

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

44882

**3, 3' - DIAMİNOBENZİDİN ' İN KADMIYUM (II) VE CİVA (II)
METALLERİYLE OLUŞTURDUĞU KOMPLEKSLERİN
KARARLILIK SABİTLERİNİN POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLE
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dilek Bilgiç
Kimyager

Danışman
Doç. Dr. Mürşit Pekin

İSTANBUL - 1995

TEŞEKKÜR

Bilimsel çalışmaların geçmişten daha özverili ve zorluklarla yapıldığı bu dönemlerde çalışmamın son anına kadar sabır ve hoşgörü içerisinde bana karşı desteğini hiç esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleriyle daima yol gösteren danışmanım, hocam Sayın Doç.Dr.Mürşit PEKİN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmam sırasında iyiniyet ve anlayış ortamı içinde çalışmamı temin eden, maddi ve manevi her türlü yardımı sağlayan hocam Sayın Prof.Dr.Emre DÖLEN'e saygılarımı sunarım.

Bana her konuda destek veren değerli hocam Sayın Yrd.Doç.Dr.Güler YALÇIN ve araştırma görevlisi arkadaşlarım Kimyager Serap KARADERİ ve Filiz ARIÖZ, Kimya Mühendisi Ayşen KURT ve Eczacı Saadet KABAOĞLU'na da teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmamı büyük bir titizlikle dizen arkadaşım Nevin DEMİRCİ'ye de teşekkür ederim.

Dilek BİLGİÇ

I Ç İ N D E K İ L E R

1. GİRİŞ	1
2. GENEL BÖLÜM	2
2.1. 3,3'- Diaminobenzidin	2
2.1.1. Özellikleri	2
2.1.2. Sentezi	3
2.1.3. Kullanılması	3
2.2. Koordinasyon bileşiklerinin oluşumu ve kararlılığı	5
2.2.1. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığı	5
2.2.2. Kararlılık sabitleri	5
2.3. Kararlılık sabitlerinin tayininde kullanılan potansiyometrik yöntemler	8
2.3.1. Bjerrum yöntemi	8
2.3.2. Schwarzenbach yöntemi	13
2.3.3. Tyson ve Martell yöntemi	14
2.3.4. Calvin-Bjerrum yöntemi	15
2.3.5. Irwing ve Rossotti yöntemi	16
2.4. Verilen bir pH da ortamdaki türlerin konsantrasyonlarının hesaplanması	22
2.5. Koşullu oluşum sabitleri	25
2.6. Diprotik asitlerin disosiyasyon sabitlerinin tayini.....	28

3. DENEL BÖLÜM	31
3.1. Önincelemeler	31
3.1.1. Kullanılan alet ve maddeler	31
3.1.2. Ödenemeler	32
3.1.3. Ligandan türeyen türlerin bağıll bollukları	34
3.2. Protonlanma sabitlerinin tayini	35
3.2.1. Protonlanma sabitlerinin tayini	35
3.3. Metal komplekslerinin kararlılık sabitlerinin tayini	43
3.3.1. Çalışma yöntemi	43
3.3.2. Kadmiyum (II) kompleksinin incelenmesi	47
3.3.3. Civa (II) kompleksinin incelenmesi	54
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	61
ÖZET	65
SUMMARY	66
5. KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	72

1. GİRİŞ

Kanserojen bir madde olan 3,3' diaminobenzidin ([1,1' bifenil]) - 3,3'-4,4' tetramin, selenyum tayini için spesifik bir reaktif olarak 1950'lerden beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Selenyum ile organometalik bileşik oluşturmakta ve oluşan bu kompleks çeşitli çözücülerle ekstrakte edilerek spektrofotometrik veya fotometrik olarak ölçülebilmektedir. Bu analiz yöntemi geliştirilerek, eser miktarlardaki selenyum tayinine uygulanmıştır.

Böylece hem biyolojik örneklerde, hem de su ve hava ortamlarında kirletici olarak bulunan selenyumun tayini yapılabilmektedir. Analiz sırasında örneklerdeki diğer metallerin etkisini önlemek için maskeleyici reaktif olarak tartarat, florür, EDTA gibi maddeler kullanılmaktadır.

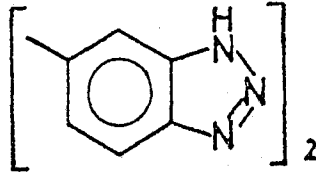
3,3' diaminobenzidin'in içerdiği dönor atom grupları nedeniyle çeşitli metallerle kompleks oluşturucu özelliği vardır. Reaktifin bu özellikleri gözönüne alınarak bu çalışmada II B'deki 4 d ve 5 d metallerinden kadmiyum(II) ve civa (II) metalleriyle kompleks oluşturma koşulları incelendi ve oluşan komplekslerin kararlılık sabitleri tayin edildi.

2. GENEL BÖLÜM

2.1. 3,3'- DIAMINOBENZİDİN

2.1.1. ÖZELLİKLERİ

3,3' -diaminobenzidin ($C_{12}H_{14}N_4$; $M = 214$) havada hızla karararı beyaz kristaller biçimindedir. (1). Metanolden kristallendirilir ve E.N. = 178-179 °C dir (1). Dimetilformamid çözeltilerinde asit sabitleri potansiyometrik yöntem ile tayin edilerek $pK_1 = 6,20 \pm 0,02$; $pK_2 = 5,16 \pm 0,03$; $pK_3 = 3,0 \pm 0,1$ ve $pK_4 = 2,4 \pm 0,1$ olarak bulunmuştur (2). Hueckel yöntemi ile LCAO ve MO elektron dağılım haritaları hesaplanmıştır (3). Kanserojen etkisi bakımından histokimyasal açıdan fareler üzerinde yapılan denemeler ile metallerin elektron yoğunluğunun artışı üzerine olan etkisi enerji dispersif X- ışını analizi yöntemi ile incelenmiştir(4). Sitokimyasal etkileri (5) ve histokimyasal olarak sülfat gruplarının belirlenmesinde kullanılışı incelenmiştir(6). Biyokimyasal açıdan kataliz inhibisyonu (7), palladyum (II) siyanür ile koordinasyonu (8) ve kanserojen nitelikteki aromatik aminlerin parçalanma yöntemlerinin karşılaştırılması bakımından elektrokimyasal deteksiyonlu HPLC ile izlenmesi (9) araştırılmıştır. Seyreltik klorür asitli ortamda $NaNO_2$ ile 3,3',4,4'-diaziminodifenil verir(10).

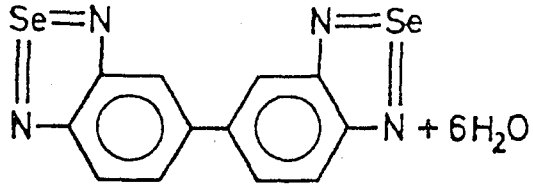
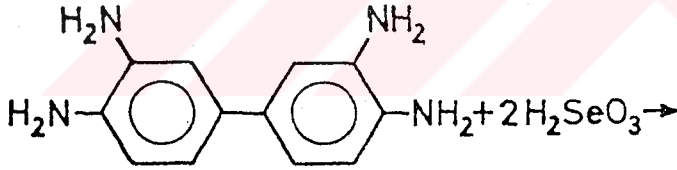


2.1.2. SENTEZİ

3,3'-dinitrobenzidinin HCl ve SnCl₂ ile su banyosunda indirgenmesiyle doğrudan tetrahidroklorürü biçiminde elde edilir (11). Tetrahidroklorürü 2 mol kristal suyu içeren ve suda kolay çözünen iğnecikler biçimindedir: 1 mol H₂SO₄ içeren tuzu suda güç çözünür ve E.N. = 120 °C dir (11) 3,3' -dinitrobenzidinin sodyum ditiyonat (Na₂S₂O₄) ile indirgenmesiyle hidroklorürü biçiminde (12) veya sulu metanoldeki çözeltisinin Na₂S₂O₄ ile ısıtılmasıyla (10) (13) (14) da elde edilir. Başka bir yol olarak 3,3' -diklorobenzidinden (15) (16) veya bunun amonyaklı ortamda Cu₂Cl₂ varlığında katalitik aminolizi ile (17) (18) (19) de elde edilir. Saflaştırılmasına ilişkin çeşitli yöntemler önerilmiştir (20) (21) (22) (23).

2.1.3. KULLANILMASI

3,3' -diaminobenzidin selenyum için spesifik bir reaktiftir. Selenyum (IV) ile bir organometalik bileşik oluşturur:



Bu bileşiğin $\lambda = 420$ nm de absorpsansı ölçülerek spektrofotometrik olarak duyarlı bir biçimde selenyum tayini yapılabilir (24)(25)(26)(27). Paslanmaz çeliklerde ve bakırda spektrofotometrik selenyum tayini (28) ve eser miktarlardaki selenyumun spektrofotometrik tayini (29) ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Kükürtte (30), tellür filizlerinde (31), kozmetiklerde (32), suda (33) ve bakırda (34) selenyum tayininin koşulları ve yapılışı incelenmiştir. Bu reaksiyon selenyumun fluorometrik yöntem ile tayininde de kullanılmaktadır. Mikrogram düzeyinde selenyumun (35) ve biyolojik örneklerdeki selenyumun fluorimetrik tayini (36)(37)(38)(39) ile arsenik ve antimonu düşük sıcaklık lüminesans analiz yöntemi ile selenyum ve tellürün tayini (40) araştırılmıştır. Ayrıca, halka fırın tekniği ile selenyumun mikrotayini ve bunun hava kirliliğini uygulanması (41), eser miktardaki selenyumun radyometrik tayini (41), selenyumun polarografik yöntemi ile analizinin optimizasyon parametreleri (43), kadmiyum selenyum kromit ve bakır selenyum kromit ince filmlerinde kimyasal bileşim mikroanaliz yöntemleri (44) incelenmiştir.

3,3' -diaminobenzidin selenyum tayini yanında altın ve (45) spektrofotometrik olarak vanadyum (46) ile nitrit (47) tayininde ve selenyumun tellürden ayrılması için reaktif olarak (48) kullanılmaktadır.

3,3' -diaminobenzidin selenyum ile oluşturduğu organometalik bileşimini 5-(3,4-diaminofenil)-2,1,3-benzoselenadiazol olduğu kanıtlanmış ve bunun $\lambda = 347$ nm de maksimum absorpsiyon yaptığı belirtilmiştir (49).

Selenyumun 3,3' -diaminobenzidin ile spektrofotometrik tayininde pH = 2-3 aralığında oluşan sarı renkli difenilpiaselenol bileşiği toluen fazına ekstrakte edilerek spektrofotometrik olarak tayin edilir. Ekstraksiyon pH = 3 ün altında tam değildir ve pH = 5 in üzerinde kantitatif olur. Ortamda kuvvetli yükseltgen ve indirgenler bulunmamalıdır.

Metal iyonları ortama EDTA katılarak maskelenir ve girişimleri önlenir. Oluşan bileşik $\lambda = 340$ nm de maksimum absorpsiyon yapmakla birlikte 3,3' -diaminobenzidin de ayrı ayrı dalga boyunda maksimum absorpsiyon yaptığından ölçümler bunun absorpsiyon yapmadığı $\lambda = 420$ nm dalga boyunda yapılır (29).

Kükürtteki küçük miktarlardaki selenyumun tayininde örnek nitrat asidi ile H_2SeO_3 'e yükseltgenir, pH = 2-3 dolayında 3,3' -diaminobenzidin ile reaksiyona sokulur, oluşan sarı renkli bileşik (5,5'-bipiaselenol) pH = 6-7 de benzen ile ekstrakte edilir ve kolorimetrik olarak tayin edilir. Girişim yapan metallerin etkileri ortama EDTA katılarak önlenir (30).

Vanadyumun 3,3' -diaminobenzidin ile tayini asitli ortamda VO_4^{2-} ile yükseltgenmesine dayanır. H_3PO_4 ve $HClO_4$ dışındaki asitler durumunda yükseltgenme hızı asit konsantrasyonuna bağlıdır. En uygun asit H_3PO_4 dür. Yükseltgenme ürünü kırmızı-kahverengi olup $\lambda = 470$ nm de maksimum absorpsiyon yapar.

maksimum absorpsiyon yapar.

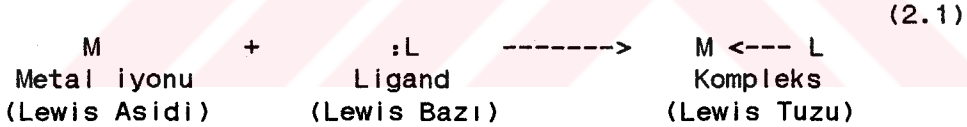
H₃PO₄ içinde 1-25 μ V/mL aralığında Beer yasasına uyulur ve renk hızla ortaya çıkar.

Nitrit tayininde 1M asetik asit çözeltisinde 3,3'-diaminobenzidin ile reaksiyondan sonra, sodyum formiyat tamponunda pH=3 de 3,4-diaminotoluen ile veya %85 lik H₃PO₄ içinde 4,5 -diamino-o-ksilen ile spektrofotometrik olarak tayin edilebilir. Tayin işlemi $\lambda = 350$ nm ($\epsilon = 3500$), $\lambda = 373$ ($\epsilon = 2900$) ve $\lambda = 405$ nm ($\epsilon = 1050$) de yapılabilir. 2-10 μ mol NO₂-/50 mL aralığında Beer yasası geçerlidir. Gümüş ve selenyum gibi kuvvetli yükseltgenler girişim yaparlar.

2.2. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUMU VE KARARLILIĞI

2.2.1. 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 π 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 (50), (51). çok sayıda araştırma bu sırayı destekleyen sonuçlar vermiştir. Ayrıca geçiş elementi dizilerinde birinciden ikinciye, ikinciden üçüncüye geçişte kararlılıklar artar.

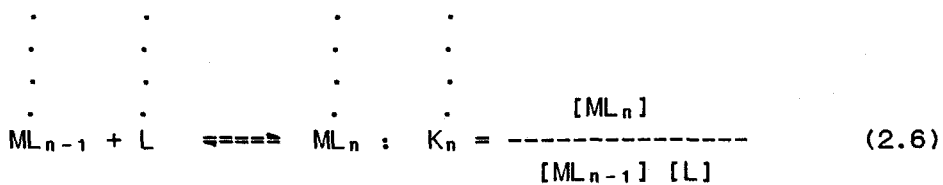
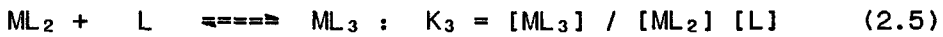
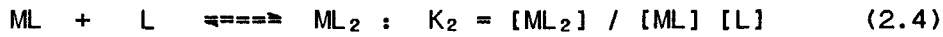
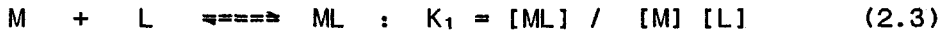
Kararlılığı ligand açısından etkileyen etkenler ise ligandın bazikliğı, ligand başına düşen metal kelat halkasının sayısı, kelat halkalarının büyüklüğü, donör atomun cinsi, sterik etkiler ve rezonanstır. Bunların arasında kararlılık üzerine en etkili olan ligandın bazikliğıdır. Bir protona karşı büyük ilgisi olan bir ligand metal iyonlarına karşı da aynı davranışı gösterir. Genellikle oluşum sabitleri ile ligandın bazlığı doğrusal bir uygunluk içindedir. Ligandların bazlık kuvveti ile metal komplekslerinin kararlılıkları arasındaki ilişki benzer bir seri ligand için;

$$\log K = \text{Ap}K_a + B \quad (2.2)$$

biçimindedir (52), 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 $\text{p}K_a$ nın log K ya karşı veya K_n son dissosiyasyon olan protonun dissosiyasyon sabiti olmak üzere $\text{p}K_n$ in log K ya karşı grafiğı çizildiğinde genellikle bir doğru elde edilir.

2.2.2. Kararlılık Sabitleri

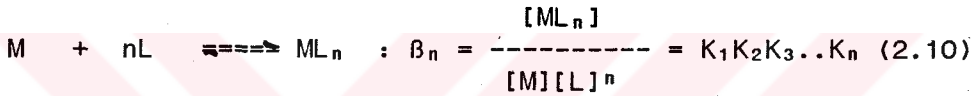
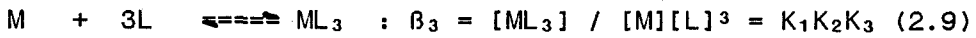
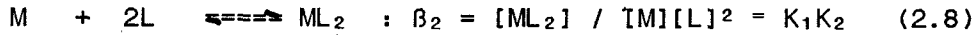
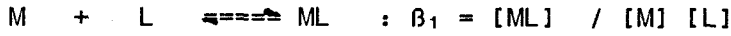
Koordinasyon bileşiklerinin oluşumu ve dissosiyasyonu sırasında poliprotik asitlerde olduğu gibi birbirini izleyen dengeler vardır. M koordinasyon sayısı n olan merkez metal iyonu, L de monodentat bir ligand olmak üzere; kompleks oluşumu ile ilgili basamakları ve her bir basamağın denge sabitini aşağıdaki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



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

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

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



Burada kompleks oluşumunun basamaklarını belirleyen $\beta_1\beta_2\beta_3 \dots \beta_n$ denge sabitlerine toplam oluşum sabitleri veya kararlılık sabitleri adı verilir. Bazı durumlarda dengenin konumunun bu biçimde belirtilmesi daha kullanışlıdır. Toplam oluşum sabiti β_1 ile ara basamak oluşum sabiti K_1 arasındaki ilişki aşağıdaki genel bağıntı ile verilir:

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

Buna göre metal kompleksi için toplam kararlılık sabiti,

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

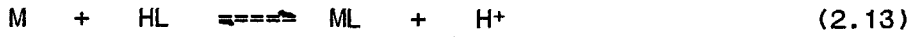
olur. Buradaki adı geçen sabitler aktivitelere göre belirtilmiş olduklarından gerçek veya termodinamik sabitlerdir. Konsantrasyonlara göre belirtilen görünür sabitlerden bunlara geçebilmek için aktivite katsayılarını göz önüne almak gereklidir. Kararlılık sabitlerinin belirlenmesi ile ilgili ölçümler ancak sulu çözeltilerde veya su içeren karışık çözeltilerde yapılabilir. Seyreltik çözeltilerde aktiviteler yerine konsantrasyonlar alınabilirse de ideal durumda sapma 0.001 M çözeltilerde bile oldukça büyüktür.

Bu hataları önlemek için, KNO_3 , $KClO_4$ gibi kompleks oluşturmeyen tuzlar yardımı ile iyonik kuvvet sabit tutulur. Böylece aktivite katsayılarının gerçek değeri bilinmemekle birlikte sabit kabul edilebilir. Bu yolla iyonik kuvveti sabit tutulan çözeltilerden görünür kararlılık sabitleri tayin edilebilir. Buradan, aktivite katsayılarının bire eşit olduğu sonsuz seyreltiklikteki kararlılık sabitleri ekstrapolasyonla bulunabilir. Genellikle aynı deneme koşullarında elde edilen görünür kararlılık sabitlerinin karşılaştırılması benzer sistemlerin bağıl kararlılıkları hakkında yeterli bilgi verdiği için görünür kararlılık sabitlerinin hesaplanması ile yetinilir.

2.3. KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİNDE KULLANILAN POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLER

2.3.1. 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.



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

Uygulamada metal iyonu ve ligand karışımları bir bazla potansiyometrik olarak titre edilerek reaksiyonun gidişi izlenir:



Harcanan baz miktarı oluşan kelat miktarıyla eşdeğerdedir. Titrasyon çoğu kez bir çökelti oluşmasıyla sona erer. Buna karşılık hidrofili 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 (53). BJERRUM herhangi bir durumda çözeltide bulunan her bir metal iyonu başına bağlı donör gruplarının (ligandların) ortalama sayısını (\bar{n}) ile göstermiştir. Buna göre (\bar{n}) oluşum derecesi;

$$\bar{n} = \frac{\text{Kompleksleşen ligandın toplam konsantrasyonu}}{\text{Toplam metal konsantrasyonu}} \quad (2.17)$$

$$\bar{n} = \frac{\text{Kompleksleşen ligand}}{T_M} \quad (2.18)$$

$$\bar{n} = \frac{T_L - [\text{Serbest Ligand}]}{T_M} = \frac{T_L - [L]}{T_M} \quad (2.19)$$

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,

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N]} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n[ML_n]}{M + \sum_{n=1}^{n=N} [ML_n]} \quad (2.20)$$

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

$$\bar{n} = \frac{K_1 [L] + 2K_1K_2 [L]^2 + \dots + NK_1K_2\dots K_n [L]^n}{1 + K_1 [L] + K_1K_2 [L]^2 + \dots + K_1K_2\dots K_n [L]^n} \quad (2.21)$$

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} nK_n [L]^n}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} K_n [L]^n} \quad (2.22)$$

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

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 [L] + 2\beta_2 [L]^2 + \dots + N\beta_n [L]^n}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n} \quad (2.23)$$

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

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:

$$k_n = (1/L)\bar{n} = n-(1/2) \quad \text{veya} \quad \log k_n = (pL)\bar{n} = n-(1/2) \quad (2.24)$$

Bu durum aşağıdaki gibi açıklanabilir:

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

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = \left(\frac{n+1}{n} \right) \cdot \left(\frac{N-n+1}{N-n} \right) \quad (2.25)$$

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

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

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = \frac{(n+1)(N-n+1)}{n(N-n)} \cdot x^2 \quad (2.26)$$

Yayılma faktörünün bire eşit olduğu durumda ardışık oluşum sabitleri arasındaki oran istatistik koşullarca önceden belirlenene tam olarak uyar.

Yayıma faktörü birden büyük olduğu zaman oluşum sabitleri arasında daha büyük bir fark vardır. $N = 2$ olduğu basit durumda,

$$k_1 / k_2 = 4 x^2 \quad (2.27)$$

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

$$k = (k_1 \cdot k_2)^{1/2} = K^{1/2} \quad (2.28)$$

$$k_1 = 2 x k \quad (2.29)$$

$$k_2 = k/2x \quad (2.30)$$

olur. K_1 ve k_2 nin bu değerleri $N = 2$ alınarak genel oluşum fonksiyonundan (Formül - 2.21) yerine konulursa,

$$\bar{n} = \frac{2xk(L) + 2k^2(L)^2}{1 + 2xk(L) + k^2(L)^2} \quad (2.31)$$

elde edilir. $\bar{n} = 1$ için,

$$k = 1/(L) \quad (2.32)$$

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

$\bar{n} = 1/2$ için (Formül 2.21) ile (Formül 2.25) den

$$k_1(L) + \frac{3 [k_1(L)]^2}{4x^2} = 1 \quad (2.33)$$

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

$$k_1 = 1/ (L) \quad (2.34)$$

elde edilir. $\bar{n} = 3/2$ durumunda ise (Formül 2.30) ve (Formül 2.31) den,

$$k_2 (L) = \frac{3}{4x^2 [k_2(L)]} = 1 \quad (2.35)$$

ve yine x' 'in büyük değerleri için,

$$k_2 = 1/ (L) \quad (2.36)$$

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 2.34 ve 2.36). 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,

$$k_n = \left(\frac{1}{(L)} \right) \quad \bar{n} = n - 1/2 \quad (2.37)$$

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. (54).

2.3.2. Schwarzenbach Yöntemi

SCHWARZENBACH potansiyometrik yöntemi geliştirmiş ve bunu bir çok kelata uygulamıştır. Yine SCHWARZENBACH gerek asit ve gerekse kararlılık sabitlerinin tayini için grafik bir yöntem ileri sürmüştü ve bunu bir çok kelat için uygulamıştır (55) (56). Yöntemin temeli bir dizi doğrunun çizilmesine dayanır.

Bu doğruların X eksenini kestikleri A ve Y eksenini kestikleri B değerleri hesaplanarak bu doğrular çizilir.

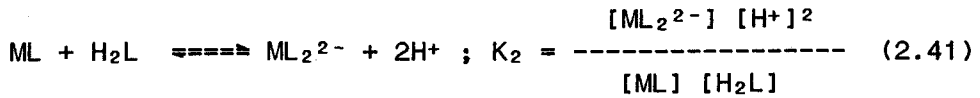
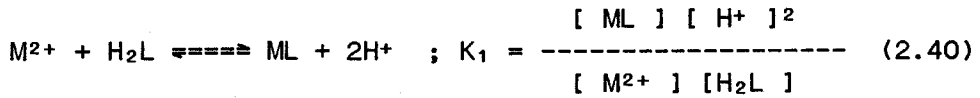
$$A = \frac{[H^+](b - C_s)}{2C_s - b} \quad (2.38)$$

$$B = \frac{C_s - b}{b[H^+]} \quad (2.39)$$

Burada, C_s = asidin molar konsantrasyonu, $b = aC_s - [OH^-] + [H^+]$ ve a = katılan bazın mol sayısıdır. Bütün bu doğrular tek bir P noktasında kesişirler. Örneğin EDTA için bu noktanın koordinatları $X_0=K'_4$ ve $Y_0=1/K'_3$ kararlılık sabitlerini verir.

2.3.3. Tyson ve Martell Yöntemi

TYSON VE MARTELL metal-ligand dengesinin denge sabitlerinin bulunması için bir yöntem ileri sürmüşlerdir (57). Metal ve ligand arasındaki dengeleri ve denge sabitlerini göz önüne alalım:



Burada, M^{2+} metal iyonunu ve H_2L de ligandı gösterir. (Denklem - 2.40 ve 2.41) genelleme yapılarak çözülrse,

$$K_n = \frac{\{T_L - [H_2L]X - (n-1)T_M\}[H^+]^2}{\{nT_M - T_L + [H_2L]X\}[H_2L]} \quad (2.42)$$

elde edilir.

2.3.4. Calvin - Bjerrum Yöntemi

Komplekslerin kararlılık sabitlerinin potansiyometrik yoldan tayinine ilişkin BJERRUM yöntemi CALVIN ve WILSON tarafından değişik bir biçimde uygulanmıştır. BJERRUM yöntemi ligandin 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. Ligandin veya tuzunun yeterli kuvvette asit olmaması veya tuzunun elde edilememesi gibi durumlarda yöntem başarısızlığa uğrar. Buna karşılık CALVIN ve WILSON titrasyonlardan önce ortama belirli ve bilinen miktarda standart asit çözeltisi katılması yöntemini getirmişlerdir (54). Bu yöntemi % 50 dioksan içeren ortamlarda 3-n-propilsalisilaldehid, trifluoroasetil-aseton ve 2-hidroksil-naftaldehid'in bakır(II) komplekslerinin kararlılık sabitlerinin tayinine uygulamışlardır.

CALVIN-BJERRUM yöntemi olarak adlandırılan bu yöntem FREISER ve çalışma arkadaşları tarafından birden fazla asidik veya bazik grup içeren kelat yapıcılara uygulanabilecek biçimde geliştirilerek genelleştirilmiştir (58). Örneğin 8-hidroksi-kinolin 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.



$$T_M = M^{2+} + ML^+ + ML_2 \quad (2.44)$$

$$T_{HL} = H_2L^+ + HL^+L^- + ML^+ + 2ML_2 \quad (2.45)$$

$$2M^{2+} + ML^+ + H^+ + Na^+ = ClO_4^- + L^- + OH^- \quad (2.46)$$

$$ClO_4^- = A + 2T_M \quad (2.47)$$

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,

$$\bar{n} = \frac{1}{T_M} \left[T_{HL} - S \left(\frac{K_{NH} + H^+}{K_{NH} + 2H^+} \right) \right] \quad (2.48)$$

$$L^- = \frac{S \cdot K_{NH} \cdot K_{OH}}{H^+ (K_{NH} + 2H^+)} \quad (2.49)$$

olarak elde edilir. Burada,

$$S = T_{HL} + A - Na^+ + OH^- + H^+ \quad (2.50)$$

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,

$$S = 2T_{HL} + A - Na^+ + OH^- - H^+ \quad (2.51)$$

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

2.3.5. Irving ve Rossotti Yöntemi

IRWING ve ROSSOTTI metal komplekslerinin stabilite tayini yöntemini daha da geliştirmişlerdir (59). Proton ligand kompleksi için oluşum derecesi,

$$\bar{n}_A = \frac{\text{Liganda bağlı toplam proton konsantrasyonu}}{\text{Serbest ligand konsantrasyonu}} \quad (2.52)$$

$$\bar{n}_A = \frac{T_H - [H]}{T_L - \bar{n} \cdot T_M} \quad (2.53)$$

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

Bu bağıntıdan,

$$\text{Serbest ligand konsantrasyonu} = T_L - \bar{n}T_M = \frac{T_H - [H]}{\bar{n}_A} \quad (2.54)$$

olarak bulunur. Bu değer (2.19) da yerine konularak metal-ligand kompleksinin oluşum derecesi için,

$$\bar{n} = \frac{T_L - \frac{T_H - [H]}{\bar{n}_A}}{T_M} \quad (2.55)$$

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

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_{j=1}^{j=J} j [LH_j]}{\sum_{j=0}^{j=J} [LH_j]} = \frac{\sum_{j=0}^{j=J} j C_{B_j} H_{[H]}^j}{\sum_{j=0}^{j=J} C_{B_j} H_{[H]}^j} \quad (2.56)$$

yazılabilir. Bunların sonucu olarak metale bağlı olmayan ligand konsantrasyonu,

$$\begin{aligned} \text{Serbest ligand konsantrasyonu} &= T_L - \bar{n}T_M = \\ &= [L] \sum_{j=0}^{j=J} C_{B_j} H_{[H]}^j \quad (\beta_0 = 1) \end{aligned} \quad (2.57)$$

olur ve buradan;

$$pL = \log \frac{\sum_{j=0}^{j=J} C_{Rj} H_{[H]}^j}{T_L - \bar{n} \cdot T_M} \quad (2.58)$$

bulunur.

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

$$T_H = E + yT_L - Na + [OH] \quad (2.59)$$

olur. Hidrolizden kaynaklanan son terim genellikle ötekilerin yanında ihmal edilebilir. \bar{n}_A , \bar{n} ve pL değerlerinin (2.53), (2.55) ve (2.58) denklemlerinden hesaplanması için $[H]$ değerinin duyarlı olarak bilinmesi gereklidir. Burada iki güçlük ortaya çıkar.

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,

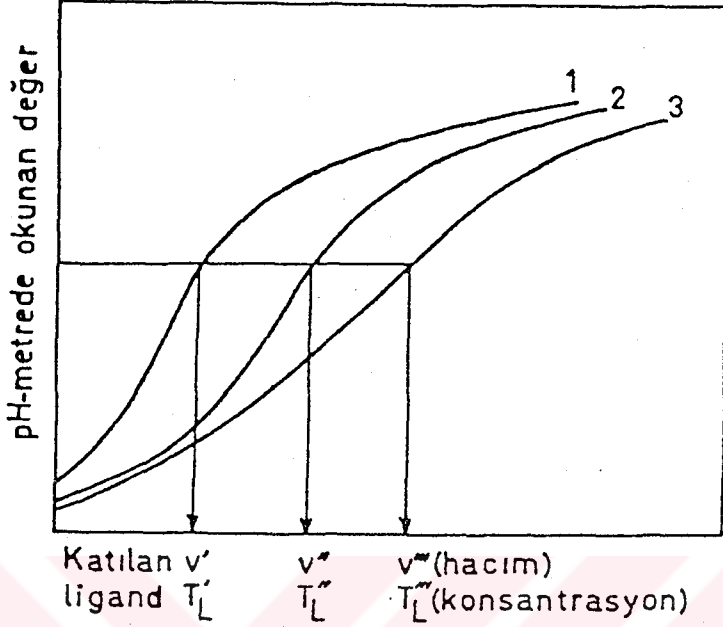
Eğri-1 üzerindeki noktalar.

$$[H]' = E' + [OH]' - Na' \quad (2.60)$$

bağıntısıyla verilir. Mineral asit ve ligand karışımının titrasyonuna ilişkin Eğri-2 üzerindeki noktalar (2.53) denkleminde bulunur,

$$[H]'' = E'' + [OH]'' - Na'' + yT_L'' - \bar{n}_A T_L'' \quad (2.61)$$

* 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.



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. Uç eğrinin bağlı konumları ligandın doğasına bağlıdır.

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

$$\bar{n}_A'' = \frac{(E'' - E') - (Na'' - Na') + yT_L'''}{T_L'''} \quad (2.62)$$

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 (2.62) bağıntısından,

$$\bar{n}_A = \left\{ yT_{L^0} + \frac{(v'-v'')(N + E^0)}{(V^0 + v')} \right\} / T_{L^0} \quad (2.63)$$

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

$$\bar{n}_A = \left\{ yT_{L^0} + \frac{(v'-v'') N}{V^0} \right\} / T_{L^0} \quad (2.63a)$$

bağıntısı elde edilir. \bar{n}_A değerleri (2.63) veya (2.63a) bağıntılarından kolaylıkla hesaplanır.

2) Diğer bir güçlük (2.56) 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 (59). Bunların bilinmesi her durumda karşılık olan $[H]$ değerlerinin bilinmesini gerektirir. Sulu çözeltilerde, pH-metre $p\{H\}$ değeri bilinen tampon çözeltiler kullanılarak ayarlandığından,

$$-\log \{H\} = p \{H\} = B \quad (2.64)$$

dir. Burada $B = p\{H\}$ metrede okunan değerdir. VAN UITERT ve HAAS daha genel bir bağıntı vermişlerdir (60).

$$-\log(H) = B + \log(f) + \log U_H^0 \quad (2.65)$$

Burada $f =$ hidrojen iyonunun aynı sıcaklık ve iyonik kuvvetteki çözücü karışımındaki aktivite katsayısı ve $U_H^0 =$ sıfır iyonik kuvvet için düzeltmedir. Bu bağıntı su ve su-dioksan karışımları için eşit oranda geçerlidir; saf etanol için de kullanılabilir (61). Su için $U_H^0 = 1$ ve birim aktivite katsayısında $(H) = 1/\text{antilog } B$ dir. Genel durumda $1/\text{antilog } B = [H] f U_H^0$ değerleri (2.56) daki daha güç belirlenebilen $[H]$ değerleri yerine konulursa proton ligand kararlılık sabitlerinin değerleri pK_j^H ile gösterilen pratik sabitler'e dönüşür.

Pratik sabitler stokiometrik sabitlerle,

$$C_{K_j^H} = f U_H^0 P_{K_j^H} \quad (2.66a)$$

$$C_{B_j^H} = (f U_H^0)^j P_{K_j^H} \quad (2.66b)$$

bağıntılarıyla ilişkilidir. $\log f U^{\circ}_H$ değeri bilinen hidrojen iyonu konsantrasyonlarındaki çözeltiler kullanılarak $p[H]$ nin 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,

$$[H]''' = E''' + yT_L''' + [OH]''' - Na''' - \bar{n}_A''' T_M''' - \bar{n}_A''' \bar{n}''' T_M''' \quad (2.67)$$

yazılabilir. pH-metrede okunan değer B ve bu çözeltinin iyonik kuvveti (2.61) dekinin yanı sıra ise 2 eğrisi üzerindeki aynı B ordinatına sahip bir nokta için $[H]''' = [H]''''$, $[QH]''' = [QH]''''$ ve $\bar{n}_A''' = \bar{n}_A''''$ olur. Böylece,

$$\bar{n} = (E''' - E''') + (T_L''' - T_L''') (y - \bar{n}_A) - (Na''' - Na''') / \bar{n}_A''' T_M''' \quad (2.68)$$

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

$$\bar{n}''' = (v'' - v''') N + E^{\circ} + T_L^{\circ} (y - \bar{n}_A) / (V^{\circ} + v''') \bar{n}_A''' T_M \quad (2.69)$$

elde edilir. $N \gg E^{\circ}$ ve $V^{\circ} \gg v''$ olması durumunda (2.69) bağıntısı aşağıdaki biçimi alır.

$$\bar{n}''' = (v'' - v''') N / V^{\circ} \bar{n}_A''' T_M \quad (2.69a)$$

(2.63)-(2.69) veya (2.63a)-(2.69a) denklemleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda önemsenecek oranda büyük bir fark yoktur. \bar{n}_A değerleri her bir pH-metre okuması B yardımıyla (2.63) denklemden bulunabilir ve \bar{n} değerleri de karşılık olan hidrojen iyonu aktivitesi veya konsantrasyonu kesin olarak bilinmeksizin pH-metre okumalarından doğrudan hesaplanabilir. (2.58) denklemden pL nin hesaplanması $[H]$ nin bilinmesini gerektirir fakat basit bir dönüşümle,

$$pL = \log \sum_{j=0}^{j=J} \frac{C_{\beta_j}^H}{(fU^{\circ_H})^j} ([H]fU^{\circ_H})^j / (T_L - \bar{n}T_M) \quad (2.70)$$

$$= \log \sum_{j=0}^{j=J} P_{\beta_j}^H (1/\text{antilog } B)^j / (T_L - \bar{n}T_M) \quad (2.58a)$$

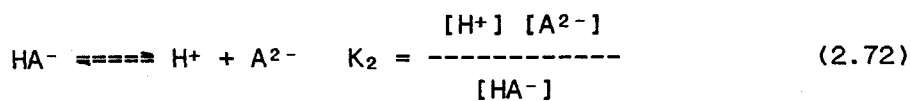
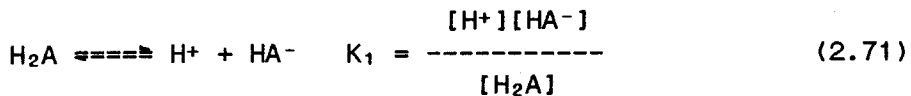
elde edilir. Böylece (2.58) denklemi aynı olarak kalmakla birlikte (i) [H] yerine 1/antilog B değerleri geçmiş, (ii) pratik toplam kararlılık sabitleri $P_{\beta_j}^H$ (daha önce ligand-proton kompleksleri için elde edilmiş) stokiyometrik $C_{\beta_j}^H$ sabitleri yerine kullanılmıştır.

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

2.4. VERİLEN BİR pH DA ORTAMDAKI TÜRLERİN KONSANTRASYONLARININ HESAPLANMASI (62)

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 çözeltideki çeşitli türlerinin bulunması gibi durumlarda, ortamdaki diğer türlerin bağıl konsantrasyonlarının hesaplanmaları gerekebilir.

Bir diprotik asit durumunda çözeltideki dengeler;



dir. Ortamda bulunan türler H_2A , HA^- , A^{2-} ve bunların mol fraksiyonları α_0 , α_1 , α_2 , olsun. Asidin toplam konsantrasyonu,

$$C_T = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (2.73)$$

dur. $[HA^-]$ ve $[A^{2-}]$ (2.71) ve (2.72) den hesaplanarak (2.73) de yerine konursa,

$$C_T = [H_2A] + \frac{K_1 [H_2A]}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2 [H_2A]}{[H^+]^2} \quad (2.74)$$

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

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{C_T} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad (2.75)$$

$[HA^-]$ nin mol fraksiyonu,

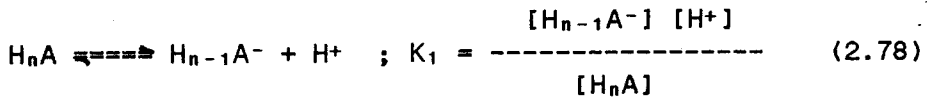
$$\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{C_T} = \frac{K_1 [H^+]}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad (2.76)$$

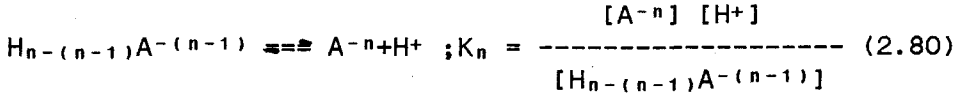
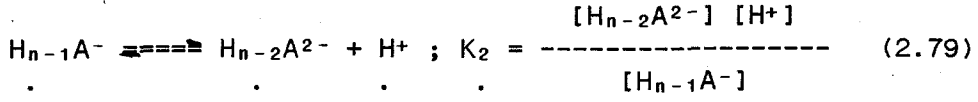
$[A^{2-}]$ nin mol fraksiyonu,

$$\alpha_2 = \frac{[A^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad (2.77)$$

olur.

Bir poliprotik asit durumunda ise,





dir. H_{nA} asidinin toplam konsantrasyonu ortamdaki türlerin konsantrasyonları toplamıdır:

$$C_T = [H_nA] + [H_{n-1}A^-] + \dots + [HA^{-n+1}] + [A^{-n}] \quad (2.81)$$

Herbir türü K_1, K_2, \dots, K_n (2.78; 2.79; 2.80) cinsinden yazarsak (2.75) formülündeki payda,

$$[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2\dots K_n \quad (2.82)$$

biçimini alır.

O halde, $[H_nA]$ nin mol fraksiyonu,

(2.83)

$$\alpha_0 = \frac{[H_nA]}{C_T} = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2\dots K_n}$$

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

(2.84)

$$\alpha_1 = \frac{[H_{n-1}A^-]}{C_T} = \frac{K_1 [H^+]^{n-1}}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2\dots K_n}$$

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

(2.85)

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

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

(2.86)

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

olarak bulunur.

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

2.5. KOŞULLU OLUŞUM SABİTLERİ (62)

Bir kompleksleşme reaksiyonunda, çözeltilde 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 çözeltideki her türün konsantrasyonunun ve bu türlerin reaksiyonun tamamlanmasındaki etkisinin bilinmesi gereklidir.

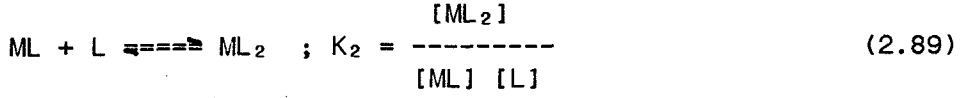
Böyle bir yan reaksiyonun olduğu durumda hesaplamalar basitçe şu şekilde yapılır.

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

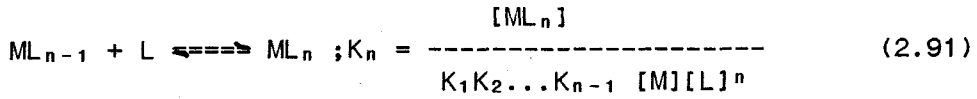
$$[L'] = [H_n L] + [H_{n-1} L^-] + \dots + [H L^{-n+1}] + [L^{-n}] \quad (2.87)$$

Kompleksleşme reaksiyonunun denge sabiti genel olarak;

$$M + L \rightleftharpoons ML \quad ; \quad K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (2.88)$$



$$= \frac{[ML_2]}{K_1 [M][L]^2} \quad (2.90)$$



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

$$K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_{n-1} \cdot K_n = K \quad (2.92)$$

alınarak,

$$K = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (2.93)$$

bulunur.

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

$$[L] = \alpha_L \cdot [L'] \quad (2.94)$$

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:

$$[M'] = [M] + [MY] + [MY_2] + \dots + [MY_n] \quad (2.95)$$

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

$$K' = \frac{[ML_n]}{[M'][L']^n} \quad (2.96)$$

yazılır. Buna koşullu oluşum sabiti adı verilir.

Belirli bir pH değerindeki kompleksleşmemiş serbest metal konsantrasyonu, mol fraksiyonu α_M ile $[M']$ den bulunabilir.

$$[M] = \alpha_M \cdot [M'] \quad (2.97)$$

(2.95) bağıntısı aşağıdaki biçimde yazılabilir.

$$[M'] = [M] + K_1[M][Y] + K_1K_2[M][Y]^2 + \dots + K_1K_2K_n[M][Y]^n \quad (2.98)$$

$$[M'] = [M] \{1 + K_1[Y] + K_1K_2[Y]^2 + \dots + K_1K_2 \dots K_n[Y]^n\} \quad (2.99)$$

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

$[M']$ nün (2.99) daki değeri burada yerine konursa:

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + K_1[Y] + K_1K_2[Y]^2 + \dots + K_1K_2 \dots K_n[Y]^n} \quad (2.100)$$

bulunur.

Buna göre koşullu oluşum sabiti K' (2.96) formülünde:

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

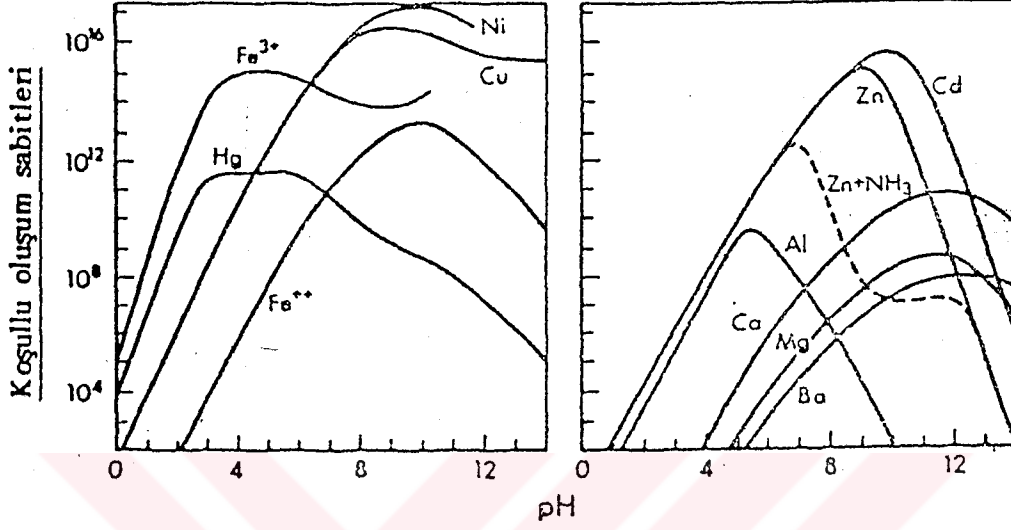
ve (2.95) deki K (2.101) de yerine konursa,

$$K' = K \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L^n \quad (2.102)$$

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.



2.6. DIPROTİK ASİTLERİN DISOSİYASYON SABİTLERİNİN TAYİNİ

Diprotik asitlerin termodinamik disosiyasyon sabitlerinin tayini için SPEAKMAN grafik bir yöntem vermiştir (63).

$$K_1 = \frac{\{H^+\} [HA^-]f_1}{[H_2A]f_0} \quad (2.103)$$

$$K_2 = \frac{\{H^+\}[A^{2-}]f_2}{[HA^-]f_1} \quad (2.104)$$

olarak yazılabilir. Burada $\{H^+\}$ hidrojen iyonu aktivitesini gösterir. f_0 , f_1 ve f_2 ise sırasıyla H_2A , HA^- ve A^{2-} türlerinin aktivite katsayılarıdır. çözeltideki toplam asit konsantrasyonu mol/l cinsinden,

$$a = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (2.105)$$

dir ve kuvvetli monoasidik bazın tamamen disosiyeye olduğu kabul edilebilir. Bu durumda b molar konsantrasyonunu verecek şekilde baz katıldığında elektriksel nötralliğin sağlanması için,

$$b + [H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \quad (2.106)$$

olmalıdır. L, M ve N aşağıdaki şekilde belirlendiğinde,

$$L = b + [H^+] - [OH^-] \quad (= [HA^-] + 2[A^{2-}]) \quad (2.107)$$

$$M = a - b - [H^+] + [OH^-] \quad (= [H_2A] + [A^{2-}]) \quad (2.108)$$

$$N = 2a - b - [H^+] + [OH^-] \quad (= 2[H_2A] + [HA^-]) \quad (2.109)$$

kolaylıkla gösterilebilirki,

$$\frac{\{H^+\}^2 L f_2}{N f_0} = K_1 \frac{\{H^+\} M f_2}{N f_1} + K_1 K_2 \quad (2.110)$$

dir ve bu denklem kısaca,

$$Y = K_1 X + K_1 K_2 \quad (2.111)$$

şeklinde yazılabilir. Bu bir doğru denklemdir ve doğrunun eğimi K_1 'i, Y eksenini kestiği yer de $K_1 K_2$ yi verir. L, M ve N ifadelerinde yer alan $[H^+]$ yerine $\{H^+\}$ nin kullanılması önemli bir hataya neden olmaz. Özel durumlarda $[H^+]$ bağıl olarak çok önemli ise $\{H^+\}$, f_1 ile bölünerek yeterli kesinlik sağlanabilir. $pH = 7$ nin altında $[OH^-]$ ihmal edilebilir. İyonik kuvvetin 0.01 den küçük olduğu durumlarda nötral molekülle ilgili f_0 bire eşit alınabilir. f_1 ve f_2 genellikle bilinmemekle birlikte çok seyreltik çözeltilerde birden çok küçük değildirler. Bunlar Debye-Hückel limit yasasından yararlanılarak yeterli duyarlıkla hesaplanabilirler. Bu durumda, $\log f_1 = -0.5 \sqrt{I}$, $\log f_2 = -2.0 \sqrt{I}$ ve $\log f_2/f_1 = -1.5 \sqrt{I}$ formüllerinden hesaplanabilirler. Genellikle 0.001 M dan daha seyreltik olan çözeltilerde iyonik kuvvet önemli bir hataya neden olmaksızın $b < a$ durumunda $(b + \{H^+\})$ olarak ve $b > a$ durumunda da $(2b - a)$ olarak alınabilir.

Bazikliđi ikiden fazla asitler için basit bir genel formül verme olanağı olmamakla birlikte formül (2.110) herhangi bir pH aralığındaki ardışık iki disosiyasyona uygulanabilir.

SPEAKMAN'ın bu yöntemle elde ettiği asit sabitleri başka yöntemlerle elde edilenlerle çok iyi bir uyum içindedir (64).



3. DENEL BÖLÜM

3.1. ÖNİNCELEMELER

3.1.1. Kullanılan Alet ve Maddeler:

Analitik saflıkta perklorat asidi, sodyum perklorat ve metal tuzları olarak $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kullanıldı. Standart 0,098 N NaOH çözeltisi "Titrisol Merck Art. 9956" dan hazırlandı. Metal tuzu çözeltileri hazırlandıktan sonra " Titrisol Merck 9992" 0,1N EDTA çözeltisi ile titre edilerek ayarlandı. Ligand olarak 3,3'-diaminobenzidin tetrahidroklorür* "Sigma Chemical Company" kullanıldı. Saflığı ve hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonları potansiyometrik titrasyon yoluyla kontrol edildi. Ayrıca IR spektrumu alınarak saflık kontrolü yapıldı. (Grafik-3.1)

Potansiyometrik titrasyonlar sırasında pH ölçümleri "Metrohm 654" pH-metre ve buna bağlı cam elektrod yardımıyla yapıldı. Büret olarak "Metrohm multi-Bürette E 485" kullanıldı. Spektrofotometrik ölçümler <<Varian UV-VIS 634>> ve <<Perkin-Elmer IR Mode x 98>> spektrofotometrelerinin yardımı ile yapıldı.

Hesaplamalar bilgisayarla basic programı uygulanarak yapıldı.

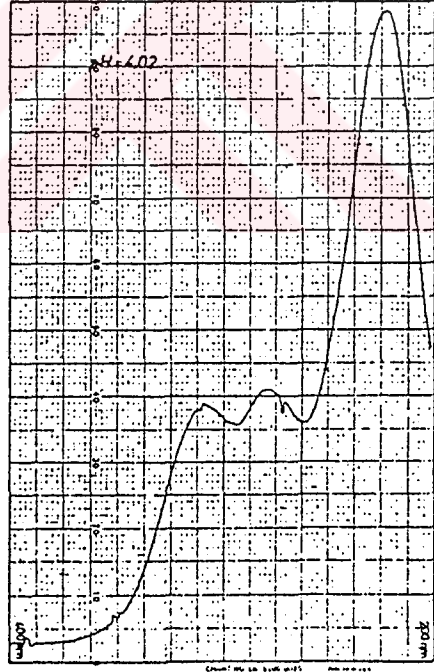
* Bundan sonra 3,3' diaminobenzidin (DAB) ve 3,3' diaminobenzidin tetrahidroklorür de (DAB.4HCl) olarak gösterilecektir.

3.1.2. Ödenemeler:

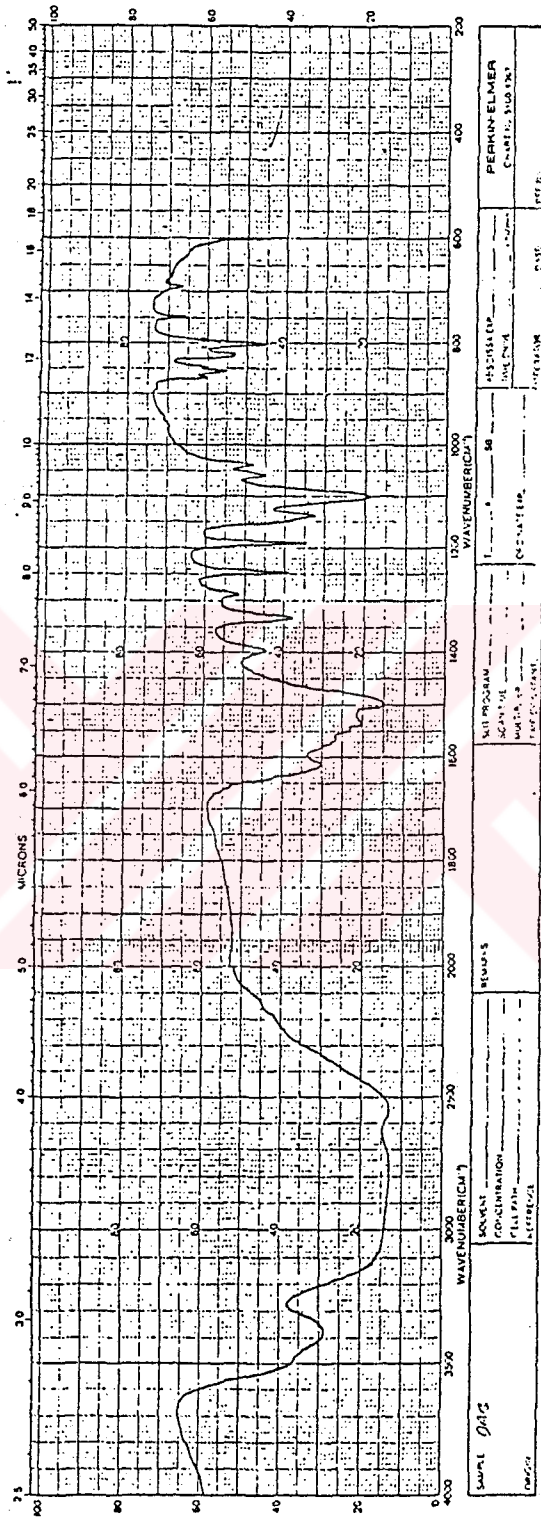
Kompleks oluşumundan sonra çözeltilerin spektrofotometrik incelenmesinde referans elde etmek amacıyla liganın spektrumunun farklı pH değerlerinde zamanla değişimi izlendi. pH = 3,16; pH = 4,02 ve pH = 11,30 için hazırlanan ligan çözeltilerinin belirli zaman aralıkları ile 72 saat süreyle spektrumları alındı. Spektrumların zamana bağlı olarak önemsenek oranda değişmediği, buna karşılık pH = 4,02 ile pH = 11,30 için olanların birbirinin aynı olduğu ve pH = 3,16 için olanın farklılık gösterdiği saptandı. (Grafik-3.2a ve 3.2b)

Grafik - 3.2a : Ligan çözeltilisinin pH = 3,16 da 72 saat sonra UV spektrumu.

Grafik - 3.2b : Ligan çözeltilisinin pH = 4,02 de 72 saat sonra UV spektrumu.



Grafik - 3.1 : DAB.4HCI in I.R. Spektrumu.



3.1.3. Ligandan Türeyen Türlerin Bağlı Bollukları:

Ligandan türeyen çeşitli türlerin bağlı bolluklarının pH'a bağlı olarak değişimleri (2.83 - 2.86) formülleri kullanılarak bilgisayarla hesaplandı. Formülde;

$$n = 4$$

$$pK_1 = 2,4$$

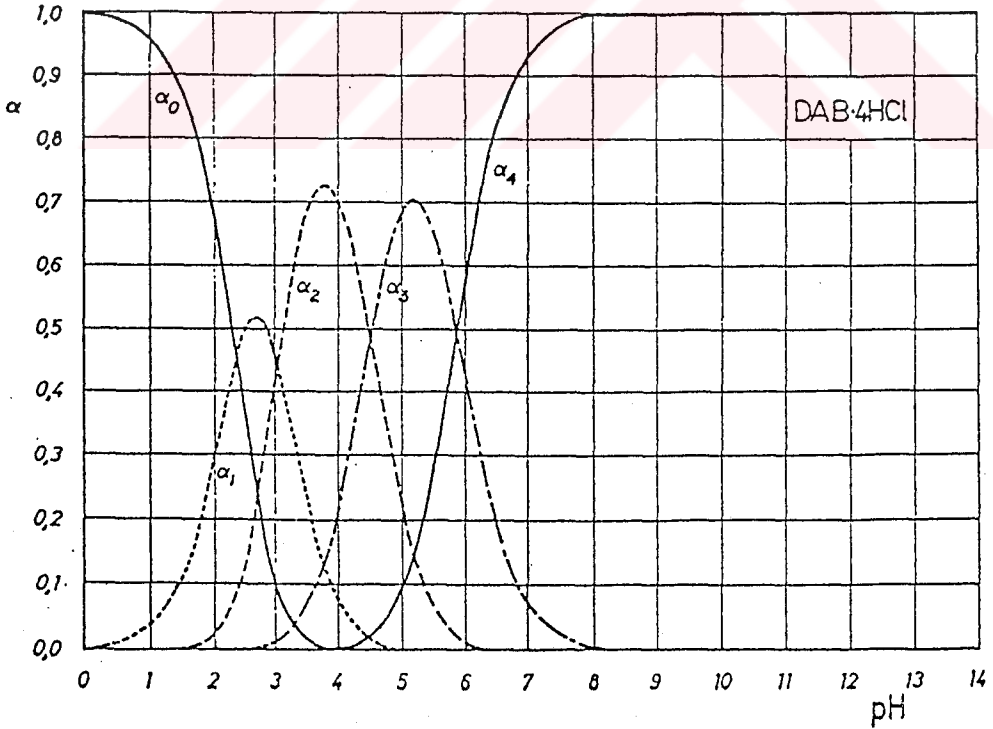
$$pK_2 = 3,62$$

$$pK_3 = 4,30$$

$$pK_4 = 5,92$$

olarak alınıp pH 0-14 arasında 0,5 birim aralıklarla hesaplama yapıldı. (Grafik - 3.3)

Grafik - 3.3 : DAB 4HCl den türeyen türlerin bağlı bollukları.



Kullanılan bilgisayar programı (BASIC) aşağıdadır:

PROGRAM 1 :

5 REM LİGANDDAN TÜREYEN TÜRLERİN

6 REM BAĞIL BOLLUKLARININ HESAPLANMASI

10 REM LİGANDIN ASİT SABİTLERİ VERİLİYOR

15 $K_1 = 10^{(-2,4)}$; $K_2 = 10^{(-3,65)}$; $K_3 = 10^{(-4,30)}$;
 $K_4 = 10^{(-5,92)}$

35 FOR pH = 0 TO 14 STEP.5

38 REM ALFA DEĞERLERİ A İLE GÖSTERİLİYOR

40 $H = 10^{(-pH)}$; $C = H^4 + K_1 * H^3 + K_1 * K_2 * H^2$
 $+ K_1 * K_2 * K_3 * H + K_1 * K_2 * K_3 * K_4$

45 $A0 = H^4/C$; $A1 = K_1 * H^3/C$; $A2 = K_1 * K_2 * H^2/C$;
 $A3 = K_1 * K_2 * K_3 * H/C$; $A4 = K_1 * K_2 * K_3 * K_4/C$

70 PRINT "A0=" ; A0 ; "A1=" ; A1; "A2=" ; A2;

72 PRINT "A3=" ; A3 ; "A4=" ; A4

80 NEXT PH

90 END

3.2.PROTONLANMA SABİTLERİNİN TAYİNİ:

3.2.1. Protonlanma Sabitlerinin Tayini:

a) Potansiyometrik titrasyon için yeni hazırlanmış $5 \cdot 10^{-3}$ M DAB.4HCl çözeltisinden 20 mL alındı. Üzerine 5 mL 0,12 M HClO₄ çözeltisi ile 5 mL 1 M NaClO₄ çözeltisi katıldı ve distile su ile 50 mL ye tamamlandı. 0,098 N NaOH ile potansiyometrik olarak titre edildi. Elde edilen sonuçlara göre yapılan hesaplamalarda uygun değerler bulunmadığı için çalışma biçimi aşağıdaki gibi değiştirildi. Benzer biçimde hazırlanan $5 \cdot 10^{-3}$ M DAB.4HCl çözeltisinden 20 mL alındı. Üzerine 0,098 N NaOH çözeltisinden pH = 8-8,5 olana kadar belirli bir hacim katıldı. Daha sonra 5 mL 0,12 M HClO₄ ve 5 mL 1 M NaClO₄ katılarak son hacim 50 mL olacak şekilde distile su ile tamamlandı ve 0,098 N NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi.

Ayrıca 0,12 M HClO₄ den 5 mL alınıp üzerine 5 mL 1 M HClO₄ çözeltisi; 1 M NaClO₄ den 5 mL katıldı ve distile su ile 50 mL ye tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltide 0,098 N NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon sonuçları (Çizelge - 3.1) ve (Grafik - 3.4) de verilmiştir.

b) Ligandın protonlanma sabitlerinin bulunması için IRWING ve ROSSOTTI tarafından verilen yöntem (59) uyarınca, HClO₄ ile HClO₄ + ligand içeren çözeltilerin titrasyon eğrilerinden [(Grafik - 3.5) Eğri 1 ; Eğri 2] ortalama \bar{n}_A değerleri hesaplandı.

Hesaplama için,

$$\bar{n}_A = y + \frac{(V_1 - V_2) (N + E^0)}{(V^0 + V_1) T_{L^0}} \quad (3.1)$$

formülü kullanıldı. Burada;

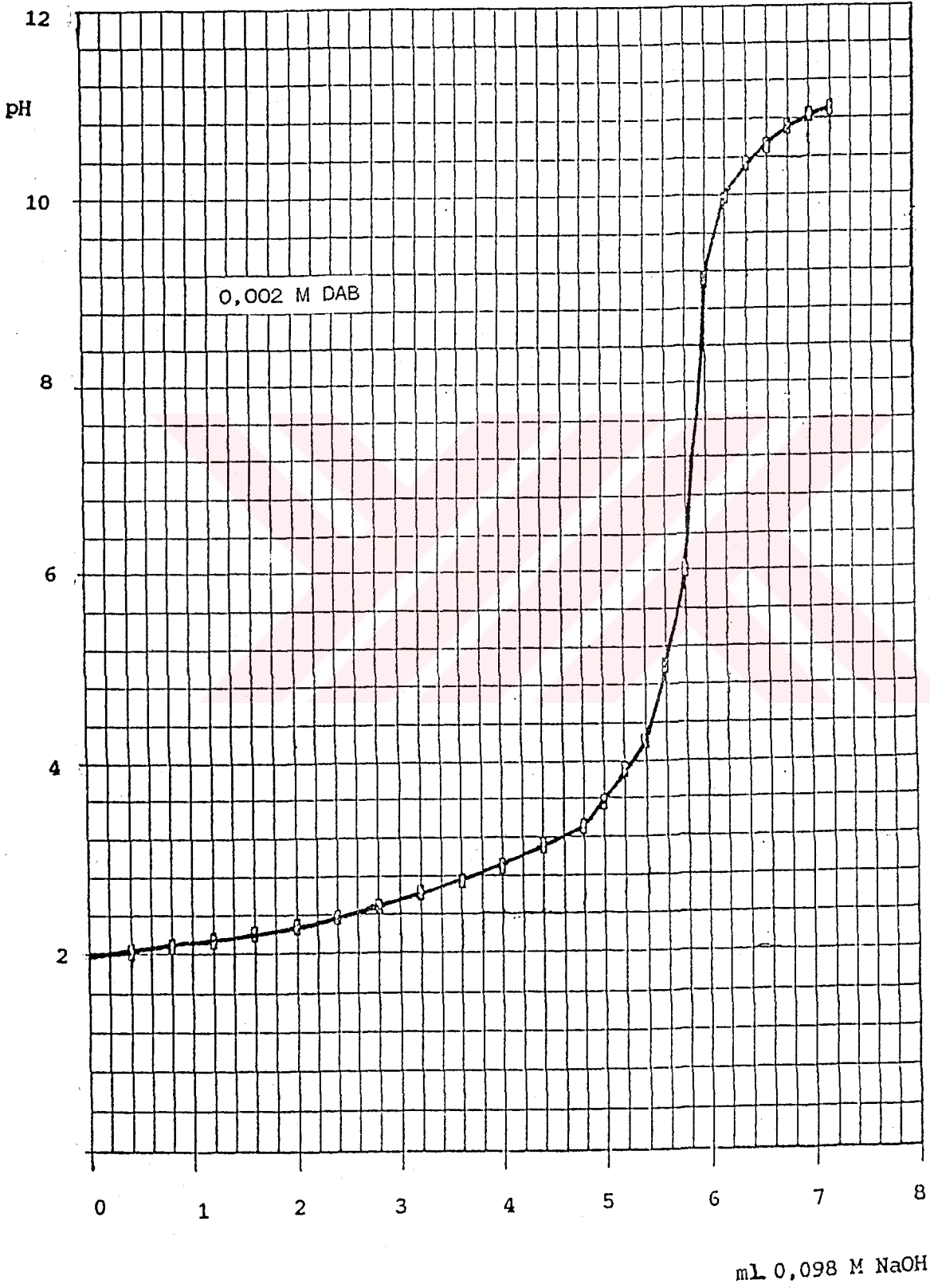
V ⁰ = Başlangıç hacmi	= 50 mL.
N = Bazın normalitesi	= 0,098 N
T _L ⁰ = Ligand konsantrasyonu	= 0,002 M
E ⁰ = Asit konsantrasyonu	= 0,012 M
Y* = Verilebilen proton sayısı	= 0 dir.

* : Y sabitli ligandın yapısında bulunan asidik proton sayısıdır. DAB'da asidik proton olmadığı için y=0 alınmıştır. Deneme amacı ile 1,2,3,4 değerleri için de hesaplama yapılmış, uygun olmayan sağlıksız değerler ve eğrileri elde edilmiştir.

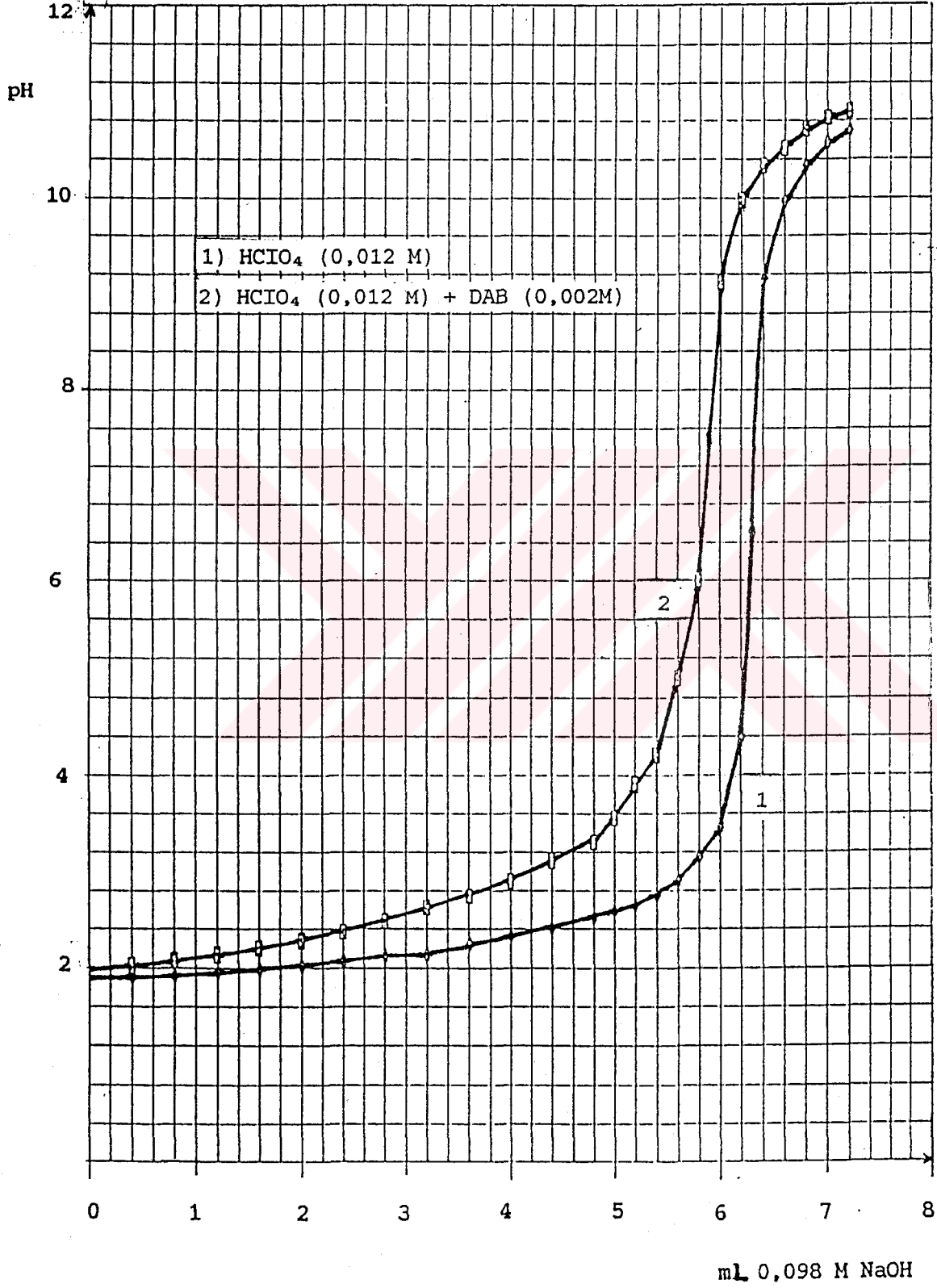
ÇİZELGE - 3.1.
Ligand ve HClO₄' ün Potansiyometrik Titrasyon Değerleri

0,098 NaOH ml.	pH	
	Ligand	HClO ₄
0,0	1,999	1,893
0,4	2,020	1,893
0,8	2,078	1,912
1,2	2,129	1,950
1,6	2,196	1,986
2,0	2,274	2,022
2,4	2,367	2,073
2,8	2,474	2,121
3,2	2,618	2,130
3,6	2,835	2,240
4,0	3,040	2,319
4,4	3,105	2,406
4,8	3,393	2,519
5,0	3,600	2,578
5,2	4,433	2,650
5,4	4,703	2,751
5,6	5,048	2,857
5,8	5,660	3,034
6,0	9,111	3,262
6,2	9,979	4,044
6,4	10,333	9,151
6,6	10,511	9,970
6,8	10,710	10,338
7,0	10,835	10,582
7,2	10,910	10,698

Grafik - 3.4 : Ligandin Potansiyometrik Titrasyon Eğrisi



Grafik - 3.5 : Ligandın ve HClO₄ ün potansiyometrik titrasyon eğrileri:



Grafik - 3.5 den okunan V_1 ve V_2 hacimleri yardımı ile çeşitli pH değerlerine karşılık olan \bar{n}_A değerleri hesaplandı. Elde edilen değerler yardımı ile $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafiği çizildi. Sonuçlar (Çizelge - 3.2) ve (Grafik - 3.6) da verilmiştir. Burada;

$$\bar{n}_A = 0,5 \text{ için } \log K_1 = 5,92 ; K_1 = 8,318.10^5$$

$$\bar{n}_A = 1,5 \text{ için } \log K_2 = 4,30 ; K_2 = 1,995.10^4 \quad (3.2)$$

$\bar{n}_A = 2,5$ değeri okunamadığından $\bar{n}_A = 2$ değerine karşılık olan $\log K_3$ değeri $\log (K_2.K_3) = 2$ pH ile hesaplandı.

$$\bar{n}_A = 2 \text{ için } \log (K_2.K_3) = 2 \text{ pH}$$

$$\log K_3 + 4,30 = 2.3,96$$

$$\log K_3 = 3,62 ; K_3 = 4.168.10^3$$

c) $\bar{n}_A = 3,5$ değeri hesaplanamadığı için $\log K_4$ okunamadı. Bu nedenle K_4 değerinin asit sabitinden elde edilmesi yoluna gidildi. $\log K_4 = 2,4 ; K_4 = 2,51.10^2$ (63).

Hesaplamalar (Program 2) de verilen Basic programı kullanılarak bilgisayarla yapıldı.

PROGRAM 2 :

```

1 REM BJERRUM VE ROSSOTTI YÖNTEMİ İLE
3 REM LIGANDIN KARARLILIK SABİTLERİNİN
4 REM HESAPLANMASI
5 REM SABİT DEĞERLER VERİLİYOR
10 N = 0,098 : VO = 50 : TOL = 2E-3 : EO = 0,012 : y = 0
20 READ pH, V1, V2
25 IF pH = -999 THEN 80
30 NA = y + ( (V1 - V2) * (N + EO) / (VO + V1) * TOL )

```

```

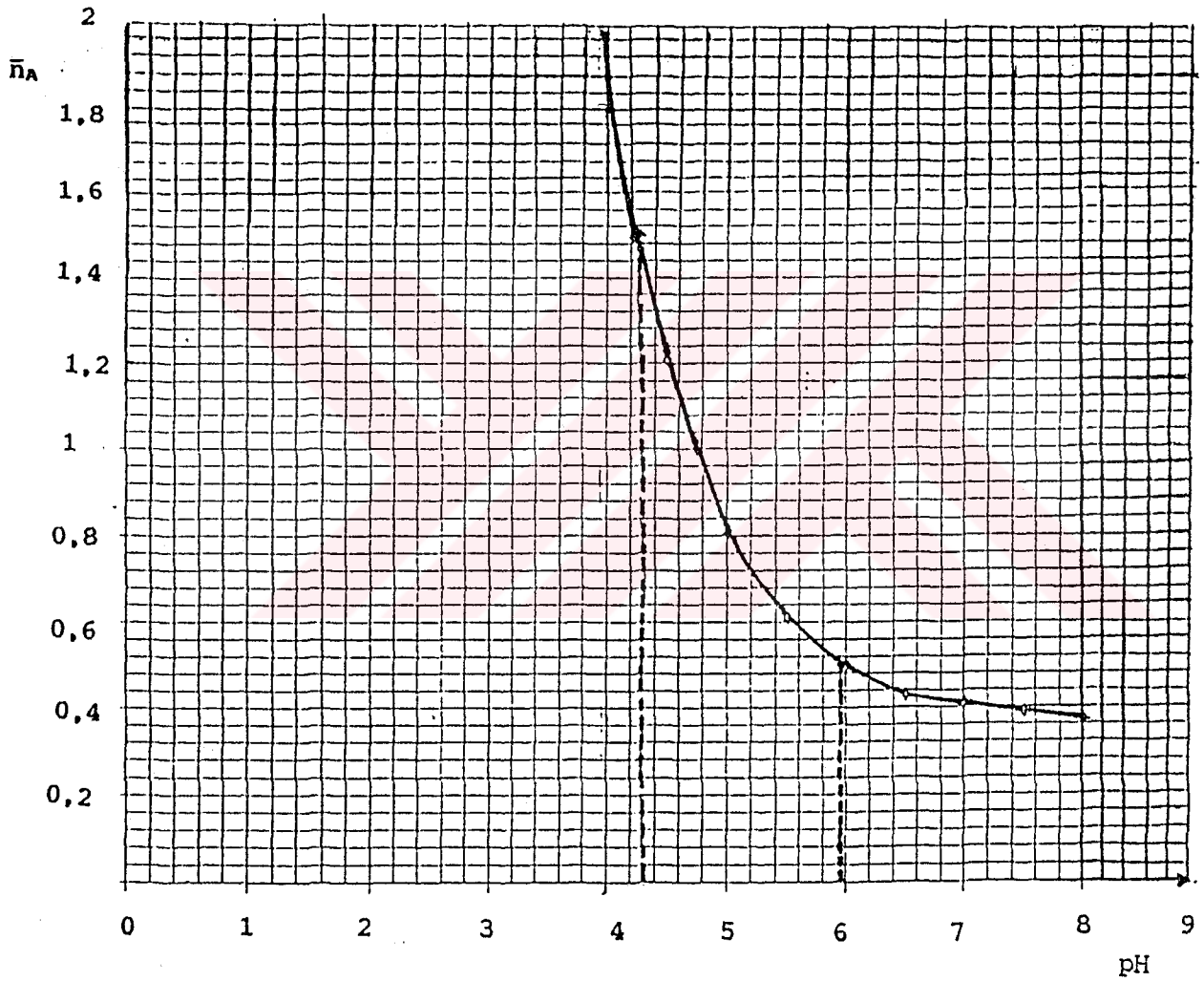
60 PRINT "pH=" ; pH ; TAB(10) ; "NA=" ; NA
70 GO TO 20
80 END
100 DATA 2.05, 2.24, 0.72, 2.1, 2.80, 1.36
101 DATA .....
1000 DATA -999, -999, -999

```

ÇİZELGE - 3.2.

Ligandın pH, \bar{n}_A Değerleri

pH	V1	V2	\bar{n}_A
3,00	5,96	3,76	2,162
3,25	6,20	4,04	2,114
3,50	6,22	4,32	1,859
3,75	6,24	4,60	1,604
4,00	6,24	4,84	1,800
4,25	6,24	5,04	1,503
4,50	6,24	5,28	1,208
4,75	6,26	5,42	0,821
5,00	6,28	5,56	0,804
5,50	6,28	5,76	0,608
6,00	6,30	5,84	0,449
6,50	6,32	5,88	0,429
7,00	6,34	5,92	0,410
7,50	6,36	5,96	0,390
8,00	6,36	5,98	0,371
8,50	6,38	6,00	0,371
9,00	6,40	6,00	0,360
9,50	6,48	6,08	0,360

Grafik - 3.6 : Ligandın $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ Grafiği

3.3. METAL KOMPLEKSLERİNİN KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİ

3.3.1. Çalışma Yöntemi:

a) DAB, uygun pH aralığında çeşitli metallerle kompleksler oluşturmaktadır. Oluşan komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini için aşağıdaki çözeltiler herbir metal için ayrı ayrı hazırlandı.

$5 \cdot 10^{-3}$ M DAB.4HCl den 20 mL alındı. 0,098 N NaOH ile pH=8-8,5 'a ayarlandı. Üzerine 0,12 M HClO₄ den 5 mL, 1 M NaClO₄ den 5 mL ve $5 \cdot 10^{-3}$ M metal çözeltilisinden 10 mL katılarak, distile su ile son hacim 50 mL yapıldı.

Hazırlanan bu çözeltiler 0,098 N NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi.

b) Kararlılık sabitlerinin hesaplanması için daha önce bulunmuş \bar{n}_A değerleri yardımıyla (çizelge - 3.2) \bar{n} değerleri ve bulunan \bar{n} değerleri yardımıyla da bunlara karşılık gelen pL değerleri hesaplandı. \bar{n} değerlerinin hesaplanmasında;

$$\bar{n} = \frac{(V_3 - V_2) [N + E^0 + T_L^0 (y - \bar{n}_A)]}{(V^0 + V_2) \cdot \bar{n}_A \cdot T_M^0} \quad (3.3)$$

formülü kullanıldı. Burada:

V ⁰ = Başlangıç hacmi	= 50 mL.
N = Bazın normalitesi	= 0,098 N
T _L ⁰ = Ligand konsantrasyonu	= $2 \cdot 10^{-3}$ M
E ⁰ = Asit konsantrasyonu	= 0,012 M
y = Verilebilen proton sayısı	= 0
T _M ⁰ = Metal konsantrasyonu	= $1 \cdot 10^{-3}$ M dir.

pL değerlerinin hesaplanmasında ise,

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

formülü kullanıldı. Burada:

$$\beta_1 = K_1 = 8.318.10^5$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = 8,318.10^5 \cdot 1,995.10^4 = 1,659.10^{10}$$

$$\begin{aligned} \beta_3 &= K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 8,318.10^5 \cdot 1,995.10^4 \cdot 4,168.10^3 \\ &= 6,916.10^{13} \end{aligned}$$

alınmıştır. Daha önce değinildiği gibi, çalışılan koşullarda dördüncü proton alınmadığından K_4 değeri hesaplamada kullanılmadı.

$\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 1,736.10^{16}$ alınarak yapılan hesaplamalarda β_4 ün sonuç üzerine başlangıçta ihmal edilebilir düzeyde etkilediği daha sonra ise hiç etkisi olmadığı anlaşıldı. Hesaplamalar (Program 2) kullanılarak bilgisayarla yapıldı. Program için gerekli düzenlemeler aşağıdadır.

2 REM KOMPLEKSİN VE

11 TOM =1 E - 3

15 $\beta_1 = 8,318.E 5$: $\beta_2 = 1,659 E 10$: $\beta_3 = 6,916 E 13$:
 $\beta_4 = 0$

20 READ pH, V₁, V₂, V₃

35 NL = (V₃ - V₂)*((N+EO+TOL*(y-NA))/((VO+V₂)*NA*TOM)

40 H = 10 ^ (-pH)

50 PL = (1/LOG(10))*LOG ((1+ β_1 *H+ β_2 *H ^2 + β_3 *H ^3+ β_4 *H ^4) / (TOL-[NL*TOM]))

62 PRINT "NL=" ; NL ; TAB(10) ; "PL=" ; PL

63 PRINT

100 DATA 2.05, 2.24, 0.72, 0.40

Herbir metal için hesaplanan \bar{n} ve pL değerleri yardımı ile $\bar{n} = f(pL)$ grafiği çizildi. $\bar{n} = 0,5$ ve $\bar{n} = 1,5$ değerlerine karşılık gelen pL değerlerinden kompleksin log K_1 ve log K_2 kararlılık sabitleri bulundu.

c) Herbir kompleksin koşullu oluşum sabitleri pH'a bağlı olarak hesaplandı. Kompleksin toplam kararlılık sabiti,

$$K = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = K_1 \cdot K_2 \quad (3.5)$$

dir. Koşullu oluşum sabiti ise,

$$K' = \frac{[ML_2]}{[M'][L']^2} \quad (3.6)$$

dir. Burada $[M']$ komplekse giren dışındaki serbest veya ortamdaki farklı ligandla kompleksleşen toplam metal konsantrasyonudur. Buna göre,

$$\alpha_M = \frac{[M]}{[M']} \quad (3.7)$$

dir. Öte yandan $[L']$ ligandın her türünün toplam konsantrasyonudur. (Grafik - 3.3) de DAB'ın değişik pH lardaki farklı türlerinin bağlı bollukları verilmiştir. Kompleks oluşturan tür, α_4 mol kesri ile belirlenen tür olduğuna göre,

$$\alpha_4 = \frac{[L]}{[L']} \quad (3.8)$$

olur. Bu değerleri K' (3.6) da yerine koyacak olursak,

$$K' = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} \cdot \alpha_M \cdot \alpha_4^2 \quad (3.9)$$

bulunur.

$$\frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = K \quad (3.10)$$

olduğu için

$$K' = K_1 \cdot K_2 \cdot \alpha_M \cdot \alpha_4^2 \quad (3.11)$$

dir.

Yüksek pH larda DAB kompleksinin oluşumunu etkileyen, ortamda DAB'dan farklı ligand olarak yalnız OH⁻ bulunduğu için metallerin hidrokso kompleksleridir. Bu nedenle α_M ' in hesaplanmasında metallerin hidrokso komplekslerinin oluşum sabitleri kullanıldı.

(3.12)

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4}$$

Herbir metal için $\bar{n} = f(\text{pL})$ grafiklerinden bulunan K_1 ve K_2 değerleri, α_M ve (Grafik -3.3) deki α_4 değerleri yardımıyla (3.11) ve (3.12) formüllerinden oluşum sabitleri hesaplandı. Oluşum sabitleri için hesaplamalar basic programı kullanılarak yapıldı.



3.3.2. Kadmiyum (II) Kompleksinin İncelenmesi:

(Bölüm 3.3.1) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımı potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (çizelge - 3.3) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan çözelti pH = 8,6 - 8,9 arasında pembe eflatun oldu, pH = 9,1 - 9,2 dolayında çökelti oluştu.

Potansiyometrik titrasyon eğrisinin (Grafik - 3.7) incelenmesinden ligand ve ligand + metal eğrilerinin belirgin bir biçimde ayrıldıkları, yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (3.3) ve (3.4) formülleri kullanılarak (Program 2) den \bar{n} ve pL değerleri hesaplandı. pH = 7 den büyük bölge için sayısal değer negatif olduğundan pL değerleri hesaplanamadı. Sonuçlar (çizelge - 3.4) de verilmiştir. Bulunan bu değerler yardımı ile $\bar{n} = f(pL)$ grafiği çizildi. (Grafik -3.8)

Buradan kadmiyum (II) kompleksinin oluşum sabiti:

$$\bar{n} = 0,5 \text{ için } \log K_1 = 3,40 ; K_1 = 2,51 \cdot 10^3$$

olarak bulundu.

Bulunan bu oluşum sabiti yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (3.11) formülü ile (Program 1) den hesaplandı ve grafiği çizildi. (Grafik -3.9) Grafiğin incelenmesinden, koşullu oluşum sabitinin pH = 4,0 - 8,0 arasında maksimum değere ulaştığı ($K' = 2,5 \cdot 10^3$) pH > 11 bölgelerinde ise 0,1 den küçük olduğu görülmektedir.

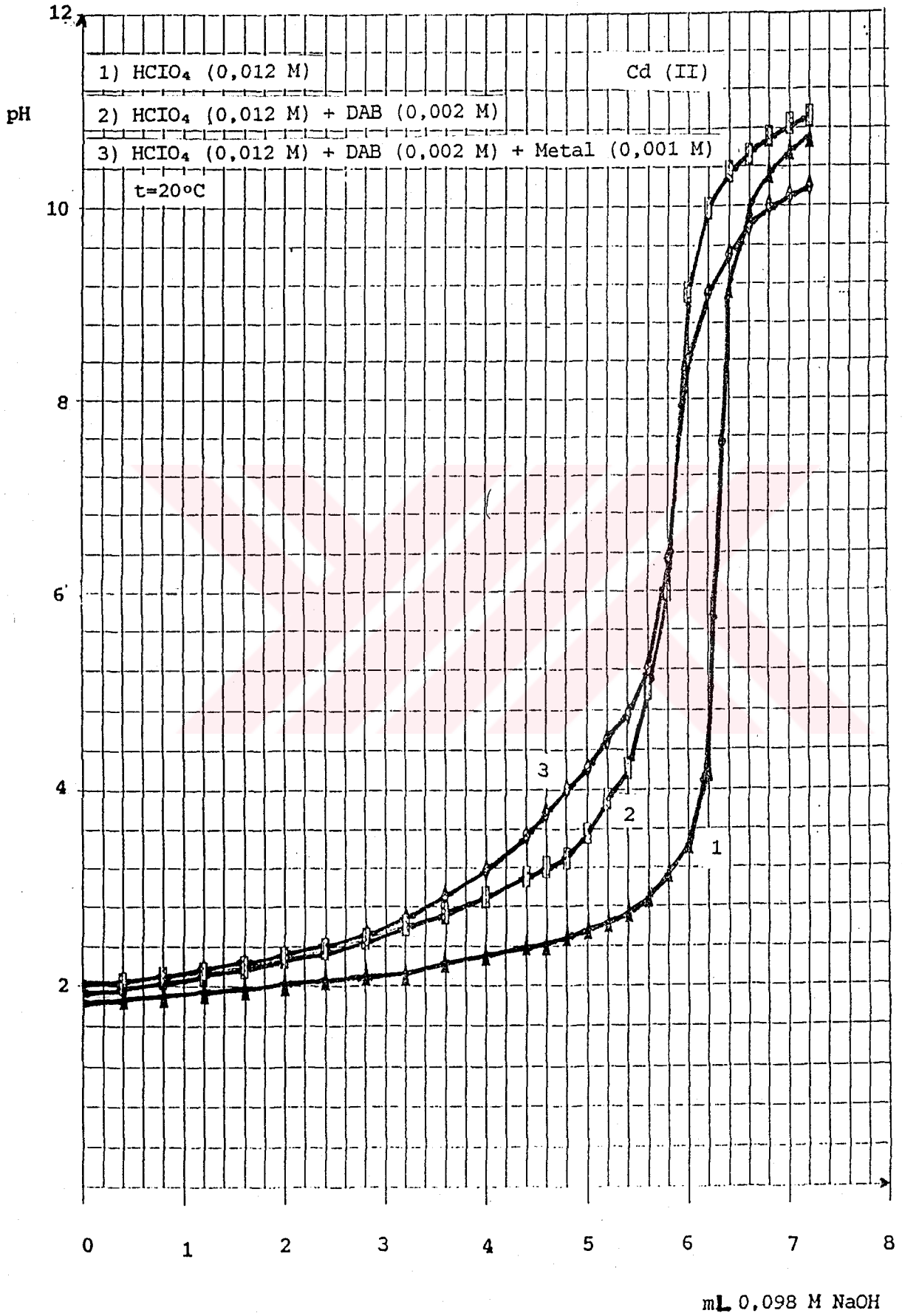
Komplekse ait bağlı bolluk grafiğinin incelenmesinden (Grafik - 3.10) kompleksin pH = 4,0 - 8,0 aralığında oluşmaya başladığı ve maksimum kompleksleşme aralığının pH = 6,0 - 8,0 arasında olduğu bulunmuştur.

ÇİZELGE - 3.3.

Kadmiyum (II) için Potansiyometrik Titrasyon Değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	2,02	5,0	4,18
0,4	2,05	5,2	4,45
0,8	2,09	5,4	4,80
1,2	2,16	5,6	5,20
1,6	2,23	5,8	6,40
2,0	2,30	6,0	8,40
2,4	2,40	6,2	9,10
2,8	2,52	6,4	9,55
3,2	2,69	6,6	9,70
3,6	2,91	6,8	10,08
4,0	3,20	7,0	10,15
4,4	3,62	7,2	10,20
4,6	3,84	7,4	10,46
4,8	4,03	7,6	10,63

Grafik - 3.7 : Kadmiyum (II) Kompleksi İçin Potansiyometrik Titrasyon Eğrileri

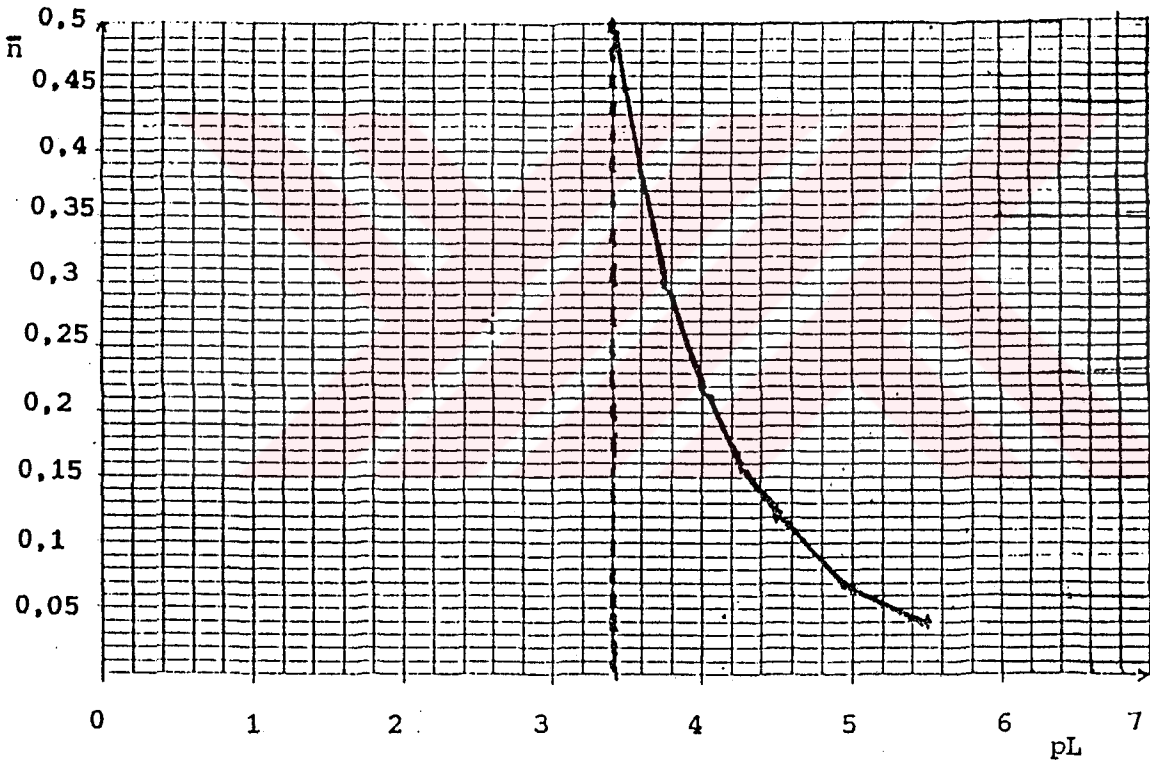


ÇİZELGE - 3.4.

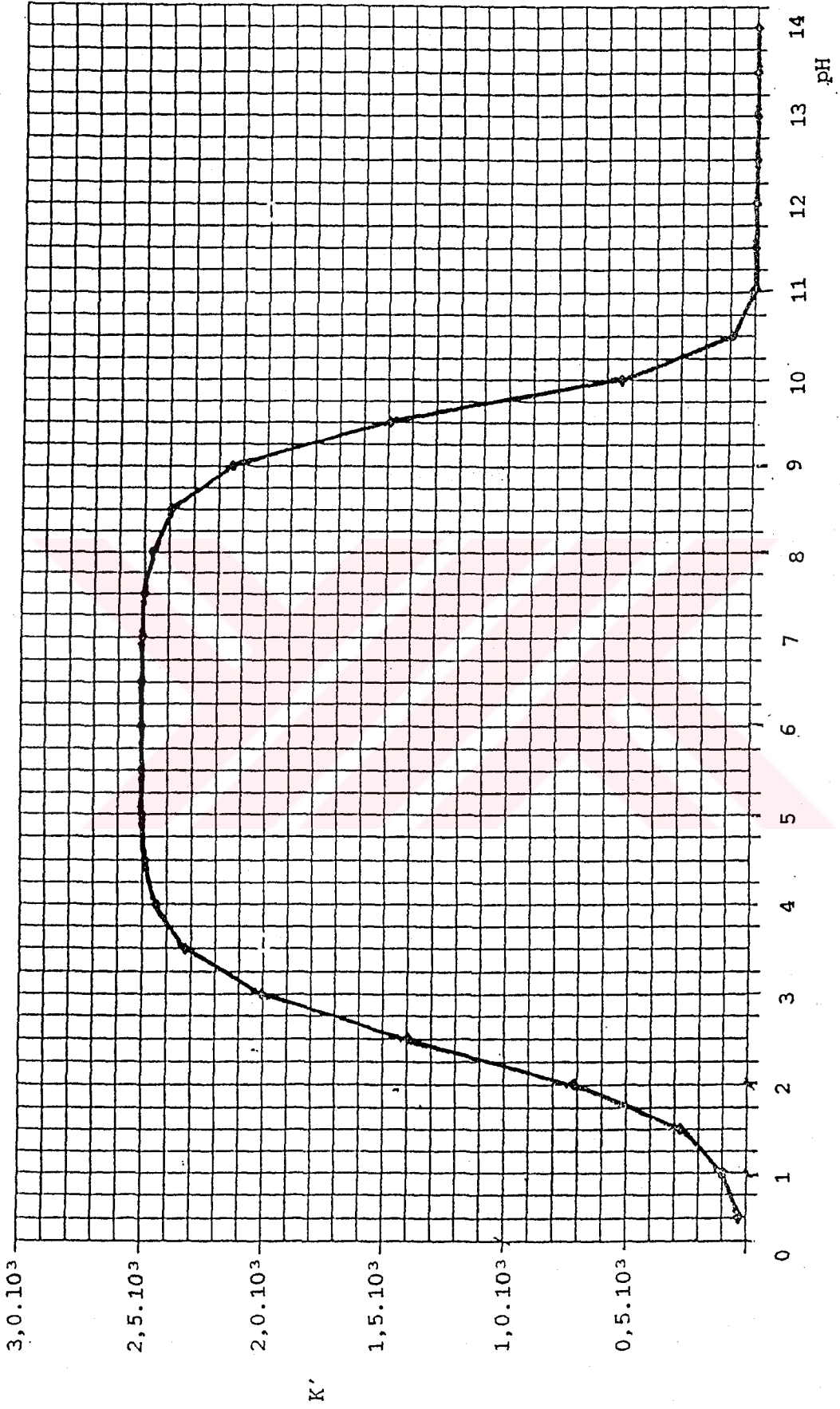
Kadmiyum (II) Kompleksi için \bar{n} ve pL Değerleri

pH	V_3	\bar{n}	pL
2,05	0,40	-0,404	10,45
2,10	0,72	-0,855	10,22
2,20	1,80	-0,160	10,05
2,30	2,20	8,361	9,81
2,40	2,72	8,183	9,51
2,50	2,84	-0,157	9,16
2,60	2,96	-0,226	8,86
2,70	3,40	3,561	8,62
2,80	3,60	0,105	8,35
2,90	3,76	0,105	8,07
3,00	3,96	0,175	7,80
3,25	4,00	-0,036	7,06
3,50	4,32	0	6,42
3,75	4,70	0,117	5,85
4,00	4,88	0,006	5,30
4,25	5,08	0,006	4,83
4,50	5,20	0,160	4,37
4,75	5,32	0,229	4,01
5,00	5,44	0,320	3,69
5,50	5,68	-0,296	3,22
6,00	5,88	0,167	3,01
6,50	6,08	0,874	3,06
7,00	6,10	0,824	2,98

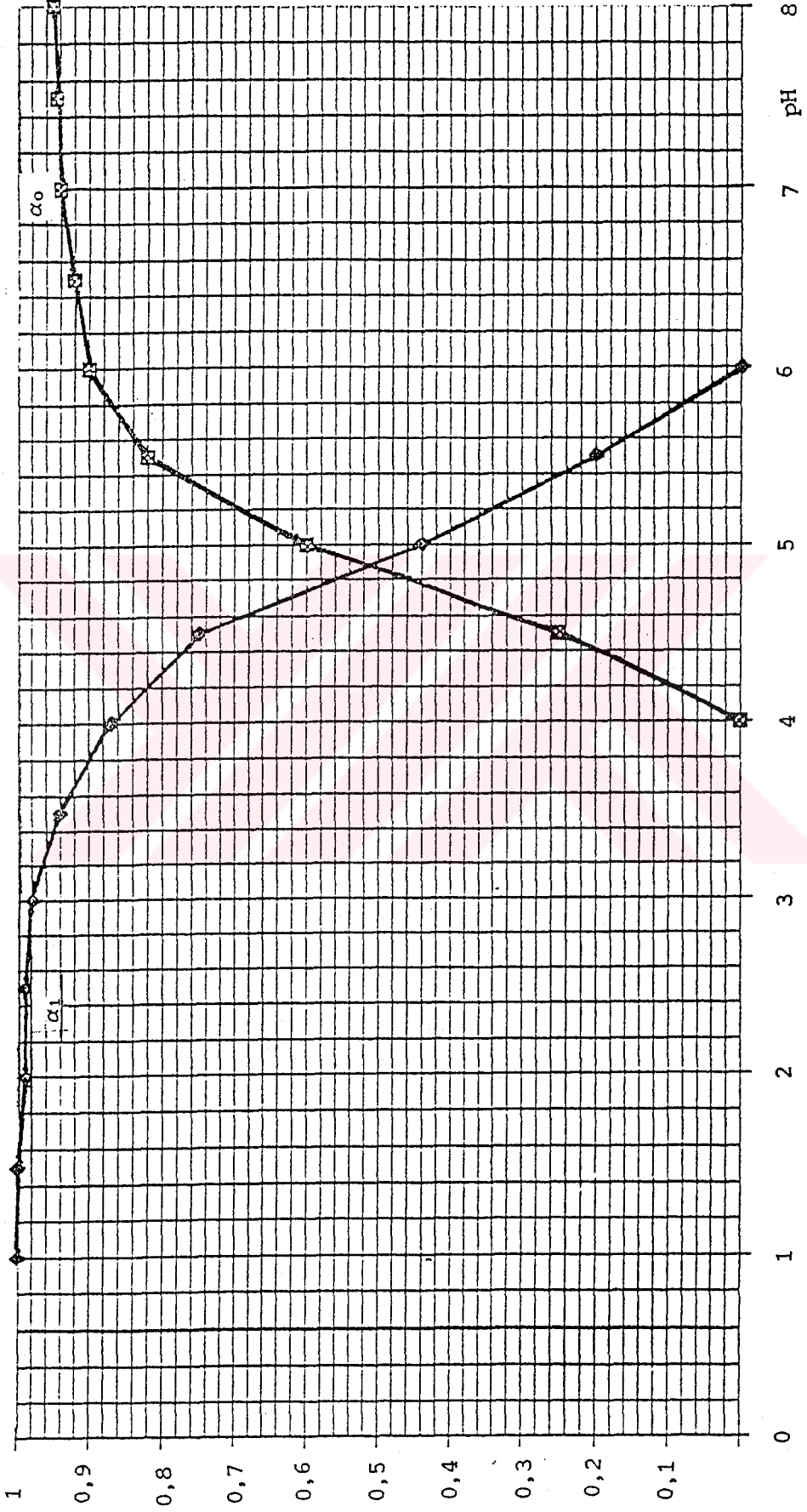
Grafik - 3.8 : Kadmiyum (II) Kompleksi için $\bar{n} = f(pL)$
Eğrisi



Grafik - 3.9 : Kadmiyum (II) Kompleksi için Koşullu Oluşum Eğrisi



Grafik - 3.10 : Kadmiyum (II) Kompleksi için Bağıl Bollük Grafiği



3.3.3. Civa (II) Kompleksinin incelenmesi:

Bölüm (3.3.1) de anlatıldığı gibi hazırlanan titrasyon karışımı potansiyometrik olarak titre edildi. Potansiyometrik titrasyon sonuçları (çizelge - 3.5) da verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta renksiz olan çözelti pH = 3,5 dolayında bulanmaya başladı, önceleri dumanımsı görünümü olmakla birlikte pH = 4,1 - 4,2 de gri çökelti oluştu.

pH = 5,2 - 5,3 değerinde koyu yeşile dönen çökelti, pH = 8,6 - 8,8 dolayında koyu mavi renk aldı.

Potansiyometrik titrasyon eğrisinin (Grafik - 3.11) incelenmesinden ligand ve ligand + metal eğrilerinin belirgin biçimde ayrıldıkları yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (3.3) ve (3.4) formülleri kullanılarak (Program 2) den \bar{n} ve pL değerleri hesaplandı. pH = 5,5 den büyük bölge için sayısal değer negatif olduğundan pL değeri hesaplanamadı. Sonuçlar (çizelge - 3.6) de verilmiştir. Bulunan bu değerler yardımı ile $\bar{n} = f(pL)$ grafiği çizildi. (Grafik - 3.12)

Buradan civa (II) kompleksinin oluşum sabitleri;

$$\bar{n} = 0,5 \text{ için } \log K_1 = 5,65 \quad ; \quad K_1 = 4,47 \cdot 10^5$$

$$\bar{n} = 1,5 \text{ için } \log K_2 = 4,50 \quad ; \quad K_2 = 3,16 \cdot 10^4$$

olarak bulundu.

Bulunan bu oluşum sabitleri yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (3.11) formülü ile (Program 1) den hesaplandı ve grafiği çizildi Grafik (3.13). Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin pH = 3,0 - 5,5 arasında maximum değere ulaştığı ($K' = 9,6 \cdot 10^5$), pH < 1 ve pH > 8,0 bölgelerinde 0,1 den küçük olduğu görülmektedir.

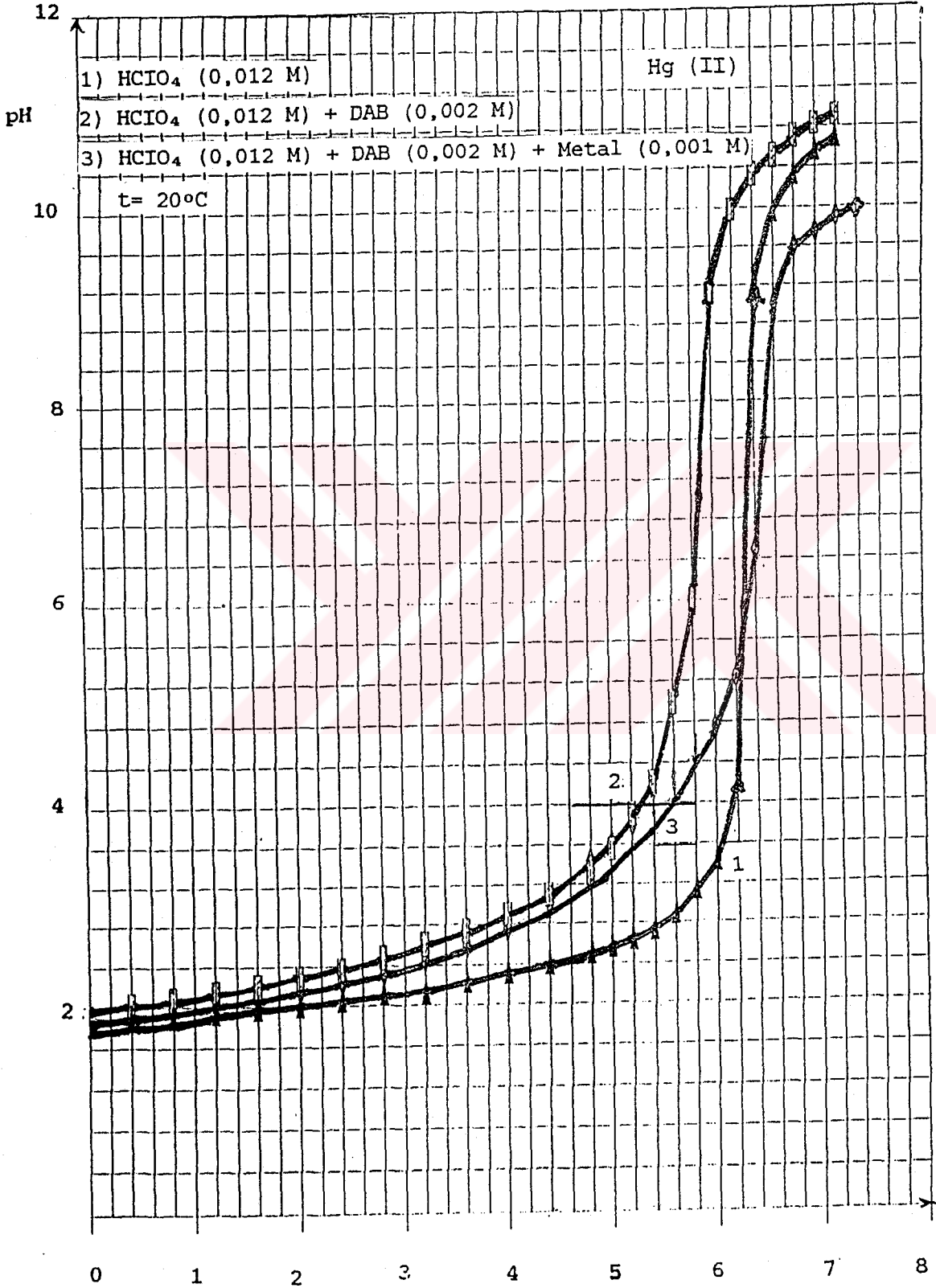
Komplekse ait bağlı bolluk grafiğinin (Grafik - 3.14) incelenmesinden kompleksin pH = 3,0 - 5,5 arasında oluştuğu görülmektedir.

ÇİZELGE - 3.5.

Civa (II) için Potansiyometrik Titrasyon Değerleri

mL	pH	mL	pH
0,0	1,99	5,2	3,99
0,4	2,01	5,4	4,17
0,8	2,03	5,6	4,31
1,2	2,05	5,8	4,50
1,6	2,08	6,0	4,81
2,0	2,17	6,2	5,24
2,4	2,23	6,4	6,49
2,8	2,35	6,6	8,99
3,2	2,43	6,8	9,60
3,6	2,58	7,0	9,70
4,0	2,70	7,2	9,83
4,4	2,90	7,4	9,92
4,6	3,05	7,6	10,34
4,8	3,20	7,8	10,54
5,0	3,60	8,0	10,68

Grafik - 3.11 : Civa(II) Kompleksi İçin Potansiyometrik
Titrasyon Eğrisi

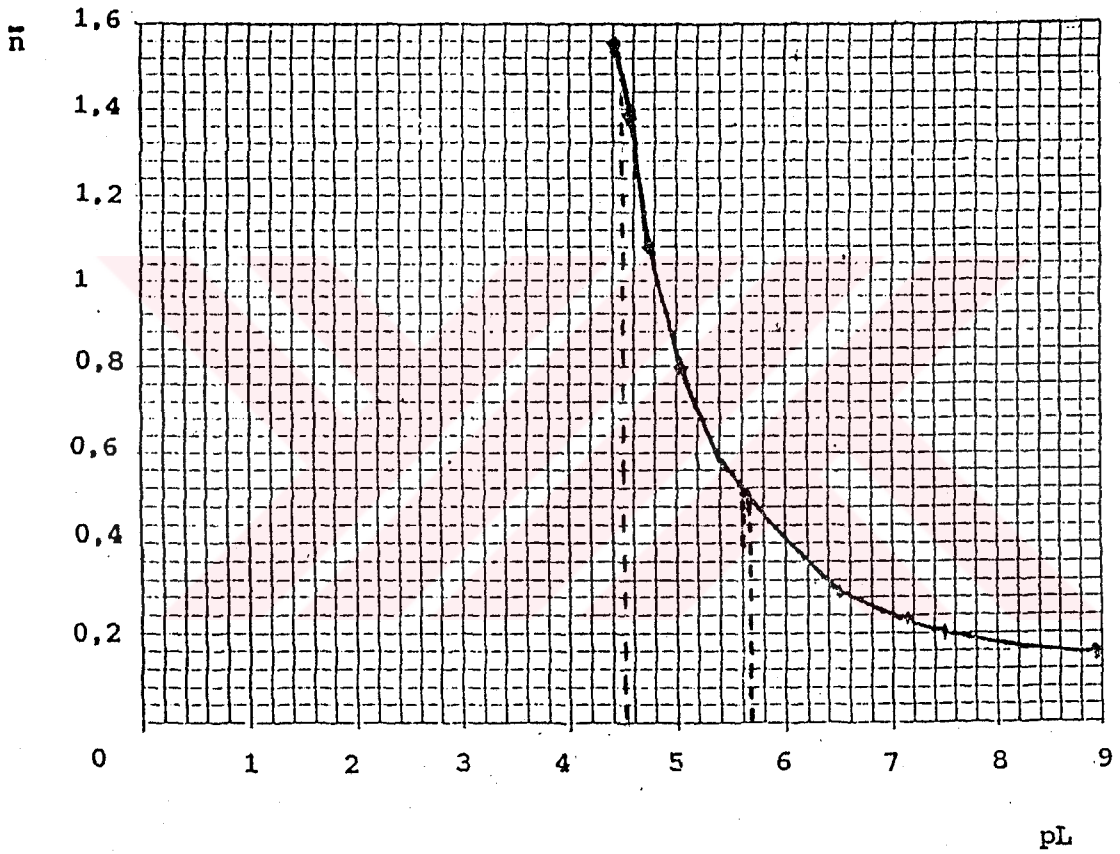


ml 0,098 M NaOH

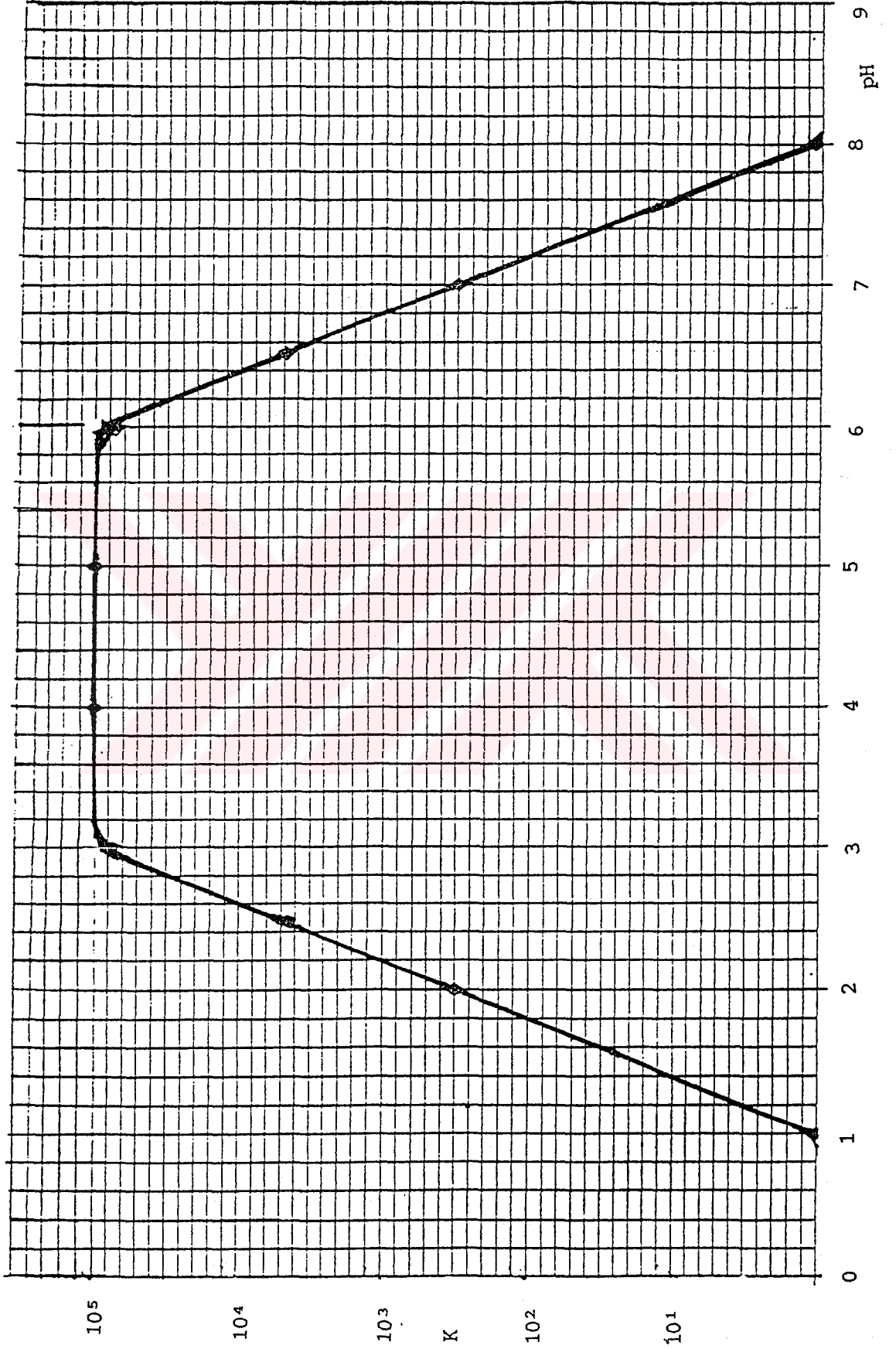
ÇİZELGE - 3.6.

Cıva (II) Kompleksi için \bar{n} ve pL Değerleri

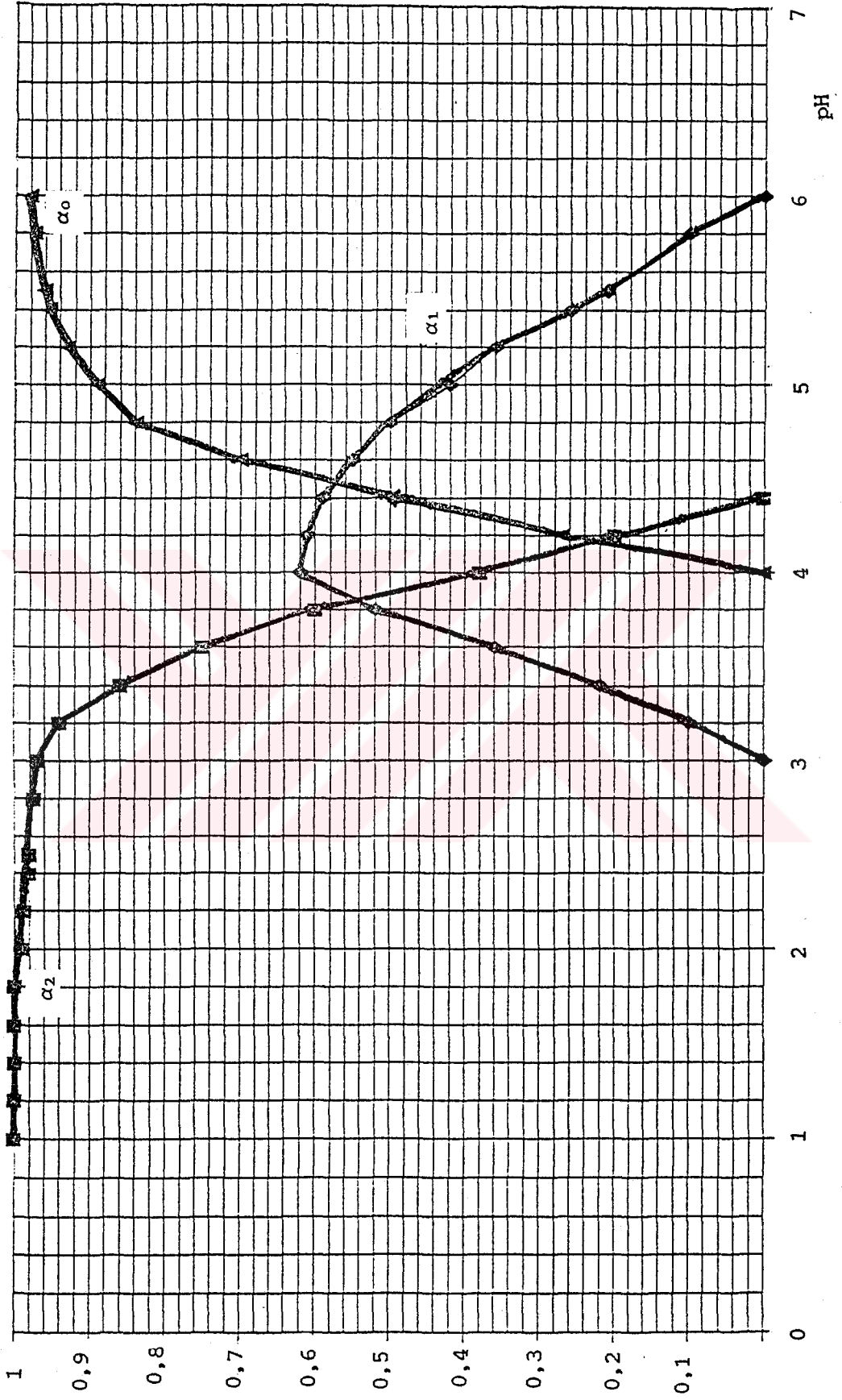
pH	V ₃	\bar{n}	pL
2,05	0,72	0	10,53
2,10	1,16	-0,278	10,32
2,20	1,76	-0,222	10,04
2,30	2,28	0,174	9,83
2,40	2,76	0,128	9,52
2,50	3,08	0,081	9,22
2,60	3,36	0,164	8,94
2,70	3,60	0,222	8,67
2,80	3,68	0,182	8,37
2,90	3,96	0,291	8,11
3,00	4,04	0,255	7,52
3,25	4,36	0,246	7,14
3,50	4,56	0,283	6,48
3,75	4,84	0,293	5,89
4,00	5,24	0,571	5,43
4,25	5,52	0,800	5,03
4,50	5,80	0,083	4,75
4,75	6,00	1,381	4,57
5,00	6,12	1,555	4,41
5,50	6,24	1,565	4,40

Grafik - 3.12 : Civa (II) Kompleksi için $\bar{n} = f(pL)$ Eğrisi.

Grafik - 3.13 : Civa II Kompleksi İçin Koşullu Oluşum Eğrisi



Grafik - 3.14 : Cıva (II) Kompleksi İçin Bağlı Bolluk Grafiği



4. SONUÇ VE TARTIŞMA

3-3'diaminobenzidin'in dört amino grubu içermesine ve tetrahidroklorür oluşturmasına karşılık çalışılan seyreltiklikteki çözeltilerde yalnız üç proton aldığı görülmüştür. Buna bağlı olarak protonlanma sabitleri IRWING-ROSSOTTI yöntemi kullanılarak grafik yoldan bulundu. (Grafik - 3.6) Burada $\bar{n} = 0,5$ ve $\bar{n}_A = 1,5$ değerine karşılık gelen $\log K_1$ ve $\log K_2$ değerlerine karşılık, $\bar{n}_A = 2,5$ değerine karşılık olan $\log K_3$ değeri okunamamaktadır. $\log K_3$ değeri $\bar{n}_A = 2$ değerine karşılık olan $2 \text{ pH} = \log K_1 K_2$ değeri kullanılarak hesaplandı. 3-3' diaminobenzidin'in protonlanma ve buna bağlı olarak asit sabitleri;

$$\log K_1 = \text{p}K_4 = 5,92$$

$$\log K_2 = \text{p}K_3 = 4,30$$

$$\log K_3 = \text{p}K_2 = 3,62$$

olarak bulunmuştur. Bulunan bu asit sabitleri yardımıyla 3-3' diaminobenzidin'den türeyen çeşitli türlerin bağlı bolluklarının pH'a bağlı olarak değişiminin grafiği çizildi. (Grafik - 3.3.)

3-3' diaminobenzidin'in oluşturduğu metal komplekslerinin kararlılık sabitlerinin bulunması için IRWING-ROSSOTTI yöntemi kullanıldı. Bunun için metal içeren karışımlar potansiyometrik olarak titre edildi (Grafik-3.7; Grafik-3.11). Her iki metale ait ligand ve ligand + metal eğrilerinin (Grafik-4.1) incelenmesinden kompleksleşmenin olduğu eğrilerin belirgin biçimde ayrılmalarından anlaşıldı. Titrasyon eğrilerinden yararlanarak hesaplanan \bar{n} değerleri ile $\bar{n} = f(\text{pL})$ grafikleri çizildi. (Grafik-3.8 ; Grafik-3.12)

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinde; (DAB + HClO₄) eğrisi ile (DAB + HClO₄ + Metal) eğrisi arasındaki ayrılımlar da kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir. (Metal + DAB + HClO₄) eğrisinin HClO₄ eğrisini kestiği noktadan sonraki pH değerleri için pL hesaplanamamaktadır.

Komplekslerin kararlılık sabitlerinin bulunması için çizilen $\bar{n} = f(pL)$ grafiklerinden civa(II) kompleksine ait olan eğride $\bar{n} = 0,5$ ve $\bar{n} = 1,5$ değerlerine karşılık olan $\log K_1$ ve $\log K_2$ değerleri elde edilmiştir. Civa metali için iki tane arabasamak oluşum sabitinin bulunması oluşan kompleksin bileşiminin 1 Metal + 2DAB olduğunu göstermektedir.

Bununla beraber kadmiyum metali için $\bar{n} = 0,5$ değerine karşılık bir tane oluşum sabitinin bulunması da kadmiyum kompleksinin 1 Metal + 1 DAB bileşiminde olduğu sonucuna varılmıştır.

Metal kompleksleri için $\bar{n} = f(pL)$ grafiklerinden (Grafik-3.8. ve Grafik-3.12.) bulunan oluşum sabitleri,

ÇİZELGE - 4.1.

Metal	$\log K_1$	$\log K_2$	K_1	K_2	$\log \beta_2$
Kadmiyum (II)	3,40	---	$2,51 \cdot 10^3$	---	3,40
Civa (II)	5,65	4,50	$4,47 \cdot 10^5$	$3,16 \cdot 10^4$	10,15

dir.

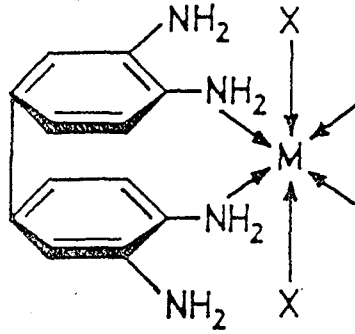
Oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri hesaplanarak bunların pH'a karşı değişimlerinin grafikleri çizildi. Hesaplamalar sırasında DAB ile yarışan tek ligandın OH⁻ olduğu gözönüne alındı. Grafiklerden bulunan kompleksleşme pH aralıkları, koşullu oluşum sabitlerinin maksimum değerleri ve buna karşılık olan pH değerleri de gösterilmiştir. Bu sonuçlar daha önce DAB'ın H₂O₂ tarafından yükseltgenmesinin metal iyonları ile katalizlenmesi durumu için bulunan optimal pH aralıkları ile son derece iyi bir uyum göstermektedir (65).

ÇİZELGE - 4.2.

Koşullu Oluşum Sabitleri

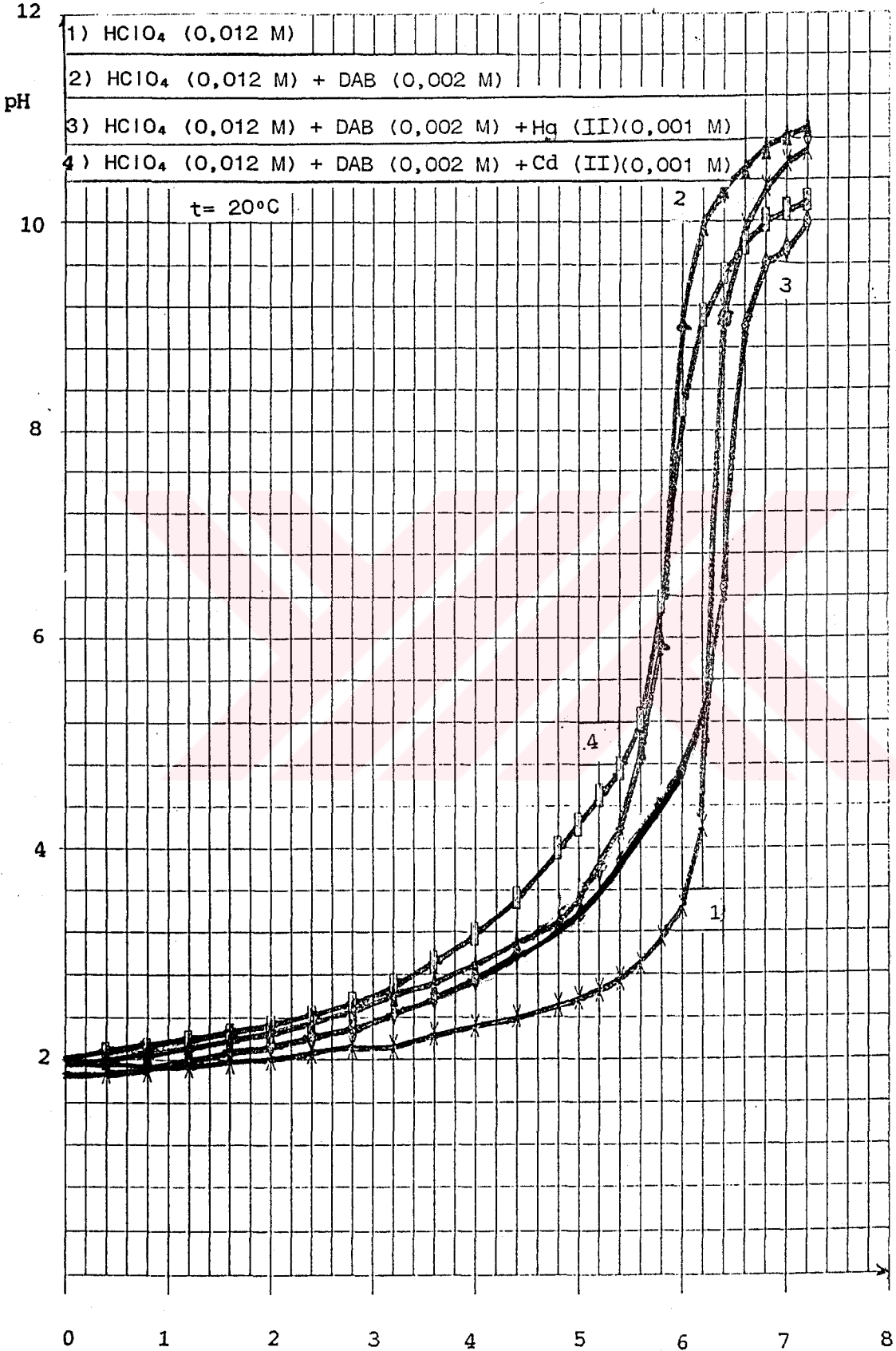
Metal	Kompleksleşme pH Aralığı	max K' pH Aralığı	K'
Kadmiyum(II)	4,0 - 8,0	5,9 - 6,1	$2,5 \cdot 10^3$
Civa (II)	3,0 - 6,0	3,9 - 4,1	$9,6 \cdot 10^5$

3-3' diaminobenzidin'in metal kompleksleri belirli bir pH aralığında oluşup bozunmaktadır. Kompleksler suda çözündüklerinden ve seyreltik koşullarda çalışıldığından çalışma koşulları içinde izole edilerek yapıları aydınlatılamamıştır. Liganda benzer türdeki maddelerde iki benzen halkasının üst üste ve paralel konumda olduğu gösterilmiştir(66). Buna göre 1 Metal + 2 DAB bileşimindeki komplekslerinin yapılarının aşağıdaki biçimde olduğu gösterilmiştir.



(X = Cl⁻ veya H₂O)

Grafik - 4.1 : Kadmiyum (II) ve Civa (II) Kompleksine Ait
Titrasyon Eęerileri



mL 0,098 M NaOH

Ö Z E T

Bu çalışmada 3-3' diaminobenzidin'in kadmiyum (II) ve civa (II) ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri CALVIN - BJERRUM ve IRWING - ROSSOTTI yöntemleri kullanılarak potansiyometrik yoldan tayin edildi. Protonlanma sabitleri ve buna bağlı olarak asit sabitleri

$$\log K_1 = pK_4 = 5,92 ;$$

$$\log K_2 = pK_3 = 4,30 ;$$

$$\log K_3 = pK_2 = 3,62$$

olarak bulundu. Oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri hesaplandı ve buradan kompleksleşmenin ortaya çıktığı pH aralıkları bulundu. Civa için \bar{n} değerinin 2,5 in altında kalması,

$$\bar{n} = 0,5 \text{ için } \log K_1 = 5,65 ; K_1 = 4,47 \cdot 10^5 \text{ ve}$$

$$\bar{n} = 1,5 \text{ için } \log K_2 = 4,50 ; K_2 = 3,16 \cdot 10^4$$

olmak üzere, iki tane arabasamak oluşum sabitinin bulunması oluşan komplekslerin bileşiminin metal/ligand = 1/2 olduğunu; kadmiyum için,

$$\bar{n} = 0,5 \text{ için } \log K_1 = 3,40 ; K_1 = 2,51 \cdot 10^3$$

olmak üzere, bir tane oluşum sabitinin bulunması da kadmiyum kompleksinin 1/1 bileşiminde olduğunu göstermektedir.

S U M M A R Y

In this study the stability constants of the 3,3'-Diaminobenzidine Complexes with Cadmium (II) and Mercury (II) has been determined using Calvin-Bjerrum and Irving-Rossotti method.

The protonation and acid constants have been found as follows:

$$\log K_1 = pK_4 = 5,92$$

$$\log K_2 = pK_3 = 4,30$$

$$\log K_3 = pK_2 = 3,63$$

The conditional formation constants of the formed complexes were calculated and the pH ranges through which the complexation occurs were found.

The stability constants for Mercury (II) complexes are:

$$\log K_1 = 5,65 \quad ; \quad K_1 = 4,47 \cdot 10^5$$

$$\log K_2 = 4,50 \quad ; \quad K_2 = 3,16 \cdot 10^4$$

The stability constant for Cadmium (II) complex is:

$$\log K_1 = 3,40 \quad ; \quad K_1 = 2,51 \cdot 10^3$$

K A Y N A K L A R

1. Dictionary of Organic Compounds Volume 5. Fifth Edition, Chapman and Hall New York (1982)
2. Balyatinskaya, L.N., Milyaev, Y.F. ve Chistozvonova, L.D.: Zh. Obshch. Khim., 48(4), 870-874 (1978); C.A.:89,23594y (1978).
3. Bochvar, D.A. Stankevick, I.V., Korshoah, V.V. ve Rusanov, A.L.: Dokl.Akad.Nauk SSSR, 184(1), 95-97 (1969); C.A.: 70,80979 (1969)
4. Newman, G.R., Jasani B. ve Williams, E.D.: J. Histochem.; 31(12), 1430-1434(1983); C.A.: 100, 19897c (1984)
5. Seligman, A.M., Shannon, W.A., Hoskino, Y. ve Plapinger, R.E.: J.Histochem. Cytochem., 21(8), 756-758 (1973), C.A.:79,89110n(1973)
6. Bussolati, G.:Histochem.J.,3(6), 445-449(1971); C.A.76,96609y(1972)
7. Darr, D. ve Fridovich, I.: Biochem.J., 226(3), 781-787 (1985); C.A.:102,145249x(1985)
8. Feigl, F. ve Heisig, G.B.: J.Am.Chem.Soc., 73,5631-5635 (1951); C.A.:46,2438e(1952)
9. Barek, J., Pacakova, V., Stulik, K. ve Zima, Ö.: Talanta, 32(4), 279-283 (1985); C.A.: 102,225463c (1985)
10. Le Fevre, R.J.W., etal.: J.Chemn.Soc., 1927, 2330.
11. Brunner, P. ve Witt, O.N.: Ber., 20(1), 1023-1030 (1987)
12. Gorelov, S.A.: USSR 154545 July 17, 1963; Byul Izabret i Tovarnykh Znakow, 10,15(1963); C.A.: 60,2820 (1964)
13. Vogel, H.:J.Palym.Sci., Part A-1,1531 (1963)

14. Balyatinskaya, L.N., et al.: J.Gen.Chem.USSR, 48,794(1978)
15. Aude, R. ve Sillion, B.: Fr.1475631 April 7, 1967; C.A.:67,108420 (1967)
16. Chenevey, E.C., Druin, M.L. ve Oringer, K.: US 3865876 11 Feb 1975; C.A. 82,155728k (1975)
17. Oofuji, Y. ve Eguchi, T.: Japan 7411212 15 Mar 1974; C.A.: 81,120188m (1974)
18. Oofuji, Y., Eguhi, T. ve I mai, K.: Japan 74 11213 15 Mar 1974; C.A.: 81, 120189n (1974)
19. Drvin, M.L. ve Oringer, K.: US 3943 175 9 Mar 1976; C.A., 85, 5351e (1976)
20. Fontana, C.M. ve Conciatori, A.B.:US 3 390 180 25 Jun 1968; C.A.: 69,43605 (1968)
21. Orgen, D.E., Prince, A.E. ve Rozett, R.: US 3481 984 02 Dec 1969; C.A.: 72, 31417g (1970)
22. Schubert, H. ve Baessler, K.: Ger. Offen. DE 3111 470 30 Sep 1982; C.A.: 98, 71649c (1983)
23. Frohliger, J.O. ve Kotsko, N.: J.Environ. Sci. Health, A 17(5), 675-681 (1982); C.A.: 98, 21469y (1983)
24. Hoste, J.: Anal.Chim.Acta, 2,402-408 (1948);C.A.: 43,4599c (1949)
25. Hoste, J. ve Gillis, J.: Anal.Chim.Acta, 12, 158-161 (1955)
26. Gillis, J. ve Hoste, J.: Compt.Rend.27e Congr. Intern. Chim. Ind. (Brussels) 1954; Industrie Chim. Belge, 20 (Spec No), 175-177 (1955) ; C.A.: 50, 8374f (1956)
27. Gillis, J. ve Hoste, J.: Mededel.Koninkil.Vlaam. Acad.Wetenschap, Belg., KL.Wetenschap, 16(12), 1954; C.A.: 50,3150i (1956)
28. Cheng, K.L.: Chemist Analyst, 45, 67-68 (1956); C.A.: 50, 1654d (1956)
29. Cheng, K.L.: Anal.Chem., 28, 1738-1742 (1956); C.A.: 51,2461i (1957)

30. Ying-chun, W. ve Feng-Ch'in, T.: Hua Hsüeh Shih Chieh, 1959, 334-336; C.A.: 54, 2089b (1960)
31. Yommi, R., Buitrago, R. ve Lara, M.M.: Rev.Fac.Ing. Quim., Univ.Nac.Litoral, 1971-1972, 40-44; C.A.: 80, 140876s (1974)
32. Maslowska, J. ve Baranowski, J.B.: Bromatol Chem. Toksykol., 15 (3), 173-178 (1982); C.A.:97, 188085m (1982)
33. Akaji, T.: Mizu Shori Giyutsu, 24, (1), 53-58 (1983); C.A.: 99, 93391k (1983)
34. Donaldson, E.M.: Talanta, 24, (7), 441-445 (1977); C.A.:88, 57954k (1978)
35. Parker, C.A. ve Harvey, L.G.: Analyst, 86, 54-62 (1961); C.A.: 55, 20782b (1961)
36. Dye, W.B., Bretthauer, E., Seim, H.J. ve Blincoe, C.: Anal.Chem., 35(11), 1687-1693 (1963); C.A.: 59, 15590 (1963)
37. Ryabchikov, D.I., Nazarenko, I.I. ve Anikina, L.I.: Zh.Anal. Khim., 23, (8), 1242-1244 (1968); C.A.: 69, 103724 (1968)
38. Peters, H.J. ve Koehler, H.: Zent raibl.Pharm., 121(2), 127-128) 1982); C.A.: 96,158630n (1982)
39. Kovalskii, V.V. ve Ermakov, V.V.: Zn.Analit.Khim., 21(4), 447-454 (1966) : C.A.: 65, 5850 (1966)
40. Luft, B.D. ve Novihov, V.B.: Zh.Anal.Khim. 28,(3), 536-540 (1973); C.A.: 79, 13212 b (1973)
41. West, P.W. ve Cimerman, C.: Anal.Chem., 36(10), 2013-2016 (1964) ; C.A.: 61, 16692 (1964)
42. Wiersma, J.H. ve Lott, P.F.: Anal. Lett., 1 (10), 655-667 (1968); C.A.: 69, 73706 (1968)
43. Griffin, D.A.: Anal.Chem., 41 (3), 462-466 (1969); C.A.: 70, 92946 (1969)
44. Kabdulkarimova, K.K. ve Gladyshev, V.P.: Reaktsii ve Zhidk-Fa-ze (Alma-Ata), 47-52 (1979) ; C.A.:93, 249376y (1980)

45. Shkrobot, E.P., Shebarshina, N.I. ve Bakinovskaya, L.M.: Sb.Nauch. Tr, Nauch-Issled.Inst.Tsvet.Metal, No.34,7-22 (1971) ; C.A.: 77, 172194u (1972)
46. Cheng, K.L.; Talanta, 8,658-663 (1961) ; C.A.: 55, 25599a (1961)
47. Lin, E. ve Cheng, K.L.: Mikrochim. Acta., 1970 (4) , 652-661; C.A.:74,27792z (1971)
48. Yommi, R., Buitrago, R. ve Lara, M.M.: Rev, Fac.Ing.Quim., Univ.Nac.Litoral, 1971-1972, 37-41 ; C.A.: 80, 41342 (1974)
49. Barcza, L.: Proc.Conf.Appl.Phys.-Chem.Methods Chem.Anal.(Budapest), 3, 149-154 (1966) ; C.A.: 69, 15885 (1968)
50. Mellor, D.P. ve Maley, L.E.: Nature, 159, 370 (1947); C.A.: 41,4398e (1947)
51. Mellor, D.P. ve Maley, L.E.: Nature, 161, 436-437 (1948); C.A.: 42, 4809 d (1948)
52. Jones, J.G., Poole, J.B., Tomkinson, J.C. ve Williams, R.J.P.: J. Chem.Soc., 1958, 2001-2009
53. Bjerrum. J.: Metal Ammine Formation in Aqueous Solution. P.Haase and Son, Copenhagen 1941
54. Calvin, M. ve Wilson, K.W.: J.Am.Chem.Soc., 67,2003-2007 (1945)
55. Schwarzenbach, G.: Helv.Chim.Acta, 33, 947-962 (1950)
56. Schawarzenbach, G. ve Ackermann, H.: Helv.Chim.Acta, 31, 1029-1048 (1948)
57. Tyson, C.A. ve Martell, A.E.: J.Am.Chem.Soc., 90,3379-3386 (1968)
58. Freiser, H., Charles, R.G. ve Johnstone, W.D.: J.Am.Chem.Soc., 74, 1383-1385 (1952)
59. Irwing, H.M. ve Rossotti, H.S.: J.Am.Chem.Soc., 1953, 3397-3405; 1954 ; 2904-2910
60. Van Uitert, G. ve Haas, C.: J.Am. Chem. Soc., 75, 451-455 (1953)

61. Van, Uitert, G.F. ve Fernelius, C.: J.Am.Chem.Soc., 75,3682-3684 (1953)
62. Laitinen, H.A. ve Harris, W.E.: Chemical Analysis. 2nd ed. McGraw-Hill, Tokyo, (1975)
63. Speakman, J.C.: J.Chem.Soc.,1940,855-859.
64. Albert, A. ve Serjeant, E.P.: The Determination of Ionization Constants. Chapman and Hall, London, (1971)
65. Litwin, J.A.: Acta Histochem., 71(1), 111-117 (1982); C.A.: 97,106400y (1982)
66. Lepore, G., Migdal, S., Blagdon, D.E. ve Goodman, M.: J.Org.Chem., 38,2590-2594 (1973); C.A.: 79,65629n (1973).



Ö Z G E Ç M İ Ş

24 Şubat 1971 tarihinde Denizli'de doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Babaeski'de, lise öğrenimimi İstanbul Şehremini Lisesi'nde tamamladıktan sonra 1987-1988 öğrenim yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdim ve 1992 yılında mezun oldum.

Aynı sene Biofarma İlaç Sanayii'nde Departman Şefi olarak çalışmaya başladım. 1993 yılında Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda Lisansüstü programına başladım. Halen Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım.