

T.C.  
Marmara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

**3, 3', 4, 4' - TETRAAMİNODİFENİLMETAN'IN  
ELDE EDİLİŞ KOŞULLARININ VE BAKIR (II)  
KOMPLEKSİNİN İNCELENMESİ**

**GÜLER SELMAN**  
Eczacı

Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi  
Analitik Kimya Anabilim Dalı  
Araştırma Görevlisi

Danışman  
Doç. Dr. EMRE DÖLEN

İstanbul 1984

Çalışmalarımı yönlendiren, her aşamasında titizlikle izleyen, ilgisini, değerli zamanını ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Doç. Dr. Emre Dölen'e öncelikle teşekkür ederim.

Bana rahat bir çalışma ortamı sağlayıp destekleyen değerli arkadaşlarım Sn. Kim.Yük.Müh. Mürşit Pekin'e Sn. Eczacı Erki Saygın ve Sn. Eczacı Mert Ülgen'e,

Yazılarımı özenle daktilo eden Sn. Ayça Turgay'a teşekkür ederim.

Güler Selman

## İ Ç İ N D E K İ L E R

1.GİRİŞ	1
2.GENEL BÖLÜM	2
2.1. Bis(2-nitroanilino)metan ve ilgili bileşikler	2
2.1.1. Bis(2-nitroanilino)metan	2
2.1.2. 3,3'-Dinitro-4,4'-diaminodifenilmetan	3
2.1.3. 3,3',4,4'-Tetraaminodifenilmetan	5
2.2. Koordinasyon bileşiklerinin oluşumu ve kararlılığı	6
2.2.1. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığı	6
2.2.2. Kararlılık sabitleri	7
2.2.3. Kararlılık sabitleri tayin yöntemleri	9
2.2.3.1. Optik yöntemler	
2.2.3.2. Potansiyometrik yöntemler	11
2.2.4. Calvin-Bjerrum yöntemi	16
2.2.5. Irwing-Rossotti yöntemi	18
3.DENEL BÖLÜM	24
3.1. Bis(2-nitroanilino)metan'ın elde edilmesi	24
3.1.1. Bis(2-nitroanilino)metan'ın kuru HCl gazı karşısındaki davranışı	24
3.1.2. Bis(2-nitroanilino)metan'ın indirgenmesi	25
3.2. 3,3'-Dinitro-4,4'-diaminodifenilmetan'ın elde edilmesi	28
3.3. 3,3',4,4'-Tetraaminodifenilmetan ın elde edilmesi	32
3.4. 3,3',4,4'-Tetraaminodifenilmetan'ın Bakır (II) kompleksinin kararlılık sabitlerinin tayini	34
3.4.1. Kullanılan yöntem ve aletler	34
3.4.2. Potansiyometrik titrasyonlar ve ligandın protonlanma sabitlerinin tayini	37
3.4.3. Kararlılık sabitlerinin tayini	41
4.SONUÇ	47
5.KAYNAKLAR	51

## 1. GİRİŞ

Bu çalışmada, o-nitroanilin ile formaldehidin kondensasyonundan oluşan bis(2-nitroanilino)metan'dan yola çıkılarak önce derişik klorür asidli ortamda bir çevrilme tepkimesi sonucunda 3,3'-dinitro-4,4'-diaminodifenilmetan elde edilmiştir. Çevrilme koşulları incelenerek bu konuda literatürde verilen yöntemlerin geçerlilikleri araştırılmış ve yeni bir çevrilme yöntemi geliştirilmiştir. 3,3'-dinitro-4,4'-diaminodifenilmetan'ın metalik kalay ve HCl ile 3,3',4,4'-tetraaminodifenilmetan'a indirgenmesinin optimum koşulları saptanmıştır.

Her üç maddenin çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri araştırılarak literatürde verilmiş bazı çözünürlüklerdeki yanlışlıklar düzeltilmiş, çözünürlükler konusunda yeni bulgular ortaya konmuştur.

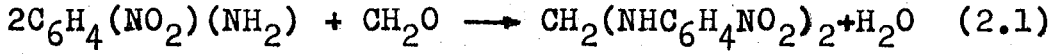
3,3',4,4'-tetraaminodifenilmetan'ın bakır (II) ile oluşturduğu kompleksin oluşumu potansiyometrik yoldan izlenerek kompleksin kararlılık sabitleri tayin edilmiştir. Elde edilen bilgiler yardımıyla oluşan kompleksin yapısının aydınlatılmasına çalışılarak bileşiminin  $C_{13}H_{16}N_4 \cdot CuCl_2$  olduğu saptanmıştır.

## 2. GENEL BÖLÜM

### 2.1. BIS(2-NİTROANİLİNO)METAN VE İLGİLİ BİLEŞİKLER

#### 2.1.1. Bis(2-nitroanilino)metan

o-Nitroanilin ile formaldehidin kondensasyonu ile edilir.



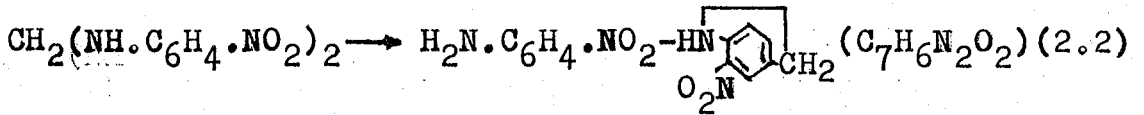
Kondensasyon m- ve p-nitroanilinlere oranla çok daha güçtür. o-Nitroanilin % 5 - 10 luk etanoldeki kaynar derişik çözeltilisine % 40 lık formaldehid çözeltilisinin aşırısı katılır. o-Nitroanilin kondensasyon ürünü üzerine etkisi söz konusu olduğundan 1 g lık o-nitroanilin porsiyonları ile çalışılması daha uygundur. Rengi koyulaşan çözeltiden altın sarısı renginde ve dallanmış iğneler biçiminde kristaller ayrılır. Birkaç gün bekletilen çözelti süzülür. Etanollü süzüntüde kalan ürünün kazanılması için su katılarak çöktürülür ve süzülür. Ele geçen kristaller ilk ürün ile birleştirilir ve etanolden yeniden kristallendirilir. (PULVERMACHER,1892). o-Nitroanilin-formaldehid mol oranının 1/4 olması önerilmektedir. (CARPIGNANO et al.,1959). o-Nitroanilin % 10 luk etanolde güç çözüldüğünden daha iyi bir yol olarak, 100 g o-nitroanilin 1 litre etanol ve 1 litre su karışımında ısıtılarak çözülür, üzerine 50 g % 40 lık formaldehid çözeltisi katılır, su banyosunda 1 litre sıvı yavaş yavaş damıtılır. Etanolün buharlaştırılması sonucu kondensasyon ürünü hemen hemen kantitatif olarak ayrılır. Ürün etanolden yeniden kristallendirilir. (MEYER ve ROHMER,1900) Reaksiyonun 60 °C de yapılması ve formaldehidin 10 - 15 dakika içinde yavaş yavaş katılması önerilmektedir. (KORSHAK,1971). Başka bir yöntem göre 200 g o-nitroanilin 400 ml etanoldeki çözeltilisine 100 g % 40 lık formaldehid 15 dakika içinde yavaş ya-

vaş katılır. Daha sonra karışıma 400 ml su katılır, oluşan çökelti süzülür. (LAZARUS,1964).

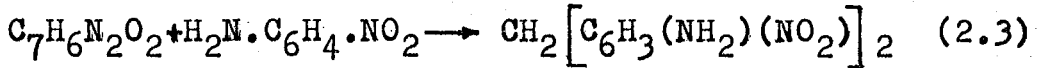
Alkolden kristallendirildiğinde altın sarısı iğnecikler, suda ve soğuk alkolde çözünmez. Sıcak alkol ve eterde çözünür. (PULVERMACHER,1892). E.N:195 °C (PULVERMACHER,1892); 190 - 192 °C (HUNT ve WAGNER,1951). 190 °C (ham ürün) ve 194 - 195 °C (alkolden) (CARPIGNANO et al.,1959). 201 - 202 °C (LAZARUS,1964).

Sıcak seyreltik klorür asidindeki çözeltisi sulu pikrin asidi çözeltisiyle kristalize bir pikrat tuzu, platin klorür ile sarı amorf bir çökelti verir. Altın çift tuzu çok kolay çözünür ve kuvvetli buharlaştırmayla yıldız biçiminde iğnecik grupları ayrılır. (PULVERMACHER,1892).

Klorür asidi ile kaynatmakla o-nitroanilin açığa çıkmaz. (PULVERMACHER,1892). Derişik klorür asidi ile bir çevrilme sonucunda 3,3'-dinitro-4,4'-diaminodifenilmetan verir. (MEYER ve ROHMER,1900). Reaksiyonun soğukta yapılması durumunda karmaşık yapıli amorf bir madde karışımı ayrılır. Sıcakta ise çevrilme ürünü olan 3,3'-dinitro-4,4'-diaminodifenilmetan ele geçer. Çevrilme reaksiyonu iki basamaklıdır. Önce asid etkisiyle bis(2-nitroanilino)metan, o-nitroanilin ve anhidro-m-nitro-p-aminobenzil alkol hidroklorürüne ayrışır.



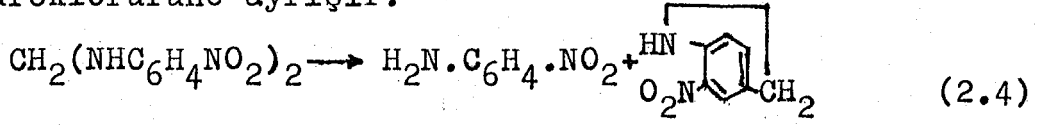
Su banyosu sıcaklığında çözünen bu maddeler yeniden kondenzasyon sonucu 3,3'-dinitro-4,4'-diaminodifenilmetan verirler (MEYER ve ROHMER,1900).



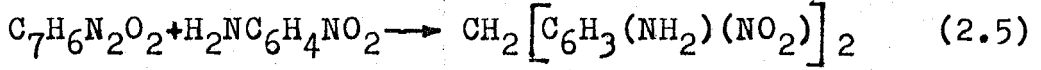
### 2.1.2. 3,3'-dinitro-4,4'-diaminodifenilmetan

Bis(2-nitroanilino)metanın derişik HCl ile ısıtılması sonucunda çevrilme ürünü elde edilir. Çevrilme tepkimesi iki basamaklıdır. Önce asid etkisi ile bis(2-nitroanilino)-

metan, o-nitroanilin ve anhidro m-nitro-p-amino benzil alkol hidroklorürüne ayrışır.



Su banyosu sıcaklığında çözünen bu maddeler yeniden kondense olarak 3,3'-dinitro-4,4'-diaminodifenil metan verirler:



Tepkime başlangıç ürününün 30 - 40 °C de on katı derişik klorür asidi ile işleme sokulması ile başlatılır. Daha sonra kaynar su banyosuna alınan karışımdan yavaş yavaş kuru HCl gazı geçirilir. Bir saat sonra çökmeye başlayan turuncu iğneler şeklindeki maddenin ayrılması birbuçuk saatte tamamlanır. Soğutulunca lapa görünümü alan karışım HCl gazı ile doyurulur. Birkaç saat kendi haline bırakılır. m-Nitro-p-aminobenzil alkolün klorür asidi tuzundan başlanmış ise 3,3'-dinitro-4,4'-aminodifenil metanın tümünün çökmesi birkaç günde tamamlanır. Çökelti cam pamuğundan süzülür, derişik klorür asidi ile yıkanır. Sıcak su ile işleme sokulan kristaller klorür asidinden temizlendiği için tuğla kırmızısı renk alır. Süzüldükten sonra glasiyel asetik asitten kristallendirilen ürünün verimi % 60 dır. (MEYER ve ROHMER,1900). Benzer bir yöntem kullanılarak bis(2-nitroanilino)metanın derişik klorür asidindeki kaynar karışımdan sekiz saat HCl gazı geçirilir ve onbeş saat 20 °C de kendi haline bırakılarak elde edilir. Bu durumda verim % 47,5 bulunmuştur. (KORSHAK, et al.,1971). Başka bir araştırmacı aynı sentezi on katı derişik HCl ile kırkbeş dakika ısıtarak yapmıştır. (LAZARUS,1964). Hidrolizleme yöntemi kullanılarak ise; 2 g 3,3'-dinitro-4,4'-diasetoaminodifenilmetan hidrolize uğratılarak alkolden kristallendirilmiş ve 1,2 g kırmızı kristaller biçiminde bir ürün elde edilmiştir. Yine hidrolizleme yöntemi kullanılarak 5 g 3,3'-dinitro-4,4'-difthalimidodifenilmetan 50 ml % 5 lik potasyum hidroksid çözeltisiyle bir saat kaynatılarak alkolden kristallendirilmiş ve 2,1 g kırmızı kristaller elde edilmiştir. (BUTLER ve ADAMS,1925).

Glasiyel asetik asidden kristallendirildiğinde kırmızı, sivri uçlu, yanları yuvarlak iğnecikler su, alkol, eter, benzende çözünmez. Glasiyel asetik asid ve asetonda oldukça güç çözünür. Sıcak nitrobenzende daha kolay çözünür. Sıcak fenolde çok fazla çözünür. Fenol alkolle seyreltilmiş olabilir. (MEYER ve ROHMER,1900). E.N.:228 - 230 °C (Benzen ve glasiyel asidden) (MEYER ve ROHMER,1900); E.N.: 233 - 235 °C (ham ürün) (LAZARUS,1964); E.N.:232 - 233 °C (alkolden) (BUTLER ve ADAMS,1925).

### 2.1.3. 3,3', 4,4'-tetraaminodifenilmetan

3,3'-dinitro-4,4'-diaminodifenilmetanın indirgenmesiyle elde edilir. 20 g başlangıç ürünü 40 g metalik kalay ve 160 ml derişik HCl ile iyi bir soğutucu altında yavaş yavaş indirgenir. Su banyosunda yarım saat ısıtılarak indirgeme sona erdirilir. Derişik NaOH çözeltisi ile soğutucu altında alkalilendirilir. Beyaz, kalay içeren çökelti süzülür. Suyu birkaç kez kaynatılır. Soğutulunca parlak, renksiz, yaprakçıklar biçiminde rombik kristaller oluşur. Ürün hemen hemen kantitatifdir. (MEYER ve ROHMER,1900). 3,3'-dinitro-4,4'-diaminodifenilmetan'ın kalay ve derişik klorür asidinin 105 - 110 °C deki çözeltisine katılması ve yarım saat ısıtılması önerilmiştir. (LAZARUS,1964). İndirgeme, demir rendeleriyle sulu ortamda 100 - 110 °C de yapılmıştır. (KORSHAK ve IZYNEEV,1969). Aynı indirgeme işleminin 40 dakikada yapılması önerilmiştir. Bu durumda ürün % 62 verimle elde edilir. (KORSHAK, et al.,1971). Katalitik indirgeme yönteminde ise 3 g başlangıç ürünü, 150 ml derişik klorür asidinde çözülür. ADAMS ve SHRINER 'in tanımladığı gibi platin oksid katalizörlüğünde hidrojenle indirgenir. Hesaplanan miktardaki hidrojen absorplandığı zaman kısmen kristalize tetramin içeren karışım ısıtılır, süzülür, kuruluğa yakın buharlaştırılır. Daha sonra su katılıp 1N NaOH çözeltisiyle tetramin çöktürülür. Sıcak sudan kristallendirilir. Ürün 1,8 gramdır. (BUTLER ve ADAMS,1925).

Sıcak sudan parlak, renksiz, yaprakçıklar biçiminde



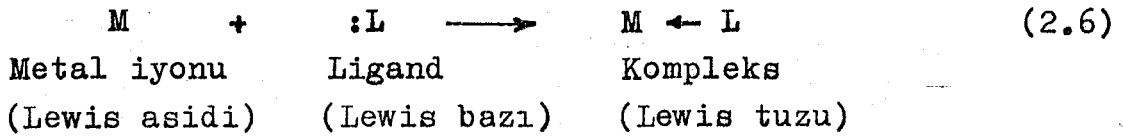
rombik kristaller. Havada yavaşca kahverengileşir. Eter ve asetonunda çözünmez. Benzen, toluen, mutlak alkolde güç çözünür. Soğuk suda çözünmez. Sıcak suda çok kolay çözünür. Sülfat, nitrat, klorür tuzları suda çok fazla çözünür. Klorür asidli çözeltisi demir (III) klorürle koyu kırmızı renk verir. Kristalize bir kloroplatinat tuzu elde edilemez (MEYER ve ROHMER,1900). E.N.:137 - 138 °C (benzenden) (MEYER ve ROHMER,1900); E.N.:142 - 143 °C (LAZARUS,1964); 138 - 139 °C (sudan) (BUTLER ve ADAMS,1925).

3,3', 4,4'-tetraaminodifenilmetan'ın asid sabitleri dimetilformamidli ortamda potansiyometrik olarak tayin edilmiş ve  $pK_{a1}=6,42 \pm 0,02$  ;  $pK_{a2}=5,63 \pm 0,03$  ;  $pK_{a3}=4,4 \pm 0,1$  ;  $pK_{a4}=2,7 \pm 0,1$  olarak bulunmuştur. (BALYATINSKAYA, et al.,1978).

## 2.2. KOORDINASYON BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUMU VE KARARLILIĞI

### 2.2.1. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığı

Koordinasyon bileşikleri Lewis asid-baz tepkimeleri sonucunda oluştuğundan birer Lewis asidi olan bütün metal iyonlarının koordinasyon bileşiği verme eğilimi vardır.



Genellikle bütün molekül ve iyonlar en az bir serbest elektron çiftine sahip oldukları için metal iyonları ile kompleks yapma eğilimindedirler. Genellikle metal komplekslerinin kararlılığı metal ve ligandın doğasına bağlıdır. Kararlılığı metal iyonu açısından etkileyen etkenler, metal iyonunun çapı, yükü, iyonlaşma gerilimi, kristal alan stabilizasyon enerjisi ve datif  $\pi$  bağlarının oluşumudur. Bu nedenle alkali metal iyonları kompleksleşme eğilimi en az, geçiş elementleri ise en fazla olan iyonlardır.

Çeşitli ligandlarla yapılan çalışmalar sonucu iki

değerlikli geçiş metal iyonlarının komplekslerinin kararlılığının ligandın cinsine bağlı olmaksızın Pd > Cu > Ni > Pb Co > Zn > Cd > Fe > Mn sırasını izlediği saptanmıştır. (MELLOR ve MALEY, 1947 - 1948). Çok sayıda araştırma bu sırayı destekleyen sonuçlar vermiştir. Ayrıca geçiş elementi serilerinde birinciden ikinciye, ikinciden üçüncüye geçişte kararlılıklar artar. Kararlılığı ligand açısından etkileyen etkenler ise ligandın bazikliği, ligand başına düşen metal kelat halkasının sayısı, kelat halkalarının büyüklüğü, donör atomun cinsi, sterik etkiler ve rezonanstır. Bunların arasında kararlılık üzerine en etkili olan ligandın bazikliğidir. Bir protona karşı büyük ilgisi olan bir ligand metal iyonlarına karşı da aynı davranışı gösterir. Genellikle oluşum sabitleri ile ligandın bazikliği doğrusal bir uygunluk içindedir. Ligandların baziklik kuvveti ile metal komplekslerinin kararlılıkları arasındaki ilişki benzer bir seri ligand için;

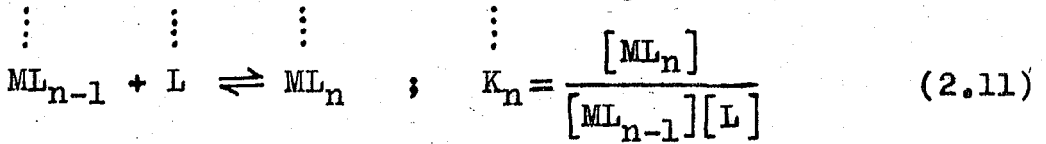
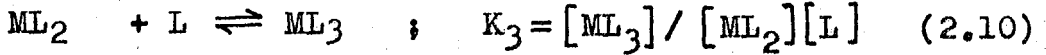
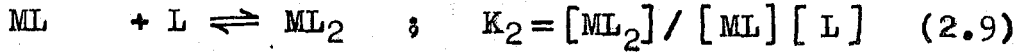
$$\log K = A pK_a + B \quad (2.7)$$

şeklindedir. (JONES et al., 1958). Buradaki A ve B sabitleri ligand ve metale bağlı olmayıp, kompleks bağlarının özelliklerine bağlıdır ve bunun bir ölçüsüdür.  $K_a$  toplam asid sabiti K toplam oluşum sabiti olmak üzere  $pK_a$  nın log K ya karşı veya  $K_n$  son dissosiyasyon olan protonun dissosiyasyon sabiti olmak üzere  $pK_n$  in log K ya karşı grafiği çizildiğinde genellikle bir doğru elde edilir.

### 2.2.2. Kararlılık sabitleri

Koordinasyon bileşiklerinin oluşumu ve dissosiyasyonu sırasında poliprotik asidlerde olduğu gibi birbirini izleyen dengeler vardır. M, koordinasyon sayısı n olan merkez metal iyonu, L de monodentat bir ligand olmak üzere; kompleks oluşumu ile ilgili basamakları ve her bir basamağın denge sabitini aşağıdaki şekilde gösterebiliriz.

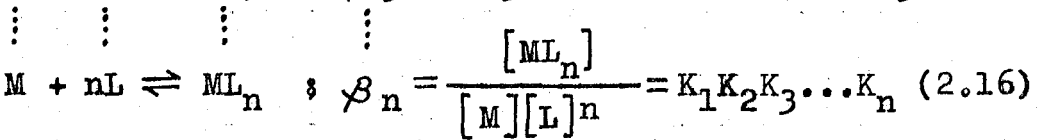
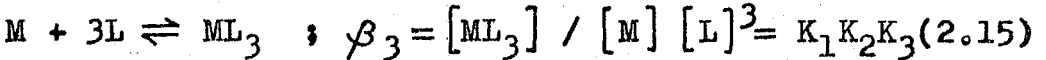
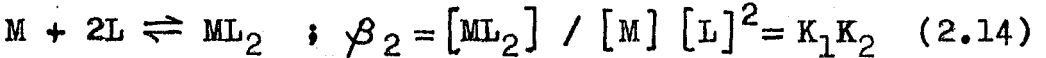
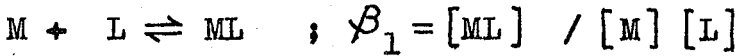




Burada her bir basamağı belirleyen  $K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$  denge sabitlerine ara basamak oluşum veya kararlılık sabitleri adı verilir. Buna göre  $ML_n$  kompleksi için stokiyometrik kararlılık sabiti;

$$c_{K_n} = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad (2.12)$$

olur. Kompleks oluşumundaki denge ilişkileri başka bir biçimde de gösterilebilir:



Burada kompleks oluşumunun basamaklarını belirleyen  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots, \beta_n$  denge sabitlerine toplam oluşum sabitleri veya kararlılık sabitleri adı verilir. Bazı durumlarda dengenin konumunun bu biçimde belirtilmesi daha kullanışlıdır. Toplam oluşum sabiti  $\beta_i$  ile ara basamak oluşum sabiti  $K_i$  arasındaki ilişki aşağıdaki genel bağıntı ile verilir:

$$\beta_k = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots \quad K_k = \prod_{i=1}^{i=k} K_i \quad (2.17)$$

Buna göre metal kompleksi için toplam kararlılık sabiti,

$$\beta_n = c_{K_1} \cdot c_{K_2} \cdot c_{K_3} \dots c_{K_n} \quad (2.18)$$

olur. Burada adı geçen sabitler aktivitelere göre belirtilmiş olduklarından gerçek veya termodinamik sabitlerdir.

Konsantrasyonlara göre belirtilen görünür sabitlerden bunlara geçebilmek için aktivite katsayılarını göz önüne almak gereklidir. Kararlılık sabitlerinin belirlenmesi ile ilgili ölçümler ancak sulu çözeltilerde veya su içeren karışık çözeltilerde yapılabilir. Seyreltik çözeltilerde aktiviteler yerine konsantrasyonlar alınabilirse de ideal durumda sapma 0,001 M çözeltilerde bile oldukça büyüktür. Bu hataları önlemek için,  $KNO_3$ ,  $KClO_4$  gibi kompleks oluşturmeyen tuzlar yardımı ile iyonik kuvvet sabit tutulur. Böylece aktivite katsayılarının gerçek değeri bilinmemekle birlikte sabit kabul edilebilir. Bu yolla iyonik kuvveti sabit tutulan çözeltilerden görünür kararlılık sabitleri tayin edilebilir. Buradan, aktivite katsayılarının bire eşit olduğu sonsuz seyreltiklikteki kararlılık sabitleri ekstrapolasyonla bulunabilir. Genellikle aynı deneme koşullarında elde edilen görünür kararlılık sabitlerinin karşılaştırılması benzer sistemlerin bağıl kararlılıkları hakkında yeterli bilgi verdiğinden görünür kararlılık sabitlerinin hesaplanması ile yetinilir.

### 2.2.3. Kararlılık sabitleri tayin yöntemleri

#### 2.2.3.1. Optik yöntemler

Bir çözeltinin optik yoğunluğu, dengedeki bileşenlerden birinin bağıl konsantrasyonunu belirlemek için kullanılabilir. Bunun için ortamdaki maddelerden yalnız birinin belirlenebilir bir renge sahip olması veya öteki renkli maddelerin girişiminin bir düzeltme uygulanarak giderilebilmesi ve ölçülen renkli maddenin BEER yasasına uyması gerekir. Absorpsiyon ölçümünde dalga boyunu kontrol etmek gerektiğinden ölçümler bir spektrofotometre ile yapılmalıdır.

\* Basit bir kompleks oluşum dengesini göz önüne alalım:



Kullanılan dalga boyu aralığında absorpsiyon yapan tek madde

\*) Basitlik amacıyla yükler gözönüne alınmamıştır.

de ML kelatı ise, BEER yasasının geçerli olması koşuluyla sabit ışık yolu için çözeltinin optik yoğunluğu,

$$[ML] = k.A \quad (2.20)$$

olur. Burada k orantı katsayısıdır. Kararlılık sabitini tayin etmek için iki optik yöntem kullanılabilir.

1) Eşit optik yoğunlukta değişik konsantrasyonlarda metal ve kelat yapıcı içeren iki çözelti için,

$$(ML)_1 = k.A_1 \quad (2.21)$$

ve  $(ML)_2 = k.A_2 \quad (2.22)$

yazılabilir.  $A_1 = A_2$  olduğundan,

$$(ML)_1 = (ML)_2 = (ML) \quad (2.23)$$

olur. Buna göre,

$$K = \frac{(ML)}{[C_{M_1} - (ML)][C_{L_1} - (ML)]} = \frac{(ML)}{[C_{M_1} - (ML)][C_{L_2} - (ML)]} \quad (2.24)$$

yazılır. Burada:

$C_{M_1}$  ve  $C_{M_2}$ : Birinci ve ikinci çözeltilerdeki serbest ve bağlı metal türlerinin konsantrasyonu  
 $C_{L_1}$  ve  $C_{L_2}$ : Birinci ve ikinci çözeltilerdeki serbest ve bağlı kelat yapıcı türlerin toplam konsantrasyonu

$C_M$  ve  $C_L$  değerleri deneysel olarak bilindiği için bu denklem (ML) ve K için çözülebilir.

2) Kararlılık sabitinin tayini için ikinci yöntem, reaksiyon bileşenlerinden birinin çok aşırısının bulunduğu ortamda kelat oluşumunun tam olduğu düşüncesine dayanır. Bu yöntemin uygulanabilmesi için kullanılan dalga boyunda aşırısı bulunan bileşenin zayıf bir absorpsiyon bandına bile sahip olmaması gerekir. Optik yoğunluk ölçümleri kelat oluşumunun tam olmadığı konsantrasyonlarda yapılır ve kelat konsantrasyonu BEER yasasından hesaplanır. Oluşan kelatın formülü bilinirse, serbest metal iyonu ve kelat yapıcı kon-

santrasyonları tayin edilebilir ve K hesaplanabilir.

OSTWALD seyreltiklik yasası ile BEER yasası birleştirilerek komplekslerin dissosiasyon sabitlerini veren bir formül elde edilmiştir. (BABKO,1947).

$$\Delta = \frac{D_1 - D_n}{D_1} \sqrt{\frac{K_d}{C_1}} (\sqrt{n} - 1) \quad (2.25)$$

Burada  $\Delta$  : Kompleks konsantrasyonu  $C_1$  den  $C_n$  'e seyreltildiğinde absorpsiyonun fraksiyonel azalması.

$K_d$  : Dissosiasyon sabiti

$n$  :  $C_1/C_n$  seyreltme derecesi

Bu bağıntının çıkarılmasında  $\alpha$  'nın küçük bir kesir olduğu yani  $1-\alpha \approx 1$  olduğu yaklaşımı yapılmıştır. Bu bağıntı belirli durumlarda yaklaşık bir K değeri elde edilmesinde kullanılabilir ve yalnız OSTWALD seyreltiklik yasasının geçerli olduğu durumlarda uygulanabilir.

#### 2.2.3.2. Potansiyometrik yöntemler

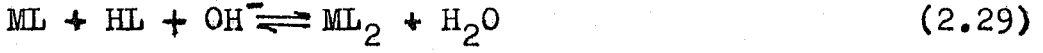
Kelat oluşumu, bir veya daha fazla sayıdaki zayıf asid protonunun ayrılması veya baz konsantrasyonundaki bir azalma ile birlikte yürür. Kelat yapıcı maddelerin asid biçimleri ile metal iyonlarının kelat oluşturması sonucunda ortamdaki hidrojen iyonu konsantrasyonu artar, yani pH azalır. Metallerin belirli bir kelat yapıcı ile birleşme eğiliminin fazlalığı pH daki düşmenin büyüklüğüyle elele gider.



Ortamin pH değişimi gözlenerek kelatlaşma veya kompleksleşme çabuk ve basit bir yöntemle belirlenebilir. Aynı zamanda bu yöntemle bir kelat yapıcı ile birleşen çok sayıda metalin bağıl kompleksleşme eğilimleri saptanabildiği gibi sulu çözeltilerde nicel ölçümler yapılabilir ve kararlılık sabitleri de tayin edilebilir.

Uygulamada metal iyonu ve Ligand karışımları bir

bazla potansiyometrik olarak titre edilerek reaksiyonun gidişi izlenir.



Harcanan baz miktarı oluşan kelat miktarıyla eşdeğerdir. Titrasyon çoğu kez bir çökelti oluşmasıyla sona erer. Buna karşılık hidrofilyk grup içeren kelatların oluşumunda çökelti ortaya çıkmaz ve böyle durumlarda karışımın titrasyon eğrisinin ligandın titrasyon eğrisine göre alçalması kelatlaşma için en doyurucu nitel ve nicel sonuçları verir.

Kararlılık sabitlerinin potansiyometrik yöntemle tayini ilk kez BJERRUM tarafından ortaya atılmıştır. (BJERRUM, 1941). BJERRUM herhangi bir durumda çözeltide bulunan her bir metal iyonu başına bağlı donör grupların (ligandların) ortalama sayısını ( $\bar{n}$ ) ile göstermiştir. Buna göre ( $\bar{n}$ ) oluşum derecesi,

$$\bar{n} = \frac{\text{Kompleksleşen ligandın toplam konsantrasyonu}}{\text{Toplam metal konsantrasyonu}} \quad (2.30)$$

$$\bar{n} = \frac{\text{Kompleksleşen ligand}}{T_M} \quad (2.31)$$

$$\bar{n} = \frac{T_L - [\text{serbest ligand}]}{T_M} = \frac{T_L - [L]}{T_M} \quad (2.32)$$

olarak yazılabilir. Burada:

$T_L$  = Ortamda bulunan ligand türlerinin toplam konsantrasyonu

$T_M$  = Ortamda bulunan bütün metal türlerinin toplam konsantrasyonu

$L$  = Serbest ligand konsantrasyonu

Serbest ligand konsantrasyonu başlangıçtaki toplam ligand konsantrasyonundan kompleksleşen ligand konsantrasyonu çıkartılarak doğrudan bulunabilir. Çözeltide bulunan iyon türlerinin tümünü göz önüne alarak,

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_n]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]} = \frac{\sum_{n=1}^N n[ML_n]}{M + \sum_{n=1}^N [ML_n]} \quad (2.33)$$

yazılabilir. Burada N metalin koordinasyon sayısı ve n arabasamak sayısıdır. Bu formüldeki ML, ML<sub>2</sub> ....değerleri yerine arabasamak kararlılık sabiti ifadelerinden bulunan değerler konulursa,

$$\bar{n} = \frac{K_1[L] + 2K_1K_2[L]^2 + \dots + NK_1K_2\dots K_n[L]^N}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \dots + K_1K_2\dots K_n[L]^n} \quad (2.34)$$

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^N nK_n[L]^n}{1 + \sum_{n=1}^N K_n[L]^n} \quad (2.35)$$

denkleme ele geçer. Bu denklem BJERRUM tarafından oluşum fonksiyonu olarak adlandırılmıştır. Böylece oluşum sabitle-  
rinin tayini, N tane denklemin çözümüne indirgenir. Uygulama-  
mada bu çözüm grafik yoldan yapılır. Oluşum fonksiyonu,  
toplam kararlılık sabitleri kullanılarak,

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + N\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (2.36)$$

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^N n\beta_n[L]^n}{[M] + \sum_{n=1}^N \beta_n[L]^n}$$

biçiminde de yazılabilir.

Bir sistemin kararlılık sabitlerinin grafiksel yol-  
dan bulunması için uygulamada  $pL = \log(1/L) = -\log[L]$  alınarak  $\bar{n} = f(pL)$  grafiği çizilir. Bu grafiğe oluşum eğrisi adı verilir. Oluşum eğrisinin çiziminden sonra sabitlerin bulunması için iki yol izlenebilir:

- 1)  $\bar{n} = n - 1/2$  olduğu noktada ortamdaki  $ML_{n-1}$  ve



$ML_n$  türlerinin miktarlarının eşit olduğu olgusuna dayanılarak bütün yarım  $\bar{n}$  değerleri için ligand konsantrasyonunun tersi alınır:

$$k_n = \left( \frac{1}{L} \right) \bar{n} = n - \frac{1}{2} \quad \text{veya} \quad \log k_n = (pL) \bar{n} = n - \frac{1}{2} \quad (2.38)$$

Bu durum aşağıdaki gibi açıklanabilir.

Bağlı olan bir grubun ayrılma eğilimi, halen bağlı bulunan grupların sayısı olan  $n$  ile doğru orantılı, yeni bir grubun bağlanma eğilimi ise doldurulmamış yerlerin  $(N - n)$  sayısı ile orantılıdır. Böylece, birbirini izleyen iki sabit arasındaki oran,

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = \left( \frac{n+1}{n} \right) \cdot \left( \frac{N-n+1}{N-n} \right) \quad (2.39)$$

şeklinde gösterilir. Başka bir deyimle, birbirini izleyen iki oluşum sabiti arasındaki oran halen bağlı bulunan grupların bağlı sayısı  $n / (n + 1)$  ile ters ve doldurulmamış yerlerin bağlı sayısı olan  $(N - n + 1) / (N - n)$  ile de doğru orantılıdır.

BJERRUM ardışık iki oluşum sabiti arasındaki oranın ifadesine  $x$  yayılma faktörünü (spreading factor) sokmuştur:

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = \frac{(n+1)(N-n+1)}{n(N-n)} \cdot x^2 \quad (2.40)$$

yayılma faktörünün bire eşit olduğu durumda ardışık oluşum sabitleri arasındaki oran istatistik koşullarca önceden belirlenene tam olarak uyar. Yayılma faktörü birden büyük olduğu zaman oluşum sabitleri arasında daha büyük bir fark vardır.  $N=2$  olduğu basit durumda,

$$k_1 / k_2 = 4 x^2 \quad (2.41)$$

olur.  $K$  = toplam fonksiyonun denge sabiti olmak üzere ortalama sabit,

$$k = (k_1 \cdot k_2)^{1/2} = K^{1/2} \quad (2.42)$$

$$k_1 = 2 \times k \quad (2.43)$$

$$k_2 = k/2x \quad (2.44)$$

olur.  $k_1$  ve  $k_2$  nin bu değerleri  $N=2$  alınarak genel oluşum fonksiyonunda (Formül - 2.34) yerine konulursa,

$$\bar{n} = \frac{2xk(L) + 2k^2(L)^2}{1 + 2xk(L) + k^2(L)^2} \quad (2.45)$$

elde edilir.  $\bar{n}=1$  için

$$k = 1/(L) \quad (2.46)$$

olur. BJERRUM bunun genel durumunda  $N$  in herhangi bir değeri için geçerli olduğunu göstermiştir. Böylece "ortalama sabit" veya toplam sabit  $K$  nin  $N$  incidereceden kökü, oluşma derecesi  $n/N=0,5$  olduğunda serbest ligand konsantrasyonunun tersine eşittir. Uygulamada yayılma faktörü  $x$ 'e önem vermeden  $\bar{n}$ 'in  $\log 1/L$  veya  $pL$  ye karşı grafiği çizilir ve  $\log k$  değerleri grafikten doğrudan okunur.

$\bar{n}=1/2$  için (Formül 2.34) ile (Formül 2.39) dan

$$k_1(L) + \frac{3 [k_1(L)]^2}{4x^2} = 1 \quad (2.47)$$

bulunur ve  $x$ ,  $k_1(L)$  ye oranla çok büyük olduğundan ikinci terim ihmal edilerek,

$$k_1 = 1/(L) \quad (2.48)$$

elde edilir.  $\bar{n}=3/2$  durumunda ise (Formül 2.44) ve (Formül 2.45) den,

$$k_2(L) - \frac{3}{4x^2 [k_2(L)]} = 1 \quad (2.49)$$

ve gene  $x$ 'in büyük değerleri için,

$$k_2 = 1/(L) \quad (2.50)$$

bulunur. Böylece,  $k_1$  ve  $k_2$  ile  $(L)$  arasındaki ilişki  $x$ 'in değerlerine bağlıdır ve yalnız  $x$ 'in çok büyük olduğu durumlarda çözüm basittir. (Formül 2.48 ve 2.50). Bu koşullar altında  $k_1$  ve  $k_2$ ,  $k$  durumunda olduğu gibi  $\bar{n}$  nin  $1/(L)$

veya pL ye karşı çizilen eğirisinden grafik yolla tayin edilebilir.

Genel olarak,

$$k_n = \left( \frac{1}{(L)} \right) \bar{n} = n - \frac{1}{2} \quad (2.51)$$

yazılabilir.

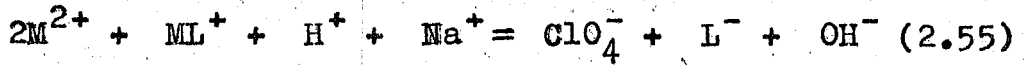
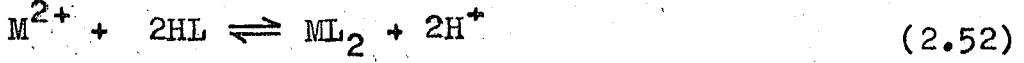
Çeşitli araştırmacılar tarafından bu yöntem geliştirilerek ve değiştirilerek uygulanmıştır. (CALVIN ve WILSON, 1945). CALVIN ve WILSON suda çözünmeyen veya az çözünen kelat yapıcılar durumunda % 50 dioksan içeren sulu çözeltilerde cam elektrodla ölçüm yapmışlardır. Daha sonra böyle ortamlardaki ölçümlerin en fazla 0,3 pH birimi hata ile olabileceği gösterilmiştir.

#### 2.2.4. CALVIN - BJERRUM yöntemi

Komplekslerin kararlılık sabitlerinin potansiyometrik yoldan tayinine ilişkin BJERRUM yöntemi CALVIN ve WILSON tarafından değişik bir biçimde uygulanmıştır. BJERRUM yöntemi ligandın asid biçiminin veya tuzunun bir kez tek başına bir kez de metal iyonu varlığında standart baz çözeltili ile titrasyonu üzerine temellenir. Elde edilen titrasyon eğrileri yardımıyla  $\bar{n}$  ve pL değerleri hesaplanır. Ligandın veya tuzunun yeterli kuvvette asid olmaması veya tuzunun elde edilememesi gibi durumlarda yöntem başarısızlığa uğrar. Buna karşılık CALVIN ve WILSON titrasyonlardan önce ortama belirli ve bilinen miktarda standart asid çözeltilisi katılması yöntemini getirmişlerdir. (CALVIN ve WILSON, 1945). Bu yöntemi % 50 dioksan içeren ortamlarda 3-n-propilsalisilaldehid, trifluoroasetilaseton ve 2-hidroksil-naftaldehid'in bakır(II) komplekslerinin kararlılık sabitlerinin tayinine uygulamışlardır.

CALVIN-BJERRUM yöntemi olarak adlandırılan bu yöntem FREISER ve çalışma arkadaşları tarafından birden fazla asidik veya bazik grup içeren kelat yapıcılara uygulanabilecek biçimde geliştirilerek genelleştirilmiştir. (FREISER et al.,

1952). Örneğin 8-hidroksikinolin gibi zayıf bir asid grubuna ek olarak bir bazik grup içeren maddeler durumunda protonlanmış azotun asid sabiti  $K_{NH}$  ve fenol grubunun asid sabiti de  $K_{OH}$  alınarak aşağıdaki bağıntılar yazılabilir.



Burada  $T_M$  = toplam metal konsantrasyonu  $T_{HL}$  = toplam ligand konsantrasyonu; A = katılan asid aşırısıdır. Denklemlerdeki  $ClO_4^-$  iyonu asidin perklorat asidi olarak katılmasından ve metallerin perklorat tuzlarının kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Bu bağıntılardan metal iyonuna bağlı ortalama ligand sayısını veren  $\bar{n}$  ve serbest ligand konsantrasyonu,

$$\bar{n} = \frac{1}{T_M} \left[ T_{HL} - S \left( \frac{K_{NH} + H^+}{K_{NH} + 2H^+} \right) \right] \quad (2.57)$$

$$L^- = \frac{S \cdot K_{NH} \cdot K_{OH}}{H^+(K_{NH} + 2H^+)} \quad (2.58)$$

olarak elde edilir. Burada,

$$S = 2T_{HL} + A - Na^+ + OH^- - H^+ \quad (2.59)$$

dır. Bu hesaplamalar herhangi bir değişikliğe gerek olmaksızın üç değerlikli metal iyonları için de uygulanabilir. 8-hidroksikinolinsülfonik asid gibi bir zayıf ve bir kuvvetli asid grubu yanında bir bazik grup içeren maddeler için aynı denklemler,

$$S = 2T_{HL} + A - Na^+ + OH^- - H^+ \quad (2.60)$$

alınarak uygulanabilir. Arabasamak kararlılık sabitleri olan  $K_1$  ve  $K_2$ ,  $\bar{n} = f(pL)$  grafiğinden  $\bar{n} = 1/2$  ve  $\bar{n} = 3/2$  değer-

leri için elde edilir. FREISER ve çalışma arkadaşları bu yöntemi kullanarak % 50 dioksan içeren ortamlarda 8-hidroksikinolinin çeşitli metallere oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerini tayin etmişlerdir. Tayinlerdeki olası hata kaynağının bazı metal iyonlarının hidrolizlenmesi olduğu belirtilmektedir.

### 2.2.5. IRWING - ROSSOTTİ YÖNTEMİ

IRWING ve ROSSOTTİ metal komplekslerinin stabilite tayini yöntemini daha da geliştirmişlerdir. (IRWING ve ROSSOTTİ, 1953). Proton ligand kompleksi için oluşum derecesi,

$$\bar{n}_A = \frac{\text{Liganda bağlı toplam proton konsantrasyonu}}{\text{Serbest ligand konsantrasyonu}} \quad (2.61)$$

$$\bar{n}_A = \frac{T_H - [H]}{T_L - \bar{n} \cdot T_M} \quad (2.62)$$

yazılabilir. Burada  $T_H$  = disosiyasyon olabilen toplam hidrojen (proton) konsantrasyonu ve  $[H]$  = serbest proton konsantrasyonudur.

Bu bağıntıdan,

$$\text{Serbest ligand konsantrasyonu} = T_L - \bar{n} T_M = \frac{T_H - [H]}{\bar{n}_A} \quad (2.63)$$

olarak bulunur. Bu değer (2.32) de yerine konularak metal - ligand kompleksinin oluşum derecesi için,

$$\bar{n} = \frac{T_L - \frac{T_H - [H]}{\bar{n}_A}}{T_M} \quad (2.64)$$

bağıntısı elde edilir. Proton - ligand kompleksinin oluşum derecesi için metal - ligand kompleksininkine benzer biçimde,

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_{j=1}^j j [LH_j]}{\sum_{j=0}^j [LH_j]} = \frac{\sum_{j=0}^j j \beta_j^H [H]^j}{\sum_{j=0}^j \beta_j^H [H]^j} \quad (2.65)$$

yazılabilir. Bunların sonucu olarak metale bağlı olmayan ligand konsantrasyonu,

$$\begin{aligned} \text{Serbest ligand konsantrasyonu} &= T_L - \bar{n}T_M = \\ &= [L] \sum_{j=0}^J \beta_j^H [H]^j \quad (\beta_0 = 1) \end{aligned} \quad (2.66)$$

olur ve buradan

$$pL = \log \frac{\sum_{j=0}^J \beta_j^H [H]^j}{T_L - \bar{n} \cdot T_M} \quad (2.67)$$

bulunur.

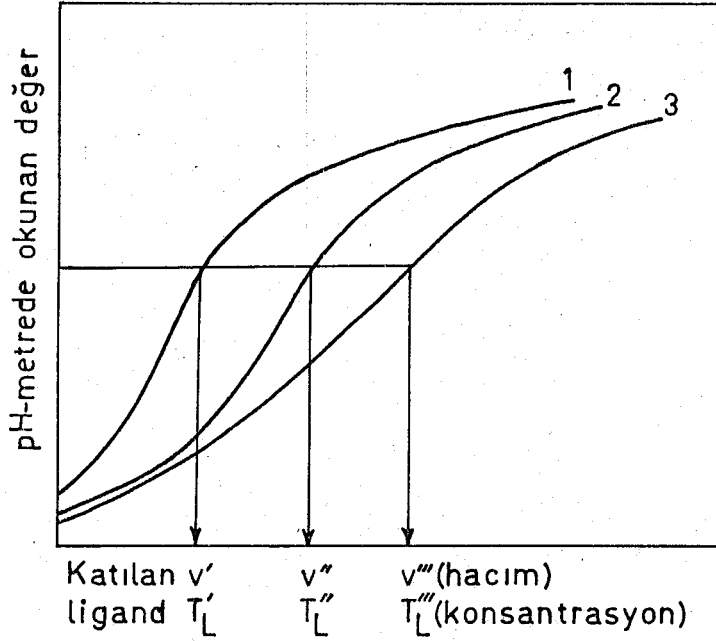
$T_H$  değerini genel olarak ele alalım. Toplam konsantrasyonu  $T_L$  olan ve  $HyL$  biçiminde disosiye olabilir hidrojen taşıyan yeterli miktarda liganda  $E$  konsantrasyonunda mineral asid katılırsa disosiye olabilen proton konsantrasyonu  $E + yT_L$  olur\*. Ortama  $Na^+$  sodyum iyonu konsantrasyonu verecek kadar alkali olarak  $NaOH$  katıldığında toplam asidlik,

$$T_H = E + yT_L - Na + [OH] \quad (2.68)$$

olur. Hidrolizden kaynaklanan son terim genellikle ötekilerin yanında ihmal edilebilir.  $\bar{n}_A$ ,  $\bar{n}$  ve  $pL$  değerlerinin (2.62), (2.64) ve (2.67) denklemlerinden hesaplanması için  $[H]$  değerinin duyarlı olarak bilinmesi gereklidir. Burada iki güçlük ortaya çıkar.

1) Değerler, metal varken veya yokken mineral asid ve ligand için tek bir pH titrasyon eğrisinden alındığında, asidin çok olması durumunda  $Na$  ve  $[OH]$  ihmal edilebilir ve burada  $E \gg T_L$  olduğundan  $[H] \approx E$  elde edilir. Hesaplanan  $T_H - [H]$  değeri  $[H]$  daki küçük hatalara büyük oranda bağımlıdır. Aşağıdaki yöntem bu güçlüğü büyük oranda üstesinden gelir. Mineral asidin tek başına titrasyonuna ilişkin

\* ) Amonyak veya etilendiamin gibi ligandlar için  $y=0$ ; glisin, oksin, asetilaseton veya salisilaldehid gibi ligandlar için  $y=1$ ; oksalik asid veya EDTA disodyum tuzu gibi ligandlar için de  $y=2$  dir.



Şekil - 2.1: Eğri - 1: Tek başına mineral asid; Eğri - 2: Mineral asid ve ligand; Eğri - 3: Mineral asid, ligand ve metal. Eğri - 2 ve 3 okusun gibi ligandlar için tipiktir. Üç eğrinin birbirine göre bağıl konumları ligandın doğasına bağlıdır.

Eğri- 1 üzerindeki noktalar

$$[H]' = E' + [OH]' + Na' \quad (2.69)$$

bağıntısıyla verilir. Mineral asid ve ligand karışımının titrasyonuna ilişkin Eğri - 2 üzerindeki noktalar (2.62) denkleminde bulunan

$$[H]'' = E'' + [OH]'' - Na'' + yT_L'' - \bar{n}_A''T_L'' \quad (2.70)$$

bağıntısı ile belirlidir. Her iki çözelti için pH-metrede okunan değer (B ordinatı) aynı olduğundan  $\{H\}' = \{H\}''$  ve  $\{OH\}' = \{OH\}''$  dir ve aynı iyonik kuvvetteki çözeltiler için  $[H]' = [H]''$  ve  $[OH]' = [OH]''$  alınabilir. Bu durumda,

$$\bar{n}_A'' = \frac{(E'' - E') - (Na'' - Na') + yT_L''}{T_L''} \quad (2.71)$$

olur. Her iki titrasyon için başlangıç hacmi  $V^0$ , mineral asid konsantrasyonu  $E^0$  ve toplam ligand konsantrasyonu  $T_L^0$

aynıysa ve  $Na'$  ile  $Na''$  noktalarına ulaşmak için  $N$  konsantrasyonunda  $v'$  ve  $v''$  hacimlerinde alkali katılmışsa;  $E' = V^{\circ}E^{\circ}/(V^{\circ} + v')$ ;  $E'' = V^{\circ}E^{\circ}/(V^{\circ} + v'')$ ;  $Na' = v'N/V^{\circ} + v'$ ;  $Na'' = v''N/(V^{\circ} + v'')$ ;  $T_L' = V^{\circ}T_L^{\circ}/V^{\circ} + v'$  ve  $T_L'' = V^{\circ}T_L^{\circ}/(V^{\circ} + v'')$  olacağından (2.71) bağıntısından,

$$\bar{n}_A = \left\{ y_{T_L^{\circ}} + \frac{(v' - v'')(N + E^{\circ})}{(V^{\circ} + v')} \right\} / T_L^{\circ} \quad (2.72)$$

ve  $N \gg E^{\circ}$  ve  $V^{\circ} \gg v'$  olması durumunda da,

$$\bar{n}_A = \left\{ y_{T_L^{\circ}} + \frac{(v' - v'')N}{V^{\circ}} \right\} / T_L^{\circ} \quad (2.72a)$$

bağıntısı elde edilir.  $\bar{n}_A$  değerleri (2.72) veya (2.72a) bağıntılarından kolaylıkla hesaplanır.

2) Diğer bir güçlük (2.65) denkleminde ligand-proton kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında ortaya çıkar. Bu sabitlerden  $j$  değerini elde edebilmek için en az  $j$  tane birbirinden farklı  $\bar{n}_A$  değeri bilinmelidir. (IRVING ve ROSSOTTI, 1953). Bunların bilinmesi her durumda karşılık olan  $[H]$  değerlerinin bilinmesini gerektirir. Sulu çözeltilerde, pH-metre  $p\{H\}$  değeri bilinen tampon çözeltiler kullanılarak ayarlandığından,

$$-\log\{H\} = p\{H\} = B \quad (2.73)$$

dir. Burada  $B = pH$ -metrede okunan değerdir. VAN UITERT ve HAAS daha genel bir bağıntı vermişlerdir. (VAN UITERT ve HAAS, 1953).

$$-\log(H) = B + \log(f) + \log U_H^{\circ} \quad (2.74)$$

Burada  $f =$  hidrojen iyonunun aynı sıcaklık ve iyonik kuvvetteki çözücü karışımındaki aktiflik katsayısı ve  $U_H^{\circ} =$  sıfır iyonik kuvvet için düzeltmedir. Bu bağıntı su ve su-dioksan karışımları için eşit oranda geçerlidir; saf etanol için de kullanılabilir. (VAN UITERT ve FERNELIUS, 1953). Su için  $U_H^{\circ} = 1$  ve birim aktiflik katsayısında  $(H) = 1/\text{antilog } B$  dir. Genel durumda  $1/\text{antilog } B = [H] f U_H^{\circ}$  değerleri (2.65) deki daha güç belirlenebilen  $[H]$  değerleri yerine konulursa proton ve ligand kararlılık sabitlerinin değerleri  $P_{K_j}^H$  ile gösterilen



pratik sabitler'e dönüşür. Pratik sabitler stokiyometrik sabitlerle,

$$C_{K_j}^H = f U_H^0 P_{K_j}^H \quad (2.75a)$$

$$C_{P_j}^H = (f U_H^0)^j P_{K_j}^H \quad (2.75b)$$

bağıntılarıyla ilişkilidir.  $\log f U_H^0$  değeri bilinen hidrogen iyonu konsantrasyonlarındaki çözeltiler kullanılarak  $p[H]$  nın  $B'$  ye karşı değişim doğrusundan grafiksel olarak bulunur ve pratik sabitlerinin stokiyometrik sabitlere dönüştürülmesinde kullanılır.

Mineral asid, ligand ve metal iyonu karışımının titrasyonunu gösteren 3 eğrisi üzerindeki herhangi bir nokta için

$$[H]''' E''' - y T_L''' - [OH]''' - Na''' - \bar{n}_A''' T_L''' - \bar{n}_A''' n''' T_M''' \quad (2.76)$$

yazılabilir. pH-metrede okunan değer  $B$  ve bu çözeltinin iyonik kuvveti (2.70) dekinin aynı ise 2 eğrisi üzerindeki aynı  $B$  ordinatına sahip bir nokta için  $[H]'' = [H]'''$ ,  $[OH]'' = [OH]'''$  ve  $\bar{n}_A'' = \bar{n}_A'''$  olur. Böylece,

$$\bar{n} = (E'' - E''') + (T_L'' + T_L''')(y - \bar{n}_A) - (Na'' - Na''') / \bar{n}_A''' T_M''' \quad (2.77)$$

olur. Başlangıç hacimleri  $V^0$ , asid konsantrasyonları  $E^0$ , her iki çözeltideki ligand konsantrasyonu birbirine eşit olup  $T_L^0$  ise ve  $Na''$  ve  $Na'''$  noktalarına ulaşmak için konsantrasyonu  $N$  olan alkaliden  $v''$  ve  $v'''$  hacimlerinde katılmışsa,

$$\bar{n}'' = (v''' - v'') N + E^0 + T_L^0 (y - \bar{n}_A) / (V^0 + v'') \bar{n}_A''' T_M''' \quad (2.78)$$

elde edilir.  $N \gg E^0$  ve  $V^0 \gg v''$  olması durumunda (2.78) bağıntısı aşağıdaki biçimi alır.

$$\bar{n}'' = (v''' - v'') N / V^0 \bar{n}_A''' T_M''' \quad (2.78a)$$

(2.72)-(2.78) veya (2.72a)-(2.78a) denklemleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda önemsenecek oranda büyük bir fark yoktur.  $\bar{n}_A$  değerleri her bir pH-metre okuması  $B$  yardımıyla (2.72) denkleminden bulunabilir ve  $\bar{n}$  değerleri de karşılık

olan hidrojen iyonu aktivitesi veya konsantrasyonu kesin olarak bilinmeksizin pH-metre okumalarından doğrudan hesaplanabilir. (2.67) denkleminde pL nin hesaplanması [H] nin bilinmesini gerektirir fakat basit bir dönüşümle,

$$pL = \log \left\{ \sum_{j=0}^{j=J} \frac{C_{\beta_j^H}}{(fU_H^0)^j} ([H] fU_H^0)^j / (T_L - \bar{n} T_M) \right\} \quad (2.79)$$

$$= \log \left\{ \sum_{j=0}^{j=J} p_{\beta_j^H} (1/\text{antilog } B)^j / (T_L - \bar{n} T_M) \right\} \quad (2.67a)$$

elde edilir. Böylece (2.67) denklemi aynı olarak kalmakla birlikte (i) [H] yerine 1/antilog B değerleri geçmiş, (ii) pratik toplam kararlılık sabitleri  $p_{\beta_j^H}$  (daha önce ligand-proton kompleksleri için elde edilmiş) stokiyometrik  $C_{\beta_j^H}$  sabitleri yerine kullanılmıştır.

$\bar{n}$  ve bunlara karşılık olan pL değerleri elde edildikten sonra metal-ligand sistemi için oluşum eğrisi çizilip  $C_{K_n}$  değerleri çeşitli yöntemlerle hesaplanabilir.

### 3. DENEY BÖLÜMÜ

#### 3.1. BIS(2-NİTROANİLİNO)METAN'IN ELDE EDİLMESİ\*

Kondensasyon MEYER ve ROHMER (1900) ile LAZARUS'un (1964) önerdikleri gibi % 50 etanol ve % 50 su içeren ortamda yapıldı. Buna karşılık PULVERMACHER'in (1892) önerdiği biçimde o-nitroanilin'in ürün üzerine etkisi olabileceği düşünülerek o-nitroanilin birer gramlık porsiyonlar halinde 10 ml etanol + 10 ml su karışımında sıcaklığı 60 °C olan su banyosunda çözüldü ve birer ml % 40 lık formaldehid çözeltisi katılarak çalışıldı. Böylece toplam 10 g o-nitroanilin'in 100 ml etanol ve 100 ml su karışımının 60 °C deki çözültisine toplam 10 ml % 40 lık formaldehid çözeltisi katıldı. Su banyosu sıcaklığında o-nitroanilin çözümlü formaldehid çözeltisi katıldıkça altın sarısı renginde ve iğne şeklinde kristaller halinde kondensasyon ürününün çöktüğü görüldü. Oluşan kristaller birkaç gün oda sıcaklığında beklendikten sonra su banyosunda yavaş yavaş 100 ml sıvı damıtıldı. 10,35 g madde elde edildi. 0,5 gramı 170 ml kaynar etanolde çözümlenerek kristallendirildi. Ürün: 7,5 g; E.N.:192 - 193 °C. Maddenin erime noktası literatürde verilenlerle uygunluk içindedir. Ele geçen ürünün IR spektrumu (Grafik - 3.1.) de gösterilmiştir.

#### 3.1.1. Bis(2-nitroanilino)metan'ın kuru HCl gazı karşısındaki davranışı

Kondensasyon ürününün kuru HCl gazına karşı davranışını saptamak amacıyla 1,3 g kondensasyon ürünü kloroformda çözümlenerek çözeltiden 5 dakika süreyle kuru HCl gazı geçirildi. Kirli beyaz renkli bir çökelti oluştu. Oluşan çökelti: 1,25 g; E.N.:147 - 150 °C. Bu çökelti 2N NaOH çözeltisinde

\* ) Bundan sonra bis(2-nitroanilino)metan'dan kısaca kondensasyon ürünü olarak sözedilecektir.

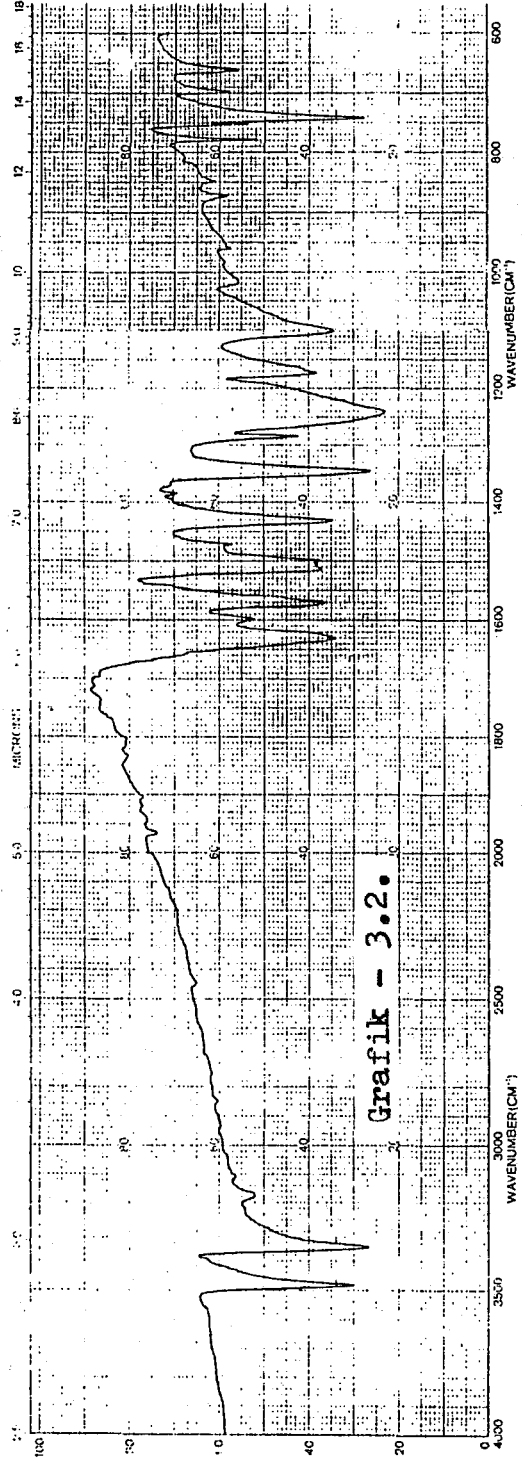
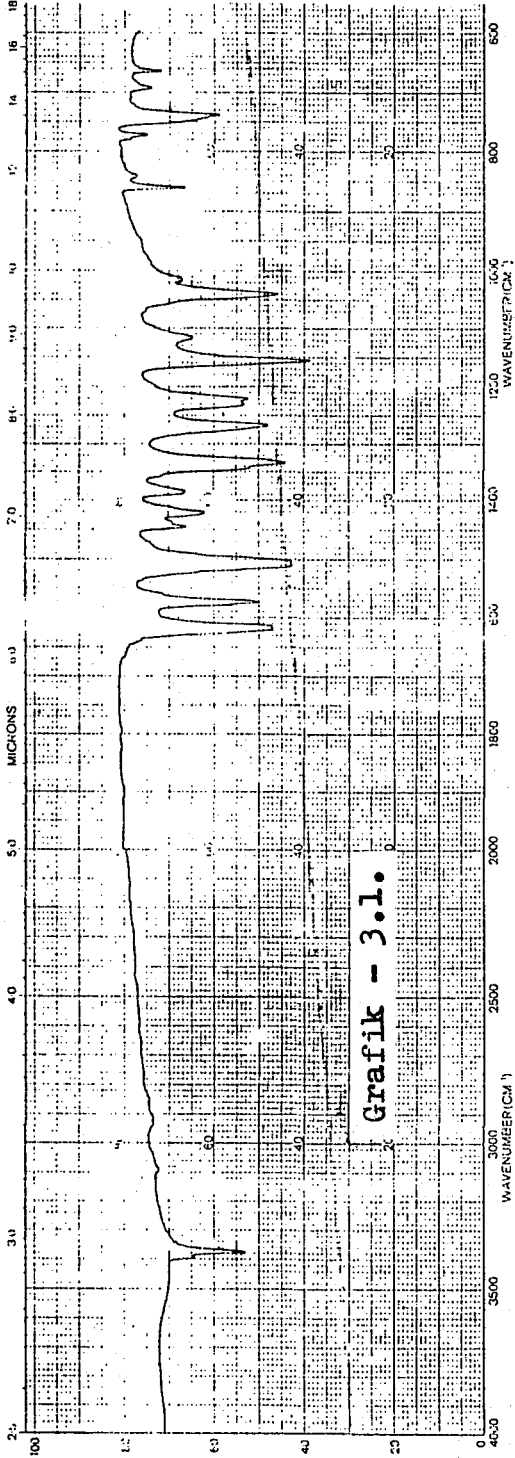
çözülerek eterle ekstrakte edildi. Eterin uçurulmasından sonra, portakal renginde kristaller ele geçti. Elde edilen kristallerin E.N.:67 - 68 °C. Erime noktalarına ve IR spektrumlarına göre kirli beyaz çökelti o-nitroanilin hidroklorür; turuncu kristaller de o-nitroanilindir. Ele geçen maddelerin ve karşılaştırma amacıyla o-nitroanilin'in IR spektrumları (Grafik - 3.2.), (Grafik - 3.3.) ve (Grafik - 3.4.) de verilmiştir. Bu deneme, kuru HCl gazının kondensasyon ürününü hızla başlangıç maddelerine parçalamakta olduğunu göstermektedir.

### 3.1.2. Bis(2-nitroanilino)metan'ın indirgenmesi

2 g kondensasyon ürününün 150 ml etanoldeki çözeltisi derişik klorür asidli ortamda metalik kalay ile 50 °C de iki saat ısıtılarak indirgendi. Sarımsı bir bulanıklık oluştu. Çözelti buharlaştırıldı, su katıldı. Isıtılınca çözünen ve eterle ekstrakte edilmeyen beyaz bir süspansiyon elde edildi. Yeniden buharlaştırıldığında oluşan beyaz çökelti üzerine ortamdaki kalayı çöktürmek amacıyla seyreltik HCl ve tiyoasetamid katılarak ısıtıldı. Kahverengi kalay sülfür çökeltisi süzülerek ayrıldı. Süzüntü üzerine derişik NH<sub>3</sub> katıldığında gri-beyaz renkli bir çökelti oluştu. Bu çökeltinin etanol, eter, aseton ve benzende çözünmediği; suda az çözüldüğü seyreltik HCl de çözüldüğü ve AgNO<sub>3</sub> ile giderek siyahlaşan kırmızı bir çökelti verdiği saptandı. Ürün: E.N. > 300 °C. Derişik NH<sub>3</sub> katıldığında ayrılan gri-beyaz çökeltiden arta kalan süzüntüde ise aşağıdaki işlemler yapıldı. Buharlaştırıldı, turuncu bir çökelti oluştu. Bu çökeltinin eter, etil asetat, kloroform, aseton ve karbontetraklorürde çözünmediği; suda ve sıcak etanolde çok çözüldüğü ve AgNO<sub>3</sub> ile AgCl çökeltisi verdiği saptandı. Aktif kömürle kaynatılıp etanolden kristallendirildi. Beyaz nem çekici kristaller elde edildi. Ürün: E.N. > 300 °C.

Grafik - 3.1. Bis(2-nitroanilino)metan'ın IR spektrumu \*

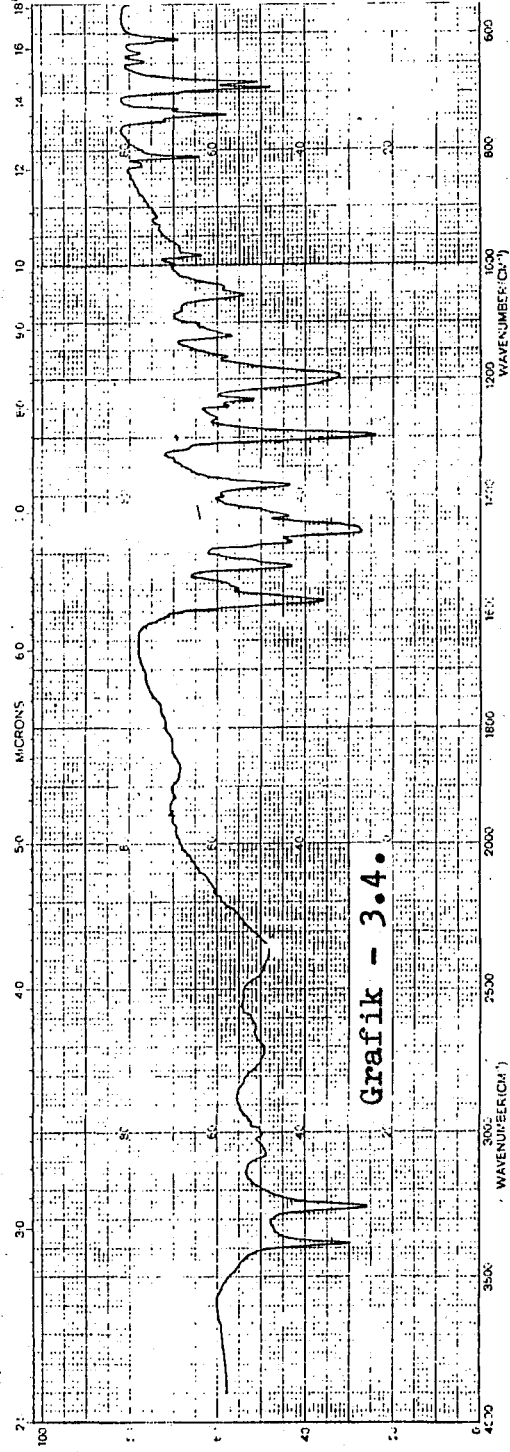
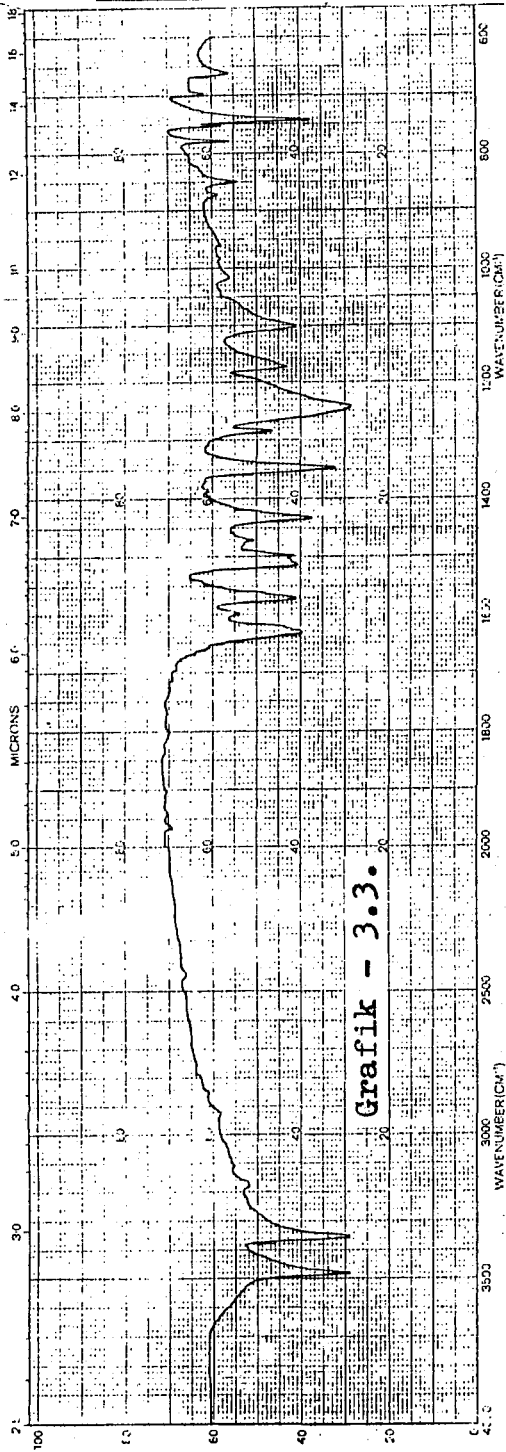
Grafik - 3.2. o-Nitroanilin'in IR spektrumu



\* ) IR spektrumları "Perkin-Elmer Infrared Spectrophotometer Model 598" kullanılarak KBr diski yardımıyla ve 12 dakikada çekilmiştir.

Grafik - 3.3. Bis(2-nitroanilino)metan'dan kuru HCl gazı geçirildiğinde ele geçen o-nitroanilin'in IR spektrumu

Grafik - 3.4. o-Nitroanilin HCl tuzunun IR spektrumu



3.2. 3,3'-DİNİTRO-4,4'-DİAMİNODİFENİLMETAN'IN  
ELDE EDİLMESİ\*

Deneme - 1 :

Kondensasyon ürününün on katı derişik HCl ile 100 °C de iki saat ısıtılması sonucunda çevrilme ürününe dönüşüp dönüşmediğini saptamak amacıyla, 5 g kondensasyon ürünü on katı derişik HCl ile 100 °C de iki saat kuruluğa kadar ısıtıldı. Su katıldı, sarımsı turuncu bir çökelti elde edildi. Elde edilen çökelti süzüldü, su ile yıkandı, kurutuldu, tartıldı. E.N.:202 °C. Derişik HCl ile ısıtma sürdürüldüğünde çevrilme tepkimesinin tamamlanıp tamamlanmayacağını gözlemek için elde edilen turuncu çökelti üzerine on katı daha derişik HCl katılarak 100 °C de dört saat daha ısıtıldı. Isıtma sonunda içinde iğne şeklinde turuncu birkaç kristal olan çözelti soğuk suya döküldü. Elde edilen turuncu çökelti glasiyel asetik asid, su, etanol, eterle yıkandı. Yıkama sırasında çökeltinin çok az bir kısmının glasiyel asetik asid, etanol ve eterde çözündüğü saptandı. Ürün: Su, etanol, eter ve benzende çözünmez; sıcak etanol, etil asetat, aseton ve dioksanda çözünür; kloroform ve metanolde çok az çözünür. 2.6 g. E.N.:218 °C. Madde, MEYER ve ROHMER'in (1900) söylediğine karşıt olarak derişik klorür asidinde az, asetonunda bol çözünmektedir. Ayrıca erime noktası da farklılık göstermektedir. IR spektrumunda -NH<sub>2</sub> pikleri görüldü. (Grafik -3.5)

Kondensasyon ürününün on katı derişik HCl ile 100 °C de iki saat ısıtılmasıyla çevrilme ürününe dönüşmediği, fakat 20 katı derişik HCl ile 100 °C de altı saat ısıtılmasıyla çevrilme ürününe dönüştüğü saptandı. Bu sonuç, LAZARUS (1964) tarafından önerilen yöntemin geçersiz olduğunu ve çevrilmenin ileri sürdüğü gibi 30 - 40 °C de yürümediğini göstermektedir. Ayrıca verdiği erime noktası da çok yüksektir.

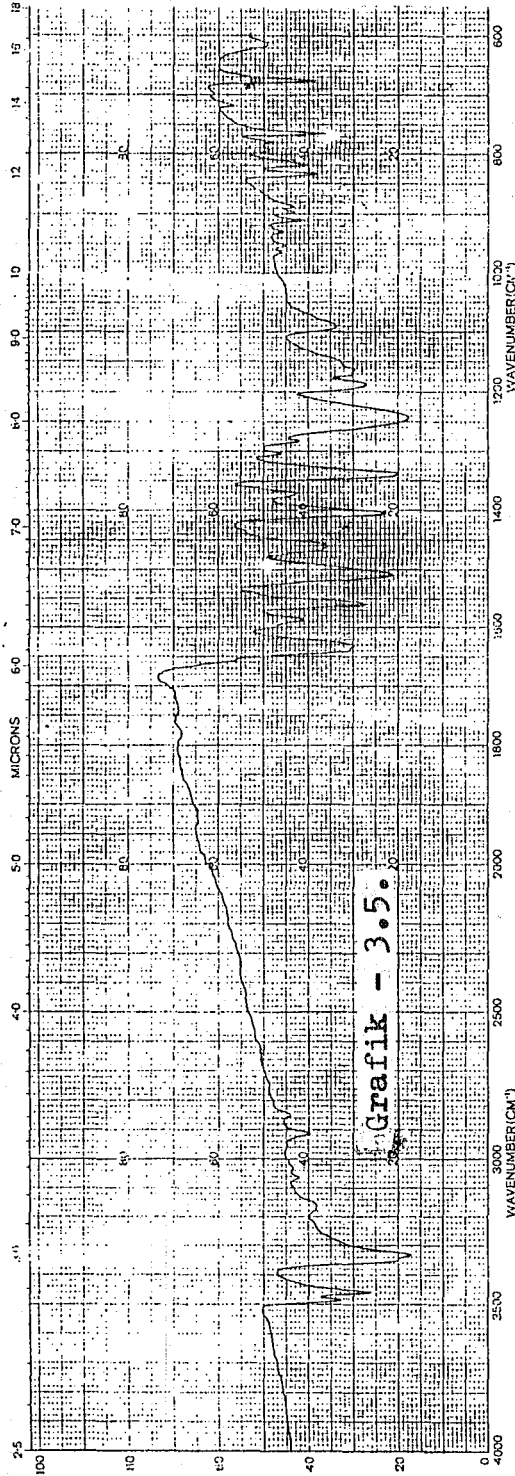
Deneme - 2 :

KORSHAK (1971) tarafından önerilen yöntem uyarınca

---

\*) Bundan sonra 3,3'-dinitro-4,4'-diaminodifenilmetan'dan kısaca çevrilme ürünü olarak söz edilecektir.

Grafik - 3.5. 3.3'-Dinitro-4.4'-diamino-  
difenilmetan'ın IR spektrumu





kondensasyon ürününün on katı derişik klorür asidindeki kaynar çözeltilisinden sekiz saat kuru HCl gazı geçirilerek çevrilme ürününün oluşup oluşmadığı incelendi. Bunun için 2,86 g kondensasyon ürünü önce on katı derişik HCl ile 60 °C de iki saat ısıtıldı. Birinci saat içinde portakal renginde bir çökelti oluştuğu gözlemlendi. Sıcaklık 100 °C ye çıkarılarak sekiz saat süreyle yavaş yavaş kuru HCl gazı geçirildi. Bu işlem sırasında derişik HCl bittikçe yeniden katıldı. Bir gün oda sıcaklığında bekletildi. İçinde bir miktar turuncu çökelti bulunan çözeltili soğuk suya döküldü. Kirli görünüşte kırmızımsı turuncu kristaller elde edildi. Su, etanol ve eterle yıkandı. Yıkama sırasında çökeltinin çok az bir kısmının etanol ve eterde çözüldüğü gözlemlendi. Ürün: 2.418 g; E.N.:210 - 212 °C.

Bu yöntemle çevrilme ürününün oluştuğu, fakat maddenin büyük ölçüde saf olmadığı saptandı.

### Deneme - 3 :

Çevrilme tepkimesi, kondensasyon ürününün on katı derişik HCl ile 100 °C de ısıtılmasıyla yapıldığında tepkimenin her aşamasını gözlemek ve elde edilen ürünü saflaştırmak amacıyla 5 g kondensasyon ürünü önce 50 ml derişik HCl ile 70 - 80 °C de bir saat ısıtıldı. Kondensasyon ürünü hemen çözüldü ve ilk yarım saat içinde çözeltilide portakal rengi bir çökeltinin neden olduğu bir bulanıklık gözlemlendi. Birinci saatin sonunda portakal rengindeki bu çökelti çözünüp berrak kırmızı bir çözeltili oluştu. Sıcaklık 100 °C ye çıkarıldı, tepkime sona erinceye kadar bu sıcaklık sabit tutuldu. Birbuçuk saat sonra balonun kenarlarında görülen kırmızı iğne şeklindeki kristaller ikinci saatte çökmeye başladı. Üçüncü saatte balondaki asid bittiği için 50 ml daha derişik HCl katıldı. Bu sırada balonda sarı renkli bir çökelti oluştu. Isıtma sekiz saat sürdürüldü ve derişik HCl bittikçe onar ml daha katıldı. Altıncı saatte ortaya çıkan turuncu çökeltinin sekizinci saate doğru giderek kırmızılaştığı gözlemlendi. Daha sonra balona soğuk su katıldı. Oluşan turuncu çökelti süzüldü, su ile yıkandı, kurutuldu. Ürün: 4.5 g. Kurutulan çökelti saflaştırmak amacıyla derişik HCl ile bir-

kaç dakika kaynatıldı, soğutulup süzüldü. Çökeltinin bir kısmı derişik klorür asidinde kırmızı bir çözeltili vererek çözüldü, bir kısmı ise sarı bir çökelti halinde çözünmeden kaldı. Derişik HCl de çözünmeyen bu sarı renkli çökelti su, etanol, aseton, eter ve glasiyel asetik asitle yıkandı. Bu yıkamalar sırasında çökeltinin renginin tekrar kırmızımsı turuncuya döndüğü gözlemlendi. 0.1 g madde 10 ml kaynar asetik asidden kristallendirildi. Kırmızı, iğne şeklinde güzel kristaller elde edildi. Ürün: 3 g; E.N.:224 - 226 °C.

Kırmızı renkli derişik klorür asidli çözeltili soğuk suyla çöktürülüp çökelti su ve etanolle yıkandı. Glasiyel asetik asidden kristallendirildi. Küçük ve saf olmayan kötü kristaller elde edildi.

İlk bir saatte molekülün hızla parçalanarak o-nitro-anilin oluştuğu, daha sonra çevrilme tepkimesinin oldukça düşük bir hızla gerçekleştiği gözlemlendi. Ürünün önce balonun kenarlarında, daha sonra kuruluğa yakın balonun dibinde oluşması nedeniyle tepkimenin buhar fazda yürüdüğü düşünülürdü. Derişik HCl ile yıkama sırasında bir miktar çevrilme ürününün çözüldüğü, asetonla yıkama sırasında ise fazla miktarda çözüldüğü saptandı. Saf kristallerle yapılan çözümlülük denemesi ile de derişik klorür asidinde az, asetonunda çok çözüldüğü doğrulandı.

#### Deneme - 4 :

Kondensasyon ürünü asetonunda çözümlü üzerine derişik HCl katıldığında çözeltilide hiçbir değişiklik gözlenmedi. Çok az ısıtıldığında kırmızı bir çözeltili; bekletilince kırmızı-turuncu bir çökelti oluştu. Isı arttırıldığında çökeltinin oluşmadığı, fakat çözeltilide yağ görünümünde damlacıkların oluştuğu saptandı.

Kondensasyon ürününün bu koşullarda çevrilme ürününü vermiş olabileceği, fakat ısının çok iyi denetlenmesi gerektiği düşünülerek deney yinelenmedi.

3.3. 3,3', 4,4'-TETRAAMİNODİFENİLMETAN'IN  
ELDE EDİLMESİ\*

Deneme - 1 :

Oluşan indirgeme ürününün butil alkolde çözünerek ayrılabilceği düşünülerek, 0,7 g çevrilme ürünü derişik HCl ve demir tozları ile ortama butil alkol katılarak 90 - 100 °C de ısıtıldı. İlk kırkınıcđ dakikada maddenin bir kısmı tepkimeye girdi. Demir tozları ve HCl katılması sürdürüldükçe butil alkol ile sulu çözeltilinin ara yüzeyinde şiddetli bir tepkime gözlemlendi. Bir saat sonra ısıtma sona erdirildi. Aktif kömürle kaynatıldı. Koyu sarı renkli butil alkol tabakası ayırma hunisi yardımıyla alındı, buharlaştırıldı. Koyu kıvamlı bir çözeltili elde edildi.

Deneme - 2 :

Çevrilme ürünü metalik kalay ve derişik HCl ile indirgenmek üzere, 1 g çevrilme ürünü, 50 ml derişik HCl ve 3,5 g metalik kalay ile 60 - 70 °C de bir saat ısıtılarak indirgenildi. Çözeltili soğan kabuğu rengini alınca bir beherglasa alınıp kuruluğa kadar buharlaştırıldı, soğutuldu, 1N NaOH çözeltilisi ile indirgenme ürünü çöktürüldü. Kaynayınca ya kadar ısıtılarak süzüldü. Sarı renkli süzüntü bir gece buzdolabında bekletildi. İğne şeklinde kahverengimsi beyaz kristaller elde edildi. Bu kristallerin suda, etanolde ve eterde çözünmediği; aseton, sıcak su ve sıcak alkolde durmakla kahverengileşen bir çözeltili vererek çözüldüğü saptandı. Ürün: 0.25 g; E.N.:118 - 120 °C. IR spektrumunda nitro gruplarının indirgenildiği görüldü. Elde edilen ürün saf olmadığından havada hızla kahverengileşerek bozundu.

Deneme - 3 :

İndirgeme ve buharlaştırma işlemi için gerekli ısıyı 60 °C nin altında tutarak verimin arttırılabileceği düşünceyle, 1.5 g çevrilme ürünü 75 ml derişik HCl ve 3 g metalik

\* ) Bundan sonra 3,3',4,4'-tetraaminodifenilmetan'dan kısaca indirgenme ürünü olarak söz edilecektir.

kalay ile 60 °C de bir saatte indirgendii. Soğan kabuğu ren-  
gi alan çözeltili sıcakken süzöldü. Yavaş yavaş yaklaşık dört  
saatte 40 - 50 °C de kuruluğa yakın buharlaştırıldı, soğu-  
tuldu, 25 ml su katılarak derişik NaOH çözeltilisi ile pH = 14  
yapılarak çöktüröldü. Beyaz bir çökelti oluştı. Kaynamaya  
yakın ısıtılıp süzöldü. Kahverengi bir çökelti ve sarı bir  
süzüntü elde edildi. Sarı süzöntü buzdolabında bekletildi.  
Kristallenme olmadı.

Derişik NaOH ile çöktürme işleminde bazın çökmüş ola-  
bileceği fakat kaynamaya yakın ısıtma sırasında bozunmuş o-  
labileceęi düşünöldü.

#### Deneme - 4 :

İndirgeme işlemini 100 °C de gerçekleştirmek, ürünü  
safılaştırmak ve klorür tuzunu elde etmek amacıyla, 0.9 g  
çevrilme ürünü 50 ml derişik HCl ve 1.1 g metalik kalay ile  
ötuz dakikada indirgendii. Sıcakken süzöldü. pH = 13 olacak  
biçimde derişik NaOH çözeltilisi ile çöktüröldü. Elde edilen  
kahverengi çökelti asetonda çözüldü, aseton su banyosunda u-  
çuruldu, arta kalan madde 2 ml derişik klorür asidinde çözü-  
lerek bir miktar su içine alındı. Aktif kömürle kaynatılıp  
süzöldü. Elde edilen renksiz çözeltili kuruluğa kadar uçurul-  
du. Çok az miktarda beyaz iğne şeklinde nem çekici kristal-  
ler elde edildi. Ürün: E.N. > 300 °C.

Aynı işlem 0.9 g çevrilme ürünü 50 ml derişik klorür  
asidi ve 1.5 g demir tozu ile yapıldı. Aynı nitelikte ve  
miktarda bir ürün elde edildi.

Bu tepkime koşullarının indirgenme ürünü için elve-  
rişli olmadığı sonucuna varıldı. Bu sonuca göre indirgenme  
ürünü, LAZARUS (1964) ile KORSHAK ve IZYNEEV'in (1969) ö-  
nerdikleri gibi 100 °C nin üzerindeki sıcaklıklarda çalı-  
şıldığında elde edilememektedir.

#### Deneme - 5 :

Yüksek ısının indirgenme ürününün bozunmasına neden  
olduğu ve kullanılan metalik kalayın çevrilme ürününe eşde-  
ğer olan miktarının en az iki katı kadar olması gerektiği  
düşünölerek buharlaştırma işlemi yapılmadan ve metalik ka-

lay miktarı arttırılarak çalışıldı. 2 g çevrilme ürünü 4 g metalik kalay ve 16 ml derişik HCl ile önce buzla soğutularak, sonra su banyosunda 60 °C de yarım saatte yavaş yavaş indirgendi. İndirgeme işlemleri sırasında çözeltilerden küçük miktarlarda alınarak derişik NaOH çözeltisi ile çöktürme yapılarak tepkimenin yürüyüşü kontrol edildi. Soğan kabuğu rengini alan çözeltilere pH = 13 oluncaya kadar derişik NaOH çözeltisi katıldı. Elde edilen beyaz çökelti süzöldü, suyla yıkandı. Az miktarda suyla birkaç kez kaynatılarak nuçeden süzöldü. Süzöntüler bir araya getirilerek buz dolabında bir gece bekletildi. Beyaz kristaller elde edildi. Bu kristallerin sıcak su, sıcak benzen, sıcak metanol, aseton, seyreltik HCl, glasiyel asetik asidde bozunmadan çözüldüğü; etanolde koyu sarı renkte, dioksanda giderek kırmızılaşan renkte bozunarak çözüldüğü; soğuk su, metanol, eter, etil asetat, kloroform ve benzende çözünmediği saptandı. Ürün: 0.7 g; E.N.: 125 - 128 °C. 0.03 gramı 15 ml kaynar benzende çözümlenerek yeniden kristallendirildi. Bu kristallerin E.N.: 128 °C olarak saptandı. Bu erime noktası literatürde verilen değerlerden 10°C kadar daha düşüktür. Ürünün IR spektrumu (Grafik - 3.6) da gösterilmiştir.

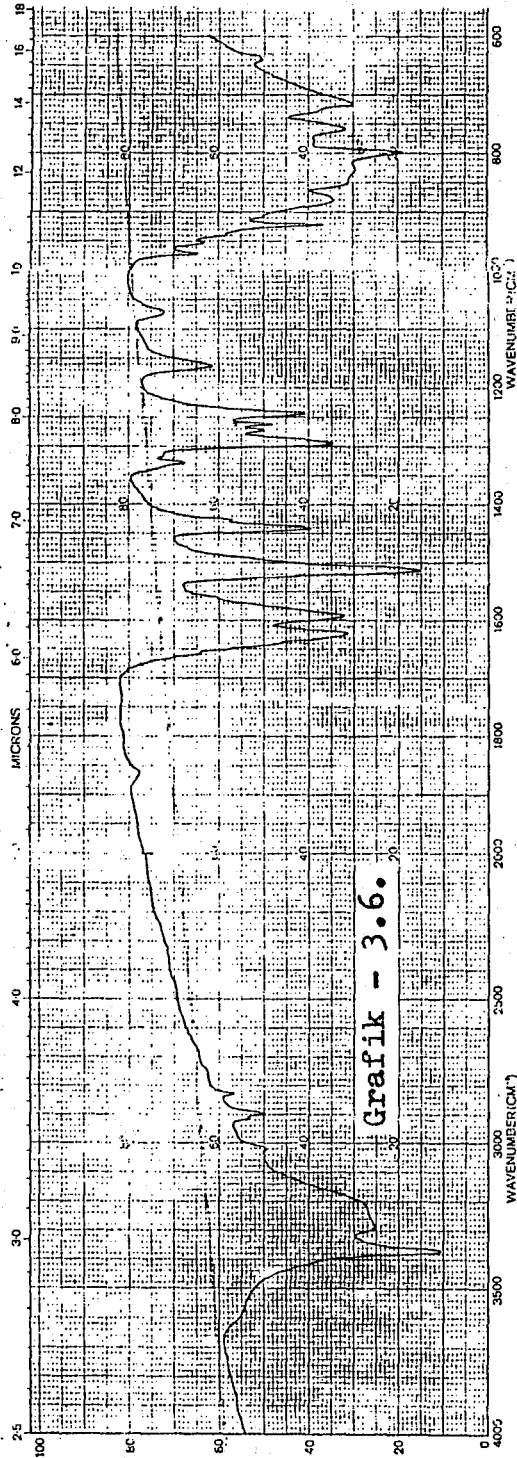
### 3.4. 3,3', 4,4'-Tetraaminodifenilmetan'ın BAKIR (II) KOMPLEKSİNİN KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİ

#### 3.4.1. Kullanılan yöntem ve aletler

3,3', 4,4'-Tetraaminodifenilmetan'ın bakır (II) kompleksinin kararlılık sabitleri potansiyometrik yoldan CALVIN-BJERRUM yöntemi yardımıyla tayin edildi.\* Bunun için, titrasyondan önce ortama kuvvetli bir asidin (HClO<sub>4</sub>) bilinen aşırısı katıldı. Perklorat asidi, ligand karışımı ile perklorat asidi, ligand ve bakır (II) karışımları ayrı ayrı standart baz çözeltisiyle titre edildi. Titrasyon eğrilerinden

\* ) Bundan sonra 3,3', 4,4'-tetraaminodifenilmetan'dan kısaca "ligand" olarak söz edilecektir.

Grafik - 3.6. 3.3',4.4'-Tetraaminodifenil-  
metan'ın IR spektrumu



Çizelge - 3.1. o-Nitroanilin (1) ; bis(2-nitroani-  
lino)metan (2) ; 3,3'-dinitro-4,4'-diaminodifenilme-  
tan (3) ; 3,3', 4,4'-tetraaminodifenilmetan (4)'ın  
çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri.

Çözücü	Çözünürlükler*			
	1	2	3	4
Su	+	-	-	S
Alkol	+++	S	S	S
Eter	+++	+++	+	-
Etilasetat		+++	+++	+
Klorür asidi (derişik)	+++	++	++	+++
Klorür asidi (seyreltik)		-	+	+++
Asetik asid (glasiyel)	+++	+++	S	+++
Butil alkol		-	+	+
Aseton		+++	+++	+++
Kloroform	+++	+++	++	-
Benzen	+++	+++	-	S
Metanol		S	+	+
Dioksan		++	+++	+++
Dioksan + su		-	+	+

- \*)        + : Çok az çözünür  
          ++ : Az çözünür  
          +++ : Çok çözünür  
          S : Sıcakta çözünür.  
          - : Çözünmez

IRVING-ROSSOTTI yöntemi kullanılarak ligandın protonlanma sabitleri ve oluşan kompleksin kararlılık sabitleri hesaplandı.

Potansiyometrik titrasyonlar sırasında pH ölçümleri "Orion Research Lonalyzer / Model 339 A" ve buna bağlı cam elektrod yardımıyla yapıldı. Standart 0,1 N NaOH çözeltisi "Titrisol Merck Art. 9959" dan hazırlandı ve büret olarak "Metrohm Multi-Bürette E 485" kullanıldı.

3.4.2. Potansiyometrik Titrasyonlar ve ligandın protonlanma sabitlerinin tayini

Çeşitli titrasyon karışımları hazırlandı ve bu karışımlar standart 0,1 N NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi. Hazırlanan titrasyon karışımlarının bileşimleri (Çizelge - 3.2) de ve titrasyon sonuçları da (Çizelge - 3.3) de gösterilmiştir.

Çizelge - 3.2. Titrasyon Karışımları

Bileşen	Karışım (ml)			
	çöz.-1	çöz.-2	çöz.-3	çöz.-4
HClO <sub>4</sub> (0,125 M)	5	5	5	5
NaClO <sub>4</sub> (1,0 M)	5	5	5	5
Ligand (1,0.10 <sup>-3</sup> M)	-	25	25	25
Bakır(II)(1,0.10 <sup>-2</sup> M)	-	-	1	2

Perklorat asidi + ligand karışımının titrasyonunda (Çözelti - 2) pH=6 dolayında renk değişimi ortaya çıktı,



pH=6.9 dolayında renk koyu sarı oldu ve pH=10.4 dolayında çökelti gözlemlendi. Perklorat asidi + ligand + bakır (II) karışımının titrasyonunda (Çözelti - 3) pH=5.4 dolayında rengin yeşile döndüğü, pH=6.3 dolayında çökelti oluşumunun başladığı ve pH artışıyla birlikte rengin koyulaştığı gözlemlendi. Bakır (II) oranı yüksek olan çözeltide (Çözelti - 4) aynı olayların yaklaşık 0.5 birim daha düşük pH larda başladığı saptandı.

Çizelge - 3.3. Potansiyometrik Titrasyon Sonuçları

0.1 N NaOH (ml)	pH			
	çöz.-1	çöz.-2	çöz.-3	çöz.-4
0.00	2.35	2.45	2.45	2.47
0.20	2.35	2.45	2.45	2.47
0.40	2.35	2.50	2.50	2.50
0.60	2.40	2.50	2.50	2.50
0.80	2.42	2.55	2.55	2.55
1.00	2.45	2.55	2.55	2.55
1.20	2.45	2.60	2.60	2.55
1.40	2.48	2.65	2.60	2.60
1.60	2.50	2.70	2.65	2.65
1.80	2.55	2.70	2.67	2.65
2.00	2.55	2.75	2.70	2.70
2.20	2.60	2.80	2.75	2.70
2.40	2.62	2.85	2.75	2.75
2.60	2.65	2.90	2.80	2.80
2.80	2.70	3.00	2.85	2.85
3.00	2.75	3.05	2.90	2.85
3.20	2.75	3.15	2.95	2.95
3.40	2.80	3.25	3.00	3.00
3.60	2.85	3.40	3.05	3.05
3.80	2.95	3.60	3.10	3.15
4.00	3.00	3.80	3.20	3.25
4.20	3.05	4.10	3.30	3.30

Çizelge - 3.3. (Devam)

4.40	3.15	4.30	3.45	3.45
4.60	3.30	4.65	3.62	3.65
4.80	3.45	4.90	3.90	4.05
5.00	3.65	5.20	4.45	4.65
5.20	3.95	5.55	5.42	5.50
5.30	4.10	5.75	5.90	5.85
5.40	4.30	6.00	6.30	6.05
5.50	4.45	6.25	6.75	6.40
5.60	4.60	6.70	7.65	7.05
5.70	4.75	6.90	9.25	7.65
5.80	4.95	7.25	10.50	9.75
5.90	5.15	7.65	10.95	10.60
6.00	5.45	8.15	11.15	10.85
6.10	5.85	8.75	11.30	11.05
6.20	6.40	9.15	11.40	11.30
6.30	7.15	9.50	11.50	11.40
6.40	8.15	9.70	11.15	11.50
6.50	8.95	9.90	11.65	11.55
6.60	9.60	10.05	11.65	
6.70	10.00	10.20	11.75	
6.80	10.35	10.30	11.75	
6.90	10.55	10.40		
7.00	10.65	10.45		
7.20	10.85	10.60		
7.40	11.00			

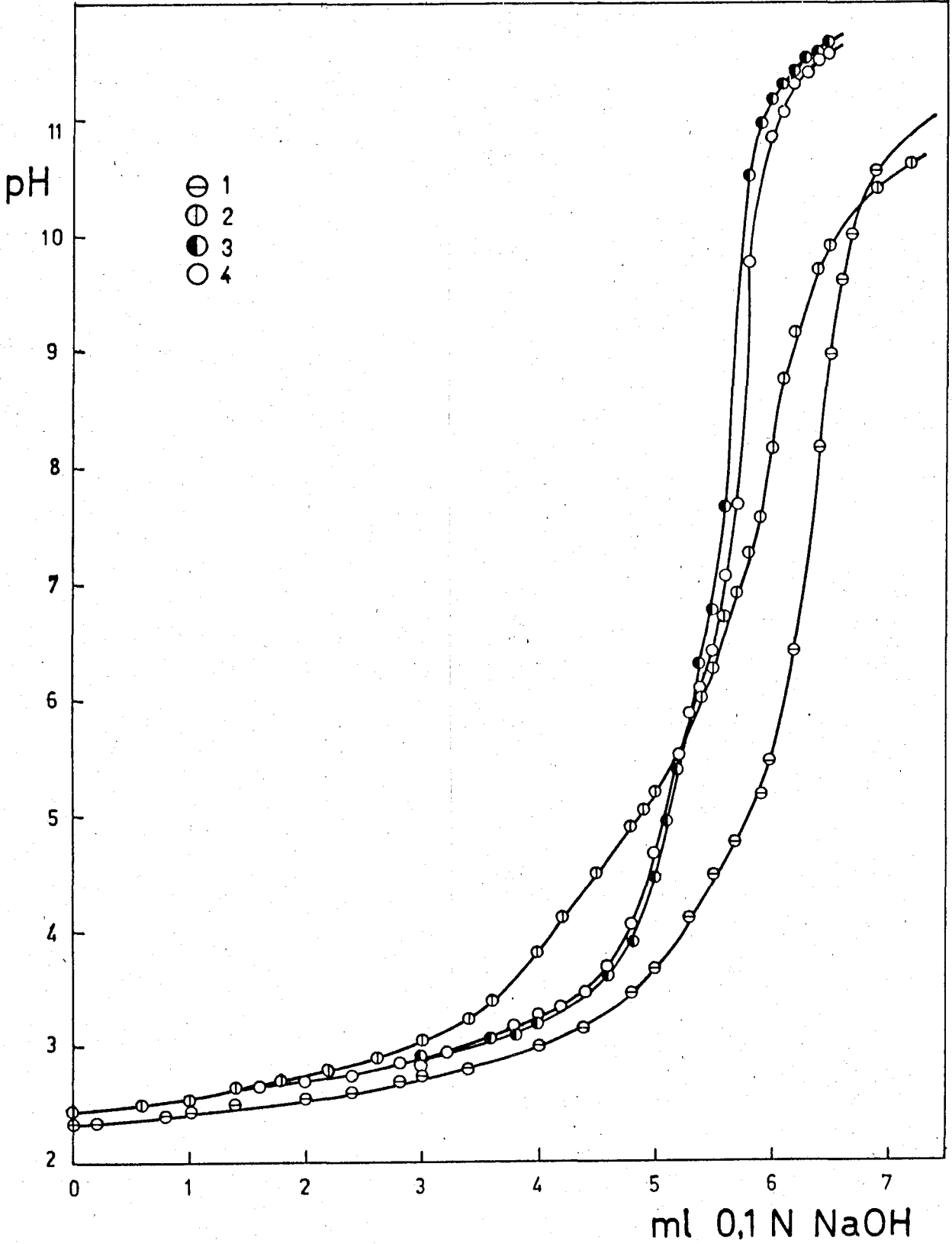
Elde edilen değerler yardımıyla titrasyon eğrileri çizildi. (Grafik - 3.7). Perklorat asidinin titrasyon eğrisi (Eğri - 1) ve perklorat asidi + ligand karışımının titrasyon eğrisi (Eğri - 2) kullanılarak ligandın protonlanma sabitleri hesaplandı.

Protonlanma sabitlerinin hesaplanması için IRVING ve ROSSOTTI tarafından verilen,

$$\bar{n}_A = \frac{(v_1 - v_2) (N + E^0)}{(V^0 + v_1) T_L^0} \quad (3.1)$$

Grafik - 3.7. Potansiyometrik titrasyon eğrileri.

(1)  $\text{HClO}_4$ ; (2)  $\text{HClO}_4$  + Ligand; (3) ve (4)  $\text{HClO}_4$  + Ligand + Bakır(II)



formülü kullanıldı. Burada,  $v_1$  ve  $v_2$ =belirli bir pH değeri için  $\text{HClO}_4$  (Eğri - 1) ve  $\text{HClO}_4$  + ligand (Eğri - 2) için harcanan standart baz hacmi (ml);  $N$ = standart baz çözeltisinin normalitesi (0,1000 N);  $E^0$ = başlangıçtaki asid konsantrasyonu (0,1250 M);  $V^0$ = başlangıç hacmi (50,00 ml) ve  $T_L^0$ = başlangıçtaki ligand konsantrasyonu ( $5,0 \cdot 10^{-4}$  M) dur. Elde edilen değerler (Çizelge - 3.4) de gösterilmiştir. Bu değerler yardımıyla  $\bar{n}_A = f(\text{pH})$  grafiği çizildi. (Grafik - 3.8) Grafikten  $\bar{n}_A$  nın 1/2, 3/2, 5/2, ve 7/2 değerlerine karşılık olan protonlanma sabitleri bulundu. Bulunan değerler ve toplam sabitler (Çizelge -3.5) da gösterilmiştir.

Çizelge - 3.5. Protonlanma Sabitleri

1	log K	K	log $\beta$	$\beta$
1	10.00	$1.00 \cdot 10^{10}$	10.00	$1.00 \cdot 10^{10}$
2	8.75	$5.62 \cdot 10^8$	18.75	$5.62 \cdot 10^{18}$
3	6.60	$3.98 \cdot 10^6$	23.35	$2.24 \cdot 10^{23}$
4	5.35	$2.24 \cdot 10^5$	28.70	$5.01 \cdot 10^{28}$

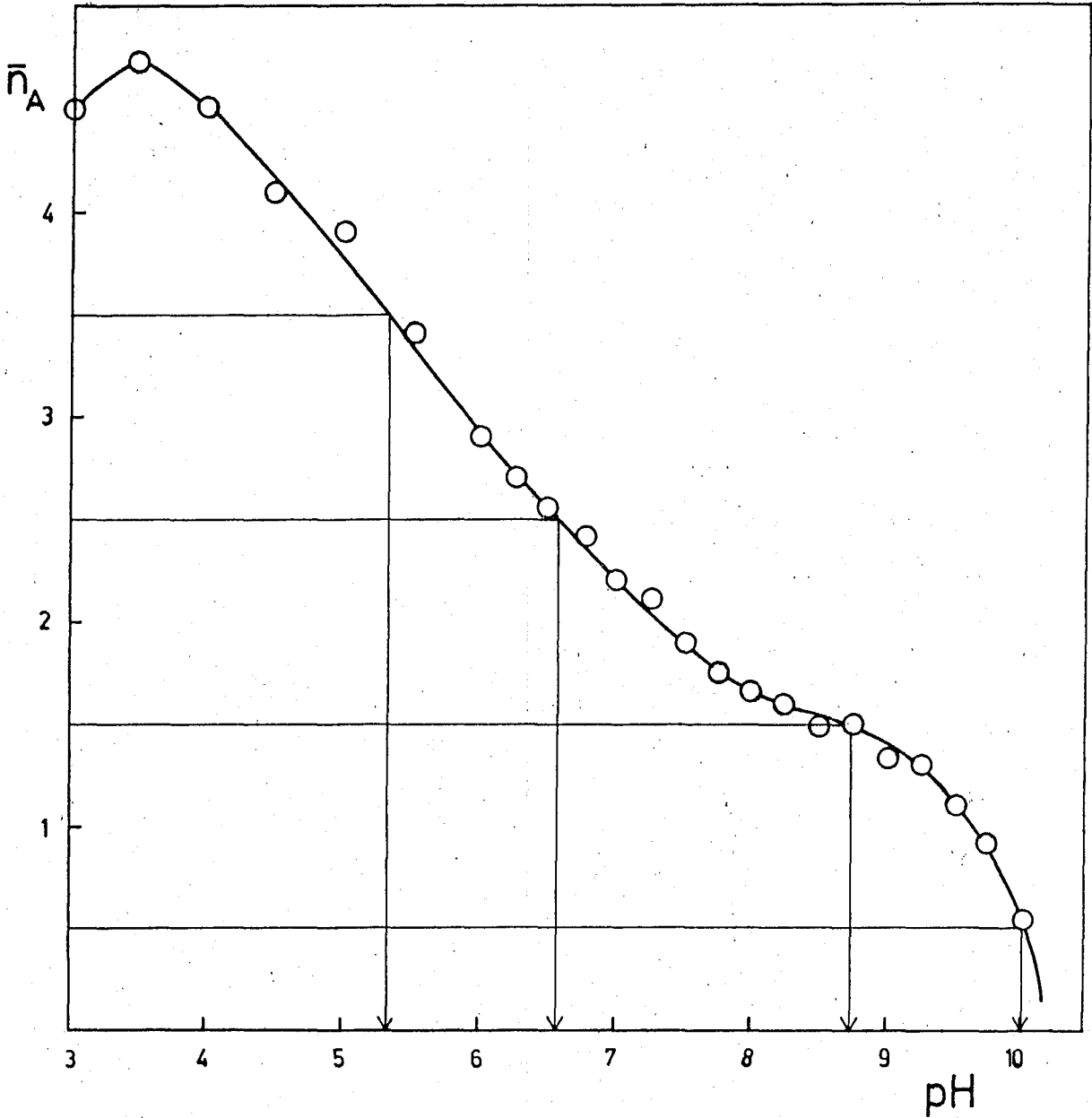
3.4.3. Kararlılık sabitlerinin tayini

Oluşan kompleksin kararlılık sabitlerinin bulunması için daha önce bulunan  $\bar{n}_A$  değerleri (Çizelge -3.4) kullanılarak,

$$\bar{n} = \frac{(v_3 - v_2) (N + E^0)}{(V^0 + v_3) \bar{n}_A T_M^0} \quad (3.2)$$

formülünden  $\bar{n}$  değerleri hesaplandı. Burada  $v_2$  ve  $v_3$ =göz önüne alınan  $\bar{n}_A$  değerine karşılık olan pH da  $\text{HClO}_4$  + ligand (Eğri -2) ve  $\text{HClO}_4$  + ligand + Bakır(II) için harcanan standart baz hacmi (ml);  $T_M^0$ = başlangıçtaki bakır (II) konsantrasyonu ( $2,0 \cdot 10^{-4}$  M) dur. Diğer değerler (3.1) de kullanılanların aynıdır. Bulunan  $\bar{n}$  değerleri yardımıyla da serbest

Grafik - 3.8. Ligandın protonlanmasına ilişkin oluşum eğrisi



Çizelge - 3.4.  $\bar{n}_A$  Değerleri

pH	$v_1$	$v_2$	$v_2 - v_1$	$\bar{n}_A$
3.0	4.08	3.00	1.08	4.49
3.5	4.86	3.70	1.16	4.75
4.0	5.24	4.14	1.10	4.48
4.5	5.52	4.50	1.02	4.13
5.0	5.82	4.86	0.96	3.87
5.5	6.02	5.18	0.84	3.37
6.0	6.13	5.40	0.73	2.92
6.25	6.18	5.50	0.68	2.72
6.50	6.22	5.58	0.64	2.56
6.75	6.26	5.66	0.60	2.39
7.00	6.30	5.73	0.57	2.28
7.25	6.32	5.80	0.52	2.07
7.50	6.34	5.86	0.48	1.92
7.75	6.36	5.92	0.44	1.75
8.00	6.40	5.98	0.42	1.67
8.25	6.42	6.02	0.40	1.59
8.50	6.44	6.06	0.38	1.51
8.75	6.48	6.10	0.38	1.51
9.00	6.50	6.16	0.34	1.35
9.25	6.54	6.22	0.32	1.27
9.50	6.58	6.30	0.28	1.11
9.75	6.64	6.42	0.22	0.87
10.00	6.70	6.56	0.14	0.55

ligand konsantrasyonu,

$$pL = \log \frac{\sum_{j=0}^j \beta_j^{pH} \left( \frac{1}{\text{antilog } B} \right)^j}{T_L^0 - \bar{n} T_M^0} \quad (3.3)$$

formülünden hesaplandı. Burada,  $T_M^0$  = toplam bakır (II) konsantrasyonu ( $2,0 \cdot 10^{-4} M$ ) ve  $B$  = pH-metrede okunan değerdir.

J = 4 için 1/antilog B = [H<sup>+</sup>] ve β<sub>0</sub> = 1 alınarak formülün açılması sonucunda,

$$pL = \log \frac{\beta_0 [H^+]^0 + \beta_1 [H^+]^1 + \beta_2 [H^+]^2 + \beta_3 [H^+]^3 + \beta_4 [H^+]^4}{T_L^0 - \bar{n} T_M^0}$$
$$= \frac{1 + \beta_1 [H^+]^1 + \beta_2 [H^+]^2 + \beta_3 [H^+]^3 + \beta_4 [H^+]^4}{T_L^0 - \bar{n} T_M^0} \quad (3.4)$$

elde edildi ve β lar yerine (Çizelge -3.5) den alınan değerler konularak pL değerleri hesaplandı.

Çizelge -3.6.  $\bar{n}$  ve pL Değerleri

pH	$\bar{n}_A$	v <sub>3</sub>	v <sub>2</sub>	v <sub>2</sub> - v <sub>3</sub>	$\bar{n}$	pL
6.00	2.92	5.33	5.40	0.07	0.243	10.90
6.25	2.72	5.38	5.50	0.12	0.447	10.23
6.50	2.56	5.44	5.58	0.14	0.555	9.57
6.75	2.39	5.50	5.66	0.16	0.676	8.97
7.00	2.28	5.53	5.73	0.20	0.885	8.44
7.25	2.07	5.56	5.80	0.24	1.167	7.51
7.50	1.92	5.58	5.86	0.28	1.470	7.56
7.75	1.75	5.60	5.92	0.32	1.840	7.24
8.00	1.67	5.62	5.98	0.36	2.166	7.16
8.25	1.59	5.64	6.02	0.38	2.390	7.08

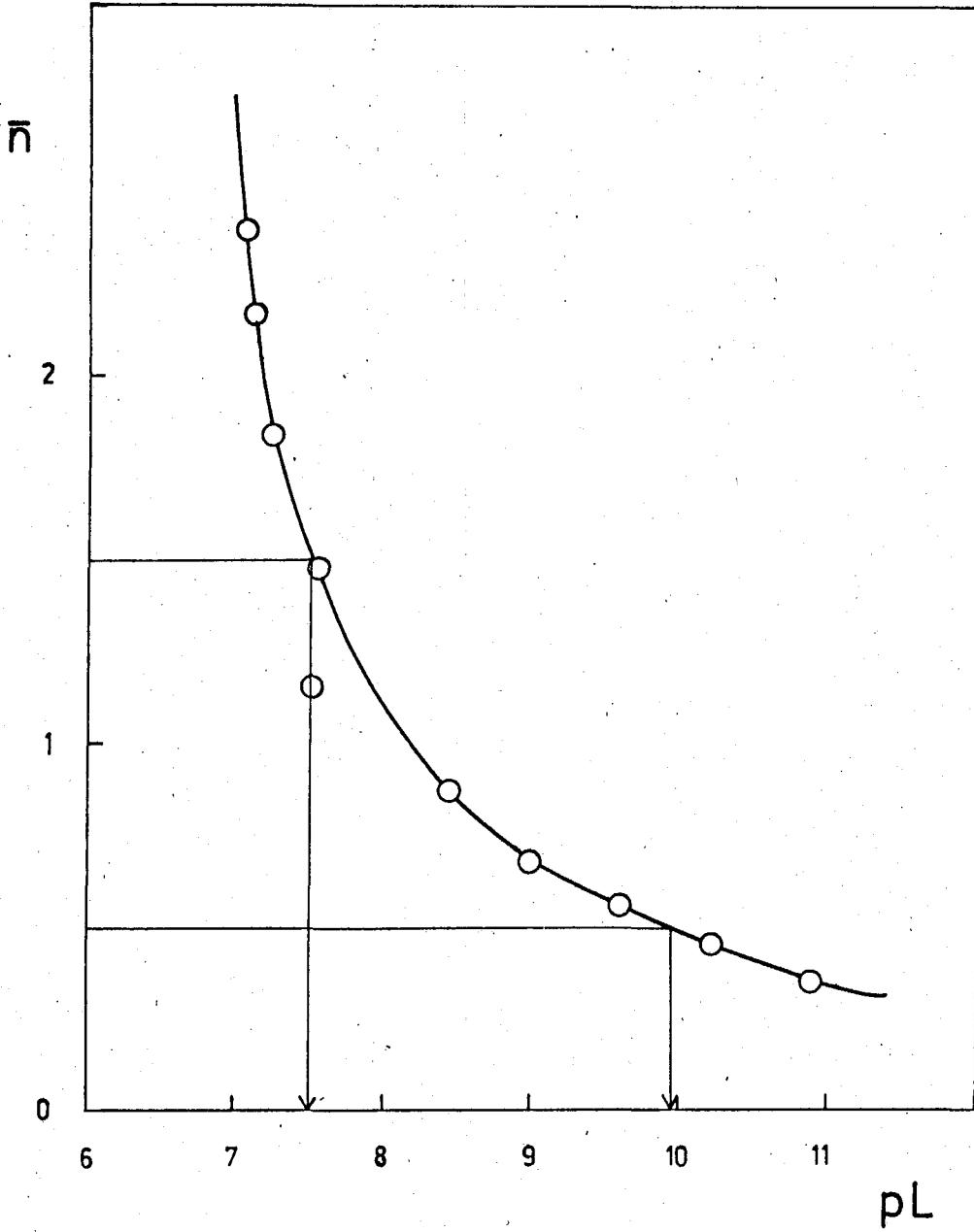
Hesaplanan  $\bar{n}$  ve pL değerleri (Çizelge -3.6) da verilmiştir. Bu değerler yardımıyla  $\bar{n} = f(pL)$  grafiği çizildi. (Grafik - 3.9) Elde edilen oluşum eğrisinden kararlılık sabitleri,

$$\bar{n} = \frac{1}{2} : \log K_1 = 9,85 ; K_1 = 7,08.10^9$$

$$\bar{n} = \frac{3}{2} : \log K_2 = 7,50 ; K_2 = 3,16.10^7$$

olarak, toplam kararlılık sabitleri de,

Grafik - 3.9. Bakır(II) kompleksinin oluşum eğrisi





$$\log \beta_1 = \log K_1 = 9,85 ; \beta_1 = 7,08 \cdot 10^9$$

$$\log \beta_2 = \log K_1 K_2 = 17,35 ; \beta_2 = 2,24 \cdot 10^{17}$$

olarak bulundu.

Kompleks oluşumundaki serbest enerji değişimi hesaplandı ve

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$= -(1,98)(293)(\ln 2,24 \cdot 10^{17})$$

$$= -23177 \text{ cal/mol}$$

$$= -23,177 \text{ Kcal/mol}$$

olarak bulundu.

#### 4. SONUÇ

Bis(2-nitroanilino)metan, PULVERMACHER (1892) ile MEYER ve ROHMER (1900) in önerdikleri biçimde elde edildi. Kondensasyon sırasında o-nitroanilin'in porsiyonlar halinde katılması ve sürenin uzatılması durumunda verimin arttığı saptandı. (Sayfa-24). Maddenin literatürde verilmemiş olan çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri araştırıldı. Etil asetat, kloroform, aseton, benzen ve glasiyal asetik asidde çok çözüldüğü; derişik klorür asidinde az çözüldüğü; metanolde sıcakta çözüldüğü; butil alkol ve seyreltik klorür asidinde ise çözünmediği belirlendi. (Çizelge - 3.1; Sayfa-36). Kloroformdaki çözeltisinden kuru HCl gazı geçirildiğinde o-nitroanilin hidroklorür oluşumuyla parçalandığı saptandı. (Sayfa-24).

3,3'-Dinitro-4,4'-diaminodifenilmetan, bis(2-nitroanilino)metan'ın çevrilme tepkimesi sonucunda elde edildi. MEYER ve ROHMER (1900) in önerdiği yöntemle çevrilmenin olduğu fakat kirli bir ürünün elde edildiği saptandı. (Sayfa-29). Çevrilme ürününün LAZARUS (1964) tarafından anlatılan yöntemle elde edilemediği (Sayfa-28) ve 40 °C de bir saatte E.N.: 150 - 160 °C olan sarı renkli bir maddenin oluştuğu saptandı. İlk bir saat içinde molekülün hızla parçalanarak o-nitroanilin ve HCl tuzunun oluştuğu, daha sonra çevrilme tepkimesinin oldukça düşük bir hızla yürüdüğü gözlemlendi (Sayfa-30 ve 31). Yapılan denemeler sonucunda çevrilme tepkimesi için yeni bir yöntem geliştirildi. Bu yöntemle göre derişik klorür asidli ortamda sıcaklık önce düşük tutulup sonra işlem 100 °C de sürdürülerek çevrilme sekiz saatte tamamlandı. Tepkime süresince başlangıç ürünü, ara ürün ve çevrilme ürününün suda çözünmeme özelliklerinden yararlanılarak, ortama az miktarlarda soğuk su katılıp diğerlerinin yanında kırmızı renkli çevrilme ürününün oluşumu kontrol edildi. Ele geçen ürün MEYER ve ROHMER (1900) in önerdiği

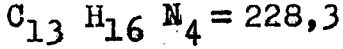
yoldan saflaştırıldı.\* Maddenin çeşitli çözücülerdeki çö-  
zünürlüklerinin araştırılması sonucunda, MEYER ve ROHMER  
(1900) in belirttiğine karşıt olarak asetonda çok çözündü-  
ğü saptandı. Bunun büyük olasılıkla adı geçenlerin kullandıkları  
asetonun su içermesinden kaynaklandığı düşünülebilir. Maddenin etil  
asetat, dioksan ve sıcak etanolde çok çözüldüğü; kloroformda az ve  
butil alkolle metanolde çok az çözüldüğü; nitrobenzende ise hiç  
çözünmediği belirlendi (Çizelge - 3.1; Sayfa-36). Erime noktası literatürde  
verilenlerden daha düşük olarak 224 - 226 °C bulundu.

3,3',4,4'-Tetraaminodifenilmetan MEYER ve ROHMER (1900) tarafından önerilen biçimde elde edildi. Tepkimenin başlangıcında şiddetli bir ısı çıkışı olduğu ve tepkime kabının dıştan buzla soğutulmadığı durumda ortaya çıkan sıcaklık yükselmesinin indirgenme ürününün bozunmasına neden olduğu saptandı. Bu nedenle işlem 60 °C de tutulan su banyosunda tamamlandı. İndirgenmenin LAZARUS (1964), KORSHAK ve IZYNEEV (1969) ve KORSHAK et al.(1971) tarafından belirtildiği biçimde 100 - 110 °C de yürümediği ve oluşan ürünün bu sıcaklıkta bozunduğu saptandı. (Sayfa-33 ve 34). Maddenin çeşitli çözücülerdeki çözünlükleri araştırıldı. MEYER ve ROHMER (1900) e karşıt olarak asetonda çok çözüldüğü; sıcak etanolde koyu sarı, dioksanda zamanla kırmızılaşan bir çözelti vererek ve bozunarak çö-

---

\* ) Kondensasyon ürünü on katı derişik HCl ile 70 - 80 °C de bir saat ısıtılır. İlk yarım saat içinde oluşan portakal rengindeki çökelti bir saat sonunda tamamen çözünür. İkinci saatte sıcaklık 100 °C ye çıkarılır ve tepkime sonuna kadar sabit tutulur. Üçüncü saatte başlangıçta katılan miktarda derişik HCl katılır. Isıtma sekiz saat sürdürülür. Bu arada derişik HCl bittikçe onar ml katılır. Sekizinci saat sonunda soğuk suyla çöktürülür. Oluşan kırmızı renkli çökelti süzülür, suyla yıkanır ve kurutulur. Kurutulan çökelti derişik-HCl ile birkaç dakika kaynatıldıktan sonra soğutulur, süzülür. Süzgeç kağıdı üzerinde kalan kısım bol suyla, alkol ve eterle yıkanır. 0,1 gramı 10 ml kaynar asetik asidden kristallendirilir ve iğne şeklinde kırmızı kristaller ele geçer. Derişik klorür asidinde çözünen kısım için aynı işlemler yinelenir, fakat safsızlık fazla olduğu için yıkama ve kristallendirme işlemleri daha dikkatli yapılarak bir miktar daha çevrilme ürünü elde edilebilir.

zündüğü; etil asetat, butil alkol ve dioksan+ su karışımında çok az çözüldüğü; glasiyel asetik asidde çok çözüldüğü; kloroformda ise çözünmediği saptandı. (Çizelge - 3.1; Sayfa-36). Madde saf olmadığı zaman hızla bozunmaktadır. Bozunma hızı soğukta ve karanlıkta daha düşüktür. Elde edilen maddenin elementel analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.\*



	<u>Hesaplanan</u>	<u>Bulunan</u>
% C	68,39	67,71
% H	7,06	6,98
% N	24,54	25,20

3,3',4,4'-Tetraaminodifenilmetan'ın bakır (II) ile oluşturduğu kompleksin oluşum koşulları incelendi ve kararlılık sabitleri CALVIN-BJERRUM yöntemiyle potansiyometrik yoldan tayin edildi. Hesaplamalar IRWING ve ROSSOTTI tarafından verilen hesaplama yöntemiyle yapıldı. Kompleks oluşumu pH=5,5 dolayında başlamakta ve başlangıçta yeşil ve giderek siyah renk alan bir kompleks oluşmaktadır. Protonlanmaya ilişkin oluşum eğrisi, her dört amin grubunun da protonlandığını göstermektedir. (Grafik - 3.8; Sayfa-42 ve Çizelge - 3.5; Sayfa-41). Komplekse ilişkin oluşum eğrisi kompleksleşmenin iki basamak üzerinden yürüdüğünü göstermektedir. (Grafik - 3.9; Sayfa-45). Kompleksin oluşum eğrisinden bulunan kararlılık sabitleri protonlanma sabitleri ile uyum içindedir. Sonuçlar (Çizelge - 4.1.) de özetlenmiştir. Kompleks oluşumundaki serbest enerji değişimi  $\Delta G = -23,177$  kcal/mol olarak hesaplandı. Kararlılık sabitleri ve serbest enerji değişimi kararlı bir kompleksin oluştuğunu göstermektedir. (Çizelge - 4.1.)

Oluşan komplekste kalitatif olarak BEILSTEIN deneyiyle klor bulunduğu saptandı. Kompleks bir magnezya çu-

---

\*) Elementel analizler TÜBİTAK Marmara Araştırma Enstitüsünde yapılmıştır.

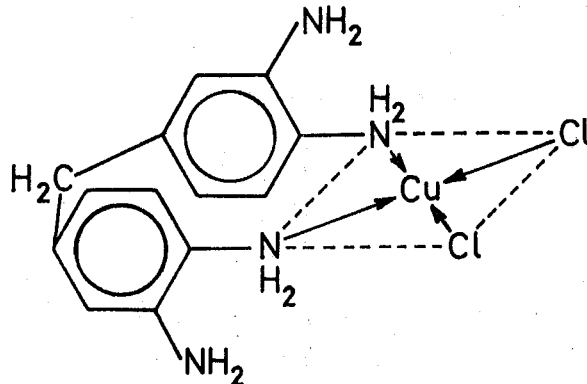
Çizelge - 4.1. Protonlanma ve Kararlılık sabitleri

$\log \beta$	Protonlanma sabitleri	Kararlılık sabitleri
$\log \beta_1$	10,00	9,85
$\log \beta_2$	18,75	17,35
$\log \beta_3$	23,35	-
$\log \beta_4$	28,70	-

buğu ile aleve tutuldu ve alevi yeşile boyadı. Komplekste EDTA çözeltisiyle Cu(II) tayini yapıldı. Bulunan sonuç çok duyarlı olmamakla birlikte hesaplanan değerle uygunluk göstermektedir. Kompleksin oluşum eğrisi, kararlılık sabitlerinin sayısı ve yukarıda belirtilen analiz sonuçlarına göre kompleksin yapısının  $C_{13}H_{16}N_4 \cdot CuCl_2$  olduğu kanısına varıldı. Elementel analiz sonuçları aşağıda verilmiştir:

	<u>Hesaplanan</u>	<u>Bulunan</u>
% C	42,92	43,05
% H	4,43	4,17
% N	15,40	15,20
% Cu	17,74	18,30

Bakırın koordinasyon sayısının dört olduğu ve kare düzlem kompleksler oluşturduğu bilinmektedir. BUTLER ve ADAMS (1925) 3,3',4,4'-Tetraaminodifenilmetan benzeri maddelerde iki benzen halkasının uzayda üstüste ve paralel konumda olduklarını kanıtlamışlardır. Bu bilgilerin ışığında oluşan kompleksin aşağıdaki yapıda olduğu ileri sürülebilir:



5. K A Y N A K L A R

ADAMS, R. ve SHRINER (1923). J. Am. Chem. Soc., 45, 2171.

BABKO, A. K. (1947). Zavodskaya Lab., 23, 9-19. [C. A., 41, 7175b (1947)].

BALYATINSKAYA, L. N., MILYAEV, Y. F. ve CHRISTOZVONOVA, L. D. (1978). Zh. Obshch. Khim., 48, 870-874. [C. A., 89, 23594 y (1978)].

BJERRUM, J. (1941). Metal Ammine Formation in Aqueous Solution. P. Haase and Son, Copenhagen.

BUTLER, C. L. ve ADAMS, R. (1925). J. Am. Chem. Soc., 47, 2617-2618.

CALVIN, M. ve WILSON, K. W. (1945). J. Am. Chem. Soc., 67, 2003-2007.

CARPIGNANO, R., BERSANO, V. ve RECROSIO, A. (1959). Ann. Chim. (Rome), 49, 1593-1600. [C. A., 54, 16410 (1960)].

FREISER, H., CHARLES, R. G. ve JOHNSTONE, W. D. (1952). J. Am. Chem. Soc., 74, 1383-1385.

HUNT, W. C. ve WAGNER, E. C. (1951). J. Org. Chem., 16, 1792-1804. [C. A., 46, 9529 h (1952)].

IRWING, H. M. ve ROSSOTTI, H. S. (1953). J. Chem. Soc., 3397-3405.

IRWING, H. M. ve ROSSOTTI, H. S. (1954). J. Chem. Soc., 2904-2910.

JONES, J. G., POOLE, J. B., TOMKINSON, J. C. ve WILLIAMS, R. J. P. (1958). J. Chem. Soc., 2001-2009.

KORSHAK, V. V. ve IZYNEEV, A. A. (1969). Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki, 46(25), 16. [C. A., 72, 43102 p (1970)].

KORSHAK, V.V., IZYNEEV, A.A., MOGNOV, D.M., MAZUREVSKII, V.P., MAZUREVSKAYA, Zh.P., NOVAK, I.S., SLEZKO, G.F., PROKOŠOVA, A.I. ve MARKOV, A.D. (1971). Tr. Buryat. Inst. Estestv. Nauk, Buryat Fil., Sib. Otd., Akad. Nauk SSSR, No. 10, 143-5. [ C.A. 78, 110732 h (1973) ].

LAZARUS, S.D. ve TWILLEY, I.C. Fr. 1462569 Dec. 16, 1966 U.S. Appl. Dec. 9, 1964. [ C.A. 67, 64886 (1967) ].

MELLOR, D.P. ve MALEY, L.E. (1948). Nature, 161, 436-437.

MEYER, J. ve ROHMER, M. (1900). Ber., 33, 250-262.

PULVERMACHER, G. (1892). Ber., 25, 2762-2765.

VAN UITERT, G. ve HAAS, C. (1953). J. Am. Chem. Soc., 75, 451-455.

VAN UITERT, G. ve FERNELIUS, C. (1953). J. Am. Chem. Soc., 75, 3682-3684.