

T. C.  
Marmara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

**3, 4 - DİAMİNOBENZENSÜLFON ASİDİNİN  
NİKEL(II) VE MANGAN(II) KOMPLEKSLERİNİN  
KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİ**

ERKİ SAYGIN  
ECZACI

Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi  
Analitik Kimya Anabilim Dalı  
Araştırma Görevlisi

Danışman  
Doç. Dr. EMRE DÖLEN

Çalışmalarımı yönlendiren, her aşamasında titizlikle izleyen, ilgisini, değerli zamanını ve yardımlarını esirgemi-  
yen Sayın Hocam Doç.Dr.Emre Dölen'e öncelikle teşekkür ede-  
rim.

Çalışmalarımda ayrıca yardımcı olan değerli arkadaşım  
Sayın Kim.Yük.Müh.Mürşit Pekin'e teşekkür ederim.

Bana rahat bir çalışma ortamı sağlayıp destekleyen Sa-  
yın Hocam Doç.Dr.Lâle Ersoy'a, değerli arkadaşlarım Sayın Ec-  
zacı Güler Selman, Sayın Eczacı Bekir Karayavuz, Sayın Kim.  
Müh.Nur Yars'a teşekkür ederim.

Ecz.Erki Saygın

# İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa</u>
1. GİRİŞ -----	1
2. GENEL BÖLÜM -----	3
2.1. 3,4-Diaminobenzensülfon asidi -----	3
2.1.1. Özellikleri -----	3
2.1.2. Elde edilmesi -----	4
2.1.3. Tuzları -----	5
2.1.4. Metal kompleksleri -----	6
2.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı -----	8
2.2.1. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığı -	9
2.2.3. Kararlılık sabitleri tayin yöntemleri ---	12
2.2.3.1. Optik yöntemler -----	12
2.2.3.2. Potansiyometrik yöntemler -----	13
2.2.4. Calvin-Bjerrum yöntemi -----	16
2.2.5. Irwing-Rossotti yöntemi -----	17
3. DENEL BÖLÜM -----	24
3.1. 3,4-Diaminobenzensülfon asidinin elde edilmesi -	24
3.2. Çalışmada kullanılan alet ve çözeltiler -----	26
3.3. Potansiyometrik titrasyonlar ve ligandın protonlanma sabitlerinin bulunması -----	26
3.4. Kararlılık sabitlerinin tayini -----	35
4. SONUÇ -----	41
5. KAYNAKLAR -----	42

## 1. GİRİŞ

Diaminobenzensülfon asitleri XIX. yüzyılın sonlarında nitro gruplarının indirgenmesi ve bunların boyarmadde sentezlerinde başlangıç maddesi olarak kullanılması açısından ilgi çekmiş ve incelenmiştir. Bununla birlikte, 3,4-diaminobenzen-sülfon asidi boyarmadde açısından incelenmemiş ve daha çok öteki izomerler üzerinde çalışılmıştır.

Yakın yıllarda, 3,4-diaminobenzensülfon asidi selüloz elyafın boyanmasında kullanılan reaktif azo boyarmaddelerinin sentezinde önem kazanmaya başlamıştır (TAKAHASHI, SENOO ve INOUE, 1978; ANDREW ve BARLOW, 1981a; ANDREW ve BARLOW, 1981b; ANDREW ve BARLOW, 1981c; ANDREW ve BARLOW; 1982).

3,4-diaminobenzensülfon asidinin 2,5-Dimetoksi-1,4-benzokinon ile verdiği kondenzasyon ürünü katarakt tedavisinde (KOBATAKE, KITAGAWA ve KUSHIDA, 1974), üre ile kondenzasyonu sonucu oluşan 2-benzimidazolinon azo boyarmaddeleri ile çeşitli ilaçların yapımında başlangıç maddesi olarak (JUNKER, MEES ve RIBKA, 1972) ve  $\text{ROCH}_2\text{NHCON=}$  grubu içeren kondenzasyon ürünleri fotoğraf film ve kağıtları üzerindeki jelatin katmanlarının dayanıklılığının arttırılmasında (AGFA, 1966) kullanılmaktadır.

3,4-Diaminobenzensülfon asidinin kobalt(II) (DÖLEN, 1972), gümüş(I), bakır(II) (DÖLEN, 1977) ve platin(II) (KIDANI,

ASANO ve NOJI, 1979) kompleksleri incelenmiştir. Platin(II) komplekslerinin antitümör etkisinin varlığı saptanmıştır.

Bu çalışmada, 3,4-diaminobenzensülfon asidinin nikel(II) ve mangan(II) ile oluşturduğu kompleksler incelenmiş ve bunların kararlılık sabitleri potansiyometrik yoldan CALVIN-BJERRUM yöntemi kullanılarak tayin edilmiştir.

## 2. GENEL BÖLÜM

### 2.1. 3,4-DİAMİNOBENZENSÜLFON ASİDİ

#### 2.1.1. Özellikleri

Renksiz veya açık pembe renkli, havada durmakla hafif mavi veya yeşil renklenen küçük iğne biçimli kristaller oluşur. Soğuk suda güç, kaynar suda oldukça çözünür (POST ve HARDTUNG, 1880; NIETZKI ve LERCH, 1888; ZINCKE ve KUCHENBECKER, 1903). Bozunmadan erimez (POST ve HARDTUNG, 1880). Sulu çözeltisi demir(III) klorür ile kırmızı-kahverengi (NIETZKI ve LERCH, 1888) ve lignin ile belirgin kahverengi (ZINCKE ve KUCHENBECKER, 1903) bir renk verir. 2,3-Diaminofenazinin hidroklorür ile su varlığında ve kapalı bir kaptaki 150-160°C de ısıtıldığında fluoridinsülfon asidine kondense olur (ULLMANN ve MAUTHNER, 1903). Sulu ortamda 150-160°C de üre ile kondense olarak yüksek saflıkta ve % 87-97 verimle 2-benzimidazolinon verir (JUNKER, MEES ve RIBKA, 1972).

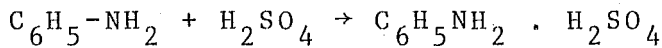
Konjuge diasidin iyonlaşma sabiti  $pK_a^{BH_2^{2+}} = -1,26 \pm 0,05$  (25°C), konjuge monoasidin iyonlaşma sabiti  $pK_a^{BH^+} = 3,83$  (25°C) olarak bulunmuş ve değişik yöntemlerle m- yerindeki amin grubunun % 88,1±4,2, % 91,7±0,4 oranında protonlanmış olduğu saptanmıştır (VETESNIK, KAVALEK ve BERANEK, 1971). Başka çalışmalarda asit sabiti potansiyometrik yöntemle  $pK_a = 3,548$  (DÖLEN, 1972) ve  $pK_a = 3,408 \pm 0,182$  (YÜKSEL, 1985) olarak bulunmuştur.

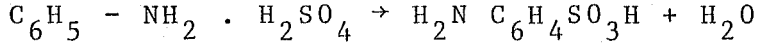
### 2.1.2. Elde Edilmesi

Elde edilmesi için iki genel yol vardır. Birincisine göre, karşılık olan nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle elde edilir. Buna göre, 3-nitro-4-aminobenzensülfon asidinin kalay (II) klorür ve klorür asidiyle (NIETZKI ve LERCH, 1888) veya 2,2'-dinitroazobenzen-4,4'-disülfon asidi'nin metalik kalay ve klorür asidiyle (ZINCKE ve KUCHENBECKER, 1903) indirgenmesi yoluyla elde edilir.

İkinci yol, 1,2-diaminobenzen'in doğrudan sülfolanmasına dayanır ve ilk kez bu yolla POST ve HARDTUNG tarafından 1880 yılında elde edilmiştir. Buna göre, 1,2-diaminobenzen hidroklorür 7,5 katı miktarda dumanlı sülfat asidiyle hidrojen klorür çıkışı bitinceye kadar birkaç saat ısıtılır, ortamdaki sülfat asidi aşırısı baryum klorür ile çöktürülür. Baryum sülfat çökeltisi süzüldükten sonra çözelti teksif edilir. Çöken ham ürün önce 120°C de ısıtılarak klorür asidinden kurtarılır ve ardından kemik kömürü ile kaynatılarak sudan geçirilerek kereler kristallendirilerek saflaştırılır (POST ve HARDTUNG, 1880).

Anilinden sulfanil asidi eldesinde olduğu gibi, aromatik aminlerin dumanlı sülfat asidiyle doğrudan sülfolanmalarında önce oluşan hidrojen sülfat tuzu daha sonra bir çevrilme sonucunda sülfon asidi vermektedir. Aromatik aminin dumanlı sülfat asidi katılmadan önce hidrojen sülfat tuzu biçimine getirilmesi dumanlı sülfat asidine karşı dayanıklılığı artırır ve karbonizasyonu azaltır. İşlem genellikle 180-190°C de dumanlı sülfat asidiyle 1-2 saat ısıtılarak yapılır. Sülfolanma derişik sülfat asidiyle yavaş olmakla birlikte dumanlı sülfat asidiyle hızlanır. Örneğin, anilinden sulfanil asidi eldesi





biçiminde gösterilebilir (MANN ve SAUNDERS, 1960, s.177). 3,4-Diaminotoluen de benzer yoldan sülfolandığında, suda az çözünen 3,4-diaminotoluen-6-sülfon asidi ile suda çok çözünen 3,4-diaminotoluen-2-sülfon asidi karışımını vermektedir (ÖZCAN ve ÖZCAN, 1973).

Çevrilme yoluyla sülfolama durumunda, bilinen sülfolama yöntemleriyle elde edilenden farklı ürünler ele geçer. Örneğin, 4-amino-1,3-ksilen'in önce asetillenip ardından bilinen yollarla sülfolanması sonucunda 4-amino-1,3-ksilen-6-sülfon asidinin oluşmasına karşılık çevrilme yoluyla sülfolanması durumunda 4-amino-1,3-ksilen-5-sülfon asidi oluşur (WEYGAND ve HILGETAG, 1970).

Benzer yollardan gidilerek 3,4-diaminobenzen'in doğrudan sülfolanması için bir yöntem geliştirilmiştir (DÖLEN, 1972). Buna göre, 40 g 1,2-diaminobenzen 40 ml % 98'lik sülfat asidiyle dıştan suyla soğutulan bir kapta işleme sokularak 1,2-diaminobenzen dihidrojen sülfat tuzu hazırlanır. Bu tuz iyice öğütüldükten sonra dıştan suyla soğutulan bir balyonda 70 ml (140 g) % 25 lik oleum yavaş yavaş katılır. Karışım bir yağ banyosunda 4 saat süreyle 185°C ısıtılır, soğutulur ve 250 ml buzlu suya şiddetle karıştırılarak dökülür. Yarım saat sonra süzülen çökelti buzlu suyla yıkanır ve kaynar suda çözülerek 2-3 g aktif kömürle 15-20 dakika kaynatılır. Süzülen çökelti kristallenmeye bırakılır. Ürün benzer biçimde bir kaç kez kristallendirilerek saflaştırılır. Verim 22,5 g (% 32) dir.

### 2.1.3. Tuzları

Hidroklorürü.  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{HCl}$ . Suda kolaylıkla disosiye olan çubuk biçimi kristaller oluşturur (NIETZKI ve



LERCH, 1888). Madde iç tuz biçiminde bulunduğundan yalnız monohidroklorür verir (DÖLEN, 1972).

Sodyum Tuzu.  $C_6H_3(NH_2)_2SO_3Na.H_2O$ . Kristal suyunu  $100^\circ C$  de kaybeder (NIETZKI ve LERCH, 1888).

Kalsiyum Tuzu.  $[C_6H_3(NH_2)_2SO_3]_2 Ca.3H_2O$ . Suda çok kolay çözünen ve sulu çözeltiye alkol katılarak çöktürülebilien açık kahverengi iğneler veya levhalar biçimindedir.  $170^\circ C$  nin altında kristal suyunu kaybeder (POST ve HARDTUNG, 1880).

Baryum Tuzu.  $[C_6H_3(NH_2)_2SO_3]_2 Ba. 5 \frac{1}{2} H_2O$ . Suda çok kolay çözünen ve sulu çözeltiye alkol katılarak çöktürülebilien açık kahverengi dörtköşe levhalar oluşturur.  $170^\circ C$  nin altında kristal suyunu kaybeder (POST ve HARDTUNG, 1880).

#### 2.1.4. Metal Kompleksleri

3,4-diaminobenzensülfon asidi kobalt(II) ile  $M/L = 1/2$  olan mor renkli ( $\lambda_{max} = 560 \text{ nm}$ ) bir kompleks oluşturur. Hava oksijeniyle reaksiyon sonucunda kırmızı renkli ( $\lambda_{max} = 448 \text{ nm}$ ) bir yükseltgenme ürünü oluşur. Kompleksleşme reaksiyonunun kinetiği  $pH = 7,4 - 8,4$  arasında spektrofotometrik olarak ve diferansiyel yöntemle incelenmiş ve hız bağıntısı olarak,

$$v_o = K [OH^-]^2 [CO^{2+}] [L]^2 [O_2]$$

bulunmuştur. Kompleksleşmenin  $pH = 7,4$  de başladığı ve yükseltgenme ürünü olarak 3,4-diiminobenzensülfon asidi olduğu saptanmıştır.

Önce oluşan kobalt(II) kompleksi bir oksijen molekülünün  $\pi$  bağı ile bağlar. Daha sonra kobalt köprüsü üzerinden iki elektron ve iki amin protonu alarak  $H_2O_2$  oluşur ve ligand da monoimine yükseltgenir. Koordinasyonun yeniden düzenlenme-

si ve reaksiyonun radikalik olarak sürmesi sonucunda 3,4-diiminobenzensülfon asidi oluşur.

Kompleks, etanolün aset aldehide yükseltgenmesinde bir otoksidasyon katalizörü olarak görev yapmaktadır. Işığın reaksiyon hızını % 20 oranında arttırdığı saptanmış, kararlılık sabiti ligand aşırısı yöntemiyle  $\log K_c = 5,93$  ( $25^\circ\text{C}$ ), serbest oluşum enerjisi  $\Delta G^\circ = -1,540$  kcal/mol ve aktivasyon enerjisi  $E_a = 2,1188$  kcal/mol olarak bulunmuştur (DÖLEN, 1972).

3,4-diaminobenzensülfon asidinin gümüş(I) ile verdiği reaksiyonlar incelenmiştir. Reaksiyon sonucunda gümüş elementel duruma indirgenirken madde de 3,4-diiminobenzensülfon asidi'ne yükseltgenmektedir. Reaksiyon hızı ışığa ve ortamın pH'ına bağlıdır. Reaksiyon pH = 1,25 de başlamakta ve pH = 5,65 den sonra hızlanmaktadır. Işık reaksiyon hızını pH = 4,05 de % 145,75 ve pH = 5,85 de % 1438 oranında arttırmaktadır. Oluşan kompleksin bileşimi pH = 4,20 için M/L = 1/3 ve pH = 6,00 için M/L = 1/2 dir. Yükseltgenme reaksiyonunda 1 mol ligand için 2 mol gümüş(I)'in indirgendiği saptanmıştır (DÖLEN, 1977).

3,4-diaminobenzensülfon asidi altın(III) ile gümüş (I)'e benzer biçimde reaksiyon vermekte ve elementel altın ayrılmasıyla birlikte kendisi yükseltgenmektedir. Bakır(II) ile pH = 2,30 da M/L = 1/2 bileşiminde mavi renkli bir kompleks çökmekte ve bu kompleks hiç bir çözücüde çözünmemektedir (DÖLEN, 1977).

3,4-diaminobenzen sülfon asidi'nin platin(II) ile  $\text{Pt X}_2\text{L}$  (L = halojen) bileşiminde kompleksleri yapılmış ve bunların P-388 leukemia'ya karşı yapılan deneyler sonucunda antitümör etkiye sahip oldukları saptanmıştır. 1,2-Diaminobenzenin çeşitli türevleriyle yapılan incelemeler sonucunda

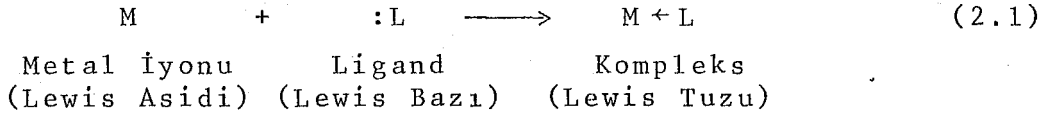
Pt-N gerilme titreşimlerinin komplekslerin antitümör etkisi ile ilişkili oldukları saptanmıştır (KIDANI, ASANO ve NOJI, 1979).

3,4-diaminobenzensülfon asidi demir(III) ile kırmızı ( $\lambda_{\max}=450$  nm) bir kompleks oluşturmaktadır. Kompleksin bileşimi pH=4 de sürekli değişim yöntemiyle M/L=3/2 olarak bulunmuştur. Kararlılık sabiti ise eşit absorpsiyon veren çözeltiler yardımıyla  $\log K = 4,110$  ve ligand aşırısı kullanılarak  $\log K = 7,914$  olarak bulunmuş, kompleks oluşumu sırasında toplam demirin 2/3'ünün demir(II) durumuna indirgenerek ligandı yükselttiği ve 1/3 ünün ise demir(III) durumunda kalarak kompleks oluşturduğu saptanmıştır (YÜKSEL, 1985).

## 2.2. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN KARARLILIĞI

### 2.2.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı

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



Genellikle bütün molekül ve iyonlar en az bir tane serbest elektron çifti taşıdıklarından metal iyonları ile kompleks oluşturma 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 metalleri kompleksleşme eğilimi en az, geçiş elementleri ise en fazla olan elemanlardır.

Çeşitli ligandlarla yapılan araştırmalar sonucunda 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 dizilerinde 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;

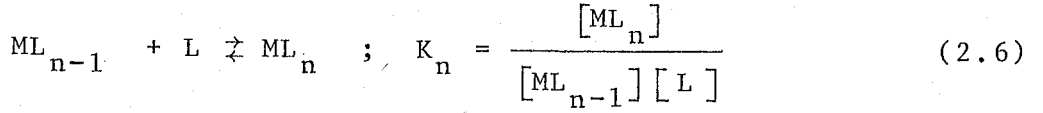
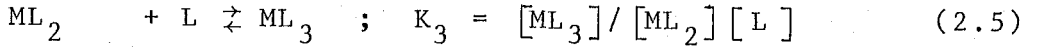
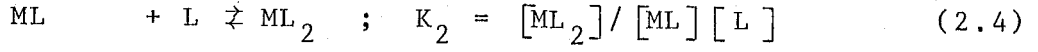
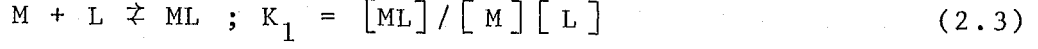
$$\log K = A pK_a + B \quad (2.2)$$

biçimindedir (JONES et al., 1958). Buradaki A ve B sabitleri ligand ve metale bağlı olmayıp, kompleksteki bağların 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 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 sabi-

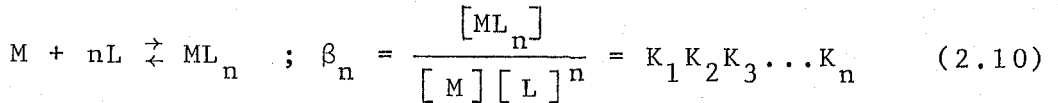
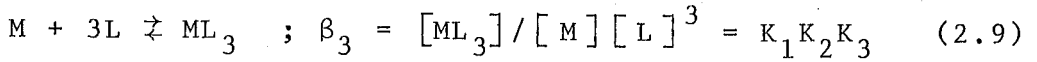
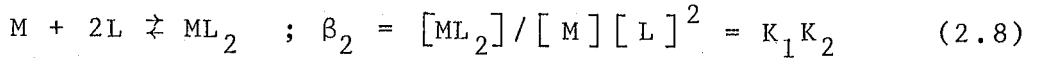
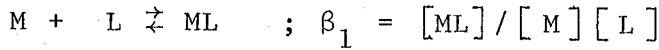
tini aşağıdaki şekilde gösterebiliriz:



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;

$$C_{K_n} = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad (2.7)$$

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 konumu-

nun bu biçimde belirtilmesi daha kullanışlıdır. Toplam oluşum sabiti  $\beta_1$  ile ara basamak oluşum sabiti  $K_1$  arasındaki ilişki aşağıdaki genel bağıntı ile verilir:

$$\beta_k = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots \quad K_k = \prod_{i=1}^{i=k} K_i \quad (2.11)$$

Buna göre metal kompleksi için toplam kararlılık sabiti,

$${}^c\beta_n = {}^cK_1 \cdot {}^cK_2 \cdot {}^cK_3 \dots {}^cK_n \quad (2.12)$$

olur. Burada adı geçen sabitler aktivitelere göre belirtilmiş olduklarından gerçek veya termodinamik sabitlerdir. Konsantrasyonlara göre belirtilen görünür sabitlerden bunlara geçebilmek için aktiflik katsayılarının göz önüne alınması gereklidir. Kararlılık sabitlerinin belirlenmesi ile ilgili ölçümler ancak sulu çözeltilerde veya su içeren karışık çözeltilerde yapılabilir. Seyreltik çözeltilerde aktiflikler yerine konsantrasyonlar alınabilirse de ideal durumda sapma 0,001 M çözeltilerde bile oldukça büyüktür. Bu hataları önlemek için,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_4$  gibi kompleks oluşturmeyen tuzlar yardımı ile ortamın iyonik kuvveti sabit tutulur. Böylece aktiflik katsayılarının gerçek değeri bilinmemekle birlikte sabit kabul edilebilir. Bu yolla iyonik kuvveti sabit tutulan çözeltilerden görünür kararlılık sabitleri tayin edilebilir. Buradan, aktiflik katsayılarının bire eşit olduğu sonsuz seyreltiklikteki kararlılık sabitleri ekstrapolasyonla bulunabilir. Genellikle aynı deneme koşullarında elde edilen görünür kararlılık sabitlerinin karşılaştırılması benzer sistemlerin bağlı kararlılıkları hakkında yeterli bilgi verdiği için 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. Absorbsiyon ölçümünde dalga boyunun denetlenmesi gerektiğinden ölçümler bir spektrofotometre ile yapılmalıdır.

Basit bir kompleks oluşum dengesini göz önüne alalım\*:

$$M + L \rightleftharpoons ML \quad ; \quad K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (2.13)$$

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

$$\Delta = \frac{D_1 - D_n}{D_1} \sqrt{\frac{K_d}{C_1} (\sqrt{n} - 1)} \quad (2.14)$$

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

\*Basitlik amacıyla yükler gözönüne alınmamıştır.

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:



Ortamın 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 hidrofil 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,

$$\bar{n} = \frac{\text{Kompleksleşen ligandın toplam konsantrasyonu}}{\text{Toplam metal konsantrasyonu}} \quad (2.19)$$

$$\bar{n} = \frac{\text{Kompleksleşen ligand}}{T_M} \quad (2.20)$$

$$\bar{n} = \frac{T_L - [\text{serbest ligand}]}{T_M} = \frac{T_L - [L]}{T_M} \quad (2.21)$$

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 çıkarılarak doğrudan bulunabilir. Çözeltide bulunan iyon türlerinin tümünü göz önüne alarak,

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_n]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]} \quad (2.22)$$

yazılabilir. Burada N metalin koordinasyon sayısı ve n arabasamak sayısıdır. Bu formüldeki ML,  $ML_2$  ... değerleri yerine arabasamak kararlılık sabiti ifadelerinden bulunan değerler konulursa,

$$\bar{n} = \frac{K_1 [L] + 2K_1 K_2 [L]^2 + \dots + NK_1 K_2 \dots K_n [L]^N}{1 + K_1 [L] + K_1 K_2 [L]^2 + \dots + K_1 K_2 \dots K_n [L]^n} \quad (2.23)$$

denklemini ele geçer. Bu denklem BJERRUM tarafından oluşum fonksiyonu olarak adlandırılmıştır. Böylece oluşum sabitlerinin tayini, N tane denklemin çözümüne indirgenir. Uygulamada bu çözüm grafik yoldan yapılır. Oluşum fonksiyonu, toplam kararlılık sabitleri kullanılarak,

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 [L] + 2\beta_2 [L]^2 + \dots + N\beta_n [L]^n}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n} \quad (2.24)$$

biçiminde de yazılabilir.

Bir sistemin kararlılık sabitlerinin grafiksel yoldan 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  $\bar{n} = n - 1/2$  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:

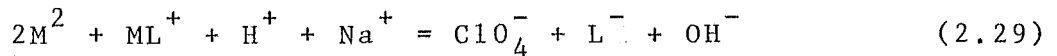
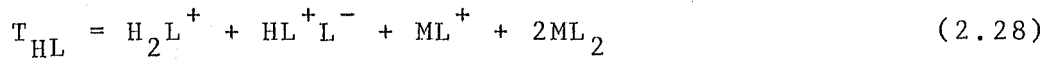
$$k_n = \left(\frac{1}{L}\right)_{\bar{n}=n-\frac{1}{2}} \text{ veya } \log k_n = (pL)_{\bar{n}=n-\frac{1}{2}} \quad (2.25)$$

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 asit biçiminin veya tuzunun bir kez tek başına bir kez de metal iyonu varlığında standart baz çözelti ile titrasyonu üzerine temellenir. Elde edilen titrasyon eğrileri yardımıyla  $\bar{n}$  ve pH değerleri hesaplanır. Ligandın veya tuzunun yeterli kuvvette asit olmaması veya tuzunun elde edilememesi gibi durumlarda yöntem başarısızlığa uğrar. Buna karşılık CALVIN ve WILSON titrasyonlardan önce ortama belirli ve bilinen miktarda standart asit çözeltisi katılması yöntemini getirmişlerdir (CALVIN ve WILSON, 1945). Bu yöntemi % 50 dioksan içeren ortamlarda 3-n-propilsalisilaldehid, trifluoroasetilaseton ve 2-hidroksi-1-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 asit grubuna ek olarak bir bazik grup içeren maddeler durumunda protonlanmış azotun asit sabiti  $K_{NH}$  ve fenol grubunun asit sabiti de  $K_{OH}$  alınarak aşağıdaki bağıntılar yazılabilir.



Burada  $T_M$ =toplam metal konsantrasyonu,  $T_{HL}$ =toplam ligand konsantrasyonu; A=katılan asit 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,

$$\bar{n} = \frac{1}{T_M} \left[ T_{HL} - S \left( \frac{K_{NH} + H^+}{K_{NH} + 2H^+} \right) \right] \quad (2.31)$$

$$L^- = \frac{S \cdot K_{NH} \cdot K_{OH}}{H^+ (K_{NH} + 2H^+)} \quad (2.32)$$

olarak elde edilir. Burada,

$$S = 2T_{HL} + A - Na^+ + OH^- - H^+ \quad (2.33)$$

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

$$S = 2T_{HL} + A - Na^+ + OH^- - H^+ \quad (2.34)$$

alınarak uygulanabilir. Arabasamak kararlılık sabitleri olan  $K_1$  ve  $K_2$ ,  $\bar{n} = f(pL)$  grafiğinden  $\bar{n} = 1/2$  ve  $\bar{n} = 3/2$  değerleri için elde edilir. FREISER ve çalışma arkadaşları bu yöntemi kullanarak % 50 dioksan içeren ortamlarda 8-hidroksikinolinin çeşitli metallerle oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerini tayin etmişler ve tayinlerdeki olası hata kaynağının bazı metal iyonlarının hidrolizlenmesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir.

#### 2.2.5. IRWING-ROSSOTTI Yöntemi

IRWING ve ROSSOTTI metal komplekslerinin kararlılık

tayini yöntemini daha da geliştirmişlerdir (IRWING ve ROS-SOTTI, 1953). Proton ligand kompleksi için oluşum derecesi;

$$\bar{n}_A = \frac{\text{Liganda bağlı toplam proton konsantrasyonu}}{\text{Serbest ligand konsantrasyonu}} \quad (2.35)$$

$$\bar{n}_A = \frac{T_H^- [H]}{T_L - \bar{n} \cdot T_M} \quad (2.36)$$

yazılabilir. Burada  $T_H^-$ =disosiye olabilen toplam hidrojen (proton) konsantrasyonu ve  $[H]$ =serbest proton konsantrasyonu-  
dur.

Bu bağıntıdan;

$$\text{Serbest ligand konsantrasyonu} = T_L - \bar{n} T_M = \frac{T_H^- [H]}{\bar{n}_A} \quad (2.37)$$

olarak bulunur. Bu değer (2.21) de yerine konularak metal-li-gand kompleksinin oluşum derecesi için,

$$\bar{n} = \frac{T_L - \frac{T_H^- [H]}{\bar{n}_A}}{T_M} \quad (2.38)$$

bağıntısı elde edilir. Proton-ligand kompleksinin oluşum de-recesi için metal - ligand kompleksinkine benzer biçimde,

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_{j=1}^{j=J} j [LH_j]}{\sum_{j=0}^{j=J} [LH_j]} = \frac{\sum_{j=0}^{j=J} j C_{\beta_j}^H [H]^j}{\sum_{j=0}^{j=J} C_{\beta_j}^H [H]^j} \quad (2.39)$$

yazılabilir. Bunların sonucu olarak metale bağlı olmayan serbest ligand konsantrasyonu,

$$\text{Serbest ligand konsantrasyonu} = T_L - \bar{n} T_M =$$

$$= [L] \sum_{j=0}^{j=J} C_{\beta_j}^H [H]^j \quad (\beta_0=1) \quad (2.40)$$

olur ve buradan

$$pL = \log \frac{\sum_{j=0}^{j=J} C \beta_j^H [H]^j}{T_L - \bar{n} \cdot T_M} \quad (2.41)$$

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 asit katılırsa disosiye olabilen proton konsantrasyonu  $E+yT_L$  olur\*. Ortama  $Na^+$  sodyum iyonu konsantrasyonu verecek kadar alkali olarak  $NaOH$  katıldığında toplam asitlik,

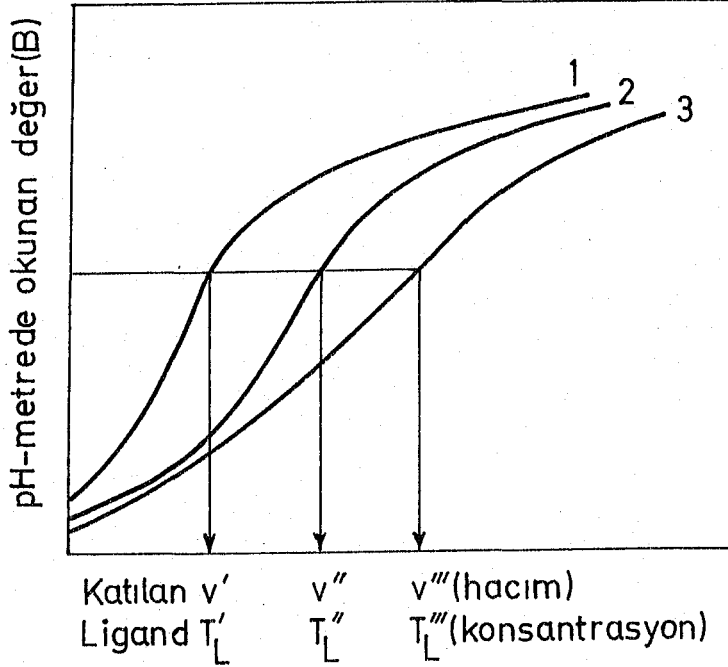
$$T_H = E + yT_L - Na + [OH] \quad (2.42)$$

olur. Hidrolizden kaynaklanan son terim genellikle ötekilerin yanında ihmal edilebilir.  $\bar{n}_A$ ,  $\bar{n}$  ve  $pL$  değerlerinin (2.36), (2.38) ve (2.41) denklemlerinden hesaplanması için  $[H]$  değerinin duyarlı olarak bilinmesi gereklidir. Burada iki güçlük ortaya çıkar.

1- Değerler, metal varlığında veya yokluğunda mineral asit 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  $[H] \sim E$  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, glisin, oksin, asetilaseton veya salisilaldehid gibi ligandlar için  $y=1$ ; oksalik asit veya EDTA disodyum tuzu gibi ligandlar için de  $y=2$  dir.



ŞEKİL 2.1. Eğri-1: Tek başına mineral asit; Eğri-2: Mineral asit ve ligand; Eğri-3: Mineral asit, ligand ve metal. Eğri-2 ve 3 oksin gibi ligandlar için tipiktir. Üç eğrinin birbirine göre bağlı konumları ligandın doğasına bağlıdır.

Eğri-1 üzerindeki noktalar;

$$[H]^{'} = E^{'} + [OH]^{'} + Na^{'} \quad (2.43)$$

bağıntısıyla verilir. Mineral asit ve ligand karışımının titrasyonuna ilişkin Eğri-2 üzerindeki noktalar (2.36) denkleminde bulunan

$$[H]^{''} = E^{''} + [OH]^{''} - Na^{''} + yT_L^{''} - \bar{n}_A T_L^{''} \quad (2.44)$$

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

$$\bar{n}_A'' = \frac{(E''-E') - (Na'' - Na') + yT_L''}{T_L''} \quad (2.45)$$

olur. Her iki titrasyon için başlangıç hacmi  $V^0$ , mineral asit 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;  $E' = V^0 E^0 / (V^0 + v')$ ;  $E'' = V^0 E^0 / (V^0 + v'')$ ;  $Na' = v' N / (V^0 + v')$ ;  $Na'' = v'' N / (V^0 + v'')$ ;  $T_L' = V^0 T_L^0 / (V^0 + v')$  ve  $T_L'' = V^0 T_L^0 / (V^0 + v'')$  olacağından (2.45) bağıntısından,

$$\bar{n}_A = \left\{ yT_L^0 + \frac{(v' - v'')(N + E^0)}{(V^0 + v')} \right\} / T_L^0 \quad (2.46)$$

ve  $N \gg E^0$  ve  $V^0 \gg v'$  olması durumunda da,

$$\bar{n}_A = \left\{ yT_L^0 + \frac{(v' - v'')N}{V^0} \right\} / T_L^0 \quad (2.47)$$

bağıntısı elde edilir.  $\bar{n}_A$  değerleri (2.46) veya (2.47) bağıntılarından kolaylıkla hesaplanır.

2- Diğer bir güçlük (2.39) denkleminden 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,

$$-\log\{H\} = p\{H\} = B \quad (2.48)$$

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

$$-\log(H) = B + \log(f) + \log U_H^0 \quad (2.49)$$



Burada  $f$ =hidrojen iyonunun aynı sıcaklık ve iyonik kuvvetteki çözücü karışımındaki aktiflik katsayısı ve  $U_H^0$ =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  $U_H^0=1$  ve birim aktiflik katsayısında  $(H)=1/\text{antilog } B$  dir. Genel durumda  $1/\text{antilog } B = [H] f U_H^0$  değerleri (2.39) daki daha güç belirlenebilen  $[H]$  değerleri yerine konulursa proton ligand kararlılık sabitlerinin değerleri  $P_{K_j}^H$  ile gösterilen pratik sabitler'e dönüşür. Pratik sabitler stokiyometrik sabitlerle,

$$C_{K_j}^H = f U_H^0 P_{K_j}^H \quad (2.50)$$

$$C_{\beta_j}^H = (f U_H^0)^j P_{K_j}^H \quad (2.51)$$

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

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

$$[H]^{n''} E^{m''} - y T_L^{n''} - [OH]^{m''} - Na^{n''} - \bar{n}_A^{n''} T_L^{n''} - \bar{n}_A^{n''} n^{n''} T_M^{n''} \quad (2.52)$$

yazılabilir. pH-metrede okunan değer  $B$  ve bu çözeltinin iyonik kuvveti (2.44) dekinin aynı ise 2 eğrisi üzerindeki aynı  $B$  ordinatına sahip bir nokta için  $[H]^{n''} = [H]^{n''}$ ,  $[OH]^{m''} = [OH]^{m''}$  ve  $\bar{n}_A^{n''} = \bar{n}_A^{n''}$  olur. Böylece,

$$\bar{n} = (E^{n''} - E^{m''}) + (T_L^{n''} + T_L^{m''}) (y - \bar{n}_A) (Na^{n''} - Na^{m''}) / \bar{n}_A^{n''} T_M^{n''} \quad (2.53)$$

olur. Başlangıç hacimleri  $V^0$ , asid konsantrasyonları  $E^0$ , her

iki çözeltideki ligand konsantrasyonu birbirine eşit olup  $T_L^O$  ise ve  $Na''$  ve  $Na'''$  noktalarına ulaşmak için konsantrasyonu  $N$  olan alkaliden  $v''$  ve  $v'''$  hacimlerinde katılmışsa,

$$\bar{n}''' = (v''' - v'') N + E^O + T_L^O (y - \bar{n}_A) / (V^O + v'') \bar{n}_A''' T_M \quad (2.54)$$

elde edilir.  $N \gg E^O$  ve  $V^O \gg v''$  olması durumunda (2.54) bağıntısı aşağıdaki biçimi alır.

$$\bar{n}''' = (v''' - v'') N / V^O \bar{n}_A''' T_M \quad (2.55)$$

(2.46)-(2.54) veya (2.47)-(2.55) denklemleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda önemsenecek oranda büyük bir fark yoktur.  $\bar{n}_A$  değerleri herbir pH-metre okuması  $B$  yardımıyla (2.46) denkleminde bulunabilir ve  $\bar{n}$  değerleri de karşılık olan hidrojen iyonu aktivitesi veya konsantrasyonu kesin olarak bilinmesinin pH-metre okumalarından doğrudan hesaplanabilir. (2.41) denkleminde  $pL$ 'nin hesaplanması  $[H]$  nin bilinmesini gerektirir fakat basit bir dönüşümle,

$$pL = \log \left\{ \sum_{j=0}^{j=J} \frac{C_{\beta_j^H}}{(fU_H^O)^j} ([H] fU_H^O)^j (T_L - \bar{n} T_M) \right\} \quad (2.56)$$

$$= \log \left\{ \sum_{j=0}^{j=J} P_{\beta_j^H} (1/\text{antilog } B)^j / (T_L - \bar{n} T_M) \right\} \quad (2.57)$$

elde edilir. Böylece (2.41) denklemi aynı olarak kalmakla birlikte (i)  $[H]$  yerine  $1/\text{antilog } B$  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. DENEL BÖLÜM

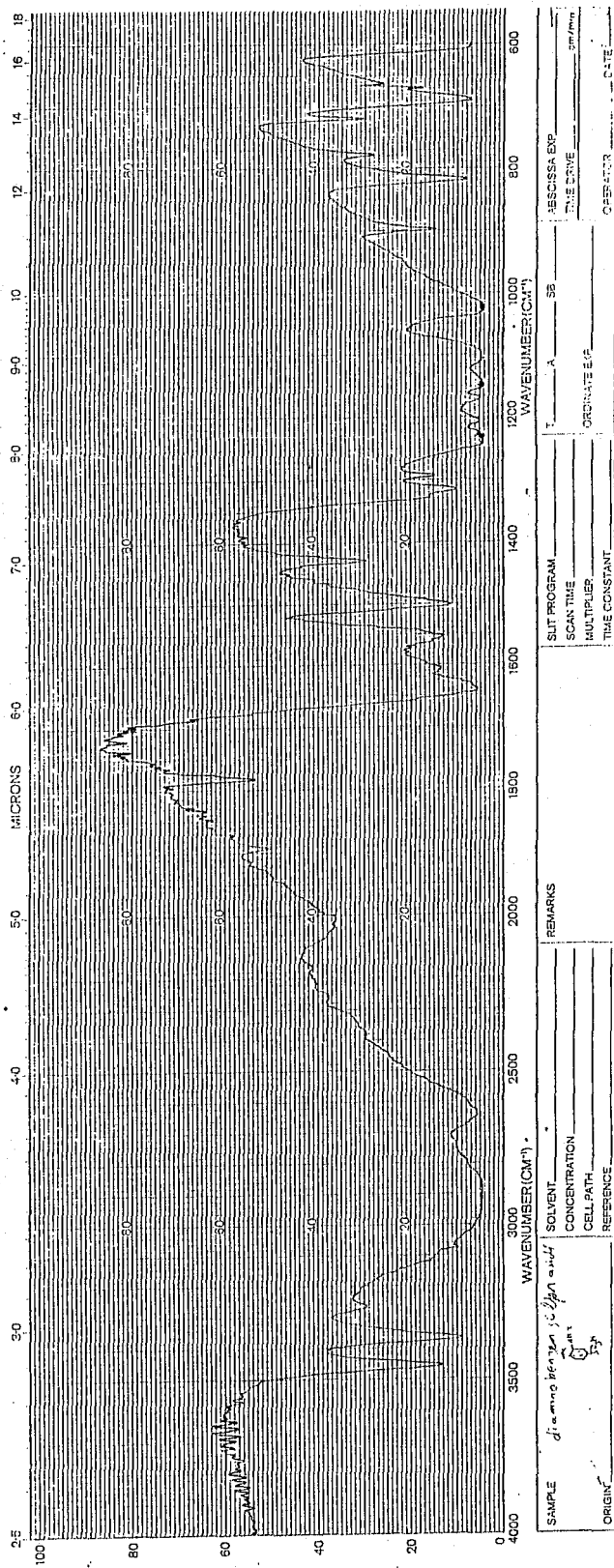
#### 3.1. 3,4-DİAMİNOBENZENSÜLFON ASİDİNİN ELDE EDİLMESİ

3,4-Diaminobenzensülfon asidi'nin sentezi 1,2-diaminobenzen'in doğrudan sülfolandırılması yoluyla yapıldı. Bunun için, 40 g 1,2-diaminobenzen üzerine dıştan su ile soğutulan bir kaptaki 40 ml % 98'lik sülfat asidi katılarak 1,2-diaminobenzen dihidrojen sülfat elde edildi. Bu tuz iyice öğütüldü ve dıştan su ile soğutulan bir balonda 70 ml (140 g) % 25'lik oleum yavaş yavaş katıldı. Karışım bir yağ banyosu yardımıyla 185°C de 4 saat süreyle ısıtıldı, soğutuldu ve 250 ml buzlu suya şiddetle karıştırılarak döküldü. Yarım saat sonra süzülen çökelti buzlu su ile yıkandı, kaynar suda çözülerek 2-3 g aktif kömürle 15-20 dakika süreyle kaynatılıp süzüldü ve kristallenmeye bırakıldı. Aynı işlem iki kez daha tekrarlanarak ham ürün saflaştırıldı.

Elde edilen ürünün IR-spektrumu alındı (Grafik 3.1) ve elementel analizi yapıldı. Elementel analiz sonuçları aşağıda verilmiştir:

	<u>Hesaplanan</u>	<u>Bulunan</u>
% C	38,29	38,54
% H	4,29	4,50
% N	14,88	14,35

GRAFİK 3.1. 3,4-Diaminobenzensülfon asidinin IR spektrumu



### 3.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN ALET VE ÇÖZELTİLER

Potansiyometrik titrasyonlar sırasındaki pH ölçümleri "Philips pH-Meter PW 9421" ve buna bağlı cam elektrod kullanılarak yapıldı. Titrasyon sırasında "Metrohm Multi-Bürette E 485" kullanıldı.

IR spektrumu "Perkin-Elmer Infrared Spectrophotometer Model 593" kullanılarak KBr diski ile 12 dakikada çekildi.

Standart 0,1000 N NaOH çözeltisi "Titrisol Merck Art. 9959"dan hazırlandı.

Nikel(II) ve mangan(II) tuzu çözeltileri nikel(II) sülfat ve mangan(II) sülfat kullanılarak hazırlandı ve bunların konsantrasyonları standart EDTA çözeltisi ile titre edilerek saptandı.

### 3.3. POTANSİYOMETRİK TİTRASYONLAR VE LİGANDIN PROTONLANMA SABİTLERİNİN BULUNMASI

Ligandın protonlanma sabitlerinin ve komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini için çeşitli titrasyon karışımları hazırlanarak bunlar standart 0,1 N NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi. Hazırlanan titrasyon karışımları (Çizelge 3.1) de verilmiş ve potansiyometrik titrasyon sonuçlarından nikel(II) için olanlar (Çizelge 3.2) ve mangan(II) için olanlar da (Çizelge 3.3) de gösterilmiştir.

Elde edilen titrasyon sonuçları yardımıyla potansiyometrik titrasyon eğrileri çizildi. Nikel(II) içeren karışımların titrasyon eğrileri (Grafik 3.2) de ve mangan(II) içeren karışımların titrasyon eğrileri de (Grafik 3.3) de verilmiştir. Perklorat asidinin titrasyon eğrisi (Grafik 3.2; Eğri-1)

ve perklorat asidi ile ligand karışımının titrasyon eğrisi (Grafik 3.2; Eğri-2) kullanılarak ligandın protonlanma sabiti hesaplandı.

Protonlanma sabitinin bulunması için gerekli olan  $\bar{n}_A$  değerleri IRVING ve ROSSOTTI tarafından verilmiş olan,

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

formülü kullanılarak hesaplandı. Burada,

$v_1$  ve  $v_2$  = belirli bir pH değeri için

HClO<sub>4</sub> çözeltisi (Eğri-1) ve (HClO<sub>4</sub> + ligand) çözeltisi (Eğri-2) için harcanan standart NaOH çözeltisi hacmi (ml),

N = standart NaOH çözeltisinin normalitesi (0,1000 N)

E<sup>0</sup> = başlangıçtaki asit konsantrasyonu (0,016 M)

V<sup>0</sup> = titrasyon karışımının başlangıç hacmi (50,00 ml),

T<sub>L</sub><sup>0</sup> = başlangıçtaki ligand konsantrasyonu (4,4.10<sup>-3</sup> M)

y = bir ligand molekülünün verebileceği proton sayısı (y=1)

dir. Bu değerler (3.1) formülünde yerine konulup ortalama olarak  $v_1=3,00$  ml alınarak,

$$\bar{n}_A = 1 + \frac{(v_1 - v_2)(0,1 + 0,016)}{(50 + 3) \cdot 4,4 \cdot 10^{-3}} = 1 + 0,497 (v_1 - v_2) \quad (3.2)$$

bulunur. Elde edilen  $\bar{n}_A$  değerleri (Çizelge 3.4) de verilmiştir. Bu değerler yardımıyla  $\bar{n}_A = f(\text{pH})$  grafiği çizildi (Grafik 3.4). Bu grafikten  $\bar{n}_A = 0,5$  değerine karşılık olan log K (veya log  $\beta_1$ ) = 3,4 ve K (veya  $\beta_1$ ) = 2512 olarak bulundu.

ÇİZELGE 3.1. TİTRE EDİLEN KARIŞIMLAR

BİLEŞEN	Karışım (ml)			
	Çözelti 1	Çözelti 2	Çözelti 3	Çözelti 4
Ligand ( $8,8 \cdot 10^{-3}$ M)	-	25	25	25
Metal ( $1,0 \cdot 10^{-2}$ M)	-	-	10	25
NaClO <sub>4</sub> (1,0 M)	5	5	5	5
H <sub>2</sub> O	40	15	5	-
HClO <sub>4</sub> (1,6 M)	5	5	5	5
TOPLAM	50	50	50	50

ÇİZELGE 3.2. NİKEL(II) İÇEREN KARIŞIMLARIN POTANSİYOMETRİK TİTRASYON SONUÇLARI

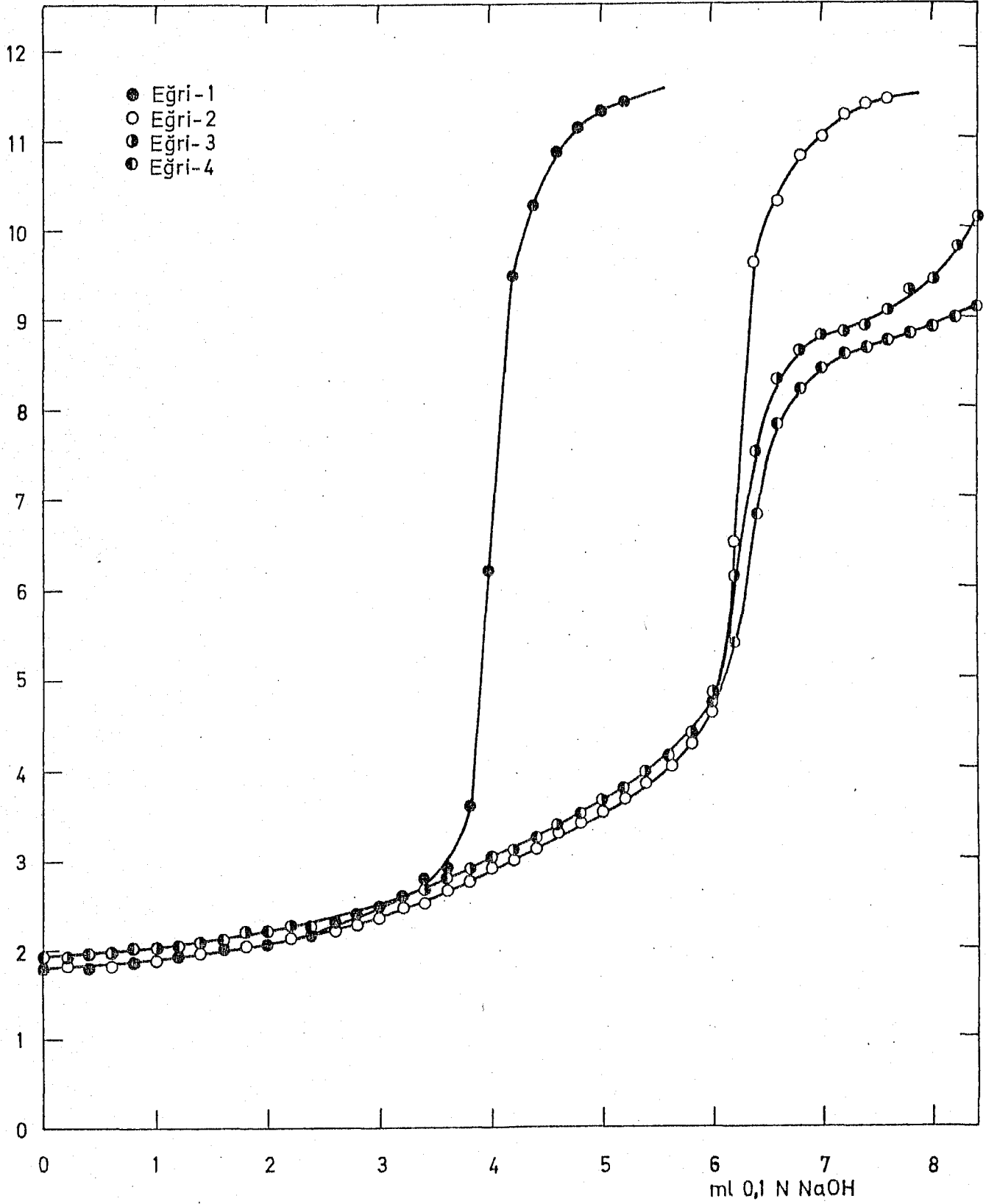
ml NaOH	pH			
	Çözelti 1	Çözelti 2	Çözelti 3	Çözelti 4
0	2,1	2,1	1,85	1,9
0,2	1,8	1,8	1,9	1,9
0,4	1,8	1,8	1,9	1,95
0,6	1,8	1,8	1,95	2,0
0,8	1,8	1,85	2,0	2,0
1,0	1,85	1,85	2,0	2,0
1,2	1,9	1,9	2,0	2,05
1,4	1,95	1,95	2,05	2,1
1,6	2,0	2,0	2,1	2,15
1,8	2,0	2,0	2,15	2,2
2,0	2,0	2,05	2,2	2,2
2,2	2,1	2,1	2,25	2,25
2,4	2,2	2,15	2,3	2,3
2,6	2,25	2,2	2,35	2,35
2,8	2,3	2,3	2,4	2,45
3,0	2,4	2,35	2,5	2,5
3,2	2,55	2,45	2,6	2,6
3,4	2,8	2,5	2,65	2,7
3,6	2,9	2,65	2,75	2,8
3,8	3,6	2,75	2,9	2,9
4,0	6,2	2,9	3,0	3,0
4,2	9,45	3,0	3,1	3,9
4,4	10,25	3,15	3,25	3,25
4,6	10,85	3,3	3,35	3,35
4,8	11,1	3,4	3,45	3,5
5,0	11,3	3,5	3,65	3,65
5,2	11,4	3,7	3,75	3,8
5,4		3,85	3,95	3,95
5,6		4,0	4,15	4,1
5,8		4,4	4,4	4,3
6,0		4,6	4,85	4,7
6,2		6,5	6,1	5,4
6,4		9,6	7,5	6,8
6,6		10,3	8,3	7,8
6,8		10,8	8,6	8,2
7,0		11,0	8,8	8,45
7,2		11,25	8,8	8,6
7,4		11,35	8,9	8,65
7,6		11,4	9,05	8,75
7,8			9,3	8,8
8,0			9,4	8,9
8,2			9,75	9,0
8,4			10,1	9,1
8,6			10,75	9,4
8,8			11,0	9,5
9,0			11,2	9,8
9,2			11,35	10,5
9,4			11,45	10,8
9,6			11,5	11,0
9,8			11,5	11,25
10,00				11,35



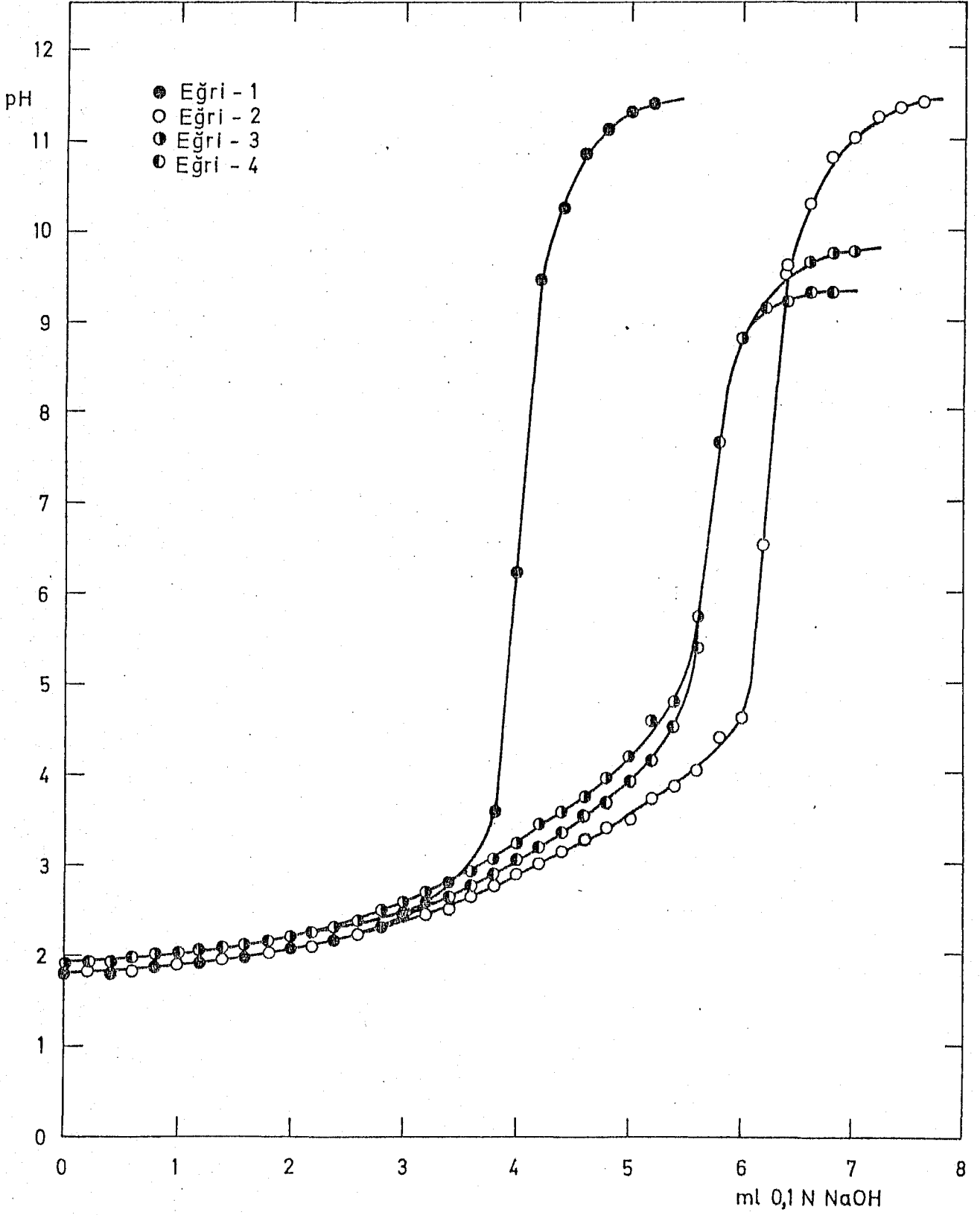
ÇİZELGE 3.3. MANGAN(II) İÇEREN KARIŞIMLARIN POTANSİYOMETRİK TİTRASYON SONUÇLARI

ml NaOH	pH			
	Çözelti 1	Çözelti 2	Çözelti 3	Çözelti 4
0	1,8	2,1	1,9	1,85
0,2	1,8	1,8	1,9	1,9
0,4	1,8	1,8	1,9	1,9
0,6	1,8	1,8	1,95	1,9
0,8	1,85	1,85	2,0	1,95
1,0	1,9	1,85	2,0	2,0
1,2	1,9	1,9	2,05	2,0
1,4	1,95	1,95	2,1	2,0
1,6	2,0	2,0	2,1	2,05
1,8	2,0	2,0	2,15	2,1
2,0	2,0	2,05	2,2	2,15
2,2	2,1	2,1	2,25	2,2
2,4	2,2	2,15	2,3	2,25
2,6	2,25	2,2	2,35	2,3
2,8	2,3	2,3	2,5	2,35
3,0	2,4	2,35	2,6	2,45
3,2	2,55	2,45	2,7	2,5
3,4	2,8	2,5	2,8	2,65
3,6	2,9	2,65	2,95	2,75
3,8	3,6	2,75	3,05	2,9
4,0	6,2	2,9	3,25	3,05
4,2	9,45	3,0	3,45	3,2
4,4	10,25	3,5	3,6	3,35
4,6	10,85	3,3	3,75	3,55
4,8	11,1	3,4	3,95	3,7
5,0	11,3	3,5	4,2	3,9
5,2	11,4	3,7	4,35	4,15
5,4		3,85	4,8	4,5
5,6		4,0	5,75	5,4
5,8		4,4	7,65	8,1
6,0		4,6	8,8	8,7
6,2		6,5	9,15	9,1
6,4		9,6	9,3	9,2
6,6		10,3	9,4	9,3
6,8		10,8	9,5	9,3
7,0		11,0	9,5	
7,2		11,25		
7,4		11,35		
7,6		11,4		
7,8				
8,0				
8,2				
8,4				
8,6				
8,8				
9,0				
9,2				
9,4				
9,6				
9,8				
10,00				

GRAFİK 3.2. Nikel(II) içeren karışımların potansiyometrik titrasyon eğrileri



GRAFİK 3.3. Mangan(II) içeren karışımların potansiyometrik titrasyon eğrileri



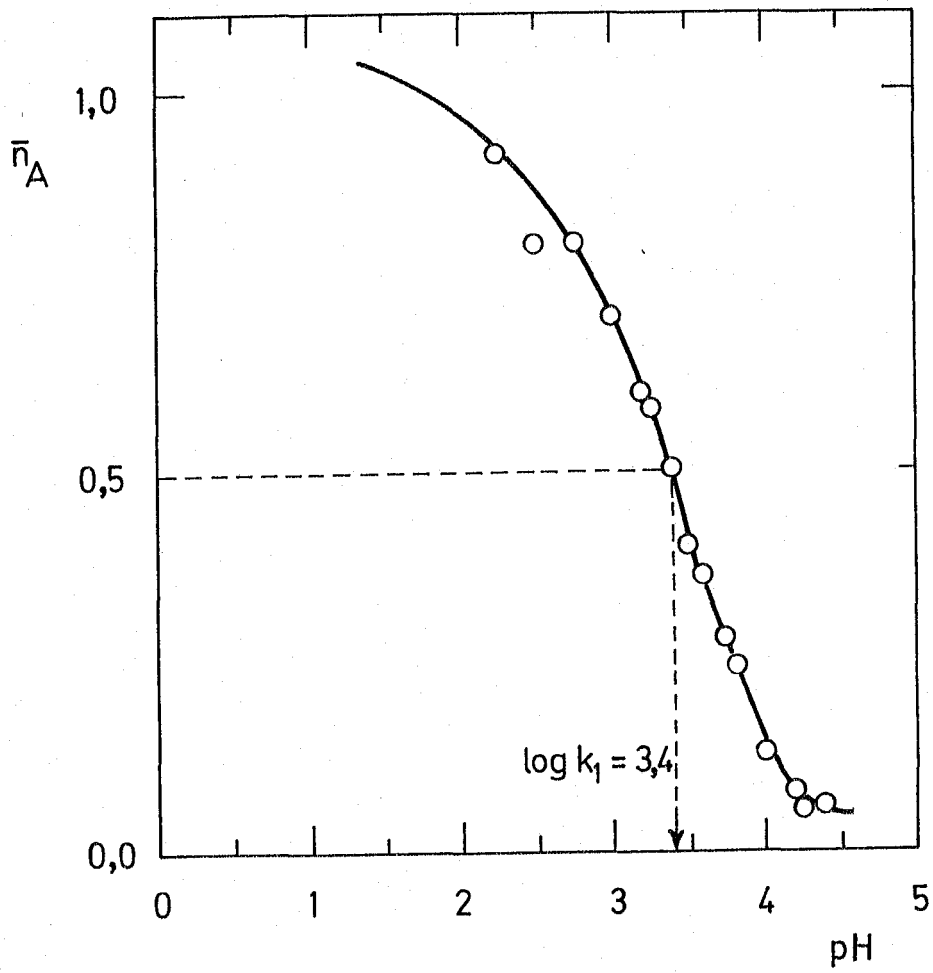
ÇİZELGE 3.4.  $\bar{n}_A$  DEĞERLERİNİN HESAPLANMASI

pH	$(v_1 - v_2)$ ml	$\bar{n}_A$
2,25	0,16	0,92
2,50	0,40	0,80
2,75	0,40	0,80
3,00	0,60	0,70
3,20	0,80	0,60
3,25	0,84	0,58
3,40	1,00	0,50
3,50	1,20	0,40
3,60	1,28	0,36
3,75	1,44	0,28
3,80	1,52	0,24
4,00	1,76	0,13
4,20	1,88	0,066
4,25	1,92	0,046
4,40	2,00	0,006

$$\bar{n}_A = f(\text{pH})$$

$$\bar{n} = 0,5 \log K(\beta_1) = 3,4$$

$$K(\beta_1) = 2512$$



### 3.4. KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİ

Oluşan komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini için önce,

$$\bar{n} = \frac{(v_3 - v_2)(N + E^0)}{(V^0 + v_3)\bar{n}_A T_M^0} \quad (3.3)$$

formülünden  $\bar{n}$  değerleri bulundu. Burada,

$\bar{n}_A$  = protonlanma sabitlerinin hesaplanmasında kullanılan ve (Çizelge 3.4) de verilen değerler.

$v_2$  ve  $v_3$  = göz önüne alınan  $\bar{n}_A$  değerlerine karşılık olan pH da ( $\text{HClO}_4$  + ligand) karışımının titrasyonu (Eğri-2) ve ( $\text{HClO}_4$  + ligand + metal) karışımının titrasyonu (Eğri-3) için harcanan standart NaOH çözeltisi hacmi (ml),

$T_M^0$  = başlangıçtaki metal konsantrasyonu ( $2,0 \cdot 10^{-3}$  M),

$V^0$  = başlangıç hacmi (50,00 ml),

$N$  = standart NaOH çözeltisinin normalitesi (0,1000 N),

$E^0$  = başlangıçtaki  $\text{HClO}_4$  konsantrasyonu (0,016 M)

dur.

Verilen değerler formülde yerine konulup ortalama olarak  $v_3 = 3,50$  ml alındığında (3.3) formülü,

$$\bar{n} = \frac{(v_3 - v_2)(0,1 + 0,016)}{(50 + 3,5)\bar{n}_A \cdot 2 \cdot 10^{-3}} = 1,084 \cdot \frac{v_3 - v_2}{\bar{n}_A} \quad (3.4)$$

biçimini alır. Hesaplamalar bu formül kullanılarak yapıldı.

Buradan bulunan  $\bar{n}$  değerleri yardımıyla serbest ligand konsantrasyonları,

$$pL = \log \frac{\sum_{j=0}^{j=J} P \beta_j^H \left( \frac{1}{\text{antilog } B} \right)^j}{T_L^0 - \bar{n} T_M^0} \quad (3.5)$$

formülünden hesaplandı. Bu formül  $j=1$  için açılıp,  $\beta_1=2512$  alınarak gerekli değerler yerine konulursa;

$$pL = \log \frac{1 + 2512 [H^+]}{(4,4-2 \bar{n}) \cdot 10^{-3}} \quad (3.6)$$

biçimini alır. Hesaplamalar bu formül kullanılarak yapıldı.

Nikel(II) kompleksinin oluşumuna ilişkin olarak hesaplanan  $\bar{n}$  ve  $pL$  değerleri (Çizelge 3.5) de verilmiş ve nikel(II) kompleksinin oluşum eğrisi (Grafik3.5) de gösterilmiştir. Kararlılık sabitleri oluşum eğrisinden  $\bar{n}=0,5$  değerine karşılık  $\log k_1=2,60$  ve  $\bar{n}=1,5$  değerine karşılık  $\log k_2=2,88$  olarak bulundu.

Mangan(II) kompleksinin oluşumuna ilişkin olarak hesaplanan  $\bar{n}$  ve  $pL$  değerleri (Çizelge 3.6) da verilmiş ve mangan(II) kompleksinin oluşum eğrisi (Grafik 3.6)'da gösterilmiştir. Mangan(II) kompleksinin kararlılık sabitleri oluşum eğrisinden  $\bar{n}=0,5$  değerine karşılık  $\log k_1=3,62$  ve  $\bar{n}=1,5$  değerine karşılık  $\log k_2=3,02$  olarak bulundu.

ÇİZELGE 3.5. NİKEL(II) KOMPLEKSİ İÇİN  $\bar{n}$  ve pL DEĞERLERİ

pH	$(v_3 - v_2)$ ml	$\bar{n}_A$	$\bar{n}$	pL
2,25	0,56	0,92	0,65	3,68
2,50	0,40	0,80	0,54	3,43
2,75	0,24	0,80	0,32	2,83
3,00	0,20	0,70	0,30	2,96
3,20	0,12	0,60	0,22	2,81
3,25	0,12	0,58	0,22	2,78
3,40	0,12	0,50	0,26	2,71
3,50	0,10	0,40	0,27	2,66
3,60	0,12	0,36	0,36	2,64
3,75	0,10	0,28	0,46	2,62
3,80	0,10	0,24	0,45	2,60
4,00	0,08	0,13	0,66	2,60
4,20	0,06	0,066	0,98	2,67
4,25	0,06	0,046	1,41	2,85

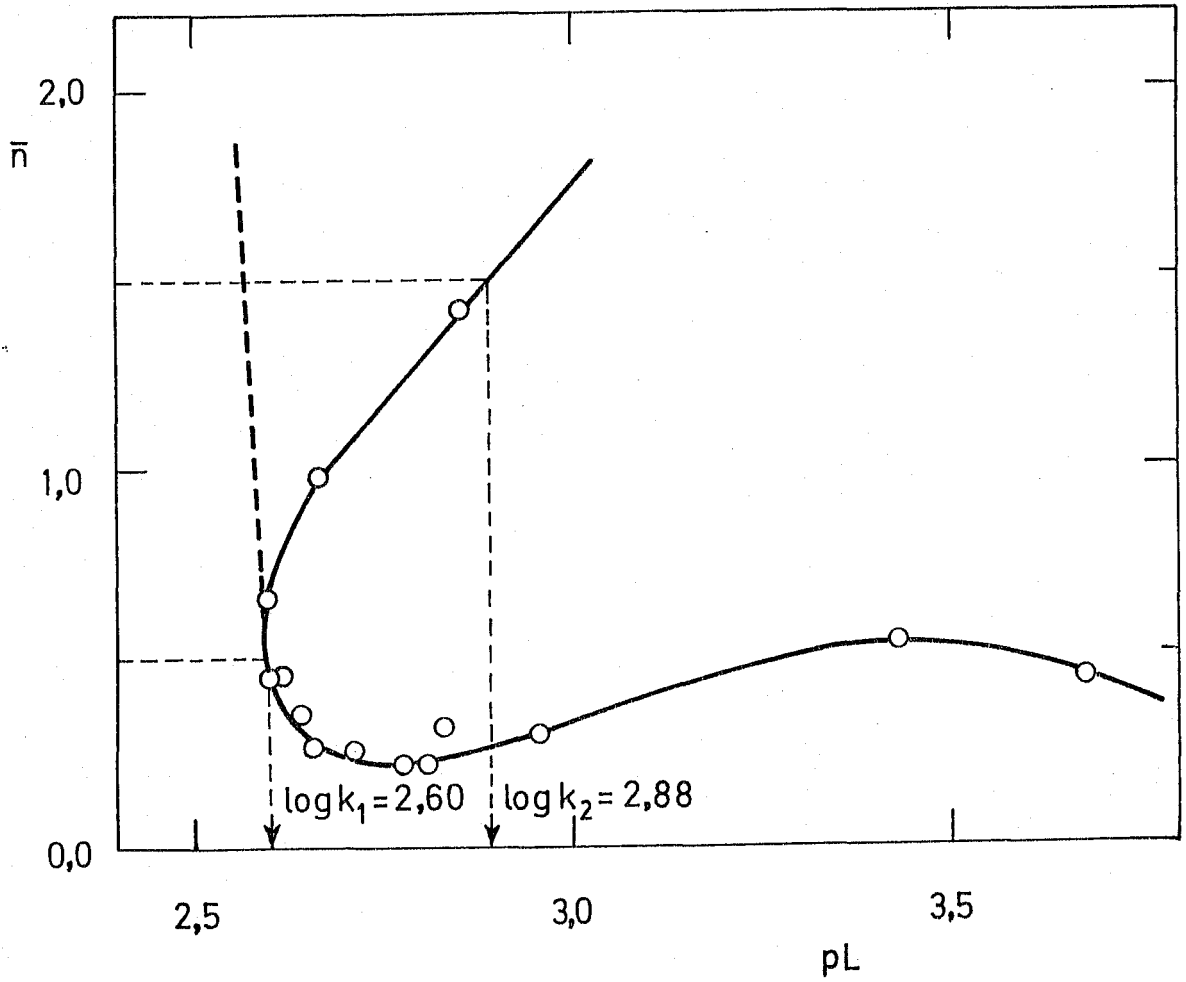


GRAFİK 3.5. Nikel(II) kompleksinin oluşum eğrisi

Ni(II) için  $\bar{n} = f(pL)$

$$\log k_1 = 2,60 \implies k_1 = 3,98 \cdot 10^2$$

$$\log k_2 = 2,88 \implies k_2 = 7,58 \cdot 10^2$$



ÇİZELGE 3.6. MANGAN(II) KOMPLEKSİ İÇİN  $\bar{n}$  ve pL DEĞERLERİ

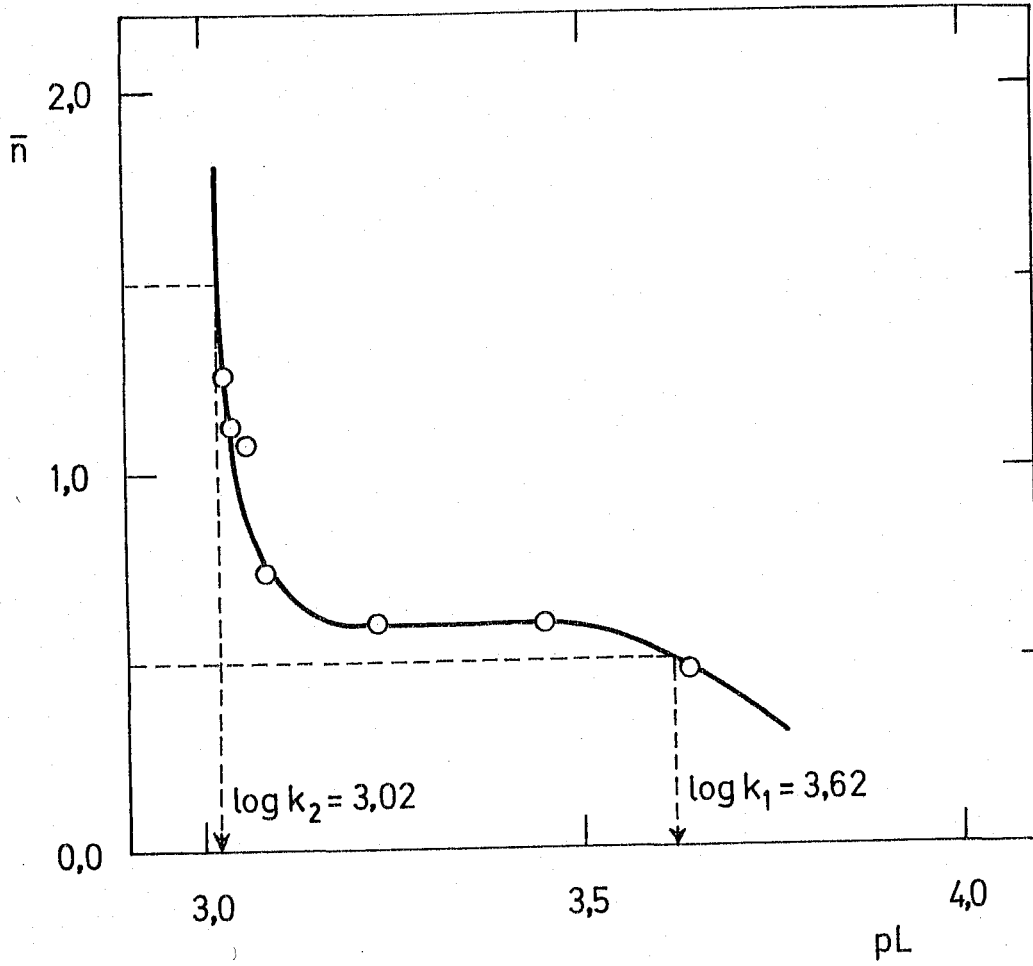
pH	$(v_3 - v_2)$ ml	$\bar{n}_A$	$\bar{n}$	pL
2,25	0,40	0,92	0,47	3,64
2,50	0,44	0,80	0,60	3,45
2,75	0,44	0,80	0,60	3,23
3,00	0,48	0,70	0,74	3,08
3,20	0,60	0,60	1,08	3,06
3,25	0,60	0,58	1,12	3,04
3,40	0,58	0,50	1,26	3,03
3,50	0,60	0,40	1,63	3,19
3,60	0,64	0,36	1,92	3,46
3,75	0,60	0,28	2,32	-

GRAFİK 3.6. MANGAN(II) KOMPLEKSİNİN OLUŞUM EĞRİSİ

Mn(II) için  $\bar{n} = f(pL)$

$$\log k_1 = 3,62 \Rightarrow k_1 = 4,17 \cdot 10^3$$

$$\log k_2 = 3,02 \Rightarrow k_2 = 1,05 \cdot 10^3$$



#### 4. SONUÇ

Kompleks oluşumunu gösteren potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesi (Grafik 3.2 ve Grafik 3.3) kompleksleşmenin pH=2 dolayında başladığını göstermektedir.

Ligandın protonlanma sabiti  $\log \beta_1=3,4$  ( $\beta_1=2512$ ) olarak bulunmuştur. Bu değer ligandın asit sabiti olarak literatürde verilen  $pK_a=3,83-3,548$  arasındaki değerler için çok iyi bir uyum içindedir.

Oluşum eğrilerinin incelenmesi M/L=1/2 olan komplekslerin oluştuğunu göstermektedir. Oluşum eğrilerinden bulunan kararlılık sabitleri (Çizelge 4.1) de topluca gösterilmiştir.

ÇİZELGE 4.1. KARARLILIK SABİTLERİ

KARARLILIK SABİTİ	Ni(II) KOMPLEKSİ	Mn(II) KOMPLEKSİ
$\log k_1$	2,60	3,62
$k_1$	398	4170
$\log k_2$	2,88	3,02
$k_2$	758	1050

Kararlılık sabitlerinin değerleri kompleksleşmenin zayıf olduğunu ortaya koymaktadır. Nikel(II) kompleksi için oluşum eğrisinin biçimi ve  $k_1 > k_2$  olması seyrek olmakla birlikte literatürde rastlanan bir durumdur (MARTELL ve CALVIN, 1956). Buna karşılık mangan(II) kompleksinin oluşum eğrisi genel biçime uymaktadır.

## 5. KAYNAKLAR

- AGFA Gevaert. (1966). Neth.Appl. 6 608 174, 25 Nov. 1966  
C.A., 67, 27 583n (1967) .
- ANDREWS, H.F. ve BARLOW, C.H. (1981a). Ger.Offen., 3033764, 23  
Apr.1981. C.A., 95, 63669 g (1981) .
- ANDREWS, H.F. ve BARLOW, C.H. (1981b). Braz. Pedido PI 80 06464,  
14 Apr 1981. C.A., 95, 82395 f (1981) .
- ANDREWS, H.F. ve BARLOW, C.H. (1981c). Eur.Pat.Appl. EP 42 204,  
23 Dec 1981 C.A., 96 164135f (1982) .
- ANDREWS, H.F. ve BARLOW, C.H. (1982). Braz. Pedido PI BR 81  
03722, 2 Mar 1982. C.A., 97, 93947c (1982) .
- BABKO, A.K. (1947). Zavodskaya Lab., 23, 9-19. C.A., 41,  
7175b (1947) .
- BJERRUM, J. (1941). Metal Ammine Formation in Aqueous Solution.  
P.Haase and Son, Copenhagen.
- CALVIN, M. ve WILSON, K.W. (1945). J.Am.Chem.Soc., 67, 2003-  
2007.
- DÖLEN, E. (1972). 3,4-Diaminobenzensülfon Asidi Kobalt Komp-  
lekslerinin Oluşumu Üzerinde Çalışmalar ve Bunların  
Otoksidasyon Katalizörü Olarak Rolü (Yayınlanmamış  
doktora tezi).
- DÖLEN, E. (1977). TÜBİTAK II.Bilim Kong. (1977) Tebliğleri  
(Kimya Seksiyonu). Ankara, 1979, 131-142. C.A., 93,  
25565w (1980) .

- FREISER, H., CHARLES, R.G. ve JOHNSTONE, W.D. (1952). J. Am. Chem. Soc., 74, 1383-1385.
- IRWING, H.M. ve ROSSOTTI, H.S. (1953). J. Chem. Soc., 3397-3405.
- JONES, J.G., POOLE, J.B., TOMKINSON, J.C. ve WILLIAMS, R.J.P. (1958). J. Chem. Soc., 2001-2009.
- JUNKER, P., MEES, B. ve RIBKA, J. (1972). Ger. Offen 2 131 367, 28 Dec 1972 C.A., 78, 84413h (1973) .
- KIDANI, Y., ASANO, N. ve NOJI, M. (1979). Chem. Pharm. Bull. 27(11), C.A., 92, 103506y (1980) .
- KOBATAKE, H., KITAGAWA, O. ve KUSHIDA, H. (1974). Japan, Kokai 74 109399, 17 Oct. 1974 C.A., 83, 10143b (1975) .
- MANN, F.G. ve SAUNDERS, B.C. (1960). Practical Organic Chemistry. Fourth ed. Lognmans, London.
- MARTELL, A.E. ve CALVIN, M. (1956). Chemistry of the Metal Chelate Compounds. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J.
- MELLOR, D.P. ve MALEY, L.E. (1948). Nature, 161, 436-437.
- MELLOR, D.P. ve MALEY, L.E. (1947). Nature, 159, 370.
- NIETZKI, R. ve LERCH, Z. (1888). Ber., 21, 3220-3223.
- ÖZCAN, E. ve ÖZCAN, Y. (1973). Chim. Acta Turcica, 1, 1-10.
- POST, J. ve HARDTUNG, E. (1880). Ann., 205, 96-110.

TAKAHASI,S., SENOO,H., INOUE,H. ve OTAKE,H. (1978). Japon. Kokai, 78 60935, 31 May 1978. C.A., 89, 112373 t (1978) .

ULLMANN,F. ve MAUTHNER,F. (1903). Ber., 36, 4026-4034.

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.

VETESNİK,P., KAVALEK,J. ve BERANEK,V. (1971). Collect. Czech.Chem.Comm., 36(7), 2486-2499. C.A., 75, 109681x (1971) .

WEYGAND,C. ve HILGETAG,G. (1970). Organisch-Chemische Experimentier-kunst. Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig.

YÜKSEL,G. (1985). 3,4-Diaminobenzensülfon Asidi'nin Elde Edilişi ve Demir(III) Kompleksinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi.

ZINCKE,T. ve KUCHENBECKER,A. (1903). Ann., 330, 1-37.