

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN-EDEBİYAT FAKÜLTESİ KİMYA BÖLÜMÜ

ANORGANİK KİMYA
LABORATUVAR UYGULAMALARI

Prof. Dr. Mustafa BOYBAY
Prof.Dr. Mustafa ARSLAN

ELAZIĞ-2010

ÖNSÖZ

Kimyacının çalıştığı alanlarda karşılaşabileceği problemlerin çözümüne yaklaşımı, iyi bir öğretim ve eğitimden geçmiş olmasına bağlıdır. Bu da lisans düzeyinde kazanılabilir. Bir kimya teknisyeni ile kimyager arasında bir farkın olabilmesi için bir kimyagerin bir deney prosedüründe yazanları aynen uygulaması değil, aynı zamanda var olan bir problemi belirlemesi, literatür bilgilerini elde etmesi, konu ile ilgili deneyleri bütün ayrıntıları ile beraber takip etmesi, elde edilen sonuçları değerlendirmesi ve bir sonuca varması şeklinde olmalıdır.

Hazırlanan "Anorganik Kimya Laboratuvar Uygulamaları" ile öğrencilere değişik gruptaki inorganik bileşiklerin elde edilmeleri ve bileşiklerin karakterizasyonu üzerinde durulmaktadır. Bu amaçla çeşitli modern cihazların kullanımı ve verilerin değerlendirilmesi dikkat edilmesi gereken önemli konulardır. Verilen temel bilgilerle öğrencinin deneye hazırlanması, deney sonrası araştırma konuları ve soruları ile de konunun daha yakından incelemesi ve öğrenilmesi amaçlanmıştır.

1988 yılında yazılı hale getirilen "Anorganik Kimya Laboratuvar Uygulamaları", yapılan deneysel çalışmalar doğrultusunda ve ilavelerle yeniden düzenlenmiştir.

İÇİNDEKİLER

GİRİŞ	5
Laboratuarda Çalışma Esasları	
Deney Raporu	
TEMEL BİLGİLER	7
Geçiş Metalleri	
Koordinasyon Kimyasında Teoriler	
Komplekslerin Geometrilere	
Reaksiyonlar	
İsimlendirme	
SENTEZ VE SAFLAŞTIRMA TEKNİKLERİ	18
Anorganik Sentezler	
Ürünlerin Saflaştırılması	
Yıkama	
Destilasyon	
Süblimleşme	
Ekstraksiyon	
Kristallendirme	
Kromatografi	
KARAKTERİZASYON ESASLARI	20
Elemen tel Analiz	
İyonik İletkenlik	
Molekül Ağırlığı	
Erime Noktası	
Manyetik Süseptibilite	
İnfrared Spektroskopisi (IR)	
Ultraviyole Spektroskopisi (UV)	
Kütle Spektroskopisi	
Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	
Optik Rötari Dispersiyon (ORD)	
Termal Analiz (TA)	
X-Işını Difraksiyonu (XRD)	
DENEY 1 : Cr ₂ O ₃ ve CrCl ₃	24
DENEY 2 : Cu ₂ O	26
DENEY 3 : Fe ₂ O ₃ ELDESİ	27

DENEY 4 : X-IŞINI İLE KARAKTERİZASYON	28
DENEY 5 : $K_2S_2O_8$	29
DENEY 6 : $Pb(CH_3COO)_4$	30
DENEY 7 : $[Co(NH_3)_6]Cl_3$	31
DENEY 8 : $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_2$ ve $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	32
DENEY 9 : $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ ve $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$	33
DENEY 10 : REAKSİYON KİNETİĞİ	34
DENEY 11 : MANYETİK SÜSEPTİBİLİTE	35
DENEY 12 : İYON DEĞİŞTİRME	37
DENEY 13 : $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot (2,3)H_2O$	38
DENEY 14 : OPTİK İZOMERİ	39
DENEY 15 : $[Ni(C_4N_2H_7O_2)_2]$	40
DENEY 16 : $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	42
DENEY 17 : KOMPLEKSLERİN BİLEŞİMİ	43
DENEY 18 : CFSE 'NİN HESAPLANMASI	45
DENEY 19 : $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ ve $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$	46
DENEY 20 : $CaC_2O_4 \cdot H_2O$	47
DENEY 21 : TERMAL ANALİZ İLE KARAKTERİZASYON	48
DENEY 22 : $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$	49
DENEY 23 : $Sn(C_2H_5)_4$ ve $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$	50
DENEY 24 : $(CH_3)_3CNH_2 : BH_3$	52
DENEY 25 : KOMPLEKS BİLEŞİKLERİN KARAKTERİZASYONU	54
EKLER	55
KAYNAKLAR	60

GİRİŞ

Kimyacıları laboratuvar faaliyetlerinin dışında düşünmek güçtür. Bir kimyacının meslek hayatında deneysel çalışmalar önemli bir yer tutar. Bu çalışmalardan beklenen sonuçları elde etmek, birçok faktörün yanında bazı genel kuralların uygulanmasını da gerektirir.

Laboratuvar Çalışma Esasları

Genel olarak laboratuvar çalışmaları çok değişik amaçlara yönelik olabilmektedir. Çalışma şartları, deney seti, parametreler ve sonuçların değerlendirilmesi amaca uygun olmalıdır. Lisans seviyesinde yapılan deneylerde öğrencilerin çalışma esaslarını öğrenmeleri ve beceri kazanmaları esastır.

Deney yapmak üzere laboratuvara gelmeden önce gerekli temel ve pratik bilgilerin çalışılması önemlidir. Deneyin ne amaçla, hangi temel esaslara göre ve nasıl gerçekleştirileceği öğrenilmelidir. Bu maksatla laboratuvar deney kitabından, diğer mesleki kitaplardan ve kütüphane imkânlarından yararlanılabileceği gibi ilgili öğretim elemanlarına da müracaat edilebilir. Her deneyden önce görevli öğretim elemanları tarafından yapılacak sözlü veya yazılı sınav ile öğrencinin yeterince çalışıp çalışmadığı kontrol edilir. Bu konuda yeterli görülmeyen öğrencilere o deney yaptırılmaz. Deneysel çalışmaya başlamadan önce gerekli kimyasal madde ve teçhizatın hazırlanması gerekir. Bu hazırlığın görevlilerin nezaretinde ve yardımı ile laboratuvar kurallarına uygun olarak yapılmasına itina gösterilmelidir.

Deney düzeneğinin hazırlanışı ve çalışmanın gerçekleştirilmesi deney kitabında öngörülen esaslara ve temel kimya kurallarına uygun olmalıdır. Çalışma iyi planlanmalı ve özellikle zamanlama iyi yapılmalıdır. Sonucun veya ürünün zamanında alınması, gerekli test ve işlemlerin uygun yapılması önemlidir. Kimyadaki deneysel çalışmalarda hassas tartım ve ölçümler, temizliğe dikkat etmek ve isabetli değerlendirmeyi yapmak vazgeçilmez esaslardır. Deney tamamlandıktan sonra çalışma yeri ve teçhizatının temiz ve sağlam bırakılmasına da dikkat edilmelidir. Laboratuvardaki su, gaz, tüp, elektrik gibi ihtiyaçlar kurallara uygun olarak karşılanmalıdır.

Dikkat edilmesi gerekli bir başka önemli husus da laboratuvardaki emniyettir. Laboratuvar çalışanların yapacakları bir dikkatsizlik veya ihmalin telafisi güç maddî ve manevî zararlara yol açabileceğinin bilinmesi gerekir. Kimya laboratuvarlarında bulunan ecza ve malzeme genelde zararlı olabilecek keyfiyettir. Kimyasal maddelerin toksik etkileri, aktiflikleri ve etkileşmeleri dikkate alınmalıdır. Bir kaza olduğunda zamanında gerekli müdahalenin yapılması da önemlidir. Laboratuvar çalışırken dikkatli olmak, deneyi gerektiği gibi yürütmek ve genel kurallara uymak birçok kazayı önler. Ancak bir kazanın daha az zararla geçirilmesi için önlük giymek, gerekirse gözlük ve eldiven kullanmak faydalı olur. Patlama eğiliminde olan tüp ve karışımlara daha dikkatli yaklaşmak gerekir. Aksine bir delil olmadığı müddetçe bütün kimyasal maddeler zehirli kabul edilmelidir. Toksik etkisi olan maddelerden korunmak bir derece kolaydır. Zararlı olan uçucu sıvılar ve gazlar daha tehlikelidir. Birçok zararlı gaz veya buharların atmosferde bulduklarını fark etmek de güçtür. Bazı toksik gazların atmosferdeki konsantrasyonları (25°C ve 760 mm Hg'da) ppm olarak aşağıdaki sınırları aşınca insan sağlığına önemli zararlar verirler. Bu etki ölüme kadar götürebilir.

TABLO 1 : Bazı Sıvı Buharları Ve Gazların Toksiklik Sınırları (ppm)

Amonyak	50	Etilamin	10
Anilin	5	Flor	5
Arsin	0.05	Formaldehit	5
Benzen	25	Hidrojen klorür	5
Bor triflorür	1	Hidrojen siyanür	10
Brom	0.1	Hidrojen florür	3
Metil bromür	20	iyot	0.1
n-Bütilamin	5	Nitrik Asit	2
Karbon monoksit	50	Azot oksit	25
Karbon tetraklorür	10	Azot dioksit	5
Klor	1	Fosgen	0.1
Klor triflorür	0.1	Fosfin	0.3
Kloroform	50	Kükürt dioksit	5

Bunların zararları etkili oldukları süreye önemli ölçüde bağlıdır. Uçucu sıvıların atmosferdeki konsantrasyonlarının kolayca yükselebileceği unutulmamalıdır. Böyle maddelerle çalışırken çeker ocaklardan yararlanılmalıdır. Sıvı bir metal olan cıva hem yaygın kullanılır, hem de zehirlidir. Buhar basıncı oldukça düşüktür (25°C de $1,7 \times 10^{-3}$ mm Hg). Ancak cıva derinin gözeneklerinden de vücuda girebilmektedir. Ayrıca döküldüğünde kolayca etrafa saçıldığından uzun zaman cıva buharına bir kaynak oluşturabilmektedir. Yüksek sıcaklıktaki cıvanın dökülmesi (çok sıcak cıvalı bir termometrenin kırılması gibi) daha fazla buhar oluşumunu sağlar. Diğer taraftan organik çözücüler genelde yanıcı olduklarından ateşten uzak tutulmalıdırlar. Bütün bunlarla birlikte ortaya çıkacak bir aksaklıkta görevli öğretim elemanı hemen haberdar edilmelidir.

Deney Raporu

Yapılan bir deneyin rapor şeklinde takdim edilmesi çalışmanın önemli bir bölümünü oluşturur. Yapılan deneyin kapsam ve amacına göre raporun şekli farklılık gösterebilir. İlgililere teslim edilecek raporun tanziminden önce deneyi yapan öğrenci veya araştırmacının tartım ve ölçümleri, gözlemlerini ve sonuçları geciktirmeden kaydetme alışkanlığını kazanması gerekir. Yazılmayan bir değer unutulabilir veya yanlış hatırlanabilir. Deney yapılırken önemsiz görülen bir değişiklik veya olay önemli sonuçların çıkmasına neden olabilir. Deney yapan öğrenciler yanlarında bir not defteri bulundurmalıdır. Bu deftere intizamlı olarak tespit edilen değerler, değişiklikler ve sonuçlar yazılır. Kimyasal reaksiyon ve mekanizmalar, hesaplamalar ve kısa sonuçlar açıkça bu defterde görülmeli ve takip edilmelidir. Öğretim elemanı gerektiğinde bu defteri kontrol etmek isteyebilir.

Deney ile ilgili raporun hazırlanması bütün meslek hayatında yapılacak araştırma ve çalışmalarda önemli bir işlemdir. Raporun tanziminde temel bilgilerin ışığında ve bilimsel kurallara uygun olarak sonuçların yansıtılması ve değerlendirilmesi gerekir. Rakamların yazılması ve işlemlerin yapılması matematiksel kurallara uymalıdır. Değerlendirmeler istatistikî esaslara göre anlamlı olmalıdır. Kimyasal reaksiyon ve mekanizmalar temel kavramlara aykırı olmamalıdır.

Anorganik Kimya Laboratuvarında yapılan deneylerle ilgili öğretim elemanına verilecek rapor için intizamlı bir defter veya dosya kâğıdı kullanılabilir. Rapor aşağıdaki bölümleri kapsamalıdır.

- Deneyin Adı
- Deneyin Yapıldığı Tarih
- Görevli Öğretim Elemanı
- Deneyin Amacı
- Deneyin Yapılışı
- Bulgular
- Değerlendirme ve tartışma
- Sonuç
- Yararlanılan kaynaklar
- Soruların cevapları

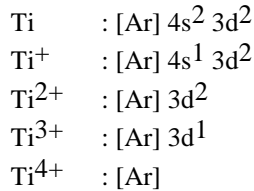
Bunlardan ilk üçü ilk sayfada yer alabilir. Bu bilgiler deney kitabından aynen aktarılmalıdır. Amaç kısmı, deneyde hangi temel esaslara göre neyi sentez veya karakterize etmek için yapıldığını kısaca izah etmelidir. Deneyin yapılışı ana hatları ile anlatılıp özellikle kitaptakinden farklı olarak yapılan işlemler ve gözlemler vurgulanmalıdır. Daha sonraki bölümde deney süresince ortaya çıkan değerler, grafikler ve değişiklikler intizamlı olarak yer almalıdır. Elde edilen verilerin değerlendirilmesi, gerekli hesaplamalar ve karşılaştırmaların tartışılması olarak yapılması da raporun önemli bir bölümüdür. Sonuçta deneyden elde edilen netice kısaca yazılır. Kaynaklar da sıralandıktan sonra deney ile ilgili kitaptaki sorular veya öğretim elemanının soracakları net olarak cevaplandırılır.

TEMEL BİLGİLER

Anorganik Kimya Laboratuvarı dersinde çeşitli bileşiklerin sentezi ve karakterize edilmesi ve bazı teknikler ile ilgili uygulamalar yaptırılmaktadır. Deneylerin daha bilinçli yapılması ve sonuçların değerlendirilebilmesi için konu ile ilgili temel kavramların bilinmesi gerekir. Bu bölümde lüzumlu bazı esas bilgiler özetlenmektedir. Daha geniş bilgi için ilgili kimya kitaplarına müracaat edilebilir.

Geçiş Metalleri

Kısmen dolu d orbitalleri bulduran elementler geçiş metalleri olarak bilinirler. f orbitalleri dolmakta olan elementler ise iç geçiş metallere dir. Bu elementlerin sertlik, iletkenlik, alaşım ve kompleks oluşturma eğilimleri gibi bazı karakteristik özelliklerinin daha çok elektronik yapılarından kaynaklandığı kabul edilir. Bunlarla ilgili çeşitli etkileşmelerin anlaşılabilmesi için özellikle beş d orbitalinin uzaydaki konumlarının iyi bilinmesi gerekir. d_z^2 orbitalinde elektron dağılımı z eksenini boyunca yoğunlaşırken $d_{x^2-y^2}$ de x ve y eksenleri istikametindedir. d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri ise söz konusu eksenler arasındaki bölgede yer almaktadır. Genel olarak 4s orbitali 3d den daha fazla çekirdeğe doğru sokulmuş ve daha kararlıdır. Bu nedenle elektronlar önce 4s orbitalinde sonra 3d orbitaline yerleşmeyi tercih ederler. Ancak iyonlaşma söz konusu olduğunda elektronlar önce 4s orbitalini terk eder.



Geçiş metallerinin bazı önemli özellikleri şu şekilde sıralanabilir.

1. Değişik oksidasyon basamağında bulunurlar.
2. Bileşikleri genellikle renklidir.
3. Bileşikleri genellikle para manyetik özellik gösterirler.
4. Metal iyonları genellikle kompleksleri şeklinde bulunurlar.
5. Bileşikleri genellikle katalitik özellik gösterirler.

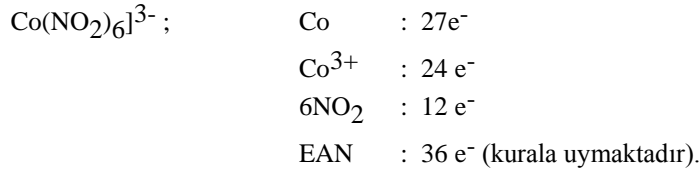
Mangan gibi bazı geçiş metalleri bileşiklerinde -3 den +7 ye kadar çeşitli oksidasyon basamağında bulunabilmektedir. Serinin iki ucunda bu değişim daha sınırlıdır. Örneğin, Sc ve Zn daha çok sırasıyla +3 ve +2 değerlikli olmaktadır. Serinin başındaki elementlerde verilecek veya ortaklaşa kullanılacak elektronların az olması ve serinin sonunda çok fazla d elektronları yanında ortaklaşa elektron kullanacak az orbital bulunması bu değişime neden gösterilebilir. Bileşiklerin renkli olması d orbitallerindeki geçiş ile ilgilidir. Bu geçişler ışığın kısmen absorplanması ile gerçekleşir.

Bileşiklerin manyetik özelliklerinden ise ikileşmemiş elektronların bulunup bulunmaması sorumludur. Metal atomu veya iyonları polar veya negatif ligandlarla etkileşerek oldukça kararlı kompleksler oluşturmaktadır. Bu metallerin kompleks oluşturma yatkınlıkları ve indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları vermeleri katalitik etki yapmalarını sağlamaktadır.

Koordinasyon Kimyasında Teoriler

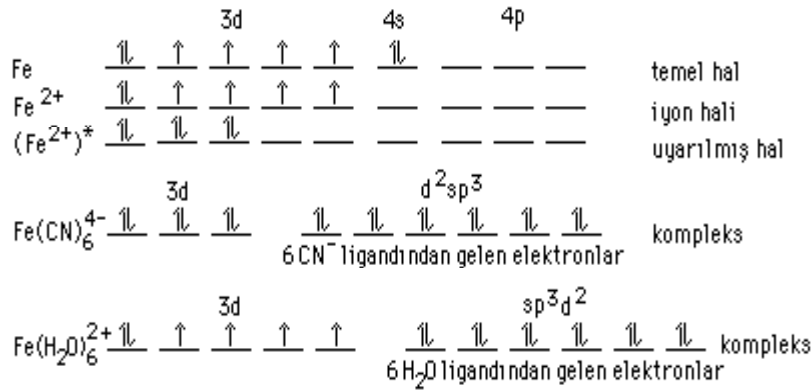
Geçiş metal kompleksleri ile ilgili çeşitli çalışmalar ve ilgili teorilerin geliştirilmesi, üzerinde önemle durulan konulardandır. Genel olarak komplekslerin oluşumu basit bir Lewis asit-baz etkileşmesi gibi düşünülebilir. Geçiş metalleri simetri, sterik ve enerji açısından kompleks oluşumuna uygun orbitalleri buldurlurlar. Bir komplekste merkez metal atom veya iyonuna bağlı gruplara ligand denir. Ligandın doğrudan bağlanan atomunu veren atom (donor atom) ve koordine bağların sayısı koordinasyon sayısı olarak bilinir. Bir ligand metal atomuna birden fazla pozisyon ile bağlanabilir. Bu ligandlar çok dişli olarak bilinir.

Komplekslerin oluşumu ve bağların açıklanabilmesi için bazı yaklaşımlar yapılmıştır. Lewis'in oktet teorisi Sidgwick tarafından koordinasyon bileşiklerine uygulanmaya çalışılmıştır. Etkin atom numarası kuralı olarak bilinen bu yaklaşıma göre, soy gaz konfigürasyonunun sağlanması ile kompleksler kararlı olur. Kompleks oluşumunda ligandların elektron veren birer Lewis bazı ve metal iyonlarının Lewis asidi olarak davrandıkları kabul edilmektedir. Eğer EAN bir soy gaz elektron sayısına eşitse (Kr : 36, Xe : 54, Rn : 86) bu kurala uyduğu söylenir.



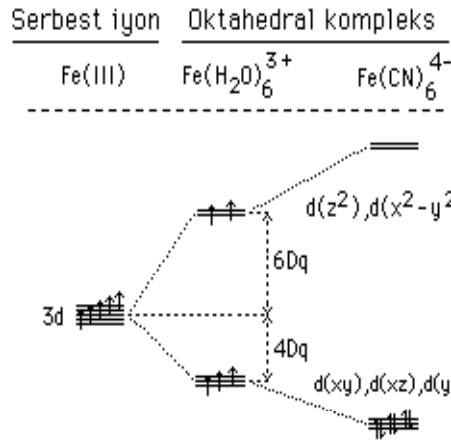
Bu kuralın fazla etkili bir teori olduğu söylenemez. Bazen kararlılığı soy gaz konfigürasyonunun sağladığını kabul etmek güç olduğu gibi kuralın birçok da istisnası vardır.

Geçiş metal komplekslerinin açıklanabilmesi için üç önemli teori ileri sürülmüştür. Bunlar valans bağ (VB), kristal alan (CF) ve molekül orbital (MO) teorileridir. Son yıllarda son ikisinin etkinliği daha çok kabul edilmektedir. Kristal alanın değişik bir şekli de ligand alan teorisidir (LFT). VB teorisine göre ligandlar elektron vericidir. Metal atomu ise bu elektronları alacak düşük enerjili orbitallere sahip olmalıdır. Metal orbitallerinin hibritleşerek kompleks simetrisine uygun ve ligandlara yönelen yeni orbitaller oluşturdukları kabul edilir. Deneysel olarak $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ kompleksinin diyamanyetik ve $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 'nin paramanyetik olduğu tespit edilmiştir. Bu komplekslerin elektron dağılımları VBT'ne göre şu şekilde gösterilebilir.



Şekil 1 : VBT ye Göre Kompleks Oluşumu

Kristal alan teorisine göre metal iyonu ve ligandların etkileşmesi elektrostatiktir. Bağlarda kovalent karakterin etkileri de dikkate alınırsa ligand alan yaklaşımı söz konusu olur. İzole bir metal iyonunda beş d orbitalinin enerjileri farklı değildir. Kompleks oluşumunda ligandların merkez metal iyonuna yaklaşması ile bu eşitliğin bozulduğu kabul edilir (CFT 'ne göre). Ligandın yaklaştığı yöndeki orbitalin enerjisi yükselir. Bu artış negatif yüklü ligandın veya polar ise negatif ucunun orbitaldeki elektronlarla etkileşmesinden kaynaklanır. Bir Fe(III) iyonu ile 6H₂O molekülünün etkileşmesini dikkate alalım. Kompleksin oktahedral bir geometrisi olmalıdır. Su moleküllerinin negatif oksijen uçları ile simetrik olarak merkez iyonuna yaklaşması üç eksenin pozitif ve negatif yönlerinden olabilir. Böylece bu yöndeki elektronlar itilir ve metalin dx²-y² ile dz² orbitalleri daha çok etkilenir. Oktahedral bir kompleksteki bu etkileşme Şekil 2'deki gibi şematize edilebilir. CN⁻ ligandlarının su moleküllerine göre daha fazla alan etkisi oluşturduğu (kuvvetli alan) anlaşılmaktadır. Tetrahedral bir kompleksde de orbitallerin ayrılması tam bunun tersi olmalıdır. Yani dxy, dxz ve dyz orbitallerinin enerjileri daha yüksektir. Orbital enerjilerinin farklılaşması 10 Dq kadar ise Dq ligandların alan şiddetlerinin bir ölçüsü olabilir. Metalin d elektronlarının yerleştiği orbital enerjileri dikkate alınarak kompleksin kristal alan kararlılık enerjisi (CFSE) hesaplanabilir (Tablo 2).



Şekil 2 : CFT 'ne Göre Metal-Ligand Etkileşmesi

Tablo 2 : d elektronlarının Dq Enerjileri

	Oktahedral	Tetrahedral
E (dz ²)	+6 Dq	-6 Dq
E (dx ² -y ²)	+6 Dq	-6 Dq
E (dxy)	-4 Dq	+4 Dq
E (dyz)	-4 Dq	+4 Dq
E (dxz)	-4 Dq	+4 Dq

Her iki geometri için kullanılan Dq 'nın değerleri farklıdır.

$$E_{\text{tet.}} = -4/9 E_{\text{okt.}}$$

Oktahedral bir komplekste d¹ konfigürasyonu için,

$$\text{CFSE} = 1 \times (-4 \text{ Dq}) = -4 \text{ Dq}$$

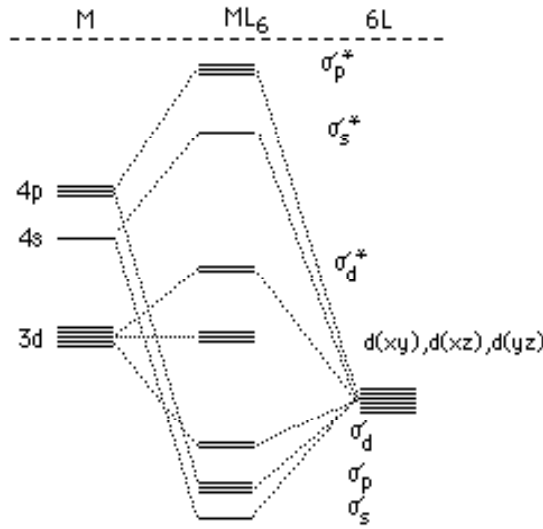
d⁴ konfigürasyonu için iki ihtimal vardır.

$$\text{CFSE (zayıf alan)} = 3 \times (-4 \text{ Dq}) + 1 \times (+6 \text{ Dq}) = -6 \text{ Dq}$$

$$\text{CFSE (kuvvetli alan)} = 4 \times (-4 \text{ Dq}) + p = -16 \text{ Dq} + p$$

p ikileşme enerjisidir. Birincisinde p>10 Dq olduğu halde diğerinde p<10 Dq'dır.

CFT de bazı zorluklar ve sınırlamalar bulunmaktadır. Ligandların nokta gibi olmadığı bir gerçektir. Kısmi elektronegatiflik ve polarize olma durumu elektrostatik modelin uygulanmasını güçleştirir. Moleküler orbital teorisi daha genel bir yaklaşım olarak kabul edilir. Kovalent bağlardaki MOT 'nin uygulamaları, sığma ve pi bağlarının oluşumu ve enerji seviyeleri hatırlanmalıdır. Prensipten metal ve ligand orbitallerinin etkileştiği ve yeni moleküler orbitallerin oluştuğu kabul edilir. Elektronların yeni orbitallere yerleşmesi daha kararlı bir sistem oluşturabilir. Tipik bir enerji seviyesi diyagramı aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Şekil 3 : MOT 'ne Göre Enerji Seviyeleri

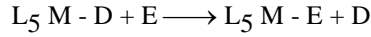
Komplekslerin Geometrisi

Koordinasyon bileşiklerinin çeşitli özellikleri ile yapıları arasında ilişki vardır. Genel olarak geometrik yapılar koordinasyon sayılarına göre sınıflandırılır. Koordinasyon sayısı 0 ve 1 olan bazı bileşiklerin bulunduğu kabul edilirse de fazla önemli değildir. IB elementlerinin +1 değerlikli iyonları 2 koordineli yapılar oluşturur ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, CuCl_2^- , AuCl_2^-). Bu yapılar lineer olup genellikle yaklaşık sp hibritleşmesi ile oluşurlar. Üç koordineli kompleksler de fazla bulunmaz. Yaygın bulunan komplekslerin en küçük koordinasyon sayısı 4 dür. Bunlar tetrahedral veya kare düzlem geometride bulunabilirler. Kare düzlem yapı daha ziyade d^8 konfigürasyonu ile oluşmaktadır. VBT 'ne göre sp^3 hibritleşmesi ile tetrahedral yapının oluştuğu düşünülebilir. Bu yapının oluşumunu Br^- ve I^- gibi büyük ligandlar ile küçük metal iyonları kolaylaştırır. Ni^{2+} iyonu siyanür ile kare düzlem, amonyak ve su ile oktahedral ve klorür, bromür ve iyodür ile tetrahedral yapı meydana getirmektedir. Bu farklılığın sterik etki ve alan şiddetinden kaynaklandığı söylenebilir. d^7 , d^8 ve d^9 konfigürasyonuna sahip metallerin beş koordineli kararlı kompleksler oluşturabildikleri bilinmektedir (CuCl_5^{3-} , $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$, $\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$, MnF_5^{3-}). Stokiyometrik olarak 5 koordineli görünen bazı bileşikler değişik koordinasyon sayısına sahip olabilirler. Cs_3CoCl_5 ve $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ bileşiklerinin MCl_4^{2-} tetrahedral anyonu ve klorür içerdiği bilinmektedir. Bu yapının ideal geometrisi trigonal bipiramittir. Ancak kare piramit geometri de bulunmaktadır. PCl_5 molekülünde yapıyı kontrol eden hibritleşme sp^3d 'dir. Ancak bu hibrit orbitalleri $p_zd_z^2$ ve sp_xp_y hibritlerinin bir kombinasyonudur. Bunlardan ilki lineer pozisyonda iki bağ oluştururken diğeri bu bağlara dik düzlemde trigonal bir yapı meydana getirir. Özellikle farklı ligandların bulunması ile ideal geometri bozulur. Komplekslerde en yaygın geometri altı koordineli olmandır. İdeal bir yapıda ligandlar düzgün bir sekiz yüzlünün köşelerine yerleşir ve oktahedral bir şekil oluşturur. Koordinasyon sayısı 7 den itibaren ligand-ligand itme kuvveti önem kazanır.

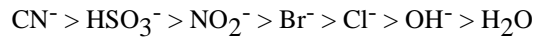
Komplekslerin yapıları ile ilgili bir başka önemli özellik de izomeridir. Bir bileşiğin yalnız yapısının değişmesi de özelliklerini etkiler. Genel olarak izomerilik yapısal ve stereo olmak üzere iki ana guruba ayrılır. Bunlardan birincisi iyonlaşma, hidrat, koordinasyon, bağlama ve ligand çeşitlerini kapsar. Diğeri geometrik ve optik izomerileri içerir. Tetrahedral yapıda geometrik izomeri olmaz. Daha çok kare düzlem ve oktahedral yapılarda görülür. Bu izomerinin cis ve trans şekilleri vardır. Çözelti halinde farklı iyonlar oluşturan yapılar iyonlaşma izomerileridir. Komplekslerdeki katyon ve anyon arasında gerçekleşen ligand değişimi koordinasyon izomeriyi oluşturur. Ligandların farklı atomlarla merkez atomuna bağlanabilmeleri bağlama izomeriyi meydana getirir.

Reaksiyonlar

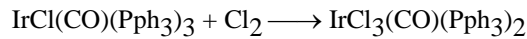
Koordinasyon bileşiklerinde ligand-sübstitüsyon reaksiyonlarının önemli yeri vardır. Özellikle oktahedral ve kare düzlem komplekslerle ilgili olanlar yaygındır.



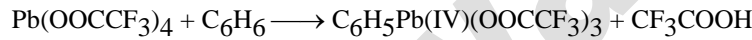
Bu sübstitüsyon değişik mekanizmalarla oluşabilir. Kare düzlem komplekslerde ayrılan ve bağlanan grupların dışındaki ligandların da sübstitüsyona etkisi bulunmaktadır. Ayrılan gruba trans pozisyonundaki ligand ayrılmayı kolaylaştırabilir buna trans etki denir. Trans yönlendirici seride bazı ligandların etkinlikleri karşılaştırılabilir.



Koordinasyon bileşiklerinde redoks reaksiyonları iç veya dış küre mekanizmaları ile gerçekleşebilirler. Genel olarak kimyasal reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılabilmesi için ara basamakların bilinmesi gerekir. Bazı katılma reaksiyonları oksidatif olabilir.



Komplekslerle ilgili reaksiyonlarda ligandların aktifliği de önemlidir. Koordine ligand indirgenebilir veya yükseltgenbilir. Genel olarak ligandın verebileceği elektronlar M-L bağında bulunduğundan dışarıdan bir oksitleyicinin ligandı yükseltmesi güçtür. Metalin kendisi oksitleyici olursa reaksiyon daha kolay gerçekleşir.



Oldukça elektronegatif olan Pb(IV) atomu C-Pb bağı vasıtası ile koordine fenil grubundan elektron yoğunluğunu kısmen çeker.

Bir kimyasal reaksiyonun oluşumunu belirleyen faktörler reaksiyon mekanizması ise reaksiyon kinetik kontrollüdür denilir. Reaksiyon sisteminin en kararlı termodinamik hali oluşuyorsa, reaksiyon termodinamik kontrollüdür. Genellikle organik reaksiyonlar kinetik kontrollüdür. Anorganik reaksiyonlarda termodinamik kontrol daha yaygındır. Reaksiyonun kendiliğinden oluşumunu serbest enerji, entalpi ve entropi belirler.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Bir reaksiyon daha ziyade entalpi veya entropi etkisinde gerçekleşebilir. Genellikle asit-baz reaksiyonlarında entalpi kontrollüdür. Redoks reaksiyonlarında da entalpi etkisi yaygındır. Ancak reaksiyon oluşumunda entropinin çok değişmesi bunun etkisini daha belirgin yapabilir.

İsmlendirme

Organik kimyada olduğu gibi anorganikte de bileşik ve komplekslerin sayıları gün geçtikçe artmaktadır. Sayıları çok fazla olan bileşikleri gelişi güzel isimlendirmek büyük güçlükleri beraberinde getirmektedir. Bu nedenle sistematize edilen bazı kurullarla birçok bileşiğin isimlendirilmesine çalışılmıştır. Kimyadaki standart isimlendirme ile ilgili genel kurullar Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından yayınlanmıştır. Birlik bu konuda yoğun çalışmalar yapmaktadır. Bu arada halen kullanılan birçok isim geliştirilen sistematik kurullara uymamaktadır. Ayrıca birçok kimyasal maddenin ticari veya imalatçıları tarafından kullanılan farklı isimleri bulunmaktadır. IUPAC sisteminden bazı farklılıklar gösteren Kimyasal Abstraktlar referans sistemi (CA) de vardır. IUPAC kuralları ile bazı bileşikler için birden fazla isim tahmin edilebildiği halde CA sisteminde böyle alternatifler azaltılmıştır. Bu bölümde IUPAC kuralları esas alınarak anorganik bileşiklerin ve komplekslerin isimlendirilmeleri gözden geçirilecektir.

Genel Bileşik ve İyonlar

Bir bileşikteki elementlerin oksidasyon sayısı, bağ elektronlarının daha elektronegatif atoma ait oldukları düşünülerek hesaplanır. Örneğin MnO_4^- anyonundaki Mn'nin oksidasyon sayısı +7 [Mn(VII)] ve oksijenin -2 [O(-II)] dir. Bir formül biriminde aynı atom veya grupların sayısı bazı önekler ile gösterilir (Tablo 3).

Basit önekin kullanılması ile bir karışıklık olacaksa -is ile biten önekten yararlanır. Örneğin üç metil amin grubunun ligand olduğu durumda trimetilamin yerine tris(metilamin) kullanmak daha uygundur. Öneklerin değişik şekillerdeki kullanımlarına bazı örnekler verilebilir.

TABLO 3 : IUPAC İsimlerinde Kullanılan Nümerik Önekler

Birim sayısı	Basit ismin öneki	Geniş ismin öneki
1	Mono-	
2	Di-	Bis-
3	Tri-	Tris-
4	Tetra-	Tetrakis-
5	Penta-	Pentakis-
6	Hekza-	Hekzakis-
7	Hepta-	Heptakis-
8	Okta-	Oktakis-
9	Nona-(ennea-)	Nonakis-
10	Deka-	Dekakis-
11	Undeka-(hendeka-)	Undekakis-
12	Dodeka-	Dodekakis-

CO	: karbon monoksit (Stokiyometrik oran)
CO ₂	: karbon dioksit (Stokiyometrik oran)
SiCl ₂ H ₂	: diklorosilan (Süstitüsyon durumu)
PO ₂ S ₂ ³⁻	: ditiyofosfat iyonu (Süstitüsyon durumu)
[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂] ⁺	: tetraamindiklorokobalt(III) iyonu (aynı grupların sayısı)
H ₄ P ₂ O ₇	: difosforik asit (aynı elementin sayısı)
H ₂ S ₃ O ₁₀	: trisülfürik asit (aynı elementin sayısı)
Si ₂ H ₆	: disilan (aynı elementin sayısı)
S ₄ O ₆ ²⁻	: tetrasyonat iyonu (aynı elementin sayısı)
(ClCH ₂ CH ₂) ₂ NH	: bis(2-kloroetil)amin
P(C ₁₀ H ₂₁) ₃	: tris(desil)fosfin

Formülde tekrarlanan gruplar parantez içine alınır, Ca₃(PO₄)₂, B[N(CH₃)₂]₃, Ca(H₂PO₄)₂ bileşiklerinde olduğu gibi. koordinasyon bileşiklerinde bir kompleks iyonu veya nötral koordinasyonun tamamı köşeli parantez içine alınır.

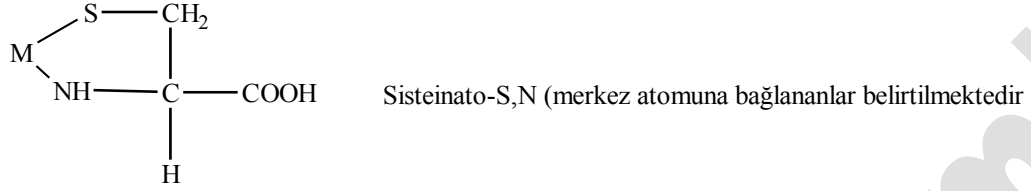


Formüldeki bazı rakamlar farklı şekilde ifade edilebilir.

H ₃ Si-ClSiH-SiH ₂ SiH ₃	: 2-klorotetrasilan (2 pozisyonu belirtmektedir)
AlK(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	: Alüminyum potasyum sülfat 12-su veya potasyum sülfat dodekahidrat
B ₆ H ₁₀	: Hekzaboran (10) veya hekzaboran dekahidrür

Bazı durumlarda ise isimlendirmede atomun sembolü de kullanılır.

CH_3ONH_2 : O-metilhidroksilamin (O sübtütasyon pozisyonunu belirtmektedir)



$(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$: bis(y-etiltiyi)bis(trikarbonildemir)(Fe-Fe), (oranlarında bağ alan metal atomları belirtmektedir)

$\text{CH}_3\text{ONH}_2\text{-BH}_3$: O-metilhidroksilamin (M-B) boran (bağlanma noktalarını belirtmektedir)

Kimyasal formüllerde elektropozitif element veya grup (katyon) önce yazılır, KCl, CaSO_4 ve H_2S de olduğu gibi. İki ametal bir araya gelirse elektropozitiflik şu sıra ile azalır.

Rn, Xe, Kr, B, Si, C, Sb, As, P, N, H, Te, Se, S, At, I, Br, Cl, O, F

XeF_2 , NH_3 , H_2S , S_2Cl_2 , Cl_2O , OF_2 bileşikleri örnek olarak verilebilir. Bunlar okunurken elektropozitif kısmın ismi değiştirilmez. Elektronegatif kısmın isminin sonuna -ür, -fat gibi bir ek getirilir. Çeşitli katyon ve anyonların isimleri Tablo 4 de verilmiştir.

CaCl_2 : kalsiyum klorür

CaSO_4 : kalsiyum sülfat

TABLO 4 : Çeşitli İyon Ve Grupların İsimleri

Grup	İsim	Grup	İsim
H ⁻	Hidrür iyonu (hydride)	BrO ⁻	Hipobromit(hypobromite)
F ⁻	Fluorür iyonu(fluoride)	IO ⁻	Hipoyodit (hypoiodite)
N ³⁻	Nitrür iyonu(nitride)	HO	Hidroksil (hydroxyl)
O ²⁻	Oksit iyonu (oxide)	CO	Karbonil (carbonyl)
OH ⁻	Hidroksit iyonu (hydroxide)	NO	Nitrozil (nitrosyl)
O ₂ ²⁻	Peroksit iyonu (peroxide)	NO ₂	Nitril (nitryl)
S ₂ ²⁻	Disülfür iyonu (disulfide)	PO	Fosforil (phosphoryl)
I ₃ ⁻	Triyodür iyonu (triiodide)	ClO	Klorozil (chlorosyl)
HF ₂ ⁻	Hidrojen diflorür (difluoride)	ClO ₂	Kloril (chloryl)
N ₃ ⁻	Azid iyonu (azide)	ClO ₃	Perkloril (perchloryl)
NH ₂ ²⁻	İmid iyonu (imide)	SO	Sülfinil veya tionil (sulfinyl, thionyl)
NH ₂ ⁻	Amid iyonu (amide)	CN ⁻	Siyanür iyonu (cyanide)
SO ₂	Sülfonil, sülfüril (sulfonyl, sulfuryl)	C ₂ ²⁻	Asetilid iyonu (acetylde)
SeO	Seleninil (seleninyl)	S ₂ O ₅	Disülfüril (disulfuryl)
NO ₂ ⁻	Nitrit (nitrite)	SeO ₂	Selenonil (selenonyl)
N ₂ O ₂ ²⁻	Hiponitrit (hyponitrite)	CrO ₂	Kronil (chronyl)
NOO ₂ ⁻	Peroksonitrit (peroxonitrite)	UO ₂	Uranil (uranyl)
AsO ₃ ³⁻	Arsenit (arsenite)	NpO ₂	Neptunil (neptunyl)
SO ₃ ²⁻	Sülfit (sulfite)	COCl ₂	Karbonil klorür (carbonyl chloride)
S ₂ O ₆ ²⁻	Disülfit (disulfite)	S ₂ O ₄ ²⁻	Ditiyonit (dithionite)
B ₄ O ₇ ²⁻	Tetraborat (tetraborate)	SO ₂ NH	Sülfonil imid (sulfonyl imide)
PSCl ₃	Tiyofosforil klorür (thiophosphoryl Cl)	SeO ₃ ²⁻	Selenit (selenite)
ClO ₂ ⁻	Klorit (chlorite)	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	Heptamolibdat (heptamolybdate)
		ClO ⁻	Hipoklorit (hypochlorite)

Hidrojen ve -ür (-ide) eki ile okunan bir anyondan oluşan asitler bu iki grubun ismi ile okunur.

HCl : Hidrojen klorür (chloride)

HCN : Hidrojen siyanür (cyanide)

Oksi asitler daha değişik şekillerde ortaya çıkabilmektedir. Bunlardan bazılarının isimleri Tablo 5'de görülmektedir.

TABLO 5 : Bazı Oksi Asitlerin İsimleri

Formül	İsim
$H_2N_2O_2$	Hiponitröz asit (hyponitrous acid)
$H_4P_2O_6$	Hipofosforik asit (hypophosphoric acid)
HOCI	Hipokloröz asit (hypochlorous acid)
HOBrc	Hipobromür asit (hypobromous acid)
$HClO_4$	Perklorik asit (perchloric acid)
H_3BO_3	Ortoborik asit (orthoboric acid)
H_4SiO_4	Ortosilisik asit (orthosilicic acid)
H_3PO_4	Ortofosforik asit (orthophosphoric acid)
H_5IO_6	Ortoperiyodik asit (orthoperiodic acid)
H_6TeO_6	Ortotellurik asit(orthotelluric acid)
$(HBO_3)_n$	Metaborik asit (metaboric acid)
$(H_2SiO_3)_n$	Metasilisik asit (metasilicic acid)
$(HPO_3)_n$	Metafosforik asit (metaphosphoric acid)
H_2CO_3	Karbonik asit (carbonic acid)
HOCN	Siyanik asit (cyanic acid)
HNCO	İzosiyamik asit (isocyanic acid)
HONC	Fulminik asit (fulminic acid)
HNO_3	Nitrik asit (nitric acid)
HNO_2	Nitröz asit(nitrous)
$H_4P_2O_7$	Difosforik veya pirofosforik asit (diphosphoric, pyrophosphoric acid)
$H_5P_3O_{10}$	Trifosforik asit (triphosphoric acid)
H_2SO_4	Sülfürik asit (sulfuric acid)
$H_2S_2O_7$	Disülfürik asit (disulfuric acid)
H_2SO_5	Peroksomonosülfürik asit (peroxomonosulfuric acid)
$H_2S_2O_8$	Peroksodimonosülfürik asit (peroxodimono sulfuric acid)
$H_2S_2O_3$	Tiyomonosülfürik asit (thiomonosulfuric acid)
$H_2S_2O_6$	Ditiyonic asit (dithionic acid)
H_2SO_3	Sülfüröz asit (sulfurous acid)
$H_2S_2O_4$	Ditiyosülfüröz asit (dithionous acid)
$HClO_3$	Klorik asit (chloric acid)
$HClO_2$	Kloröz asit (chlorous acid)

Koordinasyon Bileşikleri

Genel olarak bileşiğin formül yazılırken köşeli parantez içine alınan kısım komplekstir. Önce merkez atomu, daha sonra iyonik ve nötral ligandlar sıra ile yerleştirilir. Okunurken merkez atomu ligandlardan sonra yer alır. Kompleks okunurken merkez atomunun oksidasyon basamağı doğrudan veya dolaylı olarak ifade edilir. Aşağıdaki kompleksleri değişik şekillerde okumak mümkündür.

$K_3 [Fe(CN)_6]$: Potasyum hekzasiyanoferrat(III)
Potasyum hekzasiyanoferrat(3-)
Tripotasyum hekzasiyanoferrat

$K_4 [Fe(CN)_6]$: Potasyum hekzasiyanoferrat(II)
Potasyum hekzasiyanoferrat (4-)
Tetrapotasyum hekzasiyanoferrat

İsmlendirme ile ilgili kuralları (IUPAC esaslarına göre) özetle sıralamak faydalı olur.

1. Önce katyon sonra anyon söylenir.
2. Koordinasyon küresi (katyon, anyon veya nötral olabilir) okunurken önce ligandlara yer verilir.
3. Negatif ligandlar -o eki alırken nötral olanlar almaz (su ve amonyak akuva ve ammin veya amin olarak okunur). Nadir olarak bulunan pozitif ligandlar da -yum eki alır (Tablo 6).
4. Komplekslerdeki ligandlar negatif, nötral ve pozitif sırasıyla ara vermeden okunur. Her grup ise alfabetik veya komplekslik sırasına dizilir.
5. Gerektiğinde di-, tri-, tetra- veya bis-, tris-, gibi önekler kullanılır.
6. Metalin oksidasyon basamağı roma rakamı ile gösterilir.
7. Koordinasyon küresi anyon ise -at eki ile bitirilir, nötral veya katyonik komplekslerde merkez metal ismi aynen alınır.
8. Köprü oluşturan atomlar μ harfi ile gösterilir. Bu kuralların uygulandığı bazı örnekler Tablo 7'de görülmektedir.

TABLO 6 : Bazı Yaygın Kullanılan Ligandlar

Formül	İsim	Formül	İsim	Formül	İsim
Cl^-	kloro	NO_2^-	nitro	Ac^-	asetato
Br^-	bromo	H^-	hidrido	CO_3^{2-}	karbonato
I^-	iyodo	O^{2-}	okso	CN^-	siyano
F^-	floro	OH^-	hidrokso	OCN^-	siyanato
SCN^-	tiyosiyano	S^{2-}	tiyo	$C_2O_4^{2-}$	oksalato
NCS^-	izosiyano	SO_4^{2-}	sülfato	H_2O	akuva
NH_2^-	amido	SO_3^{2-}	sülfito	NH_3	ammin(amin)
N_3^-	azido	HS^-	tiyolo	CO	karbonil
$NHOH^-$	hidroksilamido	NO	nitrozil	N_2	nitrojeno
NH^-	imido	ClO_3^-	klorato	ONO^-	nitrito
NO_3^-	nitrato	ClO_2^-	klorito	O_2^{2-}	perokso
$NH_2NH_3^+$	hidrazinyum	$(C_6H_5)_3$	Ptrifenilfosfin	$S_2O_3^{2-}$	tiyosülfato

Ayrıca birden fazla dişli ligandlar da vardır.



Dietilentriamin (dien)



Trietilentetramin (trien)

TABLO 7 : Bazı Komplekslerin İsimleri

Formül	İsim
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Diamingümüş(I) iyonu
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	Hekzaaminkobalt(III) bromür
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$	Tetraaquavadiklorokrom(III) nitrat
$[\text{Co}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_4)_3$	Tris(etilenediamin)kobalt(III) sülfat
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{CO}_3$	Tetraaminkloronitroplatin(IV) karbonat
$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ONO})_2\text{I}_2]$	Diaquvadiiyododinitritopalladyum(IV)
$[\text{Cu}(\text{AcAc})_2]$	Bis(asetilacetonato)bakır(II)
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]$	Potasyum karbonilpentasiyanoferrat(II)
$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NO})_2]$	Amonyum dinitroziltetrayosiyanatokromat(III)
$[\text{Pt}(\text{phen})_2][\text{Pt}(\text{CO}_3)_2]$	Bis(1, 10-phenantrolin)platin(II); Bis(karbonato)platinat(II)
$\text{Na}_2[\text{CrOF}_4]$	Sodyum tetraflorokromat(IV)
$\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$	Potasyum bis(tiyosülfato)argentat(I)
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$	Bis(siklopentadienil)demir(II) veya ferrosen
$\left[(\text{en})_2\text{Co} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \end{array} \text{Co}(\text{en})_2 \right]^{4+}$	Bis(etilendiamin)kobalt(III)- μ -imido - μ -hidrokso bis(etilendiamin) kobalt(III) iyonu

SENTEZ VE SAFLAŞTIRMA TEKNİKLERİ

Laboratuarda yapılacak birçok deneyde çeşitli anorganik bileşik ve kompleksin elde edilmesine çalışılacaktır. Bu sentezin gerçekleştirilebilmesi uygun ortam ve şartlarda gerekli işlemlerin uygulanmasına bağlıdır. Bu bölümde anorganik bileşiklerin elde edilişi ve saflaştırılması ile ilgili genel bilgiler özetlenmektedir.

Anorganik Sentezler

Çeşitli kimyasal maddelerin sentezi ve üretilmesi gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Gerçekleştirilen üretimlerle ilgili metotların esas itibarı ile laboratuarda geliştirildiği ve deneysel çalışmalara bağlı olduğu unutulmamalıdır. Anorganik sentezler, çeşitli fiziksel ve kimyasal temel işlemleri ve dönüşümleri içerir. Kalsinasyon, oksidasyon, dehidratasyon, kondenzasyon, iyon değişimi, izomerizasyon ve nötralizasyon, kimyasal dönüşümlerin bazılarıdır.

Sentezlerde ürün saflığının ve veriminin yüksek, üretimin ekonomik, kolay ve emniyetli olması önemlidir. Reaksiyon mekanizması ve şartlarının belirlenmesi, saflaştırma ve karakterizasyon metotlarının geliştirilmesi kimyacıların önemli görevidir. Yapılacak sentezle ilgili temel kimyasal kavramların bilinmesi ve bu esasların dikkate alınması gerekir. Kinetik ve termodinamik esaslar, reaksiyon basamakları ve bunların dengelerle ilişkileri sentezin oluşumunu belirler. Ligandların aktifliği, trans etkileri ve büyüklükleri, komplekslerin kararlılık enerjileri, geometrileri, sterik etkiler, bağların oluşum şartları ve enerjileri, sıcaklık ve denge ilişkileri önemli olan faktörlerdir. Özellikle yüksek sınıflardaki laboratuvar çalışmaları ve araştırma faaliyetlerinde öğrencilerin temel kimya bilgilerini ve kaynakları kullanmaları beklenir.

Ürünlerin Saflaştırılması

Genellikle bir takım etkileşimler sonucu oluşan ürün yeterince saf değildir. Yanında istenmeyen ve özelliklerini olumsuz yönde etkileyen maddeler veya fazlar bulunur. Bu nedenle ürünün izole edilmesi ve saflaştırılması üretimin önemli bir bölümünü teşkil eder. Bu işlem bazen basitçe yapılabildiği gibi çok karmaşık da olabilir. Yaygın uygulanan bazı saflaştırma metotları şöyle özetlenebilir.

Yıkama

Bu oldukça basit fakat yaygın kullanılan bir işlemdir. Özellikle katı maddelerin su veya başka bir çözücüdeki çözünürlüğü farklıdır. Uzaklaştırılacak madde yeterince çözünüyor ve esas ürün fazla etkilenmiyorsa uygun bir ortamda yıkama işlemi yapılabilir. Örneğin $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'in ısıtılması ile oluşan Cr_2O_3 'ün saflaştırılması için sıcak saf su ile renksiz süzüntü elde edilinceye kadar yıkanır.

Destilasyon

Özellikle sıvıların saflaştırılmasında ve uçucu olmayan safsızlıklardan kurtarılması için yaygın uygulanan bir yöntemdir. Basit bir destilasyon işlemi bir bileşenin buharlaştırılarak karışımdan uzaklaşmasını sağlar. Buhar halindeki bileşen soğutulup yoğunlaştırılır. Bazı karışımlar için basit destilasyon gerekli ayırmayı sağlamayabilir.

Sistemin sıcaklık-bileşim değişimi incelenerek fraksiyonel destilasyon veya işlemi düşük sıcaklıkta gerçekleştirmek için vakum destilasyonu uygulanabilir. Örneğin SnCl_4 ile $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ 'ün etkileşmesi sonucu oluşan tetraetil kalay kompleksinin kaynama noktası 180°C olup destilasyon ile ayrılabilir.

Süblimleşme

Katı karbon dioksit gibi bazı maddeler kaynama noktasına erişmeden buhar basınçları 760 mm Hg'yi bulabilir. Bu durumda katı erimeden buharlaşır. Bu işlem de bazı maddelerin saflaştırılmasında kullanılır. Prensipten destilasyon işlemine benzerdir. Örneğin $(\text{CH}_3)_3\text{NBF}_3$ kompleksi (kaynama noktası 146°C) vakum altında 110°C de süblime olur.

Ektraksiyon

Önemli uygulama alanı olan yöntemlerdendir. Bu işlemin esası, uygun bir çözücü ile karışımdaki bir bileşeni izole etmek şeklinde düşünülebilir. Çözücü ve karışım fazları birbiri ile karışmayan çeşitli bileşenlerin iki fazdaki dağılımı da değişiktir. Bu teknik organik karışımlara da çok uygulanır. Bileşenin iki fazdaki konsantrasyonları oranı dağılım katsayısı ile belirlenir. Örneğin, eterde çözünen benzoik asit ve diklorobenzen karışımından ilki sodyum hidroksit çözeltisi ile ekstrakte edilebilir.

Kristallendirme

Katı anorganik ürünlerin saflaştırılmasında etkili bir işlemdir. Birçok maddenin çözünürlüğü değişik ortamlarda ve sıcaklıkta farklı olmaktadır. Bu işlem basitçe saflaştırılacak maddenin uygun ve sıcak bir ortamda çözülmesi ile başlar. Sonra çözelti süzülür ve çözünmeyen safsızlıklar uzaklaştırılır. Çözelti soğutulmuş maddenin kristaller şeklinde ayrılması ve bazı safsızlıkların çözeltide kalması sağlanır. Bu işlem farklı veya aynı ortamda tekrarlanarak saflaştırma daha da geliştirilebilir. İşlem için gerekli çözücü, sıcaklık, soğutma ve kristalleri toplama işlemleri saflaştırılacak ürüne uygun seçilmelidir. Örneğin, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ ve $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ komplekslerinin sentezinde çözeltilerin soğutulması ile ürünler kristallendirilmektedir.

Kromatografi

İnce tabaka, kolon, iyon değiştirme kromatografisi gibi birçok farklı uygulaması olan bu yöntem maddeleri birbirinden ayıran değişik bir yaklaşımdır. Basitçe işlemin dayandığı prensip karışımdaki bileşenlerin bir ortamdaki hareketlerinin veya alıkonmalarının farklı hızda olmasıdır. Kolon ve ince tabaka kromatografisinde yaygın kullanılan adsorplayıcılar, silika jel, alümina, magnezyum silikat ve magnezyum oksittir. Değişik elementlerin +3 değerlikli iyonlarını birbirinden ayırmak için en etkili işlem iyon değiştirme kromatografisidir. Çeşitli iyonların izole edilmesi için iyon değiştirme reçinelerinden yararlanılmaktadır. Bazı ürünlerin saflaştırılması daha değişik yöntemleri gerektirebildiği gibi bunlardan birkaçının beraber uygulaması da mümkün olabilir.

KARAKTERİZASYON ESASLARI

Çeşitli fiziksel ve kimyasal işlemler sonucu ortaya çıkan ürünlerin belirlenmesi ve çeşitli özelliklerinin incelenmesi ile karakterize edilmesi gerekir. Birçok karakterizasyon tekniği bulunmaktadır. İncelenecek ürün ve özelliğe uygun bir veya bir kaç yöntem uygulanabilir. Bu bölümde yaygın kullanılan metotlar özetlenmektedir.

Elementel Analiz

Kimyasal bileşiklerin nicel ve nitel olarak belirlenmesi önemli ölçüde içerdiği elementlerin cins ve miktarlarının tayinini gerektirir. Ürünün karakterize edilebilmesi için genellikle diğer yöntemlerin sonuçları elementel analiz sonuçları ile desteklenir. Bu amaçla geliştirilmiş çeşitli klasik ve enstrümantal metotlar bulunmaktadır.

İyonik İletkenlik

Bir bileşiğin içerdiği iyonların sayısını tayin etmek gerektiği zaman genellikle bu bileşiğin uygun ortamdaki iletkenliği, bilinen iyonik bir bileşiğinki ile karşılaştırılır. Bu işlem deneysel olarak ölçülebilen rezistansın belirlenmesi ile daha kolay yapılır. Standart bir hücredeki (1 cm² lif elektrotlar arası mesafe 1 cm dir) çözeltinin ohm olarak rezistansı, spesifik rezistans (p) ve bunun tersi spesifik iletkenlik (L) olarak tanımlanır. Boyutları standart olmayan bir hücre kullanılırsa spesifik rezistans bir düzeltme faktörü (k) ile çarpılarak rezistans (R) hesaplanabilir.

$$R = k p = k / L$$

Bir çözeltinin rezistansı standart olan ve olmayan hücrelerde ölçülerek k hesaplanabildiği gibi 0.02 M KCl çözeltisinin rezistansı(R) ölçülerek de bulunabilir. Bu çözeltinin 25°C'deki spesifik rezistansı 0.002768 ohm⁻¹'dir. Çözeltinin 1 cm³ hacmi bir mol madde içerirse molar iletkenlik (Λ_M) elde edilir.

$$\Lambda_M = 1000 L / M$$

M çözeltinin molaritesidir. Böylece verilen bir tuzdaki iyon sayısı tayin edilebilir. Örneğin iki iyonlu bir bileşiğin sulu ortamda ve 25°C'deki molar iletkenliği 118-131 ohm⁻¹'dir. Üç ve dört iyonlular için bu rakam sırası ile 235-273 ve 408-435 aralığında değişir.

Molekül Ağırlığı

Kimyasal bileşiklerin molekül ağırlıkları veya formül ağırlıkları karakteristik özelliklerindedir. Anorganik kimyada da bazen bu karakteristiğin belirlenmesine çalışılır. Bu amaçla yararlanılan birçok teknik bulunmaktadır. Bunlardan anorganik kimyada uygulama alanı bulan bazıları donma noktası alçalması, kaynama noktası yükselmesi, osmotik basınç ve kütle spektrometresidir. Genellikle çözeltilerin koligatif özellikleri çözünen maddenin molekül ağırlığının deneysel olarak tayinine yardımcı olmaktadır.

$$\Delta t = k m$$

Δt bileşiğin çözünmesi ile kaydedilen donma noktası alçalması veya kaynama noktası yükselmesi, k çözücünün özellikleri ile ilgili sabite (donma ve kaynama noktaları için farklı değerlere sahiptir) ve m çözünenin molalitesidir. Belirli bir çözücüde çözünen maddenin miktarı ve molalitesi biliniyorsa molekül ağırlığı kolayca hesaplanabilir.

$$P_o = C R T$$

Po çözeltinin osmotik basıncı, C konsantrasyon (mol/L), R gaz sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Çözünenin miktarı ve konsantrasyonu bilinirse molekül ağırlığı hesaplanabilir.

Erime Noktası

Kristal yapıdaki bileşiklerin erime noktaları sabit ve karakteristiktir. Organik kimyada da erime noktasından yararlanılmaktadır. Anorganik kimyada birçok bileşiğin erime noktası oldukça yüksektir. Bir bileşiğin erime noktası tayin edilirken bu sıcaklığa kadar bozunmaması gerekir. Bazı maddelerin erime noktaları (°C) aşağıdaki gibidir.

Na	98	NaCl	800
Sn	232	Ag	961
Pb	328	MgSO ₄	1185
KI	723	Fe	1535

Manyetik Süsseptibilite

Koordinasyon bileşiklerinin manyetik özellikleri önemli olup ikileşmemiş elektron sayısına bağlı olduğu kabul edilir. Paramanyetik olanlar manyetik alan tarafından çekilirler. İkileşmemiş elektron ihtiva etmeyen diyamanyetik kompleksler ise hafifçe itilirler. Uygulanan alan ile maddedeki elektronların etkileşmesi diyamanyetizmi oluşturur. Bir tek elektron bile ikileşmemiş olsa paramanyetik süsseptibilitesi etkili olur. Özellikle tranzisyon elementlerinin birinci serisi ile oluşan komplekslerde manyetik alan ile etkileşme derecesi esas alınarak ikileşmemiş elektronların sayısı tayin edilebilir. Bir kompleksin içerdiği ikileşmemiş elektronların sayısının bilinmesi karakterizasyona önemli ölçüde yardımcı olur. Örneğin bir komplekste bakır atomu 0 veya 1 ikileşmemiş elektron içerebilir. Birinci durumda bakır +1 ikincisinde +2 değerlikli olmalıdır. 4 koordineli Ni(II) kompleksleri tetrahedral veya kare düzlem geometri de bulunabilir. Tetrahedral yapıda iki ikileşmemiş elektron bulunurken diğerinde yoktur.

Dışarıdan uygulanan bir manyetik alan etkisinde bulunan maddedeki manyetik alan (B) aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$B = H_0 + 4 \pi I$$

H_0 uygulanan alan, I maddenin manyetikleşme şiddeti (indüklenmiş manyetik moment). I/H_0 oranı uygulanan alan ile etkileşen maddenin süsseptibilite ölçümü olarak alınır ve hacim süsseptibilite denir (K). Bu da yoğunluk ile bölünüp spesifik süsseptibiliteye (χ) çevrilebilir. Molekül ağırlığı ile de çarpılırsa molar süsseptibilite elde edilir.

$$\chi = K / d$$

$$\chi_M = \chi \cdot M$$

Molar süsseptibilite, kompleksin paramanyetik (χ_M') elektronları ile metal (χ_{M1}), ligand (χ_{M2}) ve iyonların (χ_{M3}) diyamanyetik elektronlarından kaynaklanır.

$$\chi_M = \chi_M' + \chi_{M1} + \chi_{M2} + \chi_{M3}$$

Böylece ikileşmemiş elektronlarla ilgili manyetik süsseptibilitenin (χ_M') tayininde χ_M diğer grupların diyamanyetiklikleri için düzeltilmesi gerekir. Bohr mağneton olarak etkili manyetik moment (μ_{eff}) aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır. Bileşikler genellikle Curie kanununa uyarlar.

$$\chi_M' = C / T$$

$$\mu_{eff} = 2,83 (\chi_M' T)^{1/2}$$

Bileşik bu kanun yerine Curie-Weiss kanununa uyabilir.

$$\chi_M' = C / (T + \theta)$$

$$\mu_{eff} = 2,83 [\chi_M' (T + \theta)]^{1/2}$$

C ve θ sırasıyla Curie ve Weiss sabitleridir. Orbital açılal momentumunun etkisi ihmal edilirse elektronların spin açılal momentumunun χ_M' 'i belirlediği kabul edilebilir. Bu durumda çiftleşmemiş elektron sayısı (n) kolayca hesaplanabilir.

$$\mu_{eff} = [n(n + 2)]^{1/2}$$

Manyetik süseptibilitenin deneysel olarak tayini için geliştirilen bazı metotlar bulunmaktadır. Gouy metodu bunlardan birisidir. Manyetik alan uygulandığında maddenin ağırlığında meydana gelen değişimin bir düzenek ile tespit edilmesi basitçe yöntemin prensibidir.

İnfrared Spektroskopisi

IR ışınları, elektromanyetik spektrumun görünür alanından daha uzun dalga boyludur. Genel olarak radyasyon moleküller tarafından absorplanarak çeşitli moleküler vibrasyon (titreşim) veya rotasyon (dönme) enerjilerine dönüştürülür. Bundan yararlanılarak maddenin IR spektrumu alınır ve karakterize edilmesinde kullanılır. Bantların şiddeti geçirgenlik (T) veya absorpsiyon (A) olarak ifade edilir. CO₂ spektrumunda moleküldeki asimetrik gerilmeden kaynaklanan 2400 cm⁻¹ dalga sayısında bir piki gözlenir. H₂O için iki pik vardır. Çift ışınlı bir IR spektrofotometresinde ışık kaynağı, örnek yerleştirme kısmı, fotometre, monokromatör ve dedektör ana kısımları bulunur.

Elde edilen spektrum incelenerek maddedeki gruplar aydınlatılmaya çalışılır. Çeşitli grupların IR spektrumlarındaki absorpsiyon alanlarını gösteren tabloları bazı kitaplarda bulmak mümkündür.

Ultraviyole Spektroskopisi

UV ve görünür ışık kullanılan absorpsiyon spektrometreleri yapı aydınlatılmasında oldukça etkilidir. UV alandaki absorpsiyon elektronik yapı ile ilgilidir. Spektrum genel olarak dalga uzunluğu veya frekans ile absorpsiyon şiddeti (T veya A) arasında çizilmiş bir grafik ise de burada spektral verilerin molar absorptivite (ϵ veya $\log \epsilon$) şeklinde verilmesi yaygındır. Bu veriler daha çok maksimum absorpsiyonun görüldüğü dalga boyu (λ_{mak}) ve buna karşılık gelen λ_{mak} (veya $\log \lambda_{\text{mak}}$) değerlerini içeren tablolar halinde gösterilir. λ_{mak} elektronik geçiş sırasında absorplanan enerjiyi belirler. σ elektronları kararlı olup uyarılmaları güçtür. Bunlar ancak uzak UV bölgede (< 200 nm) uyarılabilir. π elektronları ise daha uzun dalga boyunda geçiş sağlayabilirler.

Kütle Spektroskopisi

Kütle (Mass) spektrometresi elektrik akımı ile maddeyi bombardıman eder. Oluşan pozitif iyonların ayrılmaları kütle/yük oranına bağlıdır. Bu da maddenin yapısının aydınlatılmasına yardımcı olur. Örnek yeri, iyonlaşma bölgesi, analiz tüpü ve magnetler, iyon toplayıcı ve güçlendirici ile yazıcı spektrometrenin başlıca kısımlarıdır.

Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

NMR da IR veya UV spektroskopisi gibi absorpsiyon spektroskopisinin diğer bir türüdür. Bütün atom çekirdekleri bir yüke sahiptir. Bazı çekirdeklere bu yükün eksenine etrafında dönmesi ile bir manyetik dipol oluşur. Bu dipolun büyüklüğü nükleer manyetik moment (μ) ile gösterilir. Yükün açısal momenti ise spin sayısı ile belirlenir. C¹² ve O¹⁶ çekirdeklerinin proton ve nötron sayıları çifttir. Bunların spin sayısı (I) sıfır olup NMR sinyali vermezler. Radyo frekansı bölgesindeki bir radyasyon gönderilerek çekirdeğin spini ile ilgili bir halden daha yüksek enerjili hale geçişi sağlanabilir. Enerji farkı (ΔE) uygulanan manyetik alan ve çekirdeğin spin özelliklerine bağlıdır. Örneğin etanolda üç farklı hidrojen çekirdeği vardır. Her biri için farklı enerjilerde $\downarrow \rightarrow \uparrow$ dönüşümü gerçekleşir. NMR spektrumunda bunlarla ilgili absorpsiyon gözlenir. Absorplanan ışının miktarı CH₃, CH₂ ve OH protonları için 3/2/1 oranı ile değişir.

Optik Rotari Dispersiyon (ORD)

İnorganik komplekslerde de optikçe aktif olanlar bulunmaktadır. Bunların geometrileri tetrahedral veya oktahedraldir. Co(NH₂CH₂CH₂NH₂)₃³⁺'nin iki optik izomeri vardır. Bunlardan biri düzlem polarize ışını sağa çevirirken (d veya +) diğeri sola çevirir (l veya -). Rotasyonun yönü ve derecesi deneysel olarak ölçülür. Rotasyon büyüklüğü aktif maddenin cinsine, ışık yolu (l) ve maddenin çözeltideki konsantrasyonuna (C) bağlıdır. Işık yolu

uzunluğu 1 dm ve konsantrasyon 1 gr / ml olduğunda spesifik rotasyon ($[\alpha]_{\lambda}$) elde edilir. Molekül ağırlığı (M) dikkate alınarak moleküler rotasyon ($[M]_{\lambda}$) da hesaplanabilir.

$$[\alpha]_{\lambda} = \alpha / lC$$

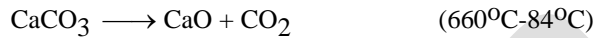
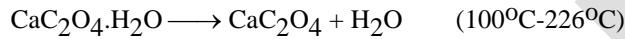
$$[M]_{\lambda} = M[\alpha]_{\lambda} / 100$$

Maddenin döndürme gücü kullanılan ışının dalga boyu ile değişir. $[M]_{\lambda}$ değerinin dalga boyunun fonksiyonu ile değişimini gösteren grafik ORD eğrisi olarak bilinir. Bu bilgiler maddenin yapısının aydınlatılmasına ve karakterize edilmesine yardımcı olur.

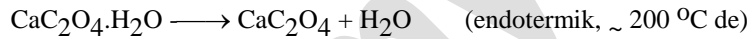
Termal Analiz

Bu metotlar sıcaklık ile kütle ve reaksiyon ısı gibi bazı özelliklerin değişimini inceler. Bu amaçla uygulama alanı bulan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Termogravimetrik (TGA) ve diferansiyel termal analizler (DTA) önemli olanlarındandır. Geliştirilen cihazlarda bu işlemler bir arada yapılabilmektedir.

Isıtılmakla yapıda meydana gelen ağırlık değişimleri ve ısı alış veriş bir çok anorganik bileşiği karakterize etmeye yardımcı olur. Örneğin $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'nın ısıtılması ile elde edilen termogramda aşağıdaki dönüşümler ile ilgili ağırlık azalmaları kalitatif ve kantitatif olarak gözlenebilir.



DTA eğrilerinde ise çeşitli sıcaklıklarda oluşan endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar ve bunlarla ilgili enerji değişimleri gözlenebilir. Oksijenli ortamda $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ısıtılırsa aşağıdaki reaksiyonların gerçekleştiği DTA eğrilerinden anlaşılmaktadır.



X-Işını Difraksiyonu

Özellikle kristal yapıdaki anorganik bileşiklerin analiz ve karakterize edilmesinde çok başarılı bir tekniktir. X-ışını bir kristal örgü ile etkileşmesi difraksiyon olarak bilinir. Bragg kanunu olarak bilinen aşağıdaki bağıntı bu etkileşmeyi ifade eder.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

n : 1,2,3, ... gibi tamsayılar, yansıma mertebesi,

λ : gönderilen x-ışınının dalga boyu (cm, pm, Å),

d : kristal düzlemleri arasındaki mesafe (cm, pm, Å),

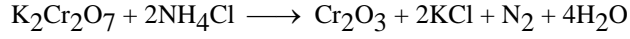
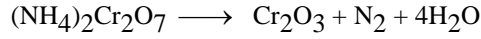
θ : x-ışını ile kristal düzlemi arasındaki açı.

Dalga boyu bilinen bir x-ışını kullanılarak difraksiyonun gerçekleştiği θ açıları için d değerleri hesaplanabilir. Böylece bileşiğin kristal yapısı aydınlatılabilir. Ancak bu konuda daha fazla kristalografik bilgiye ihtiyaç vardır. Genellikle elde edilen difraktogram bilinenlerle karşılaştırılarak örneğin bileşimi belirlenebilir.

Bunların dışında da çeşitli karakterizasyon yöntemleri bulunmaktadır. Elektron manyetik rezonans, Mössbauer spektroskopisi, foto elektron spektroskopisi ve mikroskopik tekniklerden de yararlanılabilir. Yapılacak çalışmaya, imkânlara ve karakterizasyon amacına uygun yaklaşımın seçilmesi önemlidir. Daha detaylı bilgi için başka kaynaklara ihtiyaç vardır.

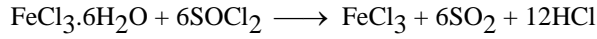
DENEY 1 : Cr₂O₃ ve CrCl₃

Krom (III) oksit (NH₄)₂Cr₂O₇ veya K₂Cr₂O₇ ve NH₄Cl 'un ısıtılması ile elde edilebilir.

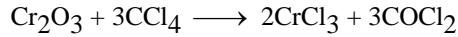


İlk reaksiyon daha kolay gerçekleşir. Sıcak bir tel ile (NH₄)Cr₂O₇'e dokunmak ekzotermik reaksiyonu başlatmak için yeterlidir.

Anhidrate geçiş metal halojenürlerin suya karşı ilgisi fazladır. Bunlar genellikle akua kompleksleri şeklinde bulunur. FeCl₃.6H₂O, CuCl₂.2H₂O ve MnCl₂.4H₂O bileşikleri gerçekte birer akua kompleksidir. Susuz metal halojenürler bunların dehidratasyonu ile elde edilebilir. Bu işlem suya ilgisi daha fazla olan bir başka bileşik ile etkileştirilerek gerçekleştirilebilir.



Metal halejenürün sentezinde susuz ortam temin edilerek de bu iş başarılabilir.



Bu reaksiyon inert atmosfer altında ve bir tüp fırında yapılmalıdır. CrCl₃ suya karşı fazla aktif değildir. Ortamda çok az Cr(II) bileşiği bulunursa katalitik etki sonucu CrCl₃ su ile hemen reaksiyona girer.

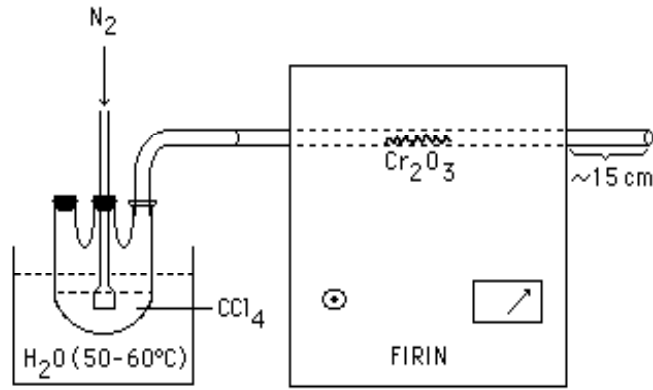
Deneyin Yapılışı**1. Cr₂O₃ 'in Hazırlanması:**

a) K₂Cr₂O₇ ve NH₄Cl den birer gr bir porselen kapsüle konulup iyice karıştırılır. Duman çıkışı bitinceye kadar ısıtılır. Ürün soğutulup öğütülür ve sıcak saf su ile yıkanır. Yıkama işlemi bir Büchner hunisinde yapılabilir ve yıkama suyunda klorür iyonu kalmayınca kadar işleme devam edilir. Ürün yaklaşık 110°C'de kurutulur.

b) Bir porselen kapsülün ortasına konulan 2.5gr (NH₄)₂Cr₂O₇'a kızgın bir demir tel ile dokunulur. Sıcak katı tanecikler etrafa sıçrayabileceğinden yakında yanıcı bir şeyin bulunmaması gerekir. Reaksiyon tamamlanmazsa ısıtılabilir. Yeşil renkli ürün sıcak su ile ekstrakte edilebilir. Yıkama suyu renksiz oluncaya kadar sıcak saf su ile yıkanır. Ürün yukarıdaki gibi kurutulur.

2. CrCl₃'in hazırlanması:

Reaksiyon çeker ocak içinde yapılmalıdır. Reaksiyon ürünü fosgenin zehirli olduğu unutulmamalıdır. 1,5 gram Cr₂O₃ tüpün ortasına yerleştirilir. Fırın sıcaklık kontrollü olmalıdır. Su banyosunda bulunan balona yeterince CCl₄ konulur (azot borusu CCl₄'un içinde kalmalıdır). Su banyosu 50-60°C'de iken 800°C'ye ayarlanan fırın ısıtılmaya başlanır ve azot gazı yavaş yavaş gönderilir. Sıcaklık 600°C'ye çıkınca süblime olan CrCl₃ tüpün sağ tarafında toplanmaya başlar (mor renkli). Yaklaşık 2 saatte reaksiyon tamamlanır ve yeşil renkli Cr₂O₃ kalmamalıdır. Su banyosu alınır ve fırın kapatılır. Soğuma işlemi azot akımı devam ederken olmalıdır. Geriye kalan Cr₂O₃ ve oluşan ürün tartılır.



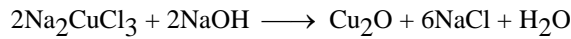
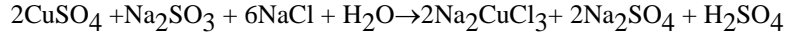
Şekil 4 : CrCl_3 'ün Elde Edilmesi

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

1. Her iki ürünün verimlerini yüzde olarak hesaplayınız.
2. Her iki ürünün su, HCl ve H_2SO_4 deki çözünürlüğünü inceleyiniz.
3. Krom bileşikleri hakkında bilgi veriniz.
4. Her iki ürünün karakterize edilmesi için hangi yöntemlerden yararlanabilirsiniz. Açıklayınız.
5. Neden $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ suda çözündüğü halde CrCl_3 çözünmez. Açıklayınız.
6. N_2 atmosferine neden ihtiyaç vardır.

DENEY 2 : Cu₂O

Bakır(I) oksit tabiatta bulunduğu gibi (kuprit) metalik bakırın yüzeysel oksitlenmesi ile de oluşur. Genel olarak bakır bileşiklerinde +1 veya +2 değerlidir. Cu(II) indirgenerek Cu₂O elde edilebilir. İndirgen olarak Na₂SO₃ kullanılabilir.



Oluşan Na₂CuCl₃ kompleksinden Cu₂O'ün çöktürülmesi NaOH ile yapılmaktadır.

Deneyin Yapılışı

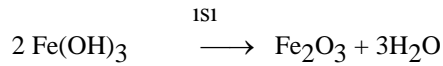
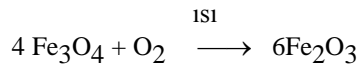
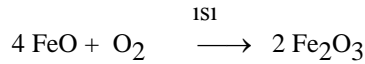
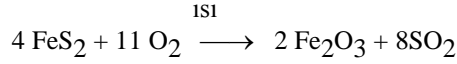
2.5 gr CuSO₄.5H₂O ve 4.0 gr NaCl 30 ml sıcak suda çözülür. Karıştırılarak yavaş yavaş 6.0 gr Na₂SO₃.7H₂O veya 3.0 gr Na₂SO₃ ilave edilir. Renksiz çözelti soğutulur ve 10 ml 5 M NaOH ilave edilir. Karışım rengi sarıdan kiremit rengine dönünceye kadar 10-30 dakika kaynatılır. Karışım süzgeç kağıdı ile süzülür ve çökelek su, alkol ve eter ile yıkanır. Ürün havada kurutulur.

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular.

1. Ürünün verimini hesaplayınız.
2. Ürünün soğuk ve sıcak su, HCl ve HNO₃ deki çözünürlüğünü inceleyiniz.
3. Bakır bileşikleri hakkında bilgi veriniz.
4. Ürünün karakterize edilmesi için hangi yöntemlerden yararlanabilirsiniz? Açıklayınız.
5. Deneyde NaCl ne için kullanılmaktadır?
6. Kullanılan NaOH, bakır oksit oluşumunda başka ne için sarf edilir?

DENEY 3 : Fe₂O₃

Tabiatta hematit (Fe₂O₃) ve limonit (Fe₂O₃.3H₂O) mineralleri halinde bulunur. Demir(II) disülfür (FeS₂, pirit)'ün kavrulması, demir (II) oksidin yükseltgenmesi, manyetit (Fe₃O₄)'in dikkatli yükseltgenmesi, demir (III) hidroksit, demir (II) sülfat ve diğer demir tuzlarının ısıtılması ile elde edilebilir. Ayrıca ham demirin anot olarak kullanıldığı diyaframlı bir hücrede sodyum sülfat çözeltisinin elektrolizi ile de elde edilebilir.



Fe₂O₃ yaygın şekilde pigment olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda H₂'in fotokimyasal ve foto katalitik yolla üretiminde katalizör veya foto anot olarak kullanılması önemini arttırmıştır.

Deneyin Yapılışı

FeSO₄.2H₂O'dan 10 gr tartılarak porselen bir kapsül içerisine konulur. 800°C'de bir saat süre ile bekletildikten sonra desikatörde soğutularak tartılır. Fırın ortamının yeteri kadar oksijen almasına dikkat edilmelidir.

Elde edilen ürün 4. deneyde kullanılacaktır.

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

1. Ürünün verimini hesaplayınız.
2. Ürünün yapısı hakkında bilgi veriniz.
3. Demir bileşikleri hakkında bilgi veriniz.
4. Elde ettiğiniz ürünün Fe₂O₃ olduğunu nasıl anlarsınız?
5. Sıcaklığın 1400°C'nin üzerine çıkması halinde ne olur?
6. Bileşiğin kristal yapısı hakkında bilgi veriniz. Kristal yapı ve diğer özellikler bakımından Fe₃O₄ ile karşılaştırınız.
7. Yarı iletkenler hakkında bilgi veriniz.

DENEY 4 : X-IŞINLARI İLE KARAKTERİZASYON

Kristal yapıdaki anorganik bileşiklerin karakterize edilmesinde yaygınca kullanılan oldukça başarılı bir tekniktir. Aynı elementlerden oluşan iki farklı bileşiğin sahip oldukları farklı yapıları ayırt edilebilir. Örneğin, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 bileşiklerinin diğer kimyasal ve enstrümantal metotlarla farklılıklarını ayırt etmek oldukça zordur, hatta mümkün değildir. Bu üç bileşiğin sahip oldukları kristaller farklı olduklarından, kristal düzlemleri arası mesafeler (Bragg Kanununa göre d mesafesi) de farklıdır. X-ışını difraksiyonu ile ise d mesafeleri tayin edilerek hangi bileşiğin olduğu belirlenebilir.

Deneyin Yapılışı

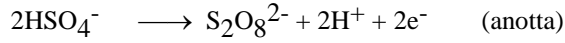
FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ve $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerinin x-ışını difraktogramları ile üçüncü deneyde elde edilen ürünün de aynı şartlarda x-ışını difraktogramları alınır. Karşılaştırma yapılarak ürünün karakterizasyonu gerçekleştirilir.

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

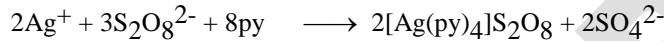
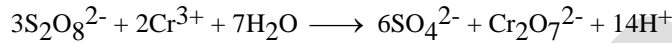
1. Ürünün difraktogramındaki 2θ açılarından faydalanarak d mesafelerini hesaplayınız ve XRD kataloglarını dikkate alarak ürünün karakterizasyonunu yapınız.
2. Elde ettiğiniz ürün saf mıdır?
3. İlk defa elde ettiğiniz bir ürünün karakterizasyonunu nasıl yaparsınız?

DENEY 5 : K₂S₂O₈

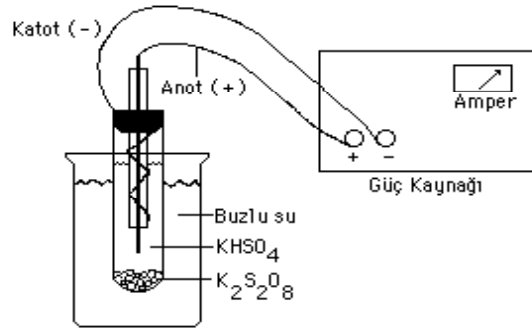
Kimyasal maddelerin bazılarının elektroliz ile elde edildiği bilinmektedir. NaCl çözeltisinden NaOH, Cl₂ ve H₂ elde edilir. H₂SO₄ ve K₂SO₄ çözeltisinden elektroliz ile potasyum peroksidisülfat oluşturulabilir. Çözeltiden doğru akım geçirildiğinde şu reaksiyonlar gerçekleşebilir.



Oksidasyon potansiyelleri dikkate alındığında anot reaksiyonu olarak ikinci reaksiyonun gerçekleşmesi beklenir. Ancak suyun oksidasyonu kinetik olarak yavaştır ve fazla voltaja ihtiyaç gösterir. Anot malzemesinin uygun seçilmesi ile bu fazla voltaj artırılabilir. Ayrıca yüksek akım ve düşük sıcaklık suyun oksidasyonunu yavaşlatır. Bu nedenle Pt elektrot, yüksek akım yoğunluğu, düşük sıcaklık ve konsantre HSO₄⁻ çözeltisi tercih edilir. S₂O₈²⁻ iyonu bilinen en kuvvetli oksitleyicilerdendir.

**Deneyin Yapılışı**

Şekil 5'de görülen deney düzeneği hazırlanır. Elektroliz kabı olarak buzlu suya daldırılmış bir deney tüpü ve elektrot olarak platin tel kullanılabilir. Akım yoğunluğu 1.0 amp/cm² olmalıdır. 60 ml derişik H₂SO₄ 150 ml suya yavaş yavaş ilave edilir. Bu karışım K₂SO₄ ile doyurulur ve 0°C'ye soğutulur. Bu arada K₂SO₄'i fazlası çöker. Doymuş çözelti elektroliz tüpüne aktarılır. Tüp buz banyosuna yerleştirdikten sonra anot akım yoğunluğu 1 amp/cm² olacak şekilde devreye elektririk verilir. 30-45 dakika süre ile elektrolize devam edilir. Bu arada ürün beyaz kristaller halinde tüpün dibinde toplanır. Akım kesilip kristaller önce su ile sonra alkol ve eter ile yıkanır.



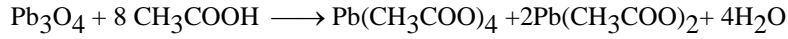
Şekil 5 : Potasyum peroksidisülfatın Elde Edilmesi

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

1. Ürünün ve akımın verimini hesaplayınız.
2. K₂S₂O₈'in krom (III) sülfata (sulu ortamda) etkisini inceleyiniz.
3. S₂O₈²⁻ iyonu için Lewis yapısını yazınız.
4. Üründe bir miktar K₂SO₄ veya KHSO₄ bulunabilir. K₂S₂O₈'in saflığı nasıl tayin edilebilir? Açıklayınız.
5. Elektroliz kabında oluşan ürün neden katotta tekrar indirgenmez? Açıklayınız.
6. [Ag(py)₄]₂S₂O₈ kompleksinde Ag, S ve O nin oksidasyon basamaklarını bulunuz.

DENEY 6 : Pb(CH₃COO)₄

Kurşun, bileşiklerinde +2 ve +4 değerlikli halde bulunabilir. PbO ve PbO₂'in her ikisi de elde edilebilmektedir. Pb₃O₄ (minyum) de kurşunun değerliği farklı bulunmaktadır. Oksidin içerdiği kurşunların farklı değerlikte oldukları aşağıdaki reaksiyondan anlaşılır. Reaksiyon oluşurken ortamın sıcaklığı çok iyi kontrol edilmelidir.

**Deneyin Yapılışı**

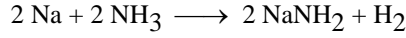
Kullanılacak Pb₃O₄ 200°C'de 4 saat kadar kurutulup desikatörde soğutulur. Reaksiyon sıcaklığının kontrol edilebilmesi için hem su hem de buz banyosu hazırlanmalıdır. Bir erlen veya balona 14 ml soğuk asetik asit ve 5 ml asetanhidrit konulup bir termometre, bir tıpa yardımı ile karışıma daldırılır. Oluşabilecek gaz ürünlerin veya buharın çıkışını sağlamak için tıpa ya fazla sıkıştırılmamalı veya ikinci bir delik bulunmalıdır. Karışım 40°C'ye ısıtılıp birer gramlık kısımlar halinde kurşun oksit ilave edilir ve çözünmesi sağlanır. Sıcaklık 65°C'yi geçmemelidir. Gerekirse soğuk su banyosunda sıcaklığı düşürülür. Oksidin tamamı çözüldükten sonra sıcaklığın 60-65°C arasında olmasına dikkat edilir. Karışım 5°C'ye soğutulup oluşan renksiz kristaller bir tromp yardımı ile süzülerek ayrılır. 5 ml buzlu asetik asit ile yıkandıktan sonra desikatörde saklanır.

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

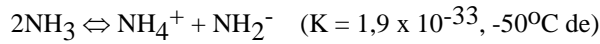
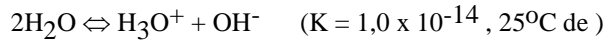
1. Ürünün verimini hesaplayınız.
2. Ürünün su, karbon tetraklorür, benzen ve sıcak asetik asitteki çözünürlüğünü inceleyiniz.
3. Ürünün IR spektrumunu alıp karakterize ediniz.
4. Kurşun bileşikleri hakkında bilgi veriniz.
5. Tepkime bir redoks reaksiyonu mudur? Açıklayınız.
6. Üründeki kurşunun değerliğini tayin edecek bir yöntem öneriniz.

DENEY 7 : [Co(NH₃)₆]Cl₃

Amonyakın ligand olarak yer aldığı birçok kompleks bulunmaktadır. Sıvı amonyakın bazı metalleri çözdüğü bilinmektedir. Bu etkileşimdeki amonyak suya benzetilebilir.

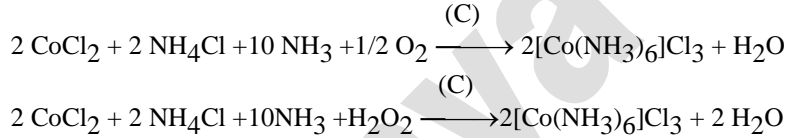


Fe(III) tuzlarının katalitik etkisi ile bu reaksiyon hızlandırılabilir. Oluşan NaNH₂ su ile meydana gelen NaOH 'e karşılıktır. OH⁻ grubu gibi amonyaktaki NH₂⁻ de baz olarak düşünülebilir.



Bazik NH₃ çözeltisinde NH₄⁺ iyonlarına göre NH₂⁻ daha fazla olmalıdır. NH₂⁻ iyonlarının bazik karakteri oldukça kuvvetlidir. Bu da birçok inorganik bileşiğin sentezini kolaylaştırır. Örneğin [Cr(NH₃)₆](NO₃)₃ kompleksinin elde edilmesinde NaNH₂'nin katalitik etkisi önemlidir.

Kobalt (II) klorür yükseltgenip amonyak ile reaksiyona sokulursa heksamin kobalt (III) klorür kompleksi elde edilebilir. Yükseltgenme aracı olarak oksijen veya hidrojen peroksit kullanılır. Aktif karbon da katalizör etkisi yapar.

**Deneyin Yapılışı**

0,6 gr CoCl₂.6H₂O ve 0,4 gr NH₄Cl 1 ml suda çözülür. Gerekirse ısıtılarak çözümleri sağlanır. Karışıma 0,1 gr aktif karbon ve 5 ml derişik amonyak ilave edilir. Karışımın sıcaklığı 10°C'nin altına soğutulur ve 2 ml % 35'lik H₂O₂ çözeltisi damla damla ilave edilir. Karışım 60°C'ye ısıtılır ve reaksiyonun tamamlanması için beklenir. Katı faz (ürün ve aktif karbon) süzülerek ayrılır ve % 2'lik HCl çözeltisinde çözülür. Aktif karbon süzülerek ayrılır. Süzüntü 1 ml derişik HCl ile asitlendirilip buz banyosunda 0°C'ye kadar soğutulur. Ürün süzülerek alınır ve önce % 60'lık sonra % 95'lik etanol ile yıkanır ve 80-100°C'de kurutulur.

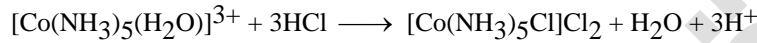
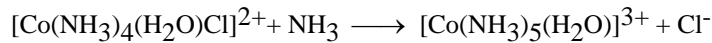
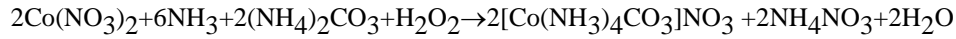
Oksitleyici olarak hava da kullanılabilir. Bu durumda Karışımın rengi kırmızıdan kahverengine dönüşüncüye kadar hızlı bir şekilde hava geçirilir. Bu arada amonyak miktarı azalır bir miktar ilave edilebilir. Daha sonraki işlemler yukarıdaki ile aynıdır.

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

1. Ürünün verimini hesaplayınız.
2. Kompleksin geometrisini açıklayınız ve heksagonal kompleksler hakkında bilgi veriniz.
3. Ürüne soğuk ve kaynar suyun etkisini inceleyiniz.
4. Kompleksin karakterize edilmesi ve kobalt miktarının tayini için birer yöntem öneriniz.
5. Kompleksin paramanyetik olması beklenir mi? Açıklayınız.

DENEY 8 : [Co(NH₃)₄CO₃]NO₃ ve [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂

Co(III) ve Cr(III) komplekslerinin ligand değiştirmeleri, diğer geçiş metallere göre daha yavaştır. Bu da araştırmalara daha fazla konu olmasına neden olmuştur. Bu iki kompleksin aynı konsantrasyondaki ozeltilerinin iletkenlikleri farklı olmalıdır. Komplekslerin içerdiği iyonlar iletkenliği belirler. Sentez reaksiyonları aşağıdaki gibi yazılabilir.

**Deneyin Yapılışı****1. [Co(NH₃)₄CO₃]NO₃'in Hazırlanması:**

30 ml suda 10 gr (NH₄)₂CO₃'ı ozp 30 ml derişik amonyak ozeltisi ilave edilir. Bu karışım, 7,5 gr Co(NO₃)₂.6H₂O içeren 15 ml ozeltiye karıştırarak ilave edilir. Sonra yavaş yavaş 4 ml % 30'luk H₂O₂ ilave edildikten sonra karışım su banyosunda ve çeker ocak altında 45-50 ml'ye kadar buharlaştırılır. Buharlaştırma sırasında azar azar 2,5 gr (NH₄)₂CO₃ ilave edilir ve karışımın kaynamamasına dikkat edilir. Karışım buzda bekletilir ve bir tromp yardımı ile süzülür. Oluşan kırmızı kristaller etil alkol ile yıkanır, kurutulur ve tartılır.

2. [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂'in Hazırlanması :

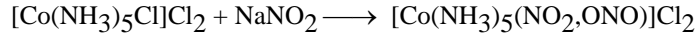
Yukarıdaki deneyde elde edilen üründen 2,5 gr alınır 25 ml suda ozlr ve 2-5 ml derişik HCl ozeltisi ilave edilir. Bu arada bütün CO₂ uzaklaşmalıdır. Sonra derişik amonyak ozeltisi ile ntrleştirilip 2,5 ml fazla amonyak ilave edilir. 10 dakika kadar kaynatmadan ısıtıp sonra soğutulur. 35 ml derişik HCl ozeltisi ilave edilip tekrar 10-15 dakika ısıtılır. Karışımın soğuması ile pembe-kırmızı kristaller ayrılır. Kristaller etanol ile yıkanır. Süzme işlemi için tromptan yararlanılabilir. rn 120°C de kurutulup tartılır ve bir sonraki deney için saklanır.

Tamamlayıcı alışmalar ve Sorular

1. rnlerin verimlerini hesaplayınız.
2. rnlerin geometrik yapılarını açıklayınız.
3. Birinci ürünün oluşumunda [Co(NH₃)₄CO₃]⁺ ara ürünü meydana gelebildiğine göre bir reaksiyon mekanizması öneriniz.
4. Her iki ürünün 0.01 M sulu ozeltilerini hazırlayıp iletkenliklerini lnz. Sonuçları karışlaştırınız.
5. rnlerin IR spektrumlarını alıp karakterize ediniz.
6. Üründeki Co, Cl ve NH₃ miktarlarını tayin edecek yöntemler öneriniz.

DENEY 9 : [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂ ve [Co(NH₃)₅ONO]Cl₂

Aynı kapalı formüle sahip fakat farklı yapıda birçok anorganik bileşiğin bulunduğu bilinmektedir. Komplekste yer alan ligandın merkez atomuna doğrudan bağlı olan atomu farklı olabilir. Böylece bağlanma izomeri çeşidi ortaya çıkar. Buna en tipik bir örnek NO₂ grubunun N (nitro) veya O (nitrito) ile bağlanmasıdır. Kloropentamin kobalt(II) klorür ile sodyum nitritin farklı koşullarda etkileştirilmesiyle bu kompleksler ayrı ayrı elde edilebilir.

**Deneyin Yapılışı**

NOT:Bu deneyde kullanılacak olan madde miktarı bir önceki deneyde elde edilen madde miktarına göre ayarlanır.

1. [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂ Kompleksinin Hazırlanması :

Bir beherde 5 gr [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ (hazırlanış için Deney 8'ye bakınız), 12.5 ml % 10'luk amonyak ve 50 ml saf suyu karıştırılıp bir saat camı ile kapatılır. Karışım su banyosunda 15 dakika kadar ısıtılır, süzülür, süzüntü seyreltik HCl ile hafifçe asitlendirilir ve 6.5 gr NaNO₂ ilave edilir. Karıştırılarak NaNO₂'nin çözünmesi sağlanır. Kahverengi çözeltiliye 62.5 ml derişik HCl ilave edilir, soğutulur, oluşan kristaller süzülerek ayrılır ve önce 1:1'lik HCl, sonra alkol ile yıkanır, kurutulur ve tartılır.

2. [Co(NH₃)₅ONO]Cl₂ Kompleksinin Hazırlanması:

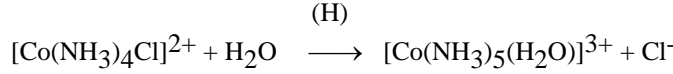
Bir beherde 2.5 gram [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ (hazırlanış için Deney 8'ye bakınız), 6 ml % 10'luk amonyak ve 37.5 ml saf su karıştırılır ve 15 dakika ısıtılır. Karışım süzülür, soğutulur ve süzüntü seyreltik HCl ile tam nötralleştirilir. 6 gram NaNO₂ ilave edilip çözülür ve 2.5 ml 1:1 HCl ile asitlendirilir. Karışım soğuk suda bir kaç saat bekletilerek ürünün kristallenmesi sağlanır. Ürün süzülerek ayrılır ve önce soğuk su, sonra alkol ile yıkanır, kurutulur ve tartılır.

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

1. Ürünlerin verimlerini hesaplayınız.
2. Ürünlerin yapılarını açıklayınız.
3. Ürünlerin IR spektrumlarını alıp karşılaştırınız.
4. Ürünlerin sudaki çözünürlüklerini karşılaştırınız.
5. Kobalt bileşikleri hakkında genel bilgi veriniz.

DENEY 10 : REAKSİYON KİNETİĞİ

Koordinasyon bileşiklerinde ligandların yer değiştirmesi önemlidir. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ deki Cl^- asidik ortamda H_2O ile yer değiştirebilir.



Sübstitüsyon reaksiyonu değişik mekanizmalarla gerçekleşebilir. Co-Cl bağının kopması reaksiyonu kontrol edebilir ($\text{S}_{\text{N}}1$). Cl^- ayrıldıktan sonra hemen bir molekül su bağlanır. $\text{S}_{\text{N}}2$ mekanizması ile önce suyun komplekse yaklaş- tığı ve geçici bir yedi ligandlı halden sonra Cl^- 'ün ayrıldığı düşünülebilir. Bu mekanizmalara göre reaksiyonun hız (R) ifadesi yazılabilir.

$$R_1 = k_1 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}]$$

$$R_2 = k_2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}]$$

Suyun konsantrasyonunun yaklaşık olarak değişmeyeceği düşünülürse $k_2[\text{H}_2\text{O}]$ yerine k_3 (gözlenen hız sabiti) yazılabilir.

$$R_2 = k_3 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}]$$

Ortamda katalizör olarak bulunan asidik proton da mekanizmada etkili olabilir. Çok detaylı kinetik çalışmaya girmeden reaksiyon mekanizması ve hızının anlaşılmasına yardımcı olacak bir deney gerçekleştirilmeye çalışılacaktır.

Deneyin Yapılışı

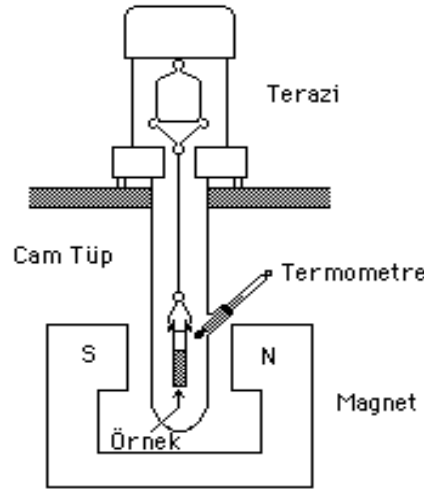
0.10 N ve 0.30 N HNO_3 içeren 100 ml'lik iki balon 60°C 'deki su banyosunda ısıtılıp her ikisine de kompleks konsantrasyonu 1.2×10^{-2} M olacak şekilde $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (bir önceki deneyde elde edildi) ilave edilir. Kompleksin çözünmesi sağlanıp sıcaklık 60°C 'ye çıktıktan sonra 15 dakikalık aralıklarla her balondan 10 ml örnek alınır. Bunun için ağız ile çekilmeden bir puar kullanılabilir. Alınan örneklerin absorpsiyon veya geçirgenlikleri 550 nm 'de hemen ölçülür. Her balondan en az 8 örnek alınmalıdır. Kompleks konsantrasyonu ve reaksiyon hızından hız sabiti bulunur. Gerekirse değerlerin birinci derece kinetik eğrisi çizilebilir. Pratikçe sonsuz zamanda kompleksin $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{3+}]$ absorpsiyonu (A_∞) 550 nm de $21,0 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ alınabilir.

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

1. Kompleksin $350\text{-}650 \text{ nm}$ aralığında spektrumunu alıp λ_{mak} 'ı bulunuz.
2. Elde edilen değerleri kullanarak reaksiyon hız sabitini hesaplayınız.
3. Sonuçları ve reaksiyon mekanizmasını irdeleyiniz.
4. Hız sabitinin asit konsantrasyonuna bağlı olup olmadığını inceleyiniz.
5. Reaksiyon hız ifadesinin aydınlatılabilmesi için başka bir yöntem öneriniz.

DENEY 11 : MANYETİK SÜSSEPTİBİLİTE

Komplekslerin karakterizasyonu için incelenen parametrelerden biri de manyetik özelliklerdir. Genellikle incelenen kompleksin manyetik özellikleri deneysel olarak tayin edilir ve çeşitli özelliklerinin aydınlatılmasında kullanılır. Bu amaçla basit bir düzenek olan Gouy terazisi kullanılabilir (Şekil 6). Ayrıca Faraday terazisi olarak bilinen düzenek de kullanılmaktadır. Bu deney herhangi bir paramanyetik kompleks ile gerçekleştirilebilir. Deneyde manyetik süsseptibilite (X_M) tayin edilmeye çalışılacaktır.



Şekil 6 : Gouy Terazisi

Deneyin Yapılışı

1. Gouy tüpünün temiz ve statik yüklü olmaması gerekir. Bunun için tüp kontrolden geçirilir. Bu maksatla tüp, boş iken manyetik alan uygulanmadan ve uygulandıktan sonra tartılır. Cam diyamanyetik özellik gösterir. Eğer paramanyetik kirlilik varsa alan tarafından itilmek yerine çekilir. Tartım farkı (d) kaydedilir. Ölçümlerde aynı alanın teminine dikkat edilmelidir. Bir elektromagnet kullanılıyorsa ısınma ile akım azalması, yapılacak ayarlamalarla düzeltilmelidir. Hava ile ilgili manyetikliğin düzeltilebilmesi için örneğin doldurulacağı seviyeye kadar su konur ve hacim (V) tartım farkından hesaplanır. Bir ml havanın süsseptibilitesi $2,9 \times 10^{-6}$ 'dır. Cihazın kalibrasyon sabiti de bulunmalıdır. Tüp standart örnekle doldurulur. Önemli hata kaynağı tüpteki örneğin homojen olarak yerleştirilmemesidir. Bunu önlemek için örnek iyi öğütülür ve kısım kısım yerleştirilir. Manyetik alan varken ve yokken tartım yapılır. Ayrıca kutuplar arasındaki sıcaklık ölçülür. Ağırlık farkı (Δ) örnek ve tüpün manyetik süsseptibilitesinin bir ölçümüdür. Standardın manyetik süsseptibilitesi X (bir gram için), kütlesi m (gram) ise kalibrasyon sabiti (β) hesaplanabilir.

$$(X)(m) - (2,9 \times 10^{-8}) V = \beta (\Delta - d)$$

Standart olarak $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$ ($X=16,44 \times 10^{-6}$ cgs) veya $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$ ($X = 11,3 \times 10^{-6}$ cgs) kullanılabilir. Bunlar saf olarak kolay hazırlanır, higroskopik değildirler ve tüpe iyi yerleşirler. X değerleri 20°C içindir. Her ikisi de Curie-Weiss kanununa uyar ve θ değeri sırasıyla 10 ve -43°C 'dir. Daha sonra aynı işlem örnek için tekrarlanır. Böylece X_g ve X_M hesaplanabilir.

2. Kalibrasyon sabiti bilinen bir terazi kullanılıyorsa, boş tüple okuma yapılarak belirli bir değer (-30 gibi) gözlenmesi gerekir. Standart tüple de okuma yapılır. Onun için de belirli bir değer (960 gibi) gözlenmesi gerekir. Yukarıdaki yöntemde verilen çalışma şartlarına dikkat etmek üzere boş tüpün ağırlığı (m_b) ve magnetik alandaki değeri (R_o) tespit edilir. Örnek doldurulduktan sonra tüpün ağırlığı (m_d) ve magnetik alandaki değeri (R) tespit edilir. Tüpteki örneğin yüksekliği cm olarak ölçülür.

$$Xg = \frac{C_{\text{Bal}} \cdot l \cdot (R - R_o)}{10^9 (m_d - m_b)}$$

X_g : Gram süsseptibilite

C_{Bal} : Terazinin kalibrasyon sabiti (teraziye göre değişir örneğin 1,071 gibi)

l : Örneğin yüksekliği (cm)

m_b : Boş tüpün ağırlığı (g)

m_d : Dolu tüpün ağırlığı (g)

R_o : Boş tüpün magnetik alandaki değeri

R : Dolu(örnek+tüp) tüpün magnetik alandaki değeri

[$\text{Co}(\text{NH}_3)_6$] Cl_2 Kompleksinin Hazırlanması:

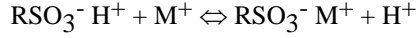
7.5 gr $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 7 ml su ile karıştırılarak havasız ortamda çözününceye kadar kaynatılır ve yeterince derişik amonyak çözeltisi ilave edilir. Karışım süzülür, sıcak süzüntüde bulutlanma sabitleşinceye kadar çözünmüş hava içermeyen alkol eklenir. Karışım soğutulur ve oluşan kristaller süzülerek ayrılır. Ürün amonyak ve alkol karışımı ile yıkanır ve KOH üzerinde kurutulur.

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

1. Elde edilen sonuçlardan β , X_g , X_M , X_M' ve μ_{eff} değerlerini hesaplayınız.
2. Kompleksteki ikileşmemiş elektron sayısını bulunuz.
3. Kompleksin elektronik yapısını inceleyerek sonucu irdeleyiniz.
4. $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$ ve $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$ bileşiklerinin bilinen X değerlerini kullanarak ikileşmemiş elektron sayılarını bulunuz.
5. Fe(II) 'nin FeL_5^{2+} şeklindeki kompleksleri kare piramidal veya trigonal bipiramidal geometride bulunabilir. Manyetik süsseptibiliteden yararlanarak bu geometrilerden hangisi olduğu tayin edilebilir mi? Açıklayınız (CFT hatırlanmalıdır).
6. Havanın süsseptibilitesinin kaynağını açıklayınız.

DENEY 12 : İYON DEĞİŞTİRME

Anorganik kimyada iyonik komplekslerin iyon değiştirme ile birbirinden ayrılması gittikçe önem kazanmaktadır. İyon değiştirme reçinesine karşı iyonların ilgisini etkileyen birçok faktör vardır. Böylece iyonların ayrılması sağlanmaktadır. Stiren ve divinilbenzenin çeşitli izomerlerinin kopolimerizasyonu ile edilen ve çözünmeyen polimerler iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır. Polistiren ile H₂SO₄'ün etkileşmesiyle polimere -SO₃H grubu bağlanır ve bir katyon değiştirici elde edilir.



Ortamin H⁺ konsantrasyonu dengeyi önemli ölçüde etkiler. Bu deneyde metali farklı değerlikte olan kompleksler biri birinden ayrılmaya çalışacaktır.

Deneyin Yapılışı**1. İyon değiştirme Kolonunun Hazırlanması:**

Hazır kolon bulunuyorsa bu işleme ihtiyaç kalmaz. Kolon olarak bir büret veya uygun cam boru kullanılabilir. Kolonun yaklaşık 3/4'i saf su ile doldurulur ve alt ucuna doğru bir parça pamuk veya cam pamuğu bir cam çubuk yardımıyla sıkıştırılır. Katyon değiştirme reçinesi yavaş yavaş kolona dökülür. Reçine yüksekliği yaklaşık 30 cm olmalıdır. Bir miktar saf su geçirilerek rengi giderilir. Neticede reçinenin su içinde kalmasına dikkat edilmelidir.

2. Trans-CrCl₂(H₂O)₄⁺:

Yeterince CrCl₃.6H₂O tuzu 0.002 M HClO₄ çözeltisinde çözülüp 0.35 M 100 ml CrCl₂(H₂O)₄⁺ çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltinin 5 ml'si hazırlanan kolona ilave edilir. Çözelti ve reçine seviyesi aynı oluncaya kadar akıtılır. Sonra kolona 0.1 M HClO₄ ilave edilip yaklaşık 1 damla/saniye hızla CrCl₂(H₂O)₄⁺ çözeltisi alınır. Koyu renkli kısımdan yaklaşık 5 ml toplanıp 350-650 nm aralığında spektrumu alınır.

3. CrCl(H₂O)₅²⁺:

CrCl₂(H₂O)₄⁺ kompleksi sulu çözeltisinde ısıtılırsa büyük oranda CrCl(H₂O)₅²⁺ haline dönüşür. 10 ml 0.35 M CrCl₂(H₂O)₄⁺ çözeltisini 50-55°C'deki bir su banyosunda 1-2 dakika bekletilip 10 ml saf su ilave edilir. Bu çözelti yeni hazırlanan bir kolona dökülüp reçine seviyesine ininceye kadar akıtılır. 0,1 M HClO₄ ile yıkayıp reaksiyona girmeyen CrCl₂(H₂O)₄⁺ uzaklaştırılır. Sonra 1.0 M HClO₄ ilave edilerek koyu renkli kısımdan yaklaşık 5 ml toplanır ve spektrumu alınır.

4. Cr(H₂O)₆³⁺:

10 ml 0.35 M CrCl₂(H₂O)₄⁺ çözeltisi 10 ml su ile seyreltilip 5 dakika kaynatılır. Oluşan Cr(H₂O)₆³⁺ çözeltisine 10 ml su ilave edilip oda sıcaklığında soğutulur. Aynı şekilde kolona ilave edilir ve 1.0 M HClO₄ ile diğer kompleksler uzaklaştırılır. 3 M HClO₄ kullanılarak +3 değerlikli kompleks alınır ve spektrumu kaydedilir.

5. Komplekslerin ayrılması:

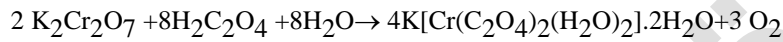
+1 değerlikli çözelti bekledikçe kısmen diğer komplekslere dönüşür (bir gün bekletilirse yalnız Cr(H₂O)₆³⁺ kalır). Bir kaç saat bekleyen 0.35 M CrCl₂(H₂O)₄⁺ çözeltisinden 10 ml alınıp 10 ml saf su ile seyreltilir. Yeni hazırlanan bir kolona aynı şekilde ilave edilir. Sırasıyla 0.1, 1.1 ve 3.0 M HClO₄ çözeltileri ilave edilerek koyu renkli kısımlardan üç tane örnek alınır ve spektrumları aynı şartlarda kaydedilir. Elde edilen spektrumlar diğerleri ile karşılaştırılır.

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

1. Kullanılan asitlerin fonksiyonunu açıklayınız.
2. Karışımdaki komplekslerin yaklaşık konsantrasyonlarını karşılaştırınız.
3. 10 ml 0,5 M CrCl(H₂O)₅²⁺ çözeltisi bir miktar bekletilip katyon değiştirici (H⁺ şekli) kolona ilave edilir. Açığa çıkan protonlar 80 ml 15 M NaOH çözeltisiyle nötralize edildiğine göre çözeltideki CrCl(H₂O)₅²⁺ ve Cr(H₂O)₆³⁺ konsantrasyonlarını hesaplayınız.
4. İyon değiştiriciler hakkında genel bilgi veriniz.

DENEY 13 : $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot (2,3)H_2O$

Birçok izomeri çeşidinin bulunduğu bilinmektedir. Geometrik izomeri organik kimyada olduğu gibi anorganik bileşiklerde de bulunmaktadır. Özellikle kare düzlem ve oktahedral komplekslerde cis ve trans izomeriler yaygındır. Altı koordineli ve oktahedral yapıdaki potasyum dioksalatodiakuvakromat(III) kompleksinin iki farklı şekli elde edilebilmektedir. Birisinin görünümü siyah-koyu mor, diğerinin gri yeşildir. Bir süzgeç kâğıdı üzerine ayrı ayrı konulan maddelere seyreltik amonyak çözeltisi damlatılırsa biri koyu yeşil renkte bir çözelti oluştururken diğeri çözünmeden açık kahve renkli halde kalır. Potasyum dikromat ve oksalik asidin etkileşmesi ile $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ kompleksi elde edilebilir.



Ürünün cis izomeri olduğu kabul edilir. Trans şeklinde 3 mol hidrate suyu bulunmaktadır. Bu deneyde her iki izomeri elde edilmeye çalışılacaktır.

Deneyin Yapılışı

1. 4 gr $K_2Cr_2O_7$ ve 12 gr $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ karıştırılıp öğütülür. Karışım bir porselen kapsülün ortasına konulup bir damla su ilave edilir ve bir saat camı ile kapatılır. Gaz çıkışı ile reaksiyonun oluştuğu gözlenir ve sıvı bir ürün ortaya çıkar. 20-30 ml etanol ilave edilip ürün kristalleninceye kadar karıştırılır. Oluşan kristaller süzülerek ayrılır ve vakumda kurutularak tartılır.

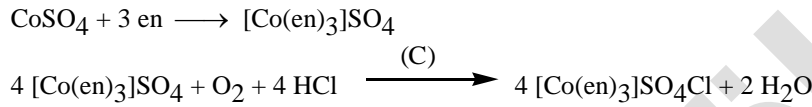
2. 12 gr $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 300 ml'lik bir beherde bulunan az miktardaki kaynar suda çözülür. 4 gr $K_2Cr_2O_7$ 'ın az miktar suda çözülmesiyle elde edilen çözelti azar azar oksalik asit çözeltisine ilave edilir. Beherin üzeri bir saat camı ile kapatılarak karışım ilk hacminin yarısına kadar buharlaştırılır sonra oda sıcaklığında bekletilerek üçte birine kadar buharlaşması sağlanır. Kristaller süzülerek ayrılır, soğuk su ve alkolle yıkanır, kurutulur ve tartılır. Çözelti fazında iki izomer denge halindedir. Çözünürlüğü az olan önce kristallenir. Diğerini çözelti fazında bırakmak için buharlaştırma fazla ileri götürülmemelidir.

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

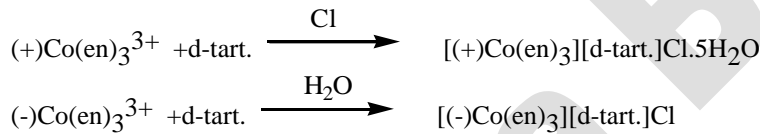
1. Ürünlerin verimlerini hesaplayınız.
2. Ürünlerin yapılarını açıklayınız ve geometrik izomeri hakkında genel bilgi veriniz.
3. Ürünlere amonyak çözeltisinin etkisini inceleyiniz.
4. Ürünlerden hangisinin cis ve hangisinin trans şekli olduğunu belirtiniz.
5. Kompleksin içerdiği krom ve oksalat miktarlarını tayin etmek için birer analiz yöntemi öneriniz.

DENEY 14 : OPTİK İZOMERİ

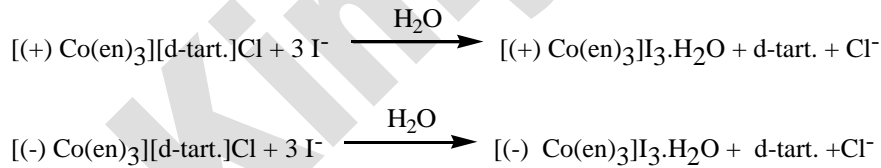
Asimetrik karbon atomu içeren bazı organik moleküllerin optik aktifliğinden söz edilir. Tetrahedral ve oktahedral birçok inorganik komplekste de optik izomeri bulunmaktadır. Co(en)_3^{3+} kompleksinin D(+) ve L(-) ile gösterilen iki izomerinin olduğu bilinmektedir. Bunlardan biri düzlem polarize ışını sağa (dekstrotatori) diğeri sola (levorotatori) çevirir. Bu maksatla dalga boyu 589.3 nm olan sodyumun ışığı kullanılabilir. Işık prizmadan geçirilerek polarize edilir. Bu deneyde Co(en)_3^{3+} kompleksinin optik izomerleri sentez edilip incelenecektir. Sentez, Co(II) çözeltisinin aktif karbon ve etilendiamin (en) beraberliğinde hava ile oksitlenmesi esasına dayanır.



Kompleks çözelti fazında kalır ve optikçe aktif d-tartarat iyonu kullanılarak diastereomerlerden biri kristallendirilebilir. Diğeri ise çözeltide kalır.



Bunlardan $[(\text{+})\text{Co(en)}_3][\text{d-tart.}]\text{Cl}$ diastereomerinin çözünürlüğü düşüktür ve 5 hidrate su ile kristallenir. Diğerin çözünürlüğü fazla olduğundan çözeltide kalır. Her ikisine de I⁻etki ettirilerek spesifik rotasyonları (sodyumun D çizgisi için) $\pm 89^\circ$ olan ürünler elde edilebilir.



Bu izomerlerden birinin çözeltisi aktif karbon ile kaynatılırsa iki izomeriyi içeren fakat aktif olmayan bir karışım elde edilir.

Deneyin Yapılışı**1. Baryum d-tartarat'ın Hazırlanması:**

12.2 gr $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 7.5 gr d-tartarik asit ayrı ayrı az suda çözülür. 90°C 'ye ısıtılır ve karıştırılır. Karışım nötralleşinceye kadar etilendiamin ilave edilir. Çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulur ve süzülükten sonra ılık su ile yıkanır.

2. Co(en)₃³⁺ İzomerlerinin Hazırlanması:

Bir süzme erleni (Nuçe erleni gibi) veya balonda 25 ml su ile 10.3 gr etilendiamin(en) çözülür. Çözelti buz banyosunda soğutulur ve 5 ml derişik HCl, 14 gr CoSO₄.7H₂O içeren 25 ml soğuk su ve 2 gr aktif karbon ilave edilir. Bir vakum pompası kullanılarak 4 saat süre ile karışımından hızlıca hava geçirilir. Seyreltik HCl ve en kullanılarak pH'ı 7.0-7.5'e ayarlanır. Bir buharlaştırma kabına alınan karışım 15 dakika süre ile bir buhar banyosunda buharlaştırılır. Oda sıcaklığına kadar soğutulur, karbon süzülerek ayrılır ve 10 ml su ile yıkanır. Yıkama suyu süzüntüye ilave edilir. Çözeltiye baryum d-tartarat (daha önce hazırlanan) karıştırılır ve 30 dakika kadar su banyosunda ısıtılır. Bu arada yavaş yavaş karıştırılır. Çöken BaSO₄ süzülerek ayrılır ve sıcak su ile yıkanır. Çözelti 50 ml kalıncaya kadar buharlaştırılır ve [(+Co(en)₃] [d-tart.]Cl.5H₂O kristallerinin ayrılması için bir gece bekletilir. Kristaller süzülerek ayrılır ve süzüntü muhafaza edilir. Kristaller % 40'lık etanol ile yıkanır. 15 ml sıcak suda çözülür ve buzda soğutularak tekrar kristallendirilir. Önce % 40'lık sonra mutlak alkol ile yıkanır, havada kurutulur ve tartılır. Üründen 0.5 gr alınıp 10 ml'lik bir çözelti hazırlanır ve bir polarimetre yardımı ile rotasyon derecesi ve işareti bulunur. Ürünün spesifik rotasyonu hesaplanabilir. Ürün ([(+Co(en)₃][d-tart.]Cl.5H₂O) 15 ml sıcak suda çözülüp 0.25 ml derişik amonyak ilave edilir. Bu çözeltiye 17 gr NaI'un 7 ml sıcak suda çözülmesiyle elde edilen çözelti karıştırılarak ilave edilir. Karışım buz banyosunda soğutulur ve oluşan kristaller süzülerek ayrılır. 3 gr NaI 10 ml suda çözülür ve buz banyosunda soğutulup kristallerin yıkanmasında kullanılır. Kristaller ([(+Co(en)₃]I₃.H₂O daha sonra etanol ve aseton ile yıkanır, havada kurutulur, tartılır ve spesifik rotasyonu tayin edilir.

Bir tarafa bırakılan ilk süzüntüye 0,25 ml derişik amonyak ilave edilir. Sonra 80°C 'ye ısıtılır ve karıştırarak 17 gr NaI eklenir. Bir buz banyosunda soğutulur. Ayrılan [(-) Co(en)₃]I₃.H₂O kristalleri süzülerek ayrılır ve 10 ml suda 3 gr NaI'un çözülmesiyle elde edilen yıkama suyu ile yıkanır. Ürünün daha fazla saflaştırılması gerekir. 50°C'deki 35 ml suda çözülür, süzülür ve süzüntüye 5 gr NaI ilave edilir. Soğutularak ürünün tekrar kristallenmesi sağlanır. Oluşan kristaller süzülür, etanol ve aseton ile yıkanır, havada kurutulur, tartılır ve spesifik rotasyonu tayin edilir.

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

1. Her üç ürünün verimini hesaplayınız.
2. Ürünlerin molar rotasyonlarını ve ORD spektrometresi varsa ORD optik rotari dispersiyon veya dağılımı) eğrisini çıkarınız.
3. Ürünlerin saflığı için ne söylenebilir?
4. 1.0 gr [(+veya -)Co(en)₃]I₃.H₂O'ı az ılık suda çözünüz. Bir miktar aktif karbon ilave edip 30 dakika kaynatın ve sıcak olarak süzünüz. Birkaç gr NaI ilave edin ve kristalleri ayırıp alkol ve asetonla yıkayınız. Havada kuruttuktan sonra spesifik rotasyonunu tayin ediniz ve sonucu açıklayınız.
5. Optik izomeri hakkında genel bilgi veriniz.

DENEY 15 : [Ni(C₄N₂H₇O₂)₂]

Ni⁺² nadiren altıdan fazla koordinasyona sahip olabilir. Onun temel koordinasyon geometrisi oktahedral ve kare düzlemdir. Daha az sayıda üçgen çift piramit, kare piramit ve tetrahedral yapı gösterir. Ni⁺² nin oktahedral kompleksleri özellikle N-donor atomlu NH₃, en, bipy gibi nötral ligandlar, NO₂⁻ ve DMSO/Me₂SO gibi O-donor ligandlarda gözlenir. Çoğunlukla sulu ortamda suyun yer değiştirmesi ile elde edilir.

Dört koordineli Ni⁺² komplekslerinin çoğu kare düzlem yapıdadır. Örnek olarak gravimetrik tayinlerde kullanılan kırmızı renkli bis(N-metilsalisilaldiminato) Nikel(II) ve bis(dimetilgliksimato) Nikel(II) kompleksleri verilebilir.

Kare düzlem yapıdan daha az olmakla beraber tetrahedral Ni(II) kompleksleri de mevcuttur. Bunların en basitleri, mavi renkli [NiX₄]²⁻ (X= Cl, Br, I) iyonlarıdır. Kare düzlem kompleksleri diyamanyetik ve renkleri genellikle kırmızı-sarı aralığındadır. Oktahedral ve tetrahedral komplekslerin renkleri yeşil-mavi aralığındadır ve paramanyetik özellik gösterirler. NiL₂X₂ tipindeki birçok bileşik düşük spin özelliği gösterir ve kare düzlem yapıdadır. Ancak ligandların özelliğine göre, sterik ve elektronik faktörler kare düzlem veya tetrahedral yapıda olmalarını sağlayabilir. [Ni(PR₃)₂X₂] (X=Cl, Br, I) kompleksinde R = alkil, X = I olduğu zaman yapı kare düzlem ve diyamanyetik olurken, R = aril, X = I olduğu zaman ise yapı tetrahedral ve paramanyetik olmaktadır. Alkilaril fosfinlerin olması durumunda ise yapısal izomerlik meydana gelir. Örneğin, [NiBr(PEtPh₂)₂] kompleksi yeşil renkli paramanyetik ($\mu = 3.2$ BM), tetrahedral yapı ve kahve renkli diyamanyetik kare düzlem yapının her ikisi de elde edilmiştir. Gerçekten çözültide bu ve analog bileşikler olması durumunda iki izomerin denge halinde olduğu $\mu=(0-3.2$ BM) arasında olmasından anlaşılmaktadır.

Deneyin Yapılışı

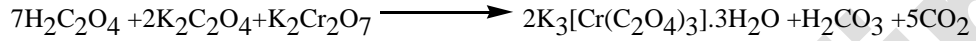
0,595 gr (0.01 mol) NiCl₂.6H₂O alınır. Doymun çözültisi hazırlanır. 0,575 gr (0.02 mol) Dimetil gliksimin alkoldeki doymun çözültisi hazırlanır. Çözünmediği takdirde hafifçe ısıtılır. Bu çözülti, Nikel klorür çözültisine damla damla ilave edilir. Oluşan kırmızı-pembe renkli çökelek süzülerek ayrılır. Ürün etüvde 110°C'de kurutulduktan sonra tartılır.

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

1. Ürünün verimini hesaplayınız.
2. Ürünün IR spektrumunu alarak karakteristik pikleri belirleyiniz.
3. Ürünün manyetik süseptibilitesini tayin ediniz.
4. Kompleksin elektronik yapısını yazınız ve geometrisini belirleyiniz.
5. Ni(II) kompleksleri hakkında bilgi veriniz.

DENEY 16 : $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

Reaksiyon ortamı ve şartları değiştirilerek farklı kompleksleri oluşturmak mümkündür. Deney 13 ve 14 de olduğu gibi farklı izomerler elde edilebilir. Farklı ligandları içeren kompleksler de oluşturulabilir. Oksalik asit, potasyum oksalat ve potasyum dikromat reaksiyona sokularak potasyum trioksalato kromat(III) kompleksi elde edilebilir.



$K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot (2,3)H_2O$ deneyindeki reaksiyonda indirgen atomun farklı olduğunu hatırlayınız.

Deneyin Yapılışı

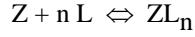
2,25 gr $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ve 1 gr $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ tuzlarının derişik sulu bir çözeltisi hazırlanır. Bu karışıma 1 gr $K_2Cr_2O_7$ içeren doymuş çözeltiyi damla damla ve karıştırılarak ilave edilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra kaynatılmaksızın beşte birine kadar buharlaştırılır. Kristalleninceye kadar bekletilir. Oluşan kristaller süzülerek ayrılır. Yeterince az miktardaki saf suda çözülür, çözünmeyen safsızlık varsa süzülür, az su ile yıkanır ve kompleks süzüntüde tekrar kristallendirilir. Daha saf olan yeni kristaller süzülür, kurutulur ve tartılır.

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

1. Ürünün verimini hesaplayınız.
2. Ürünün geometrik yapısını açıklayınız.
3. Kompleksin optik izomerleri olabilir mi? Açıklayınız.
4. Ürünün manyetik süsseptibilitesini ölçüp sonucu elektronik yapısı ile karşılaştırınız.
5. Dioksalato-diakuakromat(III) kompleksinde (Deney 13) olduğu gibi bunda da geometrik izomeri olabilir mi? Açıklayınız.
6. Kompleks oluşumu ile ilgili reaksiyonda indirgen ve yükseltgenleri belirtiniz.
7. Kompleksin bir kısmını NaOH çözeltisinde çözüp kaynatınız. Gözlediğiniz değişimi açıklayınız ve reaksiyonu yazınız.
8. Üründeki krom ve oksalat için analiz yöntemleri öneriniz.

DENEY 17 : KOMPLEKSLERİN BİLEŞİMİ

Koordinasyon kimyasındaki çalışmalarda bazen kompleksi izole etmek güçtür. Bu durumda çözelti fazında ürün ve etkileşmenin tayin edilmesi önem kazanır. Bu amaçla birçok yaklaşım kullanılmaktadır. Bu deneyde Ni^{2+} -etilendiamin kompleksi ile çalışılacaktır. Job metodu olarak bilinen sürekli değişme yaklaşımı uygulanabilir. Basitçe aşağıdaki denge hali için n bulun- maya çalışılır.



Çeşitli konsantrasyonlarındaki çözeltide spektrofotometrik olarak Ni^{2+} (Z), en (L) ve $Ni(en)_n^{2+}$ (ZL_n) değişimleri tayin edilir. n sayısı 1, 2, 3, 4, ... olabilir. Yapılacak çalışma bunlardan hangisinin çözeltide bulunduğunu belirlemektir. Uygulanacak yaklaşım basit sistemler için geçerlidir. Sistem daha kompleks olabilir. Örneğin, birçok kompleks bir arada denge halinde olabilir.

Z ve L nin aynı M molar konsantrasyondaki çözeltisi hazırlanıp X litre birinden ($X < 1$) ve 1-X litre değerinden karıştırılarak bir seri çözelti hazırlandığını düşünelim. Denge halinde Z, L ve ZL_n konsantrasyonları sırasıyla hesaplanabilir.

$$C_1 = M(1-X) - C_3$$

$$C_2 = M X - n C_3$$

$$C_3 = K C_1 C_2^n$$

K reaksiyonun denge sabitidir. Bu bağıntıların X değişkenine göre türevi alınır ve C_3 konsantrasyonunu maksimum yapacak X değeri için $d C_3 / X d X = 0$ şartı ile matematiksel işlemler sonucu n ile ilgili bir bağıntı ortaya çıkar. Böylece C_3 konsantrasyonunu maksimum yapacak X değeri için n hesaplanabilir.

$$n = \frac{X}{1-X}$$

Konsantrasyonlar absorbanans yardımı ile ölçüleceğinden X değeri absorbanansa bağımlı olarak hesaplanabilir.

$$A_Z = \epsilon_1 C_1 = \epsilon_1 M(1-X), \quad C_3 = 0 \text{ ise}$$

$$A_L = \epsilon_2 C_2 = \epsilon_2 M X, \quad C_3 = 0 \text{ ise}$$

$$A_{\text{ölçülen}} = \epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 + \epsilon_3 C_3$$

$$A_{Z+L} = \epsilon_1 M(1-X) + \epsilon_2 M X$$

$$Y = A_{\text{ölçülen}} - (1-X) A_Z, \quad A_L = 0 \text{ ise}$$

Y farkını maksimum yapan X değeri aynı zamanda C_3 konsantrasyonunu maksimum yapar. Ölçülen değerlerin grafiğe alınması ile X_m ve sonra n hesaplanabilir. Ölçümlerin farklı dalga boylarında yapılması ile başka komplekslerde incelenebilir.

Deneyin Yapılışı

Nikel sülfat ve etilendiaminden ayrı ayrı 100'er ml 0.4 M çözelti hazırlanır. Toplam hacim 10 ml ve en'in mol fraksiyonu 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8 ve 0.9 olacak şekilde bir seri karışım hazırlanır. Bu karışımların ve 0,4 M NiSO_4 çözeltisinin absorpsanları 530, 545, 578, 622 ve 640 nm de ölçülür. Her dalga boyu için Y farkı hesaplanıp X değerlerine karşı grafiğe alınır ve n değerleri hesaplanır.

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

1. Komplekslerin oluşumu ile ilgili reaksiyonları yazınız.
2. C_3 'in maksimum değeri için Y nin de maksimum olacağını açıklayınız.
3. Ni bileşikleri hakkında genel bilgi veriniz.
4. X değerinin Y farkını nasıl değiştirdiğini açıklayınız.
5. Komplekslerin bileşimlerinin belirlenmesinde başka hangi metotlar kullanılmaktadır?

DENEY 18 : 10 Dq VE CFSE 'NİN HESAPLANMASI

Koordinasyon bileşiklerinin kararlılıkları çeşitli yaklaşımlar ile izah edilmektedir. Kristal alan teorisine göre ligandların etkisi ile d orbitalleri kompleksin geometrisine uygun olarak farklı enerjilere ayrılır. Merkez metal atom veya iyonlarına ait d elektronlarının ayrılan orbitallere yerleşmesi ile farklı derecede kararlılık hali ortaya çıkar. Ayrılan orbitallerin enerji farkı ΔE , Δ veya $10Dq$ ile ifade edilir. Temel halden uyarılmış hale geçerken yani düşük enerjili d orbitallerinden daha yüksek orbitallere elektron geçişi olurken enerji absorpsiyonu olur. Absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyu (veya frekans) ile $10Dq$ enerjisi arasında bir ilişki vardır. Kristal alan kararlılık enerjisi de $10Dq$ cinsinden ifade edilebilir. Bu deneyde çeşitli kompleksler için bu ilişki incelenmeye çalışılacaktır.

Deneyin Yapılışı

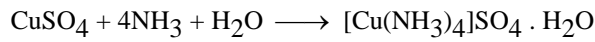
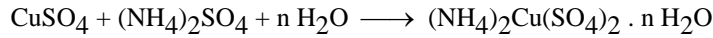
CoCl_2 , NiCl_2 ve $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ tuzlarının her birisinin 100 ml 1.0 M sulu çözeltileri hazırlanır. Bu çözeltilerde $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ve $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ kompleksleri oluşmuştur. Bu çözeltilerin ayrı ayrı UV spektrumlarını alıp maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyları bulunur.

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

1. Kompleks oluşumları ile ilgili reaksiyonları yazınız.
2. Spektrumlardaki absorpsiyon pikleri ne ile ilgilidir? Açıklayınız.
3. Spektrumları kullanarak her kompleks için d orbitallerinin enerji farkını, $10Dq$ ve kristal alan kararlılık enerjisini hesaplayınız.
4. Çeşitli geometrilerdeki komplekslerin CFSE'lerini karşılaştırınız.
5. Bu kompleksler için bulduğunuz CFSE değerlerini karşılaştırınız.

DENEY 19 : $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Reaksiyon ortamı ve şartlarının değiştirilmesi ile farklı bileşikler oluşturmak mümkündür. Oluşan bileşimin içerdiği element, grup ve ligandlar ile bunların sayı veya oranları çeşitli karakterizasyon ve analiz yöntemleri ile incelenebilmektedir. Bu deneyde amonyum bakır (II) sülfat ve tetraamin bakır (II) sülfat bileşikler sentez edilip incelenecektir.

**Deneyin Yapılışı****1. $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 'nın Hazırlanması :**

1 gram $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 0,5 gram $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2,5 ml sıcak suda çözülür. Karışım soğutularak kristallendirilir ve Büchner hunisinden süzülür. Süzüntü 1,5 ml kalıncaya kadar buharlaştırılarak tekrar kristallendirilir ve süzülerek ikincil ürün de kazanılır. Kristaller süzgeç kâğıdı ile kurutulur ve tartılır.

2. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'nin Hazırlanması:

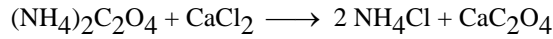
2,5 gr $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1,5 ml derişik amonyak ve 2,5 ml su içeren karışımda çözülür. Çözelti süzülerek safsızlıklardan kurtarılır. Süzüntüye 4 ml etanol yavaş yavaş ilave edilerek kompleks çöktürülür. 2 saat soğukta bekletilir ve Büchner hunisinde süzülür. Kristaller önce 1:1 alkol-derişik amonyak, sonra alkol-eter ile yıkanır, vakumda kurutulur ve tartılır.

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

1. Ürünlerin verimlerini hesaplayınız.
2. Ürünlerin elektronik yapısını ve geometrisini açıklayınız.
3. Her iki ürünün eşmolar çözeltilisini hazırlayıp 400-700 nm aralığında absorpsiyon spektrumunu ölçünüz ve karşılaştırınız.
4. Dört koordineli kompleks bileşikler hakkında genel bilgi veriniz.
5. Bu ürünlerin yapısını ve bileşimini aydınlatacak yöntemleri öneriniz.

DENEY 20 : CaC₂O₄ · H₂O

Organik kimyada olduğu gibi anorganik kimyada da genellikle bileşik veya kompleksin içerdiği elementlerden ziyade yapısı ve çeşitli özellikleri incelenir. Yapı incelenirken bozunmaması veya kontrollü olarak değiştirilmesi gerekir. Bileşiğin özelliklerinin ve çeşitli ortamlardaki davranışlarının belirlenmesi için uygun yöntemlerin uygulanması önemlidir. Bu deneyde kalsiyum oksalat sentez edilip termal olarak uğradığı değişiklikler incelenecektir.

**Deneyin Yapılışı**

100 ml 1 M kalsiyum klorür çözeltisine 150 ml 1 M amonyum oksalat çözeltisi yavaş yavaş ilave edilir ve karışım 15-20 dakika bekletilir. Oluşan kalsiyum oksalat çökeleği süzülür ve saf su ile yıkanır. Süzgeç kağıdı ile kurutulur (Termal Analiz ile Karakterizasyon deneyinde kullanılacaktır). 5 gr ürün alınıp bir krozeye konduktan sonra 80, 250, 450 ve 850°C'de birer saatlik sürelerle ısıtılır. Ürün her basamakta desikatörde soğutulup tartılır. Paralel örneklerle çalışılıp her basamakta bir örnek dışarı alınarak da deney gerçekleştirilebilir.

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

1. Ürünün verimini hesaplayınız.
2. Ürünün elektronik yapısını açıklayınız.
3. Kalsiyum bileşikleri hakkında bilgi veriniz.
4. Isınma işlemi ile ortaya çıkan ağırlıktaki değişimleri izah ediniz ve oluşabilecek reaksiyonların denklemlerini yazınız.
5. Her ısıtma basamağındaki ürünün XRD difraktogramı alınsaydı ne sonuçlar çıkarılabilirdi?

DENEY 21 : TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ İLE KARAKTERİZASYON

Termal analiz metotları kütle ve reaksiyon ısısı gibi bazı özelliklerin sıcaklık ile değişimini inceler. Bu değişimleri dikkate alarak TGA (termogravimetrik analiz) ve DTA (diferansiyel termal analiz) metotları geliştirilmiştir. Termogravimetrik analizin en yaygın kullanım alanlarının başında polimer çalışmaları gelmektedir. Bununla beraber, sıcaklıkla yapısından Co , CO_2 , H_2O , PH_3 , NH_3 gibi uçucu bileşenlerin ayrıldığı inorganik bileşiklerin nitel ve nicel analizinde de kullanılmaktadır.

Diferansiyel termal analizde, bir kimyasal sistem tarafından absorplanan veya yayılan ısı gözlenir. Silikatlar, killer, oksitler, seramikler ve camlar gibi termal özellik gösteren inorganik bileşiklere yaygın şekilde uygulanmaktadır. Elde edilen termogramlardan erime, çökme, dehidratasyon, indirgenme, yükseltgenme, adsorpsiyon, degradasyon, katı hal reaksiyonları ve faz geçişleri hakkında bilgi edinilmektedir.

Deneyin Yapılışı

Daha önceki deneyde elde edilen $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'dan 200 mg alınarak termogravimetrik (TGA) ve diferansiyel termal (DTA) analiz ile termogramları alınır.

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

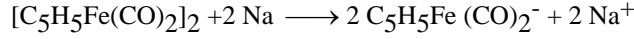
1. Elde edilen TGA ve DTA termogramlarını yorumlayınız.
2. Elde ettiğiniz sonuçları Deney 19'daki sonuçlarla karşılaştırınız.
3. TGA ve DTA metotlarının teorik temelleri hakkında bilgi veriniz.
4. $\text{Mn}(\text{PH}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin muhtemel TGA ve DTA termogramlarının nasıl olabileceğini beklerdiniz?

DENEY 22: $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$

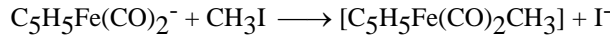
Geçiş metallerinin modern organometal kimyasının $(C_5H_5)_2Fe$ 'in 1951 de sentez edilmesi ile başladığı kabul edilir. Organometalik bileşiklerde özellikle metalin karbon atomuna bağlı olduğu hatırlanmalıdır. Disiklopentadien ile $Fe(CO)_5$ 'nin etkileşmesi sonucu $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ oluşur.



Kompleksteki demir atomlarının birbirine bağlı ve her birine bir C_5H_5 grubunun da bağlı olduğu kabul edilir. 4 karbonil grubundan ikisi demir atomlarına ayrı ayrı diğerleri ise köprü şeklinde bağlıdır. Genel olarak metal-metal bağı içeren organometalik bileşikler metalik sodyum ile monomerik anyonlar haline dönüştürülebilirler.



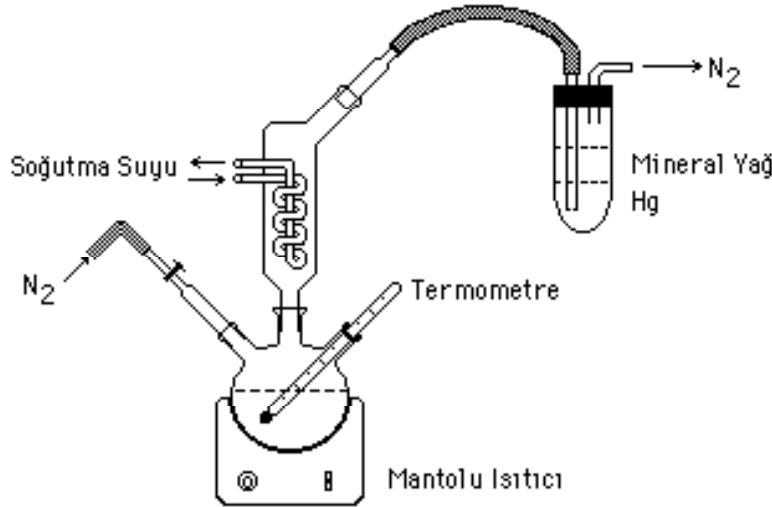
Oluşan anyon kolayca alkil halojenürlerdeki halojenle yer değiştirebilir.

**Deneyin Yapılışı**

Demir pentakarbonil ve karbon monoksit oldukça zehirli olduğundan çalışmanın çeker ocakta yapılması gerekir.

 $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ 'nin Hazırlanması:

Şekil 7'de görülen düzenek hazırlanır ve 5 dakika kadar azot gazı geçirilir. Bu esnada termometreyi çıkarıp 14.6 gr $Fe(CO)_5$ ve 60 gr disiklopentadien ($C_{10}H_{12}$) balona ilave edilir. Termometre tekrar yerleştirilince azot akımı tüpten ve balon musluğundan kesilir. Karışımı $135^\circ C$ de 8-10 saat ısıtılır. Sıcaklığın $130-140^\circ C$ arasında kalması önemlidir. Düşük sıcaklıkta reaksiyon çok az ilerler. Yüksek sıcaklıkta ise para alanin meydana gelir. Bu periyodun sonunda hafif azot akımında karışım oda sıcaklığına soğutulur (bu akım cıva ve mineral yağ balona akmasını önler). Oluşan kırmızı-pembe $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ kristalleri bir tromp yardımı ile süzülerek ayrılır. Pentan ile yıkanır ve havada kurutulur ve tartılır.



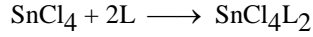
Şekil 7 : $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ 'nin Elde Edilmesi

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

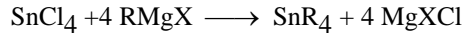
1. Ürünün verimini hesaplayınız.
2. Ürünün erime noktasını tayin ediniz.
3. Ürünü $CHCl_3$ de çözüp IR spekturunu akımını açıklayınız.
4. Kompleksin diyamanyetik olduğu bilindiğine göre yapısını açıklayınız.
5. Organometalik bileşikler hakkında genel bilgi veriniz.

DENEY 23 : Sn(C₂H₅)₄ ve Sn(C₂H₅)₂Cl₂

Kalay dördüncü grup elementidir. CCl₄ gibi tetrahedral SnCl₄ yapısını oluşturur. Bu iki bileşiğin bazı özellikleri de benzerdir. Ancak Sn atomunun büyük olması ve 5d orbitallerinin bulunması daha fazla ligand bağliyabilmesine neden olmaktadır (C için böyle bir durum yoktur).



L grubu Cl⁻, (CH₃)₃N, (C₂H₅)₂O, (C₂H₅)₂S gibi ligandlar olabilir. Ayrıca SnCl₄ Grignard bileşiği ile birçok organokalay bileşiği oluşturmaktadır.



Grubun diğer elementleri için de benzer reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu deneyde spesifik olarak Sn(C₂H₅)₄ elde edilecektir. Bu ürün renksiz bir sıvıdır ve havada kararlı olup 180°C'de kaynar. Reaktantları farklı oranlarda karıştırıp SnR_yCl_{4-y} tipi bileşik de elde edilebilir. Sn(C₂H₅)₂Cl₂ beyaz kristallerden ibaret olup 85°C'de erir.

Deneyin Yapılışı

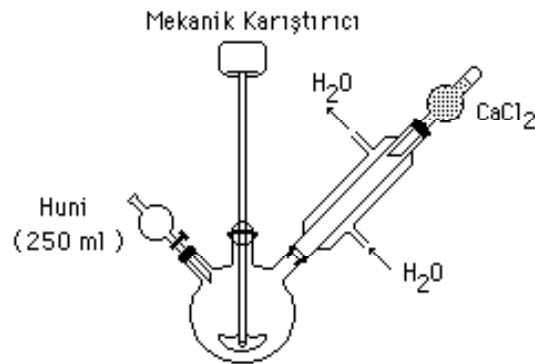
Deneyin çeker ocakta yapılmasında fayda vardır.

1. Sn(C₂H₅)₄ 'in Hazırlanması:

Şekil 8'deki deney düzeneği hazırlanır. Düzeneğin temiz ve kuru olması çok önemlidir. 15 gr Mg şeridi ve 5 ml dietileter balona ve 53 ml C₂H₅Br huniye ilave edilir. Soğutucudan soğuk su geçirilirken 5-10 ml C₂H₅Br Mg şeridin üzerine dökülür. C₂H₅MgBr 'ün oluşması gerekir. 1-2 damla Br₂ çözeltiye ilave edilirse reaksiyon daha da hızlanır.

Reaksiyon başlayınca (metal yüzeyindeki kabarcıklardan anlaşılabilir) balona 45 ml eter ilave edilir. Balon buz banyosunda soğutulur ve C₂H₅Br balona damlatılır. Tamamı ilave edildikten sonra karıştırmaya devam edilir ve buz banyosundan alınıp oda sıcaklığına gelmesi için beklenir.

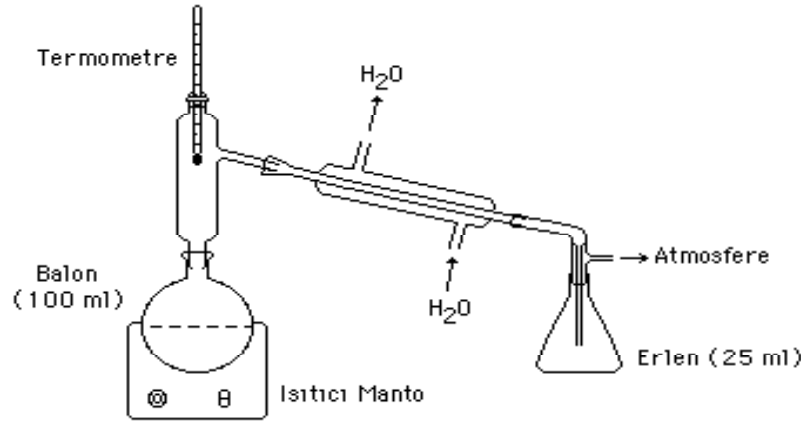
Bir huni alınıp temizlendikten sonra kurutulur. İçine 10 ml SnCl₄ konulur (hunide eter bulaşığı olmamalıdır). Balon 0°C'ye soğutulur ve SnCl₄ damlatılmaya başlanır. Bu esnada karıştırma işlemine devam edilir. SnCl₄'ün tamamı ilave edilince oda sıcaklığına kadar ısınması sağlanır. Huni vasıtası ile 50 ml eter yavaş yavaş ilave edilir. Kurutma tüpü alınıp yerine bir önceki deneyde azot girişini sağlayan boru gibi bir parça yerleştirilebilir. Bunun çıkışı çeker ocağın içinde olmalıdır. Karışıma 20 ml buzlu su ve sonra 100 ml soğutulmuş 1.2 M HCl sürekli olarak ilave edilir. Karıştırılabilir kıvama gelince (su ilave edilirken) karıştırılır ve bu işleme HCl 'ün tamamı ilave edildikten sonra 5 dakika daha devam etmelidir. Karışımdaki eter fazı bir ayırma hunisi ile ayrılır. Çözelti bir destilasyon düzeneğinde ısıtılır (Şekil 9). Önce eter ayrılır ve 180-182°C'de (atmosfer basıncında) Sn(C₂H₅)₄ destile edilir. Ürünün hacim ve ağırlığı tespit edilir.



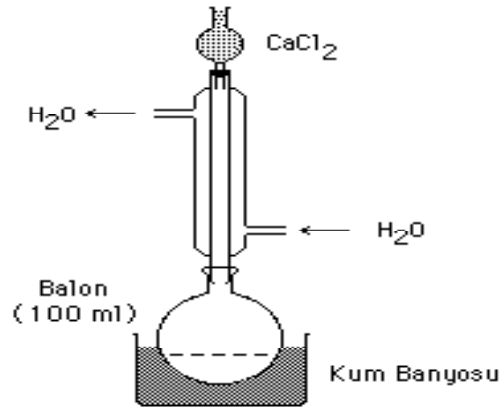
Şekil 8 : Sn(C₂H₅)₄ 'ün Elde Edilmesi

2. $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 'in Hazırlanması :

10 gr $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ve 11.1 gr SnCl_4 Şekil 10'daki deney düzeneğinde görüldüğü gibi bir balona konular ve soğutma suyu açıldıktan sonra balon $210\text{-}220^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılır. Bu sıcaklıkta 15 dakika kaldıktan sonra balon ısıtıcıdan alınıp soğuması için beklenir (bir miktar soğuduktan sonra üzerinden su akıtılarak bu işlem hızlandırılabilir. Ancak balonun ısı değişimi nedeni ile kırılmamasına dikkat edilmelidir). Ürün beyaz kristaller halinde ayrılır. Vakumda süzülür ve ayrılan ürün tartıldıktan sonra erime noktası tespit edilir. Ürün, kaynama noktası $110\text{-}140^\circ\text{C}$ olan bir hidrokarbon çözücünde (250 ml) çözülerek tekrar kristallendirilebilir. Bu işlem için ürün çözüldükten sonra sıcak olarak süzülür ve süzüntü soğutulur. Oluşan kristaller süzülerek ayrılır.



Şekil 9 : $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 'ün Destilasyonu



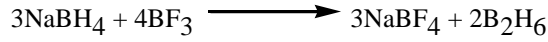
Şekil 10 : $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 'ün Elde Edilmesi

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

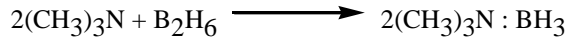
1. Ürünlerin verimlerini hesaplayınız.
2. Ürünlerin IR spektrumlarını alıp açıklayınız.
3. Ürünlerin Sn ve Cl içeriğini bulmak için analiz yöntemleri öneriniz.
4. VI. grup elementlerinin kimyası hakkında genel bilgi veriniz.
5. Ana grup organometalik bileşikler hakkında genel bilgi veriniz.

DENEY 24 : (CH₃)₃CNH₂:BH₃

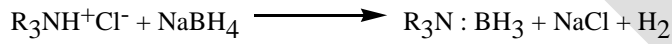
Boron hidrojenli (boronlar) bileşiklerinin sentezi gittikçe önem kazanmaktadır. B₂H₆, B₄H₁₀, B₅H₉, B₅H₉, B₅H₁₁, B₉H₁₅, B₁₀H₁₄, B₁₀H₁₀²⁻, B₁₂H₁₂²⁻ gibi bileşikler üzerinde çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Diboran sodyum hidroborattan elde edilebilir.



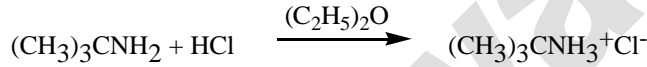
İki hidrojen köprüsü ile bor atomlarının bir arada durduğu düşünülebilir. Elektron verici gruplarla asit - baz etkileşmesi verirler.



Aynı ürün başka reaksiyonlar ile de elde edilebilir.



(CH₃)₃N : BH₃'in elde edilmesi için önce (CH₃)₃CNH₃⁺Cl⁻'in sentez edilmesi gerekir.



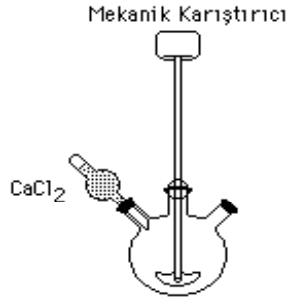
Ürün beyaz renkte olup erime noktası 96°C dir.

Deneyin Yapılışı**1. (CH₃)₃CNH₃⁺Cl⁻ 'in Hazırlanması:**

2.5 ml (CH₃)₃CNH₂ 20 ml susuz etil eterde çözülür. HCl gazı geçirilerek ürünün çökmesi sağlanır. Vakumdan yararlanarak süzülür ve eter ile yıkandıktan sonra kuruması için beklenir ve tartılır.

2. (CH₃)₃CNH₂:BH₃ 'in Hazırlanması:

Şekil 11'de verilen şekildeki deney düzeneği hazırlanır. Atmosferin bağıl nemi çok yüksek değilse kurutma tüpüne (CaCl₂) ihtiyaç olmayabilir. 1.3 gr (CH₃)₃CNH₃⁺Cl⁻ ve 15 ml tetrahidrofuran (THF) balona konulur (THF) çok su ihtiva ediyorsa NaOH üzerinde kurutulup distile edilmesi gerekir). Karıştırılırken 0.20 gr toz halinde NaBH₄ ilave edilir. 10-15 ml daha THF ilave edildikten sonra 2 saat karıştırılır. Karışım vakum yapılarak süzülür ve NaCl ile etkileşmeyen (CH₃)₃CNH₃⁺Cl⁻ ayrılır. Süzüntüye vakum uygulanarak THF'in buharlaşması ve geriye ürünün kalması sağlanır. Gerekirse ürün benzende çözülüp hekzan ilave edilerek tekrar çöktürülür.



Şekil 11 : $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2 : \text{BH}_3$ 'ün Elde Edilmesi

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

1. Ürünlerin verimlerini hesaplayınız.
2. Ürünün erime noktasını tayin ediniz.
3. Ürünü CCl_4 de çözüp IR spektrumunu alarak açıklayınız.
4. Boronlar hakkında bilgi veriniz
5. Ürünlerin elektronik yapılarını açıklayınız.

DENEY 25 : KOMPLEKS BİLEŞİKLERİN KARAKTERİZASYONU

Elde edilen kompleks bir bileşğin yapısının aydınlatılması ve bu amaç için uygun olan karakterizasyon metotlarının belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu deneyde daha önceki deneylerde ayrı ayrı kullanılan çeşitli metotların aynı maddeye uygulanması üzerinde durulmaktadır.

Deneyin Yapılışı

[Co(NH₃)₆]Cl₃ kompleksini elde ediniz (Deney 7). Elde ettiğiniz ürünün söz konusu bileşik olup olmadığını belirlemek üzere IR, NMR, UV-Görünür bölge spektroskopisi, element analiz, manyetik süseptibilite ve uygun bulacağınız diğer karakterizasyon metotlarını kullanarak analizler gerçekleştiriniz.

Tamamlayıcı Çalışmalar ve Sorular

1. Yapı aydınlatmasında IR'i hangi amaçla kullandınız ve hangi sonuca ulaştınız?
2. NMR'ı hangi amaçla kullandınız? Sonuçları yorumlayınız.
3. UV-Görünür bölge spektrumu ve ölçümlerinden bileşğin hangi özellikleri hakkında bilgi sahibi oldunuz?
4. Element analizi ile elde ettiğiniz verilerden nasıl yararlanabilirsiniz?
5. Bileşinizin manyetik özelliği nasıldır?
6. Elde ettiğiniz veri ve sonuçları VB, KA ve MO teorilerine göre irdeleyiniz.

EKLER

TABLO 1. KARBON-12 İZOTOPUNA GÖRE ELEMENTLERİN ATOM AĞIRLIKLARI

Atom No	Sembol	Adı	Atom Ağırlığı	Atom No	Sembol	Adı	Atom Ağırlığı
1	H	Hidrojen	1,008	44	Ru	Rutenyum	101,07
2	He	Helyum	4,003	45	Rh	Rodyum	102,905
3	Li	Lityum	6,939	46	Pd	Palladyum	106,4
4	Be	Berilyum	9,012	47	Ag	Gümüş	107,870
5	B	Bor	10,811	48	Cd	Kadmiyum	112,40
6	C	Karbon	12,011	49	In	İndiyum	114,82
7	N	Azot	14,007	50	Sn	Kalay	118,69
8	O	Oksijen	15,999	51	Sb	Antimon	121,75
9	F	Flor	18,988	52	Te	Tellür	127,60
10	Ne	Neon	20,183	53	I	İyot	126,9044
11	Na	Sodyum	22,990	54	Xe	Ksenon	131,30
12	Mg	Mağnezyum	24,312	55	Cs	Sezyum	132,905
13	Al	Alüminyum	26,982	56	Ba	Baryum	137,34
14	Si	Silisyum	28,086	57	La	Lantan	138,91
15	P	Fosfor	30,974	58	Ce	Seryum	140,12
16	S	Kükürt	32,064	59	Pr	Praseodim	140,907
17	Cl	Klor	35,453	60	Nd	Neodin	144,24
18	Ar	Argon	39,948	61	Pm	Promesyum	(147)
19	K	Potasyum	39,102	62	Sm	Samaryum	150,35
20	Ca	Kalsiyum	40,08	63	Eu	Öropiyum	151,96
21	Sc	Skandiyum	44,956	64	Gd	Gadolonyum	157,25
22	Ti	Titan	47,90	65	Tb	Terbiyum	158,924
23	V	Vanadyum	50,942	66	Dy	Dispurosyum	162,50
24	Cr	Krom	51,996	67	Ho	Holmiyum	164,930
25	Mn	Mangan	54,938	68	Er	Erbiyum	167,26
26	Fe	Demir	55,847	69	Tm	Tuliyum	168,934
27	Co	Kobalt	58,933	70	Yb	Ytterbiyum	173,04
28	Ni	Nikel	58,70	71	Lu	Lütesyum	174,97
29	Cu	Bakır	63,546	72	Hf	Hafmiyum	178,49
30	Zn	Çinko	65,37	73	Ta	Tantal	180,948
31	Ga	Galyum	69,72	74	W	Volfram	183,85
32	Ge	Germanyum	72,59	75	Re	Renyum	186,2
33	As	Arsenik	74,922	76	Os	Osmiyum	190,2
34	Se	Selenyum	78,96	77	Ir	İridiyum	192,2
35	Br	Brom	79,909	78	Pt	Platin	195,09
36	Kr	Kripton	83,80	79	Au	Altın	196,977
37	Rb	Rubidyum	85,47	80	Hg	Civa	200,59
38	Sr	Stronsiyum	87,62	81	Tl	Talyum	204,37
39	Y	Yttriyum	88,905	82	Pb	Kurşun	207,19
40	Zr	Zirkonyum	91,22	83	Bi	Bizmut	208,980
41	Nb	Niyobyum	92,906	84	Po	Polonyum	(210)
42	Mo	Molibden	95,94	86	Rn	Radon	(222)
43	Tc	Teknesyum	(99)	87	Fr	Fransiyum	(223)
88	Ra	Radyum	(226)	97	Bk	Berkelyum	(247)
89	Ac	Aktinyum	(227)	98	Cf	Kaliforniyum	(249)
90	Th	Toryum	232,038	99	Es	Aynıştayniyum	(254)

TABLO 1. Devam

Atom No	Sembol	Adı	Atom Ağırlığı	Atom No	Sembol	Adı	Atom Ağırlığı
91	Pa	Protaktinyum	(231)	100	Fm	Fermiyum	(253)
92	U	Uranyum	238,03	101	Md	Mendelevyum	(258)
93	Np	Neptunyum	(237)	102	No	Nobelyum	(253)
94	Pu	Plutonyum	(242)	103	Lw	Lavransiyum	(257)
95	Am	Amerisyum	(242)	104	-	-	(257)
96	Cm	Küriyum	(247)				

TABLO 2. BAZI ÇÖZÜCÜLER VE ÖZELLİKLERİ

Formülü	Adı	kn (°C)	en(°C)	Dielektrik sabiti
CH ₃ COOH	Asetik asit	118.0	16.6	6.2
(CH ₃) ₂ CO	Aseton	56.2	-95.4	20.7
NH ₃	Amonyak	-33.4	-77.7	27.0 (-60)
C ₆ H ₆	Benzen	80.1	5.5	2.3 (20)
CS ₂	Karbon disülfür	46.2	-111.5	2.6
CCl ₄	Karbon tetraklorür	76.5	-23.0	2.2
C ₆ H ₅ Cl	Klorobenzen	132.0	-46.0	5.6
CHCl ₃	Kloroform	61.7	-63.5	4.7
(C ₂ H ₅) ₂ O	Dietiler	34.5	-116.0	4.3 (20)
C ₂ H ₅ OH	Etanol	78.3	-114.0	24.3
CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	Etil asetat	77.1	-83.6	6.0
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	Hekzan	69.0	-95.0	1.9 (20)
HCN	Hidrojen siyanür	26.0	-14.0	115.0 (20)
HF	Hidrojen florür	19.5	-89.4	84.0 (0)
CH ₃ OH	Metanol	64.5	-97.5	32.6
HNO ₃	Nitrik asit	82.6	-41.6	-
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	n-pentan	36.1	-130.0	1.8
H ₃ PO ₄	Fosforik asit	213.0	42.4	-
C ₅ H ₅ N	Piridin	116.0	-42.0	12.3
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit	305.0	10.4	101.0
(CH ₂) ₄ O	Tetrahidrofur	66.0	-65.0	7.3
C ₆ H ₅ CH ₃	Toluen	111.0	-95.0	2.4
H ₂ O	Su	100.0	0.0	78.5

TABLO 3. BAZI LİGAND VE İYONLAR İÇİN DİYAMANYETİK DÜZELTMELER

Formülü	$-10^6 X_M$, cgs	Formülü	$-10^6 X_M$, cgs
Ag ⁺	28	ClO ₄ ⁻	32
BF ₄ ⁻	37	F ⁻	9
Ba ²⁺	24	H ₂ O	13
Br ⁻	35	I ⁻	51
Ca ²⁺	10	K ⁺	15
CN ⁻	13	Mg ²⁺	5
NCS ⁻	31	NH ₃	18
CO	10	NO ₃ ⁻	19
CO ₃ ²⁻	28	Na ⁺	7
C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	30	OH ⁻	12
C ₆ H ₅ N	49	Pb ²⁺	32
C ₆ H ₆	55	SO ₄ ²⁻	40
Cl ⁻	23	Zn ²⁺	15

Not: Birinci seri geçiş metallerinin iç elektronlarının diyamanyetikliği yaklaşık -13×10^{-6} cgs dir.

TABLO 4. BAZI KURUTUCU MADDELER VE KURUTMA ÖZELLİKLERİ

Formülü	Kurutma Özelliği
Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Kapasite yüksek ve hızlı, çözücü ve gazlar için iyidir. Vakum altında ısıtılarak rejenere edilebilir. Üzerindeki denge buhar basıncı yaklaşık 10^{-3} mm Hg'dir.
BaO, CaO	Bazlara hassastır, çözücülerde kullanılmaz, yavaş fakat verimlidir. Ba(OH) ₂ ve Ca(OH) ₂ oluştururlar. Denge buhar basınçları 7×10^{-4} ve 3×10^{-3} mm Hg'dir.
CaH ₂	Verim yüksek, kurutma hızı biraz yavaş ve aldehit gibi bazı aktif grup içeren veya halojenli çözücülerle kullanılmaz. H ₂ ve Ca(OH) ₂ oluşur. Buhar basıncı $< 10^{-5}$ mm Hg'dir.
CaCl ₂	Hızlı fakat fazla verimli değildir. Denge buhar basıncı 0.2 mm Hg dir.
CaSO ₄	Hızlı fakat kapasite düşüktür. Rejenere edilebilir. Buhar basıncı 5×10^{-3} mm Hg'dir.
H ₂ SO ₄	Hızlı ve kapasite yüksektir. Bazik bileşiklerle kullanılmaz. Buhar basıncı 3×10^{-3} mm Hg'dir.
KOH	Hızlı ve kapasite yüksektir. Aminler için çok iyidir. Buhar basıncı 2×10^{-3} mm Hg'dir.
LiAlH ₄	Verim yüksek, yalnız inert çözücülerle kullanılır. H ₂ LiOH ve Al(OH) ₃ oluşur.
MgSO ₄	Hızlı ve yüksek kapasitelidir.
Na ₂ SO ₄	Yavaş ve verimli değil, kapasite yüksek ve 150°C'de rejenere edilebilir.

Not: Dielektrik sabiti 25°C içindir. Parantez içindekiler belirtilen sıcaklıktadır.

TABLO 5. BAZI ÇÖZÜCÜLERDEKİ ELEKTROLİTLERİN İLETKENLİKLERİ ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)

Çözücü	Dielektrik Sabiti	Elektrolit Tipi			
		1:1	2:1	3:1	4:1
Su	78.4	118-131	235-273	408-435	~560
Nitrometan	35.9	75-95	150-180	220-260	290-330
Nitrobenzen	34.8	20-30	50-60	70-82	90-100
Aseton	20.7	100-140	160-200		
Asetonitril	36.2	120-160	220-300	340-420	
Dimetilformaldehit	36.7	65-90	130-170	200-240	
Metanol	32.6	80-115	160-220		
Etanol	24.3	35-45	70-90		

Not: Sıcaklık 25°C ve konsantrasyonlar yaklaşık 10^{-3}M 'dir.

TABLO 6. SI BİRİMLERİ

a) Temel Birimler

Ölçülen	Birim	Sembol
Uzunluk	metre	m
Kütle	kilogram	kg
Zaman	saniye	s
Elektrik Akımı	amper	A
Termodinamik Sıcaklık	Kelvin derece	K
Miktar	mol	mol

b) Türetilmiş Birimler

Ölçülen	Birim	Sembol
Alan	metrekare	m^2
Hacim	metreküp	m^3
Yoğunluk	kilogram/metreküp	kg m^{-3}
Hız	metre/saniye	m s^{-1}
Basınç	newton/metrekare	N m^{-2}
Enerji	Joul(J)	$\text{kgm}^2\text{s}^{-2} = \text{Nm}$
Elektrik Yüğü	kulomb(C)	$\text{A} \cdot \text{s}$
Elektrik Direnci	ohm(W)	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-3} \text{A}^2 = \text{V A}^{-1}$

TABLO 7. ÖNEKLER

Değeri	Önek	Sembol
10^{12}	tera	T
10^9	giga	G
10^6	mega	M
10^3	kilo	k
10^{-3}	mili	m
10^{-6}	mikro	m
10^{-9}	nano	n

TABLO 8. SI OLMAYAN BAZI BİRİMLER

Ölçülen	Birim	SI Eşdeğeri
Uzunluk	angstrom (Å)	10^{-10} m
	mikron (μ)	10^{-6} m
Hacim	litre	10^{-3} m ³
Basınç	atmosfer (atm)	101.325 N m ⁻²
	torr (mm Hg)	133.322 N m ⁻²
Enerji	kalori (cal)	4.184 j
	elektron volt (ev)	0.16021×10^{-18} j

TABLO 9. BAZI SABİTELER

Elektrik yükü	$e = 1.60210 \times 10^{-19}$ c, 4.80298×10^{-10} esu
Plank sabiti	$h = 6.6262 \times 10^{-34}$ j.s, 6.6262×10^{-27} erg.s
Işık hızı	$c = 2.997925 \times 10^8$ ms ⁻¹
Rıgdber sabiti	$R = 1.09737312 \times 10^5$ cm ⁻¹
Boltzman sabiti	$k = 1.38062 \times 10^{-23}$ JK ⁻¹
Gaz sabiti	$R = 8.3143$ JK ⁻¹ mol ⁻¹ , $1,9872$ calK ⁻¹ mol ⁻¹ = 8.2053×10^{-2} lt atm K ⁻¹ mol ⁻¹
Faraday sabiti	$F = 9.648670 \times 10^4$ C mol ⁻¹
Elektronik kütle	$m_e = 9.109558 \times 10^{-28}$ g
Bohr magneton	$m_B = 9.274096 \times 10^{-24}$ Am ² , 9.274096×10^{-21} erg.gauss ⁻¹

KAYNAKLAR

1. Angelici, R.J., Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry, W.B. Saunders Comp. Philadelphia, 1977.
2. Porterfield, W.W., Inorganic Chemistry A Unified Approach, Addison-wesley Publishing Comp., California, 1984.
3. Huheey, J.E., Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, Harper and Row, Publishers, New York, 1978.
4. Mortimer, C.E., Chemistry, A Conceptual Approach, D.Van Nostrand Comp., New York, 1979.
5. Skoog, D.A., West, D.M., Principles of Instrumental Analysis, Holt-Saunders International Editions, Philadelphia, 1980.
6. Greenwood and Earnshaw, A., Chemistry of Elements, Pergamon Press 3th Edition, Great Britain, 1984.
7. IUPAC (Edited by Leigh, G.J.), Nomenclature of Inorganic Chemistry, Blackwell Science 3th Edition, Great Britain, 1999.