

T. C.
Marmara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

**2 - AMİNOFENOL - 4 - SÜLFONİK ASİDİN
BAKIR (II) KOMPLEKSİNİN KARARLILIK
SABİTLERİNİN TAYİNİ**

Fahiman EDGÜ
Kimya Mühendisi

Danışman
Doç. Dr. Emre DÖLEN

İstanbul, 1984

Beni tez öğreniliğine kabul edip, bilimsel çalışma yolunda yönlendiren, çalışmamın her döneminde yakın ilgi ve yardımlarını esirgemiyerek, tezin oluşumunda büyük katkıları bulunan Sayın Hocam Doç. Dr. Emre Dölen'e öncelikle teşekkür ederim.

☛

Oluşturdukları güzel arkadaşlık ortamıyla laboratuvar çalışmalarında yardımcı olan Araştırma Görevlisi arkadaşlarım Sn. Eczacı Güler Selman ve Sn. Kim.Yük.Müh. Mürşit Pekin'e,

Yazılarımı büyük bir özenle daktilo eden Sn. Hatice İlknur'a teşekkür ederim.

☛

Çalışmalarımın ilk gününden itibaren desteğini ve yardımlarını esirgemeyen sevgili eşim Dr. Erdinç Edgü'ye teşekkür ederim.

F. E.

İÇ İNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2. GENEL BÖLÜM	2
2.1. 2-Aminofenol ve Türevlerine İlişkin Çalışmalar	2
2.2. 2-Aminofenol-4-Sülfonik Asidin Sentezi	10
2.3. Komplekslerin Kararlılığı	12
2.4. Komplekslerin Kararlılık Sabitleri	13
2.5. Kararlılık Sabitlerinin Tayin Yöntemleri	15
2.5.1. Optik Yöntemler	15
2.5.2. Potansiyometrik Yöntemler	18
2.6. Calvin - Bjerrum Yöntemi	21
2.7. Irving - Rossotti Yöntemi	23
3. DENEL BÖLÜM	30
3.1. 2-Aminofenol-4-Sülfonik Asidin Elde Edilmesi	30
3.2. 2-Aminofenol-4-Sülfonik Asidin Asit Sabitlerinin Tayini	31
3.3. 2-Aminofenol-4-Sülfonik Asidin Bakır(II) Kompleksinin Kararlılık Sabitlerinin Tayini	35
3.3.1. Potansiyometrik Titrasyonlar	35
3.3.2. Protonlanma Sabitlerinin Hesaplanması	40
3.3.3. Kararlılık Sabitlerinin Hesaplanması	46
4. SONUÇ	53
5. KULLANILAN BİLGİSAYAR PROGRAMI ve DATASI	55
6. KAYNAKLAR	61

1. G İ R İ Ő

2-Aminofenol türevleri kanserojen etkileri nedeniyle ilgi çekmiştir. Kanserojen etkileri bedendeki metallerle kompleks oluşturma yeteneklerinden kaynaklanmaktadır. 2-Aminofenolün kendisi kanserojen olmamakla birlikte 3-hidroksiantranilik asit ve 2-amino-4,5-dimetilfenol gibi türevleri kanserojen etkiye sahiptir^{1,2}.

2-Aminofenolün bakır(II), kurşun(II), nikel(II), çinko(II) ve kobalt(II) ile oluşturduğu kelatlar CHARLES ve FREISER tarafından³; 2-aminofenol, 3-hidroksiantranilik asit ve 2-amino-4,5-dimetilfenolün bakır(II), demir(II), nikel(II), kobalt(II), kadmiyum(II) ve mangan(II) ile oluşturduğu kelatlar SIMS tarafından⁴; 2-aminofenol, 3-amino-4-hidroksibenzensülfonik asit, 3-hidroksiantranilik asit ve 4-amino-5-hidroksinaftalin-2,7-disülfonik asidin demir(II), bakır(II), mangan(II), kobalt(II), nikel(II) ve çinko(II) ile oluşturduğu kelatlar FERRIN tarafından⁵; 2-amino-4-sülfonik asidin demir(II), kobalt(II) ve nikel(II) ile oluşturduğu kelatlar TRIPATHI ve SINGH tarafından⁶ incelenmiş ve bunların kararlılık sabitleri tayin edilmiştir. 2-Aminofenol-4-sülfonik asit ve 1-amino-2-naftal-4-sülfonik asidin oluşturdukları Schiff bazlarının bakır(II) ile oluşturdukları kompleksler de GÜNDÜZ ve KIZILKILIÇ tarafından⁷ elde edilmiş ve bunların özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışmada 2-aminofenol-4-sülfonik asidin asit sabitleri tayin edilmiş; bakır(II) ile oluşturduğu kelatın kararlılık sabitleri, CALVIN-BJERRUM yöntemiyle potansiyometrik yoldan tayin edilmiş ve IRVING - ROSSOTTI tarafından geliştirilen formül yardımıyla hesaplanmıştır.

2. GENEL BÖLÜM

2.1. 2-Aminofenol ve Türevlerine İlişkin Çalışmalar

2-Aminofenol ve türevlerinin metal kelatları oldukça ayrıntılı olarak incelenmiş ve bunların kararlılık sabitleri tayin edilmiştir.^{3,7} CHARLES ve FREISER, 2-aminofenolün alkoldeki % 1 lik çözeltisinin çeşitli metal tuzlarının çözeltilerine katılması durumunda bakır(II) ile yeşil renklenme, demir(III) ile kan kırmızısı renklenme ($2 \cdot 10^{-5}$ M demir (III) için farkedilebilir bir renklenme), cıva(II) ile amber rengi ve büyük olasılıkla fenolün yükseltgenmesi sonucu zamanla derinleşen renklenme ve gümüş(I) ile gümüş aynası oluştuğunu saptamışlardır.³ Gene CHARLES ve FREISER, 2-aminofenol ve metal iyonu içeren çözeltilerin NaOH ile kalevilendirilmesi sonucunda bakır(II) ile yeşilimsi gri, nikel(II) ile kırmızımsı turuncu, kobalt(II) ile yeşil, demir(III) ile koyu kırmızı-kahverengi, bizmut(III) ile gri, cıva(II) ile gri-siyah (büyük olasılıkla metalik cıva), alüminyum(III), magnezyum(II), çinko (II), mangan(II), kurşun(II), kadmiyum(II), krom(III) ve toprak alkali metallerinin iyonları ile beyaz çökeltilerin oluştuğunu gözlemişlerdir.³

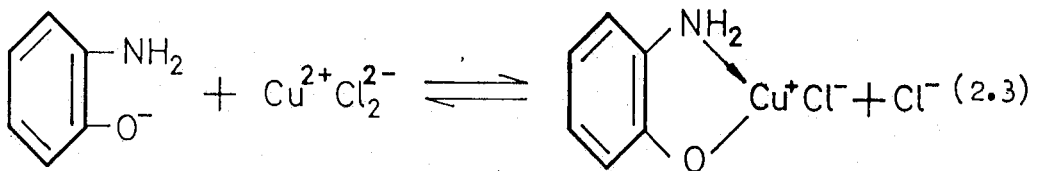
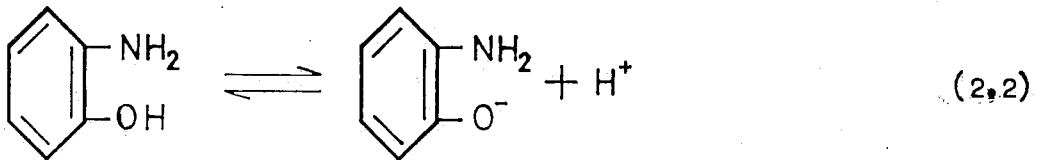
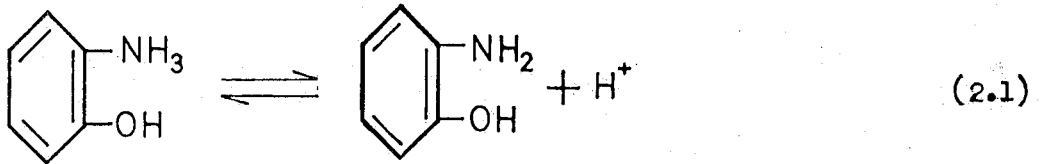
2-Aminofenolün bakır(II), çinko(II), kurşun(II), nikel(II) ve kobalt(II) ile oluşturduğu kelatların kararlılık sabitleri metale oranla aşırı miktarda ligand içeren karışımlarda ve % 50 dioksan içeren ortamlarda CHARLES ve FREISER tarafından potansiyometrik yöntemle tayin edilmiştir. Buldukları sonuçlar Çizelge 2.1'de özetlenmiştir. Ayrıca, 2-aminofenol için $pK_{NH^+} = 3,75$ ve $pK_{OH} = 11,57$ olarak bulunmuştur.³

Çizelge 2.1 2-Aminofenol Kelatlarının Kararlılık Sabitleri
(25 °C de ve % 50 dioksanlı çözeltide)

Metal	log K ₁		log K ₂		log K _{ort}	
	10 Kat ligand	100 Kat ligand	10 Kat ligand	100 Kat ligand	10 Kat ligand	100 Kat ligand
Cu(II) [⊛]	9,25	-	8,47	-	8,86	-
Pb(II)	7,18	6,29	5,38	4,05	6,28	5,17
Ni(II)	6,62	6,10	4,79	4,87	5,70	5,57
Zn(II)	6,39	5,99	5,77	4,96	6,08	5,48
Co(II)	5,86	5,81	4,57	4,69	5,21	5,26

⊛) Cu(II) için ligandin 4 kat aşırısı kullanılmıştır.

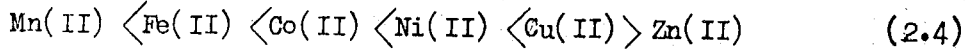
2-Aminofenol hidroklorür, 2-amino-4,5-dimetilfenol hidroklorür ve 3-hidroksiantranilik asidin çeşitli metallerle oluşturduğu kelatların kararlılık sabitleri potansiyometrik yoldan ALBERT yöntemi⁸ kullanılarak SIMS tarafından⁴ tayin edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 2.2'de özetlenmiştir. Kompleksleşme bir eşdeğer alkali katılmasından sonra ortaya çıkmaktadır :



Çizelge 2.2 2-Aminofenol Türevlerinin Kelatlarının Kararlılık Sabitleri (20 °C de ve 0,001 M sulu çözeltide; metal/ligand = 1/2).

Metal	3-Hidroksiantranilik asid		2-Amino-4,5-dimetil-fenol hidroklorür		2-Aminofenol hidroklorür	
	log K ₁	log K ₂	log K ₁	log K ₂	log K ₁	log K ₂
Cu(II)	-	-	9,9	-	8,8	7,3
Fe(II)	7,7	-	-	-	8,0	-
Ni(II)	5,1	3,6	5,9	4,8	5,4	-
Co(II)	4,4	-	5,3	-	4,7	-
Cd(II)	4,3	-	4,9	-	4,3	-
Mn(II)	3,4	-	3,6	-	3,6	-

Çeşitli metallerin kelatlarının kararlılık sabitleri MELLOR ve MALEY⁹ ile IRVING ve WILLIAMS¹⁰ tarafından verilen sıraya uymaktadır.



Bununla birlikte, demir(II) kelatının K₁ değeri beklenenden çok daha büyüktür. SIMS bu durumu, demir(II)'nin demir (III) durumuna yükseltgenmesiyle ve 2-aminofenollerin beklenen indirgen etkisine karşılık burada yükseltgen olarak davranmasıyla açıklamaktadır. SIMS tarafından potansiyometrik yöntemle tayin edilen asit sabitleri Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. 2-Aminofenol Türevlerinin Asit Sabitleri (20°C)

Madde	pK ₁	pK ₂
3-Hidroksiantranilik asit	5,20±0,01	10,09±0,02
2-Amino-4,5-dimetilfenol hidroklorür	5,28±0,04	10,40±0,06
2-Aminofenol hidroklorür	4,86±0,04	9,99±0,02

PERRIN, 2-aminofenol ve türevlerinin çeşitli metallere oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerini tayin etmiştir.⁵ Kompleks oluşumuna ilişkin K₁ ve β₂ sabitleri IRVING ve ROSSOTTI tarafından verilen,

$$K_1 = \frac{\bar{n}}{(1-\bar{n}) [L]} - \beta_2 \frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}} [L^-] \quad (2.5)$$

denklemlerle grafiksel olarak hesaplanmıştır.¹¹ Denklemlerdeki \bar{n} ve $[L^-]$ değerleri potansiyometrik titrasyondan türetilmiştir. Termodinamik asit sabitleri DAVIES tarafından,



dengesi için verilen,

$$(pK_a)_{\mu=0} = pK_a - \frac{1}{2} (2x-1) \left[\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) - 0,20 I \right] \quad (2.7)$$

denklemlerle hesaplanmıştır.¹² PERRIN tarafından elde edilen değerler, Çizelge 2.4'te özetlenmiştir.

2-Aminofenol-4-sülfonik asidin demir(II), kobalt(II) ve nikel(II) ile verdiği kelatlar TRIPATHI ve SINGH tarafından incelenmiştir.⁶ Bu kelatların kararlılık sabitleri CALVIN-BJERRUM yöntemiyle tayin edilmiştir. Bunun için, (A) 5 ml HClO₄ (0,1 M); (B) 5 ml HClO₄ (0,1 M)+25 ml ligand (0,01 M) ve (C) 5 ml HClO₄ (0,1 M)+25 ml ligand (0,01 M)+10 ml

Çizelge 2.4 2-Aminofenöl ve Türevlerinin Metal Kelatlarının Kararlılık Sabitleri (20 °C)

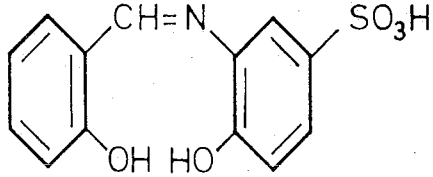
	pK _a		(pK _a) ^(μ=0)		Metal	Metal konsantrasyonu (M)	I (Başlangıç)	log β ₁	log β ₂
	pK ₁	pK ₂	pK ₁	pK ₂					
2-Aminofenöl (hidroklorür)	4,816	9,932	4,781	9,967	Fe ⁻	0,00025	0,006	3,66	6,34
					Fe ²⁺	0,001	0,009	3,64	-
					Cu ²⁺	0,0004	0,002	8,77	16,14
2-Aminofenöl-4-sülfonik asit	4,096	9,052	4,121	9,146	Fe ²⁺	0,001	0,009	3,32	6,13
3-Hidroksiantranilik asit	5,181	10,074	5,192	10,118	Fe ²⁺	0,00025	0,002	3,8	8,3
4-Amino-5-hidroksinaftalin-2,7-disülfonik asit (monosodyum tuzu)	3,577	8,703	3,627	8,827	Mn ²⁺	0,002	0,021	2,18	-
					Fe ²⁺	0,001	0,018	2,57	5,5
					Co ²⁺	0,002	0,021	2,84	4,4
					Ni ²⁺	0,002	0,021	3,47	5,26
					Cu ²⁺	0,0016	0,020	6,91	11,15
					Zn ²⁺	0,0005	0,016	2,45	-

metal tuzu (0,01 M) karışımları iyonik kuvvet 2M NaClO₄ ile ayarlandıktan sonra 50 ml'ye tamamlanarak 0,1M NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Demir(II)-ligand karışımının rengi pH=2,9-9,0 arasında turuncudan koyu kahverengiye değişmekte ve pH=9,0-10,0 arasında çökelti oluşmaktadır. Sonuçlar metal/ligand oranı 1/2 ve 1/3 olan komplekslerin oluştuğunu göstermektedir. Kobalt(II)-ligand karışımının rengi pH=1,4-10,0 arasında açık turuncudan kahverengiye ve ardından siyaha değişmekte, pH=8,4 de çökme başlamaktadır. Sonuçlar metal/ligand oranı 1/1 ve 1/2 olan komplekslerin oluştuğunu göstermektedir. Nikel(II)-ligand karışımında renk pH=1,5-10,0 arasında açık turuncudan kahverengiye dönüşmektedir. 2-Aminofenol-4-sülfonik asidin protonlanma sabitleri Çizelge 2.5'de ve demir(II), kobalt(II) ve nikel(II) kelatlarının kararlılık sabitleri de Çizelge 2.6'da özetlenmiştir.

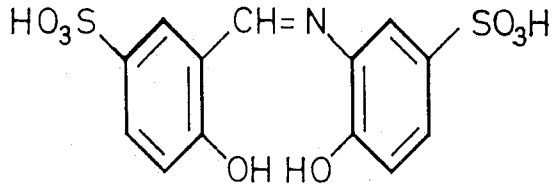
Çizelge 2.5 2-Aminofenol-4-Sülfonik Asidin Protonlanma Sabitleri

I	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
$\log K_1^H$	8,35	8,35	8,30	8,25	8,05
$\log K_2^H$	3,05	2,75	2,70	2,70	2,70
$\log K_1 \cdot K_2$	11,40	11,10	11,00	10,95	10,75
$\log K_T$	11,61 (30 °C)				
ΔF°	-15,83 Kcal/mol				

2-Aminofenol-4-sülfonik asidin salisil aldehid ve sülfasalil aldehid ile oluşturduğu Schiff bazlarının bakır(II) ile verdiği kompleksler GÜNDÜZ ve KIZILKILIÇ tarafından incelenmiştir.⁷

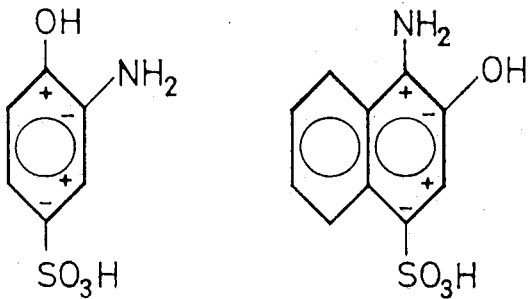


(2.8)



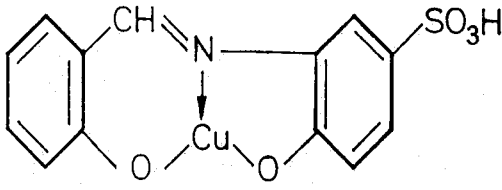
(2.9)

1-Amino-2-naftol-4-sülfonik asidin karşılık olan Schiff bazları elde edilememiştir. IR-Spektrumları üzerinde yapılan inceleme 1-amino-2-naftol-4-sülfonik asidde amin grubunun şiddetle amonyum grubuna dönüştüğünü (2630 cm^{-1}), 2-aminofenol-4-sülfonik asidde ise bu dönüşümün önemsenecek oranda olmadığını göstermiştir. Bu durum kükürt atomunun aromatik halkada meydana getirdiği indüktif etkiyle açıklanmaktadır. Amin grubu 2-aminofenol-4-sülfonik asidde elektronca fakirleşirken ikinci bileşikte elektronca zenginleşmektedir.



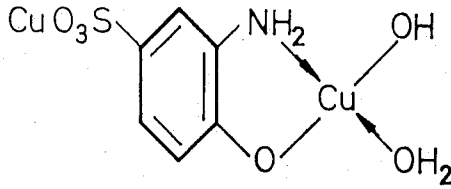
(2.10)

Salisil aldehitle oluşan Schiff bazının (2.8) bakır kompleksinin elemental analiz sonuçları, IR-spektrumu ve magnetik süseptibilite ölçümleri 1/1 kompleksin oluştuğunu göstermektedir. Burada bakır(II)'nin koordinasyon sayısı üçtür. Koyu yeşil iğneler biçimindeki bu kompleks suda çözünür, alkol ve eterde çözünmez. Amonyak ve piridinde daha koyu renkli olarak çözünür.



(2.11)

Kompleks paramagnetiktir ve magnetik süseptibilitesi 1,69 BM bulunmuştur. Sülfosalisil aldehydin verdiği Schiff bazının (2.9) suda hidrolizlendiği, serbest hale geçen sülfosalisil aldehydin bakır(II)'nin bir bölümünü bakır(I) durumuna indirgediği ve bunun sonucunda,

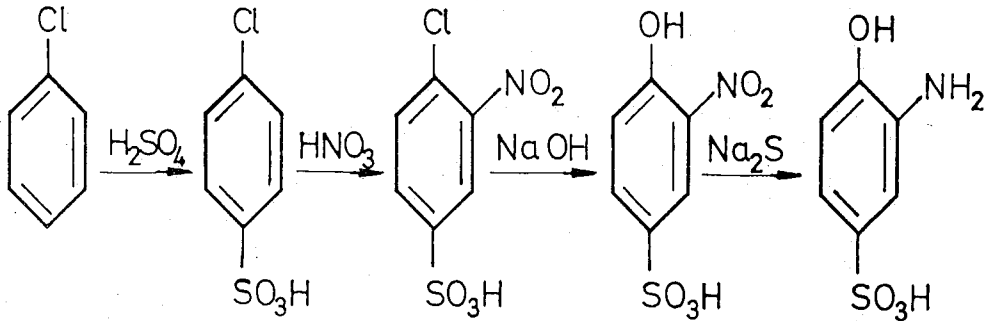


(2.12)

yapısında bir kompleksin oluştuğu ileri sürülmektedir. Bu kompleks için kuramsal olarak hesaplanan magnetik süseptibilitenin 1,7-2,2 BM olması gerekmektedir ve ölçüm sonucunda 2,13 BM bulunmuştur.

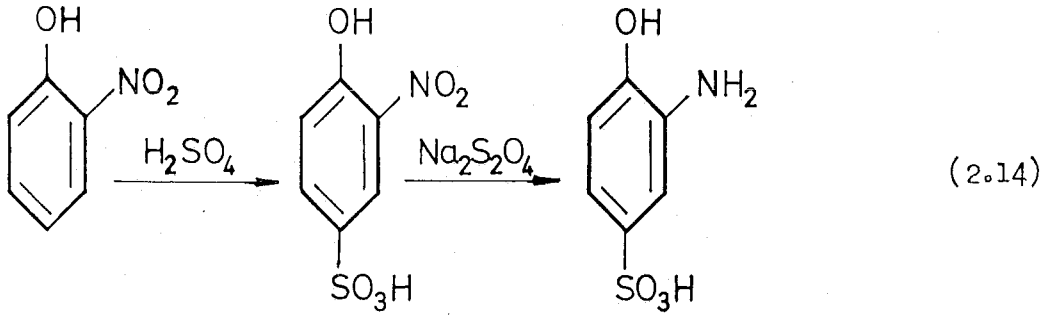
2.2. 2-Aminofenol-4-Sülfonik Asidin Sentezi

2-Aminofenol-4-sülfonik asit literatüre göre klorbenzenin önce sülfolanıp ardından nitrolanarak ele geçen ürünün sodyum hidroksid ile hidrolizlenip daha sonra sodyum sülfürle indirgenmesi yoluyla elde edilir.^{13, 14}



(2.13)

Özellikle üçüncü basamakta ortaya çıkan patlamalar karşısında GÜNDÜZ ve KIZILKILIÇ daha kısa ve verimi daha yüksek olan bir sentez geliştirmişlerdir⁷. Buna göre, 2-nitrofenol önce sülfolanıp ardından sodyum ditiyonit ile indirgenir.

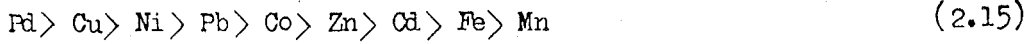


2-Aminofenol-4-sülfonik asit: sedef parlaklığında iğne biçiminde kristaller; soğuk suda oldukça, sıcak suda çok çözünür; alkol ve eterde çözünmez; 1/2 mol kristal suyu içerir; mol ağırlığı=198,20 ($C_6H_7O_4NS \cdot 1/2 H_2O$)

2.3. Komplekslerin Kararlılığı

Koordinasyon bileşikleri Lewis asit-baz reaksiyonları sonucu oluştuğundan, birer Lewis asidi olan bütün metal iyonlarının koordinasyon bileşikleri vermeye eğilimi vardır. Bu eğilim metal iyonunun elektron ilgisi ile birlikte artar. Genellikle, bütün molekül ve iyonlar da en az bir serbest elektron çiftine sahip olduklarından, metal iyonları ile kompleks yapma eğilimindedirler ve bu eğilim Ligandın baz kuvveti (proton ilgisi) ile birlikte artar.

Çeşitli ligandlarla yapılan çalışmalar sonucu MELLOR ve MALEY iki değerlikli metal iyonlarının komplekslerinin kararlılığının Ligandın cinsine bağlı olmaksızın,



sırasını izlediğini saptamışlardır⁹. Birinci transisyon serisi metalleriyle ilgili çok sayıdaki araştırmaların sonucu, bu metallerin iki değerlikli iyonlarının komplekslerinin kararlılığının "doğal sıra" adı verilen



uyduğu saptanmıştır¹⁵. Ayrıca transisyon serilerinde birinciden ikinciye ve ikinciden üçüncüye geçişte kararlılık artar.

Komplekslerin kararlılığı, metal ve ligandın doğasına bağlıdır. Genellikle, metal komplekslerinin stabilitesi, metal iyonunun yükü, merkez iyonun çapının küçüklüğü ve elektron ilgisi ile birlikte artar. Bunun sonucu alkali metal iyonları kompleks teşkiline çok az eğilim gösterirler. Buna karşılık, eğilimi en fazla olanlar, transisyon metallerinin iyonlarıdır.

Ligandın yapısının kompleksin kararlılığı üzerine etkisi ise,

Buna göre, ligand-metal ve ligand-proton kompleksleri için toplam kararlılık sabitleri sırasıyla,

$$^{\circ}\beta_n = {}^{\circ}K_1 \cdot {}^{\circ}K_2 \cdot {}^{\circ}K_3 \cdot \dots \cdot {}^{\circ}K_n \quad (2.22)$$

ve

$$^{\circ}\beta_j^H = {}^{\circ}K_1^H \cdot {}^{\circ}K_2^H \cdot {}^{\circ}K_3^H \cdot \dots \cdot {}^{\circ}K_j^H \quad (2.23)$$

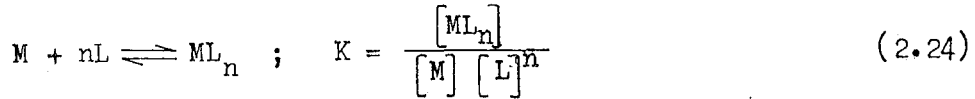
olur.

2.5. Kararlılık Sabitlerini Tayin Yöntemleri

2.5.1. Optik Yöntemler

Çözünen kelat bileşiklerinin bileşiminin saptanması için, "Sürekli Değişim Yöntemi" (JOB yöntemi)'nden faydalanılır¹⁶.

Bir (M) metal iyonu ile bir (L) ligandı arasında kelat oluşumunu göz önüne alalım;



böyle bir kelat oluşumunda $C_M + C_L = C$ olarak alınırsa (burada C toplam konsantrasyonu sabittir) oluşan ML_n kelatının konsantrasyonu maksimum olduğu zaman,

$$[L]/[M] = n \quad \text{veya} \quad d \left[\frac{[ML_n]^n}{[L]^n} \right] / d [L] = 0 \quad (2.25)$$

olur. Başka bir deyişle metal ile ligandın toplam konsantrasyonu sabit olduğunda, metal ve ligandın kelattaki oranda birlikte buldukları çözelti için, kelat konsantrasyonu maksimumdur. Ortamda bulunan metal ve ligandın absorpsiyonlarının, kelatın absorpsiyonu ile girişim yapmaması durumunda, çözeltinin absorpsiyonu kelat konsantrasyonu ile orantılıdır. Böylece, çözeltinin absorpsiyonunun çözeltinin bileşimine karşı değişimini gösteren grafik, kelat formülüne karşılık olan bileşimde bir maksimum yapar. Eğer ortamda bulunan maddeler, kelat ile aynı alan-

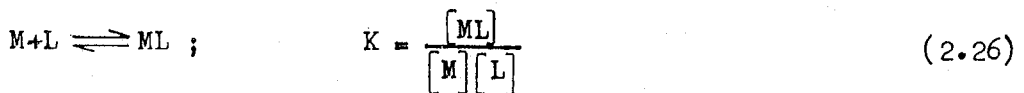
da absorpsiyon yapıyorlarsa, ölçülen absorbansta gerekli düzeltme yapıldıktan sonra sürekli değişim eğrisi çizilmelidir.

Uygulamada, metal ve ligand konsantrasyonları toplamı sabit kalacak biçimde hazırlanan çözeltiler uygun bir pH değerine getirilerek maksimum absorpsiyonlar ölçülür. Çözeltilerin bileşimi apsise ve absorbanlar da ordinata konularak çizilen eğrinin maksimum noktasının apsisi kelatın bileşimini gösterir.

Bu yöntemin uygulanabilmesi için kelatın BEER yasasına uyması gereklidir.

Bir çözeltilinin absorbanı, dengeye karışan bileşenlerden birinin -çoğunlukla kelatın- bağıl konsantrasyonunu belirlemek için kullanılabilir. Bunun için ortamdaki maddelerden yalnız birinin belirlenebilir bir renge sahip olması veya öteki renkli maddelerin girişiminin bir düzeltme uygulanarak giderilebilmesi ve ölçülen renkli maddenin BEER yasasına uyması gerekir. Absorpsiyon ölçümlerinin dalga boyunun denetlenmesini gerektirmesi nedeniyle ölçümler bir spektrofotometre kullanılarak yapılmalıdır.

Basit bir kompleks oluşum dengesini göz önüne alalım :



Ölçüm için kullanılan dalga boyu aralığında ML kelatının absorpsiyon yapan tek madde olduğunu düşünelim. BEER yasasının ML için geçerli olması koşuluyla sabit ışık yolu için çözeltilinin absorbanı,

$$[ML] = k A \quad (2.27)$$

olarak yazılabilir. Burada A, çözeltilinin absorbanı ve k, orantı katsayısıdır.

Bu sabit uygun optik yöntemlerle belirlenebilir. Bunun için uygun iki optik yöntem vardır. Bunları kısaca inceleyelim :

1- Eşit absorbansa sahip olup, değişik konsantrasyonlarda metal ve kelat yapıcı içeren iki çözelti için,

$$[ML]_1 = k A_1 \quad \text{ve} \quad [ML]_2 = k A_2 \quad (2.28 \text{ a})$$

yazılabilir. $A_1 = A_2$ olduğundan,

$$[ML]_1 = [ML]_2 = [ML] \quad (2.28 \text{ b})$$

olur. Buna göre,

$$K = \frac{[ML]}{(C_{M1} - [ML]) (C_{L1} - [ML])} = \frac{[ML]}{(C_{M2} - [ML]) (C_{L2} - [ML])} \quad (2.29)$$

yazılır. Burada; C_M ve C_L , sırasıyla birinci ve ikinci çözeltilerdeki serbest ve bağlı metal türlerinin toplam konsantrasyonu; C_{L1} ve C_{L2} , serbest ve bağlı kelat yapıcı türlerin toplam konsantrasyonudur.

C_M ve C_L değerleri deneysel olarak bilindiğinden yukarıdaki denklem $[ML]$ ve K için çözülebilir.

2- K sabitinin tayini için ikinci yöntem, reaksiyon bileşenlerinden birinin çok aşırısının varlığında kelat oluşumunun tam olduğu düşüncesine dayanır. Bu yöntemin uygulanabilmesi için ölçüm yapılan dalga boyunda aşırısı bulunan bileşenin absorpsiyon yapmaması gerekir. Absorbans ölçümleri kelat oluşumunun tam olmadığı reaktif konsantrasyonlarında yapılır ve kelat konsantrasyonu BEER yasasından hesaplanır. Eğer oluşan kelatın formülü bilinirse (örneğin Sürekli Değişim Eğrisinden) serbest metal iyonu ve kelat yapıcı konsantrasyonları tayin edilebilir ve K sabiti hesaplanabilir.

BABKO, OSTWALD seyreltiklik yasası ile BEER yasasını birleştirerek, komplekslerin dissosiasyon sabitleri için aşağıdaki formülü elde etmiştir¹⁷.

$$\Delta = \frac{A_1 - A_n}{A_1} = \sqrt{\frac{K_d}{C_1}} (\sqrt{n}-1) \quad (2.30)$$

Burada; Δ , Kompleks konsantrasyonunun C_1 'den C_n 'e seyrelmesi durumunda absorpsiyonun fraksiyonel azalması,

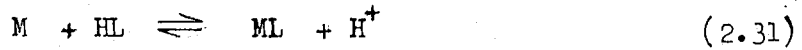
k_d , kompleksin disosiasyon sabiti,

n , C_1/C_n seyrelme derecesidir.

Bu bağıntının çıkarılmasında α disosiasyon derecesinin 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 alanlarda uygulanabilir.

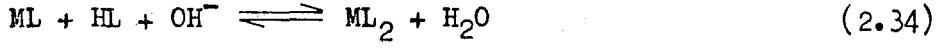
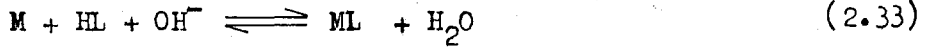
2.5.2. Potansiyometrik Yöntemler

Bütün kelat yapıcı maddeler aynı zamanda asit veya baz olduklarından ve kelat oluşumu bir veya daha fazla sayıdaki zayıf asit protonunun ayrılması veya baz konsantrasyonunda bir azalma ile birlikte yürüdüğünden, ortamın hidrojen iyonu konsantrasyonu (dolayısıyla PH) kelat oluşumundan doğrudan etkilenir. Böylece, kelat yapıcıların asit biçimleriyle metal iyonlarının kelat oluşturması ortamın pH'ının düşmesiyle sonuçlanır ve metallerin verilen bir kelat yapıcı ile birleşme eğilimlerinin büyüklüğü, pH düşmesinin büyüklüğü ile elele gider :



Ortamın pH değişimi kelatlaşma veya kompleks oluşumunun varlığını belirtmek için çabuk ve basit bir yöntem verir. Bu yöntem aynı zamanda verilen bir kelat yapıcı ile birleşen çok sayıdaki metallerin bağlı eğilimlerinin saptanmasında kullanılır ve sulu çözeltilerde nicel ölçümlerin yapılması ve kelatların kararlılık sabitlerinin tayin edilmesi için de uygundur.

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 oluşumuyla sonlanır. 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 atılmıştır¹⁸.

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,

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \frac{\text{Kompleksleşen ligandın toplam konsantrasyonu}}{\text{Toplam metal konsantrasyonu}} \\ &= \frac{[\text{Kompleksleşen ligand}]}{T_M} \\ &= \frac{T_L - [\text{serbest ligand}]}{T_M} = \frac{T_L - [L]}{T_M} \quad (2.35) \end{aligned}$$

olarak yazılabilir. Burada,

T_L : Ortamda bulunan ligand türlerinin toplam konsantrasyonu,

T_M : Ortamda bulunan bütün metal türlerinin toplam konsantrasyonu,

L : Serbest ligand konsantrasyonu

olmaktadır. Serbest ligand konsantrasyonu, başlangıçtaki toplam ligand konsantrasyonundan kompleksleşen ligand konsantrasyonu çıkartılarak doğrudan bulunabilir.

Çözeltide bulunan iyon türlerinin tümünü göz önüne alarak,

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N]} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n [ML_n]}{[M] + \sum_{n=1}^{n=N} [ML_n]} \quad (2.36)$$

yazılabilir. Burada; N, metalin koordinasyon sayısı ve n, arabasamak sayısıdır. Bu formüldeki ML, ML₂, ... değerleri yerine arabasamak kararlılık sabiti ifadelerinden bulunan değerler konulursa,

$$\bar{n} = \frac{K_1[L] + 2K_1K_2[L]^2 + \dots + N K_1K_2 \dots K_n[L]^N}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \dots + K_1 \cdot K_2 \dots K_n[L]^n}$$

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n K_n [L]^n}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} K_n [L]^n} \quad (2.37)$$

denklemini ele geçer. Buradaki \bar{n} , 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,

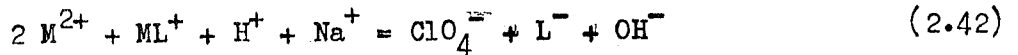
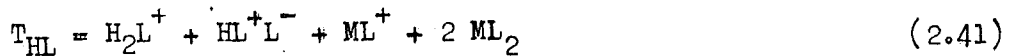
$$\frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + N\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n\beta_n[L]^n}{[M] + \sum_{n=1}^{n=N} \beta_n[L]^n} \quad (2.38)$$

biçiminde de yazılabilir.

2.6. 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 çözeltisi ile titrasyonu üzerine temellenir. Elde edilen titrasyon eğrileri yardımıyla \bar{n} ve pL 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 geliştirmişlerdir¹⁹. Bu yöntemi % 50 dioksan içeren ortamlarda 3-n-propil salisilaldehid, trifluoroasetil aseton 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 genelleştirilmiştir²⁰. Örneğin 8-hidroksikinolin gibi zayıf bir asid 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,

$$\bar{n} = \frac{1}{T_M} \left(T_{HL} - S \frac{K_{NH} + H^+}{K_{NH} + 2H^+} \right) \quad (2.44)$$

$$L^- = \frac{S \cdot K_{NH} \cdot K_{OH}}{H^+ (K_{NH} + 2H^+)} \quad (2.45)$$

olarak elde edilir. Burada,

$$S = T_{HL} + A - Na^+ + OH^- + H^+ \quad (2.46)$$

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

$$S = 2 T_{HL} + A - Na^+ + OH^- - H^+ \quad (2.47)$$

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.

REISER ve çalışma arkadaşları bu yöntemi kullanarak, % 50 dioksan içeren ortamlarda 8-hidroksikinolinin çeşitli metallerle oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerini tayin etmişlerdir. Tayinlerdeki olası hata kaynağının bazı metal iyonlarının hidrolizlenmesi olduğu belirtilmektedir.

2.7. Irving - Rossotti Yöntemi

IRVING ve ROSSOTTI, kararlılık sabitlerinin hesaplanması için yeni bir hesaplama yöntemi geliştirmişlerdir²¹. Bu yöntem gere, ligand bir merkezi iyon ve proton da bir ligand gibi düşünülerek ligand-proton kompleksi için oluşum derecesi (\bar{n}_A) hesaplanır ve bunun yardımıyla metal-ligand kompleksinin kararlılık sabitlerinin hesaplanmasına geçilir. Uygulanan titrasyon yöntemi temelde CALVIN - BJERRUM yöntemidir.

Ligand-proton kompleksleri için oluşum derecesi,

$$\bar{n}_A = \frac{\text{Liganda bağlı olarak bulunan toplam proton konsantrasyonu}}{\text{Serbest ligand konsantrasyonu}}$$
$$= \frac{T_H - [H]}{T_L - \bar{n} T_M}, \quad (2.48)$$

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

Bu bağıntıdan,

$$\text{Serbest ligand konsantrasyonu} = T_L - \bar{n} T_M = \frac{T_H - [H]}{\bar{n}_A}, \quad (2.49)$$

olarak bulunur. Bu değer (2.35)'de yerine konularak metal-ligand kompleksinin oluşum derecesi için,

$$\bar{n} = \frac{T_L - \frac{T_H - [H]}{\bar{n}_A}}{T_M} \quad (2.50)$$

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

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_{j=1}^{j=J} j [LH_j]}{\sum_{j=0}^{j=J} [LH_j]} = \frac{\sum_{j=0}^{j=J} j \beta_j^c [H]^j}{\sum_{j=0}^{j=J} \beta_j^c [H]^j} \quad (2.51)$$

yazılabilir. Bunların sonucu olarak metale bağlı olmayan ligand konsantrasyonu,

$$\begin{aligned} \text{Serbest ligand konsantrasyonu} &= T_L - \bar{n} T_M \\ &= [L] \sum_{j=0}^{j=J} \beta_j^c [H]^j \quad (\beta_0 = 1) \end{aligned} \quad (2.52)$$

olur ve buradan,

$$pL = \log \frac{\sum_{j=0}^{j=J} \beta_j^c [H]^j}{T_L - \bar{n} T_M} \quad (2.53)$$

bulunur.

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

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

$$T_H = E + y T_L - Na + [OH] \quad (2.54)$$

olur. Hidrolizden kaynaklanan son terim genellikle ötekilerin yanında ihmal edilebilir. \bar{n}_A , \bar{n} ve pL değerlerinin (2.48), (2.50) ve (2.53) denklemlerinden hesaplanması için $[H]$ değerinin duyarlı olarak bilinmesi gereklidir. Burada iki güçlük ortaya çıkar.

Birincisi; 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 $E T_L$ olduğundan $[H] \sim E$ elde edilir. Hesaplanan $T_H - [H]$ değeri $[H]$ 'deki küçük hatalara büyük oranda bağımlıdır. Aşağıdaki yöntem bu güçlüğü büyük oranda üstesinden gelir. Mineral asidin tek başına titrasyonuna ilişkin Şekil 2.1'deki Eğri 1 üzerindeki noktalar,

$$[H]' = E' + [OH]' - Na' \quad (2.55)$$

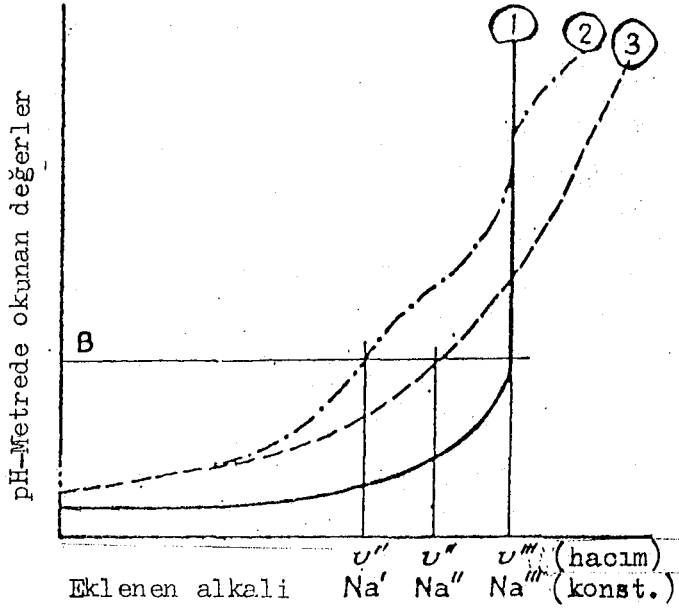
bağıntısıyla verilir. Mineral asit ve ligand karışımının titrasyonuna ilişkin Eğri 2 üzerindeki noktalar (2.48) denkleminde bulunan,

$$[H]'' = E'' + [OH]'' - Na'' + y T_L'' - \bar{n}_A'' T_L'' \quad (2.56)$$

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

$$\bar{n}_A'' = \frac{(E'' - E') - (Na'' - Na') + y T_L''}{T_L''} \quad (2.57)$$

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;



Şekil 2.1.²¹

Eğri 1 : Yalnız mineral asit;

Eğri 2 : Mineral asit + Ligand;

Eğri 3 : Mineral asid + Ligand + Metal.

Bu üç eğrinin birbirlerine göre konumları ligandın doğasına bağlıdır²¹.

$$E' = V^{\circ} E^{\circ} / (V^{\circ} + v')$$

$$E'' = V^{\circ} E^{\circ} / (V^{\circ} + v'')$$

$$Na' = v' N / (V^{\circ} + v')$$

$$Na'' = v'' N / (V^{\circ} + v'')$$

$$T_L' = V^{\circ} T_L^{\circ} / (V^{\circ} + v')$$

ve

$$T_L'' = V^{\circ} T_L^{\circ} / (V^{\circ} + v'')$$

olacağından (21) bağıntısından,

$$\bar{n}_A = \left[y T_L^{\circ} + \frac{(v' - v'') (N + E^{\circ})}{(V^{\circ} + v')} \right] / T_L^{\circ} \quad (2.58 a)$$

ve N , E° ve V° , v' olması durumunda da,

$$\bar{n}_A = \left[y T_L^{\circ} + \frac{(v' - v'') N}{V^{\circ}} \right] / T_L^{\circ} \quad (2.58 b)$$

bağıntısı elde edilir. \bar{n}_A değerleri (2.58 a) veya (2.58 b) bağıntılarından kolaylıkla hesaplanır.

İkinci güçlük; (2.51) denkleminde K_j^H ligand-proton kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında ortaya çıkar. Bu sabitlerden j değerini elde edebilmek için en az j tane birbirinden farklı \bar{n}_A değeri bilinmelidir¹¹. Bunların bilinmesi her durumda karşılık olan H değerlerinin bilinmesini gerektirir. Sulu çözeltilerde, pH-metre pH değeri bilinen tampon çözeltiler kullanılarak ayarlandığından,

$$- \log [H] = p[H] = \beta \quad (2.59)$$

dir. Burada β , pH-metrede okunan değerdir. Van Vitert ve Haas daha genel bir bağıntı vermişlerdir²²:

$$- \log [H] = \beta + \log f + \log U_H^{\circ} \quad (2.60)$$

Burada; f , hidrojen iyonunun aynı sıcaklık ve iyonik kuvvetteki çözücü karışımındaki aktivite katsayısı ve U_H° , sıfır iyonik kuvvet için

düzeltilmez. Bu bağıntı su ve su-dioksan karışımları için eşit oranda geçerlidir; saf etanol için de kullanılabilir²³. Su için $U_H^0 = 1$ ve birim aktiflik katsayısında $[H] = 1/\text{antilog } \beta'$ dir. Genel durumda $1/\text{anti-} \log \beta = [H] f U_H^0$ değerleri (2.51)'deki 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,

$$c_{K_j}^H = f U_H^0 P_{K_j}^H \quad (2.61 \text{ a})$$

ve

$$\beta_j^H = (f U_H^0)^j P_{K_j}^H \quad (2.61 \text{ b})$$

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

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

$$[H]^{III} = E^{III} + y T_L^{III} + OH^{III} - Na^{III} - \bar{n}_A^{III} T_L^{III} + \bar{n}_A^{III} \bar{n}_M^{III} T_M^{III} \quad (2.62)$$

yazılabilir. pH-metrede okunan değer β ve bu çözeltinin iyonik kuvveti (2.56)'dakinin aynı ise **Eğri 2** üzerinde bulunan aynı β ordinatına sahip bir nokta için, $[H]^{II} = [H]^{III}$, $[OH]^{II} = [OH]^{III}$ ve $\bar{n}_A^{II} = \bar{n}_A^{III}$ olur. Böylece,

$$\bar{n} = (E^{II} - E^{III}) + (T_L^{II} - T_L^{III}) (y - \bar{n}_A) - (Na^{II} - Na^{III}) / \bar{n}_A T_M \quad (2.63)$$

olur. Başlangıç hacimleri V^0 , asit konsantrasyonları E^0 , her iki çözeltideki ligand konsantrasyonu birbirine eşit olup T_L^0 ise ve Na^{II} ve Na^{III} noktalarına ulaşmak için konsantrasyonu N olan alkaliden v^{II} ve v^{III} hacimlerinde katılmışsa,

$$\bar{n}''' = (v''' - v'') \left[N + E^0 + T_L^0 (y - \bar{n}_A) \right] / (V^0 + v'') \bar{n}_A''' T_M \quad (2.64 a)$$

elde edilir. $N \gg E^0$ ve $V^0 \gg v''$ olması durumunda (2.64a) bağıntısı aşağıdaki biçimi alır :

$$\bar{n}''' = (v''' - v'') N / V^0 \bar{n}_A''' T_M \quad (2.64 b)$$

(2.58 a)-(2.64 a) veya (2.58 b)-(2.64 b) denklemleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda önemsenecek oranda büyük bir fark yoktur.

\bar{n}_A değerleri her bir pH-metre okuması β yardımıyla (2.58 a) denkleminde bulunabilir ve \bar{n} değerleri de karşılık olan hidrojen iyonu aktivitesi veya konsantrasyonu kesin olarak bilinmeksizin pH-metre okumalarından doğrudan hesaplanabilir. (2.53) denkleminde pL'nin hesaplanması H'nın bilinmesini gerektirir, fakat basit bir dönüşümle,

$$\begin{aligned} pL &= \log \left\{ \sum_{j=0}^{j=J} \frac{{}^c \beta_j^H}{({}^f U_H^0)^j} ([H] f U_H^0)^j / (T_L - \bar{n} T_M) \right\} \\ &= \log \left\{ \sum_{j=0}^{j=J} P \beta_j^H (1/\text{antilog } \beta)^j / (T_L - \bar{n} T_M) \right\} \quad (2.65) \end{aligned}$$

elde edilir. Böylece (2.53) denklemi aynı olarak kalmakla birlikte, birincide $[H]$ yerine $1/\text{antilog } \beta$ değerleri geçmiş, ikincide pratik toplam kararlılık sabitleri $P \beta_j^H$ (daha önce ligand-proton kompleksleri için elde edilmiş) stokiyometrik ${}^c \beta_j^H$ sabitleri yerine kullanılmaktadır.

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

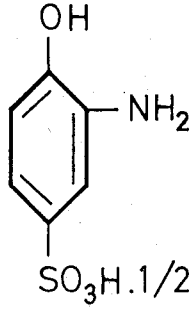
3. DENEY BÖLÜMÜ

3.1. 2-Aminofenol-4-sülfonik Asidin Elde Edilmesi

2-Aminofenol-4-sülfonik asidin elde edilmesinde, başlangıç maddesi olarak kullandığımız 2-nitrofenol VOGEL'e göre elde edildi²⁴.

2-Aminofenol-4-sülfonik asit GÜNDÜZ ve KIZILKILIÇ tarafından verilen yönteme göre elde edildi⁷. 10 g 2-nitrofenol, 10 g derişik sülfat asidi (d: 1,84) ve 25 g dumanlı sülfat asidi (% 25 SO₃) karışımına azar azar katılarak 80 °C'da 5 saat bekletildi. Karışım hacminin 3 katı buzlu suya boşaltıldı. Bundan sonra aktif kömür ile kaynatılıp, süzöldü. Sarı renkli bir süzöntü ele geçti. Bu süzöntüye sıcakta nötralleşme oluncaya dek baryum karbonat katıldı. Oluşan baryum sülfat çamuru kaynama sıcaklığında süzöldü. Çökelti çok fazla madde absorbladığından, birkaç defa saf suyla yıkandı ve süzöntüler birleştirilerek sıcakken ilk kristaller oluşuncaya kadar buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldı. Oluşan kristaller süzölerek alındı ve kurutuldu. Hesaplı miktarda sülfat asidi katılarak baryum, baryum sülfat biçiminde çöktürölüp süzöldü. Süzöntüye kalevi oluncaya kadar (kırmızı renk) derişik amonyak katıldı. Sonra 9,4 g sodyum ditiyonit azar azar katılarak nitro grubu amino grubuna indirgendi. İndirgemenin tamamlandığı çözeltilinin kırmızı renginin kaybolmasıyla anlaşıldı. Çözelti 24 saat kendi haline bırakıldı ve meydana gelen sedef parlaklığındaki kristaller süzölüp kurutuldu.

Madde soğuk suda oldukça, sıcak suda çok çözüner. Alkol ve eterde çözümez.



(3.1)

Mol ağırlığı : C₆H₇O₄NS . 1/2H₂O = 198,20

3.2. 2-Aminofenol-4-Sülfonik Asidin Asit Sabitlerinin Tayini

2-Aminofenol-4-sülfonik asidin asit sabitlerinin tayini için SPEAKMAN tarafından verilen yöntem kullanıldı²⁵. SPEAKMAN diprotik bir asidin asit sabitleri arasında aşağıdaki ilişkiyi vermiştir :

$$\frac{1}{K_1^M} \cdot \frac{[H^+] \cdot F}{(2-F)} - K_2 = [H^+] \cdot \frac{1-F}{2-F} \quad (3.2)$$

Burada,

$$F = \frac{C_A + [H^+] - [OH^-]}{C_t} \quad (3.3)$$

$$C_t = \frac{W \cdot 10^3}{M(V+V_T)} \quad (3.4)$$

$$C_A = \frac{V_T \cdot N}{(V+V_T)} \quad (3.5)$$

W, alınan tartım; M, mol ağırlığı; V, çözeltinin başlangıç hacmi; V_T, katılan standart baz hacmi ve N, bazın normalitesidir. ALBERT ve SERJEANT diprotik asitler için SPEAKMAN formülünü,

$$\frac{1}{K_1^T} \cdot \frac{X}{10(2,046 \text{ FS})} - K_2^T = \frac{Y}{10(1,5345 \text{ FS})} \quad (3.6)$$

biçimine getirmişler ve sabitlerin bilgisayarla hesaplanması için bir program vermişlerdir²⁶. Burada,

$$FS = \frac{\sqrt{I}}{1 + 1,6\sqrt{I}} \quad (3.7)$$

dır.

Asid sabitlerinin tayini için 0,0991 g 2-aminofenol-4-sülfonik asit 100,0 ml suda çözüldü ve 0,1000 N NaOH çözeltisi ile 20 °C'de potansiyometrik olarak titre edildi.* Elde edilen değerler ALBERT ve SERJEANT tarafından verilen programa uygulanarak asit sabitleri hesaplandı. Titrasyon eğrisi Grafik 3. 'de ve titrasyon değerleri ile hesaplama sonuçları da Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Hesaplamalar sonucundan 20 °C için 2-aminofenol-4-sülfonik asidin termodinamik asit sabitleri,

$$pK_1 = 9,193 \quad (3.8)$$

ve

$$pK_2 = 11,366 \quad (3.9)$$

olarak bulunmuştur. Birinci değer (3.8) moleküldeki amin grubunun protonlanmış biçimine karşılıktır. Elde edilen değerlerin amonyumun asit sabitine ($pK_a \approx 9,24$) yaklaşık olarak eşit olması moleküldeki sülfon grubunun protonunun amin grubu üzerinde bulunduğunu göstermektedir. İkinci değer (3.9) moleküldeki fenol grubuna ilişkin asit sabitidir.

* Bu ve bundan sonraki potansiyometrik titrasyonlarda pH ölçümleri "Orion Research İonalyzer-Model 399 A" ve buna bağlı cam elektrod kullanılarak yapılmıştır. Standart baz çözeltileri "Titrisol-Merck 9959" dan hazırlanmış ve titrasyonlar "Metrohm Multi-Bürette E 485" kullanılarak yapılmıştır.

Çizelge 3.1. 2-Aminofenol-4-Sülfonik Asidin

Asit Sabitlerinin Tayini

SUBSTANCE: 2-AMINOPHENOL-4-SULFONIC ACID, C6 H7 N O4 S. 1/2 H2O

MOLECULAR WEIGHT= 198.2

0.09910 G DISSOLVED IN 100.0 ML OF WATER
CONTAINING 0.0 ML OF 0.0000 M HCL.

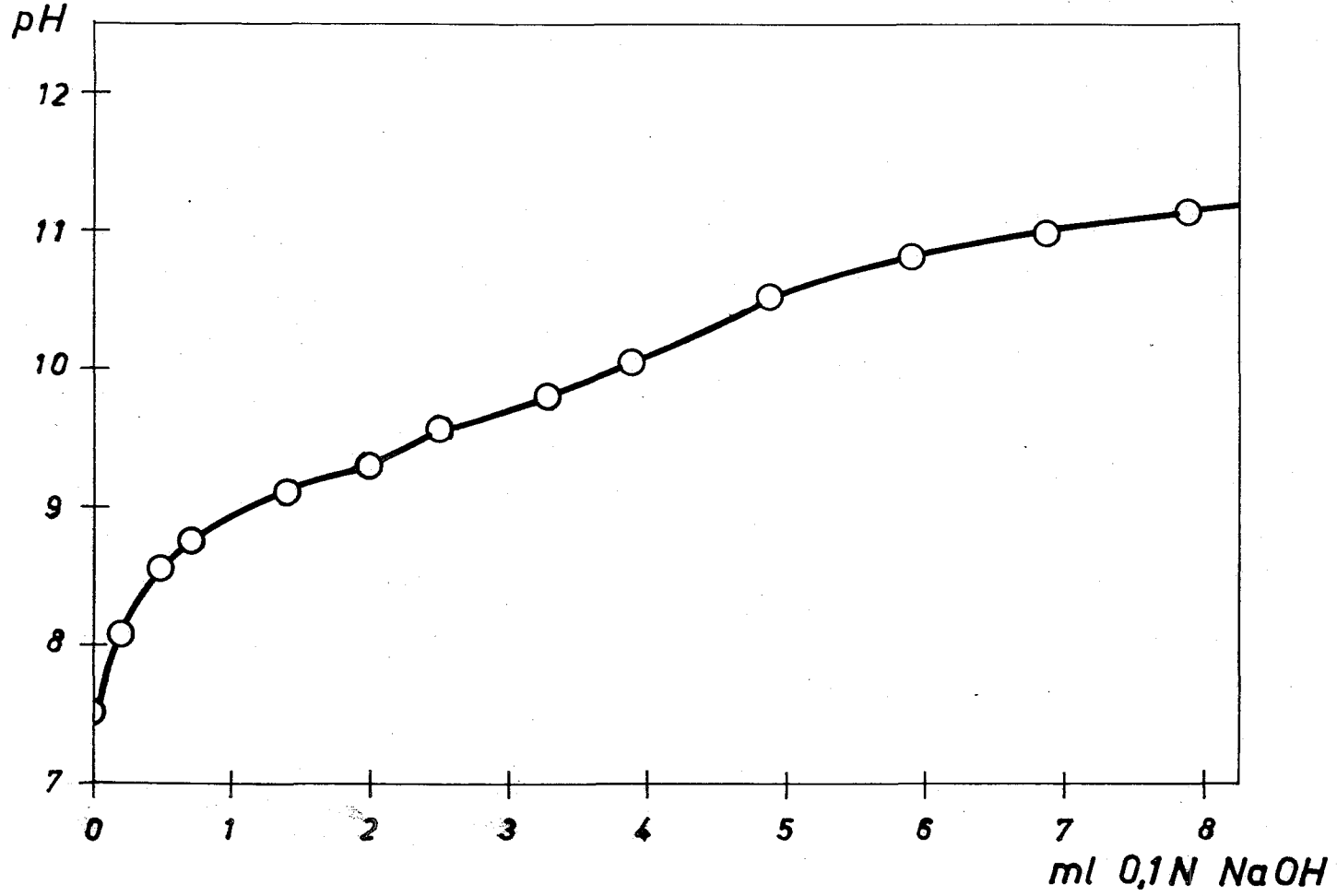
MOLARITY TITRANT= 0.100 M

TEMPERATURE= 20.0

VOL	PH	X	Y	I	PK1	PK2
1.000	7.980	0.80829D-17	0.34240D-08	0.10396D-01	8.637	
1.250	8.350	0.18863D-17	0.14070D-08	0.10494D-01	8.897	
1.500	8.550	0.92548D-18	0.85209D-09	0.10591D-01	9.004	
1.750	8.710	0.53121D-18	0.56349D-09	0.10688D-01	9.085	
2.000	8.810	0.39421D-18	0.42572D-09	0.10784D-01	9.110	
2.250	8.950	0.23964D-18	0.29168D-09	0.10880D-01	9.193	
2.500	9.050	0.17319D-18	0.21757D-09	0.10976D-01	9.238	
2.750	9.110	0.14920D-18	0.17638D-09	0.11071D-01	9.239	
3.000	9.200	0.11109D-18	0.13205D-09	0.11165D-01	9.285	
3.250	9.310	0.74966D-19	0.93160D-10	0.11259D-01	9.369	
3.500	9.400	0.55217D-19	0.67589D-10	0.11353D-01	9.433	
3.750	9.480	0.42430D-19	0.48957D-10	0.11446D-01	9.490	
4.000	9.550	0.34041D-19	0.35011D-10	0.11538D-01	9.536	
6.000	10.380	0.15291D-20	-0.54765D-11	0.12264D-01		11.212
6.250	10.520	0.85697D-21	-0.49906D-11	0.12353D-01		11.270
6.500	10.650	0.49841D-21	-0.43966D-11	0.12441D-01		11.336
6.750	10.750	0.33298D-21	-0.40833D-11	0.12529D-01		11.374
7.000	10.810	0.27124D-21	-0.42378D-11	0.12617D-01		11.361
7.250	10.900	0.18745D-21	-0.38175D-11	0.12704D-01		11.409
7.500	10.950	0.15931D-21	-0.39275D-11	0.12791D-01		11.398
7.750	11.000	0.13488D-21	-0.39724D-11	0.12877D-01		11.395
8.000	11.050	0.11367D-21	-0.39554D-11	0.12963D-01		11.397
8.250	11.100	0.95248D-22	-0.38792D-11	0.13048D-01		11.407
8.500	11.150	0.79262D-22	-0.37465D-11	0.13134D-01		11.422
8.750	11.180	0.74253D-22	-0.39428D-11	0.13218D-01		11.401
9.000	11.210	0.69471D-22	-0.41195D-11	0.13303D-01		11.382

AVERAGE PK1= 9.193
PK2=11.366

Grafik 3.1. 2-Aminofenol-4-Sülfonik Asidin
Titrasyon Eğrisi (20°C)



3.3. 2-Aminofenol-4-Sülfonik Asidin Bakır(II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Tayini

3.3.1. Potansiyometrik Titrasyonlar

2-Aminofenol-4-sülfonik asit uygun pH aralığında bakır(II) iyonu ile yeşil renkli bir kompleks oluşturmaktadır. Kompleks oluşumunun başladığı pH'ın saptanması ve oluşan kompleksin kararlılık sabitlerinin tayini için bir dizi çözelti hazırlandı. Ortamın iyonik kuvvetinin kompleksleşme üzerine etkisini saptamak amacıyla iki farklı iyonik kuvvette çalışıldı. Hazırlanan çözeltilerin bileşimleri Çizelge 3.2'de verilmiştir. Hazırlanan bu çözeltiler 20 °C'de standart 0,1000 N NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon sonuçları Çizelge 3.3'te verilmiştir. Bu değerler yardımıyla çizilen titrasyon eğrilerinden $I=0,10$ için olanlar Grafik 3.3'te ve $I=0,05$ için olanlar da Grafik-3.4'te gösterilmiştir. Grafiklerin incelenmesinden ligand ve metal+ligand eğrilerinin birbirlerinden belirgin bir biçimde ayrıldıkları, yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir. $I=0,10$ olan ortamda (Grafik 3.3) kompleksleşme pH =5,75 dolayında ve $I=0,05$ olan ortamda da (Grafik 3.4) kompleksleşme pH=4 dolayında başlamaktadır. Fazla miktarda bakır(II) iyonu içeren çözeltinin titrasyonunda (Grafik 3.3; Eğri 7) metalin hidrolizlenmesi nedeniyle sağlıklı bir sonuç elde edilememiştir.

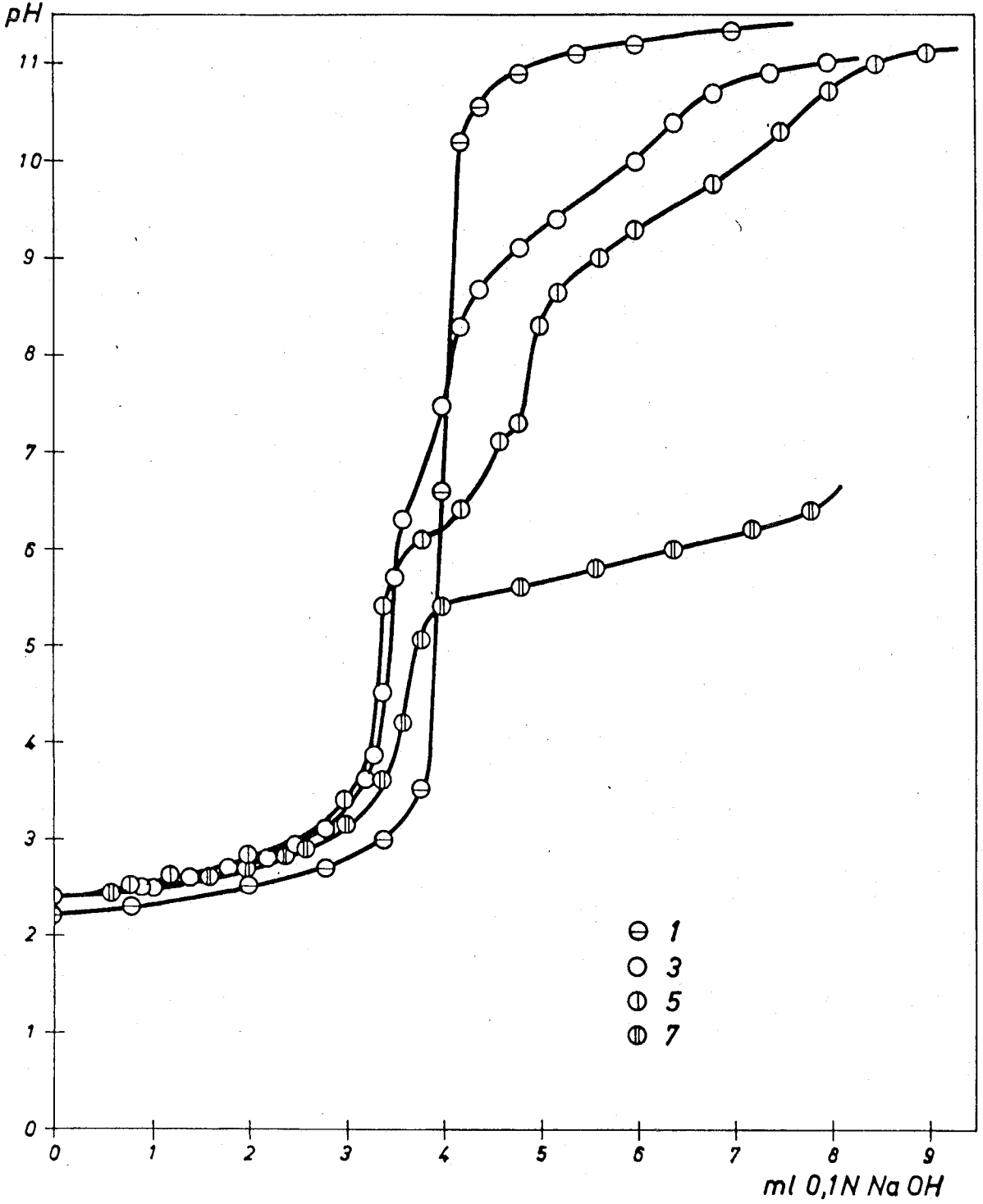
Çizelge 3.2. Potansiyometrik Olarak Titre Edilen Çözeltilerin Bileşimleri

Bileşenler	Karışım (Hacımlar ml)						
	1	2	3	4	5	6	7
HClO ₄ (0,1 M)	5	5	5	5	5	5	5
Ligand (10 ⁻² M)	-	-	25	25	25	25	25
CuSO ₄ (10 ⁻² M)	-	-	-	-	10	10	15
NaClO ₄ (1 M)	5	2,5	5	2,5	5	2,5	5
H ₂ O	40	42,5	15	17,5	5	7,5	-
İyonik kuvvet (I)	0,10	0,05	0,10	0,05	0,10	0,05	0,10

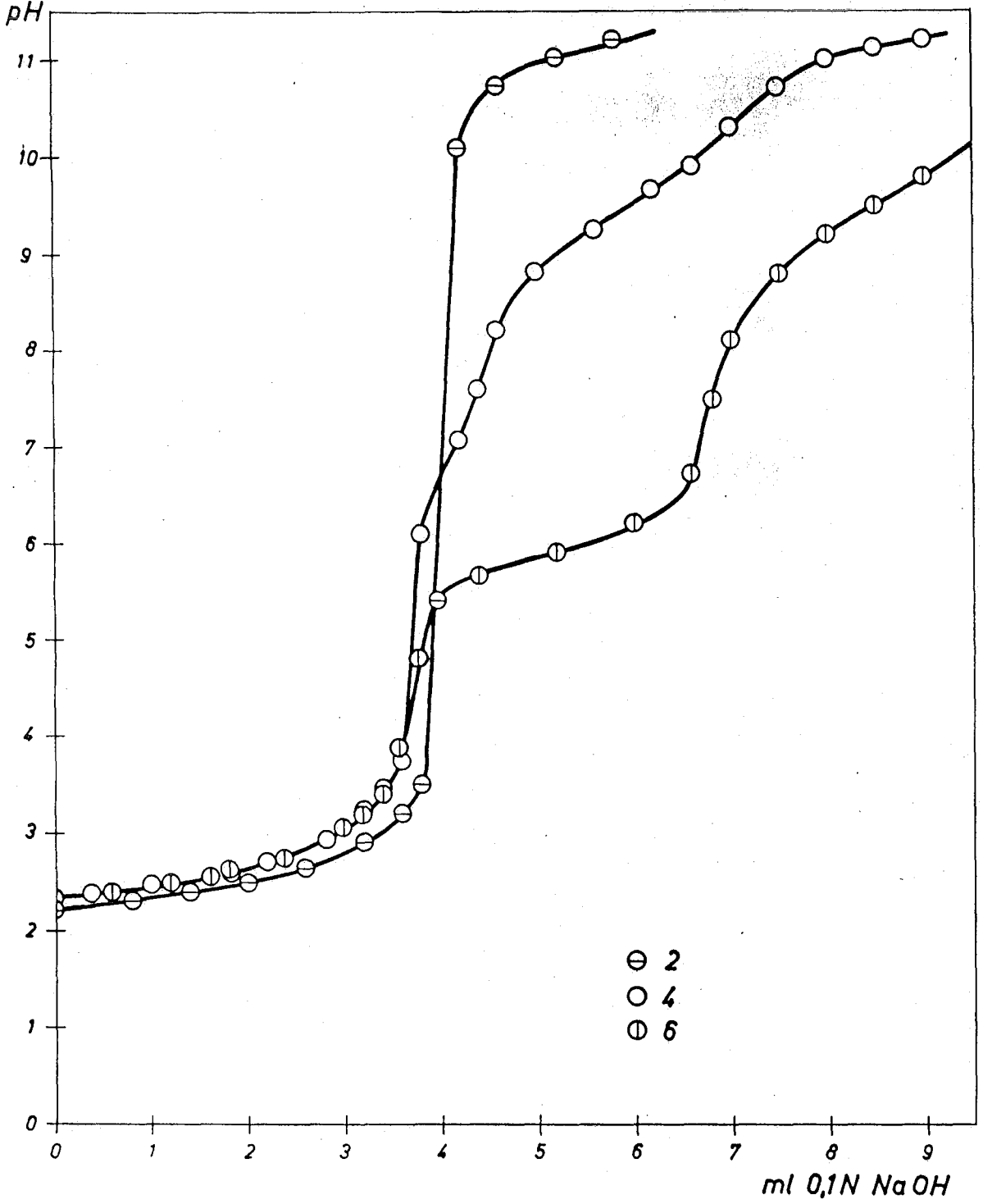
Çizelge 3.3. Potansiyometrik Titrasyon Sonuçları

V	FH						
	1	2	3	4	5	6	7
0.0	2.20	2.20	2.40	2.30	2.40	2.30	2.40
0.2	2.25	2.24	2.42	2.35	2.42	2.32	2.40
0.4	2.28	2.25	2.45	2.40	2.44	2.35	2.41
0.6	2.28	2.28	2.48	2.41	2.48	2.40	2.45
0.8	2.30	2.30	2.41	2.50	2.41	2.41	2.48
1.0	2.31	2.31	2.50	2.48	2.55	2.45	2.50
1.2	2.35	2.35	2.55	2.48	2.60	2.48	2.55
1.4	2.40	2.40	2.60	2.51	2.62	2.50	2.58
1.6	2.42	2.41	2.65	2.58	2.70	2.55	2.61
1.8	2.45	2.45	2.70	2.60	2.72	2.60	2.68
2.0	2.50	2.50	2.75	2.68	2.80	2.65	2.70
2.2	2.55	2.51	2.80	2.71	2.80	2.70	2.78
2.4	2.60	2.58	2.88	2.78	2.90	2.75	2.82
2.6	2.65	2.65	3.00	2.85	3.00	2.85	2.90
2.8	2.70	2.70	3.10	2.95	3.10	2.95	3.00
3.0	2.80	2.80	3.30	3.05	3.40	3.05	3.15
3.2	2.90	2.90	3.60	3.25	3.80	3.20	3.30
3.4	3.00	3.00	4.50	3.50	5.40	3.42	3.60
3.6	3.20	3.20	6.30	4.25	5.90	3.85	4.20
3.8	3.50	3.50	6.90	6.10	6.10	4.80	5.05
4.0	6.60	5.40	7.48	6.65	6.20	5.48	5.40
4.2	10.20	10.10	8.30	7.05	6.40	5.60	5.45
4.4	10.55	10.50	8.68	7.60	6.68	5.68	5.50
4.6	10.80	10.70	8.90	8.20	7.10	5.72	5.58
4.8	10.90	10.90	9.10	8.60	7.30	5.80	5.60
5.0	11.00	10.95	9.30	8.80	8.30	5.85	5.65
5.2	11.05	11.00	9.40	9.00	8.65	5.91	5.70
5.4	11.10	11.05	9.58	9.12	8.85	6.00	5.75
5.6	11.15	11.10	9.70	9.25	9.00	6.05	5.80
5.8	11.18	11.20	9.90	9.40	9.18	6.10	5.85
6.0	11.20	11.21	10.00	9.50	9.30	6.20	5.90
6.2			10.20	9.65	9.40	6.30	5.92
6.4			10.40	9.80	9.50	6.40	6.00
6.6			10.60	9.90	9.65	6.70	6.05
6.8			10.70	10.10	9.78	7.50	6.10
7.0	11.35		10.80	10.30	9.90	8.10	6.15
7.2			10.85				6.20
7.4			10.90	10.60	10.20	8.60	6.28
7.6			10.95				6.30

Grafik 3.2. 1, 3, 5, 7 Çözeltileri İçin
Titrasyon Eğrileri (20°C ; I=0,10)



Grafik 3.3. 2, 4, 6 Çözeltileri İçin
Titrasyon Eğrileri (20°C ; I=0,10)



3.3.2. Protonlanma Sabitlerinin Hesaplanması

2-Aminofenol-4-sülfonik asidin protonlanma sabitlerinin bulunması için IRVING ve ROSSOTTI tarafından verilen yöntem uyarınca, perklorat asidi ile perklorat asidi + ligand içeren çözeltilerin titrasyon eğrilerinden (Grafik 3.2; Eğri 1 ve Eğri 3; Grafik 3.3; Eğri 2 ve Eğri 4) ortalama \bar{n}_A değerleri hesaplandı.

Hesaplama için,

$$\bar{n}_A = \frac{1}{T_L^0} \cdot \left[y T_L^0 + \frac{(v_1 - v_2) (N + E^0)}{V^0 + v_1} \right]$$

formülü kullanıldı. Formüldeki sabit değerler aşağıda verilmiştir :

Başlangıç hacmi	:	$V^0 = 50,00$ ml
Bazin normalitesi	:	$N = 0,1000$ N
Ligand konsantrasyonu	:	$T_L^0 = 5,0 \cdot 10^{-3}$ M
Asid konsantrasyonu	:	$E^0 = 0,008$ M
Verilebilen proton sayısı	:	$y = 2$

Grafiklerden okunan v_1 ve v_2 değerleri yardımıyla çeşitli pH değerlerine karşılık olan \bar{n}_A değerleri hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Elde edilen değerler yardımıyla $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafikleri çizildi. (Grafik 3.4 ve Grafik 3.5).

Çizelge 3.4. $I=0,10$ İçin (Çözelti 1, 3)

\bar{n}_A Değerleri

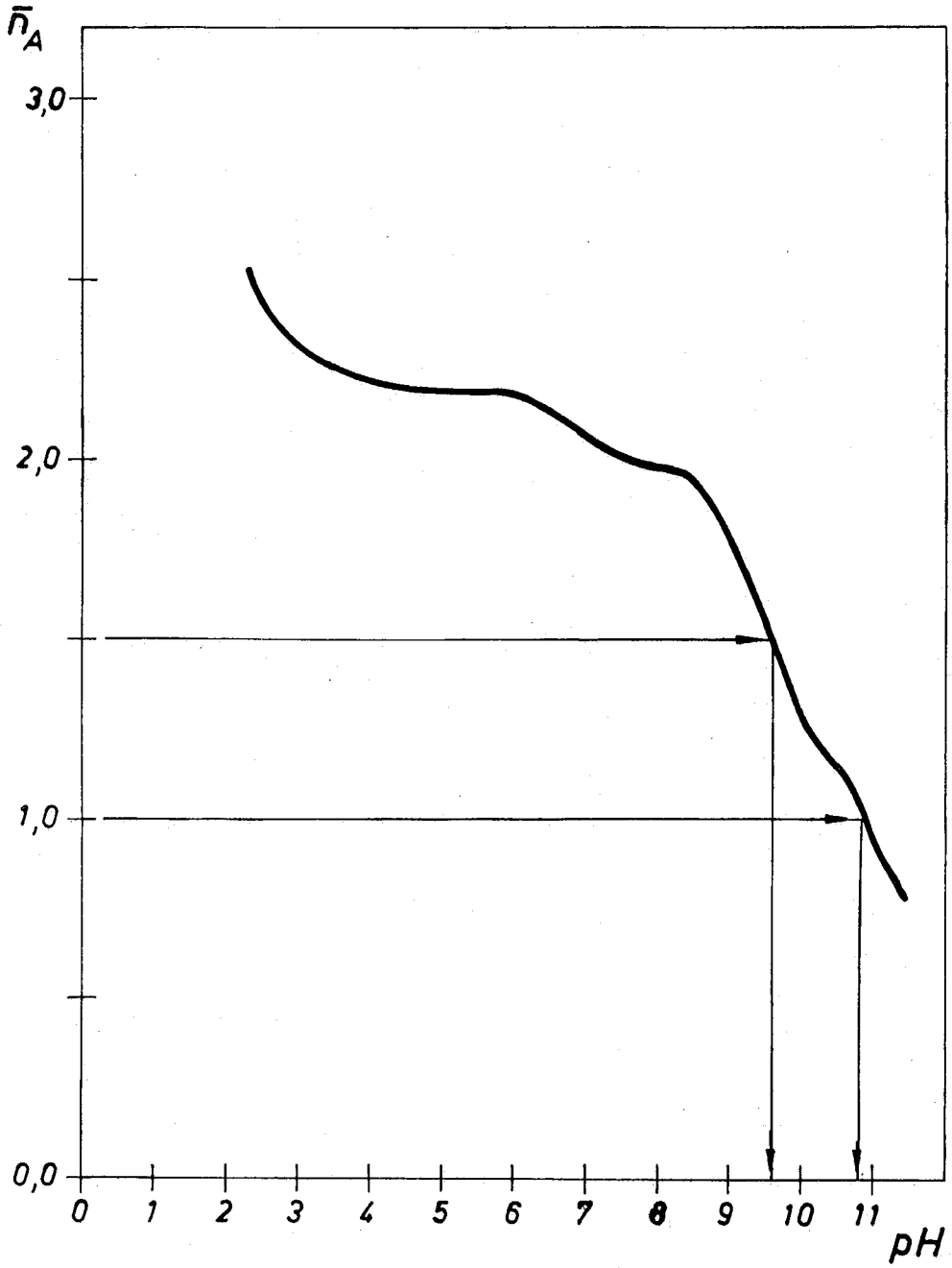
PH	VARG1-VARG2	VARG1	ORTNA
2.50	1.10	2.00	0.246D+01
2.60	1.00	2.40	0.241D+01
2.70	1.00	2.80	0.241D+01
2.80	0.80	3.00	0.233D+01
2.90	0.80	3.20	0.233D+01
3.00	0.80	3.40	0.233D+01
3.10	0.70	3.50	0.228D+01
3.20	0.70	3.60	0.228D+01
3.30	0.65	3.65	0.226D+01
3.40	0.67	3.75	0.227D+01
3.50	0.65	3.80	0.226D+01
3.60	0.62	3.88	0.223D+01
3.70	0.60	3.85	0.224D+01
3.80	0.56	3.85	0.222D+01
3.90	0.55	3.86	0.222D+01
4.00	0.54	3.87	0.222D+01
4.10	0.52	3.87	0.221D+01
4.20	0.51	3.88	0.220D+01
4.30	0.51	3.89	0.220D+01
4.40	0.51	3.90	0.220D+01
4.50	0.50	3.90	0.220D+01
4.60	0.49	3.91	0.220D+01
4.70	0.48	3.91	0.219D+01
4.80	0.48	3.92	0.219D+01
4.90	0.48	3.93	0.219D+01
5.00	0.47	3.93	0.219D+01
5.10	0.47	3.94	0.219D+01
5.20	0.46	3.94	0.218D+01
5.30	0.46	3.95	0.218D+01
5.40	0.45	3.95	0.218D+01
5.50	0.45	3.95	0.218D+01
5.60	0.46	3.96	0.218D+01
5.70	0.47	3.97	0.219D+01
5.80	0.46	3.97	0.218D+01
5.90	0.46	3.98	0.218D+01
6.00	0.44	3.98	0.218D+01
6.10	0.44	3.99	0.218D+01
6.20	0.42	4.00	0.217D+01
6.30	0.40	4.00	0.216D+01
6.40	0.35	4.00	0.214D+01
6.50	0.30	4.00	0.212D+01
6.60	0.28	4.00	0.211D+01
6.70	0.25	4.01	0.210D+01
6.80	0.21	4.01	0.208D+01
6.90	0.22	4.02	0.209D+01
7.00	0.18	4.03	0.209D+01
7.10	0.14	4.04	0.206D+01
7.20	0.12	4.04	0.205D+01
7.30	0.09	4.04	0.204D+01
7.40	0.07	4.05	0.203D+01
7.50	0.03	4.05	0.201D+01
7.60	0.01	4.05	0.200D+01
7.70	0.00	4.06	0.200D+01
7.80	0.00	4.07	0.200D+01
7.90	-0.02	4.08	0.199D+01
8.00	-0.04	4.08	0.198D+01
8.10	-0.05	4.09	0.198D+01
8.20	-0.07	4.09	0.197D+01
8.30	-0.10	4.10	0.196D+01
8.40	-0.13	4.10	0.195D+01
8.50	-0.16	4.11	0.194D+01
8.60	-0.21	4.12	0.192D+01
8.70	-0.28	4.12	0.189D+01
8.80	-0.34	4.13	0.186D+01
8.90	-0.46	4.14	0.182D+01
9.00	-0.52	4.15	0.179D+01
9.10	-0.65	4.15	0.174D+01
9.20	-0.73	4.15	0.171D+01
9.30	-0.84	4.16	0.166D+01
9.40	-1.04	4.16	0.159D+01
9.50	-1.13	4.17	0.155D+01
9.60	-1.23	4.17	0.151D+01
9.70	-1.42	4.18	0.143D+01
9.80	-1.52	4.18	0.139D+01
9.90	-1.61	4.19	0.136D+01
10.00	-1.80	4.20	0.128D+01
10.10	-1.90	4.20	0.124D+01
10.20	-2.00	4.20	0.120D+01
10.30	-2.05	4.25	0.118D+01
10.40	-2.10	4.30	0.116D+01
10.50	-2.15	4.35	0.115D+01
10.60	-2.18	4.42	0.113D+01

Çizelge 3.5. $I=0,05$ İçin (Çözelti 2, 4)

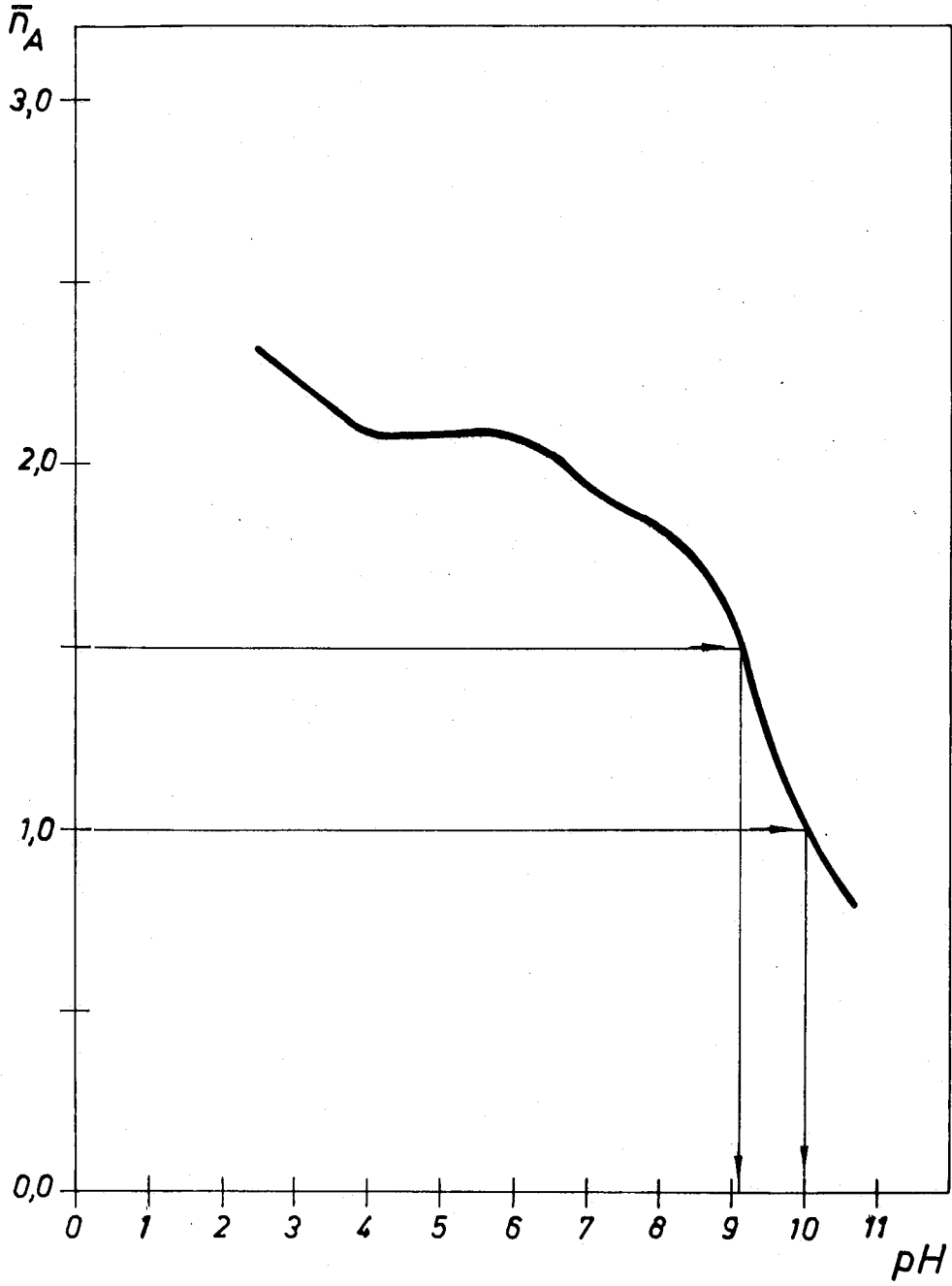
\bar{n}_A Değerleri

PH	VARG1-VARG2	VARG1	ORTNA
0.50	0.80	2.00	0.2330+01
0.60	0.65	2.45	0.2270+01
0.70	0.55	2.80	0.2250+01
0.80	0.48	3.00	0.2225+01
0.90	0.42	3.20	0.2210+01
1.00	0.38	3.40	0.2200+01
1.10	0.35	3.50	0.2200+01
1.20	0.32	3.60	0.2180+01
1.30	0.30	3.70	0.2180+01
1.40	0.28	3.80	0.2160+01
1.50	0.26	3.90	0.2140+01
1.60	0.25	4.00	0.2160+01
1.70	0.24	4.10	0.2120+01
1.80	0.23	4.20	0.2110+01
1.90	0.22	4.30	0.2090+01
2.00	0.22	4.40	0.2090+01
2.10	0.22	4.50	0.2090+01
2.20	0.22	4.60	0.2090+01
2.30	0.22	4.70	0.2080+01
2.40	0.22	4.80	0.2090+01
2.50	0.22	4.90	0.2080+01
2.60	0.22	5.00	0.2080+01
2.70	0.22	5.10	0.2080+01
2.80	0.22	5.20	0.2080+01
2.90	0.22	5.30	0.2080+01
3.00	0.22	5.40	0.2080+01
3.10	0.22	5.50	0.2080+01
3.20	0.22	5.60	0.2080+01
3.30	0.22	5.70	0.2080+01
3.40	0.22	5.80	0.2080+01
3.50	0.22	5.90	0.2080+01
3.60	0.22	6.00	0.2070+01
3.70	0.22	6.10	0.2080+01
3.80	0.22	6.20	0.2080+01
3.90	0.22	6.30	0.2070+01
4.00	0.22	6.40	0.2070+01
4.10	0.22	6.50	0.2070+01
4.20	0.22	6.60	0.2060+01
4.30	0.22	6.70	0.2060+01
4.40	0.22	6.80	0.2050+01
4.50	0.22	6.90	0.2040+01
4.60	0.22	7.00	0.2020+01
4.70	0.22	7.10	0.2010+01
4.80	0.22	7.20	0.1990+01
4.90	0.22	7.30	0.1980+01
5.00	0.22	7.40	0.1960+01
5.10	0.22	7.50	0.1940+01
5.20	0.22	7.60	0.1930+01
5.30	0.22	7.70	0.1920+01
5.40	0.22	7.80	0.1900+01
5.50	0.22	7.90	0.1880+01
5.60	0.22	8.00	0.1860+01
5.70	0.22	8.10	0.1850+01
5.80	0.22	8.20	0.1830+01
5.90	0.22	8.30	0.1820+01
6.00	0.22	8.40	0.1810+01
6.10	0.22	8.50	0.1800+01
6.20	0.22	8.60	0.1780+01
6.30	0.22	8.70	0.1770+01
6.40	0.22	8.80	0.1750+01
6.50	0.22	8.90	0.1730+01
6.60	0.22	9.00	0.1700+01
6.70	0.22	9.10	0.1650+01
6.80	0.22	9.20	0.1620+01
6.90	0.22	9.30	0.1580+01
7.00	0.22	9.40	0.1520+01
7.10	0.22	9.50	0.1460+01
7.20	0.22	9.60	0.1400+01
7.30	0.22	9.70	0.1350+01
7.40	0.22	9.80	0.1270+01
7.50	0.22	9.90	0.1220+01
7.60	0.22	10.00	0.1170+01
7.70	0.22	10.10	0.1110+01
7.80	0.22	10.20	0.1040+01
7.90	0.22	10.30	0.1020+01
8.00	0.22	10.40	0.0960+00
8.10	0.22	10.50	0.0930+00
8.20	0.22	10.60	0.0910+00
8.30	0.22	10.70	0.0895+00
8.40	0.22	10.80	0.0880+00
8.50	0.22	10.90	0.0858+00

Grafik 3.4. 1 - 3 Çözeltileri İçin
 $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ Grafiği (I=0,10)



Grafik 3.5. 2 - 4 Çözeltileri İçin
 $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ Grafiği (I=0,05)



a) $I = 0,10$ olan durum için çizilen $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafiğinden (Grafik 3.4) K_1 ve K_2 protonlanma sabitleri hesaplandı. $\bar{n}_A = 3/2$ değerine karşılık olan K_2 değerinin grafikten doğrudan okunabilmesine karşın \bar{n}_A 'nın 0,8 den küçük değerleri hesaplanamadığından $\bar{n}_A = 1/2$ değerine karşılık olan K_1 değeri grafikten okunamadı. Bunun için $\bar{n}_A = 1$ değerine karşılık olan ortalama K değeri yardımıyla K_1 hesaplandı. Bulunan değerler :

$$\begin{aligned} \bar{n}_A = 3/2 \text{ için : } \log K_2 &= 9,6 ; \\ K_2 &= 4,09 \cdot 10^9 \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} \bar{n}_A = 1 \text{ için : } \log K_1 \cdot K_2 &= 2 \text{ pH} = 21,5 \\ \log K_1 &= 21,5 - 9,6 = 11,9 \\ K_1 &= 8,42 \cdot 10^{11} \end{aligned} \quad (3.11)$$

b) $I = 0,05$ olan durum için çizilen $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafiğinde de (Grafik 3.5) öncekine benzer bir durum ortaya çıktığından aynı yol izlenerek protonlanma sabitleri hesaplandı. Bulunan değerler :

$$\begin{aligned} \bar{n}_A = 3/2 \text{ için : } \log K_2 &= 9,1 \\ K_2 &= 1,35 \cdot 10^9 \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} \bar{n}_A = 1 \text{ için : } \log K_1 \cdot K_2 &= 2 \text{ pH} = 20,0 \\ \log K_1 &= 10,9 \\ K_1 &= 7,36 \cdot 10^{10} \end{aligned} \quad (3.13)$$

3.3.3. Kararlılık Sabitlerinin Hesaplanması

Kararlılık sabitlerinin hesaplanması için daha önce bulunmuş olan \bar{n}_A değerleri yardımıyla (Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5) \bar{n} değerleri ve bulunan \bar{n} değerleri yardımıyla da bunlara karşılık olan pL değerleri hesaplandı. \bar{n} değerlerinin hesaplanmasında,

$$\bar{n} = \frac{(v_3 - v_2) \left[N + E^0 + T_L^0 (y - \bar{n}_A) \right]}{(V^0 + v_2) \bar{n}_A T_M^0} \quad (3.14)$$

formülü kullanıldı.

Başlangıç hacmi	:	$V^0 = 50,00$ ml
Bazın normalitesi	:	$N = 0,1000$ N
Ligand konsantrasyonu	:	$T_L^0 = 5,0 \cdot 10^{-3}$ M
Asit konsantrasyonu	:	$E^0 = 0,008$ M
Verilebilen proton sayısı	:	$y = 2$

$$T_M^0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

pL değerlerinin hesaplanmasında,

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

$$= \log \frac{\beta_0 [H]^0 + \beta_1 [H]^1 + \beta_2 [H]^2}{T_L^0 - n T_M^0}$$

$$= \log \frac{1 + \beta_1 [H] + \beta_2 [H]^2}{T_L^0 - n T_M^0} \quad (3.15)$$

formülü kullanıldı. Formülün açılımında, daha önce iki tane protonlanma sabiti bulunmuş olduğundan $J = 2$ alındı ve $\beta_0 = 1$ olduğu varsayıldı. Hesaplanan n ve pL değerleri Çizelge 3.6 ve Çizelge 3.7'de gösterilmiştir. Elde edilen değerler yardımıyla $n = f(pL)$ grafikleri çizilerek (Grafik 3.6 ve Grafik 3.7) kompleksin kararlılık sabitleri hesaplandı. Bulunan değerler Çizelge 3.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.6. $I=0,10$ için (Çözelti 1, 3 ve 5)

Hesaplanan \bar{n} ve pL Değerleri

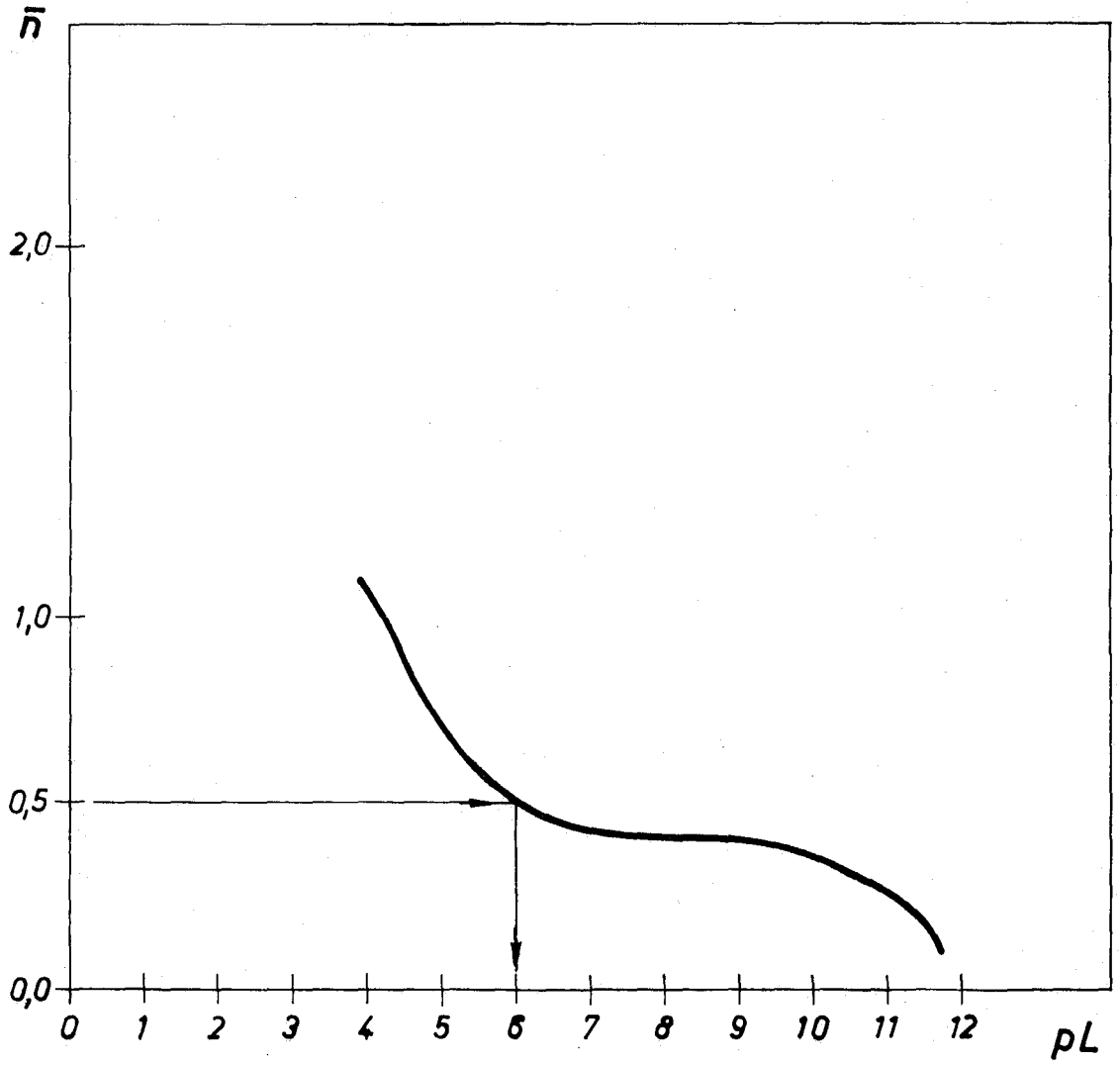
PH	ORTNA	VARG3-VARG2	VARG2	ORTN	PL
5.80	0.218D+01	0.04	3.51	0.183D-01	0.122D+02
5.90	0.218D+01	0.08	3.52	0.366D-01	0.120D+02
6.00	0.218D+01	0.13	3.54	0.598D-01	0.118D+02
6.10	0.218D+01	0.25	3.55	0.115D+00	0.117D+02
6.20	0.217D+01	0.42	3.58	0.194D+00	0.115D+02
6.30	0.216D+01	0.51	3.60	0.236D+00	0.113D+02
6.40	0.214D+01	0.55	3.65	0.257D+00	0.111D+02
6.50	0.212D+01	0.57	3.70	0.269D+00	0.109D+02
6.60	0.211D+01	0.63	3.72	0.298D+00	0.107D+02
6.70	0.210D+01	0.67	3.76	0.319D+00	0.105D+02
6.80	0.208D+01	0.67	3.80	0.321D+00	0.103D+02
6.90	0.207D+01	0.72	3.80	0.345D+00	0.101D+02
7.00	0.207D+01	0.71	3.85	0.342D+00	0.990D+01
7.10	0.206D+01	0.70	3.90	0.340D+00	0.970D+01
7.20	0.205D+01	0.76	3.92	0.371D+00	0.951D+01
7.30	0.204D+01	0.85	3.95	0.417D+00	0.932D+01
7.40	0.203D+01	0.82	3.98	0.404D+00	0.912D+01
7.50	0.201D+01	0.81	4.02	0.402D+00	0.892D+01
7.60	0.200D+01	0.81	4.04	0.404D+00	0.872D+01
7.70	0.200D+01	0.81	4.06	0.405D+00	0.852D+01
7.80	0.200D+01	0.81	4.07	0.404D+00	0.832D+01
7.90	0.199D+01	0.81	4.10	0.406D+00	0.812D+01
8.00	0.198D+01	0.81	4.12	0.408D+00	0.793D+01
8.10	0.198D+01	0.81	4.14	0.408D+00	0.773D+01
8.20	0.197D+01	0.82	4.16	0.415D+00	0.753D+01
8.30	0.196D+01	0.80	4.20	0.407D+00	0.734D+01
8.40	0.195D+01	0.82	4.23	0.420D+00	0.714D+01
8.50	0.194D+01	0.84	4.27	0.433D+00	0.695D+01
8.60	0.192D+01	0.85	4.33	0.443D+00	0.676D+01
8.70	0.189D+01	0.85	4.40	0.449D+00	0.657D+01
8.80	0.186D+01	0.88	4.47	0.471D+00	0.639D+01
8.90	0.182D+01	0.86	4.60	0.472D+00	0.621D+01
9.00	0.179D+01	0.93	4.67	0.517D+00	0.603D+01
9.10	0.174D+01	0.92	4.80	0.527D+00	0.586D+01
9.20	0.171D+01	0.97	4.88	0.566D+00	0.569D+01
9.30	0.166D+01	1.00	5.00	0.599D+00	0.553D+01
9.40	0.159D+01	1.00	5.20	0.629D+00	0.537D+01
9.50	0.155D+01	1.10	5.30	0.708D+00	0.523D+01
9.60	0.151D+01	1.10	5.40	0.726D+00	0.508D+01
9.70	0.143D+01	1.05	5.60	0.730D+00	0.494D+01
9.80	0.139D+01	1.10	5.70	0.786D+00	0.481D+01
9.90	0.136D+01	1.20	5.80	0.880D+00	0.470D+01
10.00	0.128D+01	1.13	6.00	0.878D+00	0.457D+01
10.10	0.124D+01	1.15	6.10	0.922D+00	0.445D+01
10.20	0.120D+01	1.19	6.20	0.986D+00	0.435D+01
10.30	0.118D+01	1.20	6.30	0.101D+01	0.424D+01
10.40	0.116D+01	1.22	6.40	0.104D+01	0.414D+01
10.50	0.115D+01	1.23	6.50	0.107D+01	0.403D+01
10.60	0.113D+01	1.25	6.60	0.109D+01	0.394D+01

Çizelge 3.7. $I=0,05$ İçin (Çözelti 2, 4 ve 6)

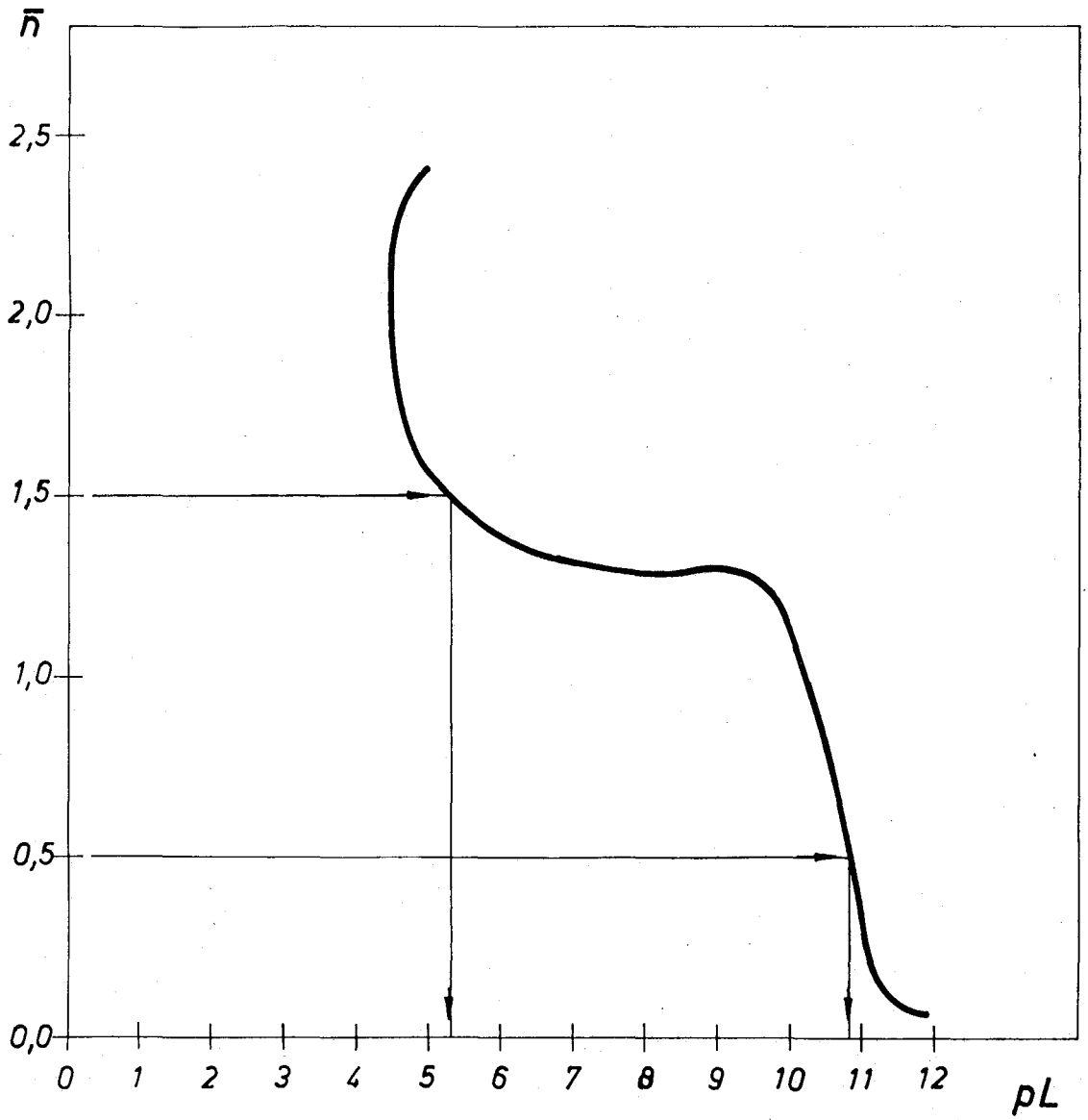
Hesaplanan \bar{n} ve pL Değerleri

PH	ORTNA	VARG3-VARG2	VARG2	ORTN	PL
4.00	0.209D+01	0.00	3.63	0.000D+00	0.143D+02
4.10	0.209D+01	0.03	3.63	0.144D-01	0.141D+02
4.20	0.209D+01	0.04	3.64	0.192D-01	0.139D+02
4.30	0.208D+01	0.05	3.65	0.241D-01	0.137D+02
4.40	0.209D+01	0.07	3.65	0.334D-01	0.135D+02
4.50	0.208D+01	0.08	3.66	0.385D-01	0.133D+02
4.60	0.208D+01	0.08	3.67	0.385D-01	0.131D+02
4.70	0.209D+01	0.10	3.67	0.480D-01	0.129D+02
4.80	0.208D+01	0.12	3.68	0.577D-01	0.127D+02
4.90	0.208D+01	0.13	3.69	0.625D-01	0.125D+02
5.00	0.208D+01	0.13	3.70	0.626D-01	0.123D+02
5.10	0.207D+01	0.13	3.72	0.629D-01	0.121D+02
5.20	0.208D+01	0.15	3.72	0.724D-01	0.119D+02
5.30	0.208D+01	0.17	3.73	0.820D-01	0.117D+02
5.40	0.208D+01	0.21	3.74	0.101D+00	0.115D+02
5.50	0.208D+01	0.26	3.74	0.125D+00	0.113D+02
5.60	0.208D+01	0.45	3.75	0.217D+00	0.111D+02
5.70	0.208D+01	0.84	3.76	0.405D+00	0.110D+02
5.80	0.207D+01	1.03	3.77	0.498D+00	0.108D+02
5.90	0.208D+01	1.43	3.77	0.689D+00	0.106D+02
6.00	0.207D+01	1.62	3.78	0.782D+00	0.105D+02
6.10	0.207D+01	2.00	3.80	0.968D+00	0.103D+02
6.20	0.206D+01	2.18	3.82	0.106D+01	0.101D+02
6.30	0.205D+01	2.35	3.85	0.115D+01	0.997D+01
6.40	0.204D+01	2.52	3.88	0.124D+01	0.980D+01
6.50	0.202D+01	2.54	3.93	0.126D+01	0.961D+01
6.60	0.201D+01	2.58	3.97	0.128D+01	0.941D+01
6.70	0.199D+01	2.58	4.02	0.130D+01	0.922D+01
6.80	0.198D+01	2.55	4.07	0.129D+01	0.902D+01
6.90	0.196D+01	2.52	4.12	0.129D+01	0.882D+01
7.00	0.194D+01	2.50	4.17	0.129D+01	0.862D+01
7.10	0.193D+01	2.48	4.21	0.129D+01	0.842D+01
7.20	0.192D+01	2.47	4.25	0.129D+01	0.822D+01
7.30	0.190D+01	2.46	4.28	0.129D+01	0.802D+01
7.40	0.189D+01	2.45	4.32	0.129D+01	0.783D+01
7.50	0.188D+01	2.45	4.35	0.130D+01	0.763D+01
7.60	0.186D+01	2.43	4.40	0.131D+01	0.743D+01
7.70	0.185D+01	2.43	4.43	0.131D+01	0.724D+01
7.80	0.183D+01	2.42	4.48	0.132D+01	0.705D+01
7.90	0.183D+01	2.43	4.50	0.133D+01	0.685D+01
8.00	0.182D+01	2.43	4.53	0.133D+01	0.666D+01
8.10	0.181D+01	2.43	4.57	0.134D+01	0.647D+01
8.20	0.180D+01	2.47	4.60	0.137D+01	0.629D+01
8.30	0.178D+01	2.48	4.64	0.139D+01	0.611D+01
8.40	0.177D+01	2.50	4.68	0.141D+01	0.594D+01
8.50	0.175D+01	2.52	4.73	0.144D+01	0.576D+01
8.60	0.173D+01	2.53	4.80	0.146D+01	0.559D+01
8.70	0.170D+01	2.53	4.87	0.148D+01	0.543D+01
8.80	0.165D+01	2.50	5.00	0.151D+01	0.527D+01
8.90	0.162D+01	2.52	5.10	0.155D+01	0.512D+01
9.00	0.158D+01	2.52	5.20	0.159D+01	0.498D+01
9.10	0.152D+01	2.50	5.35	0.164D+01	0.485D+01
9.20	0.146D+01	2.50	5.50	0.171D+01	0.474D+01
9.30	0.140D+01	2.50	5.65	0.178D+01	0.464D+01
9.40	0.135D+01	2.52	5.80	0.187D+01	0.456D+01
9.50	0.127D+01	2.50	6.00	0.196D+01	0.450D+01
9.60	0.122D+01	2.54	6.12	0.207D+01	0.448D+01
9.70	0.117D+01	2.60	6.25	0.221D+01	0.452D+01
9.80	0.111D+01	2.60	6.40	0.232D+01	0.463D+01
9.90	0.104D+01	2.55	6.60	0.244D+01	0.503D+01

Grafik 3.6. 3 - 5 Çözeltileri İçin
 $\bar{n} = f(pL)$ Grafiği (I=0,10)



Grafik 3.7. 4 - 6 Çözeltileri İçin
 $\bar{n} = f(pL)$ Grafiği ($I=0,05$)



Çizelge 3.8. Kararlılık Sabitleri

İyonik Kuvvet	0,10	0,05
$\log K_1$	6,0	10,8
K_1	$1,0 \cdot 10^6$	$6,31 \cdot 10^{10}$
$\log K_2$	-	5,3
K_2	-	$1,99 \cdot 10^5$

4. SONUÇ

2-Aminofenol-4-sülfonik asidin asit sabitlerinin değerleri sülfon grubunda bulunan protonun amin grubu üzerine kaydığını ve aminin bütünüyle amonyum biçiminde bulunduğunu göstermektedir. Farklı iyonik kuvvetlerde çizilen $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafikleri birbirine benzerdir ve protonlanma sabitleri de birbirlerine yakın değerlerdir. Buna karşılık, kararlılık sabitlerinin bulunması için çizilen $\bar{n} = f(\text{pL})$ grafikleri önemli farklılıklar göstermektedir. Buna göre, iyonik kuvvetin yüksek olduğu durumda oldukça düşük değerli tek bir sabit elde edilebilmiştir. Bu durum bu koşullarda zayıf bir kompleksleşmenin varlığını göstermektedir. Buna karşılık düşük iyonik kuvvette iki tane sabit elde edilmiştir ve kararlılık sabitlerinin değerleri oldukça yüksektir. Bu da iki basamak üzerinden giderek oldukça kararlı bir kompleksleşmenin varlığını göstermektedir. Toplam protonlanma ve toplam kararlılık Çizelge 3.9'da özet olarak topluca verilmiştir.

Çizelge 3.9. Protonlanma ve Kararlılık Sabitleri

İyonik Kuvvet		0,10	0,05
Protonlanma Sabitleri	$\log \beta_1$	12,2	11,0
	$\log \beta_2$	21,8	20,2
Kararlılık Sabitleri	$\log \beta_1$	6,0	10,8
	$\log \beta_2$	-	16,18

$$\log \beta_1 = \log K_1$$

$$\log \beta_2 = \log K_1 \cdot K_2$$

5. KULLANILAN BİLGİSAYAR PROGRAMI ve DATASI

TYPE FAHİ FORTRAN

```
IMPLICIT REAL *8 (A - H , O - Z)                                FAH00010
COMMON ORTNA(100),ORTN(100), VARG1(100),VARG2(100),VARG3(100)  FAH00020
COMMON PH(100),V1(100),V2(100),V3(100),V4(100),V5(100),V6(100) FAH00030
COMMON V(100),PH01(100),PH2(100),PH3(100),PH4(100),PH5(100)  FAH00040
COMMON PH6(100),PH7(100)                                       FAH00050
COMMON C2(100), C3(100), C4(100), C5(100), BOLEN(100)         FAH00060
COMMON BASL1(40), BASL2(3), BASL3(40)                           FAH00070
COMMON BASL4(40), BASL5(40), BASL6(40)                           FAH00080
COMMON HICON(100), HICON2(100), PL(100)                          FAH00090
COMMON BETA1(2), BETA2(2)                                       FAH00100
COMMON AK2(2), AK1K2(2,100), BET1(2,100), BET2(2,100)         FAH00110
COMMON TOPBT1(2,100), TOPBT2(2,100), ORTBT1(2,100), ORTBT2(2,100)FAH00120
COMMON ALICNA(100), XA(100), YA(100), ALICON(100), X(100), Y(100)FAH00130
COMMON YDFXA(100), YDFX(100)                                    FAH00140
READ (5, 50) (BASL1(L), L= 1, 40)                                FAH00150
50 FORMAT (/40A2/)                                              FAH0016
READ (5, 100) V0, BN, E0, TL0, YE, TM0                           FAH00170
100 FORMAT (6F10.4/)                                           FAH00180
READ (5, 150) (BASL2(L), L= 1, 3), N                             FAH00190
150 FORMAT (3A2, I4//)                                          FAH00200
READ (5, 200) (BASL3(L), L=1, 40)                                FAH00210
200 FORMAT (40A2/)                                              FAH00220
READ (5, 250) (PH(I), V1(I), V2(I), V3(I), V4(I), V5(I), V6(I),
1 V(7), I= 1, N)                                               FAH00230
250 FORMAT (8F7.2)                                              FAH00240
READ (5, 200) (BASL4(L), L=1, 40)                                FAH00250
READ (5, 200) (BASL5(L), L=1, 40)                                FAH00260
READ (5, 200) (BASL6(L), L=1, 40)                                FAH00270
READ (5, 252) (V(I), PH01(I), PH2(I), PH3(I), PH4(I), PH5(I),
1 PH6(I), PH7(I), I= 1, 39)                                    FAH00280
252 FORMAT (8F7.2)                                              FAH00290
T1= YE * TL0                                                    FAH00300
C1= BN + E0                                                      FAH00310
AMAXN= TL0 / TM0                                                FAH00320
DO 1500 K= 1, 2                                                 FAH00330
IF (K.EQ.2) GO TO 260                                          FAH00340
PH3B2= 9.6125                                                    FAH00350
PH1= 2. * 10.7688                                               FAH00360
WRITE (6, 255)                                                  FAH00370
255 FORMAT (///' 1 - 3 - 5 İNCELEMESİ '///)                    FAH0038
GO TO 270                                                        FAH00390
260 PH3B2= 9.1 + 1./30.                                         FAH00400
PH1= 2. * 10.                                                   FAH00410
WRITE (6, 265)                                                  FAH00420
265 FORMAT (///' 2 - 4 - 6 İNCELEMESİ '///)                    FAH00430
FAH00440
FAH00450
```

```
270 AK2(K)= 10.0**PH3B2
    BETA2(K)= 10.0**PH1
    BETA1(K)= BETA2(K) / AK2(K)
    DO 280 I= 1, N
    IF (K.EQ.2) GO TO 275
    VARG1(I)= V1(I)
    VARG2(I)= V3(I)
    VARG3(I)= V5(I)
    GO TO 280
275 VARG1(I)= V2(I)
    VARG2(I)= V4(I)
    VARG3(I)= V6(I)
280 CONTINUE
    J= 0
    DO 300 I= 1, N
    C2(I)= (VARG1(I) - VARG2(I))
    C3(I)= C2(I) / (V0 + VARG1(I))
    ORTNA(I)= (T1 + C1*C3(I)) / TL0
    IF (ORTNA(I).LE.2.) GO TO 300
    J= J + 1
300 CONTINUE
    DO 400 I= 1, N
    C4(I)= VARG3(I) - VARG2(I)
    C5(I)= C1 + TL0*(YE-ORTNA(I))
    BOLEN(I)= (V0 + VARG2(I)) * ORTNA(I) * TM0
    ORTN(I)= C4(I) * C5(I) / BOLEN(I)
400 CONTINUE
    M= 0
    L= 0
    DO 450 I= 1, N
    PL(I)= 0.
    IF (ORTN(I).GT.0.) GO TO 430
    L= L + 1
430 IF (ORTN(I).GE.AMAXN) GO TO 440
    HICON(I)= 10.0**(-PH(I))
    HICON2(I)= HICON(I) * HICON(I)
    ARGLG= (1. + BETA1(K) * HICON(I) + BETA2(K) * HICON2(I))
    / (TL0 - ORTN(I)*TM0)
    PL(I)= DLOG10 (ARGLG)
    GO TO 450
440 M= M + 1
450 CONTINUE
    WRITE(6,490)
490 FORMAT (' TABLO 2 '//)
    WRITE (6, 500)
500 FORMAT (' PH VARG1-VARG2 VARG1 ORTNA'//)
    WRITE (6, 600) (PH(I), C2(I), VARG1(I), ORTNA(I), I=1, N)
    WRITE (6, 850)
600 FORMAT (3F10.2, E12.3)
    WRITE (6, 690)
```

FAH00460
FAH00470
FAH00480
FAH00490
FAH00500
FAH00510
FAH00520
FAH00530
FAH00540
FAH00550
FAH00560
FAH00570
FAH00580
FAH00590
FAH0060
FAH00610
FAH00620
FAH00630
FAH00640
FAH00650
FAH00660
FAH00670
FAH00680
FAH00690
FAH00700
FAH00710
FAH00720
FAH00730
FAH00740
FAH00750
FAH00760
FAH00770
FAH00780
FAH00790
FAH00800
FAH00810
FAH0082
FAH00830
FAH00840
FAH00850
FAH00860
FAH00870
FAH00880
FAH00890
FAH00900
FAH00910
FAH00920
FAH00930
FAH00940
FAH00950

```
WRITE (6, 700) FAH00960
690 FORMAT (' TABLO 3 ' //) FAH00970
700 FORMAT (////' PH ORTNA VARG3-VARG2 VARG2 ORTN FAH00980
1 PL' //) FAH00990
WRITE (6, 800) (PH(I), ORTNA(I), C4(I), VARG2(I), ORTN(I), FAH01000
1 PL(I), I= L + 1, N - M) FAH01010
800 FORMAT (F10.2, E12.3, 2F10.2, 2E12.3) FAH01020
WRITE (6, 850) FAH01030
850 FORMAT (////) FAH01040
CALL ERGRAF (20., 8., 82, ORTNA, PH) FAH01050
WRITE (6, 845) FAH01060
845 FORMAT (//) FAH01070
WRITE (6, 846) FAH01080
846 FORMAT (' ORTNA - PH EGRISI ') FAH01090
WRITE (6, 850) FAH01100
CALL ERGRAF (20., 8., 82, ORTN, PL) FAH01110
WRITE (6, 845) FAH01120
WRITE (6, 847) FAH01130
847 FORMAT (' ORTN - PL EGRISI ') FAH01140
WRITE (6, 850) FAH01150
DO 851 I= 1, N FAH01160
ALICNA(I)= 10.0**(-PH(I)) FAH01170
ALICON(I)= 10.0**(-PL(I)) FAH01180
ALICA= ALICNA(I) FAH01190
ALIC = ALICON(I) FAH01200
ORTA= ORTNA(I) FAH01210
ORT = ORTN(I) FAH01220
XA(I)= XF(ORTA, ALICA) FAH01230
YA(I)= YF(ORTA, ALICA) FAH01240
YOFXA(I)= XA(I)*BETA2(K) - BETA1(K) FAH01250
X(I)= XF(ORT, ALIC) FAH01260
Y(I)= YF(ORT, ALIC) FAH01270
YOFX(I)= X(I)*BETA2(K) - BETA1(K) FAH01280
851 CONTINUE FAH01290
WRITE (6, 852) FAH01300
852 FORMAT (' TABLO 4 ' //) FAH01310
WRITE (6, 853) FAH01320
853 FORMAT (' PH ORTNA XA YA FAH01330
1 YOFXA' //) FAH01340
WRITE (6, 859) (PH(I), ORTNA(I), XA(I), YA(I), YOFXA(I), I= 1, N)FAH01350
WRITE (6, 850) FAH01360
WRITE (6, 856) FAH01370
856 FORMAT (' TABLO 5 ' //) FAH01380
WRITE (6, 857) FAH01390
857 FORMAT (' PL ORTN X Y FAH01400
1 YOFX ' //) FAH01410
WRITE (6, 859) (PL(I), ORTN(I), X(I), Y(I), YOFX(I), I= 1, N) FAH01420
859 FORMAT ((5X, F6.2, E12.3, 2(3X, E12.3), 4X, E12.3)) FAH01430
WRITE (6, 850) FAH01440
CALL ERGRAF (16., 10., 82, XA, YA) FAH01450
```

```
WRITE (6, 845) FAH01460
WRITE (6, 861) FAH01470
861 FORMAT ('      XA - YA  E&RiSi ') FAH0148
WRITE (6, 850) FAH01490
WRITE (6, 850) FAH01500
CALL ERGRAF (16., 10., 82, X, Y) FAH01510
WRITE (6, 845) FAH01520
WRITE (6, 862) FAH01530
862 FORMAT ('      X - Y  E&RiSi ') FAH01540
WRITE (6, 850) FAH01550
WRITE (6, 860) K, PH1, PH3B2, BETA1(K), BETA2(K) FAH01560
860 FORMAT (10X, 'K=', I2, 5X, 'PH1.0=', F8.4, 9X, 'PH1.5=', F8.4// FAH01570
1 19X, 'BETA1=', E12.3, 5X, 'BETA2=', E12.3) FAH01580
WRITE (6, 850) FAH01590
WRITE (6, 865) FAH01600
865 FORMAT ('      TABLO 6  '//) FAH01610
WRITE (6, 870) FAH01620
870 FORMAT ('      K      PH      ELMN SAY      BETA1      ORTBETA1 FAH01630
1 BETA2      ORTBETA2'//) FAH01640
TOPBT1(K, J-1)= 0.0 FAH01650
TOPBT2(K, J-1)= 0.0 FAH01660
DO 900 L= J, N FAH01670
AK1K2(K,L)= 2.* PH(L) FAH01680
BET2(K,L)= 10.0**AK1K2(K,L) FAH01690
BET1(K,L)= BET2(K,L) / AK2(K) FAH0170
TOPBT1(K,L)= TOPBT1(K,L-1) + BET1(K,L) FAH01710
TOPBT2(K,L)= TOPBT2(K,L-1) + BET2(K,L) FAH01720
BLN= L - J + 1 FAH01730
NELM= BLN FAH01740
ORTBT1(K,L)= TOPBT1(K,L) / BLN FAH01750
ORTBT2(K,L)= TOPBT2(K,L) / BLN FAH01760
WRITE(6, 880) K, PH(L), NELM, BET1(K,L), ORTBT1(K,L), BET2(K,L), FAH01770
1 ORTBT2(K,L) FAH01780
880 FORMAT (5X, I3, 2X, F6.2, I6, 2(3X, 2E12.3)) FAH01790
900 CONTINUE FAH01800
WRITE (6, 850) FAH01810
WRITE (6, 850) FAH01820
1500 CONTINUE FAH01830
STOP FAH01840
END FAH01850
FUNCTION XF( ORTLMA, ALIGCN ) FAH01860
IMPLICIT REAL *8 (A - H, O -Z) FAH01870
XF= (2. - ORTLMA) * ALIGCN / (ORTLMA - 1.) FAH01880
RETURN FAH01890
END FAH01900
FUNCTION YF( ORTLMA, ALIGCN ) FAH01910
IMPLICIT REAL *8 (A - H, O -Z) FAH0192
YF= ORTLMA / ((ORTLMA - 1.) * ALIGCN) FAH01930
RETURN FAH01940
END FAH01950
```

TYPE FAH DATA

V0	BN	E0	TL0	YE	TM0
50.0	0.1	0.008	0.005	2.0	0.002

N= 87

PH	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7
2.5	2.00	2.00	0.90	1.20	0.80	1.40	1.00
2.6	2.40	2.45	1.40	1.80	1.20	1.80	
2.7	2.80	2.80	1.80	2.20	1.60	2.20	2.00
2.8	3.00	3.00	2.20	2.48	2.00	2.48	
2.9	3.20	3.20	2.40	2.70	2.40	2.70	2.60
3.0	3.40	3.40	2.60	2.90	2.60	2.90	2.80
3.1	3.50	3.50	2.80	3.05	2.80	3.05	
3.2	3.60	3.60	2.90	3.15	2.80	3.15	
3.3	3.65	3.70	3.00	3.30	2.90	3.30	3.20
3.4	3.75	3.75	3.08	3.40	3.00	3.40	
3.5	3.80	3.80	3.15	3.40	3.08	3.40	
3.6	3.82	3.82	3.20	3.52	3.12	3.52	3.40
3.7	3.85	3.83	3.25	3.55	3.16	3.55	
3.8	3.85	3.83	3.29	3.60	3.20	3.60	
3.9	3.86	3.84	3.31	3.61	3.22	3.60	
4.0	3.87	3.85	3.33	3.63	3.25	3.63	
4.1	3.87	3.85	3.35	3.63	3.26	3.66	
4.2	3.88	3.86	3.37	3.64	3.27	3.68	3.60
4.3	3.89	3.86	3.38	3.65	3.29	3.70	
4.4	3.90	3.87	3.39	3.65	3.30	3.72	
4.5	3.90	3.87	3.40	3.66	3.32	3.74	
4.6	3.91	3.88	3.42	3.67	3.33	3.75	
4.7	3.91	3.89	3.43	3.67	3.34	3.77	
4.8	3.92	3.89	3.44	3.68	3.35	3.80	
4.9	3.93	3.90	3.45	3.69	3.35	3.82	
5.0	3.93	3.90	3.46	3.70	3.35	3.83	
5.1	3.94	3.90	3.47	3.72	3.36	3.85	
5.2	3.94	3.91	3.48	3.72	3.37	3.87	
5.3	3.95	3.92	3.49	3.73	3.38	3.90	
5.4	3.95	3.93	3.50	3.74	3.40	3.95	4.00
5.5	3.95	3.94	3.50	3.74	3.42	4.00	4.40
5.6	3.96	3.94	3.50	3.75	3.45	4.20	4.80
5.7	3.97	3.95	3.50	3.76	3.48	4.60	5.20
5.8	3.97	3.95	3.51	3.77	3.55	4.80	5.60
5.9	3.98	3.96	3.52	3.77	3.60	5.20	6.00
6.0	3.98	3.96	3.54	3.78	3.67	5.40	6.40
6.1	3.99	3.97	3.55	3.80	3.80	5.80	6.80
6.2	4.00	3.97	3.58	3.82	4.00	6.00	7.20
6.3	4.00	3.98	3.60	3.85	4.11	6.20	7.60
6.4	4.00	3.98	3.65	3.88	4.20	6.40	7.80
6.5	4.00	3.98	3.70	3.93	4.27	6.47	8.00

6.6	4.00	4.00	3.72	3.97	4.35	6.55
6.7	4.01	4.00	3.76	4.02	4.43	6.60
6.8	4.01	4.01	3.80	4.07	4.47	6.62
6.9	4.02	4.01	3.80	4.12	4.52	6.64
7.0	4.03	4.02	3.85	4.17	4.56	6.67
7.1	4.04	4.03	3.90	4.21	4.60	6.69
7.2	4.04	4.04	3.92	4.25	4.68	6.72
7.3	4.04	4.04	3.95	4.28	4.80	6.74
7.4	4.05	4.05	3.98	4.32	4.80	6.77
7.5	4.05	4.05	4.02	4.35	4.83	6.80
7.6	4.05	4.05	4.04	4.40	4.85	6.83
7.7	4.06	4.06	4.06	4.43	4.87	6.86
7.8	4.07	4.06	4.07	4.48	4.88	6.90
7.9	4.08	4.07	4.10	4.50	4.91	6.93
8.0	4.08	4.08	4.12	4.53	4.93	6.96
8.1	4.09	4.09	4.14	4.57	4.95	7.00
8.2	4.09	4.09	4.16	4.60	4.98	7.07
8.3	4.10	4.10	4.20	4.64	5.00	7.12
8.4	4.10	4.10	4.23	4.68	5.05	7.18
8.5	4.11	4.11	4.27	4.73	5.11	7.25
8.6	4.12	4.12	4.33	4.80	5.18	7.33
8.7	4.12	4.12	4.40	4.87	5.25	7.40
8.8	4.13	4.13	4.47	5.00	5.35	7.50
8.9	4.14	4.14	4.60	5.10	5.46	7.62
9.0	4.15	4.14	4.67	5.20	5.60	7.72
9.1	4.15	4.15	4.80	5.35	5.72	7.85
9.2	4.15	4.15	4.88	5.50	5.85	8.00
9.3	4.16	4.15	5.00	5.65	6.00	8.15
9.4	4.16	4.16	5.20	5.80	6.20	8.32
9.5	4.17	4.17	5.30	6.00	6.40	8.50
9.6	4.17	4.17	5.40	6.12	6.50	8.66
9.7	4.18	4.18	5.60	6.25	6.65	8.85
9.8	4.18	4.18	5.70	6.40	6.80	9.00
9.9	4.19	4.19	5.80	6.60	7.00	9.15
10.0	4.20	4.20	6.00	6.67	7.13	9.30
10.1	4.20	4.20	6.10	6.80	7.25	9.43
10.2	4.20	4.22	6.20	6.90	7.39	9.55
10.3	4.25	4.27	6.30	7.00	7.50	9.68
10.4	4.30	4.32	6.40	7.10	7.62	9.80
10.5	4.35	4.40	6.50	7.22	7.73	9.90
10.6	4.42	4.45	6.60	7.33	7.85	10.00
10.7	4.50		6.80		8.00	
10.8	4.60		7.00		8.15	
10.9	4.80		7.40		8.32	
11.0	5.00		8.00		8.50	
11.1	5.40		8.25		9.00	

K A Y N A K L A R

1. E. Bayland ve G. Watson, Nature, 177, 837-838 (1956).
2. Allen, E. Bayland, Dukas, Harning ve Watson, Brit. J. Cancer, 11, 212 (1957).
3. R.G. Charles ve H. Freiser, J. Am. Chem. Soc., 74, 1385-1387 (1952).
4. P. Sims, J. Chem. Soc., 1959, 3648-3649.
5. D.D. Perrin, J. Chem. Soc., 1961, 2244-2246.
6. S.C. Tripathi ve M. Singh, Ind. J. Chem., 11, 817-819 (1973).
7. T. Gündüz ve N. Kızılkılıç, T.B.T.A.K. IV. Bilim Kongresi (5-8 Kasım 1973, Ankara) Kimya Seksiyonu Tebliğleri, s.1-6.
8. A. Albert, Biochem. J., 47, 531 (1950); 50, 690 (1952).
9. D.P. Mellor ve L.E. Maley, Nature, 161, 436-437 (1948).
10. H. Irving ve R.J.P. Williams, J. Chem. Soc., 1953, 3192-3210.
11. H.M. Irving ve H.S. Rossotti, J. Chem. Soc., 1953, 3397-3405.
12. C. Davies, J. Chem. Soc., 1938, 2093-2098
13. Chem. Abs. Vol 50, 11965 f.
14. E.L. Eliel ve K.W. Nelson, J. Org. Chem., 20, 1657-1665 (1955).
15. C.A. Carlson, J.P. McReynolds ve F.H. Verhoek, J. Am. Chem. Soc., 67, 1334-1339 (1945).
16. P. Job, Ann. de Chim., 10 9, 113-203 (1928); 11 6, 97-144 (1936).

17. A.K. Babko, Zavodskaya Lab., 23, 9-19 (1947); C.A., 41, 7175b.
18. J. Bjerrum, Metal Ammine Formation in Aqueous Solution. P. Haase and Son, Copenhagen, 1941.
19. M. Calvin ve K.W. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 67, 2003-2007 (1945).
20. H. Freiser, R.G. Charles ve W.D. Johnston, J. Am. Chem. Soc., 74, 1383-1385 (1952).
21. H.M. Irving ve H.S. Rossotti, J. Chem. Soc., 1954, 2904-2910.
22. ~~G. Van Uitert~~ ve ~~C. Haas~~, J. Am. Chem. Soc., 75, 451-455 (1953).
23. Van Uitert ve ~~C. Remelius~~, J. Am. Chem. Soc., 75, 3682-3684 (1953).
24. A.I. Vogel, Practical Organic Chemistry. Third Edition. Longmans, Green and Co. Ltd., London, 1967.
25. J.C. Speakman, J. Chem. Soc., 1940, 855-859.
26. A. Albert ve E.P. Serjeant, The Determination of Ionization Constants. Second Edition. Chapman and Hall Ltd., London, 1971.