşur. Geniş bir porselen kapsüle, 1 kısım demir tozu veya teli üzerine 8 katı su ve 3 kısım ince toz edilmiş iyod katılır. Oluşan yeşilimsi renkli demir(II) çözeltisi çözünmeden kalan demirden süzülür. Çözeltiye biraz (1 kısım) daha iyod katılarak kaynayıncaya kadar ısıtılır. Aynı zamanda karıştırarak, 4.5 kısım sodanın 10-12 kısım sudaki çözeltisi yavaşça eklenir. Kısa bir süre daha kaynatılır ve ayrılan siyah renkli çökelti süzülür. Reaksiyon kalevi ise son bulmuştur, değilse biraz daha soda katılarak kaynatılır ve süzülür. Berrak çözelti su banyosunda derişiklendirilerek kristallenmeye bırakılır. NaI susuz olarak kristallenir. Kristallendirme oda sıcaklığında yapılırsa oluşan kristaller 2 mol su içerirler. Vakum desikatöründe der.H_2SO_4 üzerinde kurutulurlarsa kristal sularını kaybederler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

166. SODYUM KLORÜR: NaCl

Özellikleri

Kübik, renksiz-beyaz kristallerden oluşur. E.N.: 804°C'dır. Suda kolaylıkla çözünür. Sudaki doymuş çözeltisi % 40'lıktır ve 109°C'da kaynar. Sudaki çözünürlüğü, diğer tuzlarda olduğu gibi sıcaklığa bağımlı değildir. Fazla artış göstermez. 100g su 0°C'da 35.6 g, 100°C'da ise 39.1 g NaCl çözer. % 23'lük bir çözeltisi −20,5°C da donar.

M:58,434 g/mol.

Hazırlanışı

Sınaide NaCl, tuzlalardan ya da kaya tuzu veya göl suyu gibi doğal kaynaklardan elde edilir. Laboratuvarda üretilmez. Ancak, içinde farklı oranlarda mağnezyum klorür ve sülfat, kalsiyum sülfat ve klorür, sodyum sülfat gibi çeşitli tuzlar da içerir. Laboratuvarda içindeki safsızlıklardan arındırılabilir. Bu amaçla NaCl'den alınan belirli bir tartım, derişik çözelti oluşturacak şekilde suda çözülür. Çözünmeyen safsızlıklar süzülür. Çözeltiden, soğukta HCl gazı geçirilir. NaCl, HCl'li çözeltide hiç çözünmediğinden HCl ile doygunlaşan çözeltiden bir süre sonra kristallenmeye başlar. Kristaller nuçeden süzülür ve der.HCl ile birkaç kez yıkanır. Böylece ele geçen tuz yeniden suda çözülür ve içine kaynar sıcaklıkta $BaCl_2$ çözeltisi damla damla akıtılarak sülfat iyonları çöktürülür ($BaSO_4$ oluşumu). Çökelme tamamlanınca çözelti bir süre kaynatılır ve sıcakken süzülür. Kalan berrak süzüntüye biraz soda (Na_2CO_3) katılarak çözelti 24 saat dinlendirilir. Ayrılan $BaCO_3$ çökeltisi süzülür, HCl ile nötralleştirilen çözelti kristallendirilir. Ayrılan NaCl kristalleri bir kez daha suda çözülerek daha da arıtılabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

167. SODYUM METAFOSFATLAR

$$xNaH_2PO_4 \xrightarrow{\Delta} (NaPO_3)_x + xH_2O$$

Sodyum metafosfatlar sodyum dihidrojen ortofosfatın dehidrasyonunun son ürünleridirler. Isısal işlemi değiştirerek birkaç polimerik şekil hazırlanabilir. Bunlardan biri olan ve $P_3O_9^{3-}$ grubunu içeren trimetafosfat en iyi bilinenidir, bazen monometafosfat ya da $NaPO_3$ I olarak adlandırılır.

Genellikle, fakat uygun olmayan bir şekilde "heksametafosfat" olarak adlandırılan sodyum polimetafosfat (Graham tuzu) kalsiyum iyonlarını tutma yeteneği nedeni ile metafosfatların en yararlı olanıdır. Graham tuzu, iyonik ağırlıklarının 10000 ya da daha fazla olduğu gösterilen polianyonik metafosfat komplekslerini içeren çözeltiler vermek üzere suda çözünen bir seri sodyum fosfat camlarının son üyesidir. Heksametafosfat adını haklı çıkaracak başka bir şey yoktur.

Özellikleri

Susuz sodyum trimetafosfat kristalin yapıdadır ve suda çözünür, fakat kalsiyum tutma değeri yoktur. Trimetafosfat çinko, gümüş ya da baryum iyonları ile çöktürülmez. Sulu çözeltide trifosfat iyonları ara ürünü oluşumu ile ortofosfat iyonları vermek üzere yavaş hidroliz vukubulur. Trimetafosfat sodyum hidroksidin aşırısı varlığında 100°C'de bir kaç dakika ısıtıldığında çok hızlı olarak trifosfata dönüşüm vukubulur. Bunun tayini için yeterli bir kantitatif yöntem yoktur. Bunun yanısıra, kristaller $\alpha = 1.471$, $\beta = 1.476$, ve $\gamma = 1.480$ (± 0.002) olan iki eksenli negatif olduklarından, kırılma indeksleri vasıtası ile ayırdedilebilirler.

6-Hidratın ($Na_3P_3O_9.6H_2O$) kristalleri $\alpha = 1.433$, $\beta = 1.442$, ve $\gamma = 1.446$ (± 0.002) olan iki eksenli negatif triklinik rombohedraldirler. Bu kristaller oda sıcaklığında çiçek açtırıcıdırlar, 50°C'de hızla su kaybederler ve eğer 53°C dolayında hızla ısıtılırlarsa kendi kristallenme sularında erirler.

Sodyum polimetafosfat (Graham tuzu) 1.482 ± 0.002 değerinde bir kırılma indeksine sahip olan berrak bir camdır. Bu yöntemin heksametafosfat olarak adlandırılanın tayininde en güvenilir yöntem olduğunun belirlenmesine karşılık, Jones tarafından bulunan analiz yöntemini kullanarak % 92-95'in üzerinde polimetafosfat analizi verecek bir cam üretilememiştir.

Sodyum polimetafosfat suda yavaş çözünür, fakat çözünürlüğü fazladır. % 1'lik bir çözeltinin pH'sı yaklaşık 6.2'dir. Sulu çözeltilerde trimetafosfata depolimerize olur ve ortofosfata hidrolizlenir. Her iki reaksiyon da hızları büyük ölçüde sıcaklığa bağlı olarak aynı zamanda gerçekleşirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Hazırlanışı

A. SODYUM TRİMETAFOSFAT

Sodyum trimetafosfat ya sodyum dihidrojen ortofosfatı 5 saat süre ile 530°C'da ısıtmakla ya da bir camımsı sodyum metafosfatı 520°C'da 12 saat süre ile tutmakla hazırlanabilir. Eğer bu işlemlerden birincisi ile elde edilen ürün suda tam anlamı ile çözünür değil ise, daha düşük bir sıcaklıkta oluşan çözünmez polimeri uzaklaştırmak için bir süre daha ısıtmak gerekli olacaktır.

6-Hidrat ($Na_3P_3O_9.6H_2O$) şu şekilde hazırlanır: 51 gram (0.166 mol) susuz sodyum trimetafosfat oda sıcaklığında 160 ml suda çözülür. 45 ml doymuş sodyum klorür çözeltisi katılır ve karışım 4 saat süre ile karıştırılır. 23 gram (teorik miktarın % 33'ü) miktarındaki kristalin ürün süzülür ve havada kurutulur.

B. SODYUM POLİMETAFOSFAT (GRAHAM TUZU, $(NaPO_3)_x$)

Bir sodyum metafosfat eriyiğinin hızla soğutulması ile elde edilen cam yüksek derecede polimerleşmiş polimetafosfattır. 1:1 Sodyum: fosfor oranına sahip herhangi bir sodyum fosfatı berrak bir eriyik oluşturana kadar ısıtmakla ve sonra hızla soğutmakla hazırlanabilir. Sodyum dihidrojen ortofosfat, disodyum dihidrojen pirofosfat veya sodyum metafosfatın daha düşük bir polimeri bir platin kapsülde berrak bir eriyik elde edilene kadar 700-900°Ca ısıtılır. Bu eriyik sonra bir çelik tepsi üzerine dökülür ve hızlı soğumaya etki etmek ve daha düşük polimerlere dönüşümü önlemek için ikinci bir çelik tepsi ile örtülür. Camımsı "düğmeler" genellikle soğurken parçalanırlar, bu nedenle madde kaybı veya bozulmasını önlemek için çalışanlar dikkatli olmalıdır. Düğme soğuyorken tepsilerin kenarları çevresinde hafifçe tutan bir örtü yeterli korumayı sağlar. Eğer ürün soğuyorken parçalanmıyorsa, düğme bir örtüyle örtülmeli ve hafifçe bastırılmalıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

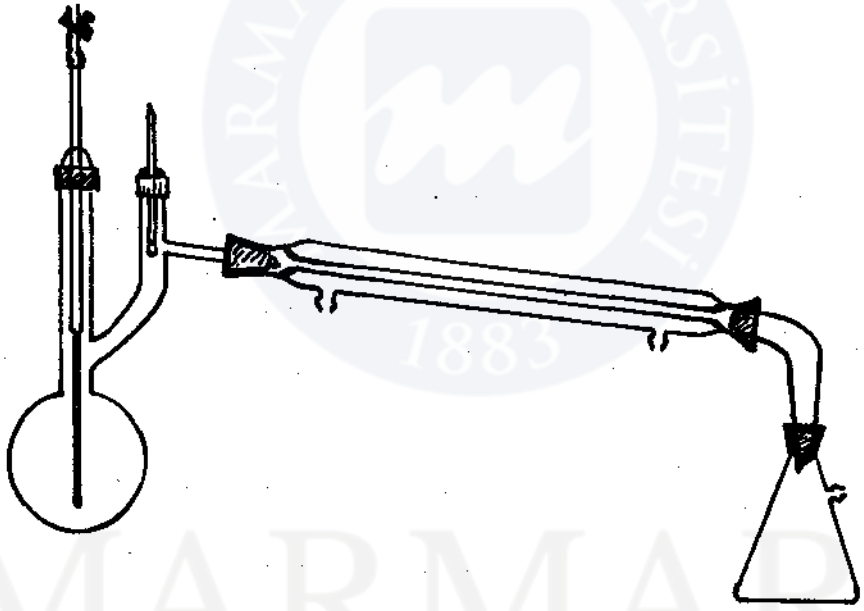
168. SODYUM MOLİBDAT: Na_2MoO_4

Özellikleri

M: 205.93 g/mol. Beyaz kristaller.

Hazırlanışı

2.9g molibden trioksid, 1.8g NaOH'in 50 mL sudaki çözeltisiyle karıştırılır. Ele geçen sodyum molibdat çözeltisinin vakumda buharlaştırılması için 100 mL'lik erlene, 100 mL'lik bir Klaisen balonu ve bir Liebig soğutucusu takılır. Soğutucunun ucuna bir allonj ve allonja bir lastik tıpa yardımıyla bir nuçe erleni bağlanır.



Klaisen balonunun ağızlarından birine bir termometre, diğerine ucu ince çekilmiş bir kapiller boru bağlanmıştır. Kapiler borunun ucuna kısa bir vakum lastiği ve lastiğe de bir Hoffman pensi takılır. Nuçe erleni bir su trombuna bağlanır ve tromp çalıştırılırken Hoffman pensiyle hava geçişi ayarlanarak düzenli bir kaynama sağlanır. Bolunun içinde kristaller oluşmaya başlayıp, bir lapa oluşunca önce ısıtma durdurulur ve sonra pens iyice gevşetilerek balona bol hava girmesi sağlanır. Vakuma son verilir. Balon içindeki karışım sıcak bir behere dökülür ve soğumaya bırakılır. Soğuyan çözelti süzülür ve ucu ısıtılarak ezilip yassılaştırılmış bir bagetle, süzgeç kağıdı arasında kristaller bastırılır. Kristaller bir porselen kapsülde, 100° C'lık etüvde kurutulur.

169. SODYUM NİTROZULPENTASİYANOFERRAT: $Na_2[(NO)Fe(CN)_5].2H_2O$

Özellikleri

Yakut kırmızısı renkli ortorombik bipiramidal kristaller şeklindedir. 16° C'da 2.5 kısım suda 1 kısım çözünür. M: 298 g/mol.

Hazırlanışı

4g $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$, 60 mL suda hafifçe ısıtılarak çözülür. 64 mL HNO_3 katılarak iyice karıştırılır. Karışım orta sıcaklıktaki su banyosunda, $FeSO_4$ çözeltisi ile alınan bir damla örnek yeşil bir çökelti verene kadar tutulur. 1-2 gün dinlendirilen çözelti Na_2CO_3 ile nötralleştirilir ve kaynatılır. Süzülen çözelti olabildiğince çabuk, küçük bir hacme kadar buharlaştırılır. Soğuduktan sonra, eşit hacimde etanol katılır, KNO_3'ın büyük bir kısmı çöker, süzülür. Süzüntü yeniden buharlaştırılarak değişiklendirilir ve kristallenmeye bırakılır. Koyu kırmızı renkli çözeltiden ayrılan kristaller emilerek süzülür ve biraz soğuk su ile yıkanır. Ana çözelti derişiklendirilerek kristallendirme verimi arttırılabilir.

$$K_4Fe(CN)_6.3H_2O + 6HNO_3 \rightarrow H_2[(NO)Fe(CN)_5] + 4KNO_3 + NH_4NO_3 + 7O_2$$

$$H_2[(NO)Fe(CN)_5] + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2[(NO)Fe(CN)_5].2H_2O + CO_2$$

170. SODYUM PERBORAT: $NaBO_3.4H_2O$

Özellikleri

Büyük ve saydam moklinik prizmalar şeklinde kristallenir. $NaBO_2.H_2O_2.3H_2O$ şeklinde de formüllendirilebilir. M: 153.88 g/mol. 20 C'da 100 g suda 1.17g çözünür.

Hazırlanışı

38.14g boraks, $Na_2B_4O_7.10H_2O$ ve 8g NaOH'in 265g sudaki çözeltisine 45g perhidrol (% 30 H_2O_2) katılır. Ayrılan kristaller süzülür ve sırasıyla soğuk su, alkol ve eterle yıkanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

171. SODYUM TRİFOSFAT (Sodyum Tripolifosfat)

$$2Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 \xrightarrow{\Delta} Na_5P_3O_{10} + 2H_2O$$

Sodyum trifosfat (daha çok tripolifosfat olarak adlandırılır), $Na_5P_3O_{10}$, genellikle tip I ve tip II olarak tanımlanan iki şekilde oluşur. Her iki tip, 2:1'lik bir sodyum:fosfat oranına sahip bir sodyum fosfatın (1) 2 molü ve 1:1'lik bir sodyum:fosfor oranına sahip olan bir fosfatın (2) 1 molünün bir karışımından, ısıtma tekniğini değiştirerek hazırlanabilirler. Fosfat karışımı ya ince öğütülmüş kuru tuzları iyice karıştırmakla, ya da uygun molar oran olan 5:3 oranında Na_2O ve P_2O_5 içeren bir çözeltiyi buharlaştırarak hazırlanabilir. Saf halde en kolay şekilde elde edilebildikleri ve tekrar kristallendirme ile çabukça saflaştırılabildikleri için ortofoslatların kullanılmaları önerilir. Trifosfat bir trimetafosfat çözeltisinin kuvvetli kostik çözelti ile reaksiyona sokulması ile de elde edilebilir.

Özellikleri

Sodyum trifosfatın iki tipi en çabuk şekilde x-ışını kırınımı resimleri vasıtası ile ayırdedilebilirler. İki tipin kırılma indeksleri aşağıdaki limitler arasında kaldıkları için bu yolla tanımlama yapmaya olanak vermeyecek kadar çok benzerdirler:

$\alpha = 1.473 \pm 0.004$, $\beta = 1.478 \pm 0.002$, ve $\gamma = 1.503 \pm 0.002$.

II Tipi sodyum trifosfat 450°C'nin altındaki sıcaklıklarda nisbeten kararlıdır, fakat 500-600°C arasına yeniden ısıtıldığında tip I'e dönüşür. Her iki tip de 620°C'nin üzerinde, erimiş polimetafosfat içinde pirofosfat kristalleri içeren bir eriyik vermek üzere ayrışırlar.

Her iki tip de suda çözünür, metastabil faz hemen ve daha çabuk bir şekilde çözünür. % 1 lik bir çözeltinin pH'ı, 9.7'dir. Trifosfat sulu çözeltide birer mol pirofosfat ve ortofosfata hidrolizlenir, hidrolizin hızı sıcaklığa bağlıdır. 70°C'de 60 saatte yalnızca % 15 hidrolizlenirken, 100°'de 6 saatte yaklaşık % 50 oranında hidrolizlenir.

Bir hidrat ($Na_5P_3O_{10}$) bilinmektedir ve tip I ya da II nin bir derişik sulu çözeltisinden NaCl ile doyurarak çöktürülebilir. 6-Hidrat 120°C civarında erimeksizin bozunur. 320°C'de 5 saat süre ile ısıtmakla susuz trifosfata hemen hemen tamamen yeniden dönüşür. Hidratın kristalleri $\alpha = 1.450$, $\beta = 1.452$ ve $\gamma = 1.480$ (± 0.002) olan iki eksenli pozitif düzgün dikdörtgen levhalardırlar.

Normal bakış için indeksler $\alpha' = 1.450$ ve $\gamma' = 1.470$'tir. Trifosfat için tam bir analiz yöntemi yayınlanmamış olmasına rağmen, varolan miktarın doğruluğu az olan bir varsayımı, bir geliştirilmiş Britske-Dragunov titrasyonu ile elde edilebilir.

Hazırlanışı

Kararlı faz olan sodyum trifosfat I, 1 mol sodyum dihidrojen ortofosfat ile 2 mol disodyum hidrojen ortofosfatın iyi hazırlanmış bir karışımını bir platin kapsülde iki saat süre ile 540-580°C'ye ısıtarak üretilir.*

Metastabil faz olan sodyumtrifosfat II, aynı ortofosfat karışımını bir platin kapsül içinde berrak bir eriyik elde edilene kadar sodyum trifosfatın 620°C olan ayrışma sıcaklığının oldukça üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılması ile üretilir. 850-900°C arasındaki sıcaklıklar gerekli olacaktır. Bu aşamaya erişildikten sonra sıcaklık ürünün en az iki saat yavaşça soğutulduğu 550°C'ye düşürülür.* Madde sonra mafıldan (fırından) alınır ve havada hızlı bir şekilde soğumaya bırakılır. 150-100°C arasındaki bir sıcaklıkta katı madde bir kristalin faz dönüşümüne giderek toz haline ufalanır. Bu olay II tipi için karakteristiktir, fakat I tipi için değildir.

★ Ürün eriyik halden hızla soğutulursa, bir cam elde edilir.

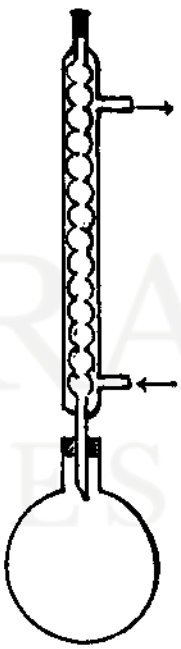
172. SODYUM TİYOSÜLFAT: $Na_2S_2O_3.5H_2O$

Özellikleri

M: 248.19 g/mol. Renksiz, monoklin kristallerden oluşur.

Hazırlanışı

25 g $Na_2SO_3.7H_2O$, 50 mL suda çözülerek, yuvarlak dipli bir balonda, 3g toz kükürt ile karıştırılır. Balona bir geri soğutucu takılır. Karışım, kükürdün çoğu çözününceye kadar, geri soğutucu altında kaynatılır. Soğutulan çözelti, süzülerek çözünmeyen kısımlardan kurtarılır. Süzüntü bir porselen kapsüle alınır. Su banyosunda derişiklendirilir. Soğumayla oluşan kristaller süzülür ve kurutulur.



$$Na_2SO_3 + S \longrightarrow Na_2S_2O_3$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

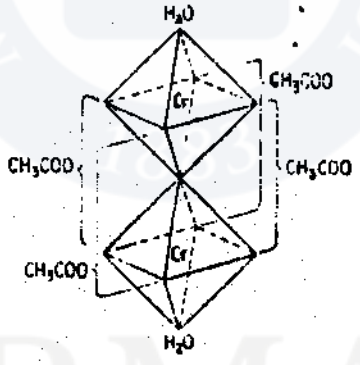
173. SUSUZ KROM (II) ASETAT ve MONOHİDRAT'ı

Özellikleri

Krom (II) asetat-1-hidrat, suda ve etanolde az miktarda çözünen koyu kırmızı renkli bir maddedir. Oksijen ile, kuruhalde iken yavaşça ve nemli iken daha hızlı reaksiyona girer. Kristal haldeki 1-hidrat asetatın dimerik birimlerini içerir ve $Cr_2(CH_3COO)_4.2H_2O$ şeklinde formüllendirilebilir. Molekül içi kısa krom-krom uzaklığı ve manyetik momentin düşük oluşu krom atomları arasında bağ oluşumunu göstermektedir. İki krom oktahedrası herbir krom atomu üzerinde su koordinasyonu için bir yer bırakarak 4 tane köprü yapıcı asetat grubu tarafından birarada tutulurlar (tepe-tepeye).

Açık kahverenkli susuz krom (II) asetat, monohidratından çok daha fazla reaktiftir. Yüksek konsantrasyonda oksijenle etkileşmesi maddenin kömürleşmesine neden olur, çok düşük konsantrasyonlar ise farkedilir bir renk değişimine neden olur. Madde yalnızca mutlakhavasız ortamda kullanılabilir.

Krom (II) asetat genellikle diğer krom (II) bileşiklerinin hazırlanmasında başlangıç maddesi olarak kullanılır.



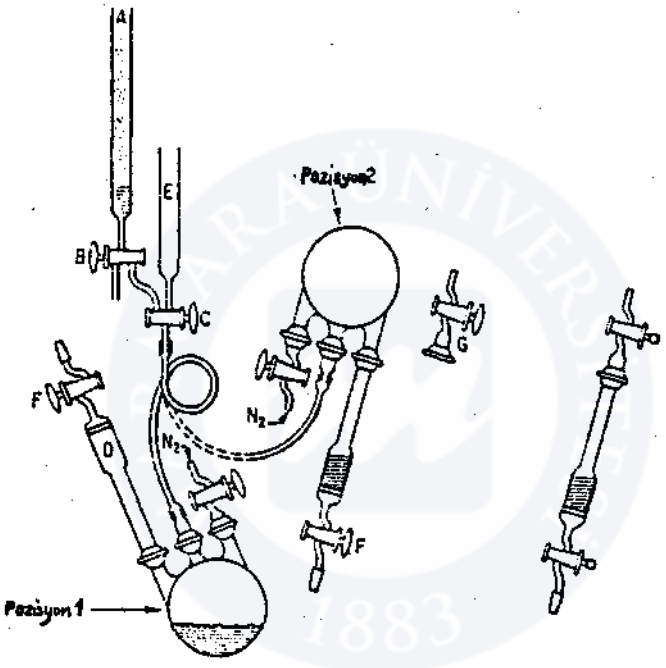
Krom (II) asetat monohidrat'ın dimerik yapısı.

Hazırlanışı

Düzenek şekilde gösterildiği gibi kurulur. 40 cm uzunluğundaki ve 20 mm çapındaki A Jones indirgeyicisi; granüle haldeki çinkoyu 10-20 meşlik seyreltik bir HCl çözeltisi 1 M ile yıkayarak, çinkoyu seyreltik bir cıva (II) klorür 0.1 M çözeltisi ile etkileştirerek malgamlaştırılarak ve sonra da destile su ile ve çok az $1 N H_2SO_4$ ile yıkayarak alışılagelmiş şekilde hazırlanır. B'de 2 cm'lik bir cam pamuğu tıpası monte edilmiştir. B musluğunun serbest kolu, kolonun hazırlanmasında kullanılan sıvının akıtılarak dışarı alınması için kullanılır. Çinko amalgam kolonu yaklaşık 45 cm yüksekliktedir. Özel C musluğu 10 mm'lik bir iç çapa sahiptir, aşağıdaki koluna 2 feet uzunluğundaki bir Tygon boru vasıtası ile 500 mL'lik 3 boyunlu bir balon bağlantılandırı-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

lır. Bu düzenleme, kolonü sarsmaksızın balonun monte edilmiş D süzücüsü ile birlikte kullanımını sağlar. Süzücü, yaklaşık 4 cm çapında bir kaba, sinterleşmiş cam süzücüdür. D süzme bölmesi, süzücünün ağız kısmına bir küresel bağlantı yerini*, bir F vakum musluğunu ve sap kısmına bir küçük standart tıpa bağlantısını monte ederek hazırlanır. Hem F'de hem de G'de vakum musluklarının olması gerekir.



Krom (II) bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılan düzenek.

Reaksiyonlardan önce ve reaksiyonlar sırasında düzenekten azot geçirilir. Azot, alkali pirogallol, amonyaklı bakır (I) ve krom (II) klorür sulu çözeltisi doldurulmuş kulelerden (gaz yıkama şişesi) geçirilerek oksijenden temizlenir. Krom, yıkama şişesinin dibindeki Zn amalgamı vasıtasıyla 2 değerli tutulur. Aşırı azot basıncının oluşumunu önlemek için bir cıva basınç düşürücü (içinden belli basınçtaki gaz geçebilir) kullanılmalıdır. Isıtılmış disk normalde azot akımı için bir çıkış olarak kullanılır fakat indirgeyici ve ikinci besleme kabı E, F süzücü musluğunu kapatarak azot ile yıkanabilir. Düzenek yıkandığında, E besleme kabından 16 g (0.2 mol) susuz sodyum asetatın 35 mL sudaki kaynayan bir çözeltisi konulur*. Yavaş bir azot akımı sürdürülür. 9 g krom (III) klorür-6-hidrat'ın 15 mL 0.4N H_2SO_4'teki bir çözeltisi indirgeyicinin üst kısmın-

dan dökülür. Krom çözeltisinin akış hızı B musluğu ile kontrol edilebilir. Aşırı hız kullanılırsa indirgenmenin tamamlanmaması olasılığı vardır. Krom klorürden sonra, kolondan alınan sıvı krom tarafından yalnızca hafifçe renklendirilmiş olana kadar destile su dökülür. Bu yaklaşık 125 mL gerektirir.

$$CrCl_3.su + e^- \longrightarrow CrCl_2.su + Cl^-$$

$$CrCl_2.su + 2NaC_2H_3O_2 \longrightarrow Cr(C_2H_3O_2)_2.su + 2NaCl$$

$$Cr(C_2H_3O_2).su \xrightarrow{\text{vakum}} Cr(C_2H_3O_2)_2.H_2O$$

$$Cr(C_2H_3O_2)_2.H_2O \xrightarrow[100°C]{\text{vakum}} Cr(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$$

Balon, mavi renkli krom (II) çözeltisini dağıtmak için elle çalkalanır. Hemen bir koyu kırmızı renkli çökelti oluşur. Balonun zaman zaman çalkalandığı 10 dakikalık süreden sonra 3 boyunlu balon, şekilde gösterildiği gibi, 2 durumuna çevrilmelidir. Yerçekimi ve düşük azot basıncı sıvıyı süzgecin üzerinde nemli krom (II) asetatın bir katı kekini bırakarak süzgeçten akmaya zorlar. İstenirse emme uygulanabilir ve sap kısmındaki musluk vasıtasıyla kontrol edilebilir. Yıkama suyu, özellikle çinko krom tuzlarının eser miktarları ile kirlendiği zaman, çinko kolon suyun çözünmüş oksijen içeriğini indirgemekte etkili olduğundan, Jones indirgeyicisi içinden katılabilir. Yine de, bu şekilde düzeneğe katılan su çinko ile kirlenir ve çinko kirlenmesi minimuma indirilmek istenirse, E bölmesi vasıtası ile taze kaynatılmış veya havası giderilmiş yıkama suyu katılmalıdır.

Yıkama için suyun 50'şer mL'lik üç kısmı kullanılır. Her biri nemli krom (III) kekinin içinden yavaşça süzdürülür. Son kısım tamamen süzüldükten sonra azot dağıtım borusu azotun süzgeç içinden ve üstündeki kekin içinden yukarıya doğru geçmesi için hızla süzme bölmesinin sap kısmına aktarılır. Nemli krom (II) asetat bu şekilde korunurken, 3 boyunlu balon süzme bölmesinden ayırılabilir ve yerine süzme bölmesi kapağı G, musluğu açık durumda monte edilebilir. Gazla yıkama işlemi süzme başlığının iç kısmından bütün havayı uzaklaştırmaya yetecek kadar uzun süre sürdürülür ve sonra süzme bölmesindeki her iki musluk da kapatılır. Bir mekanik vakum pompası ile oda sıcaklığında 4-6 saat süre ile bölmeye vakum uygulanması örneği 1-hidrata dehidrate edecektir. Verim: 6.2 g (% 96), Analizi: $Cr(C_2H_3O_2)_2.H_2O$ için: Hesaplanan, Cr: 27.65; C, 25.54; H, 4.29. Bulunan: Cr, 27.3; C, 25.4; H, 4.3

Hidrasyon suyu bölmeye 100°C'de 2 saat vakum uygulamakla uzaklaştırılabilir. Susuz bileşiğin verimi 5.5 g'dır ($CrCl_2.6H_2O$'ya göre % 95). Analizi: $Cr(C_2H_3O_2)_2$ için; Hesaplanan, Cr, 30.58; C, 28.24; H, 3.56. Bulunan: Cr, 30.7; C, 27.8; H, 3.4.

* Alışılagelmiş standart tıpa bağlantıları da reaksiyon balonunda uygundur. Süzme bölmesi D bir erkek bağlantı ile (B34/45) bağlantılandırılır. Reaksiyon balonu üzerindeki diğer iki bağlantı B24/40 bağlantılarıdır. Bütün bağlantılar yaylı kıskaçlarla yada sağlam lastik bantlarla yerlerine tutturulmalıdırlar.

★ Ortamın mutlak oksijensiz olduğundan emin olmak için sodyum asetat çözeltisini reaksiyon balonunda yaklaşık 5 dakika kaynatmak ve sonra bir yavaş azot akımı altında soğutmak uygun olur. Bu safhada çıkış F musluğundan yaptırılır.

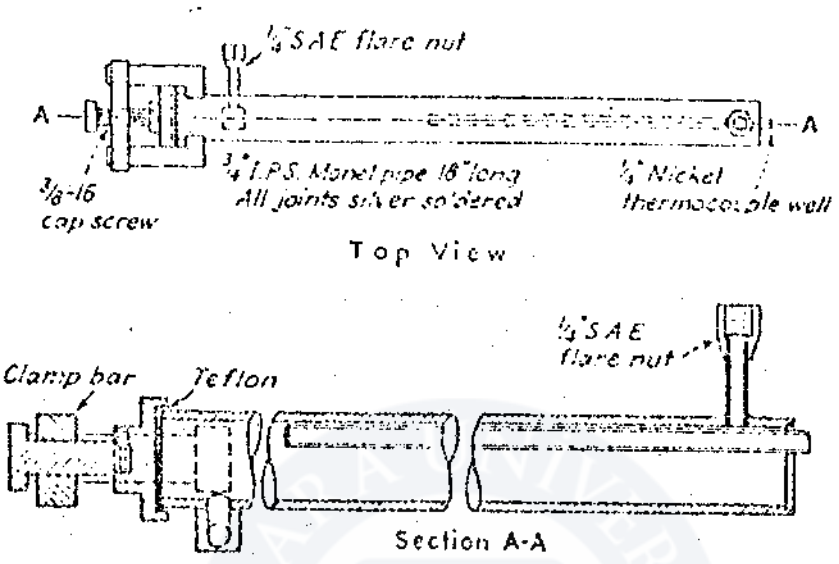
174. SUSUZ METAL FLORÜRLERİ

Susuz florürlerin, özellikle yüksek değerlikli metal florürlerinin hazırlanması hem gerekli olan özel cihaz ile ve hem de bileşiklerin kendilerinin kullanımları ile ilgili olarak çok sayıda benzersiz sorunu ortaya koyar.

Literatürde klorür ve oksitlerle reaksiyona girmek üzere susuz hidrojen florürden yararlanan çok sayıda hazırlama yöntemleri vardır. Susuz florürler çoğu halde böyle yöntemlerle elde edildiklerinden, her zaman olmasa bile sıklıkla koordinasyon, adsorpsiyon ya da kemisorpsiyon ile tutulmuş hidrojen florürün değişen miktarları ile kirlenirler. Bundan başka, alkali florürleri dışında çok sayıda florürlerle hızla bileşiğin KF.HF gibi "biflorür" tipi oluşur. Bu nedenlerle, daha yüksek değerlikli bileşikler için başlangıç maddeleri olarak görev görebilecek olan daha düşük değerlikli florürlerin hazırlanmasında dahi aşağıdaki özel işlemlerde susuz hidrojen klorür kullanılmaz. Bütün durumlarda florür elementer florür halinde sağlanır.

Simons ve Cady tarafından açıklandığı gibi hazırlanan bir florür kaynağının sağlanabileceği farzedilmektedir. Arzu edilirse, çalıştırmaya hazır bir küçük oluşturma ünitesi satın alınabilir veya gaz silindirler içinde elde edilebilir. Hazırlamaların yürütülmeleri için hiç değilse 150 mL/dakika hızında bir akış gerekecektir. Florürden eser miktardaki hidrojen florürün; susuz sodyum florür peletleri içeren ve 100°C'de tutulan bir nikel absorpsiyon borusunun izlediği, kuru buz içindeki bir soğuk tuzak vasıtası ile uzaklaştırılması en iyisidir.*

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Fluorlama reaksiyonlarını gerçekleştirmek için kullanılan metal reaktör.

Reaktörün nikel ya da monelden yapılmış, çok yeterli bir genel tipi şekilde gösterilmiştir. Bu ünite; anlatılacak bütün hazırlamalar için, florürü ya da susuz hidrojen florürün kullanımını kapsayan çok sayıda diğerleri için olduğu gibi uygundur. Geliştirici değişiklikler yapılabilir fakat dizayn özelliklerinin çoğu önemli miktardaki deneyimin sonucudurlar ve özellikle deneyimsiz işçiler tarafından yapılacak olan değişiklikler dikkatle yapılmalıdırlar. Bakır da kullanılabileceği halde, bağlantılar için gümüş ile kaynaklanmış eklemleri olan nikel boru kullanılması iyi olur. Aksine bir tarif verilmedikçe, vanaların gösterildiği yerlerde Hoke kör-nokta pirinç iğne vanalarının kullanılması yeterlidir.

Reaktanlar reaktöre 1/2 inç çapındaki nikel borunun 10 inçlik bir uzunluğunun bir uçtan diğer uca doğru yarılması ve reaktör içinde zayıf bir uyum korunacak şekilde olabildiği kadar açık yayılması ile yapılmış olan bir tepsi içinde konulmalıdırlar.

Florür basınç tahliyelerini ya da atmosferik kapamaları sağlamak için % 98'lik sülfürik asit içinden emniyetle habbecikler halinde geçirilebilir. Eğer cam kapaklar kullanılırsa bunlar metal sisteme bakırdan-cama Housekeeper kapakları ile bağlantılandırılmalıdırlar.**

Hidrojen florür, florür ve bazı metal florürleri et ile temasa geldiklerinde acı veren yanıklar oluştururlar. Yanıkları önlemek için dikkat sarfedilmelidir fakat kaza ile vukubulurlarsa kireç suyu ya da seyreltik amonyağa uzun süreli daldırma uygulanmalıdır. Eğer beyaz su kabarcıkları oluşursa kabarmış doku alınmalıdır ve kabarcığın altındaki doku borik asit ya da mağnezya gibi ılımlı bir reaktan ile muamele edilmelidir. Buz paketleri florür yanıklarının acısını azaltır. Bütün kimyasal yanıklarla olduğu gibi, su porsiyonları ile derhal yıkama, kullanılacak en iyi ön işlemdir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

A. NİKEL (II) FLORÜR

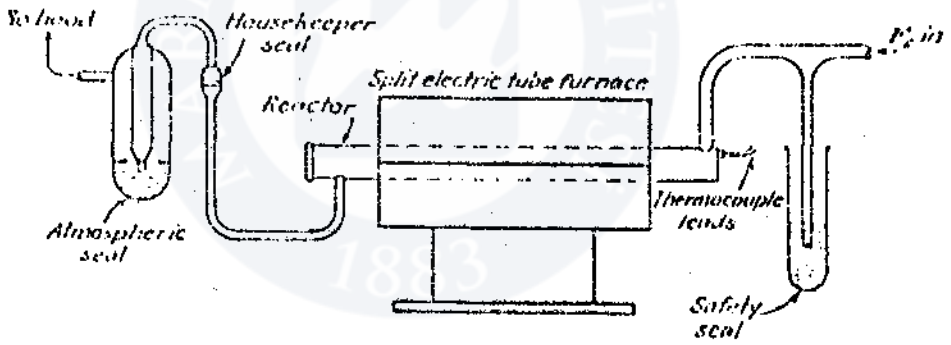
$$NiCl_2 + F_2 \rightarrow NiF_2 + Cl_2$$

Nikel florür bir yüksek değerli florür olarak sınıflandırılamaz, yine de tam olarak karakterize edilmiş olanıdır. Aşağıda detayları verilen işlem susuz florürün basit bir tipinin hazırlanmasında kullanılacak olan metodun mükemmel bir örneğini oluşturur. Bir kaç sorun ortaya çıkar. Ürün, bu şekilde hazırlandığında susuz nikel florür nem çekici olmadığından güçlükle karşılaşmadan kullanılabilir.

Özellikleri

Nikel florür açık sarı renkli homojen bir tozdur. Hidrate nikel florür ile karıştırılmadığı sürece nem çekici değildir, suda çözünmez fakat seyreltik amonyum hidroksitte çözülür.

Hazırlanışı



Nikel (II) fluorür hazırlanması için reaksiyon düzeneği.

Giriş kısmında verilen reaktör bu hazırlama için bir değişiklik yapılmaksızın kullanılır. Reaktör, şekilde gösterilen reaksiyon silsilesinin bir parçasını oluşturur.

50 g hidrate nikel klorür bir mafil fırınında 350°C'de bir porselen kapsül içinde kurutulur. Bir miktar hidroliz oluşur fakat maddenin nikel oksit ile kirlenmesi reaksiyonu etkilemez çünkü nikel oksit fluor ile orta derecede hızla reaksiyona girer. Kurutulmuş nikel klorür 30 meşlik elekten geçecek şekilde öğütülür ve nikel reaksiyon tepsisine olabildiği kadar ince bir tabaka halinde yayılır.

Doldurulan tepsi reaktör içine yerleştirilir ve fırının sıcaklığı 350°C'a yükseltilirken nikel klorürün üzerinden fluor geçirilir. Bu sıcaklıkta 3 saat geçtikten sonra (ya da fluor oluşturucusunun bilinen üretme hızı ve zamandan tahmin edilen, hesaplanan fluor miktarının iki katı örneğin üstünden geçtiğinde) çıkan gazlar; gazı yalnızca bir dakika seyreltik alkali içinden habbecikler halinde geçirerek, nitrik asit ile asitlendirilerek ve gümüş nitrat katılarak klorür bakımından test edilir. Fluor akımı klorür testi negatif sonuç verdikten sonra 1 saat sürdürülür. Fluor akımında soğuttuktan sonra sistem azot ile yıkanır ve ürün homojen, açık sarı renkli bir toz halinde alınır.

Ürün kullanılana kadar bir desikatör içinde korunmalıdır. Verim pratikçe teorik miktardadır, ürün olarak 18-19 g elde edilir.

B. KOBALT (III) FLORÜR

$2CoCl_2 + 3F_2 \rightarrow 2CoF_3 + 2Cl_2$

Kobalt (III) florürün fluorokarbonların üretiminde yararlı bir fluorlandırma vasıtası olduğu bulunmuştur; çok çeşitli fluorlandırma reaksiyonlarında elementel fluorun yerine kullanılabilir. Kobalt (III) florürü ısıtarak elementel fluor elde edilemezse de elementel fluorun kullanımı dışında elde edilemeyecek olan yüksek değerlikli uçucu fluorürlerin hazırlanmasında kullanılabilir.

Özellikleri

Kobalt (III) florür incelendiğinde amorf görünen açık kahverenkli bir tozdur. Nemli havada hidrojen florür oluşumu ile hidrolize uğrar ve koyu kahverenkli olur. Su ile ve hidrokarbonlarla şiddetle reaksiyona girer. Hava geçirmeyen bir metal kapta saklandığında oldukça kararlıdır ve uzun süre korunabilir. Yoğunluğu 18°C'de 3.89 g/mL'dir.

Hazırlanışı

Susuz nikel florürün hazırlanmasında kullanılana tam anlamıyla benzeyen bir reaktör düzeneği gereklidir.

50 g hidrate kobalt (II) klorür bileşik tamamen dehidrate olana kadar bir porselen kapsülde ısıtılır. Siyah renkli kobalt oksidin eşlik eden oluşumu ile olan hidroliz güçlüğe neden olmaz. Sıcak kobalt (II) klorür bir sıcak porselen havana aktarılır ve olabildiğince hızlı bir şekilde üniform bir toz haline öğütülür. Öğütmeden sonra madde nikel reaktör tepsisine aktarılır, ve tepsi reaktör içine yerleştirilir. Tepsinin ve içindekilerin reaktörün içine sokulması sırasında reaktör içinden kuru azot akımı geçirilmesi gerekli değildir fakat önerilir.

Yapılan bir deneme çıkış gazlarında klorür olmadığını gösterdikten sonra fluor akımı başlatılır ve fırın 250°C'ye ısıtılarak bu sıcaklıkta 3 saat tutulur. Sonra fluor, ürünün alınmasına hazırlık olarak sistemden kuru azot ile boşaltılır. Bir sıkı-uyan yaylı raptiye (çıtçıt gibi, içeriye giren) kapağına sahip bir metal kap temizlenir ve kurutulur, kaptaki havaya kuru azot ile tümüyle yer değiştirilir. Kap sonra kobalt (III) florürü içeren reaktörün yanına yerleştirilir. Reaktör kapağı kaldırılır, tepsi çekilir ve ürün kaba olabildiğince çabuk aktarılır (1-3 saniye yeterlidir), sonra kabın kapağı kapatılır.***

Ürün nemli havada duman oluşturan ve koyu kahverenkli olan açık kahverenkli bir tozdur. Kuru bir kutu içinde kolaylıkla kullanılabilir ve elementler için ya da daha alışılmış olarak

iyodometrik yöntemleri kullanarak elde edilebilir fluor için analizlenebilir. Verim 22-23 g arasında değişebilir (teorik miktarın % 90-95'i).

C. GÜMÜŞ (II) FLORÜR

$$AgCl + F_2 \rightarrow AgF_2 + 1/2Cl_2$$

Gümüş (II) florür genelde kobalt (III) florür kadar yararlı olmamasına rağmen mükemmel bir florlandırma vasıtasıdır. Gümüş (II) florür, çoğu maddelerle kobalt (III) florürün yaptığından daha şiddetli şekilde reaksiyona girer ve bu nedenle kullanımı daha zordur. Ayrıca, daha higroskopiktir ve sürekli olarak kuru bir atmosferde saklanmalıdır.

Özellikleri

Gümüş (II) florür çoğu zaman sarı renkli bir buğu (yüzeyde ince toz tabakası) sergileyen, grimsi siyah renkli amorf bir katıdır. Su ile çok şiddetle reaksiyona girer ve çok nem çekicidir, atmosfer nemine açık kaldığında kaygan siyah bir kütleye dönüşür.

Hazırlanışı

50 g taze çöktürülmüş gümüş klorür 110°C'de gece boyu kurutulur, 30 meşlik elekten geçecek kadar öğütülür, ve sonra reaksiyon tepsisi içine ince bir tabaka halinde yayılır. Reaksiyon tepsisi reaktör içine yerleştirilir ve 200°C'lik bir fırın sıcaklığında fluor etkisine açık bırakılır. Çıkış gazında eser miktarda klor gazı bulunmayıncaya kadar tepsi üstündeki madde üzerinden fluor geçirilir ve sonra 3 saatlik bir ek süre daha geçirilir. Fluor kuru azot ile dışarı atılır ve ürün ya kobalt (III) florürün hazırlanmasında anlatılan tekniği ya da aşağıda detaylı olarak anlatılan daha uygun olan işlemi kullanarak alınır.

Reaktör borusu ile aynı çaptaki ve orta yerinden kapatılmış bir yan kolu olan bir cam boru yan kol vasıtası ile bir kuru azot kaynağına bağlanır ve bu gazla iyice yıkanır. Reaktör içinden ve çıtçıt kapaklı bir metal kaba aktarılır.

Cam aktarma borusu içinden azot geçirilirken reaktör açılır ve aktarma borusu reaktörün ağzının karşısına yerleştirilir; tepsi içindekilerle birlikte cam aktarma borusunun içine çekilir, aktarma borusu sonra kapatılır ve pozitif basınç altında bir kuru kutuya yerleştirilir. Kuru kutu içinde elde edilebilen fluor temeline göre yukarıdaki işlemle teorik miktarın % 90-95'i kadar (45-48 g) gümüş (II) florür elde edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

175. TETRAAMMİN BAKIR (II) KLORÜR: $[Cu(NH_3)_4]\ Cl_2.H_2O$

Özellikleri

Koyu mavi renkli saydam kristallerden oluşur. Suda kolay çözünür. Havada NH_3 kaybettiğinden ağzı iyi kapanan şişelerde tutulmalıdır. M = 202,454 g/mol

Hazırlanışı

Önce $CuCl_2$, bakır oksid veya karbonatın HCl'de çözülmesiyle ya da bakır sülfat çözeltisinin $BaCl_2$ çözeltisiyle reaksiyonundan elde edilir. (yeşil kristaller, $CuCl_2\ .H_2O$). Bu madde NH_3 ile çeşitli kompleks yapılar verir. Örneğin, $CuCl_2\ .2H_2O$'nun sudaki çözeltisi, NH_3 ile doyurulur ve 0°C'da derişiklendirilirse, 5mol NH_3 ve 1 mol su içeren pentamin bakır (II) klorür kristalleri ayrılır, $[Cu(NH_3)_5]Cl_2\ H_2O$. Aynı çözeltiye oda sıcaklığında alkol katılırsa 4mol NH_3 ve 1 mol H_2O içeren tetramin bakır (II) klorür kristalleri ele geçer, $[Cu(NH_3)_4)\ Cl_2\ .H_2O$. 17g kristalize $CuCl_2\ .2H_2O$, 15 mL ılık suda çözülür. Henüz sıcakken bir balona süzülen çözeltiden gaz NH_3 geçirilir. Bu amaçla, 100 mL der.NH_3 bir balonda ısıtılarak çıkan gaz boş bir yıkama (emniyet) şişesinden sonra çözeltiye gönderilir. Bu sırada kaynar dereceye kadar ısınan çözeltiden su buharlaşmasını önlemek için balon dıştan buzlu su ile soğutulur. Çözeltinin rengi koyu mavi olduğunda 8mL alkol katılır. Sonra balon dıştan buzla soğutularak, çözeltinin NH_3 ile iyice doyması sağlanır. Ayrılan kristaller süzülür, biraz NH_3 içeren alkolle, der.alkolle ve en son eterle yıkanarak havada kurutulur. Verim: 15-18 g.

176. TETRAAMMİN BAKIR (II) SÜLFAT: $[Cu(NH_3)_4]\ SO_4.H_2O$

Özellikleri

Koyu mavi renkli, saydam kristallerden oluşur. 4 mol NH_3 ve 1 mol kristal suyu içerir. ($CuSO_4\ .4NH_3\ .H_2O$). M = 245,54 g/mol

Hazırlanışı

Kristalize $CuSO_4\ .5H_2O$'nun, amonyakla doyurulmuş sulu çözeltisinden ya da böyle bir çözeltiye alkol katılarak kristallendirilebildiği gibi, ince toz edilen bakır sülfatın üzerinden amonyak gazı geçirilerek de elde edilebilir. 25g $CuSO_4\ .5H_2O$, 25 mL suda ısıtılarak çözülür. Oluşturduğu çökelti yeniden çözününceye kadar (yaklaşık 30 mL) NH_3 katılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözelti uzunca bir behere alınır ve üzerine bir cam baget yardımıyla cam kenarından dikkatle akıtarak iki tabaka oluşturacak şekilde 30 mL alkol katılır. Alkol 1:1 oranında % 96'lık alkol ve su karışımıdır. Bu tabakaların üzerine de 29 mL % 96'lık alkol yine bir tabaka oluşturacak şekilde katılır. Oluşan koyu mavi renkli berrak çözelti birkaç saat soğukta ya da 5-6 gün kendi halinde bırakılır. Oluşan kristaller nuçeden süzülür, önce 1:1 alkol/NH_3 karışımıyla, sonra alkol ve eterle yıkanır. Oda sıcaklığında kurutulur. Verim: - Teorik değere yakındır.

177. TETRAAMMİN ÇİNKO SÜLFAT: $[Zn(NH_3)_4)\ SO_4 .3H_2O$

Özellikleri

İnce iğnecikler şeklinde kristallerden oluşur. M = 283,38 g/mol.

Hazırlanışı

Metalik çinkonun seyreltik H_2SO_4 içinde çözülerek kristallendirilmesiyle elde edilen $ZnSO_4 .7H_2O$ (renksiz saydam kristaller), amonyakla doyurulmuş soğuk sudan tetramin çinko sülfat şeklinde kristallenir. 50g $ZnSO_4 .7H_2O$, iyice soğutulmuş amonyak çözeltisinde çözülür ve soğutma sürdürülerek içinden biraz daha amonyak gazı geçirilir. Berrak çözelti dinlendirilirse iki faz oluşur. Amonyak geçirilmeden birkaç gün bekletilirse, büyük yapraklar şeklinde kristaller ayrılır. Amonyak geçirilmesi sürdürülürse fazla sayıda püsküllü iğnelerden oluşan kristaller ayrılır. Ayrıca eğer bu iki fazlı çözeltiye ayni hacimde alkol katılırsa, iki faz birbirine karışmadan, fazların sınır yüzeyinde ince iğneler şeklinde Tri amin çinko sülfat ayrılır, $Zn(NH_3)_3SO_4$.

178. TETRAAMMİN KOBALT (III) BROMÜR: $[Co\ (NH_3)_4\ Br_2]+Br$

Özellikleri

Sarımsı-yeşil renkte çok ince tozdur. Suda güç çözünür. Işığa duyarlı olduğundan, ancak karanlıkta bozunmadan saklanabilir. Sıcak ve seyreltik amonyakta çözüldükten sonra bromür asidi (HBr) ile asitlendirilirse ve yarım saat kadar su banyosunda tutulursa, menekşe renkli çok ince bir toz şeklindeki Pentamin kobalt (III) bromüre dönüşür, $[Co(NH_3)_5\ Br]\ Br_2$. M = 286,772 g/mol.

Hazırlanışı

Tetramin kobalt (III) tuzlarından birinin sudaki çözeltisi, der.HBr çözeltisiyle hafifçe ısıtılır ve soğumaya bırakılır. 20g Tetramin kobalt (III)-karbonato-nitrat kompleksi, $[Co(NH_3)_4\ CO_3]\ NO_3$, bir balonda 80g der.HBr asidi çözeltisi ile açık alev üzerinde hafifçe çalkalayarak çözülür. Karışımın rengi önce CO_2 çıkışı ile kırmızımsı kahverengi, sonra soluk kahverengi ve sonunda donuk yeşil olur $[Co(NH_3)_4\ Br_2]^+$, $[Co(NH_3)_4(H_2O)\ Br]^{2+}$. Çözeltinin rengi değişmez olunca, karışım oda sıcaklığına soğutulur ve içine 50 mL daha soğuk su katılır. Bu arada ayrılan çökeltide az oranında aqua-tetramin Co (III) bromür tuzu vardır, $[CO(NH_3)_4\ (H_2O)\ Br_2].\ Br_2$. Bu kompleks suda daha kolay çözüldüğünden, çökelti az su ile yıkanarak, uzaklaştırılabilir. Yıkanan çökelti süzülür ve mor renkte geçen yıkama suyu tümüyle renksiz olana dek soğuk su ile yıkanır. Verim: 24g.

179. TETRAAMMİN PLATİN (II) KLORÜR $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$

Özellikleri

Renksiz, uzun iğnelerden oluşur. İçerdiği 1 mol kristal suyunu 110° C'da kurutulduğunda kaybeder. 250°C'da 2 mol NH_3 kaybederek sarı renkli Diamin platin (II) klorür'e dönüşür. $Pt\ (NH_3)_2\ Cl_2$ (Reiset tuzu). M = 334,004 g/mol

Hazırlanışı:

Mağnus tuzu $[Pt(NH_3)_4\ (PtCl_4]$'nun çözeltisinin ya da tetrakloro platinat asidi (H_2PtCl_4)'nin fazla oranda NH_3 ile kaynatılmasıyla oluşur. Çözelti derişiklendirilerek alkolle çöktürme uygulanır. 1g Magnus tuzu 10 mL der.NH_3 çözeltisi ile geri soğutuculu küçük bir balonda 1-2 saat kadar kaynatılır. Madde tümüyle çözününceye kadar gerekiyorsa biraz daha NH_3 katılarak kaynatılır. Çözelti süzülür ve içine hacminin 4 katı kadar alkol katılır. Çözelti su banyosunda biraz derişiklendirilir. Kahverenkli bulanıklık şeklinde ayrılan madde süzülür. Berrak çözelti soğumaya bırakıldığında kristallenme başlar. Oluşan kristaller süzülür, ton tabağı üzerinde kurutulur. Saflaştırma için, biraz hayvan kömürü ile kaynatılır, kaynar sıcaklıkta süzülür. Dinlendirilerek kristallendirilir.

180. TETRAPİRİDİNODEMİR (II) KLORÜR (Sarı Tuz) : $[Fe(C_5H_5N)_4]Cl_2$

Özellikleri

Ürün kapalı kaplarda korunduğunda kararlı olan sarı renkli kristalin bir maddedir. Hava etkisinde zamanla karakteristik sarı rengi açık sarıya ve hatta beyaza döner.

Hazırlanışı

$$FeCl_2 + 4C_5H_5N \rightarrow [Fe(C_5H_5N)_4]Cl_2$$

Yaklaşık 500 mL saf piridin 1 litrelik yuvarlak dipli bir balona konur. Sıvının içinden bir CO_2 akımı geçirilir ve kaynama noktasına kadar dikkatle ısıtılarak çözünmüş oksijeni uzaklaştırılır. Sıvı oda sıcaklığına soğumaya bırakıldığında balon CO_2 ile dolu olarak tutulur. Yavaşça ve dikkatli bir şekilde 125 mL doymuş saf demir (II) klorür katılırken -Kongo kırmızısına karşı nötral- sıvının iyi karışmasını sağlamak üzere bir CO_2 akımının sıvının içinden habbecikler şeklinde geçmesi sağlanır.*

Çözeltinin ilk damlaları katılır katılmaz şiddetli bir sarı renk gözlenir. Kısa sürede sarı renkli kristalin bir katı ayrılır. İşlem tamamlandıktan sonra, karışım CO_2 atmosferi altında en az 12 saat tutulur. Sonra kristaller trompla ayrılır ve az miktarda piridin ile yıkanır. Kristaller havası boşaltılmış -vakum- bir desikatörde $CaCl_2$ üzerinde kurutulurlar.

Verim, 180-185 gramdır.

* Teknik $FeCl_2$, Fe (III) klorür içerebilir ve çok fazla asidik olabilir. Bunun toz şeklinde demir aşırısıyla etkileşimi sağlanırsa amaca uygun bir çözelti elde edilebilir. Eğer çok saf $FeCl_2$ isteniyorsa, saf HCl ve elektrolitik demirden doğrudan hazırlanabilir.

181. TRİS (ETİLENDİAMİN) KOBALT (III) KLORÜR : $[Co(en)_3].Cl_3$

Özellikleri

Tris(etilendiamin)kobalt (III) klorür suda hemen çözünen fakat alışılagelmiş organik çözücülerde çözünmeyen, portakal-sarı renkteki iğnecikler şeklinde kristallenir. 6N HCl'deki çözünürlüğü yaklaşık % 3'dür. 200°C'a kadar yüksek sıcaklıklarda kararlıdır ve, H_2S ve NaOH ile oldukça yavaş bozunur.

Hazırlanışı

$4CoCl_2 + 8C_2N_4(NH_2)_2 + 4C_2H_4(NH_2)_2.HCl + 0_2 \rightarrow 4[Co(en)_3].Cl_3 + 2H_2O$

61 g % 30'luk etilendiamin 17 mL 6N HCl ile kısmen nötralleştirilir ve oluşan karışım 24 g kobalt klorür-6-hidratın 75 mL sudaki bir çözeltisinin içine dökülür. Kobalt çözeltiden 3 saat süre ile şiddetli bir hava akımı geçirilerek yükseltgenir. Çözelti yüzeyin üzerinde bir kabuk oluşana dek (hacim yaklaşık 15-20 mL olmalıdır) bir buhar banyosunda buharlaştırılır, sonra 15 mL derişik HCl ve 30 mL etil alkol katılır. Soğutmadan sonra, tris (etilendiamin) kobalt (III) klorür kristalleri süzülür ve yıkama suları renksiz oluncaya kadar alkol ile yıkanır. Daha sonra eterle yıkanarak, etüvde kurulurlar. Verim 31 g'dır (% 89).

182. TRIS (ETİLENDİAMİN) KROM (III) TUZLARI

Özellikleri

Tris (etilendiamin) krom (III) tuzları (luteo kromik tuzlar)nın hepsi belirgin şekilde kristalik yapıda ve portakal-sarı renkli maddelerdir. Suda sülfat tuzu son derecede, klorür tuzu oldukça çözünürken; bromür, iyodür ve tiyosiyanat tuzları nisbeten çözünmezdirler. Bu tuzların hepsi, hidroksoaminkrom bileşikleri oldukları açık olan koyu kırmızı renkli zamkımsı maddeleri oluşturarak soğuk suda yavaşça ve sıcak suda hızla bozunurlar. Kuru tuzlar ışığa maruz kalınca yavaşça bozunurlar. Kuru klorür ve tiyosiyanat tuzları ısı ile bis (etilendiamin) tuzlarını vermek üzere hızla bozunurlar.

Hazırlanışı

$Cr_2(SO_4)_3 + 6C_2H_4(NH_2)_2 \rightarrow [Cr(en)_3]_2(SO_4)_3$

a. Susuz krom (III) sülfat.

Sulu krom (III) sülfat bir etüvde 100-110°C sıcaklıkta birkaç gün ısıtılmakla dehidrate edilir. Başlangıçta topak halinde olan madde ilk 2-3 günden sonra toz haline öğütülür ve daha ileri kurutma için etüve geri konulur. Toz suda çözünmediği zaman dehidrasyon tamamlanmış olur.

b. Susuz etilendiamin

Sulu etilendiamin Putnam ve Kobe yönteminin geliştirilmiş bir şekli ile dehidrate edilir. 500 g katı NaOH ve 875 mL ticari (% 70) etilendiamin buhar banyosunda gece boyu birarada ısıtılırlar.* Sıcak sıvı iki tabakaya ayrılır. Dekante edilen üstteki tabaka NaOH'in 150 g'lık yeni bir kısmı ile birkaç saat ısıtılır, tekrar dekante edilir ve destillenir. Kaynama noktası 760 mmHg'da 116-117°C'dır. Verim hemen hemen kantitatiftir.** Bu yöntem propilendiaminin dehidrasyonu için de kullanılabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

c. Tris (etilendiamin) krom (III) sülfat

49 g (0.125 mol) susuz krom (III) sülfat ve 50 mL (0.75 mol) dehidrate etilen diamin bir hava soğutucusu takılmış olan 300 mL'lik bir erlenmeyer içinde bir buhar banyosunda ısıtılırlar. Tıpa kalay yaprak ile kaplanır.

Bir saatte, çoğu zaman çok daha kısa zamanda sülfat parlak yeşil rengini ve toz halindeki yapısını kaybetmeye başlar. Bu birkaç saat içinde gerçekleşmezse reaksiyonu hızlandırmak için bir damla su katılabilir. Bundan sonra balon değişikliğe uğramamış sülfatı amin ile etkileşimde tutabilmek için aralıklarla çalkalanmalıdır. Sonuçta kahverenkli bir kütle oluşur ve sıvının aşırısı kalmamıştır (bütün sıvı reaksiyona girmiştir). Balon buhar banyosunda gece boyu bekletilir. Portakal-sarı renkli kütle bir spatül yardımıyla kırılır, ve toz edilerek alkolle yıkanarak havada kurumaya bırakılır. Verim 89 gramdır ($Cr_2(SO_4)_3$ miktarına göre % 95).

d. Tris (etilendiamin) krom (III) klorür hidrat $[Cr(en)_3].Cl_3.3.5H_2O$

32 g (0.43 mol) tris (etilendiamin) sülfat 60-65°C'da 30 mL su ve 5 mL derişik HCl'in bir karışımında çözülür. HCl, yalnızca verimi azaltmayan fakat süzme işlemini de yavaşlatan, sülfatın ılık su ile reaksiyonundan oluştuğu açık olan kırmızı renkli bir ürünün oluşumunu önlemek için gereklidir. Çözelti bir Büchner hunisinden hızla süzülür. Buzda süzülen süzüntüye 42 mL alkol ile karıştırılmış 27 mL derişik HCl karıştırılarak katılır. Klorür tuzu sarı kristaller halinde ayrılır. Verim 20 g ham maddedir (sülfat miktarına göre % 60).

Bu yöntemle hazırlanan ürün sülfatla kirlenmiştir ve sudan yeniden kristallendirme ile temizlenebilir. 20 g ham ürünün 65°C'da 20 mL sudaki çözeltisinden soğutma ile 12 g saf ürün elde edilir (ham klorür miktarına göre % 60, sülfat miktarına göre % 36).

e. Tris (etilendiamin) krom (III) halojenürler $[Cr(en)_3].X_3$ (X:Br, I veya SCN)

Bromür, iyodür ve tiyosiyanür tuzları klorür tuzundan arzu edilen anyonun katı sodyum yada amonyum tuzunun % 100'lük bir aşırısını 30 g tris (etilendiamin) klorürün 100 mL ılık sudaki çözeltisine katılmasıyla hazırlanabilir. Çözelti hızla karıştırılır ve buzda soğutulur. Her keresinde, kristallendirme tuz katılır katılmaz başlar. Tuz trompla süzülür. Ham tuz 65°C'daki sudan yeniden kristallendirilir. Çözelti soğutulduktan sonra kristaller trompla süzülür, alkol ve eterle yıkanır ve havada kurutulurlar.

* Etilendiamin bu tıpalara hızla etki edeceğinden bu işlemde bütün mantar tıpaların kalay yada alüminyum folyolarla kaplanmaları gereklidir. Etilendiamin lastik tıpalara da etkir.

** Eğer etilendiamin çok fazla kuru ise susuz krom (III) tuzu ile çok yavaş reaksiyona girer. Bu nedenle, Putnam ve Kolbe tarafından açıklanan işlemin bütünü bu sentezde kullanılamaz. Onların işlemleri NaOH ten dekante edilen maddenin destilasyondan önce 40 g metalik sodyum ile geri soğutucu altında ısıtılmasını kapsar. Bu yöntemle verim yaklaşık % 75 ile sınırlıdır.

125 mL'lik bir erlende bulunan 22 g (24 mL, 0.125 mol) 1,1, 3-trimetoksi 3-etoksipropan★, 20.0 mL su ve 8 mL 1N HCl bir buhar banyosunda iki fazlı sistem bir homojen açık sarı sıvı görünüşüne gelene kadar karıştırılırlar. Rengin portakalımsı-sarıya dönmesine neden olan daha fazla ısıtma sonuçtaki ürünün verimini azaltacağından yapılmamalıdır. Çözelti bir tuz-buz banyosunda 0°C'a soğutulur ve sonra 10.1 g (0.11 mol), KOH peletlerinden destilasyon ile kullanımdan önce saflaştırılmış, trietilamin katılır. Oluşan kırmızı-menekşe çözelti 5.21 g (0.04 mol) susuz krom (III) klorür ve 6.54 g (0.10 mol) çinko tozunun bir litrelik erlendeki 400 mL eter içindeki soğuk bir suspansiyonuna hızla katılır. Erlenmayer bir dış tuz-buz banyosu ile soğutulur ve içine 75 mm uzunluğundaki bir manyetik karıştırma çubuğu konulur. İçindekiler 30 dakika süre ile yada üst kısımdaki eter tabakası şiddetli menekşe renk alana kadar yavaşça karıştırılır. Sonra eter dekantasyonla uzaklaştırılır ve yerine eterin diğer bir 400 mL'lik kısmı konulur. Karıştırma sürdürülür ve eter tabakası artık mor renk göstermeyene kadar her 30 dakikada bir eter değişimi yapılır. Yaklaşık 4-6 kısım eter ve 2-2.5 saat süre gerekir.

Eter çözeltileri birleştirilir ve çözelti 100 g $CaCl_2$ üzerinde enaz 3 saat süre ile kurutulur. Mor renkli çözelti süzülür ve sonra şurubumsu bir kalıntı haline gelinceye kadar bir döner buharlaştırıcıda buharlaştırılır. Katranımsı kırmızı artık 70°C sıcaklıktaki 100 mL benzende çözülür. Benzen çözeltisi soğumaya bırakılır ve sonra benzen altında 50 g aktifleştirilmiş alüminyum oksid ile doldurulmuş yaklaşık 35x300 mm boyutlarındaki bir kromatografik kolon üzerine dökülür. Koyu menekşe renkli bir kısım kolondan metilen klorür (diklorometan) ile hızla alınır (elue edilir). Menekşe renkli metilen klorür çözeltisinin buharlaştırılması ile 2.2-2.8 g mor renkli kristaller (% 20-26) oluşur. Erime noktası 182-183°C'dır.

Ürün 40-50 mL kaynayan izopropil alkolde çözülerek, buna 125 mL sıcak heptan katılarak ve bu çözeltiyi –10°C'daki bir derin dondurucuda 12 saat süre ile tutmakla daha fazla saflaştırılabilir. Kırmızı-menekşe renkli kristaller bir Büchner hunisinde (süzme krozesinde) toplanırlar ve havada kurutulurlar. Erime noktası 182-183°C'dır. Analizi hesaplanan; C, 40.76; H, 3.42 bulunan: C, 40.80; H, 3.44

★ Bu sıvı kullanımdan önce vakum destilasyonu ile saflaştırılır. K.N. 18 mmHg'da 78-80°C.

185. TRİNİTROTRİAMMİNKOBALT (III) - $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$

Özellikleri

Kompleks kahverengimsi sarı yada hardal rengindedir. İnce tabakalardan ve bazı ortorombik prizmalardan oluşur. Sudaki çözünürlüğü 16.5°C'da 0.177 g/100 g ve 100°C da 1 g/30 g'dır. Maddenin sulu çözeltilerinin önemsenmeyecek kadar küçük iletkenliğe sahip olmaları bi-

leşiğin bir nonelektrolit olduğuna işaret etmektedir. Derişik nitrik asit oldukça nem çekici olan triakuatriamminkobalt (III) nitrat'ı oluşturur. Soğuk seyreltik HCl kompleksteki bir nitro grubu ile, sıcak sulu çözeltideki oksalik asit iki nitro grubunun yerine geçer. Ilık, derişik HCl, dikloro-akuatriamminkobalt (III) klorür oluşturur. (Bak. Gmelin's Handbuch).

Hazırlanışı

$$2Co(C_2H_3O_2)_2 + 6NaNO_2 + 2NH_4C_2H_3O_2 + 4NH_3(sulu) + H_2O_2 \rightarrow$$
$$2Co(NH_3)_3(NO_2)_3 + 6NaC_2H_3O_2 + 2H_2O$$

50 g (0.42 mol) saf kobalt (II) karbonat ekivalent miktardaki klorür, nitrat yada sülfatın bir doymuş çözeltisinin, 60 g (0.57 mol) susuz Na_2CO_3'ın 600 mL sudaki sıcak bir çözeltisine yavaşça katılarak hazırlanır. Bir miktar gaz çıkışı olacaktır. Sonra karışım sürekli karıştırılarak kaynama sıcaklığında 15 dakika tutulur, sonra trompla süzülür, katılar suyla bolca yıkanır ve olabildiğince kuruyacak şekilde süzgeç üzerinde bastırılır.*

Yukardaki gibi hazırlanmış kobalt (III) karbonat 70 mL susuz asetik asit ile 140 mL suyun sıcak bir karışımında çözülür. Bu çözelti sonra bir 2 litrelik erlenmayerde bulunan, 105 g $NaNO_2$'in (1.52 mol) 500 mL derişik amonyaktaki soğuk bir çözeltisine katılır. Oluşan karışım buzda iyice soğutulur ve iyi bir karıştırma ile 280 mL % 3'lük H_2O_2 yavaşça katılır. Balon daha sonra buz banyosunda 20 dakika daha bekletilir ve 3.4 g aktif karbon katılır. karışım sonra, amonyak kaçağı olacağından, bir çeker ocakta, bir bek alevi üzerinde 1 saat süre ile ısıtılır ve gerektiğinde su katılarak hacim değişmez tutulur. Sıcak sıvı kömürü uzaklaştırmak için trompla hızla süzülür ve süzüntü bir buz-su karışımında soğutulur. Ayrılan ürün (kabın çeperlerine sürtülerek kristallenmeye yardım edilir) tromp ile süzülür, süzüntü ileri kullanım için saklanır ve katılar etanol ve eterle yıkanırlar. Kurutma havada yapılır.

Yukardaki süzüntüye 3 g kömür katılır ve sonra karışım bir beher içinde, bir bek alevi üzerinde sürekli karıştırılarak 650-700 mL'ye buharlaştırılır ve sıcak iken trompla süzülür. Daha fazla ürün çözeltiden yukarıda anlatıldığı şekilde izole edilir. Toplam verim 55 gramdır (% 53). Ürün kuru maddenin ağırlığının 30 katına eşit hacimdeki, asetik asit ile hafifçe asitlendirilmiş sudan yeniden kristallendirilebilir. Bu şekilde analitik saflıkta bir örnek elde edilir fakat yukarıdaki gibi hazırlanan ham nonelektrolit daha ileri sentetik kullanımlar için oldukça yeterlidir.

Nitro grubunun analizi, kompleksi seyreltik NaOH ile bozundurarak, süzüntüyü seryum (IV) sülfatın (nitriti kantitatif olarak nitrata çevirir) aşırı bir miktarının içine akıtarak, KI katarak ve iyodu tiyosülfat ile geri titre ederek gerçekleştirilir. Kobalt, elde edilen kobalt (III) oksidi alkalide çözerek, asitlendirilmiş KI ile bozundurarak ve açığa çıkan iyodu tiyosülfat ile titre ederek belirlenir. Analizi hesaplanan, Co: 23.8; NO_2^- : 55.6, bulunan, Co: 23.8; NO_2^- : 55.3

Arzu edilirse, 51 g teknik kobalt (II) karbonat 1:1'lik HCl'in minimum miktarında çözülebilir, süzülür ve yukarıdaki gibi yeniden çöktürülür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

KAYNAKLAR

1. M.VARDAR, Anorganik preparatlar, İ.Ü. yayını S: 367 (1948)
2. F.BAYKUT ve A.TARLAN, Kimya Hesap Cetvelleri, İ.Ü.yayını S: 1933, (1970)
3. B.ERDEM ve F.BAYKUT, Analitik kimya, İ.Ü.Yayını S: 1554, (1970).
4. E.ÖZCAN ve E.DÖLEN, Anorganik kimya laboratuvarı, İ.Ü. Yayını S:2128, (1976)
5. İ.ÇATALTAŞ, Kimya mühendisliğine giriş 2, İ.T.Ü. Yayını - İnkilap ve Aka Yayınevi (1979).
6. F.BAYKUT, Anorganik kimya uygulaması, İ.Ü.Yayını S: 2835 (1981)
7. KIRK-OTHMER, Encylopedia of chemical technology, third ed., John Wiley and Sons. Inc., N.Y.,U.S.A. (1983).
8. The Merck Index, eleventh ed., S.Budavari, Editör, Merck Co., Inc., Rahway,N.J., U.S.A., (1989).
9. ESMARCH S.GİLREATH, Fundamental concepts of Inorganic chemistry, McGraw-Hill International Editions, 20th printing, (1988).
10. Inorganic Syntheses, McGraw-Hill Book Company Inc NewYork.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

Hazırlanışı

Kararlı faz olan sodyum trifosfat I, 1 mol sodyum dihidrojen ortofosfat ile 2 mol disodyum hidrojen ortofosfatın iyi hazırlanmış bir karışımını bir platin kapsülde iki saat süre ile 540-580°C'ye ısıtarak üretilir.*

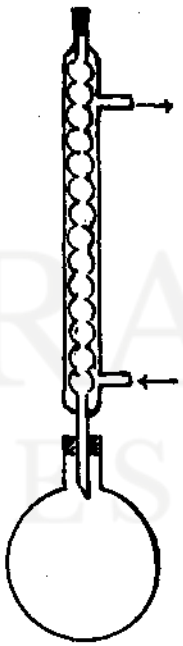
Metastabil faz olan sodyumtrifosfat II, aynı ortofosfat karışımını bir platin kapsül içinde berrak bir eriyik elde edilene kadar sodyum trifosfatın 620°C olan ayrışma sıcaklığının oldukça üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılması ile üretilir. 850-900°C arasındaki sıcaklıklar gerekli olacaktır. Bu aşamaya erişildikten sonra sıcaklık ürünün en az iki saat yavaşça soğutulduğu 550°C'ye düşürülür.* Madde sonra mafıldan (fırından) alınır ve havada hızlı bir şekilde soğumaya bırakılır. 150-100°C arasındaki bir sıcaklıkta katı madde bir kristalin faz dönüşümüne giderek toz haline ufalanır. Bu olay II tipi için karakteristiktir, fakat I tipi için değildir.

★ Ürün eriyik halden hızla soğutulursa, bir cam elde edilir.

172. SODYUM TİYOSÜLFAT: $Na_2S_2O_3.5H_2O$

Özellikleri

M: 248.19 g/mol. Renksiz, monoklin kristallerden oluşur.



Hazırlanışı

25 g $Na_2SO_3.7H_2O$, 50 mL suda çözülerek, yuvarlak dipli bir balonda, 3g toz kükürt ile karıştırılır. Balona bir geri soğutucu takılır. Karışım, kükürdün çoğu çözününceye kadar, geri soğutucu altında kaynatılır. Soğutulan çözelti, süzülerek çözünmeyen kısımlardan kurtarılır. Süzüntü bir porselen kapsüle alınır. Su banyosunda derişiklendirilir. Soğumayla oluşan kristaller süzülür ve kurutulur.

$$Na_2SO_3 + S \longrightarrow Na_2S_2O_3$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

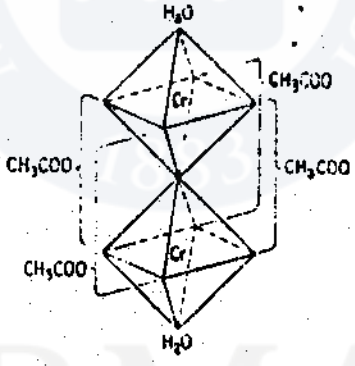
173. SUSUZ KROM (II) ASETAT ve MONOHİDRAT'ı

Özellikleri

Krom (II) asetat-1-hidrat, suda ve etanolde az miktarda çözünen koyu kırmızı renkli bir maddedir. Oksijen ile, kuruhalde iken yavaşça ve nemli iken daha hızlı reaksiyona girer. Kristal haldeki 1-hidrat asetatın dimerik birimlerini içerir ve $Cr_2(CH_3COO)_4.2H_2O$ şeklinde formüllendirilebilir. Molekül içi kısa krom-krom uzaklığı ve manyetik momentin düşük oluşu krom atomları arasında bağ oluşumunu göstermektedir. İki krom oktahedrası herbir krom atomu üzerinde su koordinasyonu için bir yer bırakarak 4 tane köprü yapıcı asetat grubu tarafından birarada tutulurlar (tepe-tepeye).

Açık kahverenkli susuz krom (II) asetat, monohidratından çok daha fazla reaktiftir. Yüksek konsantrasyonda oksijenle etkileşmesi maddenin kömürleşmesine neden olur, çok düşük konsantrasyonlar ise farkedilir bir renk değişimine neden olur. Madde yalnızca mutlakhavasız ortamda kullanılabilir.

Krom (II) asetat genellikle diğer krom (II) bileşiklerinin hazırlanmasında başlangıç maddesi olarak kullanılır.

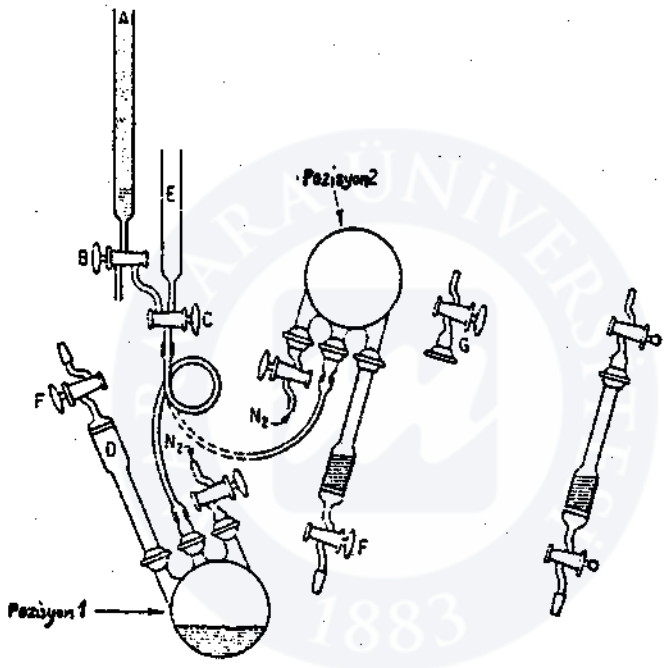


Krom (II) asetat monohidrat'ın dimerik yapısı.

Hazırlanışı

Düzenek şekilde gösterildiği gibi kurulur. 40 cm uzunluğundaki ve 20 mm çapındaki A Jones indirgeyicisi; granüle haldeki çinkoyu 10-20 meşlik seyreltik bir HCl çözeltisi 1 M ile yıkayarak, çinkoyu seyreltik bir cıva (II) klorür 0.1 M çözeltisi ile etkileştirerek malgamalaştırılarak ve sonra da destile su ile ve çok az $1N H_2SO_4$ ile yıkayarak alışılagelmiş şekilde hazırlanır. B'de 2 cm'lik bir cam pamuğu tıpası monte edilmiştir. B musluğunun serbest kolu, kolonun hazırlanmasında kullanılan sıvının akıtılarak dışarı alınması için kullanılır. Çinko amalgam kolonu yaklaşık 45 cm yüksekliktedir. Özel C musluğu 10 mm'lik bir iç çapa sahiptir, aşağıdaki koluna 2 feet uzunluğundaki bir Tygon boru vasıtası ile 500 mL'lik 3 boyunlu bir balon bağlantılandırı-

lır. Bu düzenleme, kolonü sarsmaksızın balonun monte edilmiş D süzücüsü ile birlikte kullanımını sağlar. Süzücü, yaklaşık 4 cm çapında bir kaba, sinterleşmiş cam süzücüdür. D süzme bölmesi, süzücünün ağız kısmına bir küresel bağlantı yerini*, bir F vakum musluğunu ve sap kısmına bir küçük standart tıpa bağlantısını monte ederek hazırlanır. Hem F'de hem de G'de vakum musluklarının olması gerekir.



Krom (II) bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılan düzenek.

Reaksiyonlardan önce ve reaksiyonlar sırasında düzenekten azot geçirilir. Azot, alkali pirogallol, amonyaklı bakır (I) ve krom (II) klorür sulu çözeltisi doldurulmuş kulelerden (gaz yıkama şişesi) geçirilerek oksijenden temizlenir. Krom, yıkama şişesinin dibindeki Zn amalgamı vasıtasıyla 2 değerli tutulur. Aşırı azot basıncının oluşumunu önlemek için bir cıva basınç düşürücü (içinden belli basınçtaki gaz geçebilir) kullanılmalıdır. Isıtılmış disk normalde azot akımı için bir çıkış olarak kullanılır fakat indirgeyici ve ikinci besleme kabı E, F süzücü musluğunu kapatarak azot ile yıkanabilir. Düzenek yıkandığında, E besleme kabından 16 g (0.2 mol) susuz sodyum asetatın 35 mL sudaki kaynayan bir çözeltisi konulur*. Yavaş bir azot akımı sürdürülür. 9 g krom (III) klorür-6-hidrat'ın 15 mL 0.4N H_2SO_4'teki bir çözeltisi indirgeyicinin üst kısmın-

dan dökülür. Krom çözeltisinin akış hızı B musluğu ile kontrol edilebilir. Aşırı hız kullanılırsa indirgenmenin tamamlanmaması olasılığı vardır. Krom klorürden sonra, kolondan alınan sıvı krom tarafından yalnızca hafifçe renklendirilmiş olana kadar destile su dökülür. Bu yaklaşık 125 mL gerektirir.

$$CrCl_3.su + e^- \longrightarrow CrCl_2.su + Cl^-$$

$$CrCl_2.su + 2NaC_2H_3O_2 \longrightarrow Cr(C_2H_3O_2)_2.su + 2NaCl$$

$$Cr(C_2H_3O_2).su \xrightarrow{\text{vakum}} Cr(C_2H_3O_2)_2.H_2O$$

$$Cr(C_2H_3O_2)_2.H_2O \xrightarrow[100°C]{\text{vakum}} Cr(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$$

Balon, mavi renkli krom (II) çözeltisini dağıtmak için elle çalkalanır. Hemen bir koyu kırmızı renkli çökelti oluşur. Balonun zaman zaman çalkalandığı 10 dakikalık süreden sonra 3 boyunlu balon, şekilde gösterildiği gibi, 2 durumuna çevrilmelidir. Yerçekimi ve düşük azot basıncı sıvıyı süzgecin üzerinde nemli krom (II) asetatın bir katı kekini bırakarak süzgeçten akmaya zorlar. İstenirse emme uygulanabilir ve sap kısmındaki musluk vasıtasıyla kontrol edilebilir. Yıkama suyu, özellikle çinko krom tuzlarının eser miktarları ile kirlendiği zaman, çinko kolon suyun çözünmüş oksijen içeriğini indirgemekte etkili olduğundan, Jones indirgeyicisi içinden katılabilir. Yine de, bu şekilde düzeneğe katılan su çinko ile kirlenir ve çinko kirlenmesi minimuma indirilmek istenirse, E bölmesi vasıtası ile taze kaynatılmış veya havası giderilmiş yıkama suyu katılmalıdır.

Yıkama için suyun 50'şer mL'lik üç kısmı kullanılır. Her biri nemli krom (II) kekinin içinden yavaşça süzdürülür. Son kısım tamamen süzüldükten sonra azot dağıtım borusu azotun süzgeç içinden ve üstündeki kekin içinden yukarıya doğru geçmesi için hızla süzme bölmesinin sap kısmına aktarılır. Nemli krom (II) asetat bu şekilde korunurken, 3 boyunlu balon süzme bölmesinden ayırılabilir ve yerine süzme bölmesi kapağı G, musluğu açık durumda monte edilebilir. Gazla yıkama işlemi süzme başlığının iç kısmından bütün havayı uzaklaştırmaya yetecek kadar uzun süre sürdürülür ve sonra süzme bölmesindeki her iki musluk da kapatılır. Bir mekanik vakum pompası ile oda sıcaklığında 4-6 saat süre ile bölmeye vakum uygulanması örneği 1-hidrata dehidrate edecektir. Verim: 6.2 g (% 96), Analizi: $Cr(C_2H_3O_2)_2.H_2O$ için: Hesaplanan, Cr: 27.65; C, 25.54; H, 4.29. Bulunan: Cr, 27.3; C, 25.4; H, 4.3

Hidrasyon suyu bölmeye 100°C'de 2 saat vakum uygulamakla uzaklaştırılabilir. Susuz bileşiğin verimi 5.5 g'dır ($CrCl_2.6H_2O$'ya göre % 95). Analizi: $Cr(C_2H_3O_2)_2$ için; Hesaplanan, Cr, 30.58; C, 28.24; H, 3.56. Bulunan: Cr, 30.7; C, 27.8; H, 3.4.

* Alışılagelmiş standart tıpa bağlantıları da reaksiyon balonunda uygundur. Süzme bölmesi D bir erkek bağlantı ile (B34/45) bağlantılandırılır. Reaksiyon balonu üzerindeki diğer iki bağlantı B24/40 bağlantılarıdır. Bütün bağlantılar yaylı kıskaçlarla yada sağlam lastik bantlarla yerlerine tutturulmalıdırlar.

★ Ortamın mutlak oksijensiz olduğundan emin olmak için sodyum asetat çözeltisini reaksiyon balonunda yaklaşık 5 dakika kaynatmak ve sonra bir yavaş azot akımı altında soğutmak uygun olur. Bu safhada çıkış F musluğundan yaptırılır.

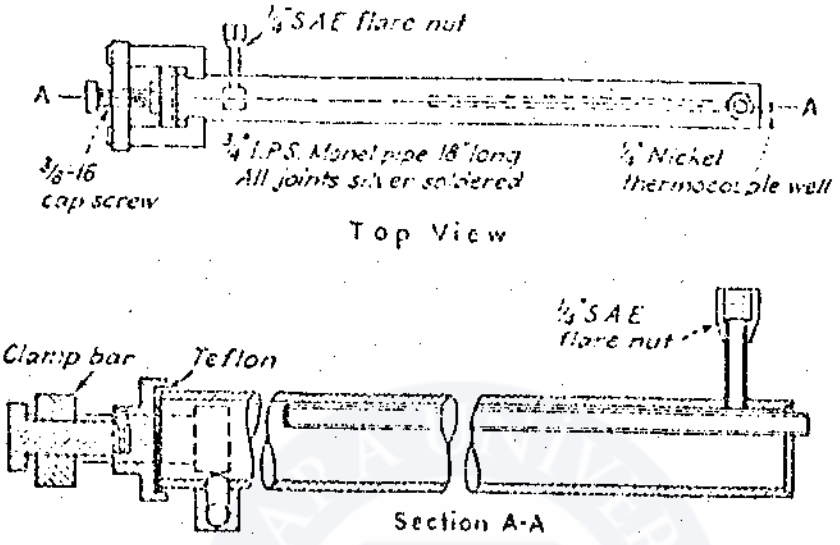
174. SUSUZ METAL FLORÜRLERİ

Susuz florürlerin, özellikle yüksek değerlikli metal florürlerinin hazırlanması hem gerekli olan özel cihaz ile ve hem de bileşiklerin kendilerinin kullanımları ile ilgili olarak çok sayıda benzersiz sorunu ortaya koyar.

Literatürde klorür ve oksitlerle reaksiyona girmek üzere susuz hidrojen florürden yararlanan çok sayıda hazırlama yöntemleri vardır. Susuz florürler çoğu halde böyle yöntemlerle elde edildiklerinden, her zaman olmasa bile sıklıkla koordinasyon, adsorpsiyon ya da kemisorpsiyon ile tutulmuş hidrojen florürün değişen miktarları ile kirlenirler. Bundan başka, alkali florürleri dışında çok sayıda florürlerle hızla bileşiğin KF.HF gibi "biflorür" tipi oluşur. Bu nedenlerle, daha yüksek değerlikli bileşikler için başlangıç maddeleri olarak görev görebilecek olan daha düşük değerlikli florürlerin hazırlanmasında dahi aşağıdaki özel işlemlerde susuz hidrojen klorür kullanılmaz. Bütün durumlarda florür elementer florür halinde sağlanır.

Simons ve Cady tarafından açıklandığı gibi hazırlanan bir florür kaynağının sağlanabileceği farzedilmektedir. Arzu edilirse, çalıştırmaya hazır bir küçük oluşturma ünitesi satın alınabilir veya gaz silindirler içinde elde edilebilir. Hazırlamaların yürütülmeleri için hiç değilse 150 mL/dakika hızında bir akış gerekecektir. Florürden eser miktardaki hidrojen florürün; susuz sodyum florür peletleri içeren ve 100°C'de tutulan bir nikel absorpsiyon borusunun izlediği, kuru buz içindeki bir soğuk tuzak vasıtası ile uzaklaştırılması en iyisidir.*

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Fluorlama reaksiyonlarını gerçekleştirmek için kullanılan metal reaktör.

Reaktörün nikel ya da monelden yapılmış, çok yeterli bir genel tipi şekilde gösterilmiştir. Bu ünite; anlatılacak bütün hazırlamalar için, florürü ya da susuz hidrojen florürün kullanımını kapsayan çok sayıda diğerleri için olduğu gibi uygundur. Geliştirici değişiklikler yapılabilir fakat dizayn özelliklerinin çoğu önemli miktardaki deneyimin sonucudurlar ve özellikle deneyimsiz işçiler tarafından yapılacak olan değişiklikler dikkatle yapılmalıdırlar. Bakır da kullanılabileceği halde, bağlantılar için gümüş ile kaynaklanmış eklemleri olan nikel boru kullanılması iyi olur. Aksine bir tarif verilmedikçe, vanaların gösterildiği yerlerde Hoke kör-nokta pirinç iğne vanalarının kullanılması yeterlidir.

Reaktanlar reaktöre 1/2 inç çapındaki nikel borunun 10 inçlik bir uzunluğunun bir uçtan diğer uca doğru yarılması ve reaktör içinde zayıf bir uyum korunacak şekilde olabildiği kadar açık yayılması ile yapılmış olan bir tepsi içinde konulmalıdırlar.

Florür basınç tahliyelerini ya da atmosferik kapamaları sağlamak için % 98'lik sülfürik asit içinden emniyetle habbecikler halinde geçirilebilir. Eğer cam kapaklar kullanılırsa bunlar metal sisteme bakırdan-cama Housekeeper kapakları ile bağlantılandırılmalıdırlar.**

Hidrojen florür, florür ve bazı metal florürleri et ile temasa geldiklerinde acı veren yanıklar oluştururlar. Yanıkları önlemek için dikkat sarfedilmelidir fakat kaza ile vukubulurlarsa kireç suyu ya da seyreltik amonyağa uzun süreli daldırma uygulanmalıdır. Eğer beyaz su kabarcıkları oluşursa kabarmış doku alınmalıdır ve kabarcığın altındaki doku borik asit ya da mağnezya gibi ılımlı bir reaktan ile muamele edilmelidir. Buz paketleri florür yanıklarının acısını azaltır. Bütün kimyasal yanıklarla olduğu gibi, su porsiyonları ile derhal yıkama, kullanılacak en iyi ön işlemdir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

A. NİKEL (II) FLORÜR

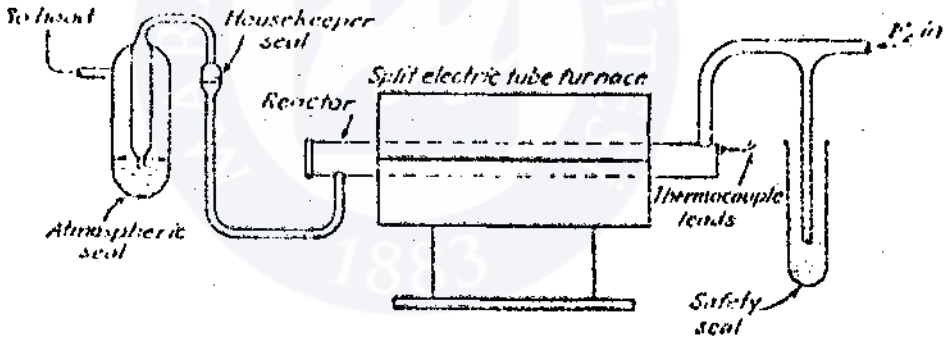
$$NiCl_2 + F_2 \rightarrow NiF_2 + Cl_2$$

Nikel florür bir yüksek değerli florür olarak sınıflandırılamaz, yine de tam olarak karakterize edilmiş olanıdır. Aşağıda detayları verilen işlem susuz florürün basit bir tipinin hazırlanmasında kullanılacak olan metodun mükemmel bir örneğini oluşturur. Bir kaç sorun ortaya çıkar. Ürün, bu şekilde hazırlandığında susuz nikel florür nem çekici olmadığından güçlükle karşılaşmadan kullanılabilir.

Özellikleri

Nikel florür açık sarı renkli homojen bir tozdur. Hidrate nikel florür ile karıştırılmadığı sürece nem çekici değildir, suda çözünmez fakat seyreltik amonyum hidroksitte çözülür.

Hazırlanışı



Nikel (II) fluorür hazırlanması için reaksiyon düzeneği.

Giriş kısmında verilen reaktör bu hazırlama için bir değişiklik yapılmaksızın kullanılır. Reaktör, şekilde gösterilen reaksiyon silsilesinin bir parçasını oluşturur.

50 g hidrate nikel klorür bir mafil fırınında 350°C'de bir porselen kapsül içinde kurutulur. Bir miktar hidroliz oluşur fakat maddenin nikel oksit ile kirlenmesi reaksiyonu etkilemez çünkü nikel oksit fluor ile orta derecede hızla reaksiyona girer. Kurutulmuş nikel klorür 30 meşlik elekten geçecek şekilde öğütülür ve nikel reaksiyon tepsisine olabildiği kadar ince bir tabaka halinde yayılır.

Doldurulan tepsi reaktör içine yerleştirilir ve fırının sıcaklığı 350°C'a yükseltilirken nikel klorürün üzerinden fluor geçirilir. Bu sıcaklıkta 3 saat geçtikten sonra (ya da fluor oluşturucusunun bilinen üretme hızı ve zamandan tahmin edilen, hesaplanan fluor miktarının iki katı örneğin üstünden geçtiğinde) çıkan gazlar; gazı yalnızca bir dakika seyreltik alkali içinden habbecikler halinde geçirerek, nitrik asit ile asitlendirilerek ve gümüş nitrat katılarak klorür bakımından test edilir. Fluor akımı klorür testi negatif sonuç verdikten sonra 1 saat sürdürülür. Fluor akımında soğuttuktan sonra sistem azot ile yıkanır ve ürün homojen, açık sarı renkli bir toz halinde alınır.

Ürün kullanılana kadar bir desikatör içinde korunmalıdır. Verim pratikçe teorik miktardadır, ürün olarak 18-19 g elde edilir.

B. KOBALT (III) FLORÜR

$$2CoCl_2 + 3F_2 \rightarrow 2CoF_3 + 2Cl_2$$

Kobalt (III) florürün fluorokarbonların üretiminde yararlı bir fluorlandırma vasıtası olduğu bulunmuştur; çok çeşitli fluorlandırma reaksiyonlarında elementel fluorun yerine kullanılabilir. Kobalt (III) florürü ısıtarak elemental fluor elde edilemezse de elementel fluorun kullanımı dışında elde edilemeyecek olan yüksek değerlikli uçucu fluorürlerin hazırlanmasında kullanılabilir.

Özellikleri

Kobalt (III) florür incelendiğinde amorf görünen açık kahverenkli bir tozdur. Nemli havada hidrojen florür oluşumu ile hidrolize uğrar ve koyu kahverenkli olur. Su ile ve hidrokarbonlarla şiddetle reaksiyona girer. Hava geçirmeyen bir metal kapta saklandığında oldukça kararlıdır ve uzun süre korunabilir. Yoğunluğu 18°C'de 3.89 g/mL'dir.

Hazırlanışı

Susuz nikel florürün hazırlanmasında kullanılana tam anlamıyla benzeyen bir reaktör düzeneği gereklidir.

50 g hidrate kobalt (II) klorür bileşik tamamen dehidrate olana kadar bir porselen kapsülde ısıtılır. Siyah renkli kobalt oksidin eşlik eden oluşumu ile olan hidroliz güçlüğe neden olmaz. Sıcak kobalt (II) klorür bir sıcak porselen havana aktarılır ve olabildiğince hızlı bir şekilde üniform bir toz haline öğütülür. Öğütmeden sonra madde nikel reaktör tepsisine aktarılır, ve tepsi reaktör içine yerleştirilir. Tepsinin ve içindekilerin reaktörün içine sokulması sırasında reaktör içinden kuru azot akımı geçirilmesi gerekli değildir fakat önerilir.

Yapılan bir deneme çıkış gazlarında klorür olmadığını gösterdikten sonra fluor akımı başlatılır ve fırın 250°C'ye ısıtılarak bu sıcaklıkta 3 saat tutulur. Sonra fluor, ürünün alınmasına hazırlık olarak sistemden kuru azot ile boşaltılır. Bir sıkı-uyan yaylı raptiye (çıtçıt gibi, içeriye giren) kapağına sahip bir metal kap temizlenir ve kurutulur, kaptaki havaya kuru azot ile tümüyle yer değiştirilir. Kap sonra kobalt (III) florürü içeren reaktörün yanına yerleştirilir. Reaktör kapağı kaldırılır, tepsi çekilir ve ürün kaba olabildiğince çabuk aktarılır (1-3 saniye yeterlidir), sonra kabın kapağı kapatılır.***

Ürün nemli havada duman oluşturan ve koyu kahverenkli olan açık kahverenkli bir tozdur. Kuru bir kutu içinde kolaylıkla kullanılabilir ve elementler için ya da daha alışılmış olarak

iyodometrik yöntemleri kullanarak elde edilebilir fluor için analizlenebilir. Verim 22-23 g arasında değişebilir (teorik miktarın % 90-95'i).

C. GÜMÜŞ (II) FLORÜR

$$AgCl + F_2 \rightarrow AgF_2 + 1/2Cl_2$$

Gümüş (II) florür genelde kobalt (III) florür kadar yararlı olmamasına rağmen mükemmel bir florlandırma vasıtasıdır. Gümüş (II) florür, çoğu maddelerle kobalt (III) florürün yaptığından daha şiddetli şekilde reaksiyona girer ve bu nedenle kullanımı daha zordur. Ayrıca, daha higroskopiktir ve sürekli olarak kuru bir atmosferde saklanmalıdır.

Özellikleri

Gümüş (II) florür çoğu zaman sarı renkli bir buğu (yüzeyde ince toz tabakası) sergileyen, grimsi siyah renkli amorf bir katıdır. Su ile çok şiddetle reaksiyona girer ve çok nem çekicidir, atmosfer nemine açık kaldığında kaygan siyah bir kütleye dönüşür.

Hazırlanışı

50 g taze çöktürülmüş gümüş klorür 110°C'de gece boyu kurutulur, 30 meşlik elekten geçecek kadar öğütülür, ve sonra reaksiyon tepsisi içine ince bir tabaka halinde yayılır. Reaksiyon tepsisi reaktör içine yerleştirilir ve 200°C'lik bir fırın sıcaklığında fluor etkisine açık bırakılır. Çıkış gazında eser miktarda klor gazı bulunmayıncaya kadar tepsi üstündeki madde üzerinden fluor geçirilir ve sonra 3 saatlik bir ek süre daha geçirilir. Fluor kuru azot ile dışarı atılır ve ürün ya kobalt (III) florürün hazırlanmasında anlatılan tekniği ya da aşağıda detaylı olarak anlatılan daha uygun olan işlemi kullanarak alınır.

Reaktör borusu ile aynı çaptaki ve orta yerinden kapatılmış bir yan kolu olan bir cam boru yan kol vasıtası ile bir kuru azot kaynağına bağlanır ve bu gazla iyice yıkanır. Reaktör içinden ve çıtçıt kapaklı bir metal kaba aktarılır.

Cam aktarma borusu içinden azot geçirilirken reaktör açılır ve aktarma borusu reaktörün ağzının karşısına yerleştirilir; tepsi içindekilerle birlikte cam aktarma borusunun içine çekilir, aktarma borusu sonra kapatılır ve pozitif basınç altında bir kuru kutuya yerleştirilir. Kuru kutu içinde elde edilebilen fluor temeline göre yukarıdaki işlemle teorik miktarın % 90-95'i kadar (45-48 g) gümüş (II) florür elde edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

175. TETRAAMMİN BAKIR (II) KLORÜR: $[Cu(NH_3)_4]\ Cl_2.H_2O$

Özellikleri

Koyu mavi renkli saydam kristallerden oluşur. Suda kolay çözünür. Havada NH_3 kaybettiğinden ağzı iyi kapanan şişelerde tutulmalıdır. M = 202,454 g/mol

Hazırlanışı

Önce $CuCl_2$, bakır oksid veya karbonatın HCl'de çözülmesiyle ya da bakır sülfat çözeltisinin $BaCl_2$ çözeltisiyle reaksiyonundan elde edilir. (yeşil kristaller, $CuCl_2\ .H_2O$). Bu madde NH_3 ile çeşitli kompleks yapılar verir. Örneğin, $CuCl_2\ .2H_2O$'nun sudaki çözeltisi, NH_3 ile doyurulur ve 0°C'da derişiklendirilirse, 5mol NH_3 ve 1 mol su içeren pentamin bakır (II) klorür kristalleri ayrılır, $[Cu(NH_3)_5]Cl_2\ H_2O$. Aynı çözeltiye oda sıcaklığında alkol katılırsa 4mol NH_3 ve 1 mol H_2O içeren tetramin bakır (II) klorür kristalleri ele geçer, $[Cu(NH_3)_4)\ Cl_2\ .H_2O$. 17g kristalize $CuCl_2\ .2H_2O$, 15 mL ılık suda çözülür. Henüz sıcakken bir balona süzülen çözeltiden gaz NH_3 geçirilir. Bu amaçla, 100 mL der.NH_3 bir balonda ısıtılarak çıkan gaz boş bir yıkama (emniyet) şişesinden sonra çözeltiye gönderilir. Bu sırada kaynar dereceye kadar ısınan çözeltiden su buharlaşmasını önlemek için balon dıştan buzlu su ile soğutulur. Çözeltinin rengi koyu mavi olduğunda 8mL alkol katılır. Sonra balon dıştan buzla soğutularak, çözeltinin NH_3 ile iyice doyması sağlanır. Ayrılan kristaller süzülür, biraz NH_3 içeren alkolle, der.alkolle ve en son eterle yıkanarak havada kurutulur. Verim: 15-18 g.

176. TETRAAMMİN BAKIR (II) SÜLFAT: $[Cu(NH_3)_4]\ SO_4.H_2O$

Özellikleri

Koyu mavi renkli, saydam kristallerden oluşur. 4 mol NH_3 ve 1 mol kristal suyu içerir. ($CuSO_4\ .4NH_3\ .H_2O$). M = 245,54 g/mol

Hazırlanışı

Kristalize $CuSO_4\ .5H_2O$'nun, amonyakla doyurulmuş sulu çözeltisinden ya da böyle bir çözeltiye alkol katılarak kristallendirilebildiği gibi, ince toz edilen bakır sülfatın üzerinden amonyak gazı geçirilerek de elde edilebilir. 25g $CuSO_4\ .5H_2O$, 25 mL suda ısıtılarak çözülür. Oluşturduğu çökelti yeniden çözününceye kadar (yaklaşık 30 mL) NH_3 katılır.

Çözelti uzunca bir behere alınır ve üzerine bir cam baget yardımıyla cam kenarından dikkatle akıtarak iki tabaka oluşturacak şekilde 30 mL alkol katılır. Alkol 1:1 oranında % 96'lık alkol ve su karışımıdır. Bu tabakaların üzerine de 29 mL % 96'lık alkol yine bir tabaka oluşturacak şekilde katılır. Oluşan koyu mavi renkli berrak çözelti birkaç saat soğukta ya da 5-6 gün kendi halinde bırakılır. Oluşan kristaller nuçeden süzülür, önce 1:1 alkol/NH_3 karışımıyla, sonra alkol ve eterle yıkanır. Oda sıcaklığında kurutulur. Verim: - Teorik değere yakındır.

177. TETRAAMMİN ÇİNKO SÜLFAT: $[Zn(NH_3)_4)\ SO_4\ .3H_2O$

Özellikleri

İnce iğnecikler şeklinde kristallerden oluşur. M = 283,38 g/mol.

Hazırlanışı

Metalik çinkonun seyreltik H_2SO_4 içinde çözülerek kristallendirilmesiyle elde edilen $ZnSO_4\ .7H_2O$ (renksiz saydam kristaller), amonyakla doyurulmuş soğuk sudan tetramin çinko sülfat şeklinde kristallenir. 50g $ZnSO_4\ .7H_2O$, iyice soğutulmuş amonyak çözeltisinde çözülür ve soğutma sürdürülerek içinden biraz daha amonyak gazı geçirilir. Berrak çözelti dinlendirilirse iki faz oluşur. Amonyak geçirilmeden birkaç gün bekletilirse, büyük yapraklar şeklinde kristaller ayrılır. Amonyak geçirilmesi sürdürülürse fazla sayıda püsküllü iğnelerden oluşan kristaller ayrılır. Ayrıca eğer bu iki fazlı çözeltiye ayni hacimde alkol katılırsa, iki faz birbirine karışmadan, fazların sınır yüzeyinde ince iğneler şeklinde Tri amin çinko sülfat ayrılır, $Zn(NH_3)_3SO_4$.

178. TETRAAMMİN KOBALT (III) BROMÜR: $[Co\ (NH_3)_4\ Br_2]+Br$

Özellikleri

Sarımsı-yeşil renkte çok ince tozdur. Suda güç çözünür. Işığa duyarlı olduğundan, ancak karanlıkta bozunmadan saklanabilir. Sıcak ve seyreltik amonyakta çözüldükten sonra bromür asidi (HBr) ile asitlendirilirse ve yarım saat kadar su banyosunda tutulursa, menekşe renkli çok ince bir toz şeklindeki Pentamin kobalt (III) bromüre dönüşür, $[Co(NH_3)_5\ Br]\ Br_2$. M = 286,772 g/mol.

Hazırlanışı

Tetramin kobalt (III) tuzlarından birinin sudaki çözeltisi, der.HBr çözeltisiyle hafifçe ısıtılır ve soğumaya bırakılır. 20g Tetramin kobalt (III)-karbonato-nitrat kompleksi, $[Co(NH_3)_4\ CO_3]\ NO_3$, bir balonda 80g der.HBr asidi çözeltisi ile açık alev üzerinde hafifçe çalkalayarak çözülür. Karışımın rengi önce CO_2 çıkışı ile kırmızımsı kahverengi, sonra soluk kahverengi ve sonunda donuk yeşil olur $[Co(NH_3)_4\ Br_2]^+$, $[Co(NH_3)_4(H_2O)\ Br]^{2+}$. Çözeltinin rengi değişmez olunca, karışım oda sıcaklığına soğutulur ve içine 50 mL daha soğuk su katılır. Bu arada ayrılan çökeltide az oranında aqua-tetramin Co (III) bromür tuzu vardır, $[CO(NH_3)_4\ (H_2O)\ Br_2]$. Br_2. Bu kompleks suda daha kolay çözüldüğünden, çökelti az su ile yıkanarak, uzaklaştırılabilir. Yıkanan çökelti süzülür ve mor renkte geçen yıkama suyu tümüyle renksiz olana dek soğuk su ile yıkanır. Verim: 24g.

179. TETRAAMMİN PLATİN (II) KLORÜR $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$

Özellikleri

Renksiz, uzun iğnelerden oluşur. İçerdiği 1 mol kristal suyunu 110° C'da kurutulduğunda kaybeder. 250°C'da 2 mol NH_3 kaybederek sarı renkli Diamin platin (II) klorür'e dönüşür. $Pt\ (NH_3)_2\ Cl_2$ (Reiset tuzu). M = 334,004 g/mol

Hazırlanışı:

Mağnus tuzu $[Pt(NH_3)_4\ (PtCl_4]$'nun çözeltisinin ya da tetrakloro platinat asidi (H_2PtCl_4)'nin fazla oranda NH_3 ile kaynatılmasıyla oluşur. Çözelti derişiklendirilerek alkolle çöktürme uygulanır. 1g Magnus tuzu 10 mL der.NH_3 çözeltisi ile geri soğutuculu küçük bir balonda 1-2 saat kadar kaynatılır. Madde tümüyle çözününceye kadar gerekiyorsa biraz daha NH_3 katılarak kaynatılır. Çözelti süzülür ve içine hacminin 4 katı kadar alkol katılır. Çözelti su banyosunda biraz derişiklendirilir. Kahverenkli bulanıklık şeklinde ayrılan madde süzülür. Berrak çözelti soğumaya bırakıldığında kristallenme başlar. Oluşan kristaller süzülür, ton tabağı üzerinde kurutulur. Saflaştırma için, biraz hayvan kömürü ile kaynatılır, kaynar sıcaklıkta süzülür. Dinlendirilerek kristallendirilir.

180. TETRAPİRİDİNODEMİR (II) KLORÜR (Sarı Tuz) : $[Fe(C_5H_5N)_4]Cl_2$

Özellikleri

Ürün kapalı kaplarda korunduğunda kararlı olan sarı renkli kristalin bir maddedir. Hava etkisinde zamanla karakteristik sarı rengi açık sarıya ve hatta beyaza döner.

Hazırlanışı

$$FeCl_2 + 4C_5H_5N \rightarrow [Fe(C_5H_5N)_4]Cl_2$$

Yaklaşık 500 mL saf piridin 1 litrelik yuvarlak dipli bir balona konur. Sıvının içinden bir CO_2 akımı geçirilir ve kaynama noktasına kadar dikkatle ısıtılarak çözünmüş oksijeni uzaklaştırılır. Sıvı oda sıcaklığına soğumaya bırakıldığında balon CO_2 ile dolu olarak tutulur. Yavaşça ve dikkatli bir şekilde 125 mL doymuş saf demir (II) klorür katılırken -Kongo kırmızısına karşı nötral- sıvının iyi karışmasını sağlamak üzere bir CO_2 akımının sıvının içinden habbecikler şeklinde geçmesi sağlanır.*

Çözeltinin ilk damlaları katılır katılmaz şiddetli bir sarı renk gözlenir. Kısa sürede sarı renkli kristalin bir katı ayrılır. İşlem tamamlandıktan sonra, karışım CO_2 atmosferi altında en az 12 saat tutulur. Sonra kristaller trompla ayrılır ve az miktarda piridin ile yıkanır. Kristaller havası boşaltılmış -vakum- bir desikatörde $CaCl_2$ üzerinde kurutulurlar.

Verim, 180-185 gramdır.

* Teknik $FeCl_2$, Fe (III) klorür içerebilir ve çok fazla asidik olabilir. Bunun toz şeklinde demir aşırısıyla etkileşimi sağlanırsa amaca uygun bir çözelti elde edilebilir. Eğer çok saf $FeCl_2$ isteniyorsa, saf HCl ve elektrolitik demirden doğrudan hazırlanabilir.

181. TRİS (ETİLENDİAMİN) KOBALT (III) KLORÜR : $[Co(en)_3].Cl_3$

Özellikleri

Tris(etilendiamin)kobalt (III) klorür suda hemen çözünen fakat alışılagelmiş organik çözücülerde çözünmeyen, portakal-sarı renkteki iğnecikler şeklinde kristallenir. 6N HCl'deki çözünürlüğü yaklaşık % 3'dür. 200°C'a kadar yüksek sıcaklıklarda kararlıdır ve, H_2S ve NaOH ile oldukça yavaş bozunur.

Hazırlanışı

$$4CoCl_2 + 8C_2N_4(NH_2)_2 + 4C_2H_4(NH_2)_2.HCl + 0_2 \rightarrow 4[Co(en)_3].Cl_3 + 2H_2O$$

61 g % 30'luk etilendiamin 17 mL 6N HCl ile kısmen nötralleştirilir ve oluşan karışım 24 g kobalt klorür-6-hidratın 75 mL sudaki bir çözeltisinin içine dökülür. Kobalt çözeltiden 3 saat süre ile şiddetli bir hava akımı geçirilerek yükseltgenir. Çözelti yüzeyin üzerinde bir kabuk oluşana dek (hacim yaklaşık 15-20 mL olmalıdır) bir buhar banyosunda buharlaştırılır, sonra 15 mL derişik HCl ve 30 mL etil alkol katılır. Soğutmadan sonra, tris (etilendiamin) kobalt (III) klorür kristalleri süzülür ve yıkama suları renksiz oluncaya kadar alkol ile yıkanır. Daha sonra eterle yıkanarak, etüvde kurulurlar. Verim 31 g'dır (% 89).

182. TRIS (ETİLENDİAMİN) KROM (III) TUZLARI

Özellikleri

Tris (etilendiamin) krom (III) tuzları (luteo kromik tuzlar)nın hepsi belirgin şekilde kristalik yapıda ve portakal-sarı renkli maddelerdir. Suda sülfat tuzu son derecede, klorür tuzu oldukça çözünürken; bromür, iyodür ve tiyosiyanat tuzları nisbeten çözünmezdirler. Bu tuzların hepsi, hidroksoaminkrom bileşikleri oldukları açık olan koyu kırmızı renkli zamkımsı maddeleri oluşturarak soğuk suda yavaşça ve sıcak suda hızla bozunurlar. Kuru tuzlar ışığa maruz kalınca yavaşça bozunurlar. Kuru klorür ve tiyosiyanat tuzları ısı ile bis (etilendiamin) tuzlarını vermek üzere hızla bozunurlar.

Hazırlanışı

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6C_2H_4(NH_2)_2 \rightarrow [Cr(en)_3]_2(SO_4)_3$$

a. Susuz krom (III) sülfat.

Sulu krom (III) sülfat bir etüvde 100-110°C sıcaklıkta birkaç gün ısıtılmakla dehidrate edilir. Başlangıçta topak halinde olan madde ilk 2-3 günden sonra toz haline öğütülür ve daha ileri kurutma için etüve geri konulur. Toz suda çözünmediği zaman dehidrasyon tamamlanmış olur.

b. Susuz etilendiamin

Sulu etilendiamin Putnam ve Kobe yönteminin geliştirilmiş bir şekli ile dehidrate edilir. 500 g katı NaOH ve 875 mL ticari (% 70) etilendiamin buhar banyosunda gece boyu birarada ısıtılırlar.* Sıcak sıvı iki tabakaya ayrılır. Dekante edilen üstteki tabaka NaOH'in 150 g'lık yeni bir kısmı ile birkaç saat ısıtılır, tekrar dekante edilir ve destillenir. Kaynama noktası 760 mmHg'da 116-117°C'dir. Verim hemen hemen kantitatiftir.** Bu yöntem propilendiaminin dehidrasyonu için de kullanılabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

c. Tris (etilendiamin) krom (III) sülfat

49 g (0.125 mol) susuz krom (III) sülfat ve 50 mL (0.75 mol) dehidrate etilen diamin bir hava soğutucusu takılmış olan 300 mL'lik bir erlenmeyer içinde bir buhar banyosunda ısıtılırlar. Tıpa kalay yaprak ile kaplanır.

Bir saatte, çoğu zaman çok daha kısa zamanda sülfat parlak yeşil rengini ve toz halindeki yapısını kaybetmeye başlar. Bu birkaç saat içinde gerçekleşmezse reaksiyonu hızlandırmak için bir damla su katılabilir. Bundan sonra balon değişikliğe uğramamış sülfatı amin ile etkileşimde tutabilmek için aralıklarla çalkalanmalıdır. Sonuçta kahverenkli bir kütle oluşur ve sıvının aşırısı kalmamıştır (bütün sıvı reaksiyona girmiştir). Balon buhar banyosunda gece boyu bekletilir. Portakal-sarı renkli kütle bir spatül yardımıyla kırılır, ve toz edilerek alkolle yıkanarak havada kurumaya bırakılır. Verim 89 gramdır ($Cr_2(SO_4)_3$ miktarına göre % 95).

d. Tris (etilendiamin) krom (III) klorür hidrat $[Cr(en)_3].Cl_3.3.5H_2O$

32 g (0.43 mol) tris (etilendiamin) sülfat 60-65°C'da 30 mL su ve 5 mL derişik HCl'in bir karışımında çözülür. HCl, yalnızca verimi azaltmayan fakat süzme işlemini de yavaşlatan, sülfatın ılık su ile reaksiyonundan oluştuğu açık olan kırmızı renkli bir ürünün oluşumunu önlemek için gereklidir. Çözelti bir Büchner hunisinden hızla süzülür. Buzda süzülen süzüntüye 42 mL alkol ile karıştırılmış 27 mL derişik HCl karıştırılarak katılır. Klorür tuzu sarı kristaller halinde ayrılır. Verim 20 g ham maddedir (sülfat miktarına göre % 60).

Bu yöntemle hazırlanan ürün sülfatla kirlenmiştir ve sudan yeniden kristallendirme ile temizlenebilir. 20 g ham ürünün 65°C'da 20 mL sudaki çözeltisinden soğutma ile 12 g saf ürün elde edilir (ham klorür miktarına göre % 60, sülfat miktarına göre % 36).

e. Tris (etilendiamin) krom (III) halojenürler $[Cr(en)_3].X_3$ (X:Br, I veya SCN)

Bromür, iyodür ve tiyosiyanür tuzları klorür tuzundan arzu edilen anyonun katı sodyum yada amonyum tuzunun % 100'lük bir aşırısını 30 g tris (etilendiamin) klorürün 100 mL ılık sudaki çözeltisine katılmasıyla hazırlanabilir. Çözelti hızla karıştırılır ve buzda soğutulur. Her keresinde, kristallendirme tuz katılır katılmaz başlar. Tuz trompla süzülür. Ham tuz 65°C'daki sudan yeniden kristallendirilir. Çözelti soğutulduktan sonra kristaller trompla süzülür, alkol ve eterle yıkanır ve havada kurutulurlar.

* Etilendiamin bu tıpalara hızla etki edeceğinden bu işlemde bütün mantar tıpaların kalay yada alüminyum folyolarla kaplanmaları gereklidir. Etilendiamin lastik tıpalara da etkir.

** Eğer etilendiamin çok fazla kuru ise susuz krom (III) tuzu ile çok yavaş reaksiyona girer. Bu nedenle, Putnam ve Kolbe tarafından açıklanan işlemin bütünü bu sentezde kullanılamaz. Onların işlemleri NaOH ten dekante edilen maddenin destilasyondan önce 40 g metalik sodyum ile geri soğutucu altında ısıtılmasını kapsar. Bu yöntemle verim yaklaşık % 75 ile sınırlıdır.

125 mL'lik bir erlende bulunan 22 g (24 mL, 0.125 mol) 1,1, 3-trimetoksi 3-etoksipropan★, 20.0 mL su ve 8 mL 1N HCl bir buhar banyosunda iki fazlı sistem bir homojen açık sarı sıvı görünüşüne gelene kadar karıştırılırlar. Rengin portakalımsı-sarıya dönmesine neden olan daha fazla ısıtma sonuçtaki ürünün verimini azaltacağından yapılmamalıdır. Çözelti bir tuz-buz banyosunda 0°C'a soğutulur ve sonra 10.1 g (0.11 mol), KOH peletlerinden destilasyon ile kullanımdan önce saflaştırılmış, trietilamin katılır. Oluşan kırmızı-menekşe çözelti 5.21 g (0.04 mol) susuz krom (III) klorür ve 6.54 g (0.10 mol) çinko tozunun bir litrelik erlendeki 400 mL eter içindeki soğuk bir suspansiyonuna hızla katılır. Erlenmayer bir dış tuz-buz banyosu ile soğutulur ve içine 75 mm uzunluğundaki bir manyetik karıştırma çubuğu konulur. İçindekiler 30 dakika süre ile yada üst kısımdaki eter tabakası şiddetli menekşe renk alana kadar yavaşça karıştırılır. Sonra eter dekantasyonla uzaklaştırılır ve yerine eterin diğer bir 400 mL'lik kısmı konulur. Karıştırma sürdürülür ve eter tabakası artık mor renk göstermeyene kadar her 30 dakikada bir eter değişimi yapılır. Yaklaşık 4-6 kısım eter ve 2-2.5 saat süre gerekir.

Eter çözeltileri birleştirilir ve çözelti 100 g $CaCl_2$ üzerinde enaz 3 saat süre ile kurutulur. Mor renkli çözelti süzülür ve sonra şurubumsu bir kalıntı haline gelinceye kadar bir döner buharlaştırıcıda buharlaştırılır. Katranımsı kırmızı artık 70°C sıcaklıktaki 100 mL benzende çözülür. Benzen çözeltisi soğumaya bırakılır ve sonra benzen altında 50 g aktifleştirilmiş alüminyum oksid ile doldurulmuş yaklaşık 35x300 mm boyutlarındaki bir kromatografik kolon üzerine dökülür. Koyu menekşe renkli bir kısım kolondan metilen klorür (diklorometan) ile hızla alınır (elue edilir). Menekşe renkli metilen klorür çözeltisinin buharlaştırılması ile 2.2-2.8 g mor renkli kristaller (% 20-26) oluşur. Erime noktası 182-183°C'dır.

Ürün 40-50 mL kaynayan izopropil alkolde çözülerek, buna 125 mL sıcak heptan katılarak ve bu çözeltiyi –10°C'daki bir derin dondurucuda 12 saat süre ile tutmakla daha fazla saflaştırılabilir. Kırmızı-menekşe renkli kristaller bir Büchner hunisinde (süzme krozesinde) toplanırlar ve havada kurutulurlar. Erime noktası 182-183°C'dır. Analizi hesaplanan; C, 40.76; H, 3.42 bulunan: C, 40.80; H, 3.44

★ Bu sıvı kullanımdan önce vakum destilasyonu ile saflaştırılır. K.N. 18 mmHg'da 78-80°C.

185. TRİNİTROTRİAMMİNKOBALT (III) - $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$

Özellikleri

Kompleks kahverengimsi sarı yada hardal rengindedir. İnce tabakalardan ve bazı ortorombik prizmalardan oluşur. Sudaki çözünürlüğü 16.5°C'da 0.177 g/100 g ve 100°C da 1 g/30 g'dır. Maddenin sulu çözeltilerinin önemsenmeyecek kadar küçük iletkenliğe sahip olmaları bi-

leşiğin bir nonelektrolit olduğuna işaret etmektedir. Derişik nitrik asit oldukça nem çekici olan triakuatriamminkobalt (III) nitrat'ı oluşturur. Soğuk seyreltik HCl komplekstekı bir nitro grubu ile, sıcak sulu çözeltideki oksalik asit iki nitro grubunun yerine geçer. Ilık, derişik HCl, dikloro-akuatriamminkobalt (III) klorür oluşturur. (Bak. Gmelin's Handbuch).

Hazırlanışı

$$2Co(C_2H_3O_2)_2 + 6NaNO_2 + 2NH_4C_2H_3O_2 + 4NH_3(sulu) + H_2O_2 \rightarrow$$
$$2Co(NH_3)_3(NO_2)_3 + 6NaC_2H_3O_2 + 2H_2O$$

50 g (0.42 mol) saf kobalt (II) karbonat ekivalent miktardaki klorür, nitrat yada sülfatın bir doymuş çözeltisinin, 60 g (0.57 mol) susuz Na_2CO_3'ın 600 mL sudaki sıcak bir çözeltisine yavaşça katılarak hazırlanır. Bir miktar gaz çıkışı olacaktır. Sonra karışım sürekli karıştırılarak kaynama sıcaklığında 15 dakika tutulur, sonra trompla süzülür, katılar suyla bolca yıkanır ve olabildiğince kuruyacak şekilde süzgeç üzerinde bastırılır.*

Yukardaki gibi hazırlanmış kobalt (III) karbonat 70 mL susuz asetik asit ile 140 mL suyun sıcak bir karışımında çözülür. Bu çözelti sonra bir 2 litrelik erlenmayerde bulunan, 105 g $NaNO_2$'in (1.52 mol) 500 mL derişik amonyaktaki soğuk bir çözeltisine katılır. Oluşan karışım buzda iyice soğutulur ve iyi bir karıştırma ile 280 mL % 3'lük H_2O_2 yavaşça katılır. Balon daha sonra buz banyosunda 20 dakika daha bekletilir ve 3.4 g aktif karbon katılır. karışım sonra, amonyak kaçağı olacağından, bir çeker ocakta, bir bek alevi üzerinde 1 saat süre ile ısıtılır ve gerektiğinde su katılarak hacim değişmez tutulur. Sıcak sıvı kömürü uzaklaştırmak için trompla hızla süzülür ve süzüntü bir buz-su karışımında soğutulur. Ayrılan ürün (kabın çeperlerine sürtülerek kristallenmeye yardım edilir) tromp ile süzülür, süzüntü ileri kullanım için saklanır ve katılar etanol ve eterle yıkanırlar. Kurutma havada yapılır.

Yukardaki süzüntüye 3 g kömür katılır ve sonra karışım bir beher içinde, bir bek alevi üzerinde sürekli karıştırılarak 650-700 mL'ye buharlaştırılır ve sıcak iken trompla süzülür. Daha fazla ürün çözeltiden yukarıda anlatıldığı şekilde izole edilir. Toplam verim 55 gramdır (% 53). Ürün kuru maddenin ağırlığının 30 katına eşit hacimdeki asetik asit ile hafifçe asitlendirilmiş sudan yeniden kristallendirilebilir. Bu şekilde analitik saflıkta bir örnek elde edilir fakat yukarıdaki gibi hazırlanan ham nonelektrolit daha ileri sentetik kullanımlar için oldukça yeterlidir.

Nitro grubunun analizi, kompleksi seyreltik NaOH ile bozundurarak, süzüntüyü seryum (IV) sülfatın (nitriti kantitatif olarak nitrata çevirir) aşırı bir miktarının içine akıtarak, KI katarak ve iyodu tiyosülfat ile geri titre ederek gerçekleştirilir. Kobalt, elde edilen kobalt (III) oksidi alkalide çözerek, asitlendirilmiş KI ile bozundurarak ve açığa çıkan iyodu tiyosülfat ile titre ederek belirlenir. Analizi hesaplanan, Co: 23.8; NO_2^- : 55.6, bulunan, Co: 23.8; NO_2^- : 55.3

Arzu edilirse, 51 g teknik kobalt (II) karbonat 1:1'lik HCl'in minimum miktarında çözülebilir, süzülür ve yukarıdaki gibi yeniden çöktürülür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

KAYNAKLAR

1. M.VARDAR, Anorganik preparatlar, İ.Ü. yayını S: 367 (1948)
2. F.BAYKUT ve A.TARLAN, Kimya Hesap Cetvelleri, İ.Ü.yayını S: 1933, (1970)
3. B.ERDEM ve F.BAYKUT, Analitik kimya, İ.Ü.Yayını S: 1554, (1970).
4. E.ÖZCAN ve E.DÖLEN, Anorganik kimya laboratuvarı, İ.Ü. Yayını S:2128, (1976)
5. İ.ÇATALTAŞ, Kimya mühendisliğine giriş 2, İ.T.Ü. Yayını - İnkilap ve Aka Yayınevi (1979).
6. F.BAYKUT, Anorganik kimya uygulaması, İ.Ü.Yayını S: 2835 (1981)
7. KIRK-OTHMER, Encylopedia of chemical technology, third ed., John Wiley and Sons. Inc., N.Y.,U.S.A. (1983).
8. The Merck Index, eleventh ed., S.Budavari, Editör, Merck Co., Inc., Rahway,N.J., U.S.A., (1989).
9. ESMARCH S.GİLREATH, Fundamental concepts of Inorganic chemistry, McGraw-Hill International Editions, 20th printing, (1988).
10. Inorganic Syntheses, McGraw-Hill Book Company Inc NewYork.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

ELEMENTLERİN ÖZELLİKLERİ

Kimyasal tek bağın iyon karakteri yüzdesi

Elektronegatiflik farkı	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2
% İyon karakteri	0,5	1	2	4	5	9	12	15	19	22	26	30	34	39	43	47	51	55	59	63	67	70	74	76	79	82	84	86	89	89	91	92

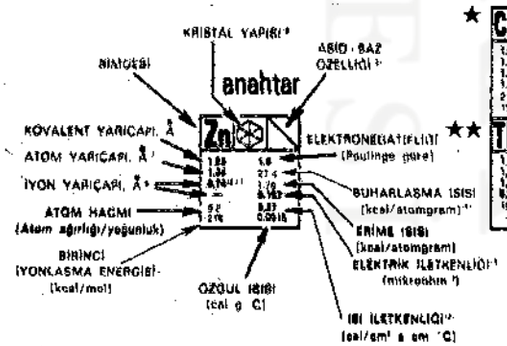
Çekirdek tanecikleri

	ELEKTRON	POZİTRON	PROTON	NÖTRON	FOTON	NÖTRİNO	MEZON					HİPERON				
SİMGESİ	e^-	e^+	p	n	γ	ν	π^0	π^+	π^-	K^+	K^0	Λ^0	Σ^+	Σ^0	Σ^-	Ξ^0
KÜTLESİ *	1	1	1836,12	1838,65	0	~0	264,16	273,23	273,4	966,6	974,4	2181,4	2327,9	2343,2	2344	2566
YÜKÜ	1−	1+	1+	0	0	0	0	1+	1−	1+	0	0	1+	0	1−	0
SPİNİ	½	½	½	½	1	½	0	0	0	0	0	½	½ (YARIKARARLI)	½ (YARIKARARLI)	½ (YARIKARARLI)	½ (YARIKARARLI)
MAGNETİK MOMENTİ	1,00 B.M	1,00 B.M	2,792 n.m	−1,913 n.m	0	~0		0	0							
ÖMRÜ (s)	(KARARLI)	(KARARLI)	(KARARLI)	1,31 · 10³	(KARARLI)	(KARARLI)	$2,22 \cdot 10^{-8}$	$2,54 \cdot 10^{-8}$	$\sim 10^{-16}$	$\sim 10^{-8}$	$\sim 10^{-10}$ — 10^{-7}	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$\sim 5 \cdot 10^{-11}$	$\sim 10^{-20}$	$\sim 10^{-10}$	$\sim 10^{-14}$
BOZUNUM ŞEKLİ																

B.M = BOHR MAGNETONU n.m = ÇEKİRDEK MAGNETONU * = 9,1083·10⁻²⁸ g OLARAK ** = 1,6726·10⁻²⁴ g OLARAK ... = KARŞIT TANECİKLERİ GETİRİLE ALINMAMIŞTIR.

GRUP IA — IIA — IIIA — IVA — VA — VIA — VIIA — VIIIA

IIIB — IVB — VB — VIB — VIIB — VIII — IB — IIB



★ Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

★★ Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

Not:

(1) Bunlar için karakteristik olan yüksek değerlikli oksitlerine aittir. Oksit sulu çözeltide kuvvetli, hafif asit, nötr, amfoterse iki renkli olarak bulunmaktadır.

(2) Yüzey merkezli kübik; Hacim merkezli kübik; Kübik; Elmas yapıda; Heksagonal; Rombendrik; Tetragonal; Ortorombik; Monoklinal.

(3) Oda sıcaklığında

(4) Kaynama noktasında

(5) 0 ile 20 °C arasında

(6) 6 koordinasyon sayılı kristaldeki iyon yarıçapı

(7) 12 koordinasyon sayılı kristalik durumdaki atom yarıçapı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

Marmara Üniversitesi Kütüphane ve
Dokümantasyon Daire Başkanlığı
M0072664
255.07.02.01.06./10/0072664