

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI N-ALKİL ANTRANİLİK ASİT TÜREVLERİNİN HAZIRLANMASI
VE SOLVENT EKSTRAKSİYONUNDA KULLANIMI

(Y Ü K S E K L İ S A N S T E Z İ)

GİRAY TOPAL

DIYARBAKIR- 1988

T.C.	
DİCLE ÜNİVERSİTESİ	
KÜTÜPHANESİ	
Dans No	0037364
Yıl	546-24
	TOP

1988

TEŞEKKÜR

Bu çalışma,Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı Başkanı sayın hocam Yrd.Doç.Dr.Halil Hoşgören'in danışmanlığında yürütülmüştür.Çalışmamda ihtiyaç duyduğum her türlü konuda değerli yardımlarını esirgemediğinden ötürü kendisine teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca proje no:DÜAP 85-FF-25 olarak çalışmamı destekleyen Dicle Üniversitesi Araştırma Fonu Başkanlığına da teşekkürlerimi sunarım.

Arş.Gör.Giray TOPAL

TEZDE KULLANILAN SEMBOLLERİN LİSTESİ:

HA: Monobazik asit

H_2A^+ : Monobazik asitin protonlanmış hali

K_2 : Kelatlaştırıcı reaktifin moleküler haldeki ayrışma sabiti

K_1 : Kelatlaştırıcı reaktifin protonlanmış haldeki ayrışma sabiti

P_{HA} : Reaktifin dağılma sabiti

E_{HA} : Reaktifin dağılma katsayısı

K_{ex} : Ekstraksiyon sabiti

V: Sulu fazın hacmi

V_o : Organik fazın hacmi

R: Ekstraksiyon yüzdesi

$pH_{0.5}=pH_{50}$: Maddenin % 50'sinin ekstrakte olduğu pH değeri

β : Kompleksin kararlılık sabiti

β_j : Hidrokso komplekslerin kararlılık sabiti

P_{MA} : Kompleksin dağılma sabiti

K_{MA_n} : Kompleksin ayrışma sabiti

E: Kelat bileşiğinin dağılma katsayısı

pK_A : Zayıf monobazik asitin asitlik sabiti.

İ Ç İ N D E K İ L E R

	Sahife No
1. GİRİŞ.....	1
2.ÇALIŞMANIN AMACI.....	6
3.KELAT BİLEŞİKLERİ VE EKSTRAKSİYON TEORİSİ.....	8
3.1.KELAT BİLEŞİKLERİ.....	8
3.2.EKSTRAKSİYON TEORİSİ.....	16
3.3 KİMYASAL BİR REAKSİYON OLARAK EKSTRAKSİYON.....	20
4.DENEYSEL BÖLÜM.....	28
4.1.DENEY KOŞULLARI.....	28
4.2.DENEYSEL KISIM.....	30
4.3.DENEYDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....	40
5.SONUÇ VE TARTIŞMA.....	41
6.TABLO VE GRAFİKLER.....	45
7.REFERANSLAR	65

1.GİRİŞ (1)

Maddelerin bir fazdan diğer bir faza alınması bir kimyasal türü bulunduğu ortamdan veya birarada bulunduğu bileşenlerinden ayırmak için en temel işlemdir. Destilleme ve yoğunlaştırma, eritme ve kristallendirme, çöktürme ve süblimleştirme kimyanın klasik saflaştırma yöntemleridir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu da bir tür fazlar arası geçiş işlemi olup, yukarda saydığımız metotlar gibi aynı türde bir ayırma tekniğidir. Bu teknikte, sulu çözeltideki metaliyonu, temas halinde olduğu organik bir çözücü içine taşınır. Ayırmalar, çoğu kez bir ayırma hunisiyle birkaç dakika içinde sonuçlanacak kadar basit berak ve çabuk olur.

Değişik organik maddelerin sıvı-sıvı dağılımındaki davranışları farklıdır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu uzun süre organik kimyanın temel bir ayırma tekniği olmuştur

19. Yüzyılda bazı inorganik bileşiklerin sıvı-sıvı ekstraksiyonu biliniyordu. Bunların ilki 1842 de Peligot tarafından gerçekleştirilen, Uranyum nitratin dietil eter içerisine ekstraksiyonudur (2). Rothe (3) ve Hanroit'un (4) yapmış oydukları ikinci örnek, Hidroklorik asit içerisindeki demirin dietil eter ile ekstraksiyonudur. Bu metot daha sonra bu elementin, diğer birçok metal katyonundan ayrılmasında kullanılmıştır (5). Sıvı-sıvı dağılma dengesine ait kantitatif hesaplamalar ilk defa basit olarak 1872'de Berthelot ve Ungfleisch (6) tarafından başlatıldı ve 1891 de termodinamik olarak Nernst tarafından son şekline getirildi (7). "Bir madde birbiriyle karışmayan iki faz arasında dağıldığı zaman, belirli bir sıcaklıkta iki fazın konsantrasyonları oranı toplam madde miktarından bağımsızdır" şeklinde ifade edilen dağılma kanunu 1900'e kadar (8-14) çözeltiler de çözünmüş olarak bulunan değişik maddelerin kimyasal dengelerinin hesaplanmasında kullanıldı.

İlk zamanlar sıvı-sıvı ekstraksiyonu inorganik maddelere çok az uygulanabilmiştir. Bu yüzden, teknik, metal iyonlarının organofilik kelat kompleksleri şeklinde ekstraksiyonunun bir yöntem olarak geliştirilmesine kadar tamamen önemsiz kalmıştır. 1925'te Fischer (15) bazı metal iyonlarını kararlı kelat kompleksleri şeklinde çöktüren ditizonu buldu. Aynı çalışmacı 1934'te metal ditizonatların ekstraksiyonunu başardı (16). Metal iyonlarının kupferon ve dimetilglioksimle (17) 1930'larda; 1-Nitrozo-2-naftol (19) ve 8-Hidroksi kinolinle 1940'larda kelat kompleksleri halinde ekstraksiyonu çalışıldı (20). Bu çalışmalar sıvı-sıvı ekstraksiyon metodunun uygulamalarını genişletmesine rağmen, yöntem hakkında yeterli kimyasal bilgi yoktu ve reaktif türleri halâ sınırlı sayıdaydı .

Sıvı -sıvı ekstraksiyonunda önemli gelişmeler 2. Dünya savaşı sırasında başladı. Bu arada kimyacılar elementlerin herbiri için, eser miktarlardan başlayarak makro seviyelere kadar saflaştırma ve ayırma problemlerini araştırdılar. Bu problemlerin çözümleri arasında çöktürme ve iyon değiştirme metotları vardı. Çöktürme metodu yüksek elektrolit konsantrasyonlarındaki maddeler için uygun bulunurken; iyon değiştirme yöntemi seyreltik çözeltilerdeki iyonlar, lantanitler ve platinyum alt grubu elementleri gibi kimyasal özellikleri birbirine çok benzeyen elementlerin ayrılması için uygun bulundu. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun kimyacılar için çekici yanı, çöktürmeye göre ayrılmanın çok kesin, iyon değişimine göre işlemin daha kısa sürede yapılmasıdır. Ayrıca, değişik özellikteki ekstraktantların bulunması, belirli bir problemin çözümü için en uygun sistemi kolaylıkla seçebilme olanağı sağlamıştır.

O zamandan bu yana birçok sıvı-sıvı ekstraksiyon sistemleri çalışılmış, bu arada ekstraksiyon teorisi de oldukça gelişmiştir. Günümüzde birçok sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışması yayınlanmıştır ve bu sayı gün geçtikçe

artmaktadır.

Tablo 1,1 1941' den 1970'e kadar "Chemical Abstracts" larda inorganik maddelerin sıvı-sıvı dağılımlarıyla ilgili olarak toplanan ve "Subject index" lerde " Partition" başlığı altında sınıflandırılan yayınların sayısını göstermektedir. Fakat bu sayıya "many metals" ya da "rare earths" gibi toplu başlıklar altında verilen elementler dahil edilmemiştir. Bununla beraber kısmen ya da esas olarak sıvı-sıvı ekstraksiyon sistemiyle ilgili birçok makale bu sınıflandırmanın dışında tutulmuştur. Bu alanda çalışmaların hızlı bir şekilde sürdürüldüğü, bir gerçektir. Tablo 1.2, Tablo 1.1 deki yapılmış çalışmalarda literatürdeki elementlerin rastlanış sıklığını göstermektedir. Bu tablodan, periyodik çizeldeki elementlerin hemen hemen hepsinin sıvı-sıvı ekstraksiyonuyla 20. yüzyılın son çeyreğinde çalışıldığı görülebilir.

TABLO 1.1

"Subject index"lerde "partition" başlığı altında sınıflandırılan ve 1941'den 1970'e kadar "Chemical Abstracts"lardan derlenen inorganik maddelerin sıvı-sıvı "partition"larına ait yayınların sayısı.

Çalışma periyodu	"partition" başlığı altında listelenen yayınların toplam sayısı	"partition" başlığı altında listelenen yayınlar içinde inorganik maddelerin sıvı-sıvı "partition"larına ait yayınların sayısı ve yüzdesi
1941-1945	55	7(% 31)
1946-1950	145	18(% 12)
1951-1955	307	46(% 15)
1956-1960	645	173(% 27)
1961-1965	1708	631(% 36)
1966-1970	1803	1016(% 56)

TABLO 1.2.

1941'den 1970'e kadar Chemical Abstracts'larda "Sıvı-sıvı ekstraksiyonu" adı altındaki yayınlarda elementlerin rastlanış sıklığı.

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0		
1	H -																	
2	Li 15	Be 25											B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	Ne 20
3	Na 40	Mg 14											Al 26	Si 28	P 31	S 32	Cl 35.5	Ar 36
4	K 15	Ca 36	Sc 41	Ti 29	V 23	Cr 20	Mn 26	Fe 117	Co 92	Ni 43	Cu 71	Zn 77	Ga 37	Ge 13	As 21	Se 12	Br 7	Kr 0
5	Rb 17	Sr 43	Y 46	Zr 101	Nb 51	Mo 50	Tc 12	Ru 34	Rh 10	Pd 16	Ag 25	Cd 42	In 54	Sn 28	Sb 31	Te 24	I 24	Xe
6	Cs 29	Ba 7	La 34	Hf 56	Ta 27	W 15	Re 24	Os 6	Ir 5	Pt 14	Au 15	Hg 40	Tl 30	Pb 30	Bi 24	Po 0	At 2	Rn 1
7	Fr 0	Ra 3																
	Lantanitler			Ce 65	Pr 28	Nd 35	Pm 17	Sm 25	Eu 50	Gd 14	Tb 9	Dy 6	Hu 9	Er 9	Tm 9	Yb 15	Lu 12	
	Aktinitler			Th 123	Pa 48	U 243	Mp 29	Pu 78	Am 35	Cm 15	Dk 0	Cf 5	Es 1	Fm 3	Md 1	No 0	Lr 0	

Nükleer endüstride önemi fazla olan Pt, Hf, Zr gibi elementler arasında yer alan Th ve U elementleri bu yöntemle daha fazla çalışıldı. Bu durum sıvı-sıvı ekstraksiyonuyla atom enerjisi arasında yakın bir ilgi olduğuna işaret eder. Demir için olan rakamlar, birçok analitik kimyacının halâ " HCl içindeki demirin sıvı-sıvı ekstraksiyonuyla kazanılması" problemiyle ilgilendiklerini ve ekstraksiyon hakkında daha fazla bilgi edinmek için binlerce deney yapıyor olduklarını gösterir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ilgili çalışmalar birçok yazar tarafından derlenip toplu olarak yayınlandı. İlk yayınlardan sonra (21-23) Morrison ve Freiser analitik kimyada sıvı-sıvı ekstraksiyonunun yeri hakkında çok geniş bir makale yayınladılar (24). Sıvı-sıvı ekstraksiyonu analitik kimya açısından Stary (25) tarafından ve daha köklü bir şekilde Zolotov (26) tarafından yeniden ele alındı. Metal komplekslerinin iyon-değişimi ve sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanımları Marcus ve Kertes (27) tarafından incelendi ve metallerin sıvı-sıvı ekstraksiyonunun analitik kullanımı De ve arkadaşları (28) tarafından bir kitapta toplandı. İnorganik maddelerin sıvı-sıvı ekstraksiyonuyla ilgili diğer iki derlemeden biri Diamond ve Tuck (29) tarafından diğeri Marcus (30) tarafından hazırlandı. Sıvı -sıvı ekstraksiyon kimyasının temelleri ve uygulamalarına ait günümüze kadar yayınlanmış değişik çalışmalar "International Conference on Solvent Extraction Chemistry" de yayınlandı (31-34). Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun uygulamaları bazı yazarlar tarafından yeniden gözden geçirilerek derlendi. Örneğin çözelti kimyasına uygulanması Rossotti ve Rossotti tarafından (35) analitik kimyaya uygulanması Sandell (36), Ringbom (37) ve Korkisch (38) tarafından ele alınarak derlendi. Ayrıca sıvı-sıvı ekstraksiyonunun değişik alanlarına ait bir seri derleme yayınlandı (39). Analitik kimyaya uygulamaları "Journal of Analytical Chemistry" dergisinde toplanmıştır (40).

2. ÇALIŞMANIN AMACI

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun esası, genellikle iyon değişimi yoluyla maddeleri sulu fazdan, kendisiyle karışmayan organik bir faza transfer edip daha sonra organik fazı geri yıkayarak maddeyi yeniden kazanma temeline dayanır. Günümüzde artan uygulamalarıyla devamlı bir gelişme içerisinde. Bu amaçla kullanılan birçok organik reaktif vardır. Bunların içerisinde oksinler, oksimler, dioksimler, karboksilli asitler, fosforik asitler, aminler en fazla kullanılanlarıdır. Önceleri Fletcher ve arkadaşları (41) daha sonra Gindin (42) ve arkadaşları 1958 yılında yaptıkları çalışmalarla karboksilli asitlerin sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılabilecek uygun ekstraktantlar olduklarını gösterdiler.

1964 yılında asitlik gücü artırılmış karboksilli asitleri metal ekstraksiyonunda kullanmak üzere, "Israel Mining Industries" tarafından α - Bromo laurik asit sentezi için bir metot geliştirildi (43). α -Yerindeki brom nedeniyle karboksil grubunun azalan pK_a değeri düşük pH' larda metal iyonlarının ekstraksiyonuna olanak verdiğiinden, α - Bromo laurik asitin sübstitüe olmamış asitlerden üstün olduğu gösterildi. Bununla beraber ekstraksiyon işlemlerinde yüksek sıcaklık (çöktürme amacıyla) ve 3,5'tan daha büyük pH'lar gerektiği durumlarda emülsiyon oluştuğundan, bu reaktifin de bazı olumsuz yönleri görülmüştür.

Bu noktadan hareketle α - yerinde amino grubu bulunan 2-Amino okta-noik asitle metal ekstraksiyonu yapmayı düşündük. Ancak amino asitlerin "zwitterion" yapıya sahip olmalarından dolayı organik çözücülerde çözünürlükleri azdır. Bu yüzden "zwitterion" yapısı, aromatik halka nedeniyle nispeten azalmış olan antran'lik asidi metal ekstraksiyonunda kullanmak istedik. Bu madde de hala sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılmaya elverişli bir çözünürlüğe sahip değildir.

Bu nedenle, sıvı-sıvı ekstraksiyonuna elverişli, organofilik karakteri artırılmış antranilik asit türevleri hazırlamak, çalışmamızın odak noktası olmuştur.

Bu amaçla antranilik asitin uzun zincirli N-alkil türevlerinin hazırlanması planlanmıştır. Bu türevlerin metal ekstraksiyonunda kullanım olanaklarının araştırılması amaçlanmıştır.

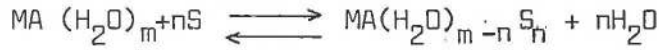
3. KELAT BİLEŞİKLERİ VE EKSTRAKSİYON TEORİSİ

3.1.KELAT BİLEŞİKLERİ:

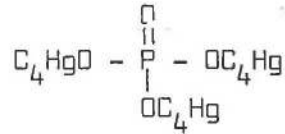
Sıvı-sıvı ekstraksiyon reaktifleri olarak kullanılan organik bileşikler 3 grupta toplanabilir.

1) Nötral veya çözücü reaktifler:

Metal, nötral iyon çifti halinde iken iyon çiftlerinin hidratize kılıfını oluşturan su molekülleri, çözücü molekülleri ile yer değiştirir

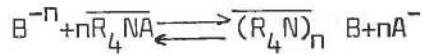


Bu gruptakiler; alkol, eter, keton, esterler gibi organik bileşiklerdir. TBP (Tribütil fosfat) ve MIBK(Metil izobütil keton) en önemlileridir. TBP orto fosforik asitin esteridir. TBP molekülleri metal iyon çiftini çift bağlı oksijene doğru çekerek solvatize eder ve organik faza geçmesini sağlar.



2) Bazik veya sıvı anyon değiştirici reaktifler:

Bu reaktiflerde anyonlar yer değiştirir. En çok kullanılanlar uzun zincirli amin tuzlarıdır.



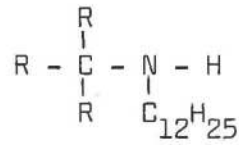
Metalin ekstraksiyonu için, metal içeren bir kompleks anyon olmasıdır. CoCl_4^{-2} gibi.. Amonyagin alkil türevleri ve alkil aminler, kuvaterner amonyum tuzları bu amaçlar için kullanılabilir. Amin ile inorganik asit arasında aminin asit tuzu oluşur.



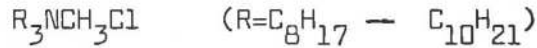
Amin tuzları iyonik bileşiklerdir ve anyonlarını değiştirebilirler.



Bu reaktiflerden PRIMENE IMT (Rahm Hass) primer amin karışımıdır. $t-C_{18}H_{37}NH_2$ den $t-C_{22}H_{45}NH_2$ ye kadar içerir. LA 1 ve LA 2 sekonder aminlerdir.



ALAMİNE 336 tersiyer amin karışımıdır. $(C_8H_{17})_3N$ den $(C_{10}H_{21})_3N$ e kadar içerir ALİQUAT 336 Kvaterner amonyum tuzları karışımıdır.



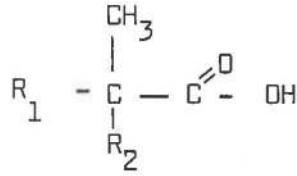
3) a- Asidik veya katyon değiştirici reaktifler:

Reaktif molekülünün asidik hidrojeni metal katyonu ile reaktifin metal tuzunu oluşturmak üzere yer değiştirir.

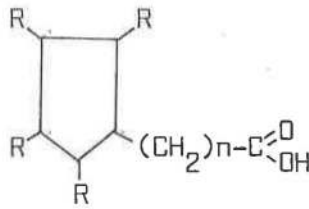


Bu gruptakilerin hemen hepsi organik asitlerdir. En çok kullanılanlar karboksilli ve fosforik asitlerdir.

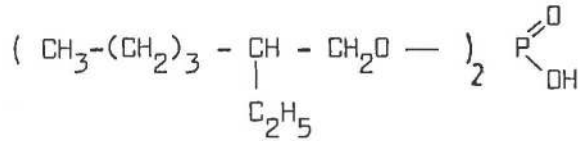
Karboksilli asitler: Tersiyer grup taşıyan karboksilli asitlerin ismi versatik asit olarak geçer. Asidik hidrojen metal katyonu ile yer değiştirerek organik çözücüde çözünebilen tuz veya sabun oluşturur.



Naftenik asit benzer şekilde reaksiyon verir.

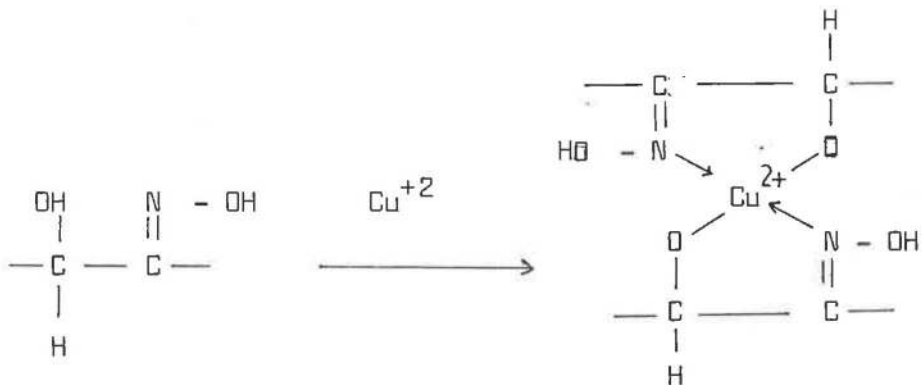


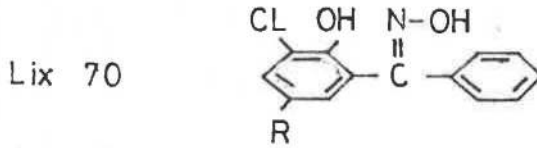
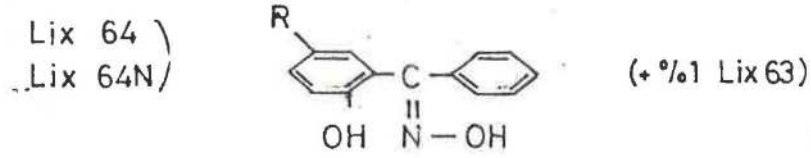
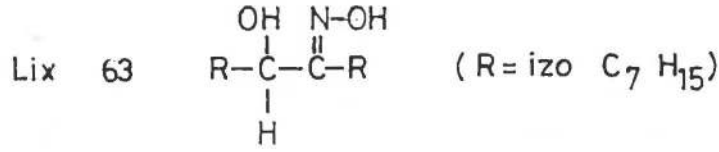
Fosforik asitler: Ortofosforik asitin alkil türevleri sıvı katyon değiştirici olarak kullanılır. En çok kullanılan bileşik Di- (2-etil hekzil) fosforik asittir. (D2EHPA)



b- Kenetleyici Reaktifler:

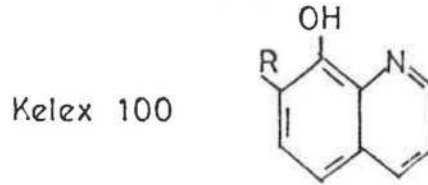
Sıvı katyon değiştiricilerdir. Molekülde ekstrakte edilecek metal iyonunu koordine edecek kenetleyici grup vardır. En önemlileri Lix ve Kelex ticari adları ile bilinen ekstraktantlardır.





Kelex ekstraktantlar: Cu ekstraksiyonunda çok kullanılırlar.

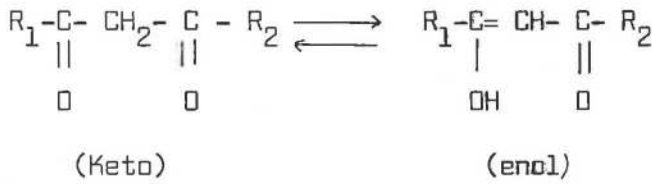
Kenetlenme maddesi B- Hidroksikinolin grubu üzerinde geliştirilmiştir.



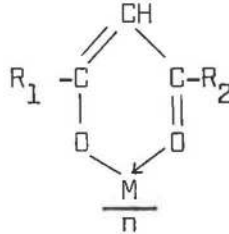
Burada kenetleyici reaktifler üzerinde birazdaha detaylı bilgi verilecektir.

Bir kelat bileşiği metale aynı anda koordine olabilen en az iki atom içermelidir. Bu atomlar N, S, O, Se, Te olabilir. Reaktif molekülünde hidrojen atomu içeren en az bir aktif grup olmalıdır. (-OH, -COOH, -SO₃H, AsO₃H₂, PO₃H₂, -NH, -NH₂, =N-OH, -SH) ikinci grup daha çok asidik veya bazik olabilir. (=O, -OH, -O-, -N=, -NH, =S, -S) Bu grupların lokalizasyonu en az bir kapalı halka oluşturmalıdır. Reaktif molekülü

sterik engel oluşturmamalıdır. Bileşik üzerinde değişik sayıda asidik grup olabilir. Bir kural olarak monobazik asit kullanılır. Genelde dissosiyasyon sabitleri $10^{-3} - 10^{-4}$ olan zayıf asitler kullanılmalıdır. Reaktifin dentasyonu çok önemlidir. Genelde bidentat, monobazik zayıf asit kullanılır. Asetil aseton, Benzoil fenil hidroksil amin, 8- Hidroksi kinolin ve Dietil ditiyokarbamat gibi . . . Reaktif molekülü, yapısındaki değişmelerle tautomerik ve redoks dönüşümleri yoluyla birtakım transformasyonlara uğrar. Komplekslerin enol formunda oluşması gerekir.

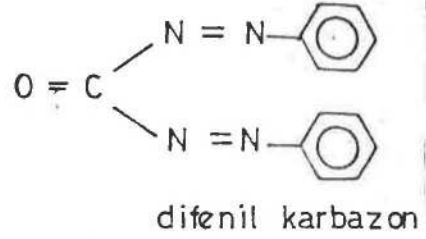
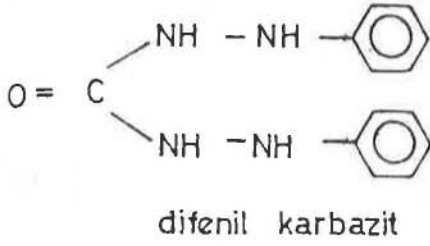


β-diketon



Diksimlerden Dimetil glioksimde; metal Oksijene değil Azota bağlanır. Bunlar Syn-, Anti- ve Amfi formda bulunabilirler. Bunlardan yalnızca Anti - form kararlı kompleksler verir.

Reaktifin katılmasıyla kompleks oluşturan sistemlerde yükseltgenme ürünleri kompleks oluşturur. Örneğin difenil karbazit metallerle doğrudan kompleks vermezken, difenil karbazon kolaylıkla ekstrakte olabilen kompleksler verir.



Kenetleyici reaktif molekülünün oluşturduğu komplekslerin kararlılığı birçok faktöre bağlıdır.

1- Metalin cinsi ve değeriği:

Elektron dağılımları asal gazinkine yakın olan metal iyonları, aktif atomları oksijen olan reaktiflerle daha kolay kelat bileşiği oluştururlar.

2- Reaktifin donör atomlarının yapısı:

Alkali ve Toprak Alkali metaller, Lantanitler, Aktinitler ve Skandiyum elementlerinin Azot'a göre Oksijen ile daha kolay reaksiyon verdikleri bulunmuştur. Lantanit ve Aktinit grubu elemetleri Kükürt ile kompleks vermezler.

d orbitalleri kısmen dolu olan metal iyonları -N, -NH₂ gibi polar gruplar içeren reaktiflerle kararlı kompleksler oluştururlar. Bunlar; geiş elementleri, platinyum metalleri, Cu(II), Au(III), ve Demir alt grubu elementleridir. Bu elementlerin tipik özellikleri Kükürt'e bağlanabilmele-ridir. Bu metal katyonları, donör bağı oluşturarak kararlıklarını arttırırlar.

d orbitalleri tamamen dolu katyonlar (Zn, Cd, Ga, In, Tl) polarize olabilen ligantlarla kolaylıkla reaksiyon verirler. Sidgwick(44)'in yaptığı sıralamaya göre Oksijenle daha kararlı kompleks oluşturan metal katyonları şunlardır: Mg, Ca, Ba, Ge, In, Tl, Zr, Th, Ga, V(IV), V(V), Nb,

Ta,Mo (V), U(VI), Fe (III) ve Co(II). Burada, metal-azot bağı koor-
dine kovalent bağ olarak değerlendirilirken metal-Oksijen bağı adi
kovalent bağ durumundadır.Yaklaşık eşit kuvvette Azot'a ve Oksijene bağlanan me-
taller: Be, Cr(III), Fe (II), Ru,Rh,Pd, Os, Ir,Pt. N'la daha kararlı
bağ oluşturanlar ise: Cu(I), Ag (I), Au(I), Cu(II), Hg, V(III),Co(III),
Ni(II) Sidgwick'in yaptığı sınıflandırmadan başka daha değişik sınıflan-
dırmalar da vardır.

3- Reaktifin asit-baz özelliği:

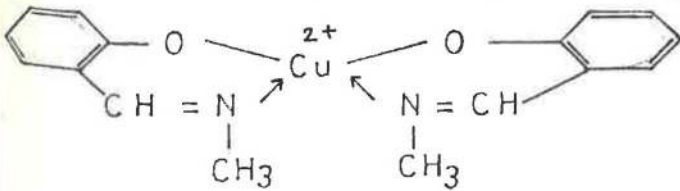
Kararlılığa etki eden ana faktörlerden biri de reaktifin asit-baz
özelliğidir. HA zayıf bir asit olsun:



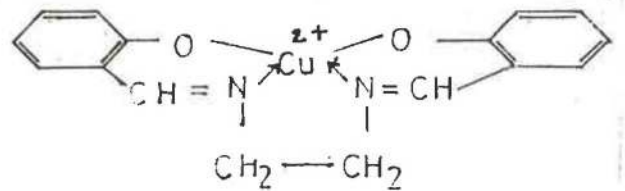
Reaktifteki A grubunun değişmesiyle kelat bileşiğinin kararlılık sabitin-
de bir değişme beklenir. Yani benzer yapılı bileşikler serisi asitlik
bakımından ele alınırsa asitliği daha zayıf olan reaktif daha kararlı
kompleksler verir.

4- Reaktif molekülünün stereokimyası:

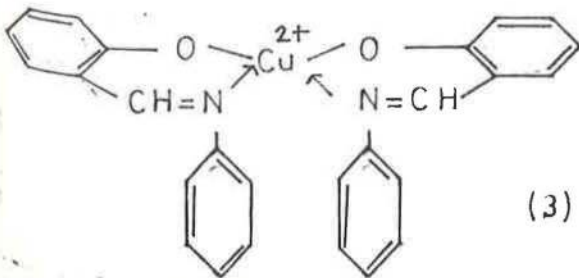
Halkalı kompleksler halkalı olmayanlara göre daha kararlıdır.



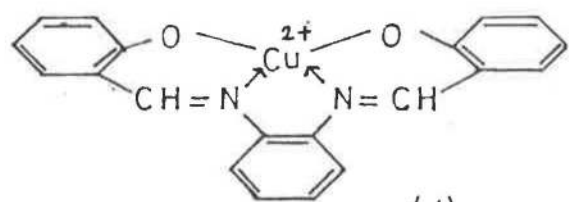
(1)



(2)



(3)



(4)

Bu; değişik reaktifler için yarı-dalga potansiyelleri karşılaştı-
larak bulunmuştur. Daha negatif yarı-dalga potansiyeline sahip kompleks
daha kararlıdır. Halka sayısı arttıkça kararlılık artar. Yukarıdaki
örnekte verilen 4 bileşiğin yarı dalga potansiyelleri aşağıya çıkarıl-
mıştır.

<u>HA</u>	<u>Yarı-dalga potansiyeli (Volt)</u>
1	+ 0.02
2	- 0.75
3	- 0.12
4	- 0.76

Diğer bir önemli faktör halka büyüklüğüdür. Yani halkadaki atom-
ların sayısıdır. Genelde 6 üyeli halkalar 5 üyelilerden, 5 üyeli halka-
lar da 4 üyelilerden daha kararlıdır. Halka yapısında çift bağ olması
durumunda da kararlılık değişir. 6 üyeli halkalar 1 veya daha fazla
çift bağ varlığında daha kararlı iken 5'li halkaların bütün bağları do-
yurulduğunda bileşik daha kararlıdır. 5'li halkada bağ lokalize olacak-
tır. 6 üyeli halkalarda ise delokalize olabilen çift bağ varsa bileşik-
ler kararlı olur. 4 üyeli halkalarla daha az karşılaşıyoruz. Fakat, diti-
yokarbamatlarda, ksantatlarda, ditiyofosfatlarda ve monomer olarak
etkileşmeye girdiklerinde dialkil fosfatlarda çok kararlı dörtlü halka-
lar vardır.

3.2. EKSTRAKSİYON TEORİSİ

Sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniğinin temeli, bir maddenin iki sıvı arasında dağılmasına dayanır. Metal iyonları karışımını içeren sulu bir çözeltinin, su ile karışmayan organik bir fazla teması sonucu, organik fazda bulunan bir reaktifle istenilen metal bu faza alınabilir. Reaksiyon tersinirdir. Yani, daha sonra organik fazı geri yıkayarak (Striping) metali kazanmak mümkündür. Geri sıyırma işleminde metal hem değiştirilmiş hem de saflaştırılmış olur. Kullanılan organik faz, basit bir ön işlemten sonra tekrar kullanılabilir.

Ekstraksiyona; bir iyon-değişim reaksiyonu olarak bakılabilir. Reçineyle yapılan bir iyon-değişim işlemine nazaran daha avantajlıdır. Hiç bir katı hal gerekmediğinden ve reaksiyon çok hızlı olduğundan ekstraktantın moleküler disperisyonu dolayısıyla dönüşümün her noktasında yüksek akış hızları elde etmek mümkündür. Geri yıkama sırasında (Reçine kullanıldığı zaman) çökme gibi istenmeyen durumlar meydana çıkabilir. Ekstraksiyonda böyle bir şey gözlenmez. Ekstraksiyon daha basit laboratuvar aletleriyle yapılabilir. (Örneğin basit bir ayırma hunisi yeterlidir.) İstenilirse sıcaklık kolaylıkla her zaman uygulanabilir, hız ayarlanabilir. Ekstraksiyon fazının rejenerasyonu sırasında çöken katılar temizlenebilir veya çövrinden çıkarılmadan yeniden çevrime sokulabilir.

3.2.1. Ekstraksiyonda kullanılan organik çözücülerde aranılan özellikler:

Ekstraksiyon işleminde kullanılan organik çözücülerin en önemli özellikleri su ile reaksiyon verme yeteneklerinin düşük ve karşılıklı çözünürlüklerinin az olmasıdır. Genelde, erime noktalarının çok yüksek, kaynama noktalarının da çok düşük olmaları istenmez. Buhar basınçları

çok büyük olmamalıdır. Viskoziteleri nispeten düşük olmalıdır. Emülsiyon oluşturma ihtimalleri az, yoğunlukları;kolay bir faz ayırımına izin verecek kadar sulu çözeltinin yoğunluğundan farklı olmalıdır. Kimyasal kararlılıkları yüksek ve zehirli olmamaları gerekir.

3.2.2. Ekstraksiyonda kullanılan organik reaktifte aranılan özellikler:

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılan organik reaktiflerin aşağıda belirtilen özellikleri taşımaları gerekir.

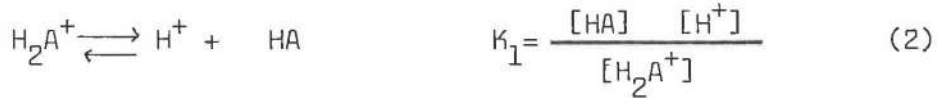
- 1- Ekstraksiyonda seçicilik
- 2- Yüksek ekstrakte edebilme tekniği //
- 3- Yüksek ekstraksiyon katsayısı
- 4- Hızlı ekstrakte edebilme kapasitesi
- 5- Kolay geri ekstrakte olabilme
- 6- Yaşlanmaya karşı dayanıklılık
- 7- Sulu çözeltiden farklı yoğunluk
- 8- Suda en az çözünürlük ve düşük hidrolizlenme
- 9- Yüksek yüzey gerilim katsayısı
- 10- Korrozif olmama
- 11- Düşük buhar basıncı
- 12- Ucuz ve ticari ölçülerde sağlanabilme

En önemli nokta , reaktifin sulu fazda çözünürlüğünün az olmasıdır. Organik faz devamlı çevirimde olduğundan,sudaki çözünürlük fazla olursa reaktif kaybına yol açar ve işlemin fiyatı artar. Sudaki çözünürlüğü azaltmak için aktif gruplara alkil zincirlerinin takılması gerekir. Bu arada molekül ağırlığının 200-600 arasında olması istenir. 200'den düşük istenmemesinin nedeni sudaki çözünürlüğün en aza indirilebilmesidir. Yüksek yükleme kapasitesine sahip olabilmesi için de

600'den fazla olması istenmez. Kimyasal yapılarının da kararlı olmasının istenmesi diğer önemli faktörlerden biridir. Özellikle geri yıkama sırasında çok kuvvetli asidik çözeltiler kullanılabildiğinden reaktifin kararsız olması yine reaktif kaybı nedeniyle işlemin masraflarını artırır.

3. 2. 3. Kelat bileşiklerinin ekstraksiyonu ve ekstraksiyona etki eden faktörler:

MA_n tipindeki kelat bileşiklerinin ekstraksiyonu organik reaktifin iki sıvı arasında dağılmasından ileri gelen dengelerden ibarettir. Bu dengeler metalin ve birbiriyle karışmayan iki sıvının özelliklerine bağlıdır. Burada M metal katyonu, A bir monobazik asit olan kompleksleştirici reaktifin anyonu, n de metal katyonunun üzerindeki yüküdür. Zayıf, monobazik bir asit olan reaktifin moleküler hali HA ile gösterilirse, protonlanmış hali H_2A^+ olur. Bunlar için;



dengelerini ve denge sabitlerini yazabiliriz.

K_2 kelatlaştırıcı reaktifin moleküler haldeki ayrışma sabiti, K_1 protonlanmış haldeki ayrışma sabitidir. K_2 ye K_{HA} da denir.

3.2.4. Reaktifin Dağılma Sabiti :

Organik fazdaki reaktif konsantrasyonunun sulu fazdaki reaktif konsantrasyonuna oranına reaktifin dağılma sabiti denir ve P_{HA} ile gösterilir.

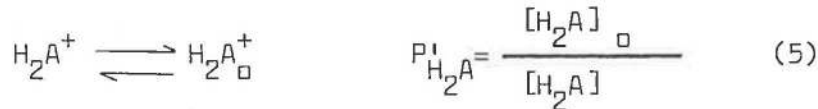


Dağılma sabiti pH'a bağlı olmayıp sadece sıcaklık ve çözeltinin iyon şiddeti ile değişir.

Uygun şartlarda, dağılma sabiti, kelatlaştırıcı reaktifin moleküler halde olduğu pH aralığında dağılma katsayısının alacağı en büyük değere eşittir. Reaktifin yalnızca moleküler halini değil $[H_2A^+]$ ve $[A^-]$ hallerini de göz önüne alırsak, yüklü durumlarda ekstraksiyonun olup olmayacağı çözücünün tabiatına, çözeltideki zıt iyonların yapısına ve $(ClO_4^-, SO_4^{2-}, Na^+, K^+ \text{ veya } NH_4^+)$ çözeltinin konsantrasyonuna yani iyon şiddetine bağlıdır.

3.2.5. Reaktifin Dağılma Katsayısı:

Reaktifin organik faz ve sulu faz arasındaki sabit çözelti konsantrasyonu ve sabit sıcaklıktaki dağılımı,



dengelerini de içerir. Organik fazdaki reaktifin bütün yüklü ve yüksüz formlarının toplamının sulu fazdaki toplamına oranına dağılma katsayısı denir. E_{HA} ile gösterilir.

$$E_{HA} = \frac{[HA]_o + [A]_o + [H_2A]_o}{[HA]_{aq} + [A^-]_{aq} + [H_2A^+]_{aq}} \quad (6)$$

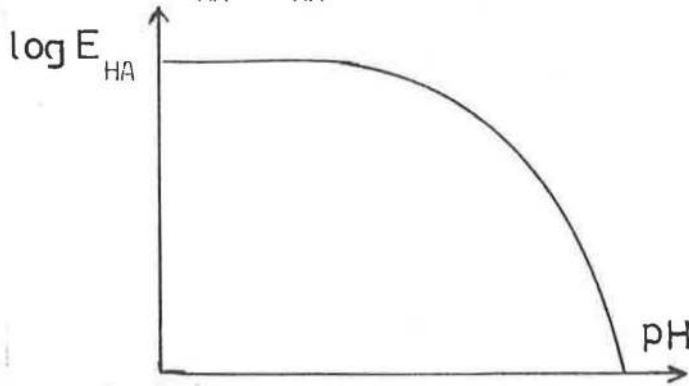
Bu eşitlikteki değerler (1-5) eşitliklerindeki sabitler ve H^+ cinsinden yazılırsa son eşitlik,

$$E_{HA} = \frac{P_{HA} + P'_{HA} \frac{K_2}{[H^+]} - P'_{H_2A} \frac{[H^+]}{K_1}}{\frac{[H^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]}} \quad (7)$$

şeklini alır. Bu temel ifadede reaktifin protonlanması ihmal edilirse ve yüklü formların ekstrakte edilmediği kabul edilirse dağılma katsayısı aşağıdaki formülle ifade edilir.

$$E_{HA} = \frac{P_{HA}}{1 + \frac{K_{HA}}{[H^+]}} \quad (8)$$

Bu eşitlik $\log E_{HA}$ ile pH arasında grafiğe geçirilirse, düşük pH'da payda 1 alınır ve $E_{HA} = P_{HA}$ olur.



Şekil 3.2.1. pH'nın fonksiyonu olarak reaktifin dağılma katsayısı.

3.3. KİMYASAL BİR REAKSİYON OLARAK EKSTRAKSİYON

3.3.1. Ekstraksiyon Sabiti:

Kelatlaştırıcı reaktifin reaksiyonuna, heterojen bir kimyasal reaksiyon olarak bakılabilir.



Ekstraksiyon sabiti K_{ex} , bu reaksiyonun denge sabitidir.

$$K_{ex} = \frac{[M^{+n}]_{aq} [HA]_{org}^n}{[MA_n]_{org} [H^+]^n} \quad (9)$$

Sulu fazdaki kompleks oluşumu ihmal edilecek olursa $\frac{[MA_n]_{org}}{[M^{+n}]}$ oranı dağılma katsayısına eşit alınabilir.

$$\text{Böylece } K_{ex} = E \cdot \frac{[H^+]_{aq}^n}{[HA]_{org}^n} \quad (10)$$

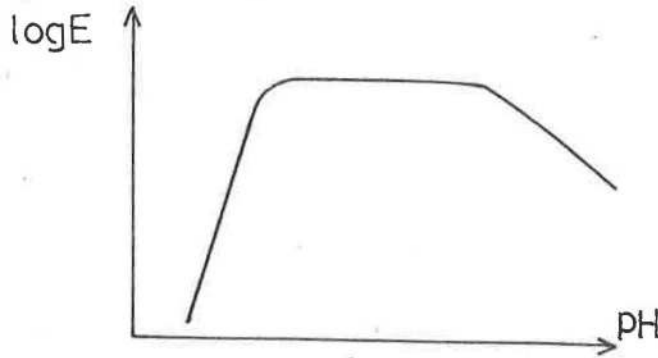
$$E = K_{ex} \cdot \frac{[HA]_{org}^n}{[H^+]_{aq}^n} \quad (11)$$

olur .Buradan:

$\log E = \log K_{ex} + n\text{pH} + n\log HA_{org}$ (12) eşitliği ele geçer. Bu eşitlikten de görüleceği gibi reaktifin denge konsantrasyonu sabit tutulursa, ekstraksiyon, sulu fazdaki pH'a bağlı olacaktır.

3.3.2. Ekstraksiyona pH'ın Etkisi:

Kelat bileşiğinin pH'a bağlı ekstraksiyon eğrisi incelenirse



Şekil 3.3.1. Kelat bileşiğinin pH'a bağlı ekstraksiyon eğrisi.

eğrinin "n" eğimli yükselen kısmında sulu fazda reaktifin bir ara kompleks oluşturduğu, alçalan kısmında ise sulu fazda MA_{n-1}^- şeklinde bir anyonik kompleks olduğu, metal iyonunun hidrolize uğradığı ve diğer başka durumlar düşünülebilir. Elementin tamamen ekstrakte edildiği pH aralığı, uygun şartlarda çökme pH'sıdır. Her element için bu pH aralığı farklı olduğundan bundan yararlanılarak ayırma sağlanabilir.

Pratikte ekstraksiyon analitik amaçlar için kullanılacaksa dağılma katsayısı yerine ekstraksiyon derecesinden (yüzdesi) bahsederiz.

$$E = \frac{R}{100-R} \cdot \frac{V}{V_0} \quad (13)$$

Burada V ve V_0 sırasıyla sulu fazın ve organik fazın hacimleridir.

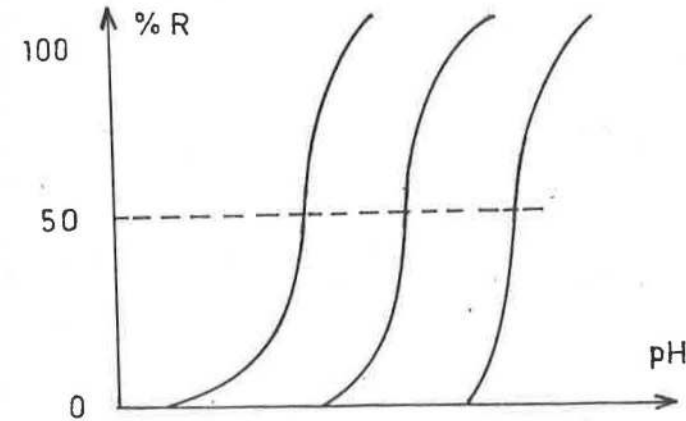
3. 3. 3. Ekstraksiyona kelatlaştırıcı reaktif konsantrasyonunun etkisi:

Daha önce belirttiğimiz gibi dağılma katsayısı reaktif konsantrasyonuna bağlıdır. Reaktif konsantrasyonu arttıkça ekstraksiyon artar ve ekstraksiyon eğrileri daha asidik pH değerlerine doğru kayar. Düşük pH değerlerinde $\log E = f(\text{pH})$ eğrisi artış gösterir, eğrinin bu bölümünün tespitini pH_{50} veya $\text{pH}_{0.5}$ vasıtasıyla yapabiliriz. $\text{pH}_{0.5}$, maddenin % 50' sinin ekstrakte olduğu pH değeridir. $\text{pH}_{0.5}$ 'de dengede iki fazın hacimleri eşitse dağılma katsayısı 1'dir ve $\log E=0$ olur.

$$\log E = 0 = \log K_{\text{ex}} + n\text{pH}_{0.5} + n\log [\text{HA}]_{\text{org}}$$

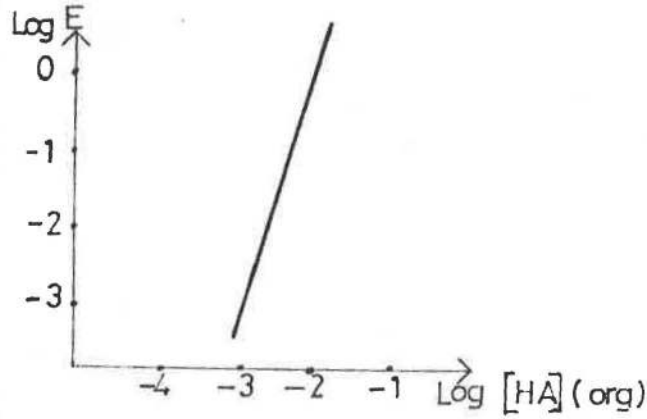
$$\text{pH}_{0.5} = \frac{-1}{n} \log K_{\text{ex}} - \log [\text{HA}]_{\text{org}} \quad (14)$$

Görüldüğü gibi $[\text{HA}]_{\text{org}}$ on kat artınca $\text{pH}_{0.5}$ bir birim azalır.



Şekil 3.3.2 % R'nin pH'la değişimi

Nispeten düşük pH değerlerinde ekstraksiyon çok önemlidir. Reaktif konsantrasyonunun fazla olması genellikle yararlıdır. Fakat malesef reaktiflerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü düşüktür. Bu yüzden reaktif konsantrasyonu istenildiği kadar artırılmaz. (12) eşitliğindeki pH sabit tutulup $\log E - \log [\text{HA}]$ ya karşı grafiğe geçirilirse eğimi "n" olan bir doğru elde edilir.



Şekil 3.3.3. Skandiyum tioniltrifloro aseton için $\log [HA]'$ ya karşı $\log E$ 'nin değişimi.

Burada alınan $[HA]$ dengedeki reaktif konsantrasyonudur. Eğer metal katyonunun konsantrasyonu çok küçük alınırsa, reaktifin metal iyonunu bağlamış miktarı ihmal edilebilecek kadar az olacağından dengedeki reaktif konsantrasyonu, reaktifin başlangıç konsantrasyonu olarak alınabilir.

3.3.4. Ekstraksiyona Element konsantrasyonunun etkisi:

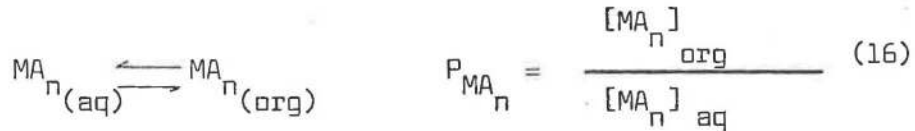
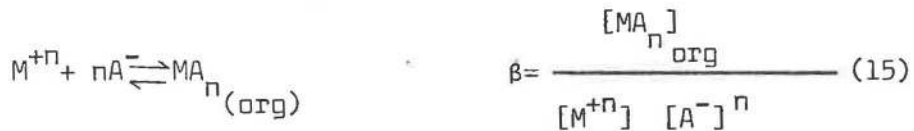
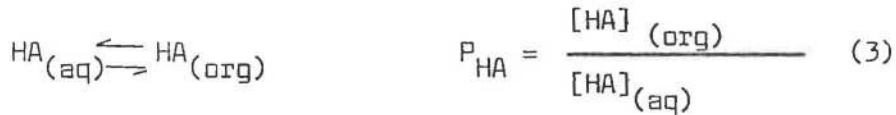
Kelat kompleksleri genellikle mononükleerdir. Bu yüzden ekstraksiyonları metal konsantrasyonlarından bağımsızdır. Bu konsantrasyon çok yüksek olmamalı 10^{-3} M veya daha düşük olmalıdır.

Element konsantrasyonunun çok düşük olması durumunda dağılma katsayılarının değişmemesi çok önemlidir. Çünkü bu durumda kelat ekstraksiyonu ile radyoizotopların izole edilmesi ve yüksek saflıkta maddelerden eser safsızlıkların izolasyonu da kolaylaşır. Eğer element konsantrasyonu düşükse, değerliğinde, yükseltgenme ve indirgenme sonucu değişimler olabilir. Buna Vanadyum'un benzal fenilhidroksilamin ile ekstraksiyonu örnek verilebilir. 10^{-4} - 10^{-5} M konsantrasyonlardaki fotometrik

Vanadyum tayininde, Vanadyum, asit çözeltilerinden V^{+5} halinde ekstrakte edilmektedir. Bu sırada V^{+4} oluşabilir. Bu da ekstrakte olan miktarın azalmasına neden olur.

3.3.5. Kompleksin kararlılık ve dağılma sabitleri:

Ekstraksiyon sabiti (K_{ex}) aşağıda tanımlanan eşitliklerdeki sabitlere bağlıdır.



(1), (3), (15), (16) eşitliklerinden yararlanarak bu sabitleri (9) eşitliğinin sağ tarafına koyarsak son eşitlik;

$$K_{ex} = \frac{\beta_n \cdot P_{MA_n} \cdot K_1^n}{P_{HA}^n} \quad (17) \text{ halini alır. Böylece}$$

$$\log K_{ex} = \log(\beta_n P_{MA_n}) - n \log \left(\frac{P_{HA}}{K_{HA}} \right) \quad (18) \text{ olur.}$$

($\beta_n P_{MA_n}$) ya çift faz kararlılık sabiti denir. Eğer (18) denklemi (12) de yerine konursa;

$$\log E = \log \beta_n + \log P_{MA_n} - n p K_{HA} - n \log P_{HA} + n pH + n \log [HA]_{org} \quad (19)$$

eşitliği ele geçer. (19) eşitliğinin sağ tarafında görülen sabitlerin pH_{50} üzerindeki etkisini incelemek ve $\log E$ 'den pH_{50} 'ye geçmek çok uygun olmaktadır. Reaktif konsantrasyonu 1M olunca $\log [HA]_{org} = 0$ olacak ve (19) eşitliği şu hale gelecektir.

$$pH_{50}^{1.0} = pK_{HA} + \log P_{HA} - \frac{1}{n} \log \beta_n - \frac{1}{n} \log P_{MA} \quad (20)$$

Eşitlik (20) den de görüldüğü gibi eğer bir element nispeten düşük pH 'lı çözeltilerden ekstrakte oluyorsa aşağıdaki diğer koşullar sağlanmalıdır:

1. Reaktif mümkün olduğu kadar kuvvetli bir asit olmalı.
2. Ekstrakte edilen kompleks mümkün olduğu kadar kararlı olmalıdır.
3. Reaktifin dağılma sabiti mümkün olduğu kadar küçük olmalı.
4. Ekstrakte edilen kompleksin dağılma sabiti mümkün olduğu kadar yüksek olmalıdır.

3.3.6. Hidroliz:

Eğer metal iyonu hidroliz oluyorsa dağılma katsayısı;

$$E = \frac{[MA_n]_{org}}{[M] + [M(OH)] + [M(OH)_2] + \dots} \quad \text{dır. (21)}$$

Paydadaki hidrokso komplekslerinin kararlılık sabitini β_j ile gösterirsek,

$$\beta_j = \frac{[M(OH)]_j}{[M^+][OH^-]^j} \quad (22) \text{ eşitliğini elde ederiz. (22)}$$

değerini (21)'de yerine koyarsak,

$$E = \frac{[MA_n]_{org}}{[M][1 + \beta'_1[OH] + \beta'_2[OH]^2 + \dots]} \quad (23) \text{ denklemini elde}$$

ederiz. Buradan,

$$E = K_{ex} \cdot \frac{[HA]_{org}^n}{[H^+]^n} \cdot \frac{1}{1 + \beta'_1[OH] + \beta'_2[OH]^2} \quad (24) \text{ eşit-}$$

liği elde edilir.

(21) ve (24) eşitliklerinden de görülebileceği gibi, hidroliz, dağılma katsayılarının azalmasına neden olur. Log E-pH eğrisinin eğimi "n" den daha küçüktür. Eğim, sulu fazda bulunan metal iyonu içeren türlerin ortalama yüküne eşittir. Hidroliz artarsa eğim azalır.

3.3.7. Ekstraksiyon eğrilerinde minimumlar:

Bu minimumlar genellikle, ekstrakte olan kelatın farklı yapıda olmasından kaynaklanmaz, sulu ortamda yarışmalı reaksiyonların engellenmesinden ileri gelebilir. Bu reaksiyonların engellenmesi minimumda açıkça görülür. Denel olarak gösterilmiştir ki bu minimumlar ekstraksiyon dengesinin kurulmamasından ileri gelebileceği gibi denge halinde de oluşabilir. Dengeye ulaşılmamışlıktan doğan minimumlar fazların etkileşme süresi artırılarak giderilebilirken denge halinde ortaya çıkan minimumlar değişmeden kalır. Minimumların oluşması metal katyonunun; hidroksit türler, bazı polimerik türler ve kolloidler oluşturarak kompleks oluşumunu engellemesiyle açıklanmaktadır.

3.3.8. Sıcaklığın etkisi:

Sıcaklığın etkisini önceden tahmin etmek çok zordur. Deneysel olarak henüz tam anlamıyla incelenmemiştir. Fakat eldeki verilerden anlaşıldığına göre sıcaklık arttıkça zaman ekstraksiyon genellikle azalır.

3.3.9. Elektrolitin etkisi:

Sulu ortamda tuz bulunması halinde kelat bileşiklerinin ekstraksiyonu birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Bu tuzların etkisi çok çeşitli şekillerde olabilir. Tuzların anyonları metal iyonlarına bağlanarak kompleks içine geçebilir. Bu durum, ekstraksiyona interferdendir. Diğer taraftan bazı tuzlar suyu kendine doğru çekerek kompleks bileşik oluşumuna yardımcı olabilir. Diğer önemli bir faktör, sulu ortamın dielektrik sabitinin ve iyon şiddetinin değişmesidir. Sonuçta, kompleksin

kararlılık sabitinde, reaktifin dağılma ve ayrışma sabitlerinde değişiklikler olur. Denel verilere göre tuz etkisi, kompleksleştirici reaktife, ekstrakte edilen elemente, çözücüye ve ortamdaki tuzun cinsine bağlı olarak değişmektedir(26)..

3.3.10. Çözücü etkisi:

Doğrudan doğruya organik çözücü tarafından değerleri belirlenen temel parametreler, reaktifin ve kompleksin dağılma sabitleridir.

(P_{HA} , P_{MA}). Ayrıca, organik çözücü suda önemli miktarda çözünüyorsa komplekslerin ve reaktifin ayrışma sabitlerini değiştirecektir,

(K_{MA_n} , K_{HA})

Daha önceden de belirtildiği gibi çözücü seçiminde dikkat edilecek hususlar kısaca şöyle sıralanabilir:

a) Ekstraksiyondan sonra yapılacak işleme göre seçilme.

Örneğin alev fotometresi ve A. A gibi aletlerde tayin yapılacaksa kolay yanabilen çözücüler tercih edilir.

b) Yoğunluğu sudan yeterli ölçüde farklı olmalı ve mümkün olduğu kadar suyla karışmamalıdır.

c) Kaynama noktası çok düşük olmamalı.

e) Suyla kararlı emulsiyonlar yapmamalı.

f) Yeterli derecede saf olmalıdır.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Deney Koşulları:

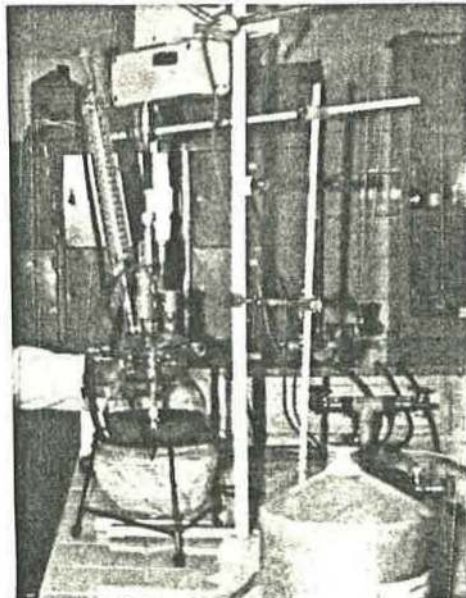
Sentezler şekil 4.1.1'de fotoğrafı verilen düzenek kurularak gerçekleştirilmiştir. Deneyler, üç boyunlu bir lt'lik bir balonun bir ağzına spiralli geri soğutucu, diğer ağzına da mekanik bir karıştırıcı takılıp ısıtıcı tepsisi üzerinde 24 saat karıştırmak suretiyle yapılmıştır.

Erime noktası tayinleri Gallenkamp marka 220/240 volt erime noktası tayin cihazı ile yapılmıştır.

N-Oktilantranilik asitin element analizi Almanya'da "Beller mikro-analytischer Laboratorium" da, diğer maddelerin element analizleri TÜBİTAK-TBAE Gebze Enstrümental Analiz Laboratuvarlarında yaptırılmıştır.

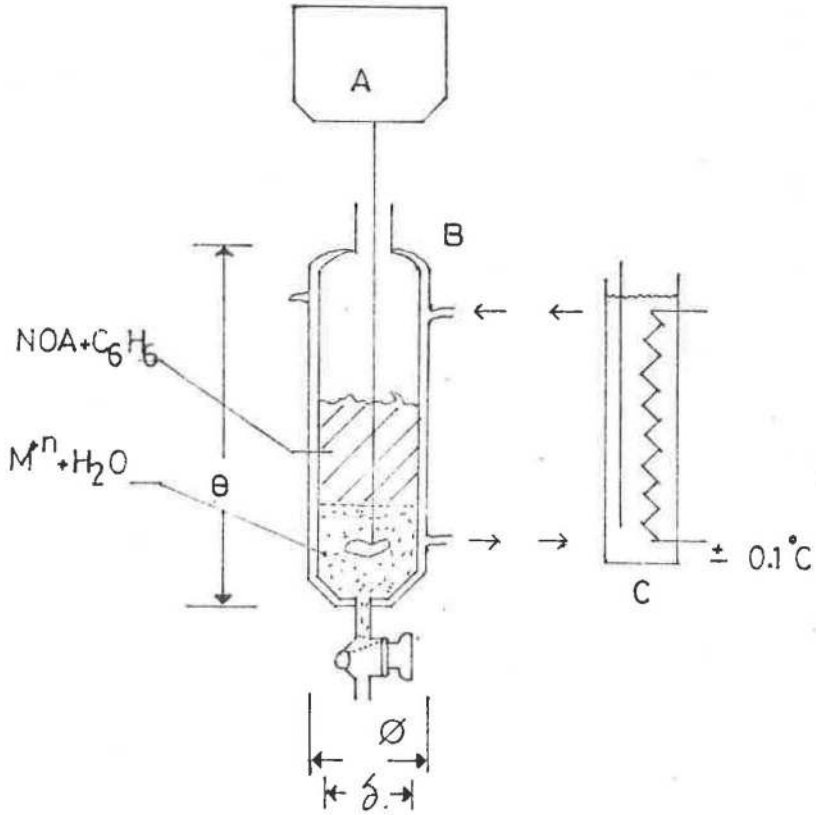
Maddelerin IR spektrumları Beckman Acculab-1 model IR spektrofotometresinde alınmıştır.

N- Oktilantranilik asitin ^1H NMR spektrumu TÜBİTAK-TBAE Gebze Enstrümental Analiz Laboratuvarlarında 200.132 MHz., BRUKER AC 200L model NMR spektrometresinde, ^{13}C NMR spektrumu da yine aynı laboratuvarlarda 50.33 MHz., BRUKER AC 200L model ^{13}C NMR spektrometresinde alınmıştır.



Şekil 4.1.1. Sentezlerin gerçekleştirildiği düzenek.

Ekstraksiyonlar şekil 4.1.2. de ebatları verilen ekstraktör içerisinde yapılmıştır. Koşulların standartlaştırılması amacı ile sabit sıcaklıklar LAUDA marka (Thermo-Boy 0..... $100^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ hassasiyetli, Type B-1 220V, 50Hz. 1050W'lık) termostat ile ayarlanmış ve ekstraksiyonlar, eşit hacimde metal ve N-Oktilantranilik asit çözeltilerinin KARL-KOLB marka mekanik karıştırıcı (Type RW-18 220V, 0,3A.50 Hz. 60Watt 25-2000 Upm) ile dakikada 2000 devir hızla 5 dakika karıştırılıp fazların dengeye gelmesi için 15 dakika bekletilmek suretiyle yapılmıştır.



Şekil 4.1.2. Çalışmamızda kullanılan düzenek

A: Karıştırıcı

B: Ekstraktör

C: Termostat

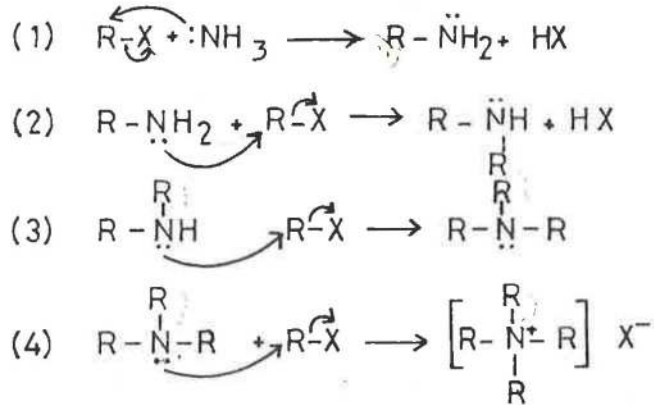
B: 130 mm Ø: 40 mm δ : 35 mm

pH ölçümleri DRION-RESARCH marka (Ionalyzer/model 399 A 19 watts max. 50/60 Cps. 104-254 VAC) pH-metre ile yapılmıştır. Ekstraksiyondan sonra sulu fazda kalan metal konsantrasyonları VARIAN TECHTRON 1200 model A.A. spektrometresiyle tayin edilmiştir. Ni^{2+} tayinleri $\lambda=232$ nm. de Co^{2+} tayinleri $\lambda=240.7$ nm.de Cu^{2+} tayinleri de $\lambda=324$ nm.de yapılmıştır.

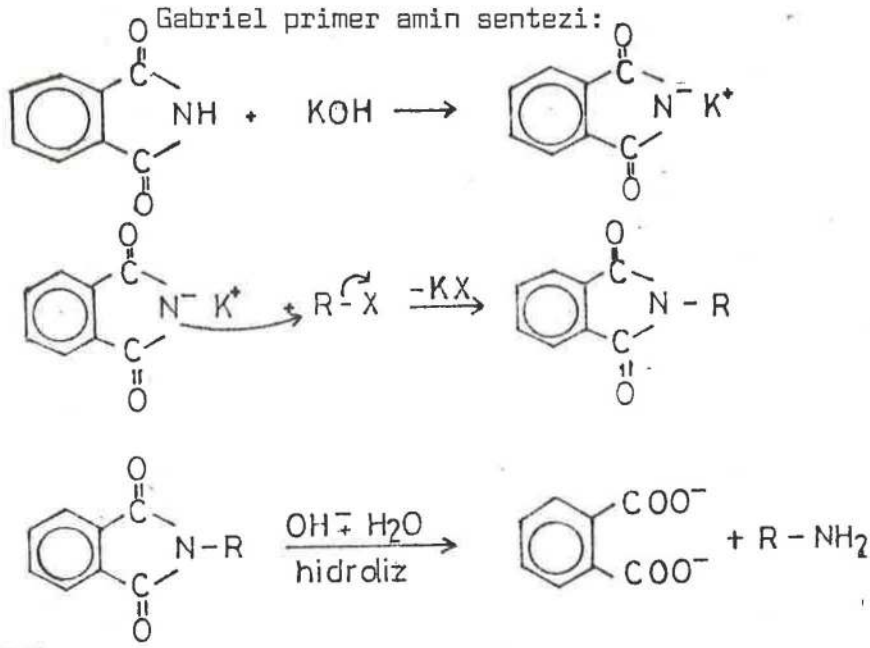
4.2. DENEYSEL KISIM

4.2.1. Organofilik karakteri artırılmış bazı N- alkil antranilik asit türevlerinin hazırlanması:

Amonyak alkil halojenürlerle reaksiyona girdiği zaman, Alkillenme belli bir basamakta durmaz. Meydana gelen N- Sübstitüe amin yeniden alkil halojenüre etki edebilir. Bu etkileşme, amin bileşiği kuaterner yapıya dönüşene kadar sürer. Çünkü, alkillenen amin bileşiğinin nükleofilik gücü arttığı için, yeniden alkil halojenüre saldırarak, N-alkil; N,N-dialkil; N,N,N-trialkil ve kuaterner bileşikler verir.

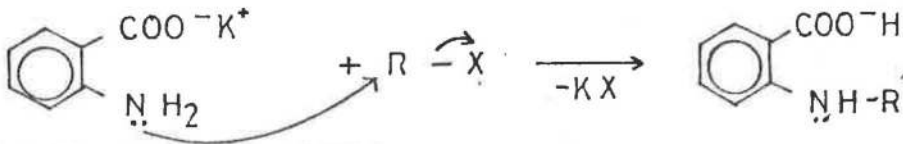
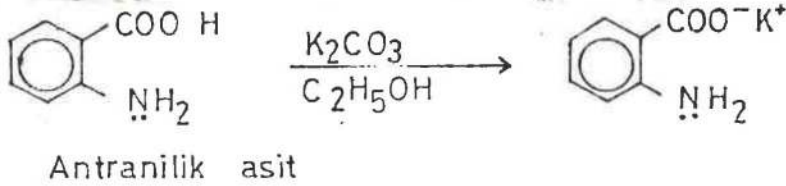


Bu yüzden bu reaksiyonun preparatif bir önemi yoktur. Çünkü reaksiyonu istenen bir basamakta durdurmak güçtür. Bundan dolayı primer amin sentezi, nükleofilik gücü azaltılmış reaktiflerle yapılır. Bu sentez, Gabriel primer amin sentezi olarak bilinmektedir.



Fakat uzun zincirli alkil halojenürlerle NH_3 'ün aşırısı kullanılarak, primer amin sentezinin yapıldığı örnekler bilinmektedir.

Bizim çalışmamızda antranilik asitin alkil türevleri aşağıdaki reaksiyona göre hazırlandı.



Burada, R-grubunun sterik engellemesi sonucu, reaksiyonun sekonder amin basamağında kaldığı sanılmaktadır.

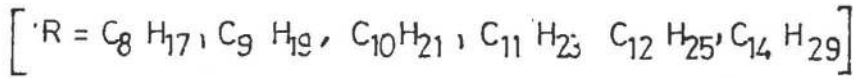
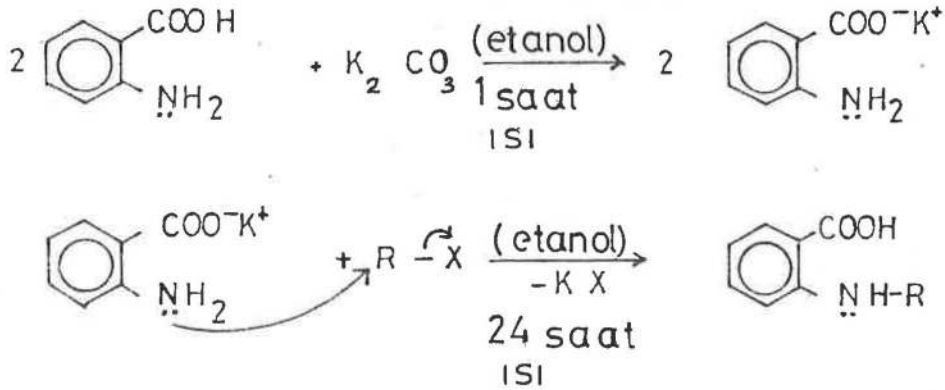
Alkillenmenin sekonder amin basamağında kaldığı, gerek elementel analiz sonuçlarından, gerekse IR spektrumlarından anlaşılmaktadır.

IR spektrumundan sekonder aminler, $3300-3500 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde N-H esneme titreşimlerinden dolayı tekli bir pik veririrken; primer aminler $3300-3500 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde N-H esneme titreşimlerinden ötürü ikili bir pik verirler.

Tersiyer aminlerin ise bu bölgede herhangi bir absorpsiyon piki gözlenmez.

Hazırladığımız maddeler $3300-3500 \text{ cm}^{-1}$ bölg. de N-H esneme titreşimlerine ait tekli bir pik verdiklerinden, sekonder amin oldukları, yani alkillenmenin bir defa olduğu anlaşılmaktadır. Bu da reaksiyona preparatif açıdan avantaj sağlamaktadır. Birden fazla alkillenme olması durumunda saflaştırma problemi olacaktı.

Bu çalışmada antranilik asitin N-oktil, N-nonil, N-desil, N-undesil N-dodesil, N-tetradesil türevleri; antranilik asitin; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ içinde K_2CO_3 ile hazırlanan potasyum tuzunun, sıra ile oktil bromür, nonil bromür, desil bromür, undesil bromür, dodesil bromür, tetradesil bromürle geri soğutucu altında ısıtılması sonucu hazırlanmıştır.



4.2.2. N-oktil antranilik asitin sentezi:

Üç boyunlu 500 ml., spiralli geri soğutucu takılmış bir balona 13,7 gr. (0,1 mol) antranilik asit ile 6,9 gr. (0,05 mol) K_2CO_3 , 200 ml. teknik (etil)alkol ilave edildi ve geri soğutucu altında, berrak bir çözelti elde edilene kadar mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak 1 saat ısıtıldı.

Oluşan berrak çözeltiye 19,31 gr. (0,1 mol) oktil bromür bir defa da ilave edilerek 24 saat geri soğutucu altında kaynatmaya devam edildi.

TABLO - 4.2.1.

Sentezlenen N- Alkil antranilik asit türevlerinin elementel analiz sonuçları.

Maddenin adı	e. n °C	Verim %	Hesapla bulunan element analizi sonuçları			Deneysel olarak bulunan element analizi sonuçları		
			% C	% H	% N	% C	% H	% N
* N-Oktil antranilik asit	74-76	28.6	72.28	9.23	5.62	72.04	9.21	5.55
N-Nonil antranilik asit	72-74	32	73	9.5	5.32	73.71	10.99	4.57
N-Desil antranilik asit	79-81	34	73.64	9.74	5.05	74.40	11.27	4.25
N- Undesil antranilik asit	79-80	44.67	74.22	9.96	4.81	74.76	11.51	4.13
N- Dodesil antranilik asit	86.5-87.5	45.21	74.75	10.16	4.59	74.7	11.21	4.62
N-Tetradesil antranilik asit	89-91	62.73	75.67	10.51	3.6	75.94	11.33	4.2

*N-Oktil antranilik asitin element analizi, Almanya'da "Beller Mikroanalytisches Laboratorium"da, diğer maddelerin element analizleri TÜBİTAK Gebze Enstrümental Analiz Laboratuvarlarında yaptırılmıştır.

Reaksiyon durdurularak oluşan çökelek (KBr) sıcak sıcak süzüldü madde kristallenmeye bırakıldı. Meydana gelen ham ürün süzülerek önce benzen sonra metanolden kristallendirildi. verim % 28.6 e.n. 74-76°C Maddenin IR spektrumu şekil 6.6., NMR spektrumları da şekil 6.12 6.13; 6.14. de verilmiştir.(45)

4.2.3. N-nonil antranilik asitin sentezi:

Üç boyunlu 500 ml.lik spiralli geri soğutucu takılmış bir balona 13,7 gr. (0.1 mol) antranilik asit, 6,9 gr. (0.05 mol) K_2CO_3 , 200 ml. teknik (etil) alkol ilave edildi ve geri soğutucu altında berrak bir çözelti elde edilene kadar mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak 1 saat ısıtıldı.

Oluşan berrak çözeltiye 20,716 gr. (0.1 mol) nonil bromür bir defada ilave edilerek 24 saat geri soğutucu altında kaynatmaya devam edildi.

Reaksiyon durdurularak oluşan çökelek (KBr) sıcak sıcak süzüldü madde kristallenmeye bırakıldı. Meydana gelen ham ürün süzülerek önce benzen sonra metanolden kristallendirildi. Verim % 32 e.n: 72-74°C maddenin IR spektrumu şekil 6.7. de verilmiştir.

4.2.4. N-desil antranilik asitin sentezi:

Üç boyunlu 500 ml.lik spiralli geri soğutucu takılmış bir balona 13,7 gr. (0.1 mol) antranilik asit 6,9 gr. (0.05) K_2CO_3 , 200 ml. teknik (etil) alkol koyuldu ve geri soğutucu altında berrak bir çözelti elde edilene kadar mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak 1 saat ısıtıldı.

Oluşan berrak çözeltiye 22,10 gr. (0.1 mol) 1-bromo dekan bir defada ilave edilerek 24 saat geri soğutucu altında kaynatmaya devam edildi.

Reaksiyon durdurularak oluşan çökelek (KBr) sıcak sıcak süzüldü.

Madde kristallenmeye bırakıldı. Meydana gelen ham ürün süzülerek önce benzen sonra metanolden kristallendirildi. Verim % 34 e.n: 79-81°C

Maddenin IR spektrumu şekil 6. 8.ü.e verilmiştir.

4.2.5. N-Undesil antranilik asitin sentezi:

Üç boyunlu 500 ml.lik, spiralli geri soğutucu takılmış bir balona 13,7 gr. (0.1 mol) antranilik asit 6,9 gr. (0,05 mol) K_2CO_3 , 200 ml teknik (etil) alkol koyuldu ve geri soğutucu altında berrak bir çözelti elde edilene kadar mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak 1 saat ısıtıldı. Oluşan berrak çözeltiye 23,52 gr. (0.1 mol) 1-bromo unadekan bir defada ilave edilerek 24 saat geri soğutucu altında kaynatmaya devam edildi. Reaksiyon durdurularak oluşan çökelek (KBr) sıcak sıcak süzüldü madde kristallenmeye bırakıldı. Meydana gelen ham ürün süzülerek önce benzen sonra metanolden kristallendirildi. Verim % 44,67 e.n:79-80°C, Maddenin IR spektrumu şekil 6. 9' da verilmiştir.

4.2.6. N-Dodesil antranilik asitin sentezi:

Üç boyunlu 500 ml.lik, spiralli geri soğutucu takılmış bir balona 13,7 gr. (0.1 mol) antranilik asit 6,9 gr. (0.05 mol) K_2CO_3 , 200 ml. teknik (etil)alkol ilave edildi ve geri soğutucu altında berrak bir çözelti elde edilene kadar mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak 1 saat ısıtıldı. Oluşan berrak çözeltiye 24,92 gr. (0.1 mol) dodesil bromür bir defada ilave edilerek 24 saat geri soğutucu altında kaynatmaya devam edildi. Reaksiyon durdurularak oluşan çökelek (KBr) sıcak sıcak süzüldü. Madde kristallenmeye bırakıldı. Meydana gelen ham ürün süzülerek önce benzen sonra metanolden kristallendirildi. Verim % 45,21 e.n:86.5-87.5°C. Maddenin IR spektrumu şekil 6.10 'da verilmiştir.

4.2.7. N- Tetradesil antranilik asitin sentezi:

Üç boyunlu 500 ml.lik spiralli geri soğutucu takılmış bir balona

13,7 gr.(0.1 mol) antranilik asit 6,9 gr. (0.05 mol) K_2CO_3 , 200 ml teknik (etil) alkol koyuldu ve geri soğutucu altında berrak bir çözelti elde edilene kadar mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak 1 saat ısıtıldı. Oluşan berrak çözeltiye 27,73 gr. (0.1 mol) tetradesil bromür bir defada ilave edilerek 24 saat geri soğutucu altında kaynatmaya devam edildi. Reaksiyon durdurularak oluşan çökelek (KBr) sıcak sıcak süzüldü. Madde kristallenmeye bırakıldı. Meydana gelen ham ürün süzülerek önce benzen sonra metanolden kristallendirildi. Verim % 62,3 e.n: 89-91 °C.Maddenin IR spektrumu şekil 6.11'de verilmiştir.

Ayrıca sentezlenen maddelerin element analizi sonuçları Tablo 4.2.1 de verilmiştir.

4.2.8. Benzen içindeki N-Oktil antranilik asitin Cu^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} nin sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanımı ve $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ karışımlarının benzen içindeki NOA ile birbirinden sıvı-sıvı ekstraksiyonu yoluyla ayrılması:

Benzen içindeki 0,1 M NOA kullanılarak Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} nın 10^{-3} M lık sabit konsantrasyonlardaki çözeltileri ile ekstraksiyon deneyleri yapılmış, her bir metal için denge pH'ına karşı % R değerleri grafiğe geçirilmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak yine her bir metal için $\text{pH}_{0.5}$ değerleri (metalin % 50 sinin ekstrakte olduğu pH değeri) tayin edilmiştir. Bu sonuçlar Tablo 6.1. ve Şekil 6.1. de verilmiştir.

Daha sonra benzen içindeki değişik NOA derişimlerinde, metal derişimi sabit tutularak Cu^{2+} nın pH'a bağılı olarak ekstraksiyonunun derişimi incelenmiş ve her bir NOA derişimi için Denge pH'sı-% R grafikleri çizilmiştir. Yine bu grafiklerden faydalanılarak $\text{pH}_{0.5}$ değerleri bulunmuş ve reaktif konsantrasyonunun ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu sonuçlar Tablo 6.2. ve Şekil 6.2. de verilmiştir.

Ayrıca benzen içindeki 0,1 M NOA ile Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} nın 10^{-3} M lık sabit derişimlerdeki çözeltileri ile yapılan ekstraksiyonlar sonucu elde edilen % R değerlerinden faydalanılarak pH-logE grafikleri çizilmiş ve her bir metal için çizilen doğruların eğimlerinden sulu fazda metalin üzerindeki ortalama yük tayin edilmiştir. Sonuçlar Tablo 6.1. ve Şekil 6.3. de verilmiştir. Aynı şekilde benzen içindeki değişik derişimli NOA çözeltileriyle 10^{-3} M Cu^{2+} nin ekstraksiyonundan elde edilen % R verilerinden yararlanılarak Denge pH'sı-log E grafikleri çizilmiş elde edilen doğruların eğiminden metal üzerindeki ortalama yük bulunmuştur. Bu sonuçlar Tablo 6.3. ve Şekil 6.4. de verilmiştir.

Bundan başka, sentetik olarak hazırlanan $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ ve $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ karışımlarının benzen içindeki NOA ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu yoluyla ayırma çalışmaları yapılmıştır. Denge pH'sına bağlı olarak % R grafikleri çizilerek optimum ayrılma pH'ları bulunmuştur. Bu sonuçlar Tablo 6.4. ve Şekil 6.5. de verilmiştir.

Bütün ekstraksiyon deneylerinde pH ayarlamaları 0,05-0,5 N'lik HCl ve NaOH çözeltileri ile mikropipet kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca yedi değişik derişimli HCl çözeltisiyle reekstraksiyon deneyleri yapılmıştır. Reekstraksiyon deneylerinde organik faz olarak 0,029 M NOA konsantrasyonlu pH:6,3 te yapılmış ekstraksiyonlara ait organik fazlar kullanılmıştır. Bu sonuçlar Tablo 6.5.te verilmiştir.

4.3. DENEYDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

1) 1 - Bromo octan (Octyl bromide): purum, Fluka AG, CH-9470 Buchs
% 98 (G.C) K_p 79-81 d_4^{20} 1.11

2) 1 - Bromononane: purum % 98 (G.C) K_{p10} 86-88 d_4^{20} 1.454
Fluka AG

3) 1 - Bromodecane (Dacylbromid): Pract 97 % (G.C); K_{p10} 111-113
 $^{\circ}\text{C}$; d_4^{20} 1.066; n_D^{20} 1.455, Fluka AG

4) 1- Bromoundecane: purum % 98 (G.C); K_{p10} 112-114 $^{\circ}\text{C}$; d_4^{20} 1.05;
 n_D^{20} 1.456, Fluka AG

5) Anthranilic acid: purum 98 % (T); F 144-147 $^{\circ}\text{C}$, Fluka AG

6) 1- Bromotetradecane: purum % 97 (GC); F 5-7 $^{\circ}\text{C}$; K_{p21} 181 $^{\circ}\text{C}$;
 d_4^{20} 1.016; n_D^{20} 1.461 Fluka AG

7) Potassium Carbonate: pure granulated Riedel-de Haen AG
Seeize-Hannover, Kalium Carbonat: (Pottasche) rein, gekörnt, DAB-6.,
Hom.A.B. K_2CO_3

8) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (Nickel Chloride): 6028, Hopkin and Williams LTD,
Chadwel Heat Essex ENGLAND

9) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Copper-II- Sulfate Crystal extra pure E.Merck
AG Darmstadt.

10) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$: Kobalt (II) Chlorid reinst 2535 E. Merck Darms-
tadt.

11) TeknikAlkol (C_2H_5OH)

12) Benzen Uvasol Art.1785 Für die fluoresienz spektroskopie C_6H_6
E. Merck. Darmstadt.

13) 1- Bromododecane: Purum Fluka AG, CH-9470 Buchs. %97 (GC)
 K_{p15} 145 $^{\circ}$ d_4^{20} 1.04

5.SONUÇ VE TARTIŞMA

Ekstrakte edici yeni maddeler geliştirmek amacıyla 6 yeni N-Alkil antranilik asit sentezlenmiştir. Antranilik asit amino grubu üzerinden alkillenirken sadece bir kez alkillenme olduğu IR spektrumlarından anlaşılmaktadır. Alkillenmenin sekonder amin basamağında kaldığı Şekil 6.6-6.11 deki IR spektrumlarında açıkça görülmektedir. IR spektrumlarında sekonder aminler, $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde N-H esneme titreşimlerinden dolayı tekli bir pik verirken; primer aminler $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde N-H esneme titreşimlerinden dolayı ikili bir pik verirler. Tersiyer aminlerin ise bu bölgede herhangi bir absorpsiyon piki gözlenmez. IR spektrumlarına baktığımız zaman $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde N-H esneme titreşimlerinden ötürü tekli bir pik görülmektedir. Alkillenmenin teorik olarak kvaterner amin basamağına kadar yürüme olasılığı varsa da, alkillenme sekonder amin basamağında durmaktadır. Yani alkillenme bir kez olmaktadır. Kullanılan alkil halojenürler uzun zincirli olduklarından (8-14 Karbonlu alkil halojenürler) NH_2 - grubunun sterik engellenmesinden ötürü alkillenme yalnız bir kez olabilmektedir.

Ayrıca Tablo 4.2.1.deki Element Analizi sonuçlarından da görülebileceği gibi; oluşan ürün, amino grubu bir kez alkillenmiş antranilik asit türevidir.

N-Oktil antranilik asitin Şekil 6.14.teki ^{13}C Decoupled spektrumunda molekülün simetrisi göz önüne alındığında kimyasal çevre bakımından 15 çeşit karbon olduğu, spektrumda da 15 pik gözlenmesi, maddenin yapısının önerilen yapıya uygun olduğunu kanıtlamaktadır. Diğer türevler için IR spektrumları ve Element Analizi sonuçları NOA da olduğu gibi alkillenmenin bir kez olduğunu göstermektedir.

Alkillenmenin bir kez olması saflaştırma kolaylığı sağladığından, senteze preparatif bir avantaj kazandırmaktadır. Eğer alkillenme birden fazla ol-

saydırılışan ürünleri ayırma ve saflaştırma güç olacaktı.Sayfa 33-37'de maddelerin hazırlanma reçetelerinde görüldüğü gibi sadece kristallendirme ile, hazırlanan türev saf olarak elde edilebilmektedir.Ayrıca yine Tablo 4.2.1. de görüldüğü gibi R grubu uzadıkça N-Alkil türevlerinin reaksiyon verimlerinin arttığı gözlenmiştir.

Ekstraksiyonlarda sadece NOA denenmiştir.Organik faz olarak yalnız benzen kullanılmıştır. Cu^{2+} nın NOA ile benzen içine ekstraksiyonuna NOA konsantrasyonunun etkisi incelenmiş,deney sonuçları Tablo 6.2.ve Şekil 6.2.de verilmiştir.Şekil 6.2.de görüldüğü gibi NOA konsantrasyonu on kat arttığı takdirde $\text{pH}_{0.5}$ değeri bir birim azalmaktadır.Bu sonuç,Bölüm 3'teki (14) numaralı denklemle uyumaktadır.Yani reaktif konsantrasyonu arttıkça ekstraksiyonun daha asidik pH değerlerine kaydığı görülmektedir.

Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} metallerinin 0.145 M NOA ile benzen içerisine ekstraksiyonlarının pH'a bağlı olarak değişimi incelenmiş,bu sonuçlar Tablo 6.1.ve Şekil 6.1.de verilmiştir.Şekil 6.1.den Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} için $\text{pH}_{0.5}$ değerleri sırasıyla 4,7 ;6,7 ;7,2 olarak bulunmuştur.Metallerin en iyi ekstrakte olduğu pH değerleri Şekil 6.1.den de görülebileceği gibi çökme pH'ları civarındadır.

Ayrıca Tablo 6.1.de benzen içindeki 0,145 M NOA ile 10^{-3} M Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} nın pH'a bağlı olarak bulunan % R ve log E değerleri verilmiştir.Bu değerlerden yararlanılarak log E-pH grafikleri çizilmiştir.Şekil 6.3. Bu grafikler,log E'nin doğrusal olarak değiştiği pH aralığına ait grafikler olup, bu doğrulara ait denklemler Tablo 6.1.de verilmiştir.Bölüm 3'te (12) numaralı denklemde de görüleceği gibi reaktifin denge konsantrasyonu sabit tutularak log E ile pH arasında grafik çizilirse,elde edilen doğrunun eğimi metal üzerindeki yüke eşit olacaktır.Bizim çalışmamızda reaktifin denge konsantrasyonu tam olarak sabit tutulamadığı için eğimlerdeki sapmalar bu yüzdendir.Bizim yaptığımız ekstraksiyon çalışmalarında reaktifin başlangıç kon-

santrasyonu sabit alınmıştır. Halbuki reaktifin denge konsantrasyonunun sabit tutulması söz konusudur. Ancak metal konsantrasyonunun çok düşük olduğu durumlarda reaktifin başlangıç konsantrasyonu denge konsantrasyonu olarak alınabilir.

Ayrıca Tablo 6.3.ve Şekil 6.4.te değişik derişimli NOA çözeltileriyle 10^{-3} M Cu^{2+} nin ekstraksiyonunda dağılma katsayısının logaritmasının pH'la değişimine ait deneysel veriler ve grafikler görölmektedir. Bu grafiklerde log E' nin pH'la doğrusal olarak değıştiğı bir bölgeyle bu doğrusallıktan sapmalar açıkça görölmektedir. pH arttıkça belirli bir değere kadar log E doğrusal olarak artmakta, belli bir pH değerinden sonra bu doğrusallıktan sapmaktadır. Bu bölgede eğim azalmaktadır. Bu durum, metalin $\text{M}(\text{OH})^+$ gibi Hidrokso kompleksleri vermesi sonucu kelat bileşiğinin dağılma katsayısının, ekstraksiyon aleyhine değışerek, ekstraksiyon verimini olumsuz olarak etkilediğini göstermektedir.

Sentetik olarak hazırlanan Cu^{2+} , Co^{2+} ve Cu^{2+} , Ni^{2+} karışımlarının benzen içindeki 0,145 M NOA ile sadece pH değıştirilerek birbirlerinden ayrılmasına çalışılmış, deneysel sonuçlar Tablo 6.4.ve Şekil 6.5.te verilmiştir. Şekil 6.5.ten görölebileceğı gibi Cu^{2+} , Co^{2+} karışımının pH:5,5 ta ; Cu^{2+} , Ni^{2+} karışımının da pH:5,1 de ayrılabildeğı optimum pH'lar grafiksel olarak elde edilmiştir.

0,4 M'ın üzerindeki NOA konsantrasyonlarında yapılan ekstraksiyonlarda, NOA'nın kristallenmesinden dolayı ekstraksiyon işlemlerinin güçleştii görölmüştür.

Ayrıca benzen içindeki 0,029 M NOA ile 10^{-3} M Cu^{2+} nın pH:6,3'te ekstraksiyonu sonrası ele geçen organik faz değışik derişimli HCl çözeltileriyle reekstrakte edilmiş ve reekstraksiyon sonuçları Tablo 6.5.te verilmiştir.

Asit derişimi 4M'dan 0,05 M'a kadar değişen 7 ayrı asit konsantrasyonunda reekstraksiyon çalışması yapıldığı halde reekstraksiyonun çok dūřuk asit derişimlerinde bile başarıldığı grlmştr. Bu da ekstraksiyon maliyetine en çok etki eden ekstraksiyonda kullanılan asit miktarının, çok az olması nedeniyle, bu reaktifin ekstraksiyon için ekonomik olarak da uygun olduğunu göstermektedir.

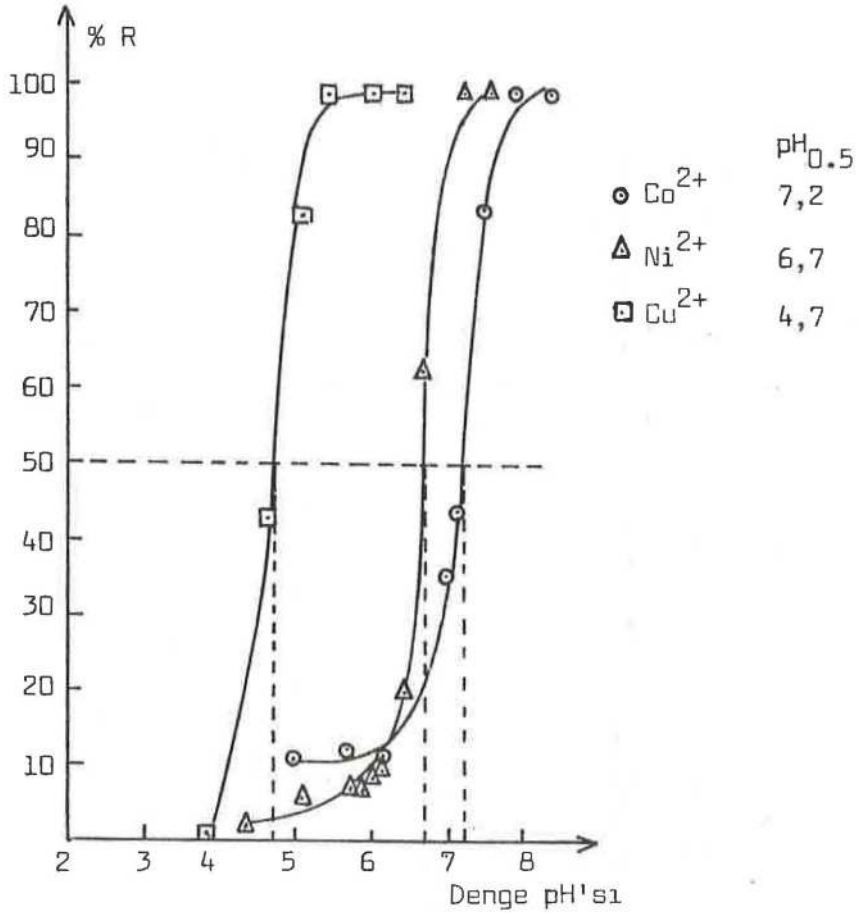
6.TABLO . VE GRAFİKLER

Tablo:6.1.

Benzen içindeki 0,145 M NOA ile Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} nin pH'a bağlı olarak bulunan % R ve log E değerleri ile % R- pH grafiklerinden elde edilen $\text{pH}_{0.5}$ değerleri.

*log E'nin doğrusal olarak değiştiği pH aralığında log E-pH grafiklerine ait doğru denklemleri.

0,145 M NOA ile 10^{-3} M Ni^{2+} nin Ekstraksiyonu				0,145 M NOA ile 10^{-3} M Co^{2+} nin Ekstraksiyonu				0,145 M NOA ile 10^{-3} M Cu^{2+} nin Ekstraksiyonu			
Denge pH'sı	% R	log E	$\text{pH}_{0.5}$	Denge pH'sı	% R	log E	$\text{pH}_{0.5}$	Denge pH'sı	% R	log E	$\text{pH}_{0.5}$
4,3	2	-1,69	6,7	5	10,4	-0,93	7,2	3,8	0,7	-2,15	4,7
5,07	6,3	-1,17		5,7	11,7	-0,87		4,6	42,12	-0,14	
5,7	7,15	-1,15		6,2	11,7	-0,87		5	82,67	0,64	
5,9	7,15	-1,15		7	34,63	-0,26		5,4	98,42	1,79	
6	8	-1,06		7,15	43,12	-0,12		6	98,81	1,91	
6,2	9,7	-0,96		7,5	83,87	0,71		6,4	98,81	1,91	
6,5	19,99	-0,602		7,9	99,15	2,06		-	-	-	
6,7	63,4	0,24		8,4	99,15	2,06		-	-	-	
7,2	99,6	2,3		-	-	-		-	-	-	
7,55	99,6	2,3		-	-	-		-	-	-	
* log E=2,02 pH -13,38				log E=1,8 pH -12,92				log E=2,14 pH -10,13			

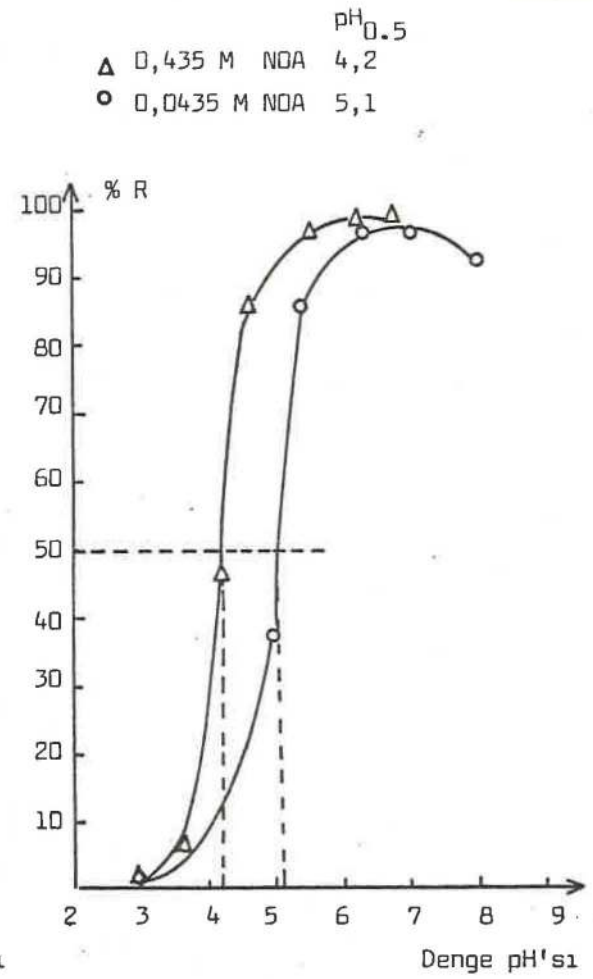
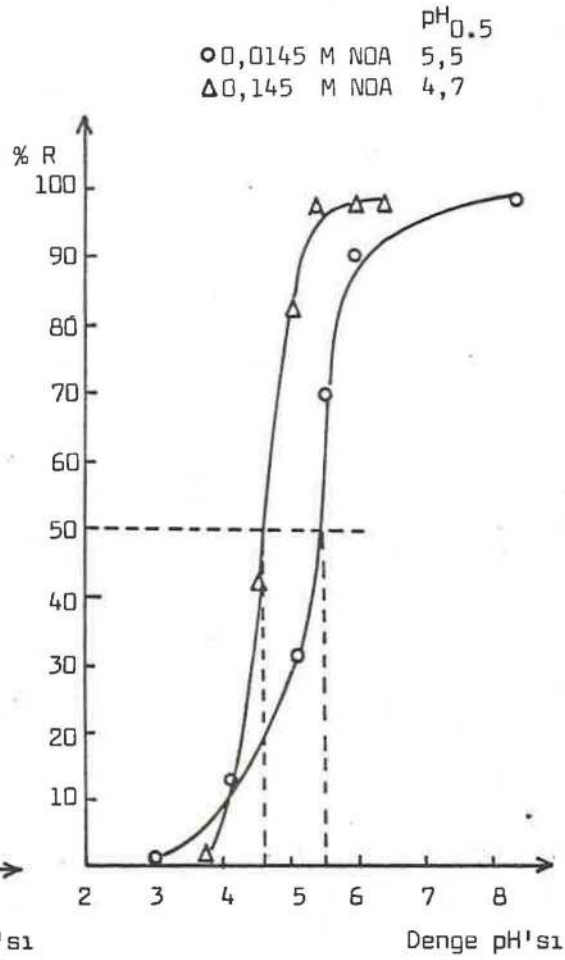
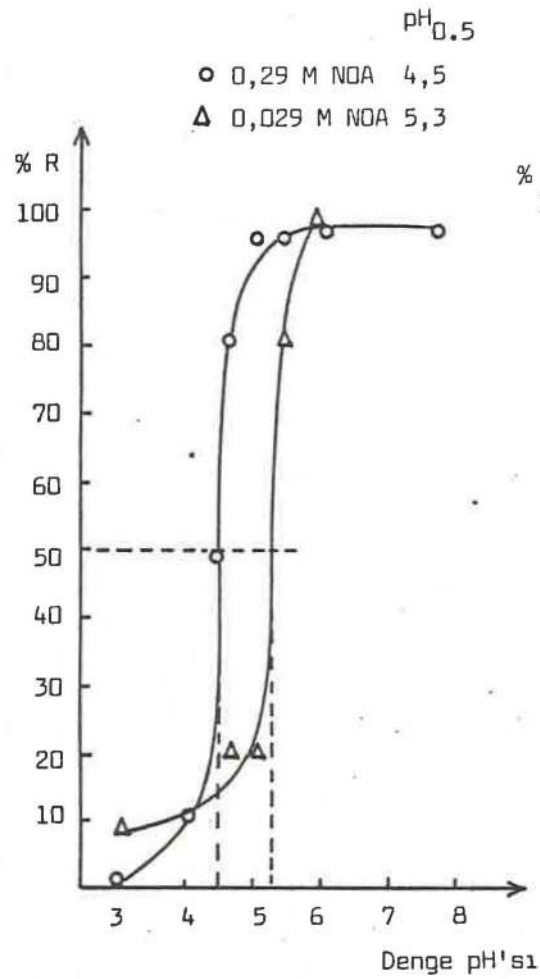


Şekil 6.1. Benzen içindeki 0,145 M NOA ile 10^{-3} M Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} nin ekstraksiyonlarının pH-% R grafiği.

Tablo: 6.2.

Benzen içindeki değişik derişimli NOA çözeltileri ile 10^{-3} M Cu^{2+} nin pH'a bağlı olarak bulunan % R ekstraksiyon verimleri
 *Herbir NOA derişimi için pH-% R grafiklerinden yararlanılarak bulunan $\text{pH}_{0.5}$ değerleri.

0,0145 M NOA		0,145 M NOA		0,029 M NOA		0,29 M NOA		0,0435 M NOA		0,435 M NOA	
Denge pH'sı	% R	Denge pH'sı	% R	Denge pH'sı	% R	Denge pH'sı	% R	Denge pH'sı	% R	Denge pH'sı	% R
3,1	0,7	3,8	0,7	3,1	9,44	3	0,7	3,1	0,7	3,1	0,78
4,3	13,38	4,6	42,12	4,7	21,2	4,1	11,02	5	38,58	3,7	0,7
5,1	31,49	5	82,67	5,1	21,35	4,5	49,60	5,4	86,61	4,2	47,63
5,5	70,86	5,4	98,42	5,5	81,88	4,7	81,1	6,3	97,24	4,6	86,22
6	90,55	6	98,81	6	99,21	5,1	96,06	7	97,24	5,5	97,48
8,4	98,42	6,4	98,81	-	-	5,5	96,06	8	93,70	6,2	98,42
-	-	-	-	-	-	6,1	97,6	-	-	6,7	99,21
-	-	-	-	-	-	7,8	97,2	-	-	-	-
* 5,5		4,7		5,3		4,5		5,1		4,2	



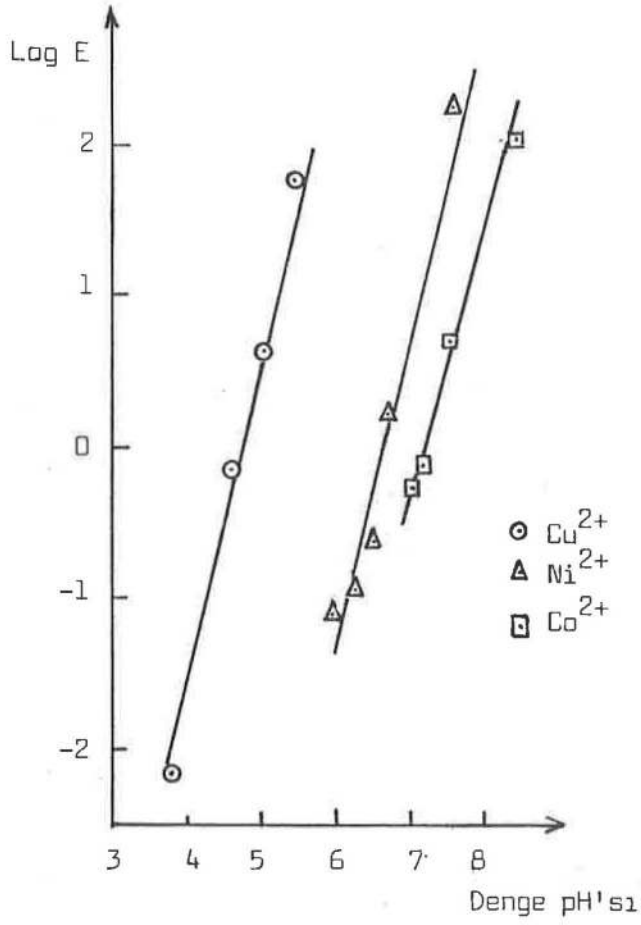
Şekil 6.2. Benzen içindeki değişik derişimli NOA çözeltileri ile $10^{-3}M Cu^{2+}$ nin ekstraksiyonunun pH-% R grafikleri ve herbir NOA derişimi için grafiksel olarak $pH_{0.5}$ değerlerinin belirlenmesi.

Tablo:6.3

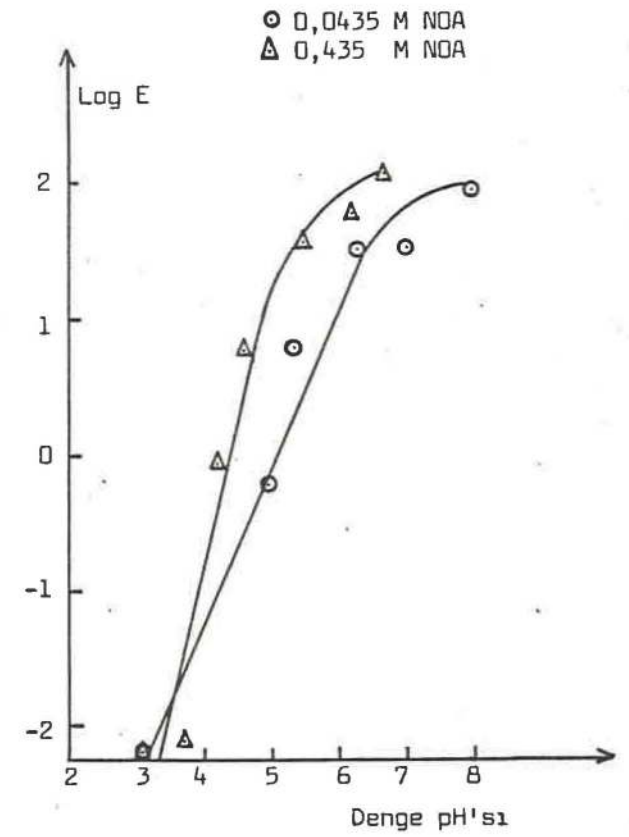
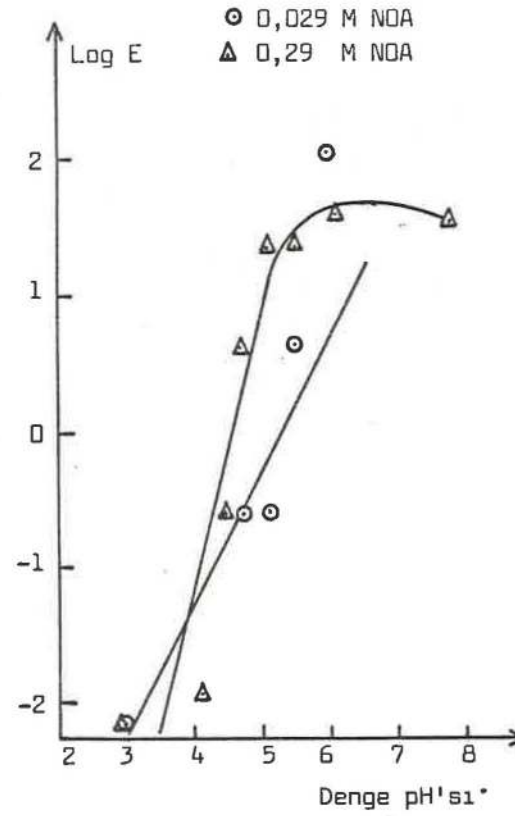
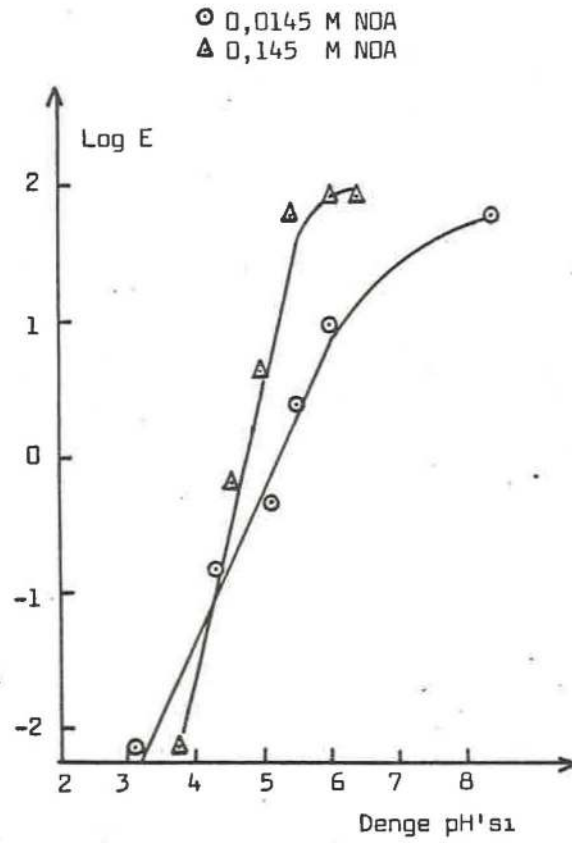
Benzen içindeki değişik derişimli NOA çözeltileri ile 10^{-3} M Cu^{2+} nin ekstraksiyonunda dağılma katsayısının logaritmasınının pH'la değişimine ait veriler.

* log E'nin doğrusal olarak değiştiiği pH aralığında log E-pH grafiklerine ait doğru denklemleri

0,0145 M NOA		0,145 M NOA		0,029 M NOA		0,29 M NOA		0,0435 M NOA		0,435 M NOA	
Denge pH'sı	log E	Denge pH'sı	log E	Denge pH'sı	log E	Denge pH'sı	log E	Denge pH'sı	log E	Denge pH'sı	log E
3,1	-2,15	3,8	-2,15	3,1	-2,15	3	-2,15	3,1	-2,15	3,1	-2,15
4,3	-0,81	4,6	-0,14	4,7	-0,56	4,1	-0,9	5	-0,20	3,7	-2,1
5,1	-0,33	5	0,64	5,1	-0,56	4,5	-0,006	5,4	0,81	4,2	-0,04
5,5	0,38	5,4	1,79	5,5	0,65	4,7	0,63	6,3	1,54	4,6	0,79
6	0,98	6	1,91	6	2,09	5,1	1,38	7	1,54	5,5	1,58
8,4	1,79	6,4	1,91	-	-	5,5	1,38	8	1,97	6,2	1,79
-	-	-	-	-	-	6,1	1,6	-	-	6,7	2,09
-	-	-	-	-	-	7,8	1,54	-	-	-	-
* log E=1,12 pH-5,76		log E=2,14 pH-10,13		log E=pH-5,25		log E=2,03pH-9,18		log E=1,13 pH-5,75		log E=2,10 pH-9,24	



Şekil-6.3. Benzen içindeki 0,145 M NOA ile 10^{-3} M Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} nin ekstraksiyonlarının pH-log E grafiği.

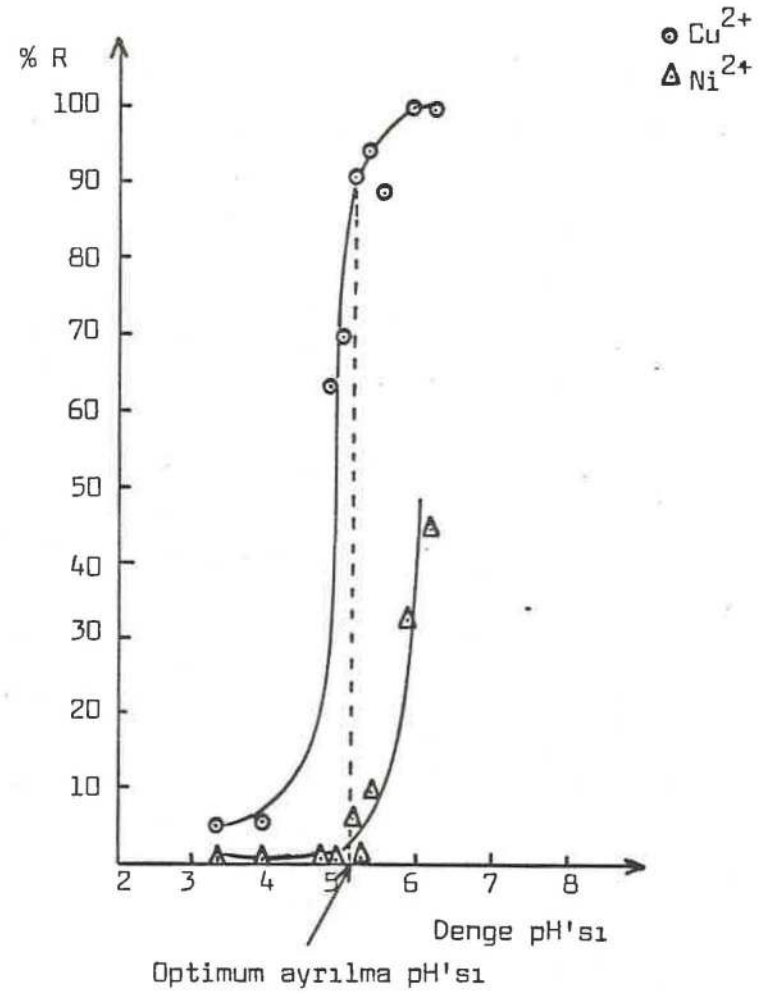
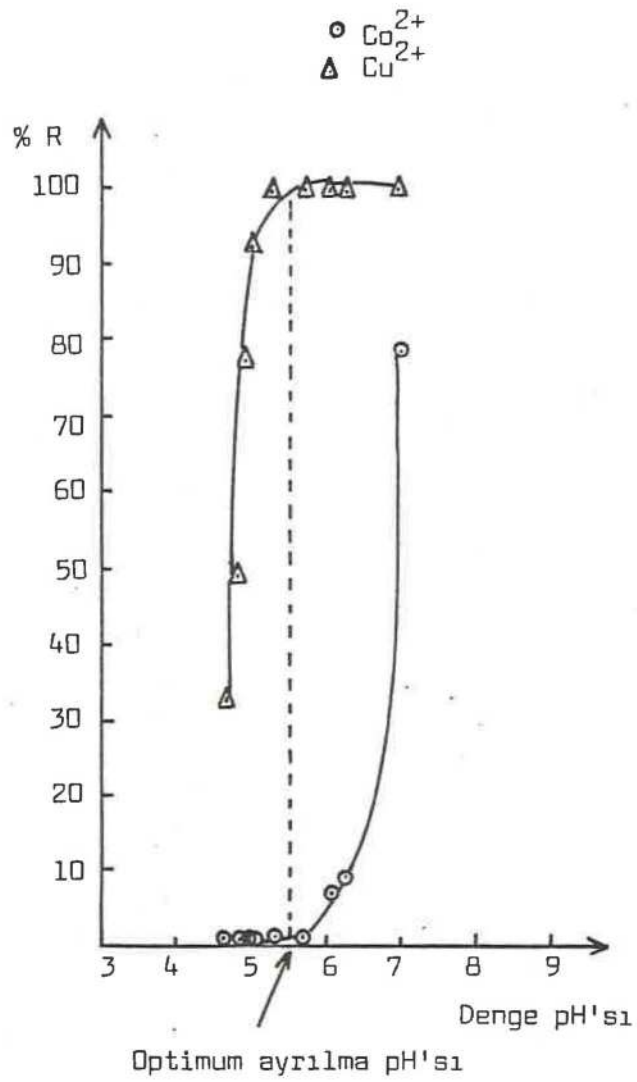


Şekil 6.4. Benzen içindeki değişik derişimli NOA çözeltileri ile 10^{-3} M Cu^{2+} nin ekstraksiyonunun pH-log E grafikleri

Tablo:6.4.

Benzen içindeki 0,145 M NOA ile Cu^{2+} - Ni^{2+} ve Cu^{2+} - Co^{2+} karışımlarının % R ekstraksiyon verimlerinin pH'la değişimi.

29,9 ppm Co^{2+} , 56 ppm Cu^{2+} karışımı				23,5 ppm Ni^{2+} , 56 ppm Cu^{2+} karışımı			
Denge pH'sı	% R Cu^{2+}	% R Co^{2+}	Grafiksel yolla belirlenen optimum ayrılma pH'sı	Denge pH'sı	% R Cu^{2+}	% R Ni^{2+}	Grafiksel yolla belirlenen optimum ayrılma pH'sı
4,7	33,21	0	5,5	3,4	5,3	1,2	5,1
4,85	50,44	0		4	5,3	1,2	
5	77,23	0		4,85	62,85	1,2	
5,05	92,94	0		5	70	1,2	
5,35	100	0		5,2	90,71	6,3	
5,7	100	4,6		5,35	94,28	1,2	
6,1	100	7,19		5,45	89,28	9,7	
6,3	100	9,19		5,95	100	28	
7	100	79,93		6,2	100	45	

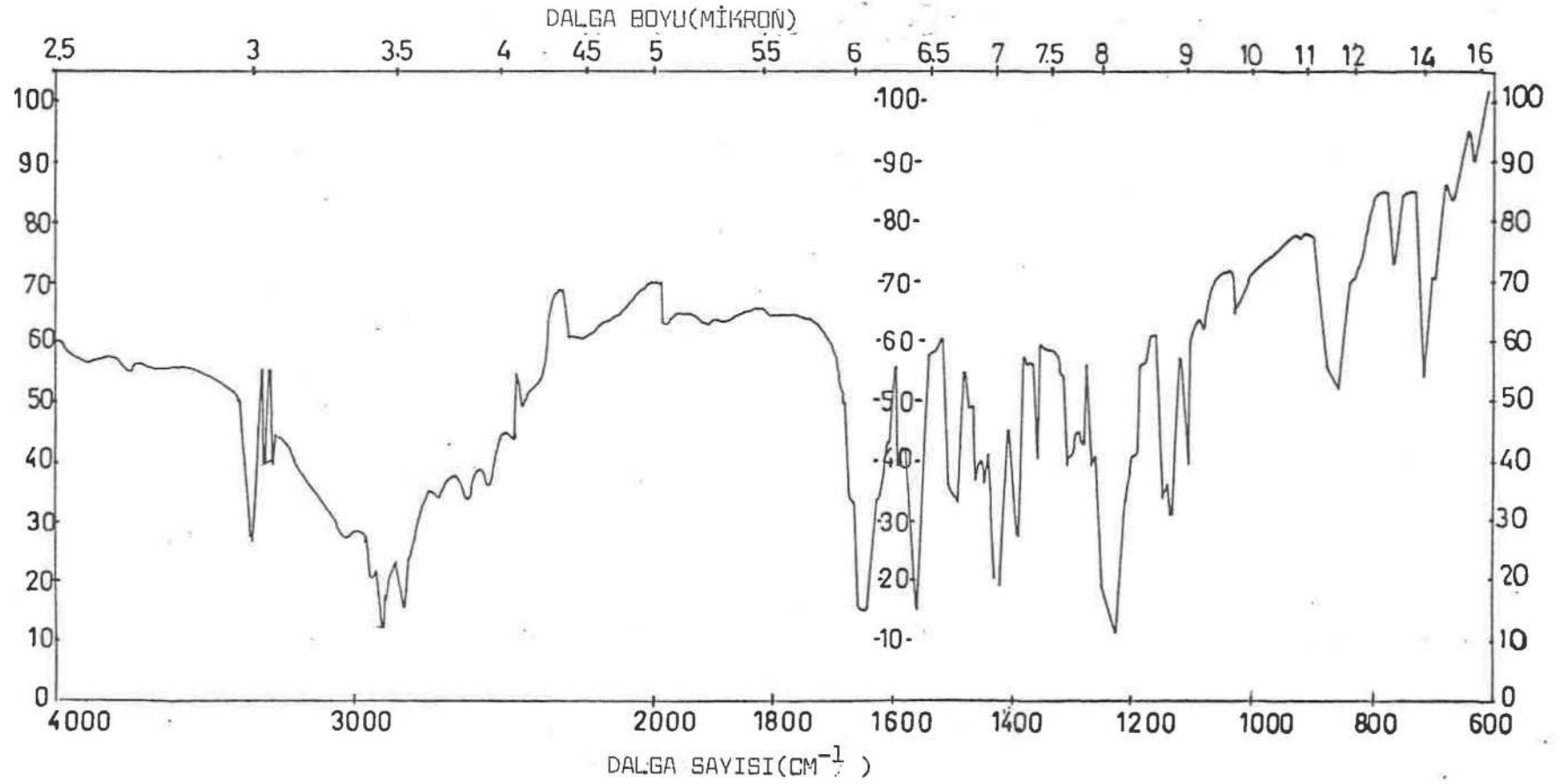


Şekil 6.5 Benzen içindeki 0,145 M NOA ile 23,5 ppm Ni^{2+} , 56 ppm Cu^{2+} ve 29 ppm Co^{2+} , 56 ppm Cu^{2+} karışımlarının % R- pH grafikleri ve karışımların sıvı-sıvı ekstraksiyonu yoluyla optimum ayrılma pH'larının grafiksel olarak belirlenmesi.

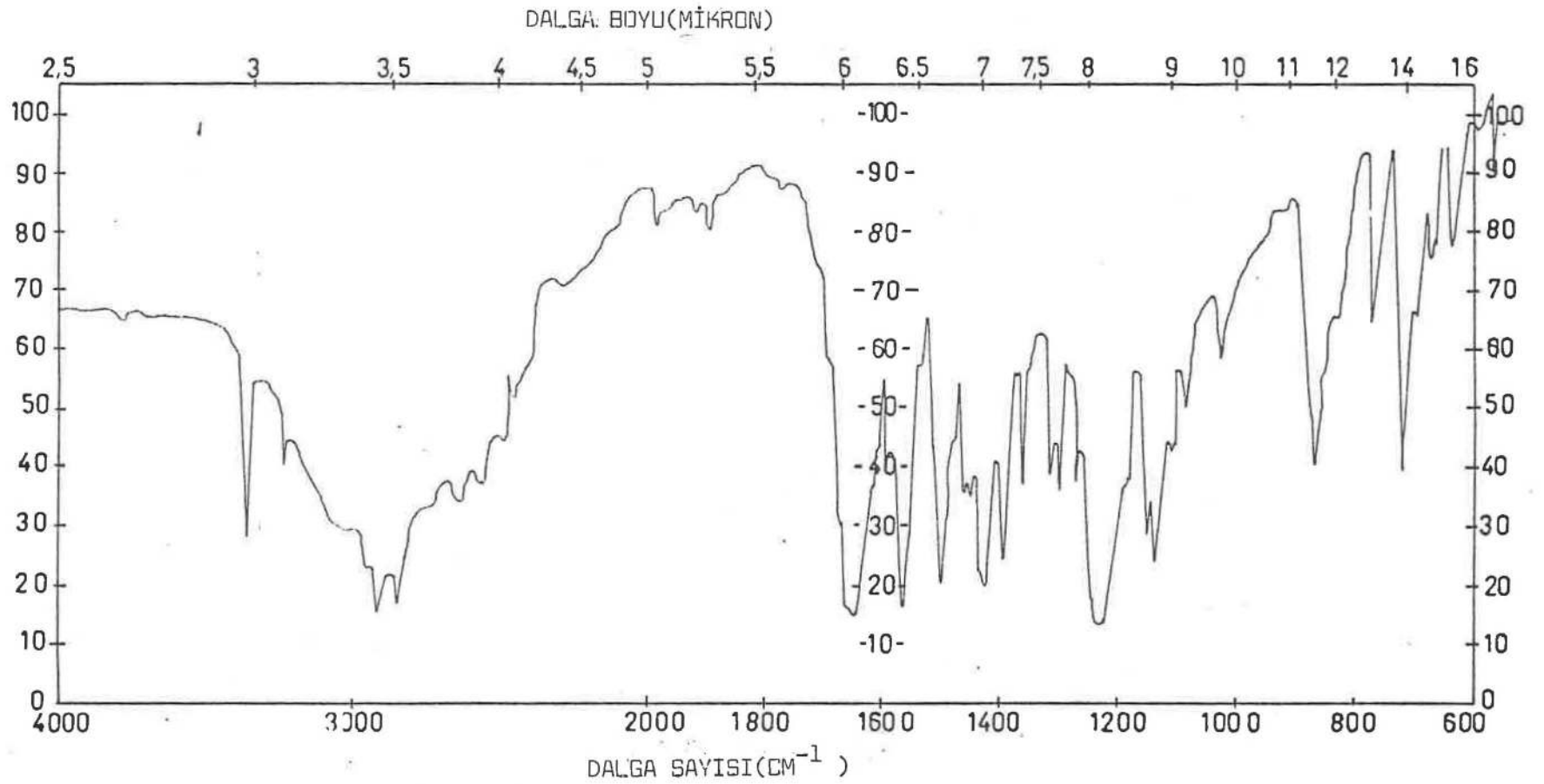
Tablo:6. 5.

Benzen içindeki 0,029 M NOA ile 10^{-3} M Cu^{2+} nin pH=6.3 te ekstraksiyonu sonrası organik fazın değişik derişimli HCl çözeltileriyle reekstraksiyon sonuçları.

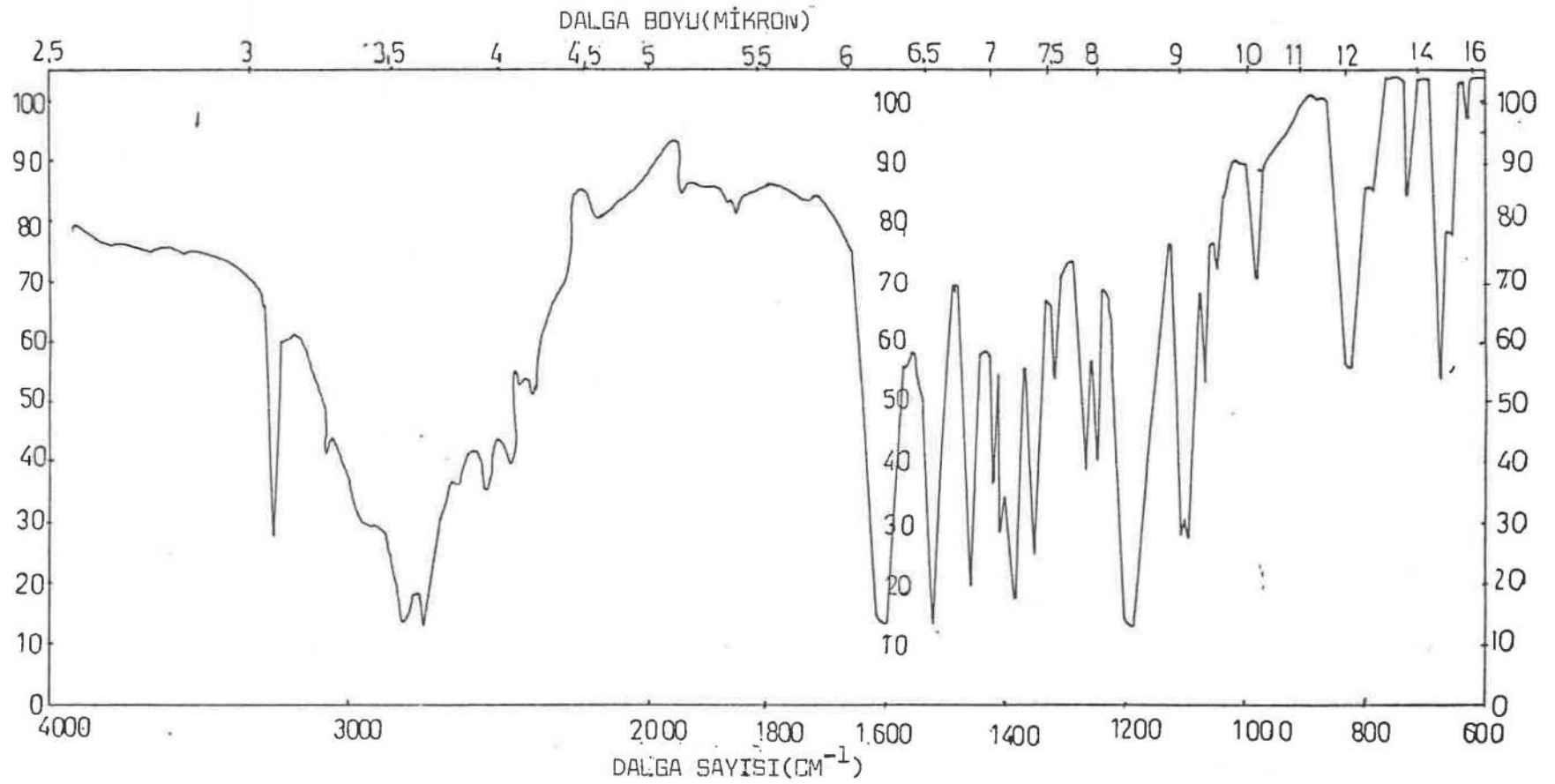
Asit Derişimi (Mol/lit)	Organik fazda kalan metal miktarı(%)	Sulu faza geçen metal miktarı (%)
4	1,57	98,43
3	0	100
2	1,57	98,43
1	1,57	98,43
0,5	0	100
0,1	0	100
0,05	0	100



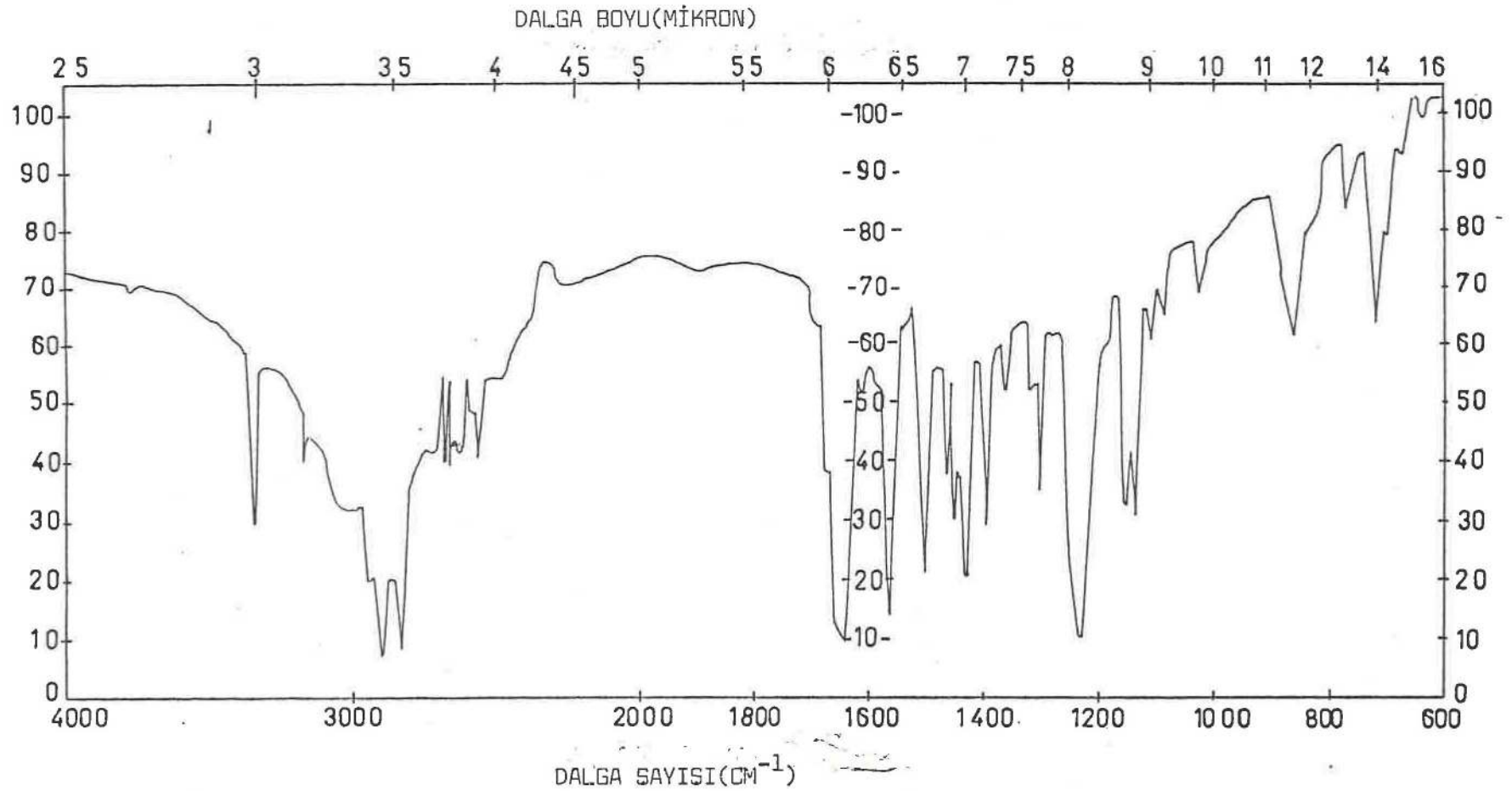
Şekil 6.6. N-Oktıl antranilik asidin KBr pelletteknîği ile alınmış infrared spektrumu.



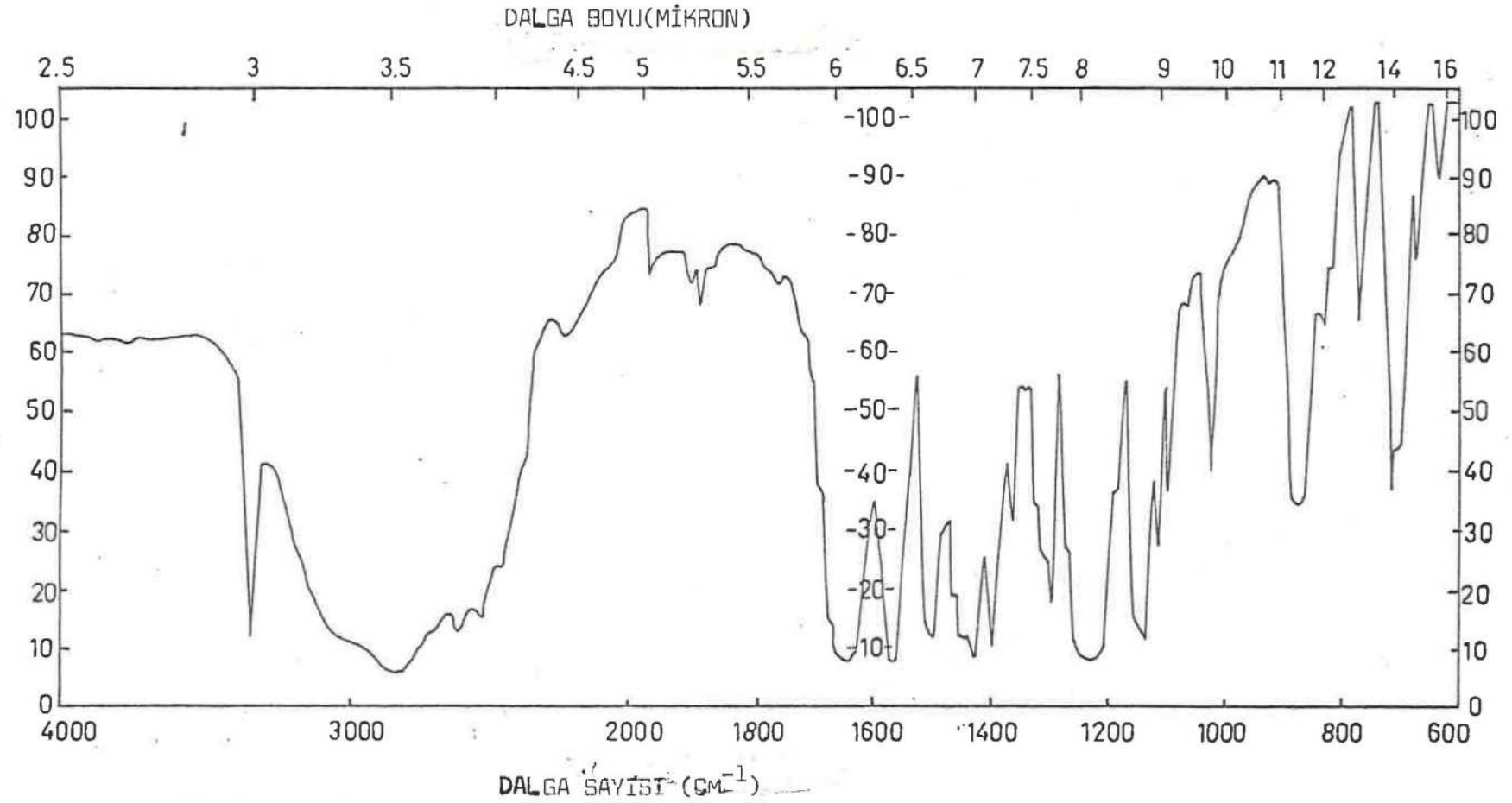
Şekil 6. 7. N-Nonil antranilik asitin KBr pellet tekniği ile alınmış infraret spektrumu.



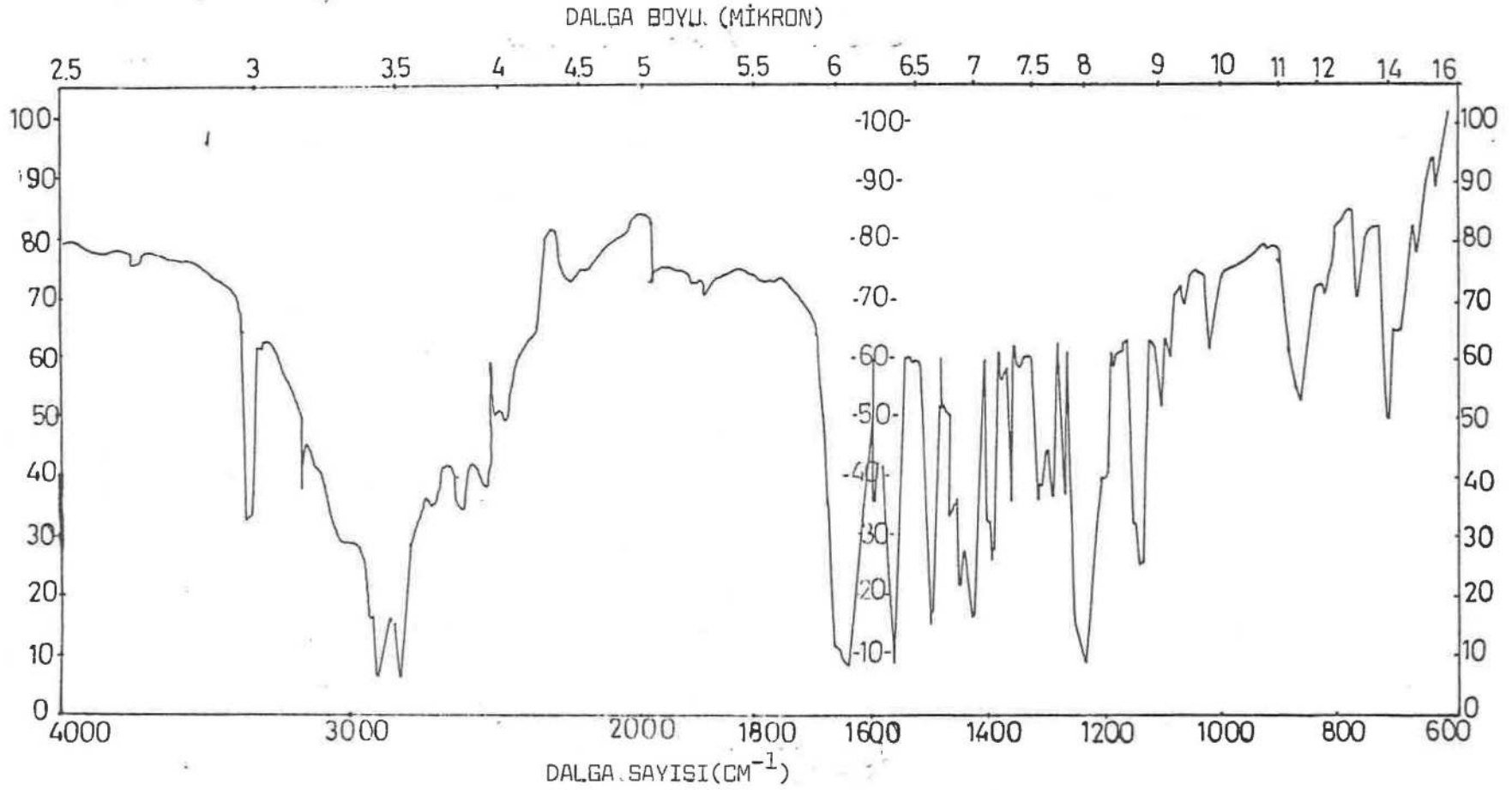
Şekil 6.8. N-Desil antranilik asitin KBr pelletteknîği ile alınmış infrared spektrumu.



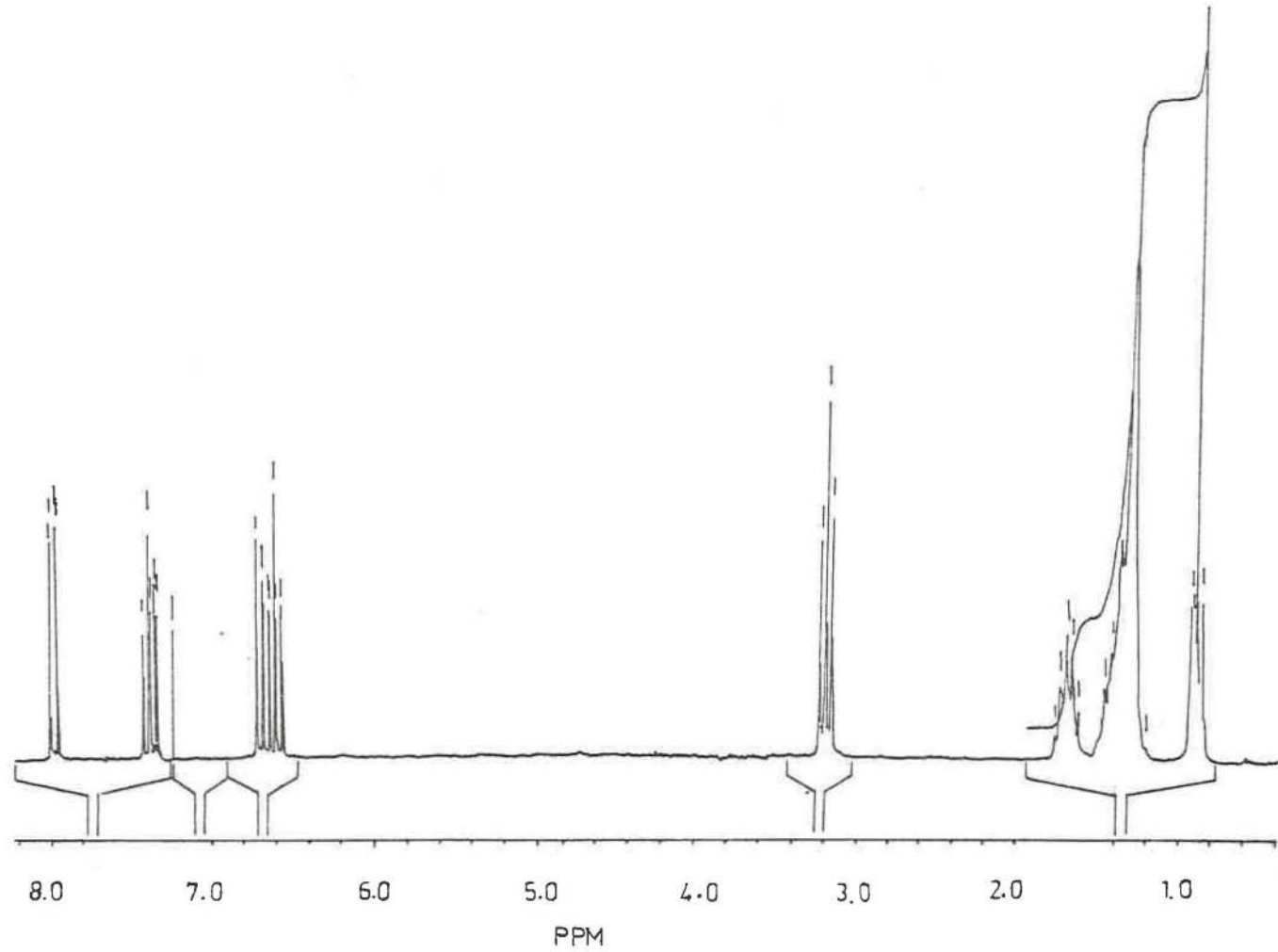
Şekil 6.9.. N-Undesil antranilik asitin KBr pellet tekniği ile alınmış infrared spektrumu.



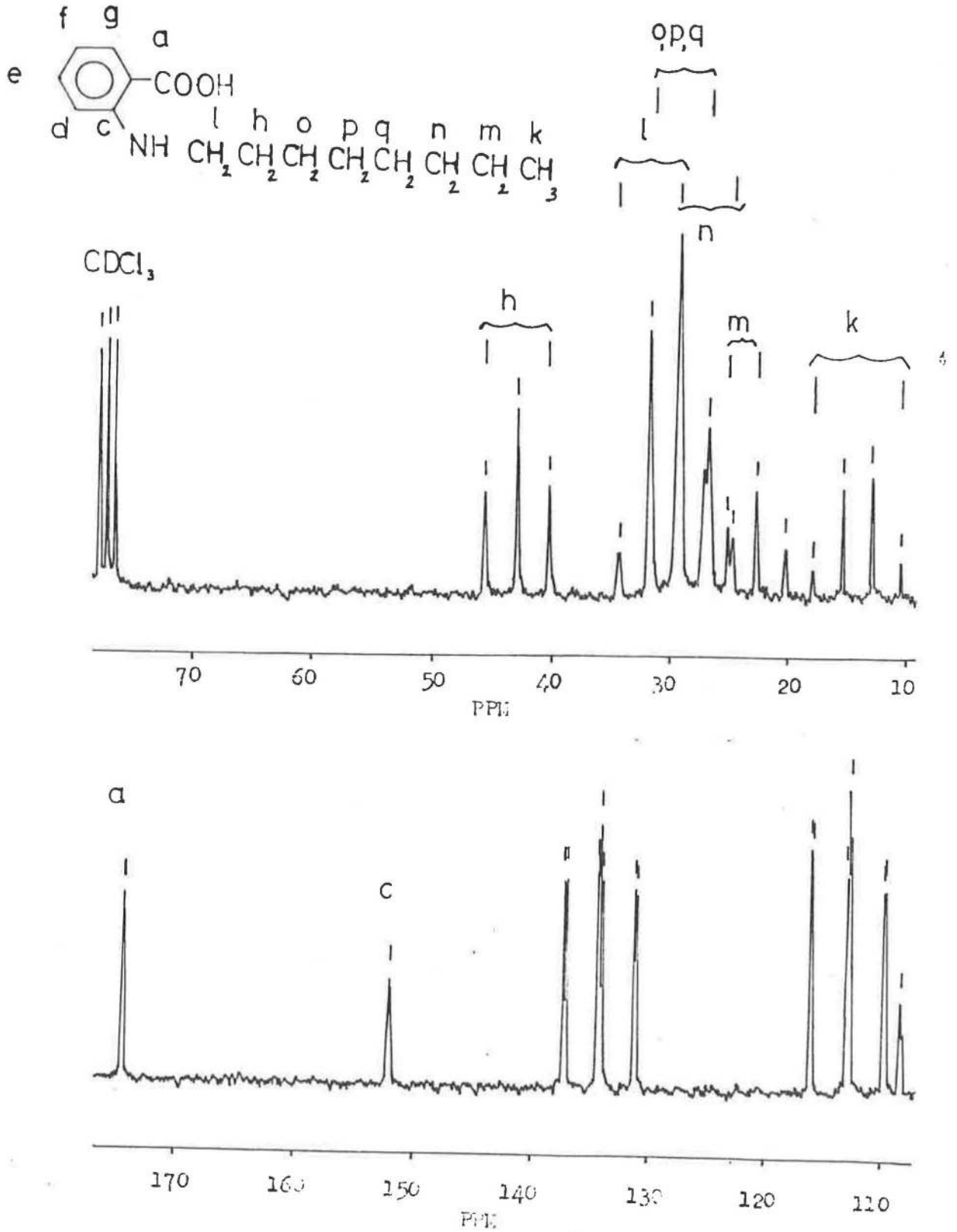
Şekil 6.10. N-Dodesil antranilik asitin KBr pellet tekniği ile alınmış infrared spektrumu.



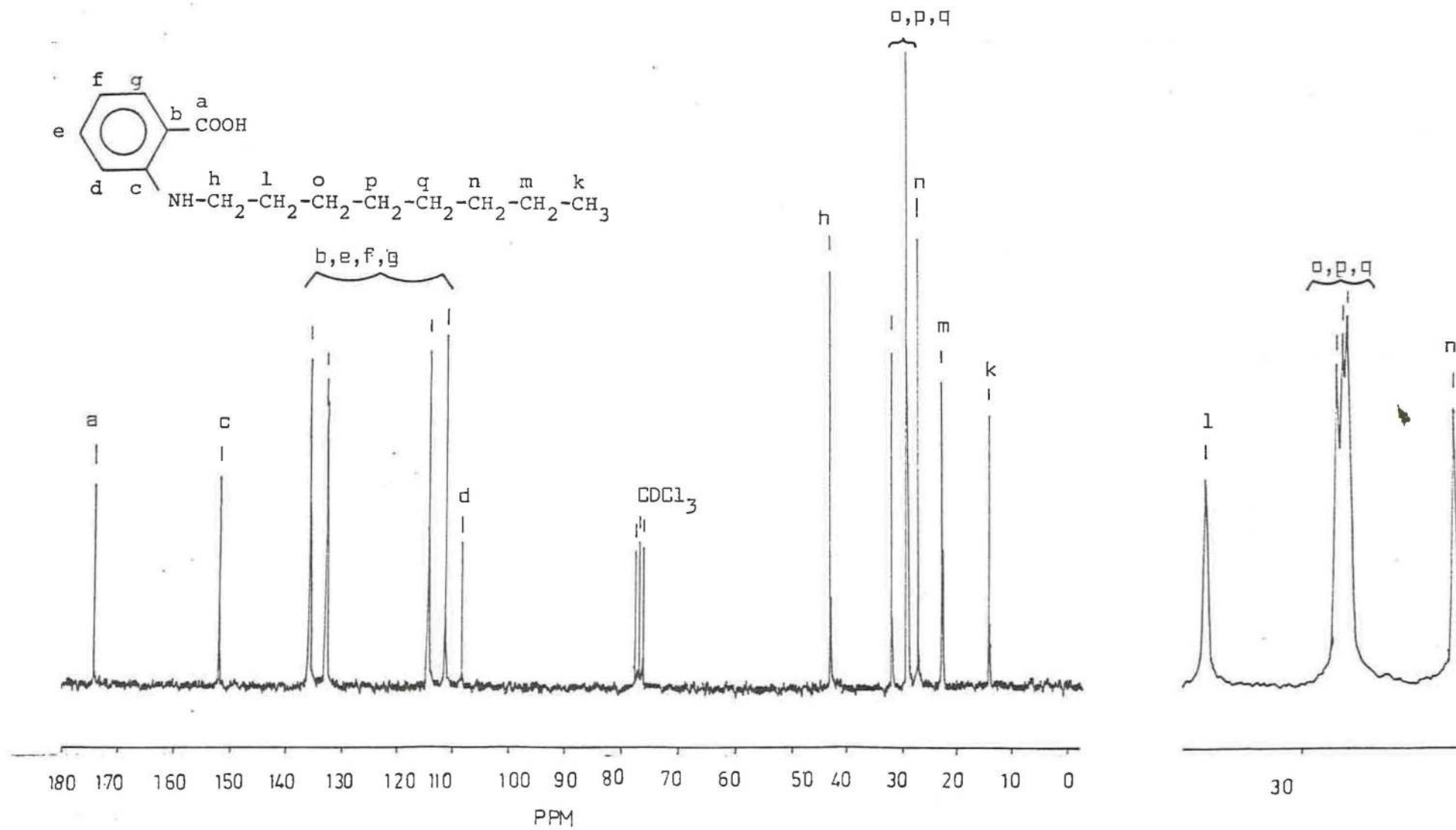
Şekil 6.11. N-Tetradecil antranilik asitin KBr pelletteknîği ile alınmış infrared spektrumu.



Şekil 6.12. N-Oktıl Antranilik Asitin (NOA) CCl₄ içinde Bruker AC 200 L model 200 132 MHz. proton nmr spektrumu.



Şekil 6.13. N-Oktıl antranilik asitin (NOA) CDCl₃ içinde Bruker AC 200L model 50.33 MHz. ¹³C-¹H Coupled nmr spektrumu.



Şekil 6.14 . NOA'nın CDCl_3 içinde Bruker AC 200 L model 50.33 MHz. ^{13}C Decoupled nmr spektrumu.

7. REFERANSLAR

1. T.Sekine, Y.Hasegawa., Solvent Extraction Chemistry, Marcel Dekker Inc, New York, 1977.
2. E. Peligot, Ann.Chim. Phys., (3), 5:7 (1842).
3. J. W. Rothe. Chem.News, 66:182 (1892).
4. M. Hanroit, Bull. Soc. Chim. Fr. (3), 7:171 (1892).
5. A.C. Langmuir, J.Amer. Chem. Soc., 22:102 (1900).
6. M. Berthelot and J. Ungfleisch, Ann. Chim. Phys., 26:396 (1872).
7. W. Nernst, Z.Phys. Chem (Leipzig) 8:110 (1891)
8. A.A. Jakovkin, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 13:539 (1894), 20:19 (1896).
9. W.S. Hendrixson, Z. Anorg. Chem., 13:73 (1897).
10. B. Kuriloff, Z.Phys. Chem.(Leipzig), 25:419 (1898).
11. H. Morse, Z. Phys. Chem.(Leipzig), 41:709 (1902).
12. M.S.Sherrill, Z.Phys.Chem. (Leipzig), 43:705 (1903).
13. H.N. McCoy, J. Amer.Chem.Soc., 30: 688 (1908).
14. E.E. Chandler, J. Amer.Chem.Soc., 30:694 (1908).
15. H. Fischer, Wiss. Veroff. Siemens-Werken, 4:158 (1925).
16. H.Fischer, Angew. Chem., 47:685 (1934).
17. P. Meunier, Compt.Rend., 199: 1250 (1934).
18. E.B. Sandell and R.W. Perlich, Ind.Eng.Chem., Anal., 11:309 (1939).
19. R. Vanossi, Anales Soc. Cient. Argent., 131: 226 (1941).
20. T.Moeller, Ind.Eng.Chem., Anal., 15:270, 346 (1943).
21. G.H.Morrison, Anal.Chem., 22:1388 (1950).
22. H. Irving, Quart. Revs. (London), 5: 200 (1951).
23. V.I. Kuznetsov, Usp.Khim., 23: 654 (1954).
24. G.H. Morrison and H.Freiser, Solvent Extraction in Analytical Chemistry, Wiley, New York, (1957).

25. J. Stary, The Solvent Extraction of Metal Chelates, Pergamon, Oxford, 1964.
26. Yu. A. Zolotov, Extraction of Chelate Compounds, Original in Russian, Nauka, Moscow, 1968. (English transl., J. Schmorak, Ann. Arbor-Humphrey, London, 1970.)
27. Y. Marcus and A.S. Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley-Interscience, New York, 1969.
28. A.K. De, S.M. Khopkar, and R.A. Chalmers, Solvent Extraction of Metals, Van Nostrand Reinhold, London, 1970.
29. R.M. Diamond and D.G. Tuck, Progr. Inorg. Chem., 2:109 (1960).
30. Y. Marcus, Chem. Rev., 63:139 (1963).
31. Solvent Extraction Chemistry of Metals, Proceedings of the International Conference on Solvent Extraction of Metals, Harwell 1965 (H.A.C. McKay, T.V. Healy, I.L. Jenkins, and A. Naylor, eds.), Macmillan, London, 1965.
32. Solvent Extraction Chemistry, Proceedings of the International Conference on Solvent Extraction Chemistry, Goteborg, 1966, (D. Dyresen, J.-O. Liljenzin, and J. Rydberg, eds.), North Holland, Amsterdam, 1967.
33. Solvent Extraction Research, Proceedings on the 5th International Conference on Solvent Extraction Chemistry, Jerusalem, 1968 (A.S. Kertes and Y. Marcus, eds.), Wiley, New York, 1969.
34. Solvent Extraction, Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, 1971 (J.G. Gregory, B. Evans, and P.C. Weston, eds.), Society of Chemical Industry, London, 1971.
35. F. Rossotti and H. Rossotti, The Determination of Stability Constants, McGraw-Hill, New York, 1961
36. E.B. Sandell, Colorimetric Determination of Traces of Metals, Ed. 3, Interscience, New York, 1965.
37. A. Ringbom, Complexation in Analytical Chemistry, Wiley, New York, 1963

38. J. Korkisch, Modern Methods for the Separation of Rarer Metal Ions, Pergamon, Oxford, 1969.
39. Solvent Extraction Reviews (Y. Marcus, ed.), Vol. 1, Dekker, New York, 1971.
- 40a. L. C. Craig Anal. Chem., 21:85 (1949).
- 40b. L. C. Craig Anal. Chem., 22:61 (1950)
- 40c. L. C. Craig Anal. Chem., 23:41 (1951)
- 40d. L. C. Craig Anal. Chem., 24:66 (1952)
- 40e. L. C. Craig Anal. Chem., 26:110 (1954)
- 40f. L. C. Craig Anal. Chem., 28:273 (1956)
- 40g. G. H. Morrison and H. Freiser, Anal. Chem., 30:632 (1958)
- 40h. G. H. Morrison and H. Freiser, Anal. Chem., 32:37R (1960)
- 40i. G. H. Morrison and H. Freiser, Anal. Chem., 34:64R (1962)
- 40j. G. H. Morrison and H. Freiser, Anal. Chem., 36:93R (1964)
- 40k. H. Freiser, Anal. Chem., 38:131R (1966)
- 40l. G. H. Morrison, Anal. Chem., 40:522R (1968)
41. Fletcher, J. M., Extraction and Refining of the Rarer metals, p. 15 (I. M. M., London, 1957)
42. Gindin, L. M., Bobikov, P. I., Kauba, E. F., Kopp, I. F., Rozen, A. M., Ter Ogenasov, N. A. and Zagarskaia, N. I., Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R. 122, 445 (1958)
43. Blumberg, R. and Melzer, P., VII th International Mineral Processing Congress, p. 139 (Gordon and Breach, New York, 1964)
44. Sidgwick, N. V. The Chemical Elements and their compounds—London, Oxford Univ. press. 1950.
45. Gilman, H., Brown, G. E., Webb, F. J., and Spatz, S. M. J. of Amer. Chem. Soc. 62.977 (1940).