

44847

T.C.  
Marmara Üniversitesi  
Sağlık Bilimleri Enstitüsü  
Analitik Kimya Anabilim Dalı

**DEMİR(III) -ETİLENDİAMİNTETRAASETİKASİT-  
SÜLFOSALİSİLİKASİT ÜÇLÜ KOMPLEKSİNİN  
KARARLILIK SABİTLERİNİN  
POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLE TAYİNİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Serap KARADERİ**  
Kimyager

**Danışman**  
**Doç. Dr. Mürşit PEKİN**

44847

**İSTANBUL - 1995**

## TEŞEKKÜR

Bilimsel düşünceleri, üstün bilgi ve deneyimleri ile bu çalışmamda büyük destek ve yardımını gördüğüm danışmanım, hocam Sayın Doç.Dr. Mürşit PEKİN'e şükran ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarında bilgileriyle yol gösteren ve huzurlu bir çalışma ortamı sağlayan hocam Sayın Prof. Dr. Emre DÖLEN'e saygılarımı sunarım.

Tez çalışmamda değerli zamanlarını harcayarak bana yardımcı olan asistan arkadaşlarım Kimyager Filiz ARIÖZ ve Eczacı Saadet KABAOĞLU'na teşekkür ederim.

Bana rahat bir çalışma ortamı sağlayan ve destek veren hocam Yrd.Doç.Dr. Güler YALÇIN'a ve asistan arkadaşlarım Kimya Mühendisi Ayşen KURT ile Kimya Mühendisi Hülya DEMİRCAN'a teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BÖLÜM .....	2
2.1. 2-HİDROKSO-5-SÜLFO BENZOİK ASİT (SSA) KONUSUNDA GENEL BİLGİ .....	2
2.1.1. Özellikleri .....	2
2.1.2. Sentezi .....	2
2.1.3. Kullanılması .....	2
2.2. ETİLENDİAMİNTETRAASETİK ASİT (EDTA).....	4
2.2.1. Özellikleri .....	4
2.2.2. Kullanılması .....	9
2.3. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUMU VE KARARLILIĞI.....	11
2.3.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı.....	11
2.3.2. Kararlılık Sabitleri.....	12
2.4. KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİNDE KULLANILAN POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLER.....	14
2.4.1. Bjerrum Yöntemi.....	14
2.4.2. Calvin-Bjerrum Yöntemi.....	19
2.4.3. Irwing ve Rossotti Yöntemi .....	21
2.5. ORTAMDAKİ TÜRLERİN KONSANTRASYONLARININ pH İLE DEĞİŞİMİ.....	28
2.6. KOŞULLU OLUŞUM SABİTLERİ .....	31

3. DENEL BÖLÜM .....	34
3.1. ÖN İNCELEMELER.....	34
3.1.1. Kullanılan Alet ve Maddeler .....	34
3.1.2. Metal ve Ligand Çözeltilerinin Hazırlanması .....	34
3.2. PROTONLANMA SABİTLERİNİN TAYİNİ.....	35
3.2.1. Potansiyometrik Titrasyonlar .....	35
3.3. ÜÇLÜ KOMPLEKSLER.....	54
3.3.1. 1:1:1. Bileşiminde Fe-EDTA-SSA Üçlü Kompleksi .....	55
3.3.2. 1:1:1. Üçlü Kompleksin Koşullu Oluşum Sabiti .....	59
3.3.3. 1:1:1. Üçlü Kompleksin Bağlı Bolluğu .....	59
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	63
5. EK-1 KULLANILAN BİLGİSAYAR PROGRAMLARI .....	66
6. ÖZET.....	68
7. SUMMARY.....	69
8. KAYNAKLAR.....	70

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda metallerin farklı ligandlarla oluşturdukları karışık kompleksler üzerine pek çok çalışmalar yapılmış, bunların yapıları, kararlılıkları, çeşitli yöntemlerle incelenmiş ve kararlılık sabitleri bulunmuştur.

Bu çalışmada Fe(III) ün, EDTA ve 5-sülfosalisilikasitle oluşturduğu üçlü kompleksin oluşum koşulları incelenmiş ve ikili sistemler için uygulanan Irving-Rossotti (1) yöntemi üçlü sistem için düzenlenerek (2), potansiyometrik olarak kararlılık sabiti bulunmuştur. Ayrıca oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri pH'a bağlı olarak hesaplanmış, hesaplanan bu koşullu oluşum sabitlerinden yararlanarak üçlü kompleksten türeyen çeşitli türlerin bağlı bollukları incelenmiştir. Her iki ligandın asit sabitleri ve metalin her bir ligandla ayrı ayrı oluşturduğu ikili komplekslerin kararlılık sabitlerinden yararlanarak hesaplanan koşullu oluşum sabitinin, belirli bir pH aralığındaki maksimum değerinin, potansiyometrik yöntemle bulunan üçlü kompleksin kararlılık sabiti ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

## 2. GENEL BÖLÜM

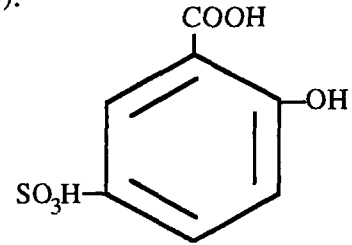
### 2.1. 2-HİDROKSO-5-SÜLFO BENZOİK ASİT (SSA)

#### 2.1.2. Özellikleri :

2-hidroks 5-sülfo benzoik asidin ( $C_7H_6O_6 S$ ;  $M = 218,18$ ) dihidratı beyaz kristaller veya kristal toz halindedir. Demir(III) varlığında pembe renklidir. Susuz SSA'din E.N. =  $120^\circ C$  civarındadır (3). Sülfosalisilik asidin, asit sabitleri  $pK_2 = 2,86$  ;  $pK_3 = 11,74$  dür (4). Yüksek sıcaklıkta bozunarak fenol ve salisilikasit oluşur (3). Genellikle polar çözücülerde çözünür. Işıktan korunarak ve iyice kapatılarak saklanmalıdır. Biyoloji labratuvarlarında idrardaki albümini teşhis etmek için kullanılan klinik bir reaktiftir. Ayrıca Fe (III) iyonunun EDTA ile kompleksometrik titrasyonunda indikatör olarak kullanılır (3).

#### 2.1.2. Sentezi

Salisilik asidin kloro sülfonlanmasıyla ele geçen asit klorürün hidroliziyle yüksek saflıkta 5-sülfosalisilik asit elde edilir (5).



2-Hidroks 5-Sülfobenzoik asit

#### 2.1.3. Kullanılması

SSA ve Fe(III) oluşturduğu ikili kompleksler pek çok yöntemle incelenmiştir. En çok kullanılanlar arasında spektrofotometrik tayinler yer alır. pH = 5'de Fe(III) sülfosalisilat kompleksinin (6) ve kayalardaki titanyum ve Fe(III)-SSA ile bir arada spektrofotometrik tayini yapılmıştır.

Fe(III) için 500 nm ve Ti(IV) için 380 nm'de duyarlı şekilde spektrofotometrik ölçüm yapıldığı gözlenmiştir (7) (8). 25°C de  $I = 0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ) iken 5-SSA-Fe(III) komplekslerinin disosiyasyon sabitleri ve kararlılık sabitleri spektrofotometrik olarak saptanmıştır (9, 26).

Fe(III)-salisilat kompleksinin disosiyasyon kinetiği spektrofotometrik olarak incelenmiştir (10).

Dengedeki kompleks çözeltilerin karakterlerinin bu yöntemle incelenmesi için BASIC bilgisayar programı hazırlanmıştır (11). Fe(III)-SSA ikili komplekslerinden başka, Fe(III)-Tron-SSA (1:1:1) üçlü kompleksi spektrofotometrik yöntemle tayin edilmiştir (12). Fe(III) iyonu ile 2,10-fenantrolin ve 5-SSA'in oluşturduğu üçlü kompleks incelenmiştir (13). Üçlü komplekslerin incelenmeye başlamasıyla, ligand örnekleri ve çözelti türleri çeşitlenmiş sulu çözeltilerde sülfosalisilat iyonu ve  $\alpha$  aminoasitlerle Fe (III)'ün karışık ligand komplekslerinin oluşumu gözlenmiştir (14). Salisilik asit ve sülfosalisilik asit-Fe(III) kompleksinin bütanol, isobütanol, tersiyer bütanol ortamında oluşturduğu türevlerin reaksiyonları incelenmiştir (15).

Salisilat ve benzer demir komplekslerinin elektrot reaksiyonları, mekanizmaları ve kinetikleri de incelenmiştir.

5-sülfosalisik asidin Fe(III) kompleksinin oluşturduğu sistemin, denge potansiyeline bağlı elektrot reaksiyonları mekanizması ve kinetiği (16), Fe (III)-Salisilat komplekslerinin EDTA ile yer değiştirme reaksiyonunun kinetiği (17), ve Salisilat-Fe(III) kompleksinin nitriloasetikasit ile süstitüsyon kinetiği incelenmiştir (18). Fe(III) ve  $\text{Fe(OH)}_2$  in denge kinetikleri, bunların salisilik asitlerle etkileşimleri, kompleks oluşum mekanizmaları açısından da incelenmiştir (19) (20). Fe(III) ve SSA oluşturduğu ikili veya üçlü kompleksler için ya da Fe(III) ve SSA için yapılan ayrı ayrı çalışmalarda değişik yöntemler kullanılmıştır;

Fe(III)'ün sülfosalisilat ile yaptığı kompleks hem perklorat asidinde çalışılmıştır (21). Fe(III)-dibromafenilfloran-SSA-Twin40 sisteminde, alkali ortamdaki 4-5-dibromofenil floranın renk reaksiyonları incelenmiştir (22). SSA

türevleri ve EDTA'nın oluşturduğu sistem ile terbium ve dysprosium'un fluorimetrik tayini yapılmıştır (23). Civa damla elektro kullanılarak 5-SSA, Fe(III) komplekslerinin indirgeme mekanizması bulunmuştur (24). SSA ile Fe (III)'ün kompleks oluşumunun tayininde sürekli enjeksiyonla örnek verme yöntemi ile bulunan değerler karşılaştırmalı olarak çalışılmıştır (25).

Değişik pH'larda Fe(III)-SSA yük transfer komplekslerinin kararlılık sabitleri, (27), Salisilik asit sülfosalisilik asit ve 4-amino salisilik asit Fe(III) komplekslerinin kararlılık sabitlerinin tayini yapılmış (28) ve Fe(III)-SSA ve Fe(OH)SSA (Demir hidrokso sulfosalisilik asit) komplekslerinin protonlanması potansiyometrik titrasyon yöntemiyle incelenmiştir (29).

## 2.2. ETİLENDİAMİNTETRAASETİK ASİD (EDTA)

### 2.2.1. Özellikleri

Etilendiamintetraasetikasit ( $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$  ;  $M = 336,21$ ) Dihidrat kristal yapısındadır. EN =  $252^{\circ}C$  dir. pH = 5,3 civarındadır. Suda çözünür. Zayıf asit karakterdedir, karbonatlardan  $CO_2$  ile yer değiştirir ve hidrojen ile reaksiyon verir (3). EDTA'nın asit sabitleri  $pK_1 = 2,00$  ;  $pK_2 = 2,67$  ;  $pK_3 = 6,16$  ;  $pK_4 = 10,26$  (4).

Kompleksleşme titrasyonlarında kullanılan maddeler arasında en yaygın ve çok yönlü olanlarından biri EDTA ( $H_4Y$ ) dir. EDTA'nın öteki kompleks yapıcılara göre bazı özel üstünleri vardır :

1) Birçok metal iyonu ile çok kararlı, suda çözünen ve EDTA/Metal = 1/1 olan stokiyometrik kompleksler oluşturur.

2) Çeşitli metal iyonlarının oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri birbirinden geniş ölçüde farklı olduğundan titrasyonun yapıldığı ortamın pH'nın denetlenmesi yoluyla çeşitli katyonlar arasındaki ayrımlar kolaylıkla yapılabilir.

3) EDTA'nın disodyum tuzu bir birincil standart olarak alınabilir.

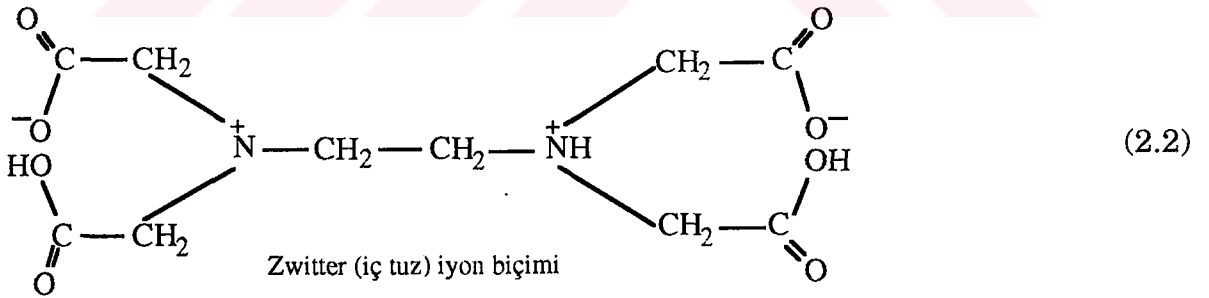
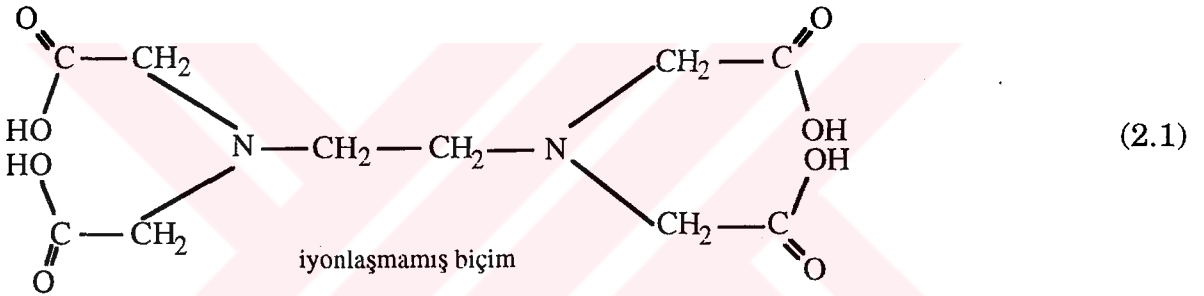


4) Metal komplekslerinin çözünür olması nedeniyle birlikte çökme hataları ortaya çıkmaz.

5) Eşdeğer nokta çeşitli yollarla saptanabilir.

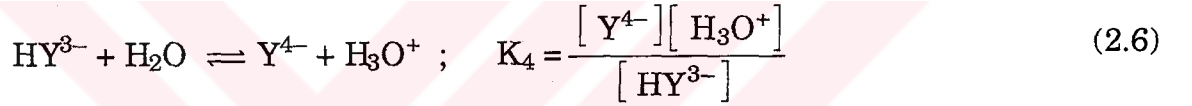
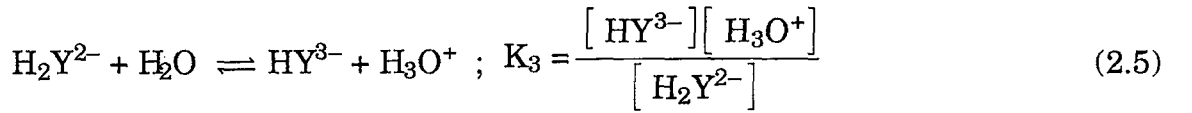
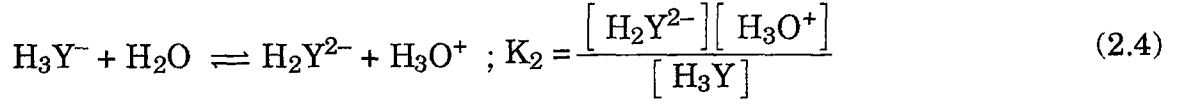
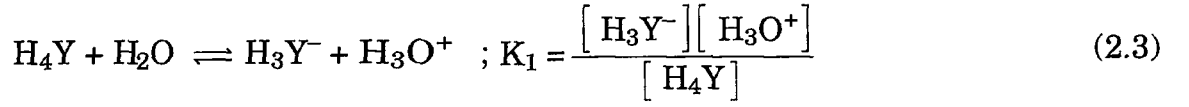
6) EDTA öteki kompleks yapıcılara oranla bağıl olarak daha ucuzdur.

EDTA'nın ilk iki protonu oldukça kolaylıkla ayrılır ( $pK_1 = 2,00$  ;  $pK_2 = 2,67$ ) ve çözeltide bir dikarboksilli asit gibi davranır. Üçüncü ve dördüncü protonlar zayıfça iyonlaşır ( $pK_3 = 6,26$  ;  $pK_4 = 10,26$ ) ve bunlar amonyum protonudur. Buna göre, EDTA sulu çözeltide bir çift zwitterion (iç tuz) biçiminde bulunur.

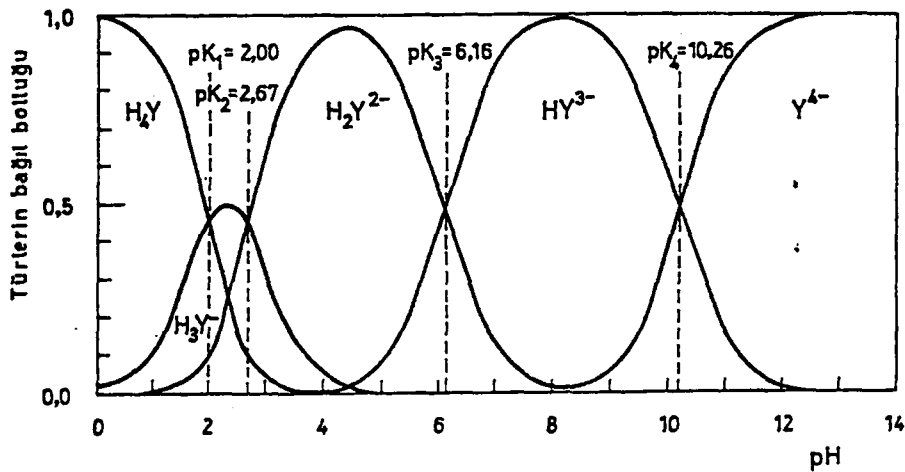


EDTA'nın asit biçiminin suda az çözünmesi nedeniyle analitik işlerde disodyum tuzu uygun olarak kullanılır. Gerek EDTA ve gerekse disodyum tuzu Trilon B Komplekson III, Sequestrene, Versene ve Chelaton 3 adlarıyla da anılır. Titrasyon işlemleri söz konusu olduğunda EDTA genellikle disodyum tuzu anlamında kullanılır.

EDTA sulu çözeltide dört basamak üzerinden iyonlaşır.



EDTA'nın protolizi sonucu oluşan türlerin ortamın pH'ına bağlı olarak bağıl bollukları ve bu türlerin belirleyici oldukları pH aralıkları aşağıda gösterilmiştir.



EDTA'nın protolizi sonucu oluşan türlerin bağıl bolluklarının ortamın pH'ına bağlı olarak değişimi.

Etilendiamintetraasetik asit ( $H_4Y$ ) çözeltisinde değişik pH aralıklarında ortamda bulunan başlıca iyon türleri.

pH aralığı	Başlıca iyon türü
pH < 2,0	$H_4Y$
2,0 < pH < 2,7	$H_3Y^-$
2,7 < pH < 6,2	$H_2Y^{2-}$
6,2 < pH < 10,2	$HY^{3-}$
10,2 < pH	$Y^{4-}$

Bir EDTA çözeltisinde iyonlaşma sonucu oluşan  $H_4Y$ ,  $H_3Y^-$ ,  $H_2Y^{2-}$ ,  $HY^{3-}$  ve  $Y^{4-}$  türleri yanyana bulunur. Bu türlerin bulunuş oranları ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Kompleks oluşumu açısından  $Y^{4-}$  iyonunun konsantrasyonu büyük önem taşır. Çözeltide bulunan kompleksleşmemiş EDTA türlerinin toplam konsantrasyonu,

$$C_T = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

dir. Bu bağıntıdaki ilk dört terimin yerine EDTA'nın iyonlaşma dengelerine ilişkin (2.3), (2.4), (2.5) ve (2.6) bağıntılarından bulunan değerler konularak,

$$C_T = [Y^{4-}] \left[ 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_4} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_4 K_3} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[H_3O^+]^4}{[K_4 K_3 K_2 K_1]} \right] \quad (2.7)$$

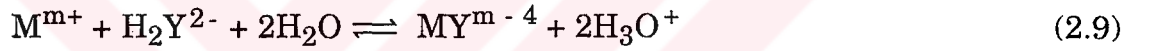
bağıntısı elde edilir. Buradan paydalar eşitlenerek ve kesir ters çevrilerek,

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{C_T} = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H_3O^+]^4 + K_1 [H_3O^+]^3 + K_1 K_2 [H_3O^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H_3O^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (2.8)$$

bulunur. Bu bağıntı, herhangi bir pH değeri için ortamda kompleksleşmemiş olarak bulunan  $Y^{4-}$  iyonunun kesrini toplam konsantrasyondan bağımsız olarak verir.

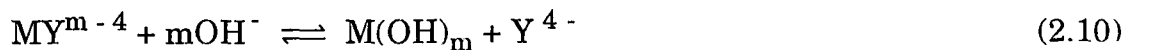
EDTA molekülü altı tane donör atom içeren altı dişli (heksadentat) bir ligandır. Metal iyonları ile metalin koordinasyon sayısının 4 veya 6 olmasına göre bu donör atomların dördünü veya tümünü kullanarak geniş bir koşul aralığında genellikle 1:1 oranında kompleksler oluşturur. Bu kompleksler çok kararlı olan beş üyeli kelat halkaları içerirler. Oluşan metal komplekslerinin uzaysal yapısı aşağıda gösterilmiştir. Bu komplekslerin yapıları benzer olmakla birlikte, yükleri merkezi metal iyonunun altıya kadar olan koordinasyon sayıları tek bir ligand molekülü tarafından doyurulduğundan bunlar çok kararlıdır.

Metal katyonları ile  $H_2Y^{2-}$  arasında ortaya çıkan kompleksleşme reaksiyonu genel olarak,



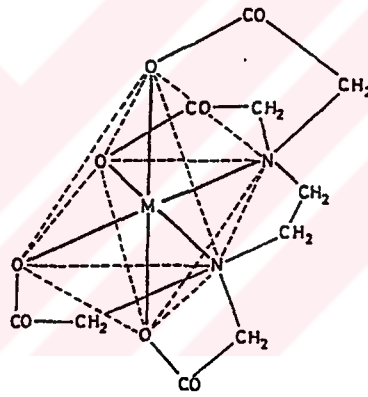
biçiminde gösterilebilir. Görüldüğü gibi bütün durumlarda metalin değerliğine bağlı olmaksızın bir metal iyonu ile bir  $H_2Y^{2-}$  kompleksleşmekte ve bunun sonucunda iki tane proton açığa çıkmaktadır.

EDTA komplekslerinin oluşum etkinliği çözeltideki  $Y^{4-}$  iyonunun konsantrasyonuna bağlıdır ve bu da ortamın pH değişiminden doğrudan etkilenir. Çözeltinin pH'ının azalması sonucunda kompleks yapıcı türlerin konsantrasyonu da azalır. Bunun sonucu olarak, metal kompleksleri en iyi bazik ortamda oluşur. Kalsiyum ve öteki toprak alkali metallerinin iyonları dışındaki metal iyonları için kompleks oluşum etkinliği oldukça düşük pH değerlerine kadar önemli oranda azalmaz. Örneğin, bakır pH = 3,5 da bütünüyle kompleksleşir. Magnezyum ve kalsiyum için pH = 7,5 değerinin altında kompleksleşme etkinliğinde hafif bir azalma ortaya çıkar. Çözeltinin pH değerinin artmasıyla birlikte az çözünen metal hidroksitlerinin oluşma eğilimide artar. Bu durum,



denklemleri ile gösterilebilir.  $MY^{m-4}$  kompleksinin hidrolizi metal iyonunun özelliğine, metal hidroksidin çözünürlük çarpımına ve kompleksin kararlılık sabitine bağlıdır. Böylece, Fe(III) bazik çözeltide hidroksit biçiminde çöker ( $K_s = 3,2 \cdot 10^{-36}$ ) fakat nikel ( $K_s = 6,3 \cdot 10^{-18}$ ) kompleksleşmiş olarak çözeltide kalır. EDTA çözeltisinin aşırısının kullanılması bazik çözeltideki hidrolizin etkisini azaltır.

Genel olarak, bazı istisnaların dışında iki değerlikli metal iyonlarının EDTA kompleksleri bazik veya hafif asitli çözeltide kararlıdır. Buna karşılık, üç ve dört değerlikli metal iyonlarının EDTA kompleksleri pH = 1 – 3 arasındaki çözeltelerde bulunabilirler (30).



EDTA'nın koordinasyon sayısı altı olan metaller ile oluşturduğu 1:1 komplekslerin uzaysal yapısı.

### 2.2.2. Kullanılması

Fe(III)-EDTA-tiyosiyanat kompleksinin oluşumu spektrofotometrik yöntemle tayin edilmiştir (31). Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile 248,3 nm'de kompleks oluşturabilen ajanların varlığında demir tayin edilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda kalorimetrik metotla karşılaştırma yapılmış ve atomik absorpsiyon metodunun EDTA (1g/L) çözeltilerinde Fe(III) iyonunun tayininde kolorimetrik metotla göre kullanılabilirliği ve hızının daha yüksek olduğu anlaşılmıştır (32).

Yardımcı kompleks ajanı, 2-hidroksiasetofenon ve bunların oksimleri kullanılarak, Fe(III)-Karboksilik asit renksiz komplekslerinin spektrofotometrik tayini yapılmıştır (33). Fe(OH)<sub>3</sub> 'in çözünürlük çarpımı zayıf alkali çözeltilerde Fe(III)-EDTA kompleksinin protolitik özellikleri incelenmiş protolitik ve Fe(OH)<sub>3</sub> 'in çözünürlük çarpımı bu yöntemle saptanmıştır (34).

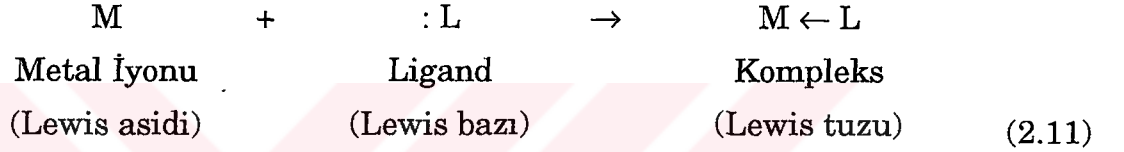
Geçiş metallerinin karışık komplekslerinin kararlılık sabitleri spin echo metodu ile bulunmuştur (35). Ayrıca sulu çözeltilerdeki Fe(III) iyonunun oluşturduğu kompleksin kararlılığının, termodinamik analizi yapılmıştır (36). Çeşitli adsorbanlarda Fe(III)-EDTA kompleksinin adsorbsiyonuna bakılmıştır (37). Fe(III) iyonu ve EDTA'nın oluşturduğu ikili komplekslerden başka; Fe(III)-Fenol-EDTA üçlü kompleksi ve Fe(III)-EDTA-Pirokateşol veya gallik asit ile oluşturduğu üçlü kompleksler de incelenmiştir (38) (39). Fe(III)-EDTA ve bazı anyonların (Cl<sup>-</sup> , F<sup>-</sup> , OAc<sup>-</sup> , BzO<sup>-</sup> , C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> , HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> , CN<sup>-</sup> ) oluşturduğu üçlü komplekslerin pH = 6 ve pH = 8,5'ta elektroforetik ölçümleri yapılmıştır (40). Floroglusin ve EDTA ile Fe(III) iyonunun oluşturduğu üçlü komplekse fotometrik yöntem ve elektroforez yöntemi ile bakılmış, 505 nm de oluşan kırmızı kompleks incelenmiş ve maximum kararlılığa pH = 8,1'de ulaşıldığı saptanmıştır (41).

Bitkilerde Fe(III) iyonunu tayin edebilmek için EDTA kullanılarak potansiyometrik tayin yapılmıştır (42). Gıda maddelerinde Fe(III) ve bunun bileşiklerinin kararlılığı incelenmiştir (43).

## 2.3. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUMU VE KARARLILIĞI

### 2.3.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı

Koordinasyon bileşikleri Lewis asit-baz reaksiyonları sonucunda oluştuğundan birer Lewis asidi olan bütün metal iyonlarının koordinasyon bileşiği verme eğilimi vardır :



Genellikle bütün molekül ve iyonlar en az bir serbest elektron çifti içerdiklerinden 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 metal iyonları kompleksleşme eğilimi en az, geçiş elementleri ise en fazla olan iyonlardır.

Çeşitli ligandlarla yapılan çalışmalar sonucu iki değerlikli geçiş metal iyonlarının komplekslerinin kararlılığının ligandın türüne bağlı olmaksızın  $Pd > Cu > Ni > Pb > Co > Zn > Cd > Fe > Mn$  sırasını izlediği saptanmıştır(44, 45). 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 bazlığı doğrusal bir uygunluk içindedir. Ligandların baziklik kuvveti ile metal komplekslerinin kararlılıkları

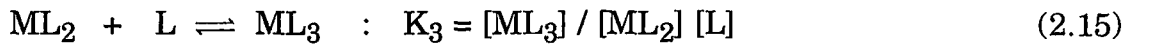
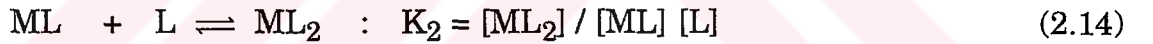
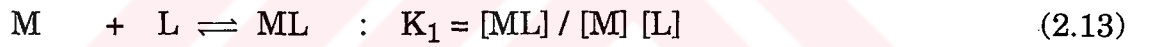
arasındaki ilişki benzer bir seri ligand için,

$$\log K = ApK_a + B \quad (2.12)$$

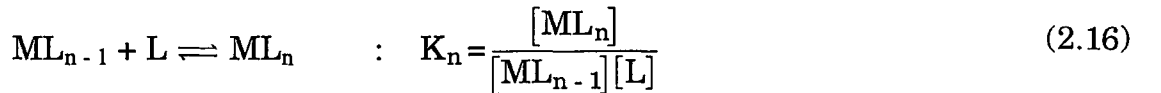
biçimindedir(46). Buradaki A ve B sabitleri ligand ve metale bağlı olmayıp, kompleks bağlarının özelliklerine bağlıdır ve bunun bir ölçüsüdür.  $K_a$  toplam asit sabiti K toplam oluşum sabiti olmak üzere  $pK_a$  nın  $\log K$  ya karşı veya  $K_n$  son dissosiyasyon sabiti olmak üzere  $pK_n$  in  $\log K$  ya karşı grafiği çizildiğinde genellikle bir doğru elde edilir.

### 2.3.2. Kararlılık Sabitleri

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



⋮

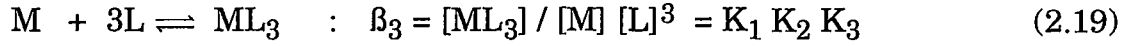
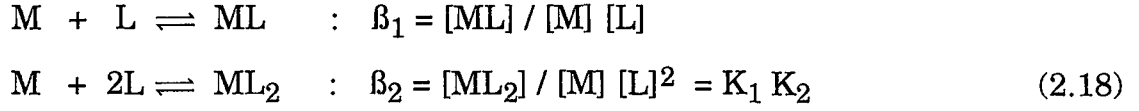


Burada herbir basamağı belirleyen  $K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$  denge sabitlerine **ara basamak oluşum** veya **kararlılık sabitleri** adı verilir. Buna göre  $ML_n$  kompleksi için stokiyometrik kararlılık sabiti,

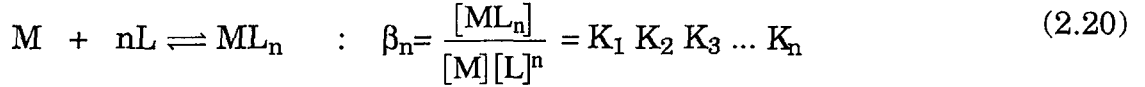
$$C_{K_n} = \frac{[ML]_n}{[ML_{n-1}][L]} \quad (2.17)$$

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





⋮



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

$$\beta_k = K_1 K_2 K_3 \dots K_k \prod_{i=1}^{i=k} K_i \quad (2.21)$$

Buna göre metal kompleksi için toplam kararlılık sabiti,

$$c_{\beta_n} = c_{K_1} c_{K_2} c_{K_3} \dots c_{K_n} \quad (2.22)$$

olur. Buradaki adı geçen sabitler aktivitelere göre belirtilmiş olduklarından gerçek veya termodinamik sabitlerdir. Konsantrasyonlara göre belirtilen görünür sabitlerden bunlara geçebilmek için aktivite katsayılarını gözönüne almak gereklidir. Kararlılık sabitlerinin belirlenmesi ile ilgili ölçümler ancak sulu çözeltilerde veya su içeren karışık çözeltilerde yapılabilir. Seyreltik çözeltilerde aktivite yerine konsantrasyonlar alınabilirse de ideal durumda sapma 0,001 M çözeltilerde bile oldukça büyüktür. Bu hataları önlemek için,  $KNO_3$ ,  $KClO_4$  gibi kompleks oluşturmeyen tuzlar yardımı ile iyonik kuvvet sabit tutulur. Böylece aktivite katsayılarının gerçek değeri bilinmemekle birlikte sabit kabul edilebilir. Bu yolla iyonik kuvveti sabit tutulan çözeltilerden görünür kararlılık sabitleri tayin edilebilir. Buradan, aktivite katsayılarının bire eşit olduğu sonsuz seyreltiklikteki kararlılık sabitleri ekstrapolasyonla bulunabilir. Genellikle aynı deneme koşullarında elde edilen

görünür kararlılık sabitlerinin karşılaştırılması benzer sistemlerin bağıl kararlılıkları hakkında yeterli bilgi verdiğinden görünür kararlılık sabitlerinin hesaplanması ile yetinilir.

## 2.4. KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİNDE KULLANILAN POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLER

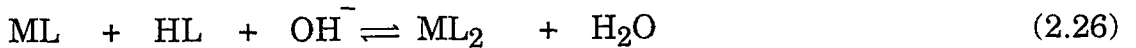
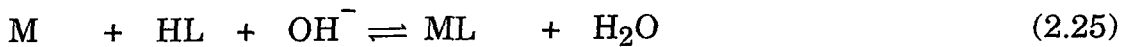
### 2.4.1. Bjerrum Yöntemi

Kelat oluşumu, bir veya daha fazla sayıdaki zayıf asit protonunun ayrılması veya baz konsantrasyonundaki bir azalma ile birlikte yürür. Kelat yapıcı maddelerin asit 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 eşdeğerdedir. 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 (47). 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

$$\bar{n} = \frac{\text{Kompleksleşen ligandın toplam konsantrasyonu}}{\text{Toplam metal konsantrasyonu}} \quad (2.27)$$

$$\bar{n} = \frac{\text{Kompleksleşen ligand}}{T_M} \quad (2.28)$$

$$\bar{n} = \frac{T_L - [\text{serbest ligand}]}{T_M} = \frac{T_L - [L]}{T_M} \quad (2.29)$$

olarak yazılabilir. Burada :

$T_L$  = Ortamda bulunan ligand türlerinin toplam konsantrasyonu

$T_M$  = Ortamda bulunan bütün metal türlerinin toplam konsantrasyonu

$L$  = Serbest ligand konsantrasyonu

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

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N]} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n[ML_n]}{M + \sum_{n=1}^{n=N} [ML_n]} \quad (2.30)$$

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

$$\bar{n} = \frac{K_1[L] + 2K_1 K_2[L]^2 + \dots + NK_1 K_2 \dots K_n[L]^N}{1 + K_1[L] + K_1 K_2[L]^2 + \dots + K_1 K_2 \dots K_n[L]^n} \quad (2.31)$$

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} nK_n[L]^n}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} K_n[L]^n} \quad (2.32)$$

denklemini ele geçeri. 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,

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + N\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (2.33)$$

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

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 iki yol izlenebilir:

1)  $\bar{n} = n - 1/2$  olduğu noktada ortamdaki  $ML_{n-1}$  ve  $ML_n$  türlerinin miktarlarının eşit olduğu olgusuna dayanılarak bütün yarım  $\bar{n}$  değerleri için ligand konsantrasyonunun tersi alınır :

$$k_n = \left( \frac{1}{L} \right)_{\bar{n} = n - \frac{1}{2}} \text{ veya } \log k_n = (pL)_{\bar{n} = n - \frac{1}{2}} \quad (2.34)$$

Bu durum aşağıdaki gibi açıklanabilir.

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

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = \left( \frac{n+1}{n} \right) \left( \frac{N-n+1}{N-n} \right) \quad (2.35)$$

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

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

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = \frac{(n+1)(N-n+1)}{n(N-n)} x^2 \quad (2.36)$$

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

$$k_1 / k_2 = 4 x^2 \quad (2.37)$$

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

$$k = (k_1 \cdot k_2)^{1/2} = K^{1/2} \quad (2.38)$$

$$k_1 = 2 \times k \quad (2.39)$$

$$k_2 = k / 2x \quad (2.40)$$

olur.  $k_1$  ve  $k_2$  nin bu değerleri  $N = 2$  alınarak genel oluşum fonksiyonundan (Formül – 2.31) de yerine konulursa,

$$\bar{n} = \frac{2xk(L) + 2k^2(L)^2}{1 + 2xk(L) + k^2(L)^2} \quad (2.41)$$

elde edilir.  $\bar{n} = 1$  için

$$k = 1 / (L) \quad (2.42)$$

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

$\bar{n} = 1/2$  için (Formül – 2.31) ile (Formül – 2.35) den

$$k_1(L) + \frac{3 [k_1(L)]^2}{4x^2} = 1 \quad (2.43)$$

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

$$k_1 = 1/ (L) \quad (2.44)$$

elde edilir.  $\bar{n} = 3/2$  durumunda ise (Formül - 2.40) ve (Formül – 2.41) den,

$$k_2(L) - \frac{3}{4x^2[k_2(L)]} = 1 \quad (2.45)$$

ve yine x'in büyük değerleri için,

$$k_2 = 1/(L) \quad (2.46)$$

bulunur. Böylece,  $k_1$  ve  $k_2$  ile (L) arasındaki ilişki x'in değerlerine bağlıdır ve yalnız x'in çok büyük olduğu durumlarda çözüm basittir. (Formül - 2.44 ve 2.46). Bu koşullar altında  $k_1$  ve  $k_2$ , k durumunda olduğu gibi  $\bar{n}$  nin  $1/(L)$  veya  $pL$  ye karşı çizilen eğrisinden grafik yolla tayin edilebilir.

Genel olarak

$$k_n = \left( \frac{1}{(L)} \right)_{\bar{n} = n - \frac{1}{2}} \quad (2.47)$$

yazılabilir.

Çeşitli araştırmacılar tarafından bu yöntem geliştirilerek ve değiştirilerek uygulanmıştır. 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 (48).

#### 2.4.2. 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 bili-

nen miktarda standart asit çözeltisi katılması yöntemini getirmişlerdir (48). 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(49). 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.



$$T_M = M^{2+} + ML^+ + ML_2 \quad (2.49)$$

$$T_{HL} = H_2L^+ + HL^+L^- + ML^+ + 2ML_2 \quad (2.50)$$

$$2M^{2+} + ML^+ + H^+ + Na^+ = ClO_4^- + L^- + OH^- \quad (2.51)$$

$$ClO_4^- = A + 2T_M \quad (2.52)$$

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,

$$\bar{n} = \frac{1}{T_M} \left[ T_{HL} - S \left( \frac{K_{NH} + H^+}{K_{NH} + 2H^+} \right) \right] \quad (2.53)$$

$$L^- = \frac{S \cdot K_{NH} \cdot K_{OH}}{H^+ (K_{NH} + 2H^+)} \quad (2.54)$$

olarak elde edilir. Burada,



$$S = T_{HL} + A - Na^+ + OH^- - H^+ \quad (2.55)$$

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,

$$S = 2T_{HL} + A - Na^+ + OH^- - H^+ \quad (2.56)$$

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 metallere oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerini tayin etmişlerdir. Tayinlerdeki olası hata kaynağının bazı metal iyonlarının hidrolizlenmesi olduğu belirtilmektedir.

### 2.4.3. Irving ve Rossotti Yöntemi

IRWING ve ROSSOTTI metal komplekslerinin stabilite tayini yöntemini daha da geliştirmişlerdir (1). Proton ligand kompleksi için oluşum derecesi,

$$\bar{n}_A = \frac{\text{Liganda bağlı toplam proton konsantrasyonu}}{\text{Serbest ligand konsantrasyonu}} \quad (2.57)$$

$$\bar{n}_A = \frac{T_H - [H]}{T_L - \bar{n} \cdot T_M} \quad (2.58)$$

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

Bu bağıntıdan,

$$\text{Serbest ligand konsantrasyonu} = T_L - \bar{n}T_M = \frac{T_H - [H]}{\bar{n}_A} \quad (2.59)$$

olarak bulunur. Bu değer (2.29) da yerine konularak metal-ligand kompleksinin oluşum derecesi için,

$$\bar{n} = \frac{T_L - \frac{T_H - [H]}{n_A}}{T_M} \quad (2.60)$$

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

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_{j=1}^{j=J} j[LH_j]}{\sum_{j=0}^{j=J} [LH_j]} = \frac{\sum_{j=0}^{j=J} jC_\beta H_j[H]^j}{\sum_{j=0}^{j=J} C_\beta H_j[H]^j} \quad (2.61)$$

yazılabilir. Bunların sonucu olarak metale bağlı olmayan ligand konsantrasyonu,

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

$$= [L] \sum_{j=0}^{j=J} C_\beta H_j[H]^j \quad (\beta_0 = 1) \quad (2.62)$$

olur ve buradan

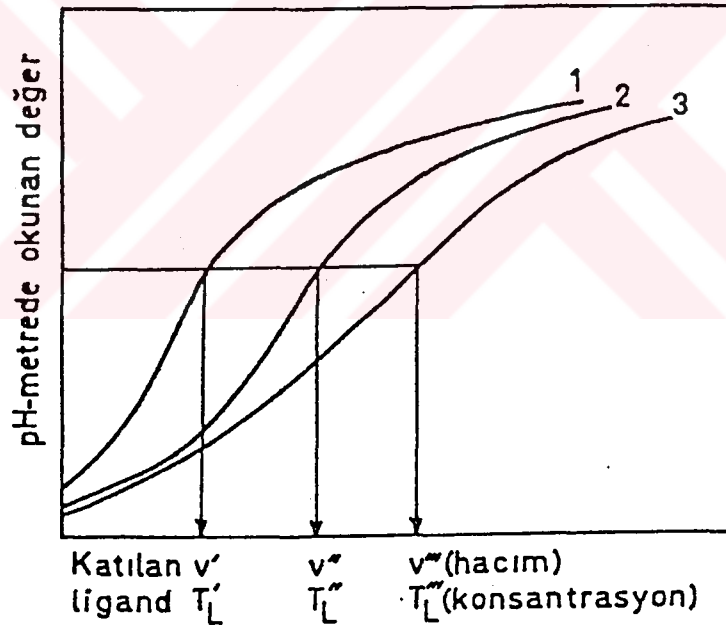
$$pL = \log \frac{\sum_{j=0}^{j=J} C_\beta H_j[H]^j}{T_L - \bar{n} T_M} \quad (2.63)$$

bulunur.

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

$$T_H = E + yT_L - Na + [OH] \quad (2.64)$$

olur. Hidrolizden kaynaklanan son terim genellikle ötekilerin yanında ihmal edilebilir.  $\bar{n}_A$ ,  $\bar{n}$  ve  $pL$  değerlerinin (2.58), (2.60) ve (2.63) denklemlerinden hesaplanması için  $[H]$  değerinin duyarlı olarak bilinmesi gereklidir. Burada iki güçlük ortaya çıkar.



Şekil.-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 bağıl konumları ligandın doğasına bağlıdır.

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

1) Değerler, metal varken veya yokken 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  $[H] \approx E$  elde edilir. Hesaplanan  $T_H - [H]$  değeri [H] daki küçük hatalara büyük oranda bağımlıdır. Aşağıdaki yöntem bu güçlüğü büyük oranda üstesinden gelir. Mineral asidin tek başına titrasyonuna ilişkin

Eğri -1 üzerindeki noktalar

$$[H]' = E' + [OH]' + Na' \quad (2.65)$$

bağıntısıyla verilir. Mineral asit ve ligand karışımının titrasyonuna ilişkin Eğri 2- üzerindeki noktalar (2.58) denkleminde bulunan,

$$[H]'' = E'' + [OH]'' - Na'' + yT_L'' - \bar{n}_A T_L'' \quad (2.66)$$

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

$$\bar{n}_A'' = \frac{(E'' - E') - (Na'' - Na') + yT_L''}{T_L''} \quad (2.67)$$

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 (2.67) bağıntısından,

$$\bar{n}_A = \left[ yT_L^o + \frac{(v' - v'')(N + E^o)}{(V^o + v')} \right] / T_L^o \quad (2.68)$$

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

$$\bar{n}_A = \left[ yT_L^o + \frac{(v' - v'') N}{V^o} \right] / T_L^o \quad (2.68a)$$

bağıntısı elde edilir.  $\bar{n}_A$  değerleri (2.68) veya (2.68a) bağıntılarından kolaylıkla hesaplanır.

2) Diğer bir güçlük (2.61) denkleminde ligand-proton kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında ortaya çıkar. Bu sabitlerden j değerini elde edebilmek için en az j tane birbirinden farklı  $\bar{n}_A$  değeri bilinmelidir (1). Bunların bilinmesi her durumda karşılık olan [H] değerlerinin bilinmesini gerektirir. Sulu çözeltilerde, pH-metre p[H] değeri bilinen tampon çözeltiler kullanılarak ayarlandığından,

$$-\log [H] = p [H] = B \quad (2.69)$$

dir. Burada B = pH - metrede okunan değerdir. VAN UITERT ve HAAS daha genel bir bağıntı vermişlerdir (50).

$$-\log (H) = B + \log (f) + \log U_H^o \quad (2.70)$$

Burada f = hidrojen iyonunun aynı sıcaklık ve iyonik kuvvetteki çözücü karışımındaki aktiflik katsayısı ve  $U_H^o$  = sıfır iyonik kuvvet için düzeltmedir. Bu bağıntı su ve su-dioksan karışımları için eşit oranda geçerlidir; saf etanol için de kullanılabilir (51). Su için  $U_H^o = 1$  ve birim aktiflik katsayısında (H) = 1/ antilog B dir. Genel durumda 1/antilog B = [H] f  $U_H^o$  değerleri (2.61) deki daha güç belirlenebilen [H] değerleri yerine konulursa proton ligand kararlılık sabitlerinin değerleri  $P_{K_j}^H$  ile gösterilen **pratik sabitlere** dönüşür. Pratik sabitler stokiyometrik sabitlerle,

$$C_K H_j = f U_H^0 P_{K_j}^H \quad (2.71a)$$

$$C_\beta H_j = \left( f U_H^0 \right)^j P_{K_j}^H \quad (2.71b)$$

bağıntılarıyla ilişkilidir.  $\log f U_H^0$  değeri bilinen hidrojen iyonu konsantrasyonlarındaki çözeltiler kullanılarak  $p[H]$  nın 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

$$[H]''' = E''' + y T_L''' + [OH]''' - Na''' - \bar{n}_A''' T_L''' - \bar{n}_A''' n''' T_M''' \quad (2.72)$$

yazılabilir. pH- metrede okunan değer B ve bu çözeltinin iyonik kuvveti (2.66) dekinin aynı ise 2 eğrisi üzerindeki aynı B ordinatına sahip bir nokta için  $[H]'' = [H]'''$ ,  $[OH]'' = [OH]'''$  ve  $\bar{n}_A'' = \bar{n}_A'''$  olur. Böylece,

$$\bar{n}'' = (E'' - E''') + (T_L'' - T_L''') (y - \bar{n}_A'') - (Na'' - Na''') / \bar{n}_A''' T_M''' \quad (2.73)$$

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

$$\bar{n}''' = (v''' - v'') N + E^0 + T_L^0 (y - \bar{n}_A'') / (V^0 + v'') / \bar{n}_A''' T_M''' \quad (2.74)$$

elde edilir.  $N \gg E^0$  ve  $V^0 \gg v''$  olması durumunda (2.74) bağıntısı aşağıdaki biçimi alır.

$$\bar{n}''' = (v''' - v'') N / V^0 \bar{n}_A''' T_M''' \quad (2.74a)$$

(2.68) - (2.74) veya (2.68a) - (2.74a) denklemleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda önemsenecek oranda büyük bir fark yoktur.  $\bar{n}_A$  değerleri

herbir pH-metre okuması B yardımıyla (2.68) denkleminde bulunabilir ve  $\bar{n}$  değerleri de karşılık olan hidrojen iyonu aktivitesi veya konsantrasyonu kesin olarak bilinmeksizin pH metre-okumalarından doğrudan hesaplanabilir (2.63) denkleminde pL nin hesaplanması [H] nin bilinmesini gerektirir fakat basit bir dönüşümle,

$$pL = \log \left[ \sum_{j=0}^{j=J} \frac{C_{\beta_j^H}}{(fU_H^o)^j} ([H] fU_H^o)^j / (T_L - \bar{n} T_M) \right] \quad (2.75)$$

$$= \log \left[ \sum_{j=0}^{j=J} P_{\beta_j^H} (1/\text{antilog } B)^j / (T_L - \bar{n} T_M) \right] \quad (2.63a)$$

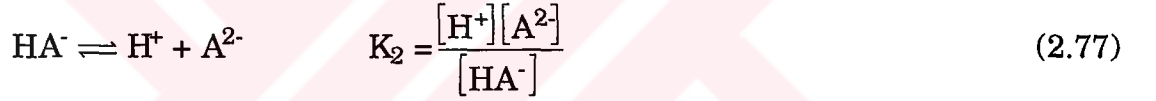
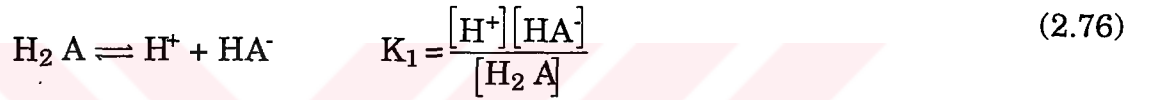
elde edilir. Böylece (2.63) denklemini aynı olarak kalmakla birlikte (i) [H] yerine 1/antilog B değerleri geçmiş (ii) pratik toplam kararlılık sabitleri  $P_{\beta_j^H}$  (daha önce ligand-proton kompleksleri için elde edilmiş) stokiyometrik  $C_{\beta_j^H}$  sabitleri yerine kullanılmıştır.

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

## 2.5. ORTAMDAKİ TÜRLERİN KONSANTRASYONLARININ pH İLE DEĞİŞİMİ (52)

Pek çok durumda  $[H^+]$  veya ana türün konsantrasyonunun hesaplanması tam gerçeği yansıtmayabilir. Bir asit-baz indikatörünün iki biçiminin bağıl konsantrasyonlarının bulunması, bir tamponun iyonik kuvvetinin değişimi veya kompleks oluşturan bir reaktifin çözeltildeki çeşitli türlerinin bulunması gibi durumlarda, ortamdaki diğer türlerin bağıl konsantrasyonlarının hesaplanmaları gerekebilir.

Bir diprotik asit durumunda çözeltildeki dengeler;



dir. Ortamda bulunan türler  $H_2A$ ,  $HA^-$ ,  $A^{2-}$  ve bunların mol fraksiyonları  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  olsun. Asidin toplam konsantrasyonu

$$C_T = [H_2 A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (2.78)$$

dur.  $[HA^-]$  ve  $[A^{2-}]$  (2.76) ve (2.77) den hesaplanarak (2.78) da yerine konursa,

$$C_T = [H_2 A] + \frac{K_1 [H_2 A]}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2 [H_2 A]}{[H^+]^2} \quad (2.79)$$

olur. Bu durumda  $[H_2A]$  nın mol fraksiyonu,

$$\alpha_0 = \frac{[H_2 A]}{C_T} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad (2.80)$$



[HA<sup>-</sup>] nın mol fraksiyonu,

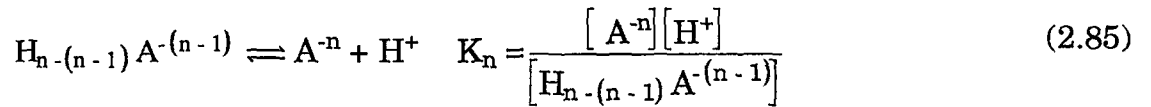
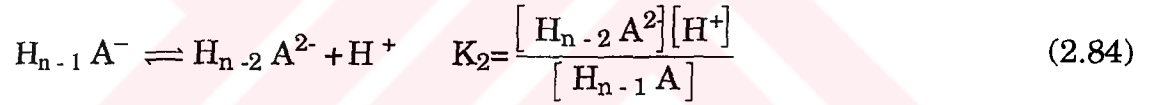
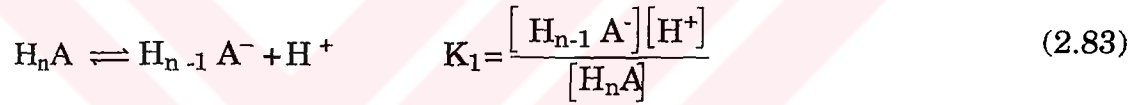
$$\alpha_1 = \frac{[\text{HA}^-]}{C_T} = \frac{K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (2.81)$$

[A<sup>2-</sup>] nın mol fraksiyonu,

$$\alpha_2 = \frac{[\text{A}^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (2.82)$$

olur.

Bir poliprotik asit durumunda ise,



dir. H<sub>n</sub>A asidinin toplam konsantrasyonu ortamdaki türlerin konsantrasyonları toplamıdır.

$$C_T = [\text{H}_n\text{A}] + [\text{H}_{n-1}\text{A}^-] + \dots + [\text{HA}^{-n+1}] + [\text{A}^{-n}] \quad (2.86)$$

Herbir türü K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, ..., K<sub>n</sub> (2.83, 2.84, 2.85) cinsinden yazarsak (2.80) formülündeki payda,

$$[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1 K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n \quad (2.87)$$

biçimini alır.

O halde,  $[H_n A]$  nin mol fraksiyonu,

$$\alpha_0 = \frac{[H_n A]}{C_T} = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1 K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (2.88)$$

$[H_{n-1} A^-]$  nin mol fraksiyonu,

$$\alpha_1 = \frac{[H_{n-1} A^-]}{C_T} = \frac{K_1 [H^+]^{n-1}}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (2.89)$$

$[H_{n-2} A^{2-}]$  nin mol fraksiyonu,

$$\alpha_2 = \frac{[H_{n-2} A^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1 K_2 [H^+]^{n-2}}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (2.90)$$

ve  $[A^{n-}]$  nin mol fraksiyonu

$$\alpha_n = \frac{[A^{n-}]}{C_T} = \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (2.91)$$

olarak bulunur.

Her bir tür için  $\alpha = f(\text{pH})$  grafiği çizilerek, belirli bir pH değerinde türlerin bağıl bolluklarını izlemek mümkün olur.

## 2.6. KOŞULLU OLUŞUM SABİTLERİ (52)

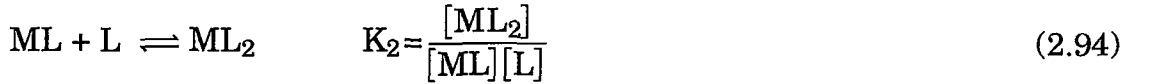
Bir kompleksleşme reaksiyonunda, çözeltilerde ligandan farklı olarak, metal iyonu ile kompleks oluşturabilecek bir başka iyonun veya maddenin varlığı durumunda, metal-ligand kompleksinin oluşum sabiti reaksiyon hakkında yeterli fikir vermeyebilir. Ringbom'un işaret ettiği gibi çözeltilerdeki her türün konsantrasyonunun ve bu türlerin reaksiyonun tamamlanmasındaki etkisinin bilinmesi gereklidir.

Böyle bir yan reaksiyonun olduğu durumda hesaplamalar basitçe şu şekilde yapılır.

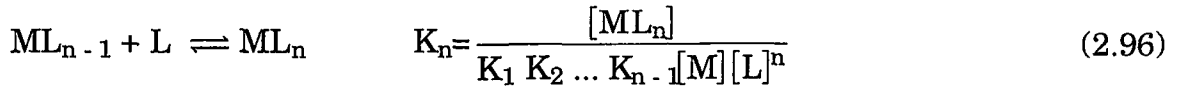
Ligandın metal iyonu ile koordinasyona girmemiş tüm türlerinin toplam konsantrasyonu  $[L']$  olsun;

$$[L'] = [H_n L] + [H_{n-1} L^-] + \dots + [HL^{-n+1}] + [L^{-n}] \quad (2.92)$$

Kompleksleşme reaksiyonunun denge sabiti genel olarak;



$$= \frac{[ML_2]}{K_1[M][L]^2} \quad (2.95)$$



veya arabasamak oluşum sabitleri ( $K_1, K_2, \dots, K_n$ ) yerine,

$$K_1 K_2 \dots K_{n-1} K_n = K \quad (2.97)$$

alınarak,

$$K = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (2.98)$$

bulunur.

Belirli bir pH değerinde kompleksleşmemiş serbest ligandın konsantrasyonu  $[L]$ , mol fraksiyonu  $\alpha_L$  ile  $[L']$  den bulunur.

$$[L] = \alpha_L \cdot [L'] \quad (2.99)$$

Öte yandan ligandla kompleks oluşturanın dışındaki gerek serbest halde, gerekse ortamdaki diğer kompleks yapıcı iyon veya maddelerle (Y) kompleks yapan metal iyonlarının toplam konsantrasyonu  $[M']$  olsun;

$$[M'] = [M] + [MY] + [MY_2] + \dots + [MY_n] \quad (2.100)$$

O halde, ligand için  $[L']$ , metal için  $[M']$  belirli koşullardaki gerçek değerleri göstermektedir. Bu durumda oluşum sabit K yerine

$$K' = \frac{[ML_n]}{[M'] [L']^n} \quad (2.101)$$

yazılır. Buna **koşullu oluşum sabiti** adı verilir.

Belirli bir pH değerindeki kompleksleşmemiş serbest metal konsantrasyonu, mol fraksiyonu  $\alpha_M$  ile  $[M']$  den bulunabilirler

$$[M] = \alpha_M \cdot [M'] \quad (2.102)$$

(2.100) bağıntısı aşağıdaki biçimde yazılabilir.

$$[M'] = [M] + K_1 [M] [Y] + K_1 K_2 [M] [Y]^2 + \dots + K_1 K_2 \dots K_n [M] [Y]^n \quad (2.103)$$

$$[M'] = [M] \left[ 1 + K_1 [Y] + K_1 K_2 [Y]^2 + \dots + K_1 K_2 \dots K_n [Y]^n \right] \quad (2.104)$$

(2.102) den  $\alpha_M = \frac{[M]}{[M']}$  yazılır.

$[M']$  nün (2.104) daki değeri burada yerine konursa,

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + K_1 [Y] + K_1 K_2 [Y]^2 + \dots + K_1 K_2 \dots K_n [Y]^n} \quad (2.105)$$

bulunur.

Buna göre koşullu oluşum sabiti  $K'$  (2.101) formülünde,

$$K' = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L^n \quad (2.106)$$

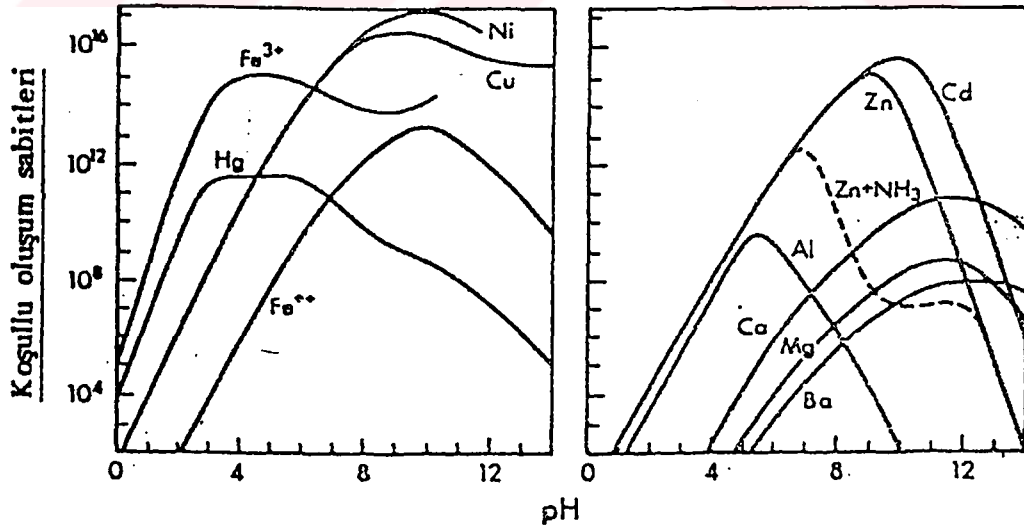
ve (2.100) deki  $K$  (2.106) da yerine konursa,

$$K' = K \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L^n \quad (2.107)$$

olarak bulunur.

Koşullu oluşum sabitleri, oluşum sabitlerinden daha küçüktür veya belirli bir koşulda maksimum olarak oluşum sabitine eşit olabilir.

Örneğin yardımcı kompleks yapıcı ligandın  $[OH^-]$  ve gerçek ligandın EDTA olduğu durumdaki çeşitli metallerin koşullu oluşum sabitlerinin pH la değişimi (Grafik -2.1) de görülmektedir:



Grafik- 2.1. Metal-EDTA Komplekslerinin koşullu oluşum sabitlerinin pH'a göre değişimleri

## 3. DENEL BÖLÜM

### 3.1. ÖN İNCELEMELER

#### 3.1.1. Kullanılan Alet ve Maddeler

Analitik saflıkta perklorat asidi "Merck", Sodyum perklorat "Merck"; Metal çözeltisinin hazırlanması için Demir(III) nitrat "Merck" kullanıldı. Standart 0,1 N NaOH çözeltisi "Titrisol Merck Art. 9959" dan hazırlandı. Metal tuzu çözeltileri hazırlandıktan sonra "Titrisol Merck 9992" 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilerek ayarlandı. Ligand olarak Sülfosalisilik asit ve Etilendiamintetraasetikasit disodyum tuzu "Merck" kullanıldı.

Potansiyometrik titrasyonlar sırasında pH ölçümleri "Metrohm 654" pH-metre ve buna bağlı cam elektrod yardımı ile yapıldı. Büret olarak "Metrohm Multi-Bürette E 485" kullanıldı. Hesaplamalarda "Arc Proturbo 88" tipi bilgisayar kullanıldı.

#### 3.1.2. Metal ve Ligand Çözeltilerinin Hazırlanması

Fe(III) çözeltisi  $1.10^{-2}M$  olarak hazırlandı ve konsantrasyonu Sülfosalisilik asit indikatörlüğünde 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilerek belirlendi.

Ligand çözeltilerinden \*Sülfosalisilik asit (SSA)  $5.10^{-3}M$  konsantrasyonunda, \*\*Etilendiamintetraasetikasitdisodyumtuzu (EDTA) ve  $1.10^{-2}M$  konsantrasyonunda hazırlanarak kullanıldı.

---

\* Sülfosalisilik asit (SSA) olarak,

\*\* Etilendiamintetraasetikasitdisodyumtuzu (EDTA) olarak gösterilecektir.

## 3.2. PROTONLANMA SABİTLERİNİN TAYİNİ

### 3.2.1. Potansiyometrik Titrasyonlar

a) Başlangıç konsantrasyonu  $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$  olan SSA çözeltisine farklı konsantrasyonlarda  $\text{NaClO}_4$  katılarak farklı iyonik kuvvetlerde çalışıldı. Hazırlanan titrasyon karışımlarının bileşimleri Çizelge (3.1) verilmiştir.

Çizelge – 3.1. : Titrasyon karışımları

KARIŞIM		1	2	3	4
$\text{HClO}_4$ (0,10 M)	mL	5.00	5.00	5.00	5.00
SSA ( $5 \times 10^{-3}$ M)	mL	20.00	20.00	20.00	20.00
$\text{NaClO}_4$ (1,00 M)	mL	0.60	1.25	2.50	5.00
$\text{H}_2\text{O}$	mL	24.40	23.75	22.50	20.00
TOPLAM HACIM	mL	50.00	50.00	50.00	50.00
İYONİK KUVVET		0.022	0.035	0.060	0.110

Farklı iyonik kuvvetlerde hazırlanan  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  + SSA karışım çözeltileri potansiyometrik olarak titre edildi. Çözeltilerin iyonik kuvvetler  $\text{NaClO}_4$  katılarak ayarlandı. İyonik kuvvetlerin hesaplanmasında çözeltide bulunan  $\text{HClO}_4$  ile  $\text{NaClO}_4$  göz önüne alındı ve öteki bileşenlerden kaynaklanan iyonik kuvvet ihmal edildi.

Potansiyometrik titrasyona ilişkin değerler (Çizelge – 3.2) (Çizelge – 3.3), (Çizelge – 3.4), (Çizelge – 3.5) de verilmiştir ve bu değerlere ilişkin eğriler (Grafik – 3.1), (Grafik – 3.2), (Grafik – 3.3), (Grafik – 3.4) de verilmiştir.

Çizelge – 3.2 : SSA ve HClO<sub>4</sub>'ün potansiyometrik titrasyon değerleri (I = 0,022)

(0,6 mL 1M NaClO<sub>4</sub>)

0,10 M NaOH mL	pH		0,10 M NaOH mL	pH	
	SSA	HClO <sub>4</sub>		SSA	HClO <sub>4</sub>
0.0	2.12	2.20	4.0	2.53	2.90
0.2	2.13	2.20	4.2	2.60	3.00
0.4	2.14	2.21	4.4	2.60	3.10
0.6	2.20	2.23	4.6	2.65	3.33
0.8	2.20	2.25	4.8	2.70	3.80
1.0	2.20	2.30	5.0	2.74	9.33
1.2	2.20	2.30	5.2	2.80	10.40
1.4	2.22	2.31	5.4	2.90	10.70
1.6	2.24	2.34	5.6	2.94	10.80
1.8	2.25	2.40	5.8	3.04	11.00
2.0	2.30	2.40	6.0	3.20	11.10
2.2	2.30	2.42	6.2	3.30	
2.4	2.31	2.50	6.4	3.50	
2.6	2.33	2.50	6.6	3.90	
2.8	2.40	2.52	6.8	9.50	
3.0	2.40	2.55	7.0	10.31	
3.2	2.41	2.60	7.2	10.60	
3.4	2.44	2.65	7.4	10.81	
3.6	2.50	2.72	7.6	11.00	
3.8	2.50	2.80	7.8	11.04	



Çizelge – 3.3 : SSA ve HClO<sub>4</sub>'ün potansiyometrik titrasyon değerleri (I = 0,035)

(1,25 mL 1M NaClO<sub>4</sub>)

0,10 M NaOH mL	pH		0,10 M NaOH mL	pH	
	SSA	HClO <sub>4</sub>		SSA	HClO <sub>4</sub>
0.0	2.12	2.20	4.4	2.60	3.23
0.2	2.14	2.20	4.6	2.61	3.54
0.4	2.20	2.21	4.8	2.65	6.00
0.6	2.20	2.23	5.0	2.70	10.20
0.8	2.20	2.30	5.2	2.80	10.60
1.0	2.20	2.30	5.4	2.81	10.80
1.2	2.20	2.30	5.6	2.90	10.90
1.4	2.21	2.32	5.8	3.00	11.04
1.6	2.23	2.34	6.0	3.10	
1.8	2.24	2.40	6.2	3.20	
2.0	2.30	2.40	6.4	3.40	
2.2	2.30	2.43	6.6	3.70	
2.4	2.30	2.50	6.8	4.71	
2.6	2.32	2.50	7.0	9.81	
2.8	2.40	2.54	7.2	10.40	
3.0	2.40	2.60	7.4	10.60	
3.2	2.40	2.64	7.6	10.70	
3.4	2.42	2.70	7.8	10.80	
3.6	2.44	2.80	8.0	10.90	
3.8	2.50	2.83	8.2	11.00	
4.0	2.50	2.93	8.4	11.10	
4.2	2.54	3.10			

Çizelge – 3.4 : SSA ve HClO<sub>4</sub>'ün potansiyometrik titrasyon değerleri (I = 0,060)

(2,5 mL 1M NaClO<sub>4</sub>)

0,10 M NaOH mL	pH		0,10 M NaOH mL	pH	
	SSA	HClO <sub>4</sub>		SSA	HClO <sub>4</sub>
0.0	2.03	2.05	4.4	2.50	3.02
0.2	2.10	2.10	4.6	2.54	3.23
0.4	2.10	2.10	4.8	2.60	3.74
0.6	2.10	2.10	5.0	2.63	9.40
0.8	2.10	2.12	5.2	2.70	10.30
1.0	2.11	2.14	5.4	2.80	10.60
1.2	2.13	2.20	5.6	2.84	10.70
1.4	2.14	2.20	5.8	2.92	10.90
1.6	2.20	2.20	6.0	3.05	11.00
1.8	2.20	2.23	6.2	3.21	11.04
2.0	2.20	2.30	6.4	3.44	
2.2	2.20	2.30	6.6	4.00	
2.4	2.22	2.33	6.8	9.51	
2.6	2.24	2.40	7.0	10.10	
2.8	2.30	2.40	7.2	10.40	
3.0	2.30	2.44	7.4	10.60	
3.2	2.31	2.50	7.6	10.70	
3.4	2.33	2.54	7.8	10.80	
3.6	2.40	2.60	8.0	10.90	
3.8	2.40	2.70	8.2	11.00	
4.0	2.42	2.80			
4.2	2.50	2.90			

Çizelge – 3.5 : SSA ve HClO<sub>4</sub>'ün potansiyometrik titrasyon değerleri (I = 0,110)

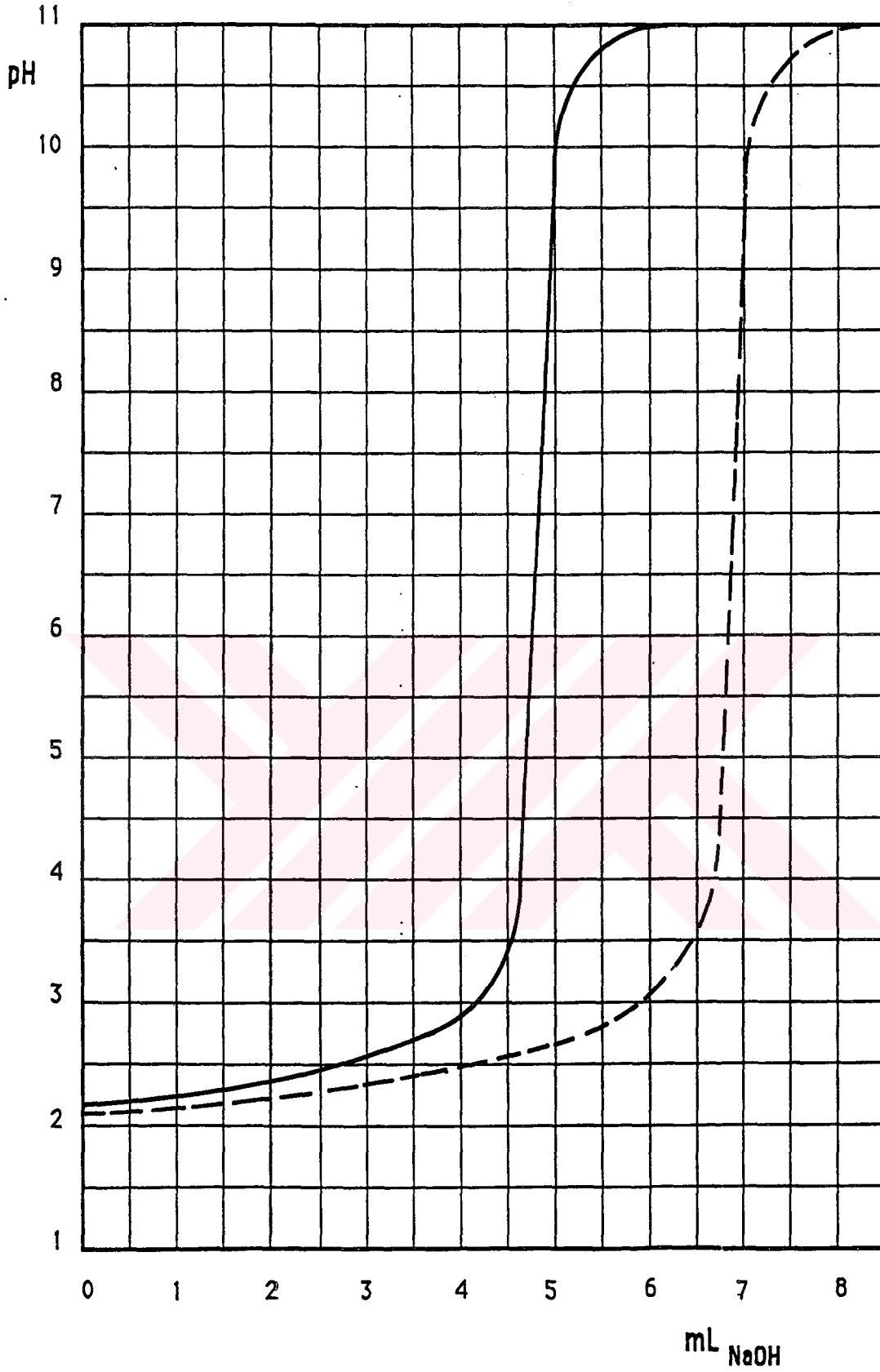
(5 mL 1M NaClO<sub>4</sub>)

0,10 M NaOH mL	pH		0,10 M NaOH mL	pH	
	SSA	HClO <sub>4</sub>		SSA	HClO <sub>4</sub>
0.0	1.70	1.80	4.2	2.22	2.80
0.2	1.72	1.82	4.4	2.30	3.00
0.4	1.73	1.84	4.6	2.31	3.32
0.6	1.80	1.90	4.8	2.40	6.60
0.8	1.80	1.90	5.0	2.42	10.30
1.0	1.80	1.90	5.2	2.50	10.60
1.2	1.80	1.93	5.4	2.60	10.80
1.4	1.82	2.00	5.6	2.70	11.00
1.6	1.84	2.00	5.8	2.74	11.10
1.8	1.90	2.02	6.0	2.90	
2.0	1.90	2.04	6.2	3.10	
2.2	1.91	2.10	6.4	3.31	
2.4	1.93	2.12	6.6	3.91	
2.6	2.00	2.20	6.8	10.10	
2.8	2.00	2.20	7.0	10.50	
3.0	2.02	2.30	7.2	10.80	
3.2	2.04	2.31	7.4	10.90	
3.4	2.10	2.40	7.6	11.00	
3.6	2.10	2.44	7.8	11.10	
3.8	2.14	2.53			
4.0	2.20	2.63			



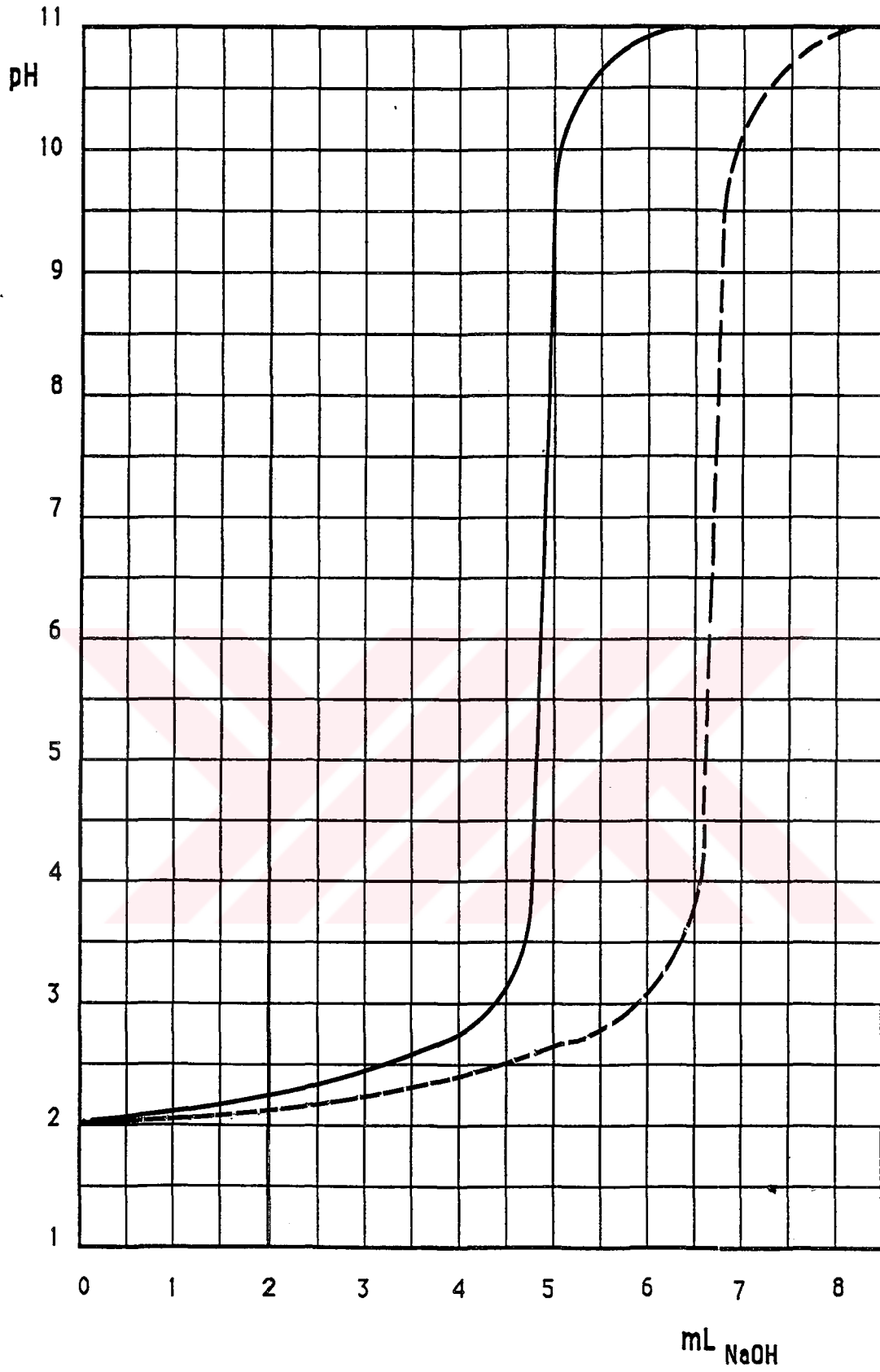
Grafik - 3.1 :  $\text{HClO}_4$  ve (Ligand +  $\text{HClO}_4$ ) karışımının potansiyometrik titrasyon eğrileri ( $I = 0,022$ )

—  $\text{HClO}_4$   
 - - - - SSA



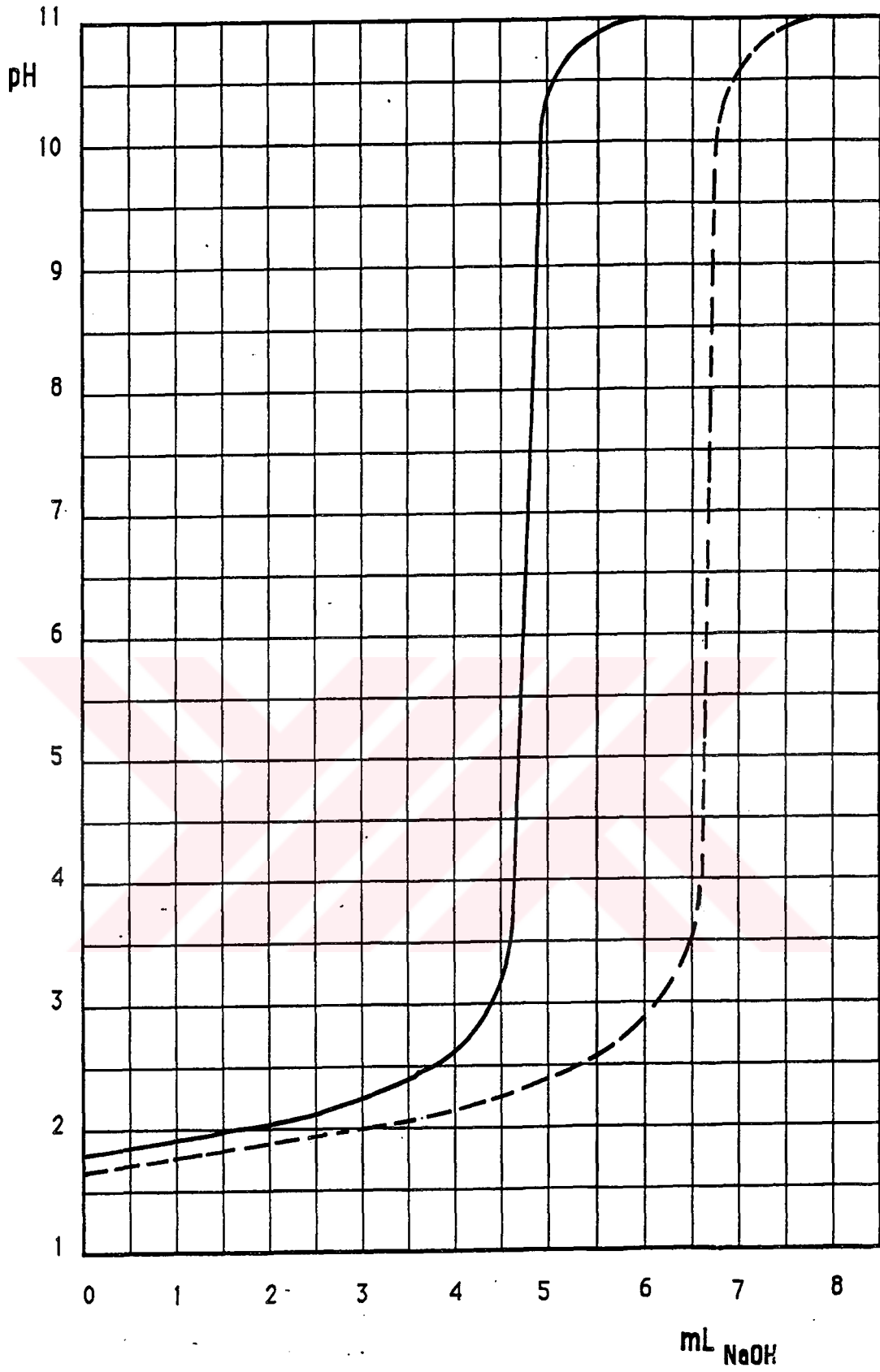
Grafik - 3.2 : HClO<sub>4</sub> ve (Ligand + HClO<sub>4</sub>) karışımının potansiyometrik titrasyon eğrileri (I = 0,035)

— HClO<sub>4</sub>  
 - - - - SSA



Grafik - 3.3 : HClO<sub>4</sub> ve (Ligand + HClO<sub>4</sub>) karışımının potansiyometrik titrasyon eğrileri (I = 0,060)

———— HClO<sub>4</sub>  
 ----- SSA



Grafik - 3.4 :  $\text{HClO}_4$  ve (Ligand +  $\text{HClO}_4$ ) karışımının potansiyometrik titrasyon eğrileri ( $I = 0,110$ )

—  $\text{HClO}_4$   
 - - - - SSA

b) Ligandın protonlanma sabitlerinin bulunması için IRWING ve ROSSOTTI tarafından verilen yöntem (2.4.3) uyarınca HClO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> + SSA içeren çözeltilerin titrasyon eğrileri kullanılarak SSA çeşitli iyonik kuvvetlerdeki protonlanma sabitleri hesaplandı. Hesaplama için,

$$\bar{n}_A = y + \frac{(V_1 - V_2)(N + E^\circ)}{(V^\circ + V_1)T^\circ_L} \quad (3.1)$$

formülü kullanıldı. Burada :

$$V^\circ = \text{Başlangıç hacmi} = 50 \text{ mL}$$

$$N = \text{Bazın normalitesi} = 0,1 \text{ N}$$

$$T^\circ_L = \text{Ligand konsantrasyonu} = 2.10^{-3} \text{ M}$$

$$E^\circ = \text{HClO}_4 \text{ konsantrasyonu} = 0,0096 \text{ M}$$

$$Y^* = \text{Verilen proton sayısı} = 3 \text{ dür.}$$

(Grafik – 3.1); (Grafik – 3.2) ; (Grafik – 3.3) ; (Grafik – 3.4) ; den okunan V<sub>1</sub> , V<sub>2</sub> hacimleri yardımıyla SSA için çeşitli pH değerlerine karşılık olan  $\bar{n}_A$  değerleri hesaplandı. Elde edilen  $\bar{n}_A$  değerleri yardımıyla  $\bar{n}_A = f(\text{pH})$  grafiği çizildi. Sonuçlar (Çizelge – 3.6) ; (Çizelge – 3.7) ; (Çizelge – 3.8) ; (Çizelge – 3.9) ve (Grafik – 3.5) ; (Grafik – 3.6) ; (Grafik – 3.7) ; (Grafik – 3.8) de verilmiştir.

Bu grafiklerden farklı iyonik kuvvetler için  $\bar{n}_A$  nın 1,5 değerine karşılık olan 2. protonlanma sabitleri bulundu. Bulunan değerler (Çizelge – 3.10) ve (Çizelge – 3.11) de gösterilmiştir. Yalnızca  $\bar{n}_A$ 'nın 1,5 literatür değeri ile uyum içinde olduğu görülmüştür.  $\bar{n}_A$  'nın değerine karşılık olan 2. protonlanma sabitini farklı iyonik kuvvetlerin kareköklerine göre değişimi (Grafik – 3.9)'da verilmiştir. Çalışma koşullarında  $\bar{n}_A = 0,5$  değeri okunamadığı için 1. protonlanma sabiti bulunamamış, hesaplamalarda literatür değeri olan  $\log K_1 = 11,74$  alınmıştır.

---

\* Y sabiti ligandın yapısında bulunan asidik proton sayısıdır.



$$\bar{n}_L = y + \frac{(V_3 - V_2) [N + E^\circ + T^\circ_L (y - \bar{n}_A)]}{(V^\circ + V_2) \bar{n}_A T^\circ_M} \quad (3.2)$$

formülü kullanıldı. Burada;

$V^\circ$  = Başlangıç hacmi

$N$  = Bazın normalitesi

$T^\circ_L$  = Ligand konsantrasyonu

$E^\circ$  = Asit konsantrasyonu

$T^\circ_M$  = Metal konsantrasyonu

$y$  = Verilen proton sayısı

pL değerlerinin hesaplanması ise;

$$pL = \text{Log} \left( \frac{1 + \beta_1 [H^+] + \beta_2 [H^+]^2 + \beta_3 [H^+]^3}{T^\circ_{L-\bar{n}} \cdot T^\circ_M} \right) \quad (3.3)$$

formülü kullanıldı. Burada

SSA için :

$$\beta_1 = K_1 = 5,495.10^{11}$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = 3,98.10^{14}$$

alındı . Hesaplamalarda kullanılan bilgisayar programı Ek-1 dedir.

**Çizelge - 3.6 :** SSA'in pH,  $\bar{n}_A$  değerleri (I = 0,022)

pH	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	$\bar{n}_A$
2.30	1.40	2.40	1.93
2.50	2.60	4.00	1.54
3.00	4.30	5.70	1.60
3.50	4.70	6.40	1.30
4.00	4.80	6.65	1.20
4.50	4.80	6.70	1.10
5.00	4.85	6.70	1.20
5.50	4.85	6.70	1.20
6.00	4.90	6.70	1.20
6.50	4.90	6.70	1.20
7.00	4.95	6.75	1.20

**Çizelge - 3.7 :** SSA'in pH,  $\bar{n}_A$  değerleri (I = 0,035)

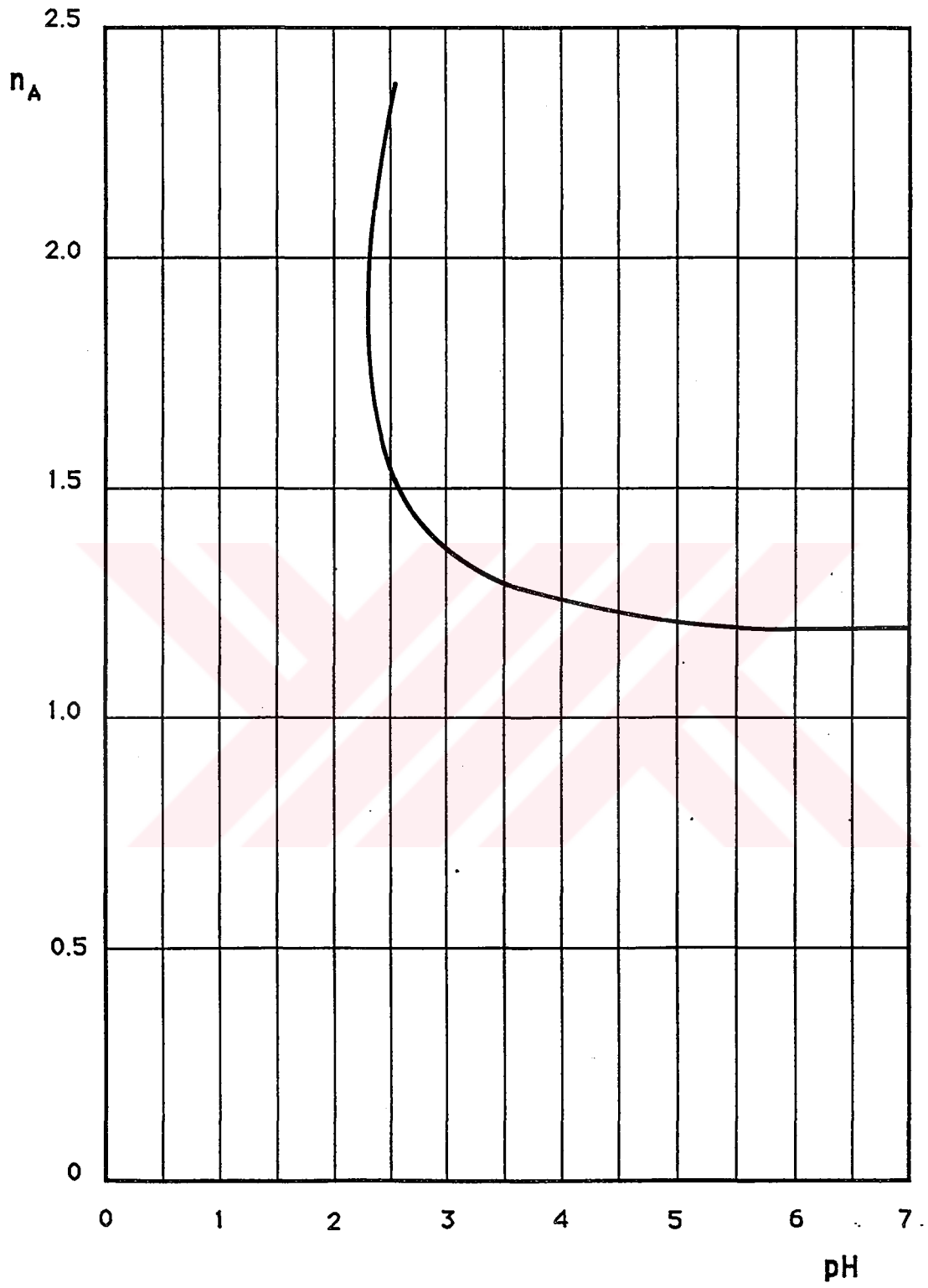
pH	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	$\bar{n}_A$
2.30	1.00	1.80	2.14
2.50	2.60	4.00	1.54
3.00	4.20	5.90	1.30
3.50	4.55	6.50	1.04
4.00	4.60	6.60	1.00
4.50	4.70	6.70	1.00
5.00	4.70	6.70	1.00
5.50	4.75	6.75	1.00
6.00	4.75	6.75	1.00
6.50	4.80	6.80	1.00
7.00	4.85	6.85	1.00

**Çizelge – 3.8 :** SSA'in pH,  $\bar{n}_A$  değerleri (I = 0,060)

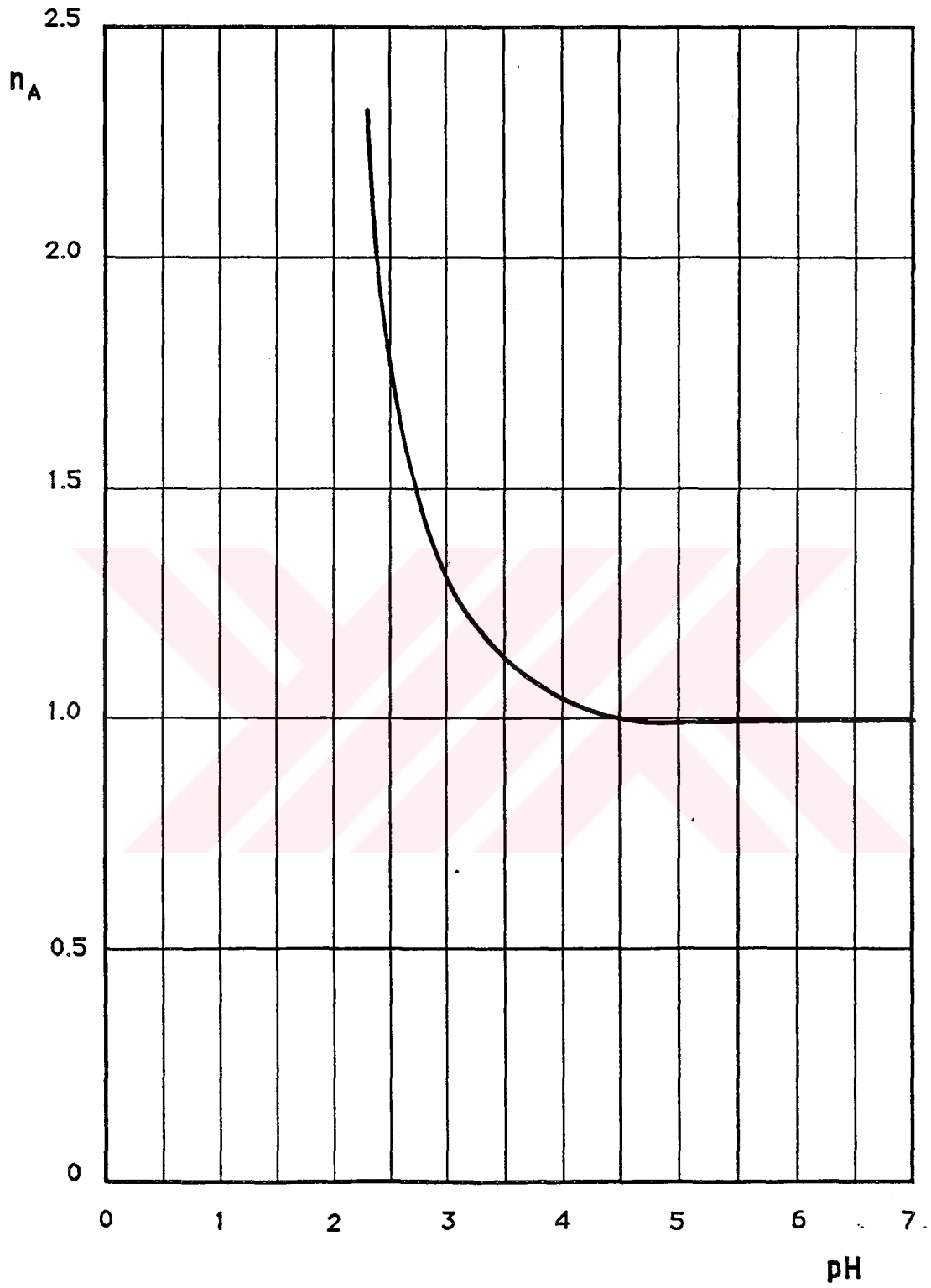
pH	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	$\bar{n}_A$
2.30	2.00	3.00	1.94
2.50	3.10	4.40	1.70
3.00	4.40	6.00	1.40
3.50	4.75	6.45	1.30
4.00	4.80	6.60	1.20
4.50	4.80	6.60	1.20
5.00	4.85	6.65	1.20
5.50	4.85	6.70	1.20
6.00	4.90	6.70	1.20
6.50	4.90	6.70	1.20
7.00	4.90	6.70	1.20

**Çizelge – 3.9 :** SSA'in pH,  $\bar{n}_A$  değerleri (I = 0,110)

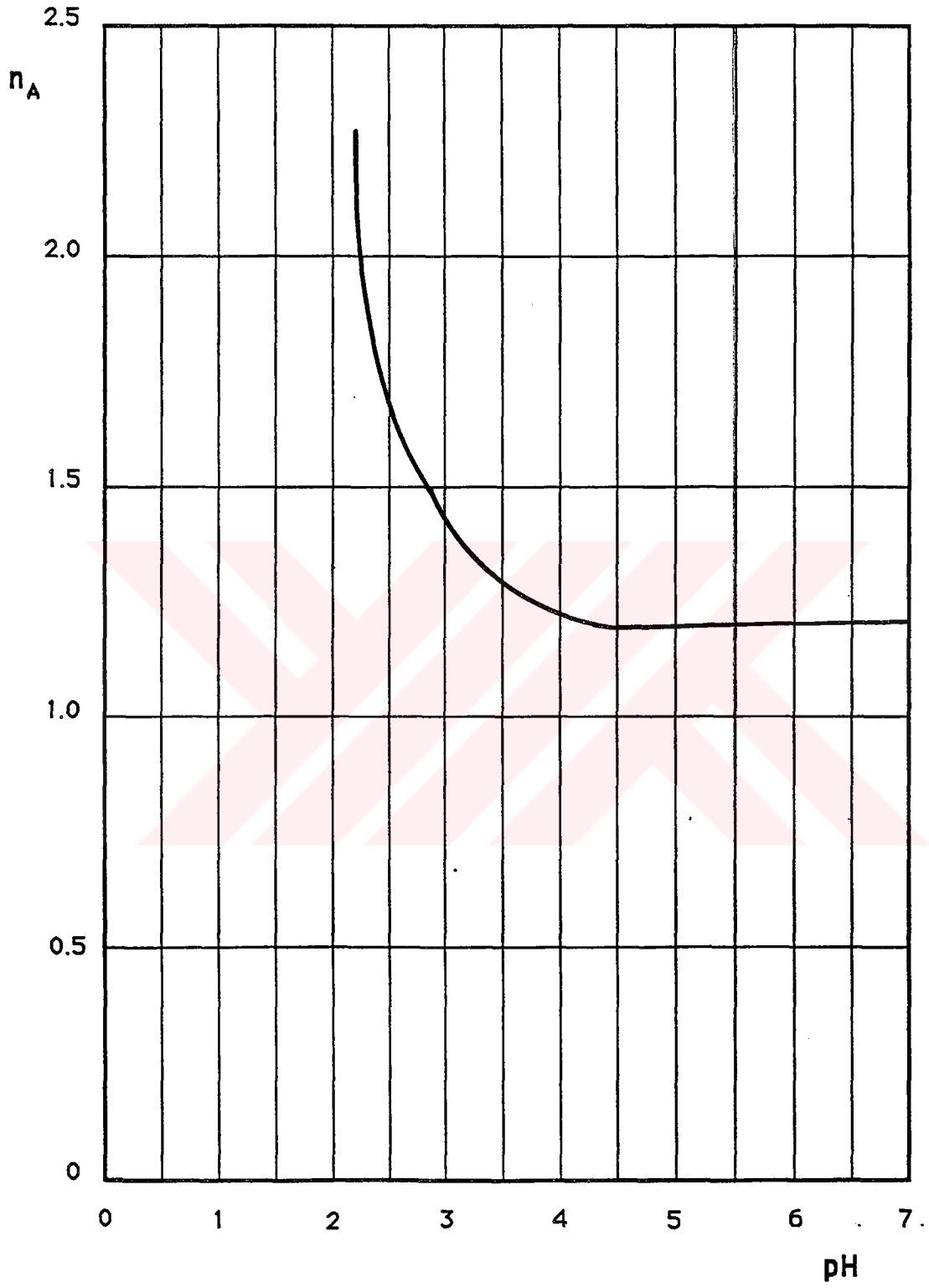
pH	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	$\bar{n}_A$
2.30	3.00	4.50	1.50
2.50	3.60	5.20	1.40
3.00	4.50	6.20	1.30
3.50	4.60	6.50	1.10
4.00	4.70	6.60	1.10
4.50	4.75	6.60	1.20
5.00	4.75	6.65	1.10
5.50	4.80	6.65	1.20
6.00	4.80	6.70	1.10
6.50	4.80	6.70	1.10
7.00	4.80	6.70	1.10



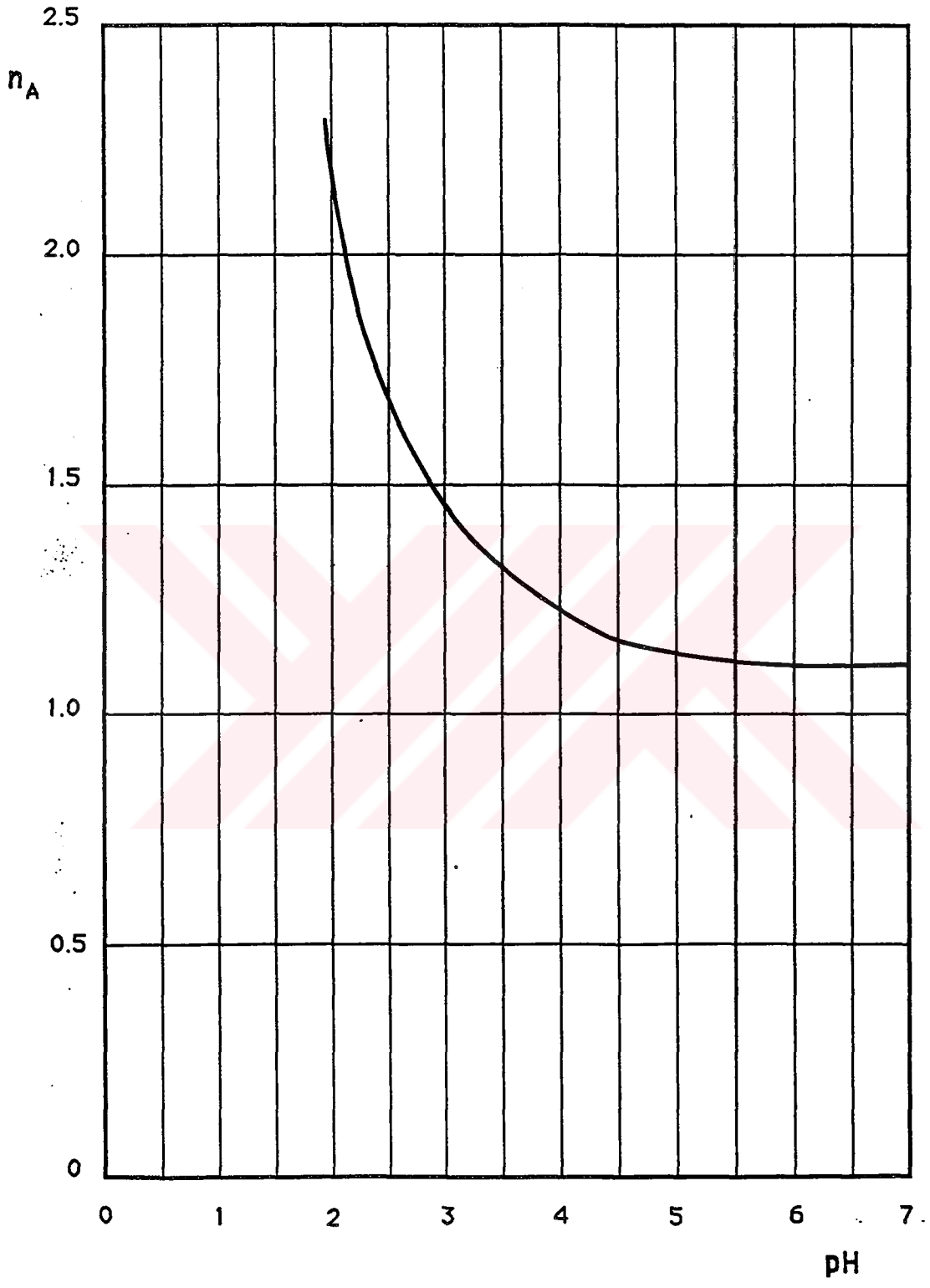
Grafik - 3.5 : Ligandın  $\bar{n}_A = f(\text{pH})$  eğrisi ( $I = 0,022$ )



Grafik - 3.6 : Ligandın  $\bar{n}_A = f(\text{pH})$  eğrisi ( $I = 0,035$ )



Grafik – 3.7 : Ligandın  $\bar{n}_A = f(\text{pH})$  eğrisi ( $I = 0,060$ )



Grafik - 3.8 : Ligandın  $\bar{n}_A = f(\text{pH})$  eğrisi ( $I = 0,110$ )

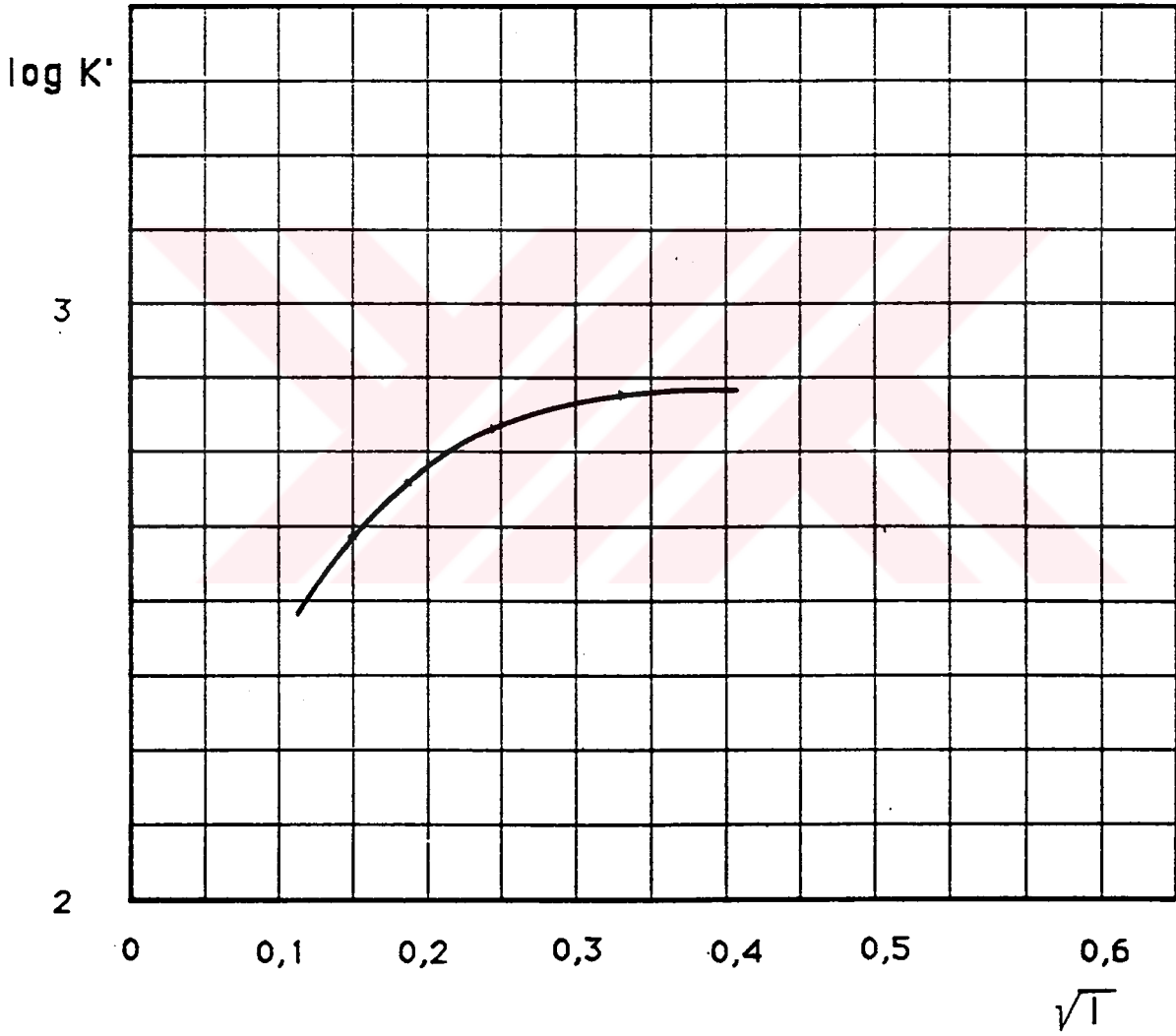
**Çizelge - 3.10:  $\bar{n}_A$  değerleri**

pH	$\bar{n}_A$			
	I = 0.022	I = 0.035	I = 0.060	I = 0.110
2.5	1.54	1.54	1.70	1.40
3	1.60	1.30	1.40	1.30
3.5	1.30	1.04	1.30	1.10
4	1.20	.99	1.20	1.10
4.5	1.10	.99	1.20	1.20
5	1.20	.99	1.20	1.10
5.5	1.20	.99	1.20	1.20
6	1.20	.99	1.20	1.10
6.5	1.20	1.00	1.20	1.20
7	1.20	1.00	1.20	1.10

**Çizelge - 3.11:**

I	0.022	0.035	0.060	0.110
$\sqrt{I}$	0.148	0.187	0.245	0.331
Log $K_2$	2.60	2.70	2.80	2.86





Grafik - 3.9 :  $\bar{n}_A$  'nın 1,5 değerine karşılık olan 2. protonlanma sabitinin farklı iyonik kuvvetlerin kareköklerine göre değişimi.

### 3.3. ÜÇLÜ KOMPLEKSLER

a) SSA ve EDTA'nın Fe(III) metaliyle oluşturduğu 1:1:1 bileşimindeki komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini için aşağıdaki çözeltiler hazırlandı.

$1.10^{-2}$  M 50 mL Fe(III) çözeltisi ile  $1.10^{-2}$  M 50 mL EDTA çözeltisi karıştırıldı. Son konsantrasyonu  $5.10^{-3}$  M olan (Fe-EDTA) karışımından 20 mL alındı. Bunun üzerine 0,1 M 5mL HClO<sub>4</sub>, 1:1:1 bileşimi için  $5.10^{-3}$  M 20 mL SSA ve 1 M 5mL NaClO<sub>4</sub> çözeltisi katılarak damıtık su ile son hacim 50 mL yapıldı. Hazırlanan bu çözeltiler de standart 0,1 N NaOH ile potansiyometrik olarak titre edildi. Çalışmalar sırasında iyonik kuvvet I = 0,110 de sabit tutuldu.

b) Kararlılık sabiti büyük olan Metal-Ligand ikili sisteminin metal iyonu gibi hareket ettiği ve aynı metal ile daha zayıf kompleks yapan Ligandın ikincil ligand olarak bu metal-ligand sistemine bağlandığı düşüncesinden yola çıkarak kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında ikili komplekslerde olduğu gibi  $\bar{n}_A$  değerleri yardımı ile  $\bar{n}_L$  değerleri ve bulunan  $\bar{n}_L$  değerleri yardımı ile de bunlara karşılık gelen pL değerleri hesaplandı.  $\bar{n}_L$  ve pL değerlerinin hesaplanmasında (3.2) ve (3.3) formülleri kullanıldı.

Üçlü komplekslerde; (3.2) formülündeki Y ve  $\bar{n}_A$  değerleri ikincil liganda ait değerlerdir. (3.3) formülünde kullanılan  $\beta$ 'lar ise yine ikincil liganda ait  $\beta$  değerleridir.

c) Üçlü kompleksler için koşullu oluşum sabitleri pH'a bağlı olarak hesaplandı. Kompleksin toplam kararlılık sabiti;

$$K = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_{ML} \cdot K_{ML_2} \dots K_{ML_n} \quad (3.4)$$

dir. Burada;

$$[L] = \alpha_1 \cdot C_L \quad (3.5)$$

$$[M] = \alpha_m \cdot C_M \quad (3.6)$$

değerleri yerine konursa;

$$K_{\text{koş}} = \frac{[ML_n]}{C_M \cdot C_L^n} = \alpha_L^n \cdot \alpha_M \cdot K_{ML} \cdot K_{ML_n} \quad (3.7)$$

olur. Buradan;

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + K_{MY}[Y] + K_{MY} \cdot K_{MY_2}[Y]^2 + \dots + K_{MY} \cdot K_{MY_2} \dots \cdot K_{MY_n}[Y]^n} \quad (3.8)$$

$$[Y] = \alpha_Y \cdot C_Y \quad (3.9)$$

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + K_{MY} \alpha_Y C_Y + K_{MY} K_{MY_n} \alpha_Y^n C_Y^n + \dots} \quad (3.10)$$

değeri yerine konursa;

$$K_{\text{koş}} = \frac{K_{ML} \cdot K_{ML_n} \cdot \alpha_L^n}{1 + K_{MY} \alpha_Y C_Y} \quad (3.11)$$

olur. Fe–EDTA–SSA sistemi için  $K_{\text{koş}} = \frac{K_{\text{FeEDTA}} \cdot \alpha_{\text{EDTA}}}{1 + K_{\text{FeSSA}} \alpha_{\text{SSA}} C_{\text{SSA}}}$  dir.

d) Komplekslerin bağıl bolluklarının pH a bağlı olarak değişimleri hesaplandı. Ortamda bulunan türler ;

$$C_T = [MLY] + [ML] \quad (3.12)$$

olarak alındı.

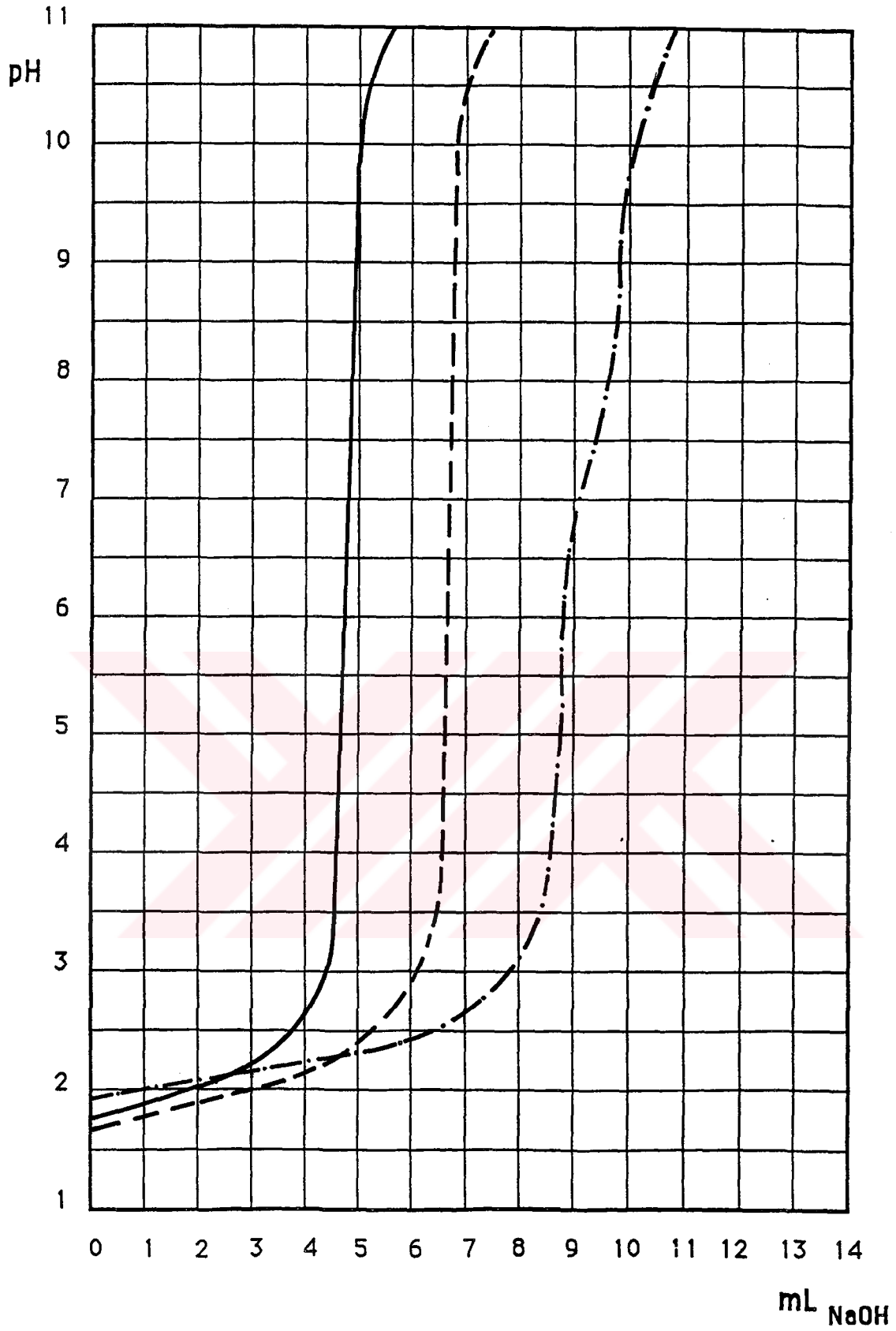
### 3.3.1. 1:1:1. Bileşiminde, Fe–EDTA–SSA Üçlü Kompleksi

Hazırlanan titrasyon karışımları (BÖLÜM – 3.3) potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (Çizelge – 3.12), potansiyometrik titrasyon eğrileri (Grafik – 3.10) da verilmiştir. (Grafik – 3.10) incelendiğinde Fe–EDTA–SSA eğrisinin SSA eğrisinden ve diğer eğrilerinden belirgin biçimde ayrıldığı yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden elde edilen  $V_2$ ,  $V_3$  değerleri ile (3.2) ve (3.3) formülleri kullanılarak hesaplanan  $\bar{n}_L$  ve pL değerleri (Çizelge–3.13) de verilmiştir. Bulunan değerler yardımı ile  $\bar{n}_L = f(pL)$  grafiği çizilmiş (Grafik – 3.11) incelendiğinde Fe–EDTA–SSA 1:1:1 kompleksinin kararlılık sabiti  $n = 0.5$  için  $\log K = 12.90$ ,  $K = 1.26 \cdot 10^{+13}$  olarak bulunmuştur.

**Çizelge - 3.12 : Fe-EDTA, SSA ve HClO<sub>4</sub> ün potansiyometrik titrasyon değerleri (1:1:1) (I = 0.110)**

0.10 M NaOH		pH			0.10 M NaOH		pH		
mL	Fe-EDTA	SSA	HClO <sub>4</sub>	mL	Fe-EDTA	SSA	HClO <sub>4</sub>		
0.0	1.94	1.70	1.80	4.8	2.31	2.40	6.60		
0.2	1.95	1.72	1.82	5.0	2.33	2.42	10.30		
0.4	2.00	1.73	1.84	5.2	2.40	2.50	10.60		
0.6	2.00	1.80	1.90	5.1	2.40	2.60	10.80		
0.8	2.00	1.80	1.90	5.6	2.42	2.70	11.00		
1.0	2.00	1.80	1.90	5.8	2.44	2.74	11.10		
1.2	2.01	1.80	1.93	6.0	2.50	2.90			
1.4	2.03	1.82	2.00	6.2	2.50	3.10			
1.6	2.04	1.84	2.00	6.4	2.55	3.31			
1.8	2.10	1.90	2.02	6.6	2.60	3.91			
2.0	2.10	2.90	2.04	6.8	2.63	10.10			
2.2	2.10	1.91	2.10	7.0	2.70	10.50			
2.4	2.10	1.93	2.12	7.2	2.72	10.80			
2.6	2.10	2.00	2.20	7.4	3.00	10.90			
2.8	2.10	2.00	2.20	7.6	3.00	11.00			
3.0	2.20	2.02	2.30	7.8	3.00	11.10			
3.2	2.20	2.04	2.31	8.0	3.10				
3.4	2.20	2.10	2.40	8.2	3.30				
3.6	2.20	2.10	2.44	8.4	3.50				
3.8	2.23	2.14	2.53	8.6	3.90				
4.0	2.30	2.20	2.63	8.8	5.94				
4.2	2.30	2.22	2.80	9.0	6.90				
4.4	2.30	2.30	3.00	9.2	7.30				
4.6	2.30	2.31	3.32	9.4	7.60				
				9.6	8.00				
				9.8	8.95				
				10.0	9.92				
				10.2	10.30				



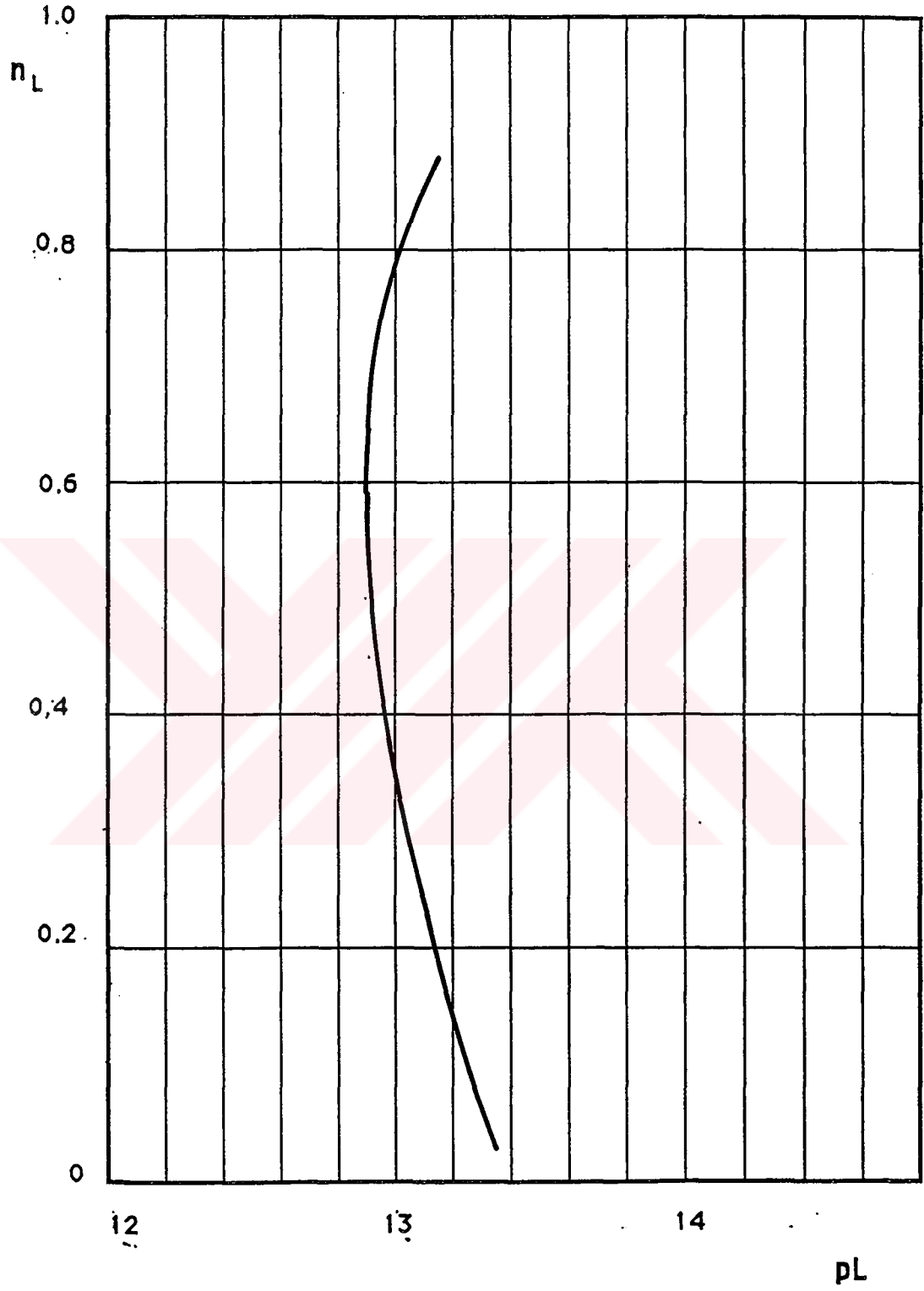
Grafik - 3.10: HClO<sub>4</sub> , SSA+HClO<sub>4</sub> ve Fe + EDTA + SSA + HClO<sub>4</sub> (1:1:1)

karişımın potansiyometrik titrasyon eğrileri (I = 0,110)

— HClO<sub>4</sub>

- - - - SSA

- . . . - Fe + EDTA + SSA + HClO<sub>4</sub>



Grafik - 3.11: Fe-EDTA-SSA için  $\bar{n}_L = f(pL)$  eğrisi

**Çizelge - 3.13 : Fe(III)-EDTA-SSA (1:1:1) kompleksinin  $\bar{n}_L$  ve pL değerleri**

pH	V <sub>3</sub>	$\bar{n}_L$	pL
2.10	0.40	0.33	13.50
2.20	1.80	0.00	13.20
2.30	2.80	0.24	13.10
2.40	3.50	0.28	12.90
2.50	4.00	0.50	12.90
2.60	4.45	0.63	12.90
2.70	4.95	0.85	13.10

### 3.3.2. 1:1:1 Üçlü Kompleksinin Koşullu Oluşum Sabiti

Birinci Ligand olarak kullanılan EDTA'ya ait Log K değerleri, ikinci ligand olarak kullanılan SSA ait LogK değerleri ve literatürden alınan (Çizelge -3.14) ve (Çizelge-3.15). Fe-EDTA ve Fe-SSA ikili komplekslerinin kararlılık sabitleri kullanılarak koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (3-10 ; 3-11) formülleri kullanılarak hesaplandı ve grafiğe çizildi (Grafik - 3.12).

(Grafik - 3.12) incelendiğinde; koşullu oluşum sabitinin pH = 4-6 aralığında maksimum değere ulaştığı (Log k = 12.34) ve kompleksleşmenin pH = 0.5 - 12 aralığında ortaya çıktığı görülmektedir.

### 3.3.3. 1:1:1 Üçlü Kompleksinin Bağlı Bolluğu

Ligandın protonlanma sabitlerinden bulunan  $pK_2 = 2.86$ ,  $pK_3 = 11.74$  değerleri ve kompleksin oluşum sabiti Log K = 12.9 değeri kullanılarak pH = 0 - 11 arasında 0.5 birim aralıklarda hesaplama yapıldı (Grafik - 3.13).

(Grafik - 3.13) incelendiğinde MLY türünün ortaya çıktığı bölgenin koşullu oluşumun (Grafik - 3.12) maksimum olduğu pH bölgesi ile çakıştığı gözlenmektedir.

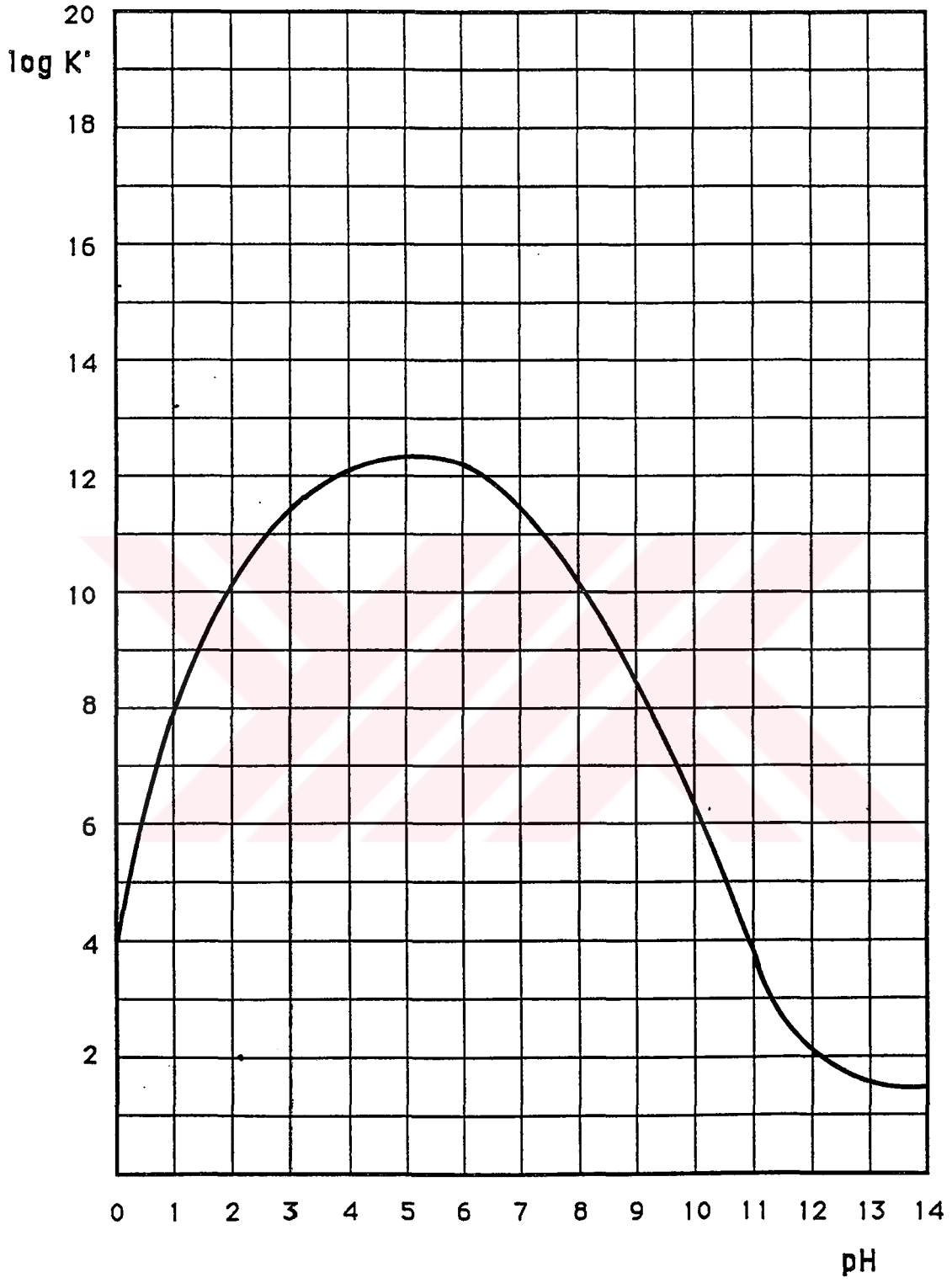
**Çizelge - 3.14 : Ligandların protonlanma sabitleri**

SSA	EDTA
$\log K_1 = 11.74$	$\log K_1 = 10.26$
$\log K_2 = 2.86$	$\log K_2 = 6.16$
	$\log K_3 = 2.67$
	$\log K_4 = 2.00$

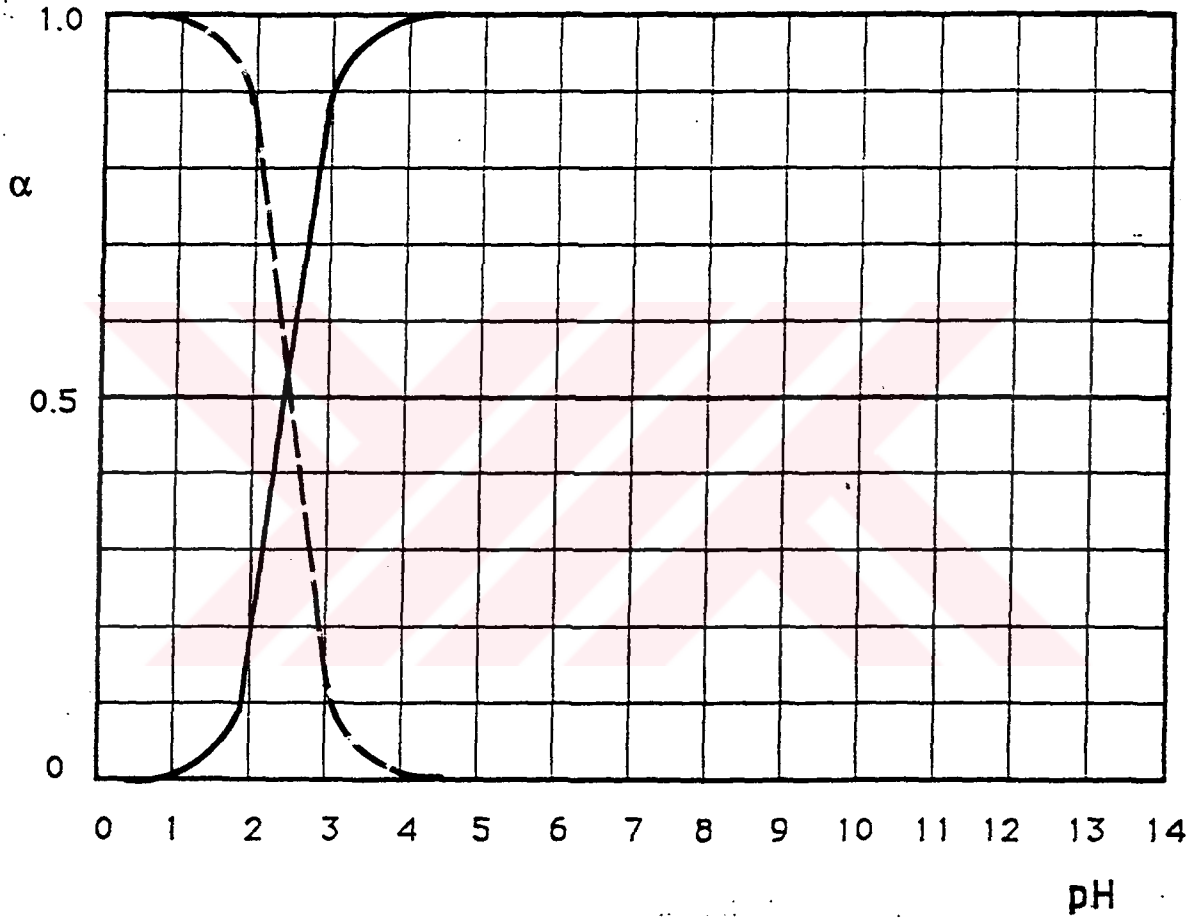
**Çizelge - 3.15 : İkili komplekslerin kararlılık sabitleri**

Fe(III)-SSA	Fe(III)-EDTA
$\log K_1 = 15.02$	$\log K = 25.10$
$\log K_2 = 10.74$	
$\log K_3 = 6.84$	





Grafik - 3.12: Fe-EDTA-SSA kompleksi için koşullu oluşum eğrisi (1:1:1)



Grafik – 3.13: Fe(III) – EDTA – SSA kompleksinin pH'a bağı bağı bolluk eğrisi

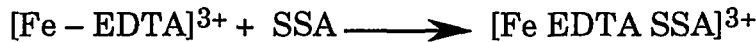
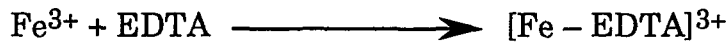
--- Fe + EDTA

— Fe + EDTA + SSA

#### 4. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmada ligand olarak EDTA ve SSA kullanıldı. Çalışmalar sulu çözeltide yapıldı ve ortamın kuvveti 1M NaClO<sub>4</sub> çözeltisi yardımıyla I = 0.110 da sabit tutuldu.

İkili ligand karışımlarının metal iyonları ile oluşturduğu karışık komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini için Calvin-Bjerrum yöntemi kullanıldı ve ona bağlı olarak hesaplamalar Irwing-Rossotti yöntemi ile yapıldı. Burada yöntem, üçlü sistemler için düzenlenerek uygulanmıştır (2). İkili sistemdeki metal iyonu yerine üçlü sistemde kuvvetli kompleks alınmıştır. (Metal iyonu + kuvvetli kompleks yapıcı madde). Hazırlanan metal iyonu içeren karışımlar potansiyometrik olarak titre edildi (Grafik – 3.10). Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden yararlanarak hesaplanan  $\bar{n}_L$  değerleri ile  $\bar{n}_L = f(pL)$  grafikleri çizildi (Grafik – 3.11). Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesinde, (HClO<sub>4</sub>) ; (SSA + HClO<sub>4</sub>) ve (SSA + HClO<sub>4</sub> + EDTA + METAL) eğrileri arasındaki ayırımlar karışık kompleksin ortaya çıktığını göstermektedir.

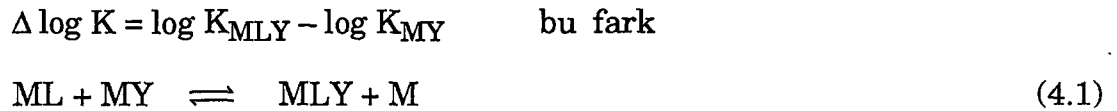


Üçlü kompleksin oluşum sabiti  $\bar{n}_L = f(pL)$  grafiğinden  $\bar{n} = 0.5$  değerine karşılık gelen Log K = 12.9 olarak okunmaktadır. Üçlü sistemde ortamda bulunan türlerin pH'a karşı bağıl bolluklarının incelenmesinde (Grafik – 3.13), Fe-EDTA kompleksinin pH = 0-2.5 aralığında maksimum olarak var olduğu, Fe-EDTA-SSA üçlü kompleksinin ise pH = 5-6 arasında maksimuma ulaştığı gözlenmektedir.

Analitik uygulamalarda, sistemdeki farklı ligandların, komplekslerin oluşumunda etkili olduğu bilinmektedir. Bunun için koşullu oluşum sabitleri tanımlanması yapılmıştır. Koşullu oluşum sabitleri ligand ve metal iyonlarının mol fraksiyonlarından ( $\alpha$ ) hesaplanmaktadır. Bu çalışmada sistemde bulunan ligandlar ve metal iyonları göz önüne alınarak koşullu oluşum sabitleri hesaplanmış ve koşullu oluşum sabitlerinin karışık kompleksin oluşum sabitleri ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç hesaplama yolu ile karışık komplekslerin kararlılık sabitlerinin bulunmasını sağlamaktadır. Burada ligandların  $pK_a$  değerleri, metal iyonları ile oluşturduğu komplekslerin oluşum sabitleri veri olarak kullanılmakta ve koşullu oluşum sabiti yani üçlü kompleksin kararlılık sabitleri hesaplanabilmektedir. Koşullu oluşum sabiti karışık kompleksin  $\beta$ 'sına karşılık gelmektedir ( $\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$ ).

Burada SSA, EDTA'nın  $pK_a$  değerleri ve Fe-EDTA, Fe-SSA komplekslerinin oluşum sabitlerinden yararlanılarak hesaplanan ve pH'a karşı değişimi çizilen koşullu oluşum sabitinin pH = 5-6 aralığında maksimum olduğu ve  $\log K_{\text{koş}} = 12.34$  değerine ulaştığı görülmektedir (Grafik - 3.12). Bu değer Fe-EDTA-SSA üçlü kompleksinin  $\bar{n}_L = f(pL)$  grafiğinden (Grafik - 3.11) deneysel olarak  $\bar{n}_L = 0,5$  için bulunan oluşum sabiti ( $\log K = 12.9$ ) ile uyum içindedir. Ayrıca koşullu oluşum sabitinin maksimum olduğu pH aralığı, Fe-EDTA-SSA kompleksinin bağıl bolluğunun maksimum olduğu pH aralığı ile çakışmaktadır (Grafik - 3.13).

Karışık Ligand komplekslerinin oluşum eğilimlerini karakterize eden bir parametre de üçlü ve ikili sistemlerin oluşum sabitlerinin arasındaki farktır.



denkleminin denge sabitidir.  $\Delta \log K$ 'nın işaretine göre dengenin sağ yada sol yan lehine olduğu belirlenir.



M = Fe(III)

L = Birinci Ligand (EDTA)

Y = İkinci Ligand (SSA)

(4.1) denklemi, (4.3) ve (4.4) denklemlerinin farkından bulunur. Burada üçlü kompleksin (Fe-EDTA-SSA) oluşum sabiti, ikili komplekslerin (Fe-EDTA, Fe-SSA) oluşum sabitlerinden küçük olduğu için  $\Delta \log K$  nın işareti negatif olmakta ve denge (4.1) reaksiyonunun sol taraf lehine olmaktadır. Bu sonuç da (Grafik-3.13)'de görüldüğü gibi düşük pH'larda Fe-EDTA ve Fe-SSA sistemlerinin bulunduğu pH yükseldikçe Fe-EDTA-SSA üçlü sisteminin oluşmaya başladığını ve pH = 5-6 da maksimum bağlı bolluğa ulaştığını göstermektedir.

## 5. EK – 1 : KULLANILAN BİLGİSAYAR PROGRAMLARI

### PROGRAM – 1

```
1 REM BJERRUM VE ROSSOTTİ YÖNTEMİ İLE
2 REM LİGANDIN VE KOMPLEKSİN KARARLILIK
3 REM SABİTLERİNİN HESAPLAMASI PROĞRAMI
4 REM 15. SATIŞ BETALAR HESAPLANINCA DÜZELTİLİR
5 REM SABİT DEĞERLER 10. SATIRDADIR
8 LPRINT "PL", "NL"
10 N=.1 : V = 50 : TLO = .002 : EO = .0096 : Y = 3 : TMO = .002
15 B1 = 5,496x1011 : B2 = 3,98.1014
20 READ PH, V1, V2, V3
25 IF PH = - 999 THEN 80
30 NA = Y + ( (V1 - V2)* (N + EO) ) / ( (VO + V1)* TLO )
35 NL = (V3 - V2)* (N + EO + TLO* (Y - NA) ) / ( (VO + V2)* NA* TMO)
40 H = 10 ^ ( - PH)
50 PL = (1 / LOG (10) ) * LOG ( (1 + B1* H + B2* H^2) / (TLO - (NL*TMO)))
65 LPRINT PL, NL
70 GOTO 20
80 END
200 DATA
300 DATA - 999, - 999, - 999, - 999
```

## PROGRAM - 2

```
1 REM LİGANDIN TÜREYEN TÜRLERİN BAĞIL BOLLUKLARI
2 REM HESAPLANMASI
4 REM 10. SATIR LİGANDIN ASİT SABİTLERİNE GÖRE GİRİLİR
5 REM İKİNCİ LİGANDIN KONSANTRASYONU
6 CM = .002
10 K1 = .0014 : K2 = 1.8E - 12
12 REM ÜÇLÜ KOMPLEKSİN DISSOSİYASYON SABİTLERİ
15 KE1 = 1.26E - 13
25 LPRINT "PH", "BO", "B1"
35 FOR PH = 0 TO 14 STEP .5
40 H = 10 ^ (-PH) : C = H^2 + K1 * H + K1 * K2
45 AO = H ^ 2 / C : A1 = K1 * H / C : A2 = K1 * K2 / C
50 L = A2 * CM
55 x = L + KE1
57 BO = L / x : B1 = KE1 / x
70 LPRINT PH, BO, B1
75 PRINT
80 NEXT PH
90 END
```

## 6. ÖZET

Bu çalışmada kuvvetli bir kompleks olan Fe-EDTA ve 5-Sülfosalisilik asit ile oluşturduğu üçlü kompleksin oluşumu için uygun koşullar incelenmiş ve bu üçlü kompleksin kararlılık sabiti Irwing-Rossotti yöntemi ile tayin edilmiştir. Protonlanma ve buna bağlı olarak asit sabiti  $I = 0,11$  ve  $25^{\circ}\text{C}$  de  $\log K = pK = 12,9$  olarak bulundu. Ayrıca oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri pH'a bağlı olarak hesaplanmış, hesaplanan bu koşullu oluşum sabitlerinden yararlanarak karışık kompleksten türeyen çeşitli türlerin bağıl bollukları incelenmiştir.



## 7. SUMMARY

THE DETERMINATION OF STABILITY CONSTANTS OF MIXED LIGAND COMPLEX OF Fe(III), ETHYLENEDIAMINETETRAACETIC ACID (EDTA) AND 5-SULPHOSALICYLICACID (SSA) BY POTENTIOMETRIC METHOD

In the present study, the stability constants of mixed complexes from Fe (III), EDTA and 5-sulphosalicylic acid were determined using potentiometric method by the Irving-Rossotti procedure.  $I = 0,11$  and  $25^{\circ}\text{C}$   $\log K = \text{pK} = 12,9$

In addition the conditional formation constants were calculated depending on pH values and the mole fraction of different species from mixed complex were investigated using the calculated conditional formation constants.

## 8. KAYNAKLAR

- 1- Irwing, H. M., Rossotti, H.S. : *J. Chem. Soc.*, 3397-3405, (1953), 2904 - 2910, (1954).
- 2- Heurekaux, G.A.L., Martell, A.E. : *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 481 (1966).
- 3- The Merck Index. 11 th edition. Merck and Co. Inc. Rahway. N.J., U.S.A. (1989).
- 4- Lurie, J. : *Handbook of Analytical Chemistry*, Mir Publishers, Moscow, (1975).
- 5- Pusca, V. Cociasu, C., Murgu, N.: *Rev. Chim.* (Bucharest) **13**, C.A., 49-50 (1962).
- 6- Kang, C., Ding, C. : *Guisvanyan Xuebao*, **10** (1), 97-104 (1982); *C.A.*, **97**, 103508d (1982).
- 7- Liu, L., Thao, Z. : *Yankuang Ceshi*, **6** (1), 36-9 (1987); *C.A.*, **108**, 30942z (1988).
- 8- Xiao, M. : *Diandu Yu Huanbao*, **8**(4), 23-5 (1988); *C.A.*, **110**, 165163h (1989).
- 9- Novikov, V.T., Lopatinskii, V.P., Chernova, L.A., Novikova, N.M., Ivasenko, V.L. : *Deposited Doc*, 3970-77 (1977); *C.A.*, **90**, 128328p (1979).
- 10- Novikova, N.M., Kazantseva, I.V., Novikov, V.T. : *Koord. Khim.*, **13** (6), 789-92 (1987); *C.A.*, **107**, 103664b (1987).
- 11- Koch, S., Ackermann, G. : *Z. Chem*, **29**(4), 150-1 (1989); *C.A.*, **110**, 237756d (1989).

- 12- Krzeszowska, E., Jablonski, Z. : *Pr. Nauk. Politech. Szczecin*, **90**, 57-69 (1978); *C.A.*, **91**, 45155z (1979).
- 13- Koch, S., Ackermann, G. : *Z. Chem.*, **30** (1), 32 (1990); *C.A.*, **113**, 51422y (1990).
- 14- Migal, P.K., Gerbeleu, A.P., Valkanesku, V.I. : *Khim. I. Khim. Tekhnol*, 17-22 (1980); *C.A.*, **93**, 138681z (1980).
- 15- Logachev, V.L., Serebritskaya, L.F., Dulova, V.I. : *Khim. Zh*, **51** (7), 771-3 (1985); *C.A.*, **103**, 167083m (1985).
- 16- Ivoilova, L.V., Kravtsov, V.I. : *Leningr. Gos. Univ. Im. Zhdanova, Leningrad*, 212 (1975); *C.A.*, **86**, 23462s (1977).
- 17- Novikov, V.T., Novikova, N.M.; Chernova, L.A.: *Koord. Khim.*, **10** (6), 833-6 (1984), *C.A.*, **101**, 60935x (1984).
- 18- Novikova, N.M., Lopantinskii, V.P., Novikov, V.T. : *Khim. Khim. Tekhnol*, **28** (1), 114-16 (1985); *C.A.*, **102**, 173335r (1985).
- 19- Edoardo, M., Fernando, S., Marcella, V. : Received January 27 (1981).
- 20- Chattopadhyaya, V.T. : *J.Indian Chem. Soc.*, **59**, 1416-1418 (1982).
- 21- Kravtsov, V.I., Ivoilova, L.V. : *Elektrokhimiya*, **13** (4), 577-81 (1977); *C.A.*, **87**, 45930r (1977).
- 22- Zhao, Z., Wang, Y., Wang, F., He, Y. : *Huaxue Shiji*, **10** (2), 87-90 (1988); *C.A.*, **109**, 141711p (1988).
- 23- Huang, H., Gao, J. : *Bunseki Kagaku*, **38** (8), 361-7 (1989); *C.A.*, **112**, 111014h (1990).
- 24- Kravtsov, V.I., Ivoilova, L.V. : *Elektrokhimiya*, **14** (1), 175 (1978); *C.A.*, **88**, 199918a (1978).
- 25- Leggett, D.J., Chen, N.H., Mahadevappa, D.S. : *Indian J. Chem*, **20A** (11), 1051-3 (1981); *C.A.*, **96**, 134949g (1982).

- 26- Salvado, V., Ribas, X., Valiente, M.: *Polyhedron*, **9** (22), 2675-9 (1990).
- 27- Ying, W. : *Fenxi Huaxue*, **12** (10), 930-4 (1984); *C.A.*, **102**, 55072e (1985).
- 28- Mc Bryde, W.A.E., Rahr, J.L., Penciner, J.S., Page, J.A. : *Can. J. Chem.*, **48**(16), 2574-86 (1970); *C.A.*, **73**, 92209h, (1970).
- 29- Nikolave, L.A., Kravtsov, V.I.: *Elektrokhimiya*, **29** (6), 693-8 (1993); *C.A.*, **119**, 235090u (1993).
- 30- Dölen, E. : *Volumetrik Yöntemler*, Mar. Üniv. Ecz. Yayınları, 470-474 (1988).
- 31- Shirko, K., Palchevskii, V.V., Yakubov, Kh. M., Zakirov, Z.Z. : *Zh. Khim.*, 76-84 (1974); *C.A.*, **83**, 49054y (1975).
- 32- Glaeser, E., Oertel, K. : *Chem. Tech.*, **27** (9), 545-7 (1975); *C.A.*, **84**, 69007; (1976).
- 33- Lal K. : *Chim. Acta Turc.* **7** (2), 167-71 (1979); *C.A.*, 93, 55116t (1980).
- 34- Christensen, H. H., Borggaard, O.K. : *Acta Chem. Scand*, **31A** (9), 793-4 (1977); *C.A.*, **88**, 55602v (1978).
- 35- Popel, A.A., Zakharov, A.V., Salnikov, Yu. I., Kostrova, I.I.: *Khim. Khim. Tekhnol.*, **18** (11), 1700-2 (1975); *C.A.*, **84**, 96196b (1976).
- 36- Monakhov, A.S., Voronov, V.N., Kotenkov, V.N., Maiorov, M.F. : *Zh. Teploenerg*, (474), 130-6 (1980); *C.A.*, **94**, 110117s (1981).
- 37- Kamekawa, K., Yoshida, H. : *Mizu Shori Gijutsu*, **24** (8), 629-34 (1983); *C.A.*, **99**, 219244k (1983).
- 38- Koch, S., Ackermann, G., Bartusek M. : *Z. Chem.* **23** (6), 231 (1983); *C.A.*, **99**, 129093f (1983).
- 39- Koch, S., Ackermann, G., Bartusek M. : *Z. Chem.* **26** (5), 181-2 (1986); *C.A.*, **105**, 85971b (1986).

- 40- Koch, S., Ackermann, G. : *Z. Chem.* **25** (1), 31-2 (1985); *C.A.*, **102**, 192222t (1985).
- 41- Koch, S., Ackermann, G. : *Z. Chem.* **23** (12), 436-7 (1983); *C.A.*, **100**, 145860y (1984).
- 42- Puttanna, K.: *Indian, J. Agric. Chem.* **20** (2), 125-9, (1987); *C.A.*, **109**, 226123y (1988).
- 43- Galdi, M., Valencia, M.E.: *J. Food Sci.*, **53** (6), 1844-7; *C.A.*, **110**, 93657x (1989).
- 44- Costa, G. and Mestroni, G., Acyl-and Carboxyalkyl-Cobalt(III) Chelates. *Tetrahedron Letters*, 1783-1784 (1967).
- 45- Costa, G., Mestroni, G. and Stefani, L., Organometallic Derivatives of Co(III) Chelates of Bis (Salicylaldehyde) Ethylenediamine *Journal of Organometallic Chemistry*, **7**, 493-501 (1967).
- 46- Costa, G., Mestroni, G., Tazzer, G. and Stefani, L., Organometallic Derivatives of Cobalt Chelates of Bis (acetylacetone) Ethylenediamine. *Journal of Organometallic Chemistry*, **6**, 181-187 (1966).
- 47- Bjerrum, J.: *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, P. Haase and Son, Copenhagen (1941).
- 48- Calvin, M., Wilson, K.W. : *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2003-2007, (1945).
- 49- Freiser, H., Charles, R.G., Johnstone, W.D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1383-1385, (1952).
- 50- Van Uitert, G., Hass, C. : *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 451-455 (1953).
- 51- Van Uitert, G.F., Fernelius, C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3682-3684, (1953).
- 52- Laitinen, H.A., Harris, W.E.: *Chemical Analysis*. 2nd ed. McGraw-Hill, Tokyo, (1975).