

T.C.
CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİMDALI

BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN SUSUZ ORTAMDA TİTRASYONLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: İBRAHİM KULA

TEZ YÜRÜTÜCÜSÜ: Doç.Dr.YUNUS ERDOĞAN

MANİSA

50434

1996

T.C.
CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI BİLEŞİKLERİN SUSUZ ORTAMDA TİTRASYONLARI

ibrahim KULA

Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Kimya)”
Ünvanının Verilmesi için Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27.06.1996
Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 10.07.1996

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Yunus ERDOĞAN

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hüseyin ANIL

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Meral ERAL

Enstitü Müdürü : Doç. Dr. Yunus ERDOĞAN

TEMMUZ 1996
MANİSA

ÖNSÖZ

Bu tezde bir seri organik asit susuz ortamda spektrofotometrik ve potansiyometrik metotlarla titre edilmiş ve pK_a değerleri tayin edilerek asitlikleri karşılaştırılmıştır. Deney materyali olan asitler, tabiatta çürüyebilen önemli poliyesterlerin yapımında substrat olarak kullanılmışlardır.

Çalışmam esnasında bana her konuda destek ve yardımcı olan hocam, sayın Doç. Dr. Yunus ERDOĞAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, deneyler için gerekli cihaz temini hususunda yardımcı olan Manisa Tavuk Hastalıklarını Araştırma ve Aşı Üretimi Merkezi'nden Kimyager Mehmet DAĞISTAN'A ve C.B.Ü. Kimya Bölümü Mensublarına teşekkür edirim

Manisa-Haziran 1996

İbrahim KULA

İÇİNDEKİLER

ÖZET

Sayfa Numarası

SUMMARY

1.GİRİŞ

2.GENEL BİLGİLER

1

2.1. Asit-Baz Teorileri

1

2.1.1. Dengeleme ve Protoliz

3

2.1.2. Çeşitli çözücülerde Asitlik Bazlık Kuvveti ve Denge Sabiti

4

2.1.3. Dielektrik Sabitinin Asitlik Bazlık Üzerine Etkisi

10

2.1.4. Çözücüler

12

2.2. Dönüm Noktası Tayin Metotları

14

2.2.1 Potansiyometrik Metot

15

2.2.2. Dönüm Noktasının Doğru Tayini

17

2.2.3. Kondüktometrik Metotla Dönüm Noktası Tayini

21

2.2.4. Dönüm Noktası Tayininde Voltametrik ve Amperometrik Metotlar

23

2.2.5. Termometrik Yöntem

24

2.2.6. Renk İndikatörleri İle Dönüm Noktası Tayini

24

2.2.7. Potansiyometrik Tayinlerde Kullanılan Elektrotlar

24

2.2.7.1. Membran İndikatör Elektrotlar

27

2.2.7.2. Cam Membran Bileşimi ve Yapısı

28

2.2.7.3. Susuz Ortam Elektrotları

30

2.2.8. Spektrofotometrik Metotlar

33

2.2.8.1. Titrasyon Çeşitleri

34

2.2.8.2. Fotometrik Dönüm Noktası Tayini

38

2.2.8.3. Spektrofotometrik Tayinler

44

3. MATERYAL VE METOT

56

3.1. Deneylerde Kullanılan Maddeler ve Aletler	56
3.1.1. Titre Edilen Maddeler	56
3.1.2. Çözücüler	56
3.1.3. Titrant	57
3.1.4. Aletler	58
3.1.5. Çözeltilerin Hazırlanması	58
3.1.6. Titrasyonun Yapılışı	58
3.1.7. pK_a değerlerinin tayini	59
4.BULGULAR	60
4.1. Çeşitli Çözücülerdeki Absorbsiyon Spektrumları	61
4.2. Spektrofotometrik Titrasyon Eğrileri	63
4.3. Asitlerin Potansiyometrik Metotla Bulunan pK_a Değerleri ve Yarı Nötralizasyon Potansiyelleri	87
5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	88
KAYNAKLAR	

ÖZET

Bu çalışmada, 2-,6-,7-,8-, pozisyonlarında metil grubu içeren nonanoik asitler ile 6-Fenilhegzanoik, 7-Fenilheptanoik, 8-Fenilnonanoik ve 11-Fenilundekanoik asit izopropil alkol çözücüsünde , tetrabutilamonyum hidroksit titrantı ile spektrofotometrik ve potansiyometrik yöntemlerle titre edildi.

Spektrofotometrik metotta absorbansa karşı harcanan titrant hacmi grafiğe geçirilerek dönüm noktaları bulundu. Potansiyometrik metotta ise, galvanik hücrenin elektromotor kuvvetin (E.M.K)'nin harcanan titrant hacmine karşı çizilen titrasyon eğrisinden dönüm noktaları tayin edildi. Ek olarak, yarı nötralizasyon değerleri kullanılarak pK_a değerleri bulundu.

Elde edilen pK_a değerleri yorumlandığında, asitlerin kuvvetlerindeki değişimin, teorik olarak beklenildiği şekilde olduğu gözlemlendi. Ayrıca, bu asitlerin izopropil alkol içinde TBAOH titrantı ile kantitatif tayinlerinin yapılabileceği belirlendi.

SUMMARY

In this work, 6-Fenilhexanoic, 7-Fenilheptanoic, 8-Fenilnonanoic, 11-Fenilundecanoic acids and nonanoic acids having methyl groups 2-,6-,7-,8- positions were titrated spectrophotometrically and potantiometrically with tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH) in isopropil alcohol solvent.

In the spectrophotometric titrations for the determination of end-points, absorbance measurements were plotted against the volume of titrant added. In the potentiometric titrations, first derivative of the electromotive force (EMF) of a galvanic cell was plotted againts quantity of titrant added to determine end-points. In addition, by using of half neutralization potentials (HNP) pK_a values were found.

If the pK_a values obtained were interpreted, the change in the strenght of the acids obey theoretical assumptions. Besides, it's find out that quantitative determinations of these acids in isopropil alcohol with TBAOH by spectrophotometric method is possible

1. GİRİŞ

Titrimetrik analizde su , dielektrik sabitinin büyük , bol, ucuz ve tehlikesiz olması nedeniyle önemli bir çözücü niteliğini taşımaktadır. Bununla beraber, asitlik ve bazlık sabitleri 10^{-8} ve daha düşük olan bileşiklerin sulu ortamda titrasyonları mümkün olmamaktadır. Ayrıca, organik bileşiklerin çoğu suda çözünmemektedir. Bu tip bileşikler (aromatik aminler, fenoller, çok çeşitli inorganik ve organik karboksilli asit tuzları v.s.) suda iyi dönüm noktası vermedikleri halde, uygun çözücü seçildiğinde susuz ortamda keskin bir dönüm noktası verecek şekilde tayin edilebilirler. Susuz ortam çözücülerinin de pahalı, toksik ve uçuculuklarının yüksek olması gibi bazı dezavantajları vardır.

Susuz ortamda uygulanan metodlardan en çok kullanılanları, sırasıyla potansiyometrik, kondüktometrik ve spektrofotometrik metodlardır. Analiz edilecek maddenin özelliklerine ve çözücüye göre uygun yöntem seçilir.

Literatürde schiff bazlarının, fenollerin, bazı poliprotik asitlerin ve yağ asitlerinin ve triazol bileşiklerinin susuz ortamda tayinleri ile ilgili veriler olmasma rağmen hegzanoik asit, heptanoik asit, undekanoik asit türevlerinin tayinine rastlanmamıştır (1-7). Nonanoik asit ve türevleri ise potansiyometrik ve kondüktometrik olarak titre edilmelerine karşın, spektrofotometrik titrasyonları ile ilgili çalışmalar yapılmamıştır.

Bu çalışmada 2-,6-,7-,8- pozisyonlarında substütiye metil grubu içeren nonanoik asitler, 6-fenilhegzanoik asit, 7-fenilheptanoik asit, 8-fenilnonanoik asit, 11-fenilundekanoik asit spektrofotometrik ve potansiyometrik yöntemle susuz ortamda titre edilmişlerdir. Ayrıca, spektrofotometrik ve potansiyometrik yöntemlerin avantaj ve dezavantajları karşılaştırılmış ve söz konusu asitlerin asitlik sabitleri hesaplanmıştır.

Bu Tezde incelenen organik asitler Amerika Birleşik Devletleri(U.S.A.) Massachusetts Üniversitesinde Prof.B.Hazer, Prof.R.W. Lenz ve Prof.R.C.Fuller tarafından tabiatta bozunabilen çevre dostu biyopolyesterlerin üretimi için yapılan ileri çalışmalarda substrat olarak kullanılmıştır. İlgili araştırmacılardan gelen teklif üzerine, bu asitlerle ilgili, analitik çalışmalar planlanmış ve gerçekleştirilmiştir.

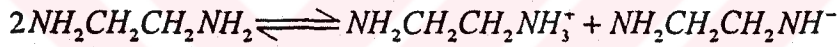
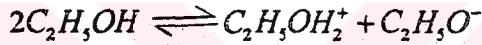
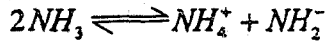
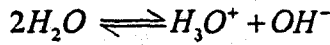
2.GENEL BİLGİLER

2.1.Asit Baz Teorileri

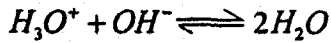
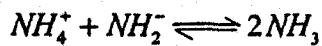
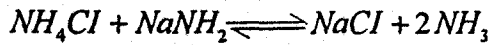
Klasik asit-baz tanımlamaları, sulu ortam için yapılmıştır. Arrhenius'un teklif ettiği asit-baz tanımına göre, sulu çözeltiliye hidrojen iyonu verebilen madde asit, hidroksit iyonu verebilen ise bazdır. Nötralizasyon ise bu iki tip iyonun suyu oluşturmak üzere birleşmesidir.

Bu tanım susuz ortamlar için yeterince açıklayıcı değildir. Nötralizasyon tanımı, Franklin ve diğerleri tarafından yine suya benzer şekilde açıklanarak genişletilmiştir.

Bazı bileşiklerin otodissosiyasyonları (otoprotolizleri), suya benzetilerek aşağıdaki şekilde formüle edilmiştir.

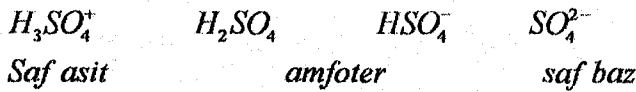


Otoprotolize uğrayan çözücülere "amfiprotik çözücüler" ya da "amfolitler", bu reaksiyonu vermeyenlere de "aprotik çözücüler" denir. Bu sınıflandırmaya ileride tekrar değinilecektir. Amfiprotik sistemlerde nötralizasyona örnek olarak aşağıdaki eşitlikler gösterilebilir.



Bu teori, amfiprotik çözücülerde asit-baz reaksiyonlarını açıklayabildiği halde, proton vererek dissosiyeye olmayan aprotik çözücülerde başarısızlığa uğrar. Bu durumda konuya daha geniş bakış açısı ile yaklaşma gereği ortaya çıkmıştır.

Bronsted'in asit-baz tanımına göre asit proton verebilen madde baz ise protonu kabul eden maddedir. Bu tanıma göre nötralizasyon bir proton değişimidir. A asidi ve B bazı daha zayıf asit olan A^- ve daha zayıf baz olan B^+ 'ye dönüşürken sistemin serbest enerjisinde de ani bir azalma olur.



Bu şekildeki yaklaşım amfoterik yapıdaki maddelerin sayısını çok artırır. Örneğin yukarıdaki reaksiyonda sadece en baştaki ve en sondaki türler saf asit ve baz, ortadaki türler ise amfoterik maddelerdir.

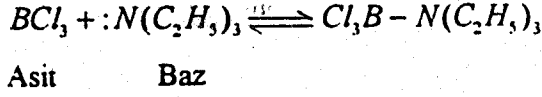
Bu tanımlamanın bir avantajı yüklerle ilgili bir sınırlama getirmemiş olmasıdır. Katyonlar (H_3O^+), elektrikçe nötral moleküller (CH_3COOH), veya anyonlar (HSO_4^-) birer asit veya baz olabilirler.

Susuz ortamlardaki, özellikle amfiprotik çözücülerdeki nötralizasyon reaksiyonlarının birçoğu Brönsted teorisi ile açıklanabilir. Bununla beraber Brönsted asit-baz tanımı maddeye bağlıdır ve protonun varlığına dayanır. Oysa proton içermediği halde nötralizasyon reaksiyonu olarak adlandırılan reaksiyonlar vardır.

Bu çeşit reaksiyonlara örnek; boronların ve alüminyum halojenürlerin aminler ve eterler ile reaksiyonlarıdır. Halojenürler indikatörler karşısında asit olarak davranırlar. Aminler ise bazdır.

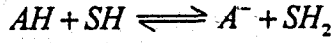
G, N Lewis'in geliştirdiği teoriye göre ise nötralizasyon bir elektron çiftini kabul edebilecek madde ile elektron vericisi olabilecek uygun maddenin birleşmesidir. Elektron alıcısı asit, vericisi ise bazdır.

Bronsted tanımına göre asitlik bazlık çözücüye bağlı değildir. Bir kaç istisna dışında susuz ortamda nötralizasyon reaksiyonları Brönsted teorisi ile daha iyi açıklanabilmektedir. Bunun sebebi reaksiyonlarda kullanılan asitin hemen hemen daima proton içermesidir. Diğer yandan Lewis nötralizasyonları (bunlar oldukça sınırlıdır), dissosiyasyonlar olmaksızın yürüyen basit katılma reaksiyonlarıdır (8).



2.1.1. Dengeleme ve Protoliz

Asitler veya bazlar amfiprotik çözücülerde çözüldüklerinde aşağıdaki dengenin kurulmasından dolayı protolize (kısmi Brönsted nötralizasyonuna) uğrar.

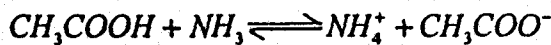


(SH=çözücü, AH=asit, B=baz)

Eğer denge tamamen sağa kayarsa “dengeleme” dediğimiz olay gerçekleşir. Başlangıçta asit ve bazların kuvvetleri arasındaki fark çözücü içerisinde elimine olur.

Pratikte dengelemenin bir çok örnekleri bilinir. En iyi bilineni de kuvvetli mineral asitlerin sudaki dengelenmesidir. Mineral asitlerin kuvvetleri oldukça farklı olmasına rağmen bu farklar suda ayırt edilemez.

Su bu asitler için oldukça kuvvetli bir bazdır ve asitlerle olan kantitatif reaksiyonundan, hidroksonyum iyonu oluşur. Bunun yerine glasiyel asetik asit gibi bazlığı daha az olan çözücülerde asitlik kuvveti ayırd edilebilir. Asetik asit ortamında sıralama $HClO_4 > HBr > H_2SO_4 > HCl > HNO_3$ şeklindedir. Başka bir örnek sıvı amonyak ortamıdır. Amonyak sudan daha bazik olduğundan çözücü asitleri dengeler. Suda tam dissosiyasyon olmayan asetik asit amonyakta aşağıdaki reaksiyon gereğince %100 iyonlarına ayrılır.



Sıvı amonyak ortamında zayıf asitler de dengelenir. Çözücü olarak sıvı HF, H₂SO₄ gibi asitler kullanılırsa bildiğimiz kuvvetli mineral asitler daha da zayıflar; örneğin sıvı HF de çözülen HNO₃, baz gibi davranır.



Dengeleme etkisi çözücünün özelliklerini sınırlandırır. Toplam asitlik veya bazlıgım hesaplanmasında önemli olmadığı halde, farklı türlerin ayırt edilmesine imkan vermez.

Sudan farklı çözücülerle çalışırken dikkat edilmesi gereken başka noktalar da vardır. Buna örnek olarak glasiyel asetik asit içerisinde aminlerin çözümlenmesini ele alalım. Çözücünün yüksek asitliğinden dolayı aminler çoğunlukla asetatları halinde bulunur. Titrasyon sırasında asetat iyonları, asit ile reaksiyona girerler. Burada durum, suda olduğundan daha komplikedir ve çözücünün düşük dielektrik sabitinden dolayı tuzlar dissosiyeye olmamış iyon çiftleri halinde kalırlar.

Bir amfiprotik çözücüde otodissosiyasyon sabiti ne kadar düşük ise çalışabilecek pK aralığı o kadar geniş olur. Bazik çözücüler genellikle küçük otoprotoliz sabitine (K₀) sahiptirler ve oldukça geniş uygulama alanları vardır.

Aprotik çözücüler bu konuda daha az sınırlama getirirler. Ancak bunların dezavantajları polaritelerinin düşük olmasıdır. Tuzları çözme yetenekleri çok azdır. Bu, çözeltilerin iletkenliğinin az olmasına neden olur ve potansiyometrik tayinler hemen hemen yapılamaz (8).

2.1.2. Çeşitli Çözücülerde Asidik Bazlık Kuvveti ve Denge Sabiti

Sulu çözeltilerde pH su iyonları çarpımından çıkılarak açıklanan

$$pH = -\log C_{H_3O^+} = -\log K_w + \log C_{OH^-}$$

$$pH = -\log \sqrt{K_w}$$

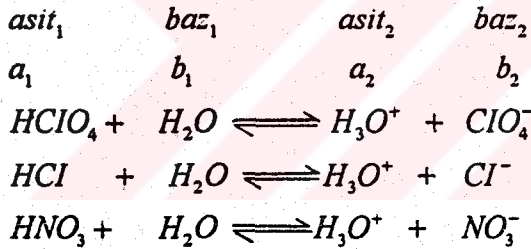
Bu tanım suya benzer şekilde otoprotolize uğrayan çözücülere de uygulanabilir. Bu durumda K_w sabitinin yerini söz konusu çözücüye ilişkin otoprotoliz sabiti (K_0) alır.

Çeşitli çözücülerin K_0 değerleri farklı olduğundan notralizasyon noktasındaki pH'ları da farklılık gösterir.

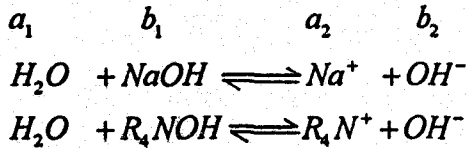
Belli aktivitedeki bir asit çözeltisinin pH'ı örneğin, 0,1 N çok kuvvetli perklorikasit, $HClO_4$ çözeltisinin pH'ı, kullanılan amfiprotik çözücünün türü dikkate alınmadığında yaklaşık olarak 1 dir. Bununla beraber bu değer suyun nötralizasyon noktası pH'ından 6 pK birimi ve sıvı amonyağnkinden 10 pK birimi farklıdır. Bu farklılıklar değişik çözücülerde iyonlaşma ürünlerinin farklı olduklarını gösterir.

Su dielektrik sabiti oldukça yüksek (78,5 D), oda sıcaklığında otoprotoliz sabiti 10^{-14} olan hem zayıf asit hem de zayıf baz özelliğine sahip bir çözücüdür.

Kuvvetli asitler suda tam dissosiyelirlar ve su ile reaksiyonları daha zayıf asit olan, hidroksonyum, H_3O^+ oluşum ile sonuçlanır. Su bu asitlerin asitlik kuvvetini azaltır ve dengeler.



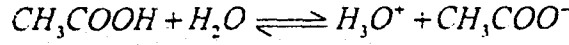
kuvvetli bazlar da su ile tam olarak reaksiyona girerler.



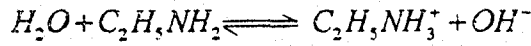
suda ortaya çıkan en kuvvetli baz OH^- dir. Daha kuvvetli bazlar bu ortamda dengelenir.

Zayıf asitler suda kısmen iyonlaşır. Asit veya bazın kuvveti iyonlaşma sabiti K_a veya K_b ile tanımlanır.

Örneğin:



$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$



$$K_a = \frac{[C_2H_5NH_3^+][OH^-]}{[C_2H_5NH_2]} = 4.7 \cdot 10^{-4}$$

Tuzlar suda büyük ölçüde iyonlaşır. Kuvvetli asit ile zayıf bazın veya zayıf asit ile kuvvetli bazın reaksiyonundan oluşan tuzların suda tam iyonlaştıkları düşünülür.

Suda gerçekleşen tipik bir asit baz reaksiyonunda denge sabiti K, zayıf asit veya bazın denge sabiti ile çözücünün otoprotoliz sabitine bağlıdır.

Zayıf asit HA ile baz kuvvetli baz NaOH titrasyonunda;



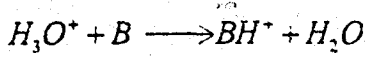
$$K = \frac{[A^-]}{[OH^-][HA]}$$

payı ve paydayı $[H^+]/[H^+]$ ile çarparsak

$$K = \frac{[A^-][H^+]}{[OH^-][HA][H^+]} = \frac{K_a}{K_w} \text{ eşitliği elde edilir.}$$

İyi bir titrasyon için K değeri tercihen 10^8 veya daha büyük olmalıdır.

Zayıf baz B' nin kuvvetli asit HCl ile titrasyonunda:



$$K = \frac{[BH^+]}{[H_3O^+][B]} \text{ olur.}$$

Payı ve paydayı $[OH^-]$ / $[OH^-]$ ile çarparsak

$$K = \frac{[BH^+][OH^-]}{[H_3O^+][B][OH^-]} = \frac{K_b}{K_w} \text{ eşitliği bulunur.}$$

Doğru bir titrasyon için K, 10^8 veya daha büyük olmalıdır.

Benzer şekilde titrasyonları asetonitrilde düşünürsek, asetonitril sudan daha zayıf bir asit ve daha zayıf bir bazdır. Otoprotoliz sabiti K çok daha küçük, dielektrik sabiti de 36 D dir.



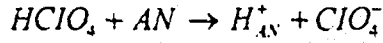
reaksiyonu gereğince otoprotolize uğrar.

Otoprotoliz sabiti (K_0) tam bilinmemekle beraber $10^{-28.6}$ olarak rapor edilmiştir. pH skalası 0 ile 28.6 arasında değişir. Nötralizasyon pH'ı 14.3, dür.

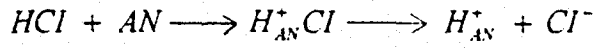
pH skalasının daha geniş olması, farklı kuvvetteki asitlerin veya bazların karışımlarının ayrılmasında, asetonitrili suya göre daha avantajlı kılar.

Asetonitril sudan daha zayıf asit ve daha zayıf baz olduğundan, suda görülen dengeleme etkisi burada görülmez, fakat dielektrik sabitinin düşük olması dissosiyasyonun tam olmamasına hatta iyon çiftleri oluşumuna yol açabilir.

Perklorik asit asetonitrilde (AN) tam dissosiyasyon olur.



HCl, tam olarak ayrışamaz.

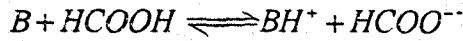


HCl'inasetonitrildeki dissosiyasyon sabiti

$$K_{HCl} = \frac{[H_{AN}^+][Cl^-]}{[HCl]} = 10^{-8.9}$$

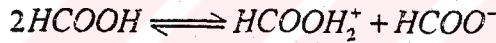
Burada iyon çifti halindeki asit ile dissosiyasyon olmamış asit, paydada beraber gösterilmiştir.

Sulu ortamda titre edilemeyen çok zayıf baz, B'nin formik asit içinde bazlık sabiti:



$$\frac{[BH^+][HCOO^-]}{[B]} = K'_b \quad \text{formik asitteki bazlık sabiti}$$

(seyreltik hallerde $[HCOOH]$ 'i sabit olduğundan gösterilmemiştir).



$$K_o = [HCOOH_2^+][HCOO^-]$$

K'_b, K_o ' a bölünürse,

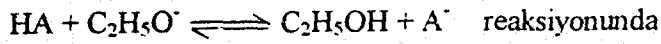
$$K'_b / K_o = \frac{[BH^+][HCOO^-]}{[B][HCOOH_2^+][HCOO^-]}$$

$$K'_b / K_o = \frac{[BH^+]}{[B][HCOOH_2^+]}$$

elde edilir. Bu ise



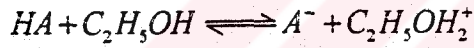
Sulu ortamda titre edilemeyen çok zayıf asit olan HA asitini, etanol, C_2H_5OH , ortamında etoksit bazı $C_2H_5O^-$ ile titre edelim.



denge sağa kayar. Bu asit-baz reaksiyonun denge sabiti aşağıdaki gibidir.

$$\frac{[A^-]}{[HA][C_2H_5O^-]} = \frac{K_a}{K_o}$$

etil alkolde asitin dissosiyasyonu ve bu dengenin sabiti



$$K_a' = \frac{[A^-][C_2H_5OH_2^+]}{[HA]} \text{ olur.}$$

Etil alkolün iyonlar çarpımı:

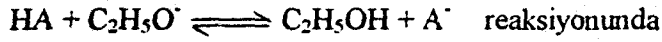
$$K_o = [C_2H_5OH_2^+][C_2H_5O^-] \text{ dir.}$$

K_a/K_o ise asit baz reaksiyonun denge denge sabitini verir. Susuz ortamlarda kurulan dengelerin sabitleri söz konusu asidin veya bazın çözücü içindeki asitlik sabitine, (K_a') ve çözücünün otoprotoliz sabitine (K_o) bağlıdır.

elde edilir. Bu ise



Sulu ortamda titre edilemeyen çok zayıf asit olan HA asitini, etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ortamında etoksit bazı $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ile titre edelim.



denge sağa kayar. Bu asit-baz reaksiyonun denge sabiti aşağıdaki gibidir.

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]} = \frac{K_a'}{K_o}$$

etil alkolde asitin dissosiyasyonu ve bu dengenin sabiti



$$K_a' = \frac{[\text{A}^-][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+]}{[\text{HA}]} \text{ olur.}$$

Etil alkolün iyonlar çarpımı:

$$K_o = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] \text{ dir.}$$

K_a'/K_o ise asit baz reaksiyonun denge denge sabitini verir. Susuz ortamlarda kurulan dengelerin sabitleri söz konusu asidin veya bazın çözücü içindeki asitlik sabitine, (K_a') ve çözücünün otoprotoliz sabitine (K_o) bağlıdır.

Asitlik veya bazlık sabiti ne kadar büyük, çözücünün otoprotoliz sabiti ne kadar küçükse reaksiyon o kadar sağa kayar.

Asit karakterli bir çözücü (asetik asit, formik asit gibi) çözülen maddenin bazlık özelliğini artırır. Örneğin anilinın sudaki bazlık sabiti 10^{-10} iken asetik asit içerisinde binlerce defa daha büyüktür. Bundan dolayı anilin asetik asitte titre edilebilir.

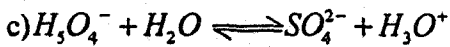
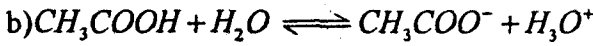
Asit karakterli çözücüler bazlığı artırırken asitliği azaltırlar. Perklorik asit asetik asitte kuvvetli bir asit, HCl asit ise zayıf bir asit olarak davranır. Zayıf asitler asetik asitte daha da zayıflarlar.

Etilediamin, amonyak gibi baz özellikteki çözücüler asit özelliğini artırır. Susuz ortamda titre edilemeyecek kadar zayıf bir asit olan fenol, etilediaminde titre edilebilecek bir kuvvete erişir.

Kimyasal olarak karışacak maddelerin dielektrik özellikleri de dengenin yönünü etkiler.

2.1.3. Dielektrik Sabitinin Asidik Bazlık Üzerine Etkisi

Bir asitin protolizi asitin (+) yüklü, nötral veya (-) yüklü olmasına bağlı olarak dielektrik sabitinden etkilenir.



Yukarıdaki reaksiyonlarda, çözücünün dielektrik özelliklerindeki değişmeler, her üç durumda farklı etkiler yaratır.

a) Reaksiyona giren türler arasında kulon çekimleri yoktur. Çözülme olayı sadece çözünenin bazlık derecesi ile ilgilidir.

b) Burada kulon çekimleri dissosiyasyonu engelleme eğilimindedir. Asitin asitliği dielektrik sabiti ile gittikçe artar.

c) Asit (-) yüklü ise dissosiyasyon -2 yüklü iyon oluşumuna yol açar.

NH_4^+ iyonu, bazlıkları yaklaşık olarak aynı olan, suda ($D=79$) ve alkolde ($D=24$) çözüldüğünde asitlik sabitleri hemen hemen aynı olur. Bu iki çözücünün dielektrik sabitleri oldukça farklı olduğundan, karboksilli asitin alkoldeki asitliği sudakinden daha düşüktür.

NH_4^+ ve karboksilli asitin sudaki asitlikleri aynı olduğundan bunlardan herhangi biri diğerinin varlığında tayin edilemez. Fakat polaritesi daha az olan bir çözücüde karboksilli asitin asitliği daha az olacak ve her iki maddeyi birbirinden ayırdetmek mümkün olacaktır. Süksinik asit durumunda (diprotik asit), sudaki titrasyonlarda toplam asitlik tayin edilebilirken, dielektrik sabiti daha düşük çözücü kullanıldığında her iki asitliği ayırd edebilir.

Sonuç olarak çözücünün dielektrik sabiti ne kadar büyükse içinde çözülen yüksüz asit veya bazın sabiti o kadar büyük olur. Söz konusu asit veya baz iyonik ise dielektrik sabitinin asitlik bazlık sabiti üzerine etkisi olmaz.

Karboksilli asitler, hidrojen bağları oluşturarak dimerleşme eğilimindedirler. Potansiyometrik, kondüktometrik, kriyoskopik ve IR spektroskopik çalışmalardan görülmüştür ki; polaritesi düşük çözücülerde yapılan titrasyonlarda karboksilli asitler kendi iyonları ile birleşerek, karboksilli asit dimerlerinden daha kararlı yapılar oluştururlar.

Bunun sonucunda, iki basamaklı potansiyometrik titrasyon eğrisi veya bükülmüş kondüktometrik titrasyon eğrisi ortaya çıkar. Titrasyon eğrilerinde bükülmelere yol açan başka bir etki de homokonjukasyon etkisidir.

Homokonjukasyon Etkisi

Fenol veya karboksil asit anyonunun kendi serbest asiti ile; veya bazla onun tuzunun assosiyasyon kompleksi oluşturması olayına "homokonjukasyon" denir.

Solvatasyon özellikleri iyi olan polar çözücülerde aşağıdaki gibi kondenzasyonlar meydana gelmez.



Çözünen maddeler bu tür kondenzasyonlar yapmak yerine kendi çözücileri ile etkileşirler.

Homokonjukasyon kompleksinin konsantrasyonu titrasyon ilerledikçe artar. Maksimum değerine asitin veya bazın %50'si titre edildiğinde ulaşır. AHA^- kompleksinin asitliği, orjinal HA asidinin asitliğinden daha zayıftır. Bu durum, dönüm noktasına kadar dikey eksen üzerinde normalden daha fazla yayılmış titrasyon eğrilerine sebep olur. Titrasyonun yarısına gelindiğinde dalgalanmalar görülür.

Dönüm noktasındaki sıçramanın büyüklüğü homokonjukasyon tarafından azaltılır ve farklı kuvvetteki iki veya daha fazla asitin titrasyonunda hatalara yol açar (9).

2.1.4. Çözücüler

Su hem asit hem baz özellik gösteren, yüksek dielektrik sabitine sahip, ucuz ve bol bulunabilen, canlılar için toksik etkileri olmayan bir çözücü olduğundan titrimetrik analizde çok tercih edilir. Ancak suyun yeterli olmadığı durumlar da vardır.

Sodyum hidrürler, açıl korürler ve asit anhidritleri gibi bazı maddeler su ile reaksiyona girerler. Farklı iki asit grubu veya baz grubu aynı molekül üzerinde iken, suda birbirinden bağımsız olarak titre edilemezler. Çoğu organik maddeler suda az çözünür. Suyun amfoter özelliği nedeniyle, asit ve bazların kuvvetleri belirli aralıkta sınırlanır. Su, çok zayıf asitlerin ve çok zayıf bazların titrasyonunda yeterli değildir. Bu gibi nedenlerden suyun dışındaki çözücüler tercih etmek gerekebilir.

Çözücüler "amfiprotik çözücüler" ve "aprotik çözücüler" olmak üzere iki ana gruba ayrılabiliriz.

Amfiprotik çözücüler bir denge reaksiyonu gereğince otodissosiyasyona uğrarlar. Aprotik çözücülerin ise dikkate değer ölçüde dissosiyasyon olmadıkları bilinir. Amfiprotik çözücülerden otodissosiyasyon sabiti küçük olanlar, neredeyse aprotik çözücüler gibi davranırlar. Aralarındaki fark, kantitatif değerlerde olmaktan çok kalitatif değerlerdedir. Bunlar, suyu nötral kabul edip, asidik, bazik ve nötral çözücüler olarak alt sınıflara ayrılabilirler.

Amfiprotik Çözücüler

- a) Asidik: Asetik asit, formik asit, propiyonik asit, trifloroasetik asit, derişik sülfürik asit, fenol
- b) Bazik: Etilendiamin, butil amin, sıvı amonyak, benzil amin
- c) Nötral: Su, metanol, etanol, isopropanol, tert butanol etielen glikol, monometil eter.

Aprotik Çözücüler

- a) Asidik: Nitrometan, nitroetan, iyodatlar
- b) Bazik: Piridin, Dimentilformamid (DMF), Dimentilsülfoksit (DMSO)
- c) Nötral: Dioksan, benzen, ksilen, kloroform, aseton, metiletil keton, metilizobütül keton, nitrobenzen, asetik anhidrit, asetonitril.

Asit, baz ve nötral karakterli amfiprotik çözücüler yalnızca belli kuvvetteki asit ve bazların titrasyonu için uygundur. Bazlar için asidik, asitler için bazik karakterli çözücüler seçilmelidir. Aprotik solventlerde bu tür bir sınırlama olmamakla beraber asidik ve bazik çözücüler hafifçe dengeleme etkisi gösterirler. Çözücü seçerken yalnızca nötralizasyon problemleri değil, iyi bir dönüm noktası sağlayacak diğer şartlar da dikkate alınmalıdır. Çözücü, titre edilecek maddeyi ve reaksiyon sonunda oluşacak ürünü kolaylıkla çözmelidir. Çözücü titrasyon sırasında absorblayıcı jeller veya çökelek oluşumuna meydan vermemelidir.

Titrasyonda geniş potansiyel aralığında çalışabilmek için otodissosiyasyon sabitinin düşük olmasına dikkat edilmelidir. Kararlı potansiyel okumaları sağlayabilmek için;

- ◆ Çözücünün dielektrik sabiti yeterince büyük olmalıdır.
- ◆ Çözücü analitik saflıkta olmalıdır.
- ◆ Çözücü titre edilecek madde ile kimyasal olarak etkileşmemelidir.

Ucuz olmalı ve kolay temin edilebilmelidir. Çok uçucu veya çok viskoz olmamalıdır. İyi solvatize etme yeteneğine sahip olmalıdır. Bu özellik titre edilen maddenin homokonjukasyon etkilerinden sakınmak için gereklidir.

Çok zayıf bir asitin titrasyonunun, tuz oluşturma eğilimi yüzünden, kuvvetli bazik bir çözücüde yapılması gerekmez.

Çözünün asitliğinin protolizi önleyecek kadar düşük olması yeterlidir. Amfiprotik çözücülerde buna, kuvvetli bazik çözücü kullanmakla ulaşılır. Protolizi önlemek aprotik çözücülerde gerekli değildir. Çünkü nötral çözücülerde de mükemmel kesinlikte dönüm noktası tayin edilebilir.

İki asidin veya bazın beraber iken potansiyometrik yöntem ile tayin edilebilmesi için pK değerleri en azından üç veya dört pK birimi farklı olmalıdır. Buna özellikle asidik amfiprotik çözücülerde dikkat edilmelidir.

2.2. Dönüm Noktası Tayin Metodları

Titrasyon sonunun belirlenmesinde çeşitli yöntemler vardır. Bunlar, potansiyometrik metod, kondüktometrik metod, voltametrik ve amperometrik metodlar, yüksek frekans metodları, termometrik metod, renk indikatörleri yardımı ile dönüm noktası belirlenmesi ve spektrofotometrik metod olarak sıralanabilir. Burada potansiyometrik ve spektrofotometrik metod geniş olarak ele alınıp açıklanacaktır.

Potansiyometrik yöntem, dengelenmenin olmadığı veya nötralizasyon ürününün çözücü ile reaksiyona girmediği durumlarda, pK tayininde büyük kolaylık sağlar.

pK değeri, yarı nötralizasyon noktasındaki pH'a eşittir.

HA asidi için
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Yarı nötrilizasyon noktasında $[A^-] \cong [HA^-]$ olduğundan

$$K_a = [H^+]$$

Bruckenstein, karakteristik maksimum absorbanası olan maddeler için spektrofotometrik metodu kullanmış ve oldukça iyi sonuçlar elde etmişlerdir.

2.2.1. Potansiyometrik Metod

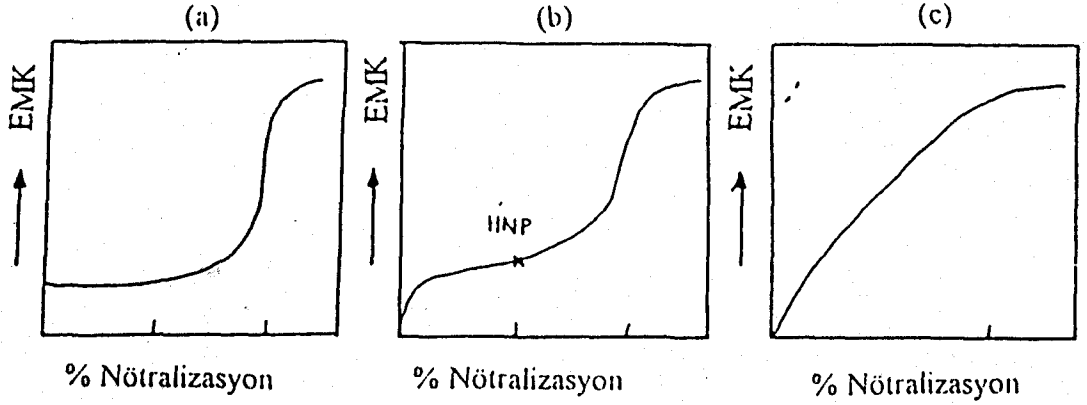
Potansiyometrik titrasyonlarda Galvanik pilin elektromotor kuvveti (EMK) ilave edilen titran miktarının bir fonksiyonu olarak izlenir. Pilin bir yarısını, titre edilen çözelti içine daldırılan ve titrant ile tayin edilecek bileşiğin konsantrasyonlarındaki değişimlerden etkilenen, bir "indikatör elektrot" oluşturur. Pilin diğer yarısı ise "referans elektrot" dur. Bu elektrodun potansiyeli yeniden ayarlanmalı ve en azından titrasyon süresince değişmeden sabit kalmalıdır. Bu nedenle referans elektrotlar, genellikle bir tuz köprüsü ile ana reaksiyon çözeltisine bağlanan, sabit bileşimli bir çözeltiye daldırılmış elektrotlardır.

Böyle bir pilin elektromotor kuvvetindeki değişimler Nernst konsantrasyon pillerinde geçerli olan kurallara uyar. Yani bunlar bahsedilen iyonların mutlak konsantrasyonları ile değil bu konsantrasyonlardaki relatif değişimlerle ters orantılıdır. Oda sıcaklığında konsantrasyon 10 kat değiştiğinde EMK yaklaşık 58 mV değişir.

Bu özellik dönüm noktasını bulmamızı mümkün kılar, çünkü bu noktada EMK indeki değişim en üst düzeydedir ve dönüm noktası, potansiyel eğresindeki bükülmeye karşılık gelir.

Potansiyel eğrisinin şekli, kuvvetli, zayıf veya çok zayıf bir bazın, kuvvetli bir asit ile titre edilmesine bağlı olarak değişir (8).

Çok zayıf baz durumunda dönüm noktası tayini mümkün değildir. Eğri üzerindeki HNP noktası yarı nötralizasyon potansiyeline karşılık gelir ve bazın pK değerini verir. Aynı yorumlar çeşitli kuvvetlerdeki asitlerin kuvvetli baz ile potansiyometrik titrasyonu için de geçerlidir.



Şekil:2.2.1. Çeşitli kuvvetlerdeki bazların kuvvetli asitlerde potansiyometrik titrasyonları
 a) Kuvvetli baz b) Zayıf baz c) Çok zayıf baz

Kuvvetli bir baz ile kuvvetli bir asidin titrasyonunda potansiyel eğrisinin bükülmesi çözeltinin nötralizasyon noktasına rastlar ve bu tam olarak dönüm noktasının karşılığıdır (Şekil 2.2.1.(a)).

Zayıf asit ile kuvvetli bazın titrasyonu iki bükümlü bir eğri verir(Şekil 2.2.1.(b)). Bunlardan birincisi asidin yarı nötralize olduğu noktaya karşılık gelir. Asidin kesin pK_a değeri bu noktanın pozisyonundan hesaplanabilir. İkinci büküm dönüm noktasına karşılık gelir; ancak nötralizasyonda oluşan tuz ile çözücü arasındaki protolitik reaksiyonlar nedeni ile bu büküm her zaman çözücünün nötralizasyon noktasına rastlamaz. Burada doğru dönüm noktası ile bükülme arasında biraz fark vardır. Fakat bu hata genellikle ihmal edilebilir düzeydedir. Bu fark, konsantrasyonun ve asidin K_a sının azalmasına bağlı olarak artar. K_a biliniyorsa hesap yoluyla, ya da bazın aynı K_a değerine sahip bir asite karşı ayarlanması ile elimine edilebilir.

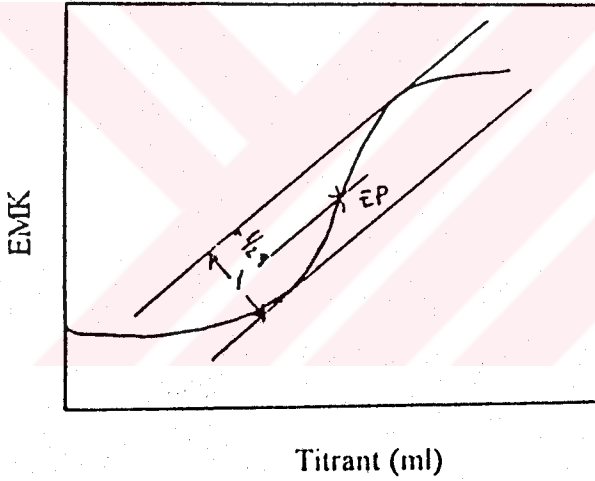
Potansiyel eğrisinde herhangi bir bükülme olmadığından çok zayıf asitler bu metodla belirlenemezler (Şekil 2.2.1. (c)).

Potansiyel eğrisinin büküldüğü titrasyonlar oldukça yaygın olarak kullanılır. Titrasyon, bir diferansiyel titrasyon olarak da gerçekleştirilebilir. Bununla birlikte bu, deneyi yapan

kişinin pratikten yoksun olduğu ve potansiyel eğrisinin otomatik olarak çizilmediği durumlarda oldukça emek isteyen çok güç bir metottür. Bu nedenle sulu çözeltilerdeki asit baz titrasyonlarında ultra hassas renk indikatörü kullanımı yaygındır ve deneysel olarak dönüm noktasına karşılık geldiği bilinen bir pH değeri titre edilir. Bu metot her ne kadar basitse de susuz ortamlarda gelişmiş güzel kullanılması tehlike yaratmaktadır.

2.2.2. Dönüm Noktasının Doğru Tayini

Eğer potansiyometrede kaydedici varsa, potansiyometrik eğrinin bükülmesini bulmak oldukça kolaydır. Eğer eğri kuvvetli asit baz titrasyonlarında olduğu gibi simetrikse, bükülme grafiksel konstruksiyon ile bulunabilir (Şekil 2.2.2.1.).



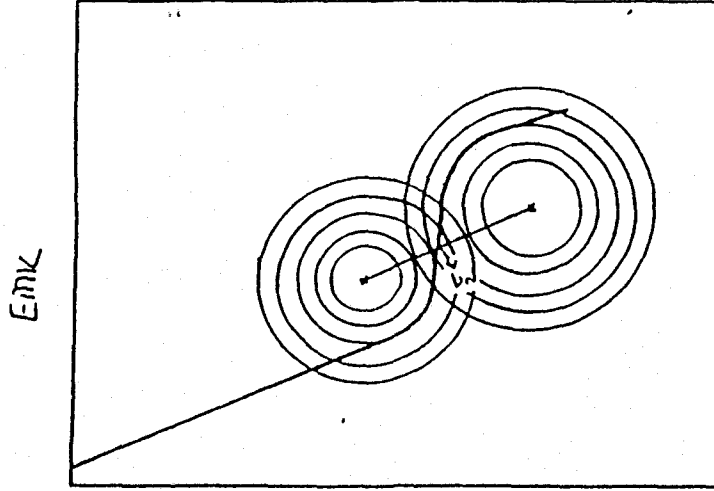
Şekil 2.2.2.1. Simetrik potansiyometrik eğriler için dönüm noktasının bulunması.

A çizgisi eğriye çizilen iki paralel teğetin ortasından onlara paralel olarak çizilen çizgidir ve dönüm noktası eğriyi EP de keser.

Bu metod kuvvetli alkali alanlarda, cam elektrodun doğrusal olmayışı yüzünden, çok zayıf asitlerin (fenollerin) titrasyonundan elde edilenler gibi asimetric bir eğri olması durumunda başarısızdır.

Başarı ile denenmiş bir yöntem de "ring" (daire) metodudur. Bir şeffaf kağıt üzerine biri birine paralel çizilir. Bu daireler potansiyometrik eğrinin iki kavisi ile çakışan uygun

eğrilerin en küçüğünü bulmak için denenir. Dairelerin merkezlerinden geçen bir doğru, bükülme noktasında eğriyi keser.



Şekil 2.2.2.2. Titrasyon sonunun bulunmasında kullanılan dairesel metod.

Ne yazık ki bu yöntemin herhangi bir bilimsel dayanağı yoktur. Yöntem asimetrik eğrilerde de kullanılabilir. Fakat oldukça yorucudur. Aynı sistem çok küçük kareler içeren matematiksel yönteme de uygundur.

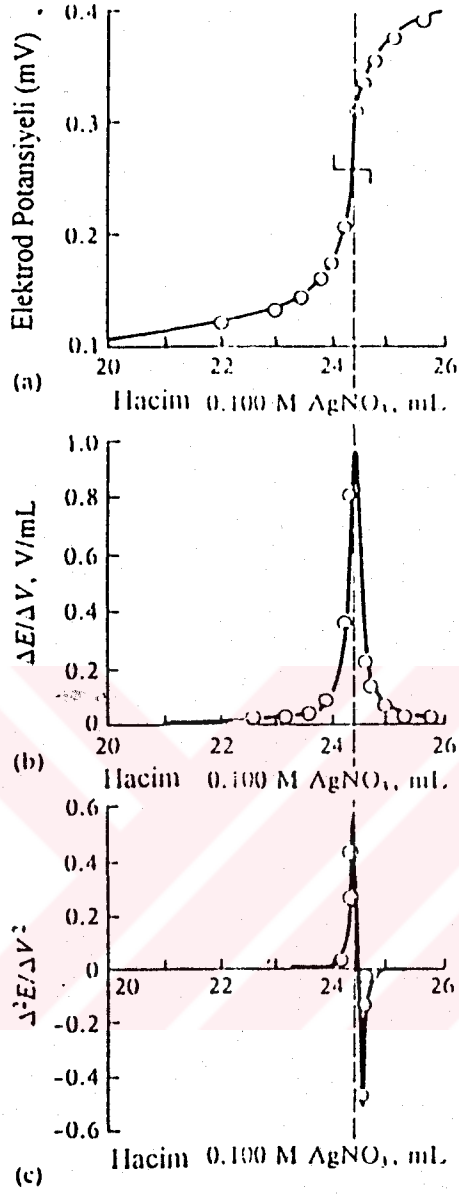
Potansiyometrik titrasyonlarda bu gün için en çok kullanılan dönüm noktası tayin metodları ise;

- $E / V(\text{ml})$ grafiği ile,
- $\Delta E / \Delta V(\text{ml})$ grafiği ile,
- $\Delta^2 E / \Delta V^2 (\text{ml})$ grafiği ile tayin yapmaktır

Bu metodlara bir örnek olmak üzere 2, 433 mmol klorür iyonunun 0,100 M AgNO_3 gümüş nitrat ile potansiyometrik titrasyonuna ilişkin veriler Tablo 2.2.2.1. verilmiş ilgili grafikler Şekil 2.2.2.3 de gösterilmiştir (3).

Tabl o 2.2.2.1. 2.443 mmol klorür iyonunun 0,100 M gümüş nitrat ile potansiyometrik titrasyonuna ilişkin veriler.

<u>Hacim</u>	<u>Potansiyel ,V</u>	<u>$\Delta E / \Delta V$, V/ml</u>	<u>$\Delta^2 E / \Delta V^2$, V²/mL²</u>
<u>AgNO₃, mL</u>			
5.0	0.062	0.004	
15.0	0.085	0.008	
20.0	0.107	0.015	
22.0	0.123	0.016	
23.0	0.138	0.050	
23.50	0.146	0.065	
23.80	0.161	0.09	
24.00	0.174	0.11	2.8
24.10	0.183	0.39	4.4
24.20	0.194	0.83	5.9
24.30	0.233	0.24	1.3
24.40	0.316	0.11	0.4
24.50	0.340	0.39	
24.60	0.351	0.83	
24.70	0.358	0.24	
25.00	0.373	0.022	
25.5	0.385	0.015	



Şekil 2.2.2.3 2,433 mmol klorür iyonunun 0,001 M gümüş nitrat ile; (a) titrasyon eğrisi, b) birinci türev eğrisi, c) ikinci türev eğrisi.

Normal titrasyon eğrisi çizilirken yapılan sarfiyata karşılık (ml) okunan potansiyel farkı grafiği (E) çizilir.

Eğrinin dik olarak yükseldiği kısımdan orta noktası tahmin edilir. Bu nokta dönüm (D.N) noktası demektir. D.N. tahmininde ikinci bir yaklaşım, birim hacim başına potansiyeldeki değişimi hesaplamaktır. $\Delta E / \Delta V$ değerlerine karşılık ortalama hacimler (V) grafiğe geçilirse bükülme noktasında bir maksimum olan bir eğri elde edilir. Bu nokta dönüm noktasıdır. Ancak şekilde, D,N tayininde eğrinin eşdeğerlik noktası etrafında simetrik olması gerekir.

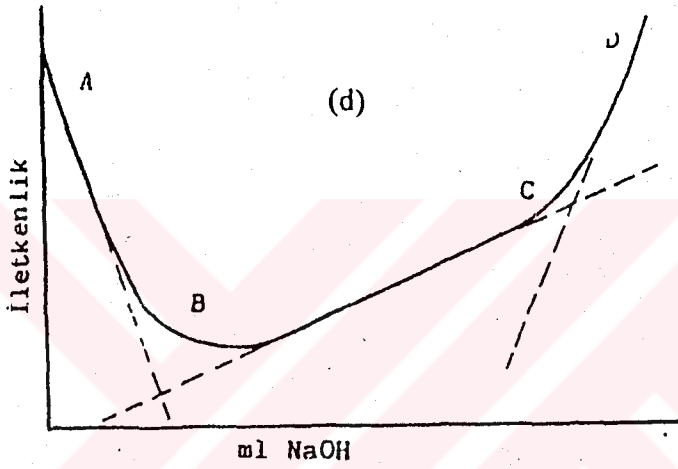
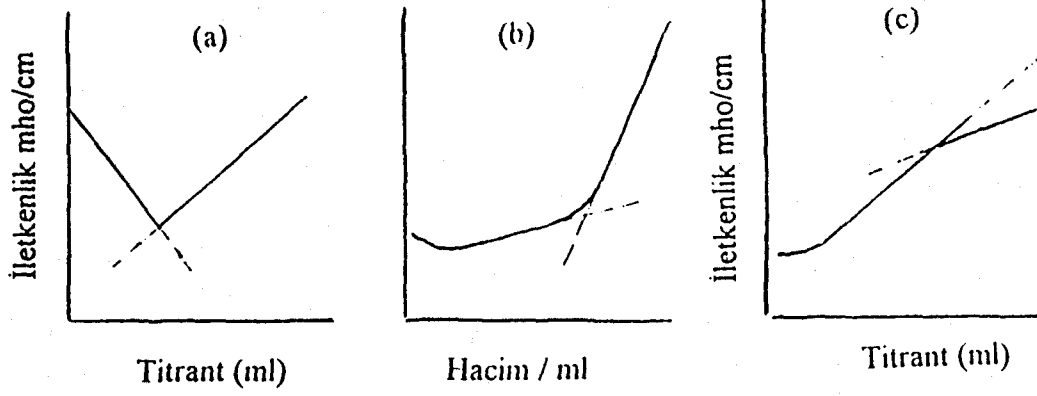
Potansiyelin hacimle değişiminin ikinci türevi alınmak ve $\Delta^2 E / \Delta V^2$ grafiği çizilmek suretiyle de D.N bulunabilir. Bu grafikte $\Delta^2 E / \Delta V^2$ değerinin sıfır olduğu nokta D.N. sıfırdır (9).

2.2.3. Kondüktometrik Metodla Dönüm Noktası Tayini

Kondüktometrik titrasyonlar, analizlenecek çözeltinin titrant ilavesi ile iletkenliğinin değişmesi esasına dayanır. Şekil 2.2.3.1. (a) da bir kuvvetli asitin kuvvetli baz ile (NaOH) titrasyonu görülmektedir. Protonun hareketliliği öteki iyonların yaklaşık beş katı, hidroksidinki ise anyonların yaklaşık üç katı olduğundan, kuvvetli asit baz titrasyonlarında keskin D.N. ları elde edilir. Titrant konsantrasyonu titre edilenin yaklaşık 100 katı olduğunda, hacim düzeltmesine de gerek kalmaz. Titrasyona girenlerin birinin zayıf asit veya baz olması halinde eğrinin şekli değişir.

Şekil 2.2.3.1.(b) de zayıf bir asitin kuvvetli bir bazla (NaOH) titrasyonu görülmektedir. Titrasyon başlangıcında ortamda iletkenliği büyük olan H^+ iyonu bulunur. Zamanla bunun yerini iletkenliği küçük olan Na^+ iyonu alacağından iletkenlik düşer. Titrasyonun belli bir aşamasında meydana gelen tuzun iletkenliği hissedilir. Bu D.N. na kadar artar, D.N. dan sonra hareketli OH^- iyonları geldiğinden iletkenlik hızla artar.

Şekil 2.2.3.1. (c) de zayıf asit-zayıf baz, şekil 2.2.3.1. (d) de kuvvetli asit zayıf asit karışımının kuvvetli bazla titrasyonuna ilişkin eğriler görülmektedir.



Şekil 2.2.3.1. (a) kuvvetli asit kuvvetli baz, (b) zayıf asit kuvvetli baz (c) zayıf asit zayıf baz (d) kuvvetli asit zayıf asit karışımının kuvvetli baz ile kondüktometrik titrasyon eğrileri.

Bu yolla elde edilen grafiklerde D.N. na kadar lineerlik görülür. D.N. dan sonra eğri daha dar veya daha geniş açı yapacak şekilde döner ve yeni yönünde devam eder.

Kondüktometrik metodun potansiyometrik metod üzerine üstünlüğü, eğrilerin her iki tarafının da lineer olmasından dolayı az sayıdaki deneysel ölçümlerden ekstrapolasyon yoluyla titrasyon sonuna gidilebilmesidir.

Kondüktometrik metodun susuz ortamda kullanımının bazı tartışılan yönleri vardır.

Şöyle ki:

- Yeterli iletkenliği sağlayabilmek için, potansiyometrik metotta olduğundan daha polar çözücülerini kullanmak gerekir.
- Az özünen tuzların oluşması, çökeltmesi ve elektroda yapışmasının önlenmesi potansiyometrik metotta olduğundan çok daha önemlidir.
- Bu çalışmalarda kullanılan çözücüler genellikle amfiprotik olduğundan diğer yönlerden tayinleri altüst eder.
- Eşdeğerlik noktasındaki $[H^+]$ konsantrasyonu, ya da bu noktada protonun durumu ile eşdeğer iletkenlik ilişkisi amfiprotik çözücüler için açıklanmıştır.
- H^+ iyonunun oluşumu, ya da kaybolmasının iletkenlik üzerine etkisi, aprotik çözücülerde açıklanamamıştır.

Bařlangıçta iletkenlik çok dūřuk olup, genellikle kuvvetli elektrolit olan titrantın ilavesi ile artar.

Bu durum, iki fonksiyonel grup içeren bileşiklerin titrasyonunda, her iki fonksiyonel grubun başarı ile titre edilmesi imkanını verir.

Kondüktometrik titrasyonlarda eğrinin şekli, yalnızca maddenin pK değerine bağlı olmayıp, karşı gelen iyonların taşınma sayıları ile de ilgilidir. Bu yüzden bilenmeyen karşımlar için bu metod kullanılmamalıdır.

2.2.4 Dönüm Noktası Tayininde Voltametrik ve Amperometrik Metodlar

Voltametrizde ve amperometrizde D.N. hesaplayabilmek için, potansiyometrik metotta göre dikkate değer derecede fazla akımın elektrodlar arasından geçmesi gerekir.

Voltametrizde ve amperometrizde test edilen nümunedey veya titrantta bir redoks olayının olması gerekir.

şu kesinlikle bilinmelidir ki, değerlişik metodların duyarlılıkları, çözücülerin ya da ortamın iletkenliğine göre değerlişir.

Yüksek frekans metodunun susuz ortam titrasyonları için uygun olduğu anlaşılmıştır. Yüksek frekans metodunda dirençten alternatif akım geçirildiğinde, impedans veya alternatif akımın kondüktansındaki (atmittans daki) değerlişiklikler, ilave edilen reaktif hacmine karşı grafiğe geçilir. Kondüktometrik titrasyondan farkı, ölçümlerin elektrodsuz yapılmasıdır.

2.2.5. Termometrik Yöntem

Bu metotta D.N. nin belirlenmesinde reaksiyon entalpisi kullanılır. Diğer yandan, ulaşılabilen maksimum duyarlık %1 dir.

Başlangıçta titrant ve reaksiyon çözeltisi aynı sıcaklığa getirilir (aralarındaki fark yaklaşık 0,3 °C den az olmalıdır).

Titrasyon termostatik kontrollü odada yapılmalıdır. Otomatik aletlerde sıcaklığa duyar elementin cevap verme süresi 1 sn ye indirilmiştir. Diğer metodlarla D.N. tayini zor olduğu durumlarda alternatif yöntemdir.

2.2.6. Renk İndikatörleri ile Dönüm Noktası Tayini

Sulu ortamda çok yaygın olarak kullanılan renkli indikatörler susuz ortamda özel durumlarda kullanılır. Çoğunun renk değişim pH'ları sulu ortam için tayin edilmiştir. Susuz ortam için bilinen bir kaç indikatör vardır.

Sulu ortamdaki çalışmalar ile kıyaslandığında D.N. civarındaki renk değişiminin kesinliği daha azdır.

İndikatörün kendisinin renk değişiminin kesinliği üzerine etkisi vardır. Dolayısıyla indikatörün konsantrasyonu mümkün olduğu kadar düşük tutulmalı veya denenerek artırılmalıdır.

Çok zayıf bazlar ($pK < 9$) özel alınmadan tatmin edici şekilde titre edilemezler.

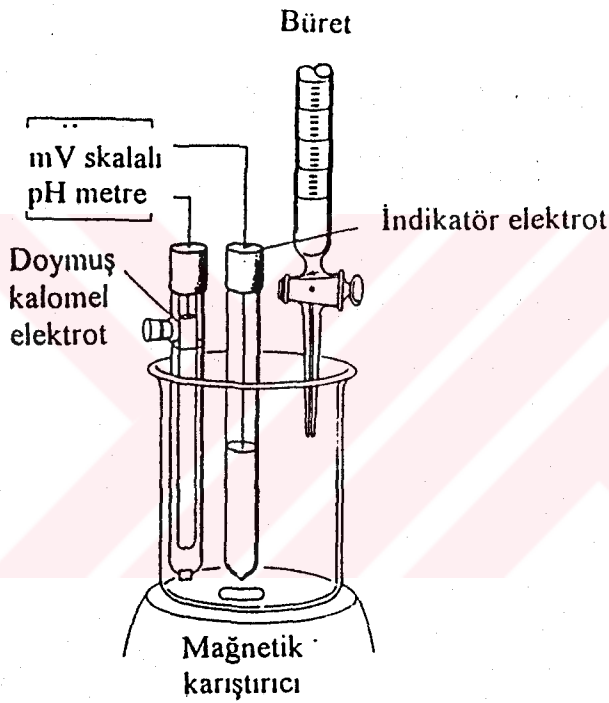
Sıcaklık değişiminden kaynaklanabilecek hataları giderebilmek için, termostatik kontrollü şartlarda çalışmalıdır.

2.2.7. Potansiyometrik Tayinlerde Kullanılan Elektrodlar

Potansiyometrik titrasyonlarda oluşan galvanik pilin elektromotor kuvveti ilave edilen titrant miktarının bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilir. Pilin bir tarafı titre edilen çözeltiliye

batırılan, nümune ve titrasyon çözeltisindeki değişikliklere göre reaksiyon gösteren “İndikatör Elektrot” dur. Pilin diğer tarafı, titrasyon süresince potansiyeli sabit kalan “Referans Elektrot”dur ve bir tuz köprüsü üzerinden diğer elektroda bağlanır.

Böyle bir pilin potansiyelindeki (elektromotor kuvvetindeki) değişiklikler Nerst yasasına uyar; fakat ortamdaki iyonların mutlak konsantrasyonlarını değil relatif değişikliklerini yansıtır (3).



Şekil 2.2.7.1. Potansiyometrik titrasyon düzeneği

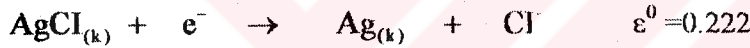
İdeal bir referans elektrot tersinirdir ve Nerst eşitliğine uyarak kararlı potansiyel okumaları verir. Potansiyeli değiştiren faktör ortadan kalkınca, orjinal potansiyeline geri döner.

Sıcaklık değişikliklerinden az etkilenir. Bu özelliklere uyan elektrotlar kalomel elektrot ve Ag/AgCl elektrottur. Referans elektrotu kullanırken içi sıvının seviyesi damia numune çözeltisinin seviyesinin üstünde tutulmalı veya tuz köprüsü kullanılmalıdır.

İdeal bir indikatör elektrot, nümunedeki iyon aktivitesine çabuk ve tekrarlanabilir bir şekilde cevap vermelidir.

Referans elektrotlar metalik ve membran elektrotlar iki ana gruba ayrılırlar. Metalik elektrotlar I.tip elektrotlar, II. tip elektrotlar, III. tip elektrotlar ve redoks elektrotları olarak alt sınıflara ayrılırlar. I. tip metalik elektrotlar, elektrotun yapıldığı metale ilişkin katyonun aktivitesini ölçer (Cu indikatör elektrot, Cu²⁺ iyonlarının aktivitesini ölçmede kullanılır).

II. tip metalik elektrotlar, anyonun az çözünen tuzundan gelen veya kararlı kompleks iyonlara cevap veren elektrotlardır. Örneğin gümüş, halojenür veya halojenür benzeri iyonlar için II. tip elektrot olarak görülebilir. Cl⁻ iyonunu tayin edecek bir elektrot hazırlamak için analizlenecek özeltimin elektrotla temas halindeki tabakasını AgCl ile doyurmak gerekir.



Nerst eşıtliği uygulanırsa

$$E_{\text{ind.}} = 0.222 - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-}$$

0.222 + 0.059 pCl olur.

Ag tel/KCl sistemi ile de elektrot hazırlanabilir. Bu sınıftan bir diğer elektrot da EDTA anyonu Y⁴⁻ aktivitesini ölçen düşük konsantrasyonda kararlı Hg(II) -EDTA kompleksi içeren civa elektroddur. EDTA titrasyonlarında kullanımı çok uygundur.

Bazı şartlarda bir metal elektrod farklı katyonlara da cevap verebilir. Bunlara III.tip elektrotlar diyoruz. Örneğin civa elektrod, Ca²⁺ iyonları içeren bir çözeltide kalsiyum tayininde kullanılabilir. Bir önceki örnekteki gibi, düşük konsantrasyondaki EDTA-Hg(II) kompleksi çözeltiye ilave edilir.

Metalik redoks indikatörlerinde ise, redoks sistemlerinde platin, altın, palladyum veya diğer soy metaller elektrot olarak kullanılır. Örnek Ce(III), Ce(IV) sisteminde pH elektrodu indikatör elektrodu olarak kullanılabilir (9).

2.2.7.1. Membran İndikatör Elektrotlar

Çok sayıda anyonun ve kationun tayinine olanak veren çeşitli membran elektrotlar vardır. Bunlar direk potansiyometrik ölçümlerde kullanılır. P iyon elektrotları veya iyon selektif elektrotlar olarak adlandırılırlar.

Temel prensipleri metal elektrotlarınkinden farklıdır. Metal elektrodta potansiyel değişimleri, elektrot yüzeyinde gerçekleşen yükseltgenme-indirgenme eğilimleri yüzündendir. Membran elektrotlarda gözlenen potansiyel, referans çözeltisiyle nümune çözeltisi arasında zar yüzeyinde ortaya çıkan temas potansiyelidir.

İyon selektif membran elektrotların sınıflandırılması:

a: Kristalin Membran Elektrotlar;

1. Tekli kristal (F^- tayini için LaF_3),
2. Polikristalin veya karışık kristalin (S^{2-} ve Ag için Ag_2S).

b: Kristalin Olmayan Membran Elektrotları);

1. Cam elektrod (Silikat camları, Na^+ ve H^+ için).
2. Sıvı (Likid) elektrod (Ca^{2+} için sıvı iyon değiştirici K^+ için nötral taşıyıcılar).
3. Rigit bir polimer içerisinde immobilize sıvı (Ca^{2+} ve NO_3^- için polivinil klorür matrisi).

İyon selektif membranlarda bulunması gereken özellikler şöyle sıralanabilir.

1. Minimum çözünürlük: İyon seçici ortamın analizlenecek çözelti içindeki çözünürlüğünün sıfır olması istenir. Birçok membran büyük moleküllerden ya da molekül agregatlardan veya polimerik yapılardan oluşmuştur.

2. Elektriksel iletkenlik: Genellikle membran elektrotlar az da olsa elektriksel iletkenlik gösterirler. Bu membrandaki tek yüklü iyonların göçü ile oluşur.

3. Analizlenecek iyon (numuneye) karşı seçici olma: Bu analizlenecek iyonu seçerek bağlamak suretiyle olur. Üç tip bağlama şekli bilinmektedir. İyon değişimi, kristalizasyon ve kompleksleşme. Bu bağlanma şekillerinden son ikisi daha çok bilinir.

Bu çalışmada yapılan potansiyometrik titrasyonlarda kombine cam elektrot kullanıldığı için cam elektrotun yapısı üzerinde biraz açıklama yapacağız.

1930'larda pH tayin etmek için en çok baş vurulan yol, numune ve referans çözeltilerini bir cam membran zar ile ayırıp, potansiyel farkını ölçmektir. Bu konuda çalışmalar sürdü ve 1960'larda iki düzine veya daha fazla iyon için selektif elektrot geliştirildi ve piyasaya sürüldü.

Tipik bir pH ölçüm hücresi, bir indikatör cam elektrot ile Ag/AgCl veya doymuş kalomel referans elektrotlardan oluşur.

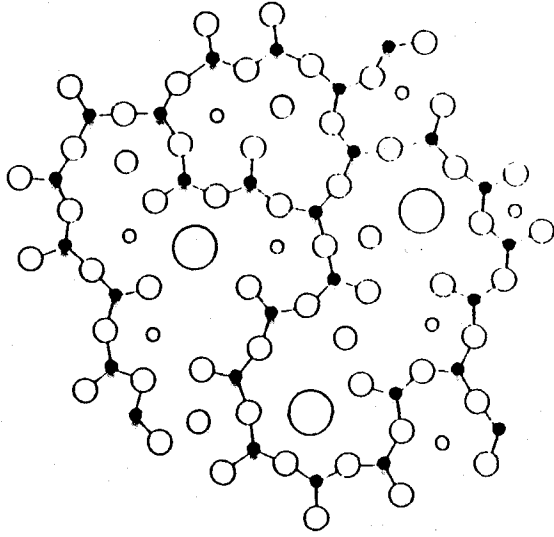
İndikatör elektrot bir cam veya plastik tübün ucuna ince, pH'a hassas cam membran birleştirilerek yapılmıştır. Tübün içinde az miktarda AgCl ile doyurulmuş seyreltik HCl bulunur. Bazı elektrotlarda Cl⁻ iyonu içeren tamponlar kullanılır. Bu çözeltinin içinden geçen tel Ag/AgCl referans elektrotu oluşturur ve uçlarından potansiyel ölçme cihazına bağlanmıştır. Referans elektrot ise diğer uca bağlanmıştır. Burada iki tip referans elektrottan söz edilmiştir. İç referans elektrot, cam elektrodun bir parçasıdır. Ama pH'a hassas kısım değildir. pH'a hassas kısım, cam membrandır.

2.2.7.2. Cam Membran Bileşimi ve Yapısı

Cam membranın bileşiminin, proton veya diğer katyonlara karşı hassasiyetini etkilediği ve elektrot üretiminde bir kaç çeşit formülasyona gidildiği bilinmektedir.

Coming 015 camı, membranlarda çok yaygın olarak kullanılmakta olup, yaklaşık %22 Na₂O %6 CaO ve %72 SiO₂ den oluşmuştur. Bu camdan yapılmış membran pH 9'a kadar H⁺'na hassas fakat 9'dan sonra Na⁺ ve diğer bir yüklü katyonlara cevap verir hale gelir. Diğer cam formülasyonlarında, Na⁺ ve Ca²⁺ iyonlarının Li⁺ ve Ba²⁺ iyonları ile yer değiştirmesi, membranın özelliklerini iyileştirmiştir.

Membran olarak kullanılan silikocamlar, üç boyutlu SiO₄⁴⁻ gruplarından oluşmuştur. Yapıdaki boşluklardan, boyutları uygun katyonlar geçerek yük dengesini sağlarlar. Tek yüklü katyonlar örgü ağında hareketlidir ve membrandaki elektriksel iletkenliği sağlarlar. Şekil 2.2.7.2.' de silikat camın ağ örgüsü görülmektedir.

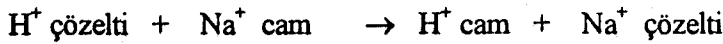


● Silikon ○ Oksijen ○ Katyonlar

Şekil 2.2.7.2. Silikat Camının Ağ Örgüsü

Su ortamında çalışırken cam membran, pH elektrodu olarak kullanılmadan önce hidrolize edilmelidir.

pH'a hassas cam membranın hidrasyonu şu şekilde olur. Cam elektrodun (membranın) yapısındaki tek yüklü katyonlar, elektrodun batırıldığı çözeltideki proton ile yer değiştirir. İki ve üç yüklü katyonlar ise silikat yapısında çok kuvvetli tutulduklarından, yer değiştiremezler.



Reaksiyonun denge sabiti çok yüksektir. Bu yüzden hidrolize olmuş cam membranın yüzeyi tamamen silik asit içerir. Kuvvetli bazik ortamda ise H^+ derişimi az olduğundan SiO_4^{4-} yapısının büyük kısmı Na^+ ile dolar.

Cam elektrodun alkali ortamda hem H^+ hemde Na^+ 'a (alkali metal iyonlarına) karşılık vermesi, alkali hatası olarak bilinen hataya yol açar (negatif sapmalar). Benzer şekilde pH 0,5'in altında olduğunda okunan değerlerin çok yüksek çıkma eğiliminde olduğu görülmüştür

(asit hatası). Bunun daha çok faktöre bağı olduğu düşünölmektedir; fakat tam olarak açıklanamamıştır.

İyon selektif membran elektrotlardan sonra moleküler selektif elektrot sistemleri de geliştirilmiş olup, bunlar CO₂ , NH₃ gibi çözülmüş gazların tayininde kullanılmaktadır. Biyokatalitik membranlar ise glökoz, üre gibi organik bileşiklerin tayinine imkan verir.

2.2.7.3. Susuz Ortam Elektrotları

Susuz ortamda cam elektrot yaygın olarak kullanılmaktadır. Tek dezavantajı, mutlak potansiyelin tekrarlanabilirliğinin az olmasıdır. Fakat potansiyometrik titrasyonlarda mutlak potansiyel okunmadığından, eğrinin gidişini ve keskinliğini etkilemez.

Susuz ortamda çalışırken elektrotun çalışan ortamda bekletilip bekletilmeyeceğı; uzun uzun tartışılmış, bekletilmiş elektrotun daha çabuk cevap verdiği, tekrarlanabilirliğin de daha iyi olduğu anlaşılmıştır.

Kurutulmuş (suyu çekilmiş) cam membranlarda cevap süresinin daha uzun, fakat tekrarlanabilirliğin daha iyi olduğu görölmüştür. Elektrota yapılacak ön işlemlerin, elektrotun duyarlılığını arttırmadığı görölmüştür.

Alkali hatası ile çok zayıf asitlerle çalışırken karşılaşılır. Genellikle susuz ortamda kuvvetli organik bazlar (tetraalkilamonyum hidroksitler) kullanıldığından, alkali hatası çok küçüktür.

Susuz Ortamda Kullanılabilecek İndikatör Elektrotlar:

Sulu ortamda kullanılmayan yada az kullanılan saf hidrojen elektrot, susuz ortamda öncelik kazanır. Alkolde, asetik asitte, butirik asitte, piridinde ve formik asitte başarı ile kullanılabilir. Elektrot malzemesi Pt veya Pd'dur. Hidrojen elektrot, buzlu asetik asit içinde , tetraklorokinon ile modifiye edildiğinde, çok başarılı sonuçlar alınmıştır.

Değişken potansiyelli elektrotlar da kullanılabilir. Basıncı değişen hidrojen elektrot, başka bir değışle platinlenmiş platin elektrot, alkali ortamda zayıf ve çok zayıf asitlerin titrasyonunda başarı ile kullanılır.

Antimon elektrot, tellür elektrot, tungsten elektrot, palladyum veya palladyumhidrür elektrot ve civa elektrot da bu alanda kullanılır. Halojenlerin ve merkaptanların susuz ortam tayininde ise Ag elektrod uygundur. Halojenür iyonları aynı zamanda, civa elektrot ile tayin edilebilir. Özel olarak alkollerin tayininde alüminyum elektrod teklif edilir.

Referans Elektrotlar

Bu alanda en yaygın olarak kullanılan elektrot kalomel elektrottur. Kalomel elektrot, indikatör elektrotla birleştirilmiş şekilde tek elektrot olarak pratikte çok kullanılmaktadır. Kalomel elektrotun susuz ortamda kullanımında dikkat edilecek bazı noktalar vardır.

Titrasyon çözeltisi tuz köprüsünden geçebilecek iyonlarla (K^+ , Cl^-) kirlenebilir. Titrasyon üzerindeki bu yan etkileri ortadan kaldırmak için şu şekilde bir modifikasyona gidilebilir.

Çok basamaklı tuz köprüsü

Mutlak potansiyel okumalardaki belirsizlik, difüzyon potansiyellerinin sulu ortamdakilerden çok farklı olmasından kaynaklanır.

Alkol / doymuş sulu KCl çözeltisinin arasında şu değerler kaydedilmiştir.

% 50 alkol / sulu KCl arasında 25 mV

% 80 alkol / sulu KCl arasında 75 mV

% 100 alkol / sulu KCl arasında 140 mV

Doğru mutlak potansiyel ölçümleri yapmak için modifiye edilmiş elektrot şarttır. Suyu mutlaka titrasyon sisteminden çıkarmak gereklidir. Elektrotun tuz köprüsündeki su, o sistem için zararsız olan çözücü ile değiştirilmelidir.

Bunu yaparken şu özelliklerin bulunmasına dikkat edilmelidir.

1. İnert çözücü olabildiğince polar olmalı, buhar basıncı çok büyük olmamalı;
2. K^+ iyonu tetrabutylamonyum iyonu ile yer değiştirmeli;
3. Cl^- iyonu, NO_3^- , alkilsülfanat gibi bir iyonla yer değiştirmelidir.

Aşağıda modifiye edilmiş kalomel elektrot tipleri gösterilmiştir (8).

<u>Sistem</u>	<u>Notlar</u>
1. Hg/HgCl ₂ NaCl+NaClO ₄	buzlu asetik asit içindeki hassas ölçümler için
2. glasiyel asetik asitteki doymuş çözeltisi	tekrarlanabilirlik yaklaşık 0.25 mV
3. Ticari kalomel elektrot KCl'ün metanoldeki doymuş çözeltisi ile doldurulmuş	fenollerin titrasyonunda uygun modifikasyonlar metanol yerine isopranoanol veya etanol ile de yapılabilir.
4. Hg/HgCl ₂ /LiCl etilendiaminde doymuş çözelti	zayıf asitlerin etilendiamindeki titrasyonları için
5. Hg/HgCl ₂ /LiClO ₄ asetik anhidritte	çok zayıf bazların glasiyel asetik asit/asetik anhidrit içerisindeki titrasyonlarında
6. Ticari kalomel elektrot tetrabutilamonyum klorürün	zayıf asitlerin titrasyonunda potasyumsuz elektrotlarda alkali hatasını önlemek için

2.2.8 Spektrofotometrik Metotlar

Fotometrik titrasyonlarda eşdeğerlik noktasını bulmak için kullanılan özellik çözeltinin absorpsiyonudur. Bir çözeltiden geçen monokromatik ışık için, Lambert-Beer yasası

$A = \log \frac{I_0}{I} = KCd'$ dir. I_0 : gelen ışığın şiddeti, I : geçen ışığın şiddeti, k : absorpsiyon katsayısı, C : absorpsiyon yapan bileşiklerin derişimi, d : ışığın geçtiği yolun uzunluğudur.

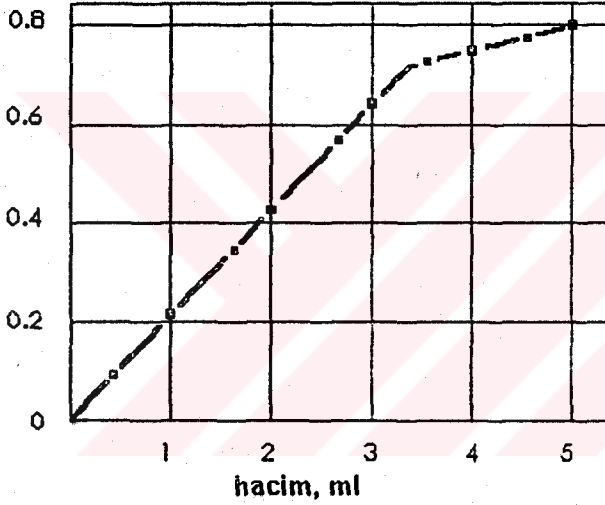
Fotometrik titrasyonlar bir kap içinde yapıldığından ve bu kabın ışık yolu sabit olduğundan absorpsiyon, absorpsiyon yapan maddelerin konsantrasyonuyla doğru orantılıdır. Işığı absorblayan maddelerin konsantrasyonundaki değişiklik ve bu nedenle titrasyon esnasında çözelti absorpsiyonundaki değişiklik yorumlanarak dönüm noktası elde edilir. Çoğu fotometrik titrasyonlarda, eklenen titrant hacmine karşı absorpsiyon grafiğe geçirilir ve bu grafikte dönüm noktası bulunur.

Eğer dönüm noktası gözle görülebilecek şekilde bir titrasyon yapmak mümkün ise fotometrik titrasyon gereksizdir. İnsan gözü keskin renk değişimlerini ve renkteki şiddetin azalmasını belirleyebilir. Fotometrik titrasyonlar, eşdeğerlik noktası civarında renk değişimi yavaş yavaş oluyorsa veya bütün titrasyon boyunca indikatörün renk değişimi bu şekildeyse kullanılır. Bu teknik aynı zamanda koyu renkli çözeltilerin dönüm noktasını bulmak için kullanılmaktadır. Koyu renkli çözeltilerde dönüm noktasında keskin fakat hafif bir renk şiddeti değişimi olur. Fakat çözelti koyu renkli olduğundan renkteki bu değişikliği göz farkedemez. Bir fotometre ile ayırt edilebilir. Spektrofotometrenin bir çözeltinin absorpsiyonunda ki küçük değişiklikleri belirlemede insan gözüne olan üstünlüğü Lane ve Fritz tarafından gösterilmiştir. Bu kişiler Neodymiumun ($7.5 \times 10^{-7}M$) spektrofotometrik olarak EDTA ile titrasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu titrasyonlarda çözeltiler çok seyreltik olduğundan titrasyondan önceki ve sonraki renk değişimlerini göz farkedemez. Fotometrik titrasyonlar UV ve yakın UV bölgeleri içinde kullanılabilir. Son olarak fotometrik dönüm noktası tayini otomatik titrasyonlara uygulanabilir. Burada eşdeğerlik noktasında keskin bir değişme olur.

Tarihi gelişme: İlk geleneksel tip fotometre ile fotometrik titrasyon 1928 yılında Müller ve Partridge tarafından yapılmıştır.

1928 yılından II.Dünya savaşının sonuna kadar fotometrik titrasyonlar hakkında 50 civarında makale yayınlanmıştır. Bunlar, filtreli fotometreler ile yapıldı.

Fotometrik titrasyonlar ekonomik spektrofotometreler yapılanaya kadar yaygınlaşmadı, spektrofotometrenin fotometrik titrasyonlar için ilk kullanımı Hindeman tarafından yapıldı. Hindeman neptünyum (IV) sülfatı serik sülfat çözeltisi ile titre etti. Ayrıca neptünyum (VI) klorürü, kalay klorür ve demir (III) iyonları çözeltileri ile bir Beckman spektrofotometresi kullanarak titre etti.



Şekil 2.2.8. Fe(III)'ün Co(III) SO₄ ile 360 mμ'de titrasyonu.

1959 yılına kadar fotometrik titrasyonlar hakkında 300 civarında makale yayınlandı. Makalelerin çoğu Goddu ve Hume, Underwood, Headrige tarafından yazılmıştır.

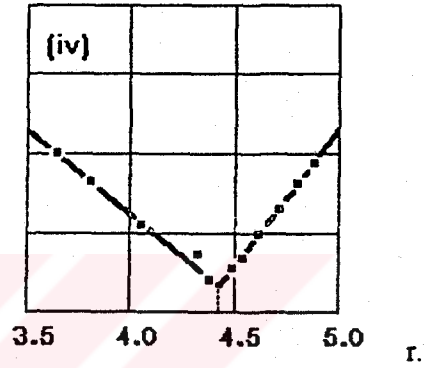
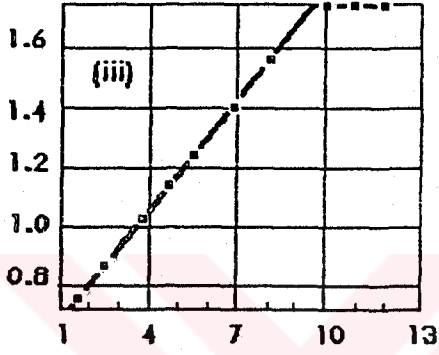
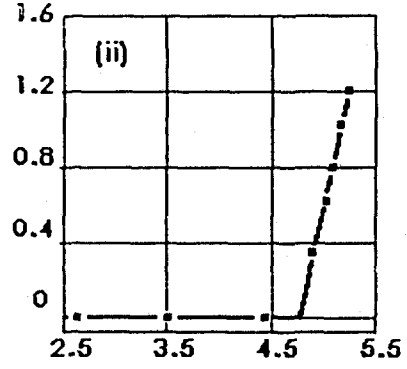
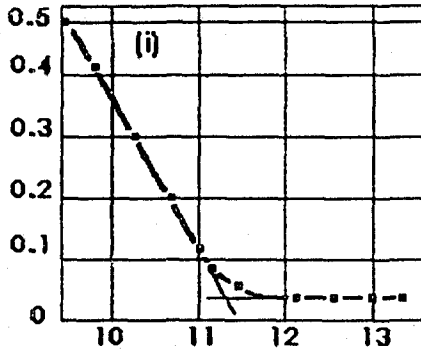
2.2.8.1. Titrasyon Çeşitleri

I Self-indikatör sistemleri veya indikatör eklemesi olmadan yapılan titrasyonlar.

Bu tip titrasyonlara Fe (II) iyonlarının kobalt (III) iyonları ile (Şekil 2.2.8.1) titrasyonunu örnek olarak verebiliriz. Çözeltilerde bu tip görsel titrasyonlar, titre edilen veya

titre eden bileşiklerden birinin görünür bölgede şiddetli absorpsiyon yapmasına bağlıdır. Mesela demir (II) iyonlarının permanganatın titrasyonu gibi. UV veya yakın IR bölgesinde gerçekleştirilen hemen bütün fotometrik titrasyonlar bu sınıf içindedir.

Titration eğer dönüm noktasında tamamlanıyorsa bu titrasyonda dönüm noktası 2 doğrunun kesim noktasıdır. Fakat, potasyumun ultramikro türbidimetrik analizinde olduğu gibi bazı istisnaları vardır. Grafikler çözeltideki başlangıç maddelerinin, reaksiyon ürünlerinin ve titrantın absorpsiyon yapıp yapmamasına göre değişmektedir. Bu değişik tipte titrasyonlar Goddu ve Hume tarafından incelenmiş ve literatürden alınan örneklerle şekil 2.2.8.1.'de gösterilmiştir. Grafiklerin teorik eğimi absorpsiyon yapan bileşiklerin kompozisyonu biliniyorsa Beer kuralından bulunabilir. p-bromofenolün NaOH ile titrasyonda olduğu gibi dönüm noktasında reaksiyon tamamlanmış değilse, dönüm noktası yuvarlatılmış şekildedir (Şekil 2.2.8.1.2.). Fakat, dönüm noktası bu durumda da iyi bir şekilde bulunabilir. Bu da doğruların ekstrapole edilip kesiştirilmesiyle olmaktadır. Bu basit ekstrapolasyon yöntemi birçok araştırmacı tarafından kullanıldı. Fakat en kesin dönüm noktaları Grunwald tarafından geliştirilen matematiksel metodla bulunmuştur. Dönüm noktasında reaksiyonun tamamlanmaması çok zayıf asit ve bazların nötralleşmesinde, yükseltgenme potansiyelleri birbirine yakın olan çiftlerin iyon-yük reaksiyonlarında ve dönüm noktası civarında dengeye yavaş gelen reaksiyonlarda olur.

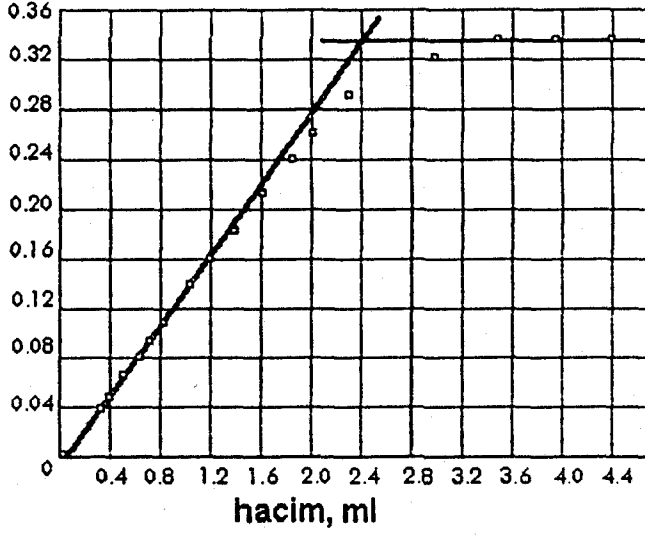


Şekil 2.2.8.1.1

- (i) Buzlu asetik içindeki 150 mg 0-kloroanilin'in 0.1 N asetik perklorik asit ile tit. 312 m μ
(ii) 5.4 mg uranyum (IV)'ün yaklaşık 0.01 N serik sülfat çözeltisi ile titrasyonu 360 m μ
(iii) Buzlu asetik asit içindeki 120 mg quinolinin 0.1 N asetik perklorik asitle titrasyonu 350 m μ
(iv) 6 N HCl içindeki 12.8g Sb (III)'ün 0.1 N Potasyum bromat-potasyum bromür ile tit. 326 m μ

II Bir indikatör içeren çözeltilerde titrasyon

Birkaç istisna dışında bu yöntem sadece asit-baz ve kompleksometrik titrasyonlara uygulanır.



Şekil 2.2.8.1.2. p-bromofenolün 0.12N NaOH ile 325mµ' de titrasyonu

Fotometrik Titrasyonların Uygulamaları

Bugün çoğu fotometrik titrasyonlar çözeltide bir bileşiğin kantitatif analizi için yapılmaktadır. Fakat başka uygulama sahaları da vardır. Mesela, bir reaktifin özelliklerini belirleme, yükseltgenme veya indirgenme sonucu oluşan reaktifleri inceleme gibi.

Hata Kaynakları

1. **Işığın monokromatik olmaması:** Işık monokromatik olmazsa Beer kanunu kullanılamaz. Filtreli fotometrelerde Beer yasasının ihlali daha çok olmaktadır.

2. **Seyrelme etkisi:** Seyrelme etkisini ortadan kaldırmak için okunan absorpsiyon değerlerini $\left(\frac{V+v}{V} \right)$ ile çarpmak gereklidir. Burada V çözeltilinin başlangıç konsantrasyonu, (v) ise eklenen titrant konsantrasyonudur. Titrantın derişimi analitten büyük tutulursa seyrelme etkisi azalır.

2. **Sıcaklık değişimi etkisi:** Bu etki daha çok kompleksler üzerinedir. Çözeltiler seyreltik olduğunda bu etki ihmal edilebilir.

3. **Kaçak ışık etkisi:** Titrasyon hücresi kaçak ışınları geçirmeyecek şekilde yapılmalıdır.

Asit-Baz Titrasyonları

1954'e kadar fotometrik olarak dönüm noktası tayini yalnızca arasıra asit-baz titrasyonları için kullanıldı.

Kuvvetli asitlerin ve bazların titrasyonu için fotometrik bir titrasyon çok gerekli değildir. Çünkü pH indikatörlerinin çoğunun yüksek molar absorblama katsayıları vardır, düşük konsantrasyonlarda kullanılırlar ve keskin dönüm noktaları genellikle gözle görülebilir. Buna rağmen, orjinal çözelti koyu renkli ise ve çok seyreltik olursa gözle dönüm noktası tayini yapmak zordur ve fotometrik titrasyonlarla bu güçlükler giderilebilir. Fotometrik dönüm noktası tayini şüphesiz yerini, nötralleşme titrasyonları ile zayıf asit ve bazların titrasyonunda oimaktadır.

Son 6 yıl içinde indikatör eklenerek yapılan asit ve bazların fotometrik titrasyonları hakkında yalnız birkaç yayın çıkmıştır. Bunların en ilginçleri çalışmasında teorik eşitlikler kullanan Hiquchi ve arkadaşlarıdır.

Diğer yeni yayınlar asit ve bazların fotometrik titrasyonunun self-indikatör sistemleri içindir. Çünkü zayıf asit ve konjuge bazları ve zayıf baz ve konjuge asitleri spektrumun UV bölgesinde absorbsiyon yaparlar. Bu çalışmalar monokromatik UV radyasyonu sağlayan spektrofotometreler çıktığından beri yapılmaktadır.

Son yıllardaki araştırmalar göstermiştir ki, çok zayıf asit ve bazları belirlemek için fotometrik titrasyonlar en kullanışlı tekniktir.

2.2.8.2 Fotometrik Dönüm Noktası Tayini

Fotometrik dönüm noktası tayini susuz ortamda 2 durumda kullanılabilir:

- (1) İndikatör yardımı olmadan yapılan titrasyonlarda,
- (2) Bir indikatörün renk değişiminin fotometrik olarak ölçülmesi.

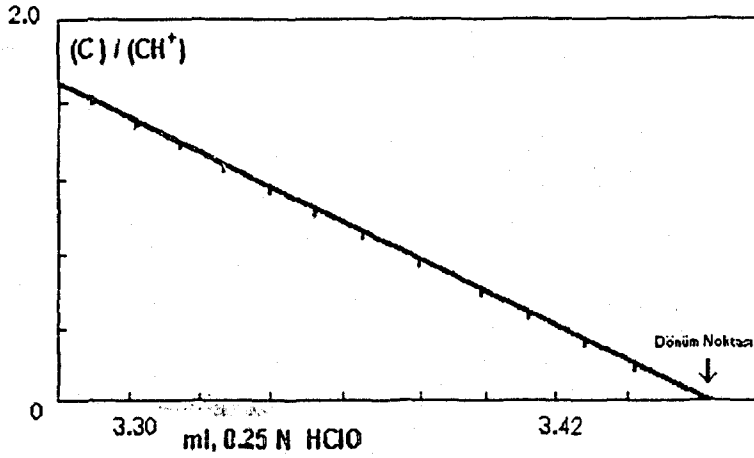
İki metodun da kendine ait uygulama alanları vardır. 2.durum daha çok bilinen metotlardan olduğundan önce onu tartışacağız. İndikatörler yardımıyla fotometrik titrasyonun yapılabilmesi için, indikatörlerin 2 renkli formları arasındaki spektral farklılığın optik belirlemeye izin verecek kadar küçük olması lazımdır.

Bu durumdaki işlemler nispeten basittir. İndikatörün 2 formunun (asit ve konjuge bazı) spektral geçirgenliği ölçülür. Maximum absorpsiyonu bulmak için bir filtreli fotometre bile yeterlidir. Fotometre bu maximumlardan birinin dalga boyuna ayarlanıyor, diğer rengin spektrumunda minimum veya sıfır absorpsiyon değeri okunmalıdır. Ölçümler genellikle beherlerde gerçekleştirildiğinden ve numune kabı nispeten kalın olduğundan, indikatör düşük konsantrasyonlarda kullanılmalıdır. Bu şekilde çözeltinin geçirgenliği artırılabilir. Dönüm noktası absorpsiyonda ani bir artma veya azalma ile gösterilir. İyi indikatörlerle kesin sonuçlar alındığından sonuçların grafiksel değerlendirilmesi genellikle gereksizdir.

Bu metodun uygulama alanı temelde indikatörlerle klasik dönüm noktası tayiniyle aynıdır fakat sonuçların tetarlanabilirliği daha iyidir ve seyreltik çözeltiler için daha uygundur.

Daha önemli bir uygulama, bununla birlikte Hiquchi (10) tarafından bulunan grafiksel "Linearizing" matematik hesaplarla dönüm noktası tayinidir. Asidimetrik titrasyonlar için indikatörün 2 formunun $[C]/[H^+]$ konsantrasyon oranı absorpsiyon ölçümleriyle kolayca bulunabilir. Bu oran eklenen titrant hacmine karşı grafiğe geçirilir. Sonuç olarak titrant eksenini dönüm noktasında kesen bir doğru elde edilir (Şekil 2.2.8.2.1.).

Verilen bir set titrasyon için, bu metotla tespit edilen dönüm noktasının doğruluğu, analiz edilen madde ile indikatörün pK_a 'larının arasındaki farkın artmasına bağlıdır. Bu fark 1.3'ten küçük olursa bu metot kullanılamamaktadır. Çünkü analit bileşik ve indikatör birlikte nötralize olurlar ve renk değişimi yavaş yavaş olur.



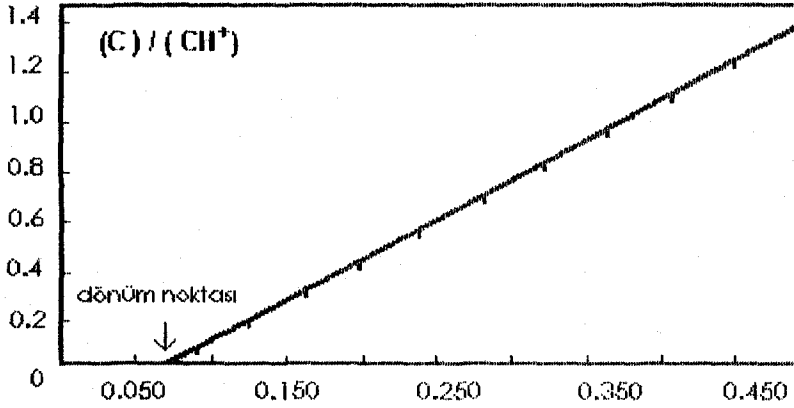
Şekil 2.2.8.2.1. trifenilguanidinin buzlu asetik asit içinde 0.25 N HClO₄ ile spektrofotometrik titrasyonu

$$\frac{[C]}{[H^+]} = \frac{E_c}{E_{c_{max}}} - E_c$$

E_c = C'nin ölçülen absorpsiyonu

$E_{c_{max}} \Rightarrow [CH^+] = 0$ noktasında C'nin absorpsiyonu

Fakat bu koşullarda da (pK_1 ile pK_A birbirine yakın) iyi sonuçlar veren bir metot geliştirilmiştir. Bu kez, absorpsiyon ölçümleriyle bulunan $[C]/[H^+]$ değerleri eklenen titrant hacminin bire bölünmüş değerlerine karşı ($1/V$) grafiğe geçirilir. Meydana gelen grafik apsisi dönüm noktasında keser. Bu metot, ürenin buzlu asetik asit içinde perklorik asitle titrasyonu ile gösterilmiştir. İndikatör malahit yeşilidir. Bu belirleme için hesaplama yapılması gereklidir. (Şekil 2.2.8.2.2.)



Şekil 7.

Şekil 2.2.8.2.2. İndikatör yardımıyla yapılan spektrofotometrik titrasyonlara örnek.

Aynı zamanda, grafikteki doğrunun eğimi analiz edilen bileşiğin indikatöre göre baziklik veya asitliğini göstermektedir. Çok düşük baziklikler (dietyl eter gibi) bu metotla asetik asit içinde bulunabilir.

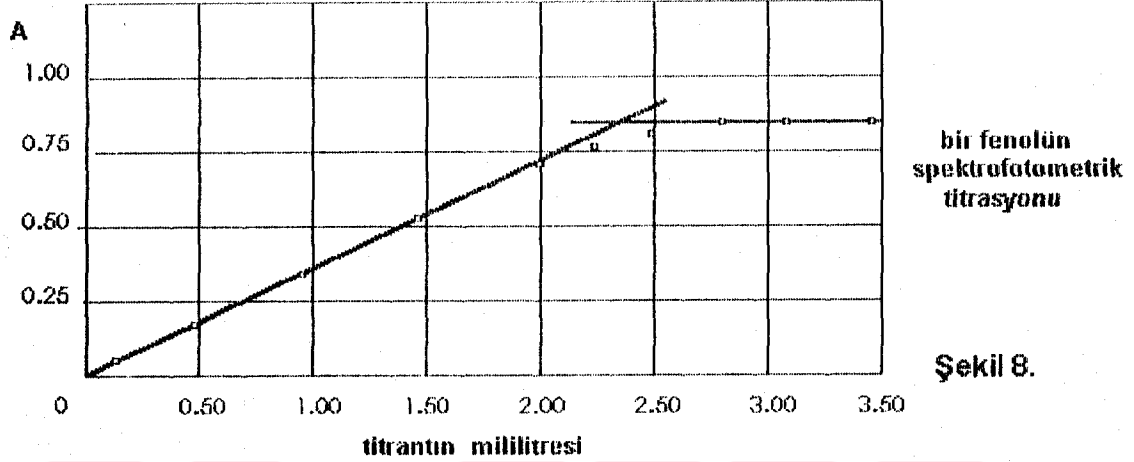
Bu yöntem sulu çözeltilere ve protolizin fazla önemli olmadığı buzlu asetik asitin düşük konsantrasyonları için yenilendi.(11).

İndikatörlerin yardımı olmadan direkt spektrofotometrik yöntemle dönüm noktalarının tayini çok özel yöntemlerdir. Aromatik aminler, fenoller gibi birçok bileşik indikatör özelliklerine sahiptir. Bu bileşiklerin protonasyonlarından veya deprotonasyonlarından elde edilen absorpsiyon spektrumu, bileşiklerin kendi absorpsiyonundan farklıdır. Bu özellik, bileşiğin bir formunun veya diğerinin belirlenmesine ve titrat ile reaksiyonun bitmesinin anlaşılmasını sağlar. pH ölçümlerinde olduğu gibi optik metotlarla yapılabilir. Fakat çoğu bileşik UV bölgede absorpsiyon yaptığından bu metot için gerekli cihaz diğer anlatılan metotlardan pahalıdır. Birkaç istisna hariç hepsinde spektrofotometre kullanmak gereklidir.

Açıkça görülüyor ki reaktantların absorpsiyon spektrumlarının bilinmesi gereklidir. Fakat kalitatif bir bilgi yeterlidir. Çünkü absorpsiyon (extinction) değerleri gerekli değildir. Bu grup belirlemelerini mümkün kılan bir avantajdır (çünkü benzer bileşikler kalitatif olarak benzer spektruma sahiptirler).

Kullanılan dalga boyu mümkün olduğunca uzun olmalıdır. Bu şekilde girişimlerin en aza indirilmesi beklenmektedir. Bu sebeple fenollerin alkalimetrik titrasyonunda fenoksit iyonunun absorpsiyon yaptığı dalga boyu kullanılır. O zaman, titrasyon süresince absorpsiyon

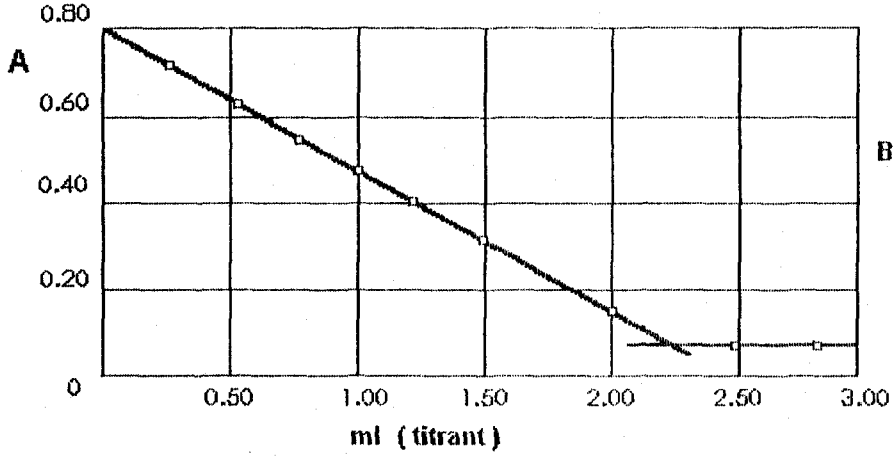
bir maximuma doğru yükselir ve deneyin diğer hâle göre daha az girişime maruz kalması sağlanır. (12). Şekil 2.2.8.2.3.



Şekil 2.2.8.2.3. Bir fenolün spektrofotometrik titrasyonu.

Aminlerin titrasyonunda işlem tersinedir. Kullanılan absorpsiyon serbest amine aittir ve titrasyon esnasında absorpsiyon bir minimuma doğru düşmektedir.

Bu titrasyonlarda grafikteki 2 doğrunun kesiştiği yer dönüm noktasını vermektedir. Grafik düzeltilerek çizilmiştir. Titrant eklenmesi bir seyrelme etkisi yarattığından grafiğin kolları pratikte tam doğru değildir. Hesaplama bu etkiyi yok etmek için her bir absorpsiyon değeri doğrulama terimi ve $\left(\frac{V+v}{V} \right)$ ile çarpılır. Fakat, çoğu durumlarda seyreltik azalit çözeltileri ve nispeten konsantrite titrant çözeltileri kullanılarak bu etkiyi minimuma indirmek daha uygundur.



Bir aromatik aminin spektrofotometrik titrasyonu

Şekil 9.

Şekil 2.2.8.2.4. Bir aromatik aminin spektrofotometrik titrasyonu

Metod 10^{-3} molarlık çözeltilerde denenerek bu hükmün doğru olduğu gösterilmiştir. Diğer metotlar bu derişimde yapılamaz ve bu metot da daha fazla derişik çözeltilerde kullanılamaz. Çünkü absorpsiyon değeri yüksek olduğundan doğru olarak ölçülemez. Dönüm noktası spektrofotometrik yöntemlerde potansiyometriğe göre daha kolay tespit edilir. Çünkü iki düz çizginin çakıştığı nokta dönüm noktasıdır. Potansiyometrik metot da ise bir eğrideki değişme noktasına (veya eğilme) bakılır. Ard arda tayinlerde bu yüzden, her bir bileşik için K değerleri arasındaki fark 100 kadar olmalıdır (13). Bu tayinlerde titrasyon yapılırken dalga boyunu değıştirmek gerekebilir (14).

Spektrofotometrik metodun kullanımında bazı kısıtlamalar vardır.

(1) Çözücü seçme şansı kısıtlıdır. Çözücü, spektral bölgede kullanılabilecek verimlilikte geçirgen olmalıdır.

(2) Dalga boyunun düşmesiyle diğer bileşiklerle optik girişim tehlikesi artmaktadır.

(3) Araştırılan madde kalitatif olarak bilinmelidir. Metot, bu yüzden çok sayıdaki benzer bileşenlerin belirlenmesine müsaittir.

2.2.8.3. Spektrofotometrik Tayinler

a. Aromatik Aminler

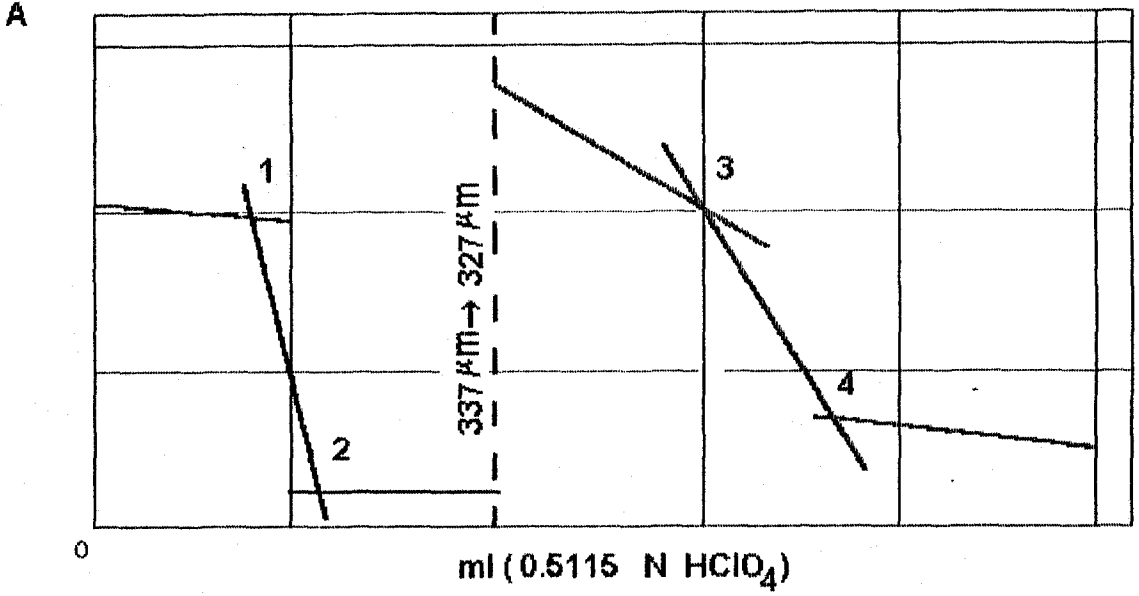
Bu metodun temel avantajı pK farklılıkları çok küçük olan bazıları bir arada titre edebilmesidir. Sadece 1.5 pK_a birimi farklılığı (sudaki ölçümlere göre) birlikte tayin için yeterlidir. Potansiyometrik metotlarda ise 3,4 pK_a birimi fark gereklidir. Spektrofotometrik metodun diğer bir avantajı mikrotayinlere uygulanabilmesidir. 5-Nitro-1-naftil aminin 0.05 N perklorik asitle 3.6×10^{-5} çözeltisinin titrasyonu iyi bir dönüm noktası vermektedir.

Bir dezavantaj olarak, müsait bir dalga boyunun seçilebilmesi için bileşik hakkında önceden bazı şeylerin bilinmesi gerektiği sayılabilir. Bu birlikte yapılan tayinlerde de önemlidir. Çünkü bu tür titrasyonlarda, optimum koşulları sağlayabilmek için dalga boyunu sürekli değiştirmek gerekebilir.

Çoğu aromatik aminler, protonlanmış hâle geldiklerinde renk şiddetleri azalır. Bu yüzden serbest aminin ışığı absorbladığı bir dalga boyu seçilir.

Titrasyon esnasında absorpsiyon bir minimumuma doğru iner. Piridin ve quindin gibi heterosiklik bazlarda durum bunun tersinedir. Glasiyel asetik asit veya asetonitril çözücü olarak, 0.5 N asetik asit içinde çözülmüş perklorik asit (seyrelme etkisini minimumuma indirmek için) titrant olarak kullanılır.

Alifatik bazlar asetonitril içinde ayrı ayrı titre edilebilirler. Çünkü arilaminler internal indikatörler olarak davranırlar (Şekil 2.2.8.3.1).



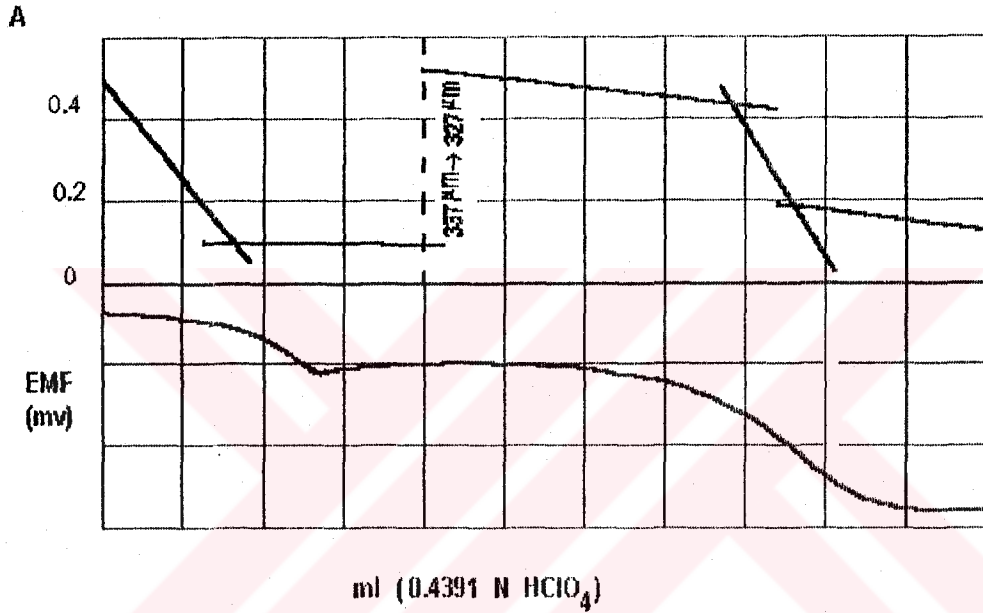
Şekil 2.2.8.3.1.0.283 meq di-n-butilamin, 0.409 meq N, N'dietilamin, 1.014 meq anilin ve 0.509 meq o-kloroanilin karışım olarak spektrofotometrik titrasyonu.

Titrasyonda dalga boyu değiştirilir. Çözücü asetonitrildir. Buzlu asetik asitin düzeyleme etkisi olduğundan bu çözücüde sadece çok zayıf bazlar olan kloro ve nitro arilaminler kolaylıkla belirlenebilirler. Hatta özel bir yöntemle pirimer ve sekonder arilaminler belirlenebilir (15). Bunlarda titrant piridin içinde hazırlanmış 0.001 N asetik anhidrat çözeltisidir. Örnek HCl ile doyurulmuş piridin içinde çözülür. Bu koşullar altında arilaminler aniden açillenme reaksiyonuna girer. Oluşan asetil türevleri baza göre daha düşük dalga boylarında absorpsiyon yaparlar. Bu sebeple titrasyon esnasında absorblama düşer. 1 ile 8 mg arasında olan bir numuneyi (+ -) 0.8% doğruluk ile belirlemek mümkündür.

Pirimer alifatik aminler selektif olarak 2-etilhexanal ile belirlenirler. Bu durumda titrant renklidir (305 mμm aldehit grubu). Dönüm noktasma ulaşıldıktan sonra absorpsiyon yükselir. Çünkü, aldehit tarafından bir schiff bazı oluşturulur. Ve bu bölgede amin grubu absorpsiyon yapmaz.

b. Fenoller

Fenoksit iyonu, fenolden daha uzun dalga boylarında absorpsiyon yaptığından fenollerin titrasyonunda direk spektrofotometrik dönüm noktası tayini mümkündür. Fenolün kendisinin absorpsiyon yapmadığı bir dalga boyu seçilir.



Şekil 10.

Şekil 22.2.8.3. 0.407 meq N,N' dietop-kloroanilin, 0.951 meq o-kloroanilin ve 0.50 meq 2,5' dikloroanilin karışımının titrasyonu. Çözücü: Buzlu asetik asit. Üstte: Spektrofotometrik titrasyon altta: potansiyometrik (cam ve kalomel elektrotlarla) spektrofotometrik metodun üstünlüğü açıkça görülmektedir.

Absorpsiyon titrasyon süresince bir maximuma doğru kayar. Kullanılan çözücüler müsait optik özellikleri olan izopropanol (16) ve butilamindir (14). Titrant 0.05 N alkollü potasyum hidroksit (16) ve 0.4 N TBOH'in izopropanoldeki (14) çözeltisidir. Numunenin kantitatif değerleri her 100 ml çözeltisi için 0.1 ve 10 meq'dir. Teorik olarak beklenildiği gibi, metodun

değişik asit kuvvetlerine sahip bileşikleri birbirinden ayırma kabiliyeti iyidir. Buna rağmen, sulu ortamda bulunan pK değerleri diğer durumlar için iyi bir yol gösterici değildir. Böyle bir ayırmanın diğer ortamlarda olup olmayacağı önceden kestirilemez. Bununla beraber spektrofotometrik metodun potansiyometrikten farkı açıktır. m-ve p-nitrofenoller iyi bir şekilde ayrılabilirler ve difenilfosforik asit, 2,4 dinitro fenol, p-nitrofenol ve m-nitrofenol karışımı değişik dalga boyları kullanılarak ayrılabilir.

pK Değerlerinin Bulunması

İlk olarak spektrofotometrik pK tayinini susuz ortamda Kolthoff ve Bruckestein kullandılar. Fakat bu yöntem karakteristik bir absorpsiyon değeri veren ve indikatör olarak davranan modeller içindir.

Zayıf Asitlerin Fotometrik Titrasyonu

Bu çalışmada zayıf asit veya bazların fotometrik titrasyonları teorik ve pratik olarak incelendi. İncelenen asit ve bazların iyonize ve deiyonize formlarının absorblama karakteristikleri farklıdır. Eğer iyonlaşma sabiti ile konsantrasyon çarpımı 10^{-12} 'den büyük veya eşit ise iyi dönüm noktaları elde edilmiştir. Konsantrasyon 10^{-5} M veya daha büyük alınmalıdır. Çalışmada değişik sübsitiye fenoller kullanılarak metodun kapasitesi, zayıf asitlerin tek tek, karışım halinde ve kuvvetli asitlerle beraber halleri için belirlenmiştir. Çok zayıf asitlerin çok seyreltik çözeltilerinin belirlenmesinde fotometrik metodun potansiyometrik metoda göre avantajları vardır.

Zayıf asitlerin sulu ortamda belirlenebilmesi için, sudan daha kuvvetli bir asit olarak davranmaları ve konsantrasyonları sudan gelen hidronyumun konsantrasyonundan daha büyük olması gereklidir. Bazı bilim adamları potansiyometrik metodun kısıtlamalarını bulmuşlar ve bunlar Kolthoff ve Furman tarafından özetlenmiştir. Roller, zayıf bir asitin kuvvetli bir bazla titrasyonunda, konsantrasyon ile iyonlaşma sabiti çarpımı (CxK) suyun disasasyon sabitinden 27 kat büyük olduğunda (yaklaşık 3×10^{-13})

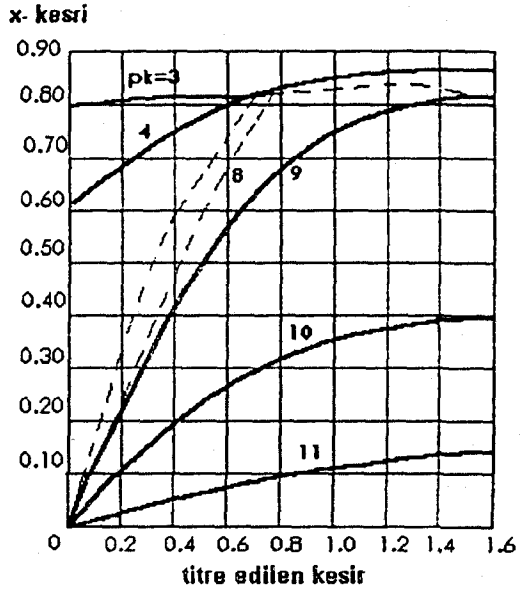
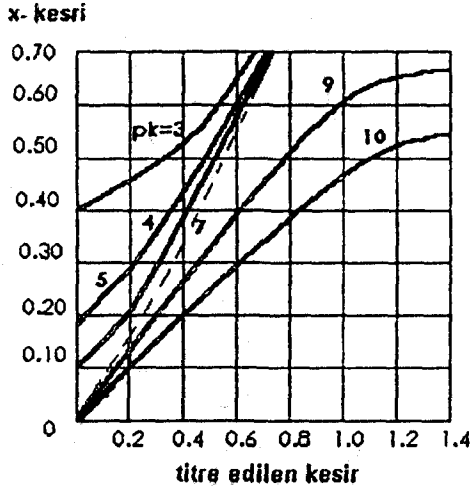
bir eğilme noktası görülebileceğini savunmuştur. Bunun yanında 10^{-11} 'den küçük olan $C \times K$ değerleri için eğilme noktası ile doğru eşdeğerlik noktası arasında önemli farklılıklar vardır.

Bir fotometrik titrasyonda ölçülen bileşiğin derişimine orantılı olarak bir özellik logaritmik değil direk olarak belirlenmektedir. Bu yüzden hidrojen iyonu konsantrasyonundaki değişimin çok küçük olduğu sistemlerde keskin bir kırılma (grafikte) gözlenmektedir. Fotometrik metodların hassasiyeti metodu çok seyreltik özeltelerin titrasyonu için öncelikli yapmıştır.

Tipik zayıf asitlerin fotometrik titrasyon karakteristiklerini belirlemek için hesaplamalar münasip derişim ve ayrışma sabitine sahip hipotetik bileşikler için yapılmıştır. Hipotetik bileşiğin disosiyasyon formunda renksiz ve iyonlaşmış ve nötrallenmiş formlarında ise renkli olması öngörülüyor. İyonlaşmış ve nötrallenmiş formlarında ise renkli olması öngörülüyor. İyonlaşmış kısım iyi bilinen metodlarla ölçülmüş ve nötrülleşmesi için baz ilave edilen kısma karşı grafiğe geçirilmiştir. Hidrojen iyonu için quadratik formül açıkça çözülmüş ve gerekli ise hidroliz için uygun düzeltmeler yapılmıştır. İyonlaşmış formun eklenen baza (0) karşı grafiğe geçirilmesi, eklenen baza karşı absorbansın grafiğe geçirilmesi gibidir. Burada Beer Kanununa uyulduğu varsayılmaktadır. Yüksek absorbans ölçümlerinin getirdiği hatalar yönünden bakılırsa, iyonlaşmış kısım eğrisinden gelen, yöntemin doğruluğundaki kısıtlamalar, daha yüksek absorpsiyon katsayısında yapılacak titrasyonlarla giderilebilmektedir.

İyonlaşmış kısım eğrisi (fraction ionized curve), metodun kendisinden kaynaklanan kısıtlamaları için doğru bir göstergedir.

Şekil(2.2.8.4.1)'de zayıf monobazik asitler için teorik fotometrik titrasyon eğrileri gösterilmiştir. Bu asitler 10^{-3} M(soldaki) ve 10^{-4} M(sağdaki) konsantrasyonunda ve değişik sertliktedirler.



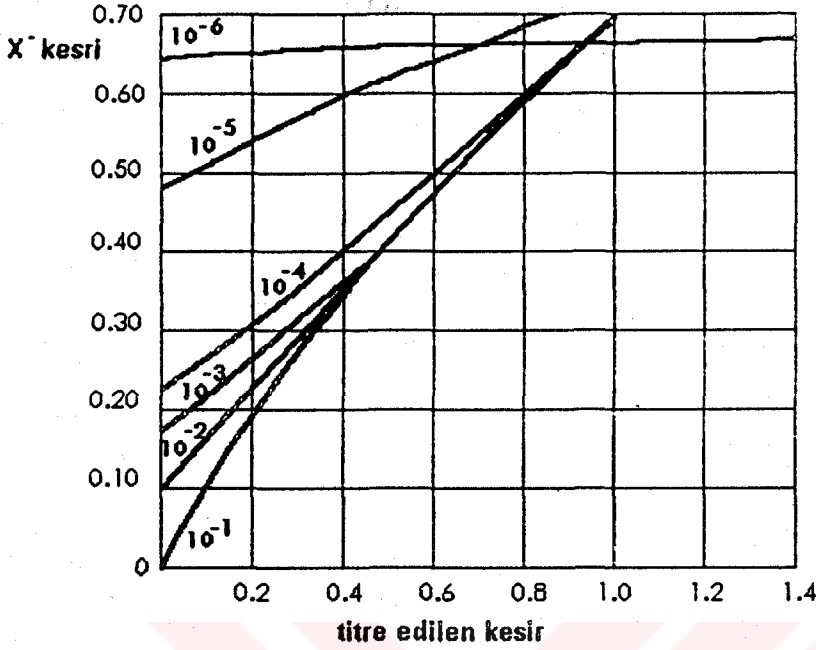
Şekil 2.2.8.4.1

Şekil 2.2.8.4.2.'de $K_a = 1,0 \times 10^{-5}$ olan bir asitin titrasyon eğrisinin derişimle nasıl değiştii görölmektedir. Eğrilerden bir asitin titre edilebilmesi için zayıflık ve kuvvetlilik sınırı anlaşılmaktadır. Kısıtlayıcı faktör ilk bakışta orjinal çözeltildeki asitin ayrışma sabitidir. Bir kuvvetli asit titre edilemez. Çünkü tamamen iyonlaşmış formda olacaktır ve renk değişimi gözlenemez. Diğer taraftan asit çok zayıfsa yine titrasyon olmamaktadır. Çünkü eşdeğerlik noktasında titrasyon tamamlanmaz. Titrantın 100% fazlası eklendiğinde de iyi bir sonuç alınamaz. 2 durumda da metodun uygulama sahası konsantrasyonun azalmasıyla daralmaktadır. Bir kural olarak, keskin dönüm noktası $C_x K_a$ çarpımı 10^{12} 'den büyük veya eşit olduğunda gözlenir. Eşdeğerlik noktasından sonra titrantın %100 fazlası eklenir. Eğer $C_x K_c$ çarpımı 10^{13} ise, reaktifin fazlası eklensede iyi bir dönüm noktası gözlenemez.

Asitlik sabiti 10^{-7} 'den olan asitlerden daha zayıf olan asitlerin titrasyonunda eşdeğerlik noktasına yaklaştıkça eğim azalır ve yüksek bir sonuç verir. Reaksiyonun aşırı reaktif eklemesinde bile eşdeğerlik noktasında tamamlanmaması, buna rağmen, eşdeğerlik noktasından önceki ve sonraki noktaların birleştirilmesiyle elde edilen doğruların kesişim noktası olan dönüm noktası eşdeğerlik noktası ile hemen hemen aynıdır. Bu tür zayıf asitlerin titrasyonunda, titrasyonun başlangıç noktası yakınından alınan noktalar doğrunun eğimini belirleyen noktalardır. Yüksek disasasyon derecesine sahip asitler, diğer yandan, eşdeğerlik noktasına yakın ölçümler dönüm noktasından önceki doğrunun belirlenmesinde kullanılmalıdır.

İyi bir şekilde titre edilebilen en seyreltik çözeltinin 10^{-5} 'm olduğu görülmektedir. Bundan daha seyreltik çözeltilerde, suyun ayrışmasından gelen H^+ ve OH^- konsantrasyonu reaktant ve titranttan gelenlerin yanında etkili olacağından eşdeğerlik noktasında keskin bir değişim gözlenilmez.

Yukarıdaki hesaplamalar sulu ortama göre yapılmıştır. Benzer titrasyonlar eğer asitlerin مناسب denge sabitleri varsa asetik asit, butilamin gibi çözücüler içinde de yapılabilir. Sulu çözeltide sertliği biraz fazla olan asitlerin titrasyonunda iyi dönüm noktası bulmada alkol veya dioksan ilavesi yararlıdır. Ortamın dielektrik sabitini düşüren bir çözücünün eklenmesi, titre edilen asitin efektif (etkin) sertliğini düşürmektedir.



Şekil 2.2.8.4.2. $pK=50$ olan konsantrasyonlardaki monobazik asitlerin teorik fotometrik titrasyon eğrileri.

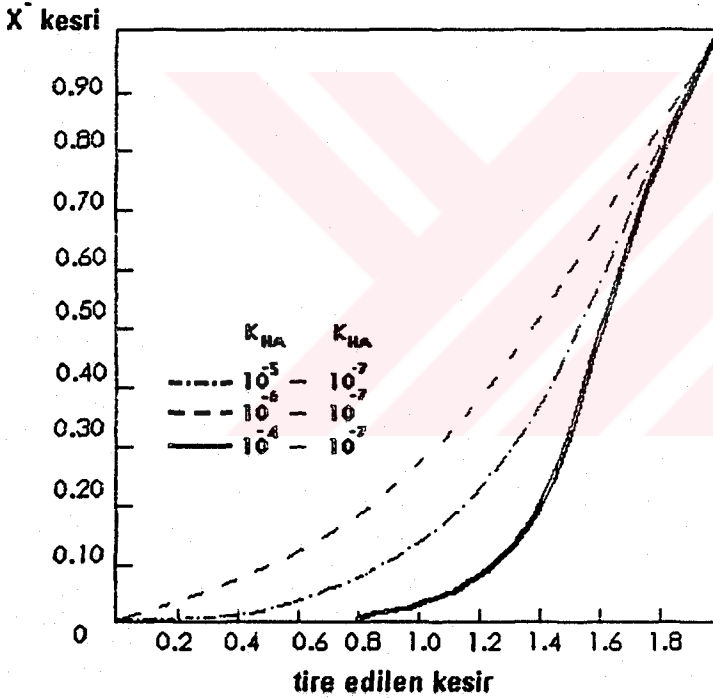
Asit Karışımları: İyonize ve iyonize olmayan hallerinde renksiz olan bir asit sadece iyonize halinde renkli olan zayıf bir asitle titre edilirse 2 kırılma noktası olan bir fotometrik titrasyon eğrisi beklenir. İki eşdeğerlik noktasının doğru bir şekilde belirlenmesi asitlerin relatif (bağıl) sertliklerine ve derişimlerine bağlıdır.

Şekil (2.2.8.4.3)'te aynı konsantrasyondaki iki zayıf asitin iyonlaşma sabitlerinin farklılığının etkisi gösterilmiştir. İki asit sertlikte birbirine yaklaştıkça 1. eşdeğerlik noktasında birinci asitin çok büyük bir kısmı titre edilmemiş olarak kalır, diğerinin ise büyük bir kısmı birinci eşdeğerlik noktasından önce titre edilmiştir. Bu durumda 2 doğru karışmış durumdadır ve açıkça bir dönüm noktası gözlenemez. İki iyonlaşma sabiti aynı ise tek bir doğru gözlenir. İki asit arasındaki sertlik farkı azaldıkça birinci dönüm noktaya çabuk ulaşılır ve belirlemek zorlaşır. İkinci eşdeğerlik noktası ile ilgili problemler bir zayıf asitin titrasyonundaki gibidir. Açıkça görülmektedir ki müteakip

ayırma basamakları olan poliprotik bir asitin titrasyonundaki meselelere asit karışımlarının titrasyonu meseleleri uygulanabilir.

Teorik olarak gösterilmiştir ki birinci iyonlaşma sabitinin ikinci iyonlaşma sabitine oranı 16'dan büyük olmadıkça potansiyometrik titrasyon eğrisinde 1.eşdeğerlik noktasında eğilme gözlenememektedir. Aslında bu güçlükler arası 100 olduğunda da meydana gelir. İyi bir sonuç elde edebilmek için bu oran birkaç bin olmalıdır. Diğer taraftan, iyonlaşma sabitleri oranı 100 olsa bile fotometrik titrasyon metodu 10^{-3} m çözeltilerde iyi sonuçlar vermektedir.

İki zayıf asit karışımının birlikte titrasyonunda doğruluk ve seçiciliği yüksektir.



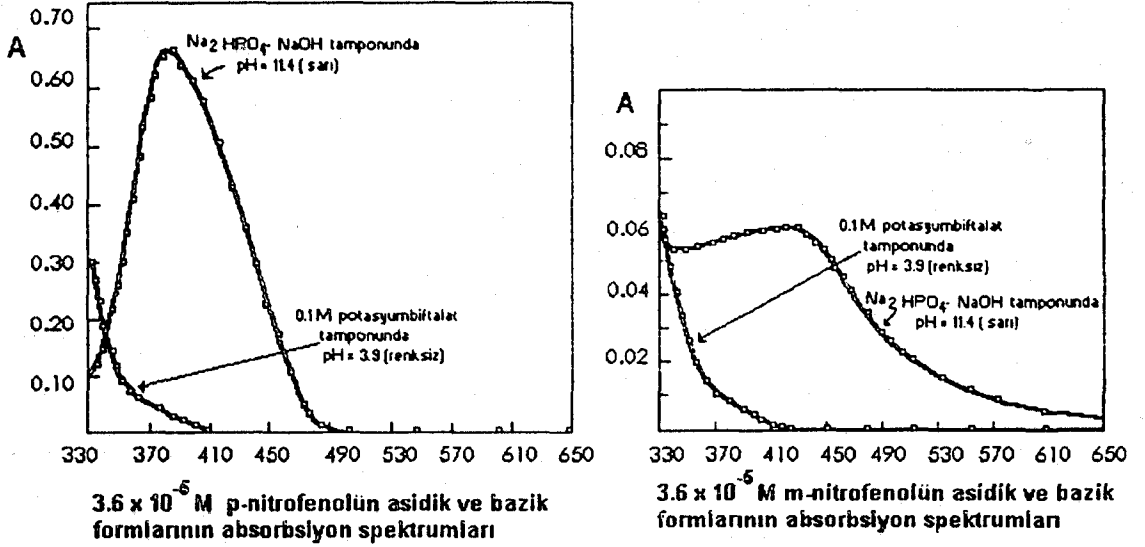
Şekil 2.2.8.4.3. İki zayıf asitin aynı çözeltide 2.asitin anyonunun absorpsiyon yaptığı dalga boyunda titrasyonu. Konsantrasyon= 10^{-3} M.

Prensip olarak birkaç zayıf asit aynı titrasyonda sertlikleri ve ışık absorblama özellikleri ayrıysa belirlenebilir. İyonlaşma sabitlerinin 10^{-12} 'den büyük olması şartı olduğundan üç veya en fazla dört asit beraber titre edilebilir.

Zayıf Asitlerin Titrasyonu

Bu çalışmada sübsitiye fenoller incelenmiştir. Bunların sertlikleri farklıdır ve müsait absorbsiyon karakteristikleri vardır. Fenolat anyonunun kısa dalga görünür. Bölgedeki ve yakın UV bölgedeki şiddetli absorbsiyonu (Şekil 2.2.8.4.4.) nötralizasyonu incelemek için kullanılmıştır. (Şekil 2.2.8.4.5.)'de 0.00432 M m-nitrofenol için 528 nm'da NaOH ile fotometrik titrasyon grafiği görülmektedir. Aynı şekilde potansiyometrik titrasyon eğrisi de görülmektedir.

Tablo 2.2.8.4.'de Fenoller için sonuçlar özetlenmiştir. İyi veriler p-bromofenol kadar zayıf asitler (borik asit kadar) ve 10^{-3} m civarında olan çözeltiler için alınmıştır. 10^{-4} m konsantrasyonda iyonlaşma sabiti 10^{-5} m veya daha düşük asitler için %3-5 hata payı ortaya çıkmıştır. 10^{-5} m olduğunda direk titrasyon metodunun limitine ulaşılmış olmaktadır. Bu çalışmalarda karbondioksit ve diğer girişimlerden gelebilecek hatalara dikkat edilmelidir. Fotokimyasal dekompozisyona 10^{-3} m çözeltilerde rastlanmıştır. Mesela p-bromofenol UV radyasyonundan etkilenmiştir. Bu faktör organik asitlerle UV bölgede çalışılırken göz önünde bulundurulmalıdır.

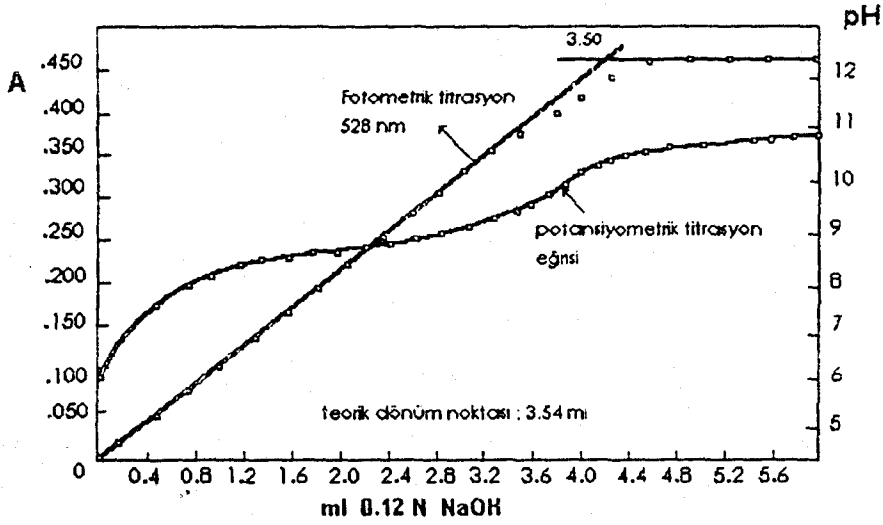


Şekil 2.2.8.4.4.

Tablo 2.2.8.4. Sübsitiye Fenollerin Seyreltik Çözeltilerinin Sodyum Hidroksit İle Direk Fotometrik Titrasyonu

M	Fenol	pK	n	Ortalama hata %
10^{-2}	p- Bromo	9.2	2	-0.6
10^{-3}	p-Nitro	7.0	21	-2.3
	m-Nitro	8.3	8	-0.7
	p-Bromo	9.2	2	-0.5
10^{-4}	2,4-Dinitro	3.9	3	-0.7
	p-Nitro	7.0	2	+3.0
	m-Nitro	8.3	2	+5.0
10^{-5}	,4-Dinitro	3.9	2	~-12
	p-Nitro	7.0	2	~+13

n: Titrasyon numarası (sayısı)



Şekil 2.2.8.4.5. *m*-nitrofenolün spektrofotometrik ve potansiyometrik titrasyonu.

Zayıf bir asitin zayıf bir baz ile titrasyonu

Bu tür titrasyonlar 2 zayıf asitin ard arda beraber olarak yapılan titrasyonlarına benzemektedir. Bu yüzden fotometrik metodu kullanmak avantajlıdır. Bir örnek olarak sekonder amilomin ($pK_B = 3.5$). 0.001 m *p*-nitrofenol ($pK_A = 7.00$) çözeltisinin titrasyonunda kullanıldı. Elde edilen titrasyon eğrisi *p*-nitrofenolün kuvvetli bir baz ile yapılan titrasyonunun eğrisi ile aynı şekildedir. 0.1 N amin ile yapılan 5 titrasyon sonunda ortalama (nötralizasyon için) 2.85 ml amin harcanmış ve hata 0.05 ml'dir. Yapılan titrasyonun kesinliği ve doğruluğu kuvvetli baz ile yapılan ile karşılaştırılabilir seviyededir.

p-Nitrofenolün sodyumborat ile titrasyonu düşük sonuçlar ve lineer olmayan titrasyon eğrisi vermektedir. Bu netice, fenolün oluşan borik asit ile ikinci bir reaksiyona girmesine isnad edilebilir. Eğer böyle istenmeyen ikinci bir reaksiyon olmazsa bu tip titrasyonlarda herhangi bir zorluk yoktur. 10^{-3} m çözeltilerde zayıf asit sertliğinin zayıf bazın konjuge asidinin sertliğinden 100 defa büyük veya küçük olması durumunda iyi dönüm noktaları elde edilebilir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. DeneYlerde Kullanılan Maddeler ve Aletler

3.1.1. Titre Edilen Maddeler

Bu çalışmada susuz ortamda spektrofotometrik ve potansiyometrik yöntemlerle aşağıdaki maddeler titre edilmiştir. Analitik safıkta ve sentezleri literatürde verilmiş bu asitler tabloda gösterilmiştir. Tablo 3.1.1. Spektrofotometrik ve Potansiyometrik

Titrasyonları yapılan maddeler

<i>Bileşik</i>	<i>İsim</i>	<i>Kısaltma</i>
1	2-Metilnonanoik Asit	2-MNA
2	6-Metilnonanoik Asit	6-MNA
3	7-Metilnonanoik Asit	7-MNA
4	8-Metilnonanoik Asit	8-MNA
5	6-Fenilhegzanoik Asit	6-PhHA
6	7-Fenilheptanoik Asit	7-PhNA
7	8-Fenilnonanoik Asit	8-PhNA
8	11-Fenilundekanoik Asit	11-PhUA

3.1.2 Çözücüler

DeneYlerde çözücü olarak izopropil alkol, tert-butil alkol ve Dimetil Sülfoksit (DMSO) kullanılmıştır. Bu üç çözücü susuz ortam çözücüsü olarak, literatürde geçmektedir. Fakat yapılan deneYlerde bunlardan yalnızca izopropil alkolün hem

spektrofotometrik hemde potansiyometrik analize uygun olduğu gözlenmiştir. Bu yüzden asitlerin tamamı izopropil alkolde titre edilmiştir.

Çözücünün Adı	EN(C ⁰)	KN(C ⁰)	d(g/ml)	D
İzopropil alkol	-89.5	82	0.786	18.3
Tert-butil alkol	24	82	0.789	10.9
DMSO	18	180	1.10	46.7

3.1.3 Titrant

Deneylerde kuvvetli bazik bir titrant olan Tetrabutil amonyum hidroksit (TBAOH) kullanılmıştır. İzopropil alkol veya benzen-metanol karışımındaki ayarlı TBAOH çözeltisi, susuz ortamda zayıf asitleri titre etmek için yaygın olarak kullanılan bir titranttır. Bu ve diğer quarterner amonyum hidroksitler diğer titrantlara göre iki büyük avantaja sahiptir. Bunlardan birincisi, titre edilen zayıf asitlerin tetra alkil amonyum tuzları, yaygın olarak kullanılan bütün çözücülerde çözünürler. Diğer bir avantajı da cam ve kalomel elektrotlarla fevkaledede iyi potansiyel eğrileri vermeleridir. Özellikle bazik çözücülerde cam elektrot kullanılarak metal titrantları ilavesinde alkali hata en aza indirilir.

İzopropil alkol içindeki quarterner amonyum hidroksit titrantları, quarterner amonyum iyodür çözeltisinin, hidroksil formundaki büyük bir anyon değiştirici kolondan geçirilmesi ile hazırlanır.

Bu şekilde hazırlanmış olan TBAOH oda sıcaklığında 2-4 hafta kararlı iken buzdolabında muhafaza edilirse daha uzun süre kararlı kalır. Bu yüzden TBAOH kullanılmadan önce ayarlanmalıdır.

TBAOH Merck firmasından temin edilmiştir. TBAOH her çözücüde benzoik asitin 10⁻³ Molarlık çözeltisine karşı ayarlanmış sarfiyatlardan TBAOH'nin her bir çözücü karşısında gerçek normalitesi tayin edilmiştir. Hazırlanan stoklar buzdolabında karanlıkta bekletilmiştir.

3.1.4 Aletler

Spektrofotometrik titrasyonlarda, spektrumların alınmasında ve absorbanların ölçülmesinde Shimadzu UV-160 A model yazıcı, çift ışın yollu(double beam) spektrofotometre kullanıldı. Bu cihaz Manisa Tavuk Hastalıkları Araştırma ve Aşı Üretimi Merkezi'nde kullanılmıştır. Absorbsiyon okumaları 1 cm genişliğinde Hellma marka quartz küvetlerde yapıldı. Potansiyometrik titrasyonlarda ise Orion Reserch Model 720A pH metre ve İngold marka kombine cam elektrot kullanılmıştır. Elektrotlarda modifikasyon yapılmış ve kullanılmadığı zaman çözücüde bekletilmiştir.

3.1.5. Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışılan asitlerin yaklaşık 10^{-3} Molarlık çözeltileri kullanılmıştır. Asitlerden, teorik olarak hesaplanan tartımlara yakın tartımlar alınmış, önceden kalibrasyonu yapılmış 25 ve 50 mililitrelik balonjojelerde çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltileri homojen hale getirmek için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.1.6. Titrasyonun Yapılışı

Spektrofotometrik titrasyonlardan önce, spektrofotometrelerde dalgaboyu ve absorban sınır ayarlaması yapıldı. Daha sonra numune ve çözücü küvetinin ikisine de çözücü konularak (0) absorpsiyon değeri okuması(baseline correction) sağlanmıştır.

Titre edilecek çözelti her titrant eklenmesinden sonra manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çözeltiden pipet yardımıyla 4 mililitrelik bir kısım küvete aktarıldı. Cihazın bir ışık yolu üzerine numuneyi içeren küvet ve diğer ışık yolu üzerine çözücü küveti konularak absorpsiyon ölçümleri yapıldı.

Potansiyometrik titrasyonlarda ise, titrant ve titre edilecek çözelti hazırlanıp çalışma düzeneği kurularak, pH-metrenin 0.00mV ve pH=7 ayarı yapılmıştır. Bunun için potansiyeli 0.00 mV ve pH=7.00 olan tampon çözeltiler kullanıldı. Oda sıcaklığında, yaklaşık 25 °C'da çalışıldı.

Bu çalışmada 1ml'lik mikrobüret kullanılmış 25'lik numune çözeltileri enaz üç kez titre edilmiş ve sonuçlardaki tekrarlanabilirliğin iyi olduğu gözlenmiştir. Numune çözeltileri üzerine her defasında 0.05 ml TBAOH ilave edilerek karıştırıldı, stabil değerler okunana kadar beklenip pH ve mV kaydedildi. Kararlı değerler elde edebilmek için her defasında, manyetik karıştırıcı (off) konumuna getirilerek ölçümler alınmıştır.

3.1.7. pK_a Değerlerinin Tayini

pK_a değerleri Bölüm 2.2.2.'de açıklandığı şekilde tayin edildi.

4. BULGULAR

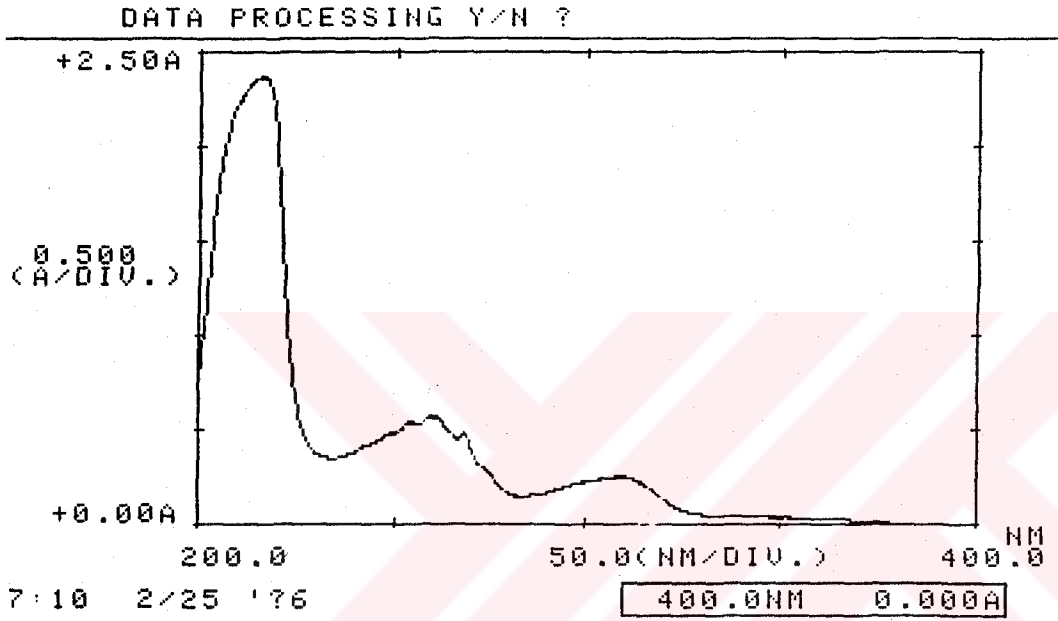
Bu bölümde spektrofotometrik ve potansiyometrik titrasyonları yapılan asit serilerinin normal ve 1. türev eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerden yararlanarak izopropil alkol çözücüsünde için hesaplanmış pK_a değerleri Tablo 4.3'te toplu olarak gösterilmiştir.



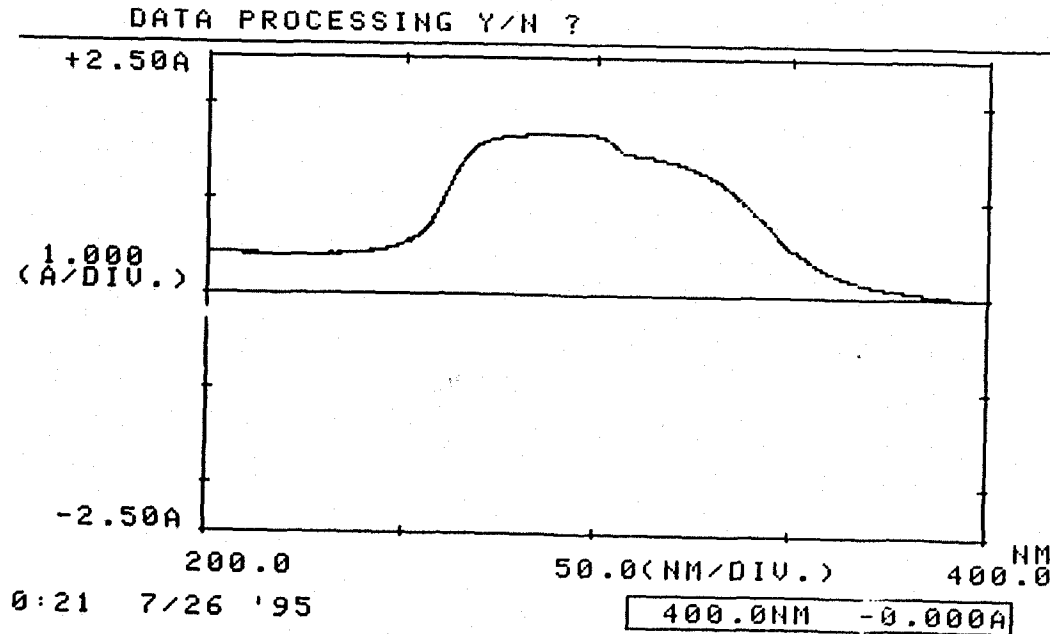
4.1. Çeşitli Çözücülerdeki Absorbsiyon Spektrumları

Asitleri .Bölüm 3.1.2.'de açıklandığı gibi aşağıda belirtilen çözeltilerde çözülerek spektrumları alınmıştır. Burada örnek olarak 8-PhNA'in absorpsiyon spektrumları verilmiştir.

a) İzopropil alkolde,

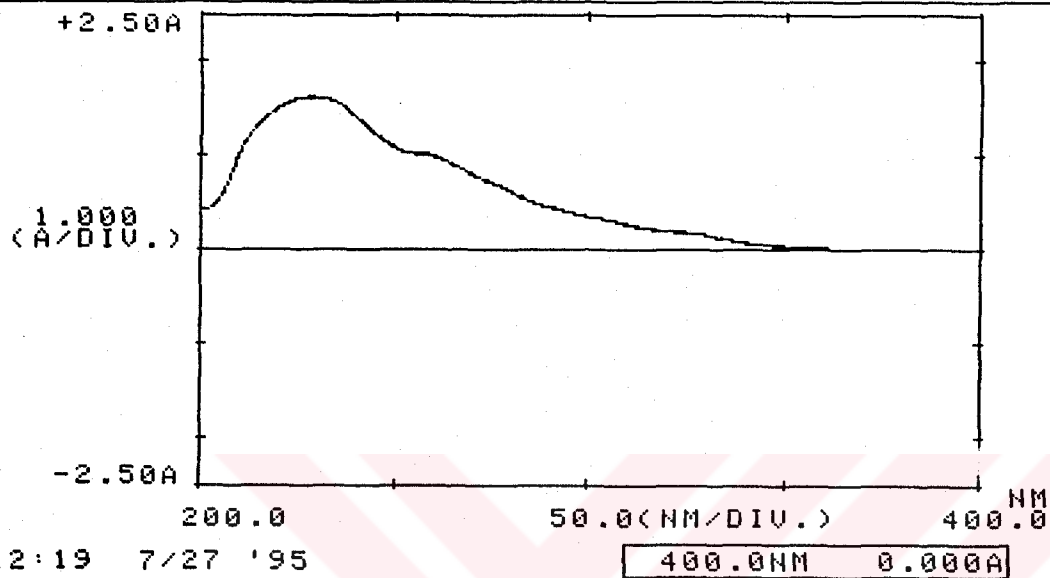


b) DMSO'de



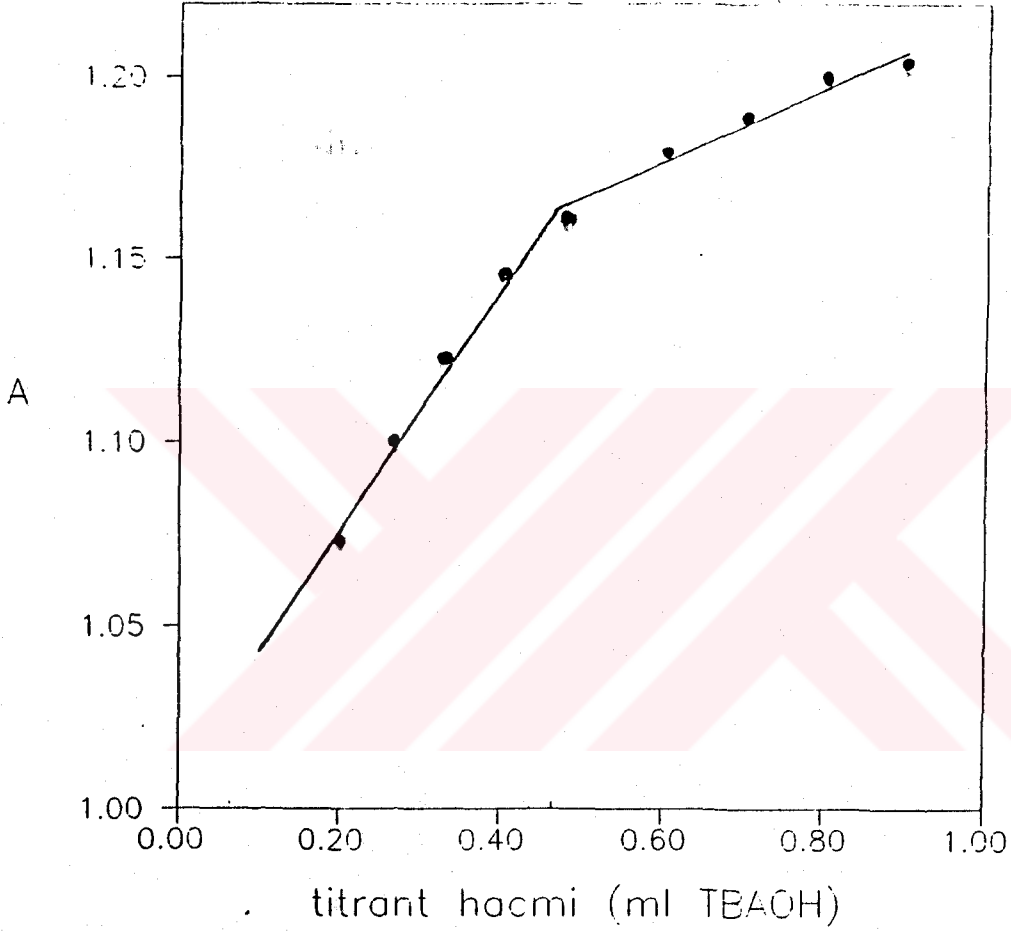
C) Tert-butil alkohol de

DATA PROCESSING Y/N ?

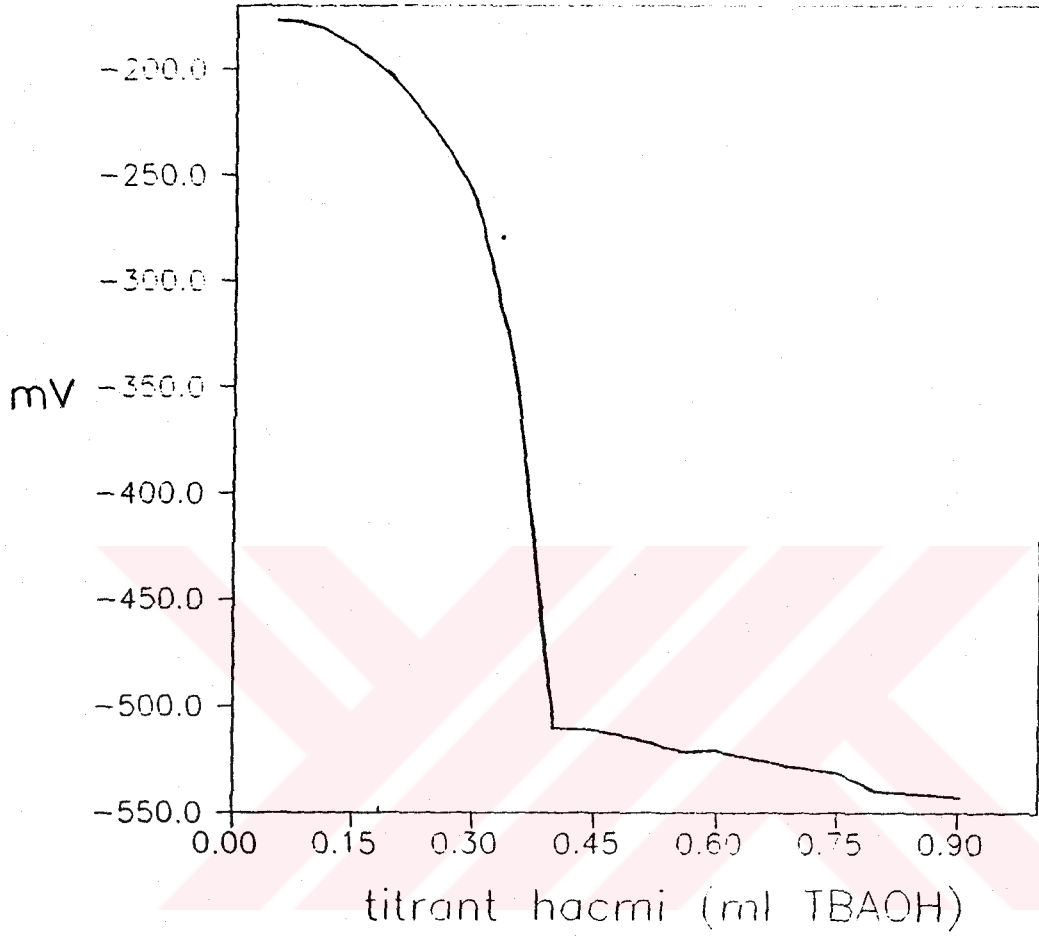


4.2. Spektrofotometrik Titrasyon Eğrileri

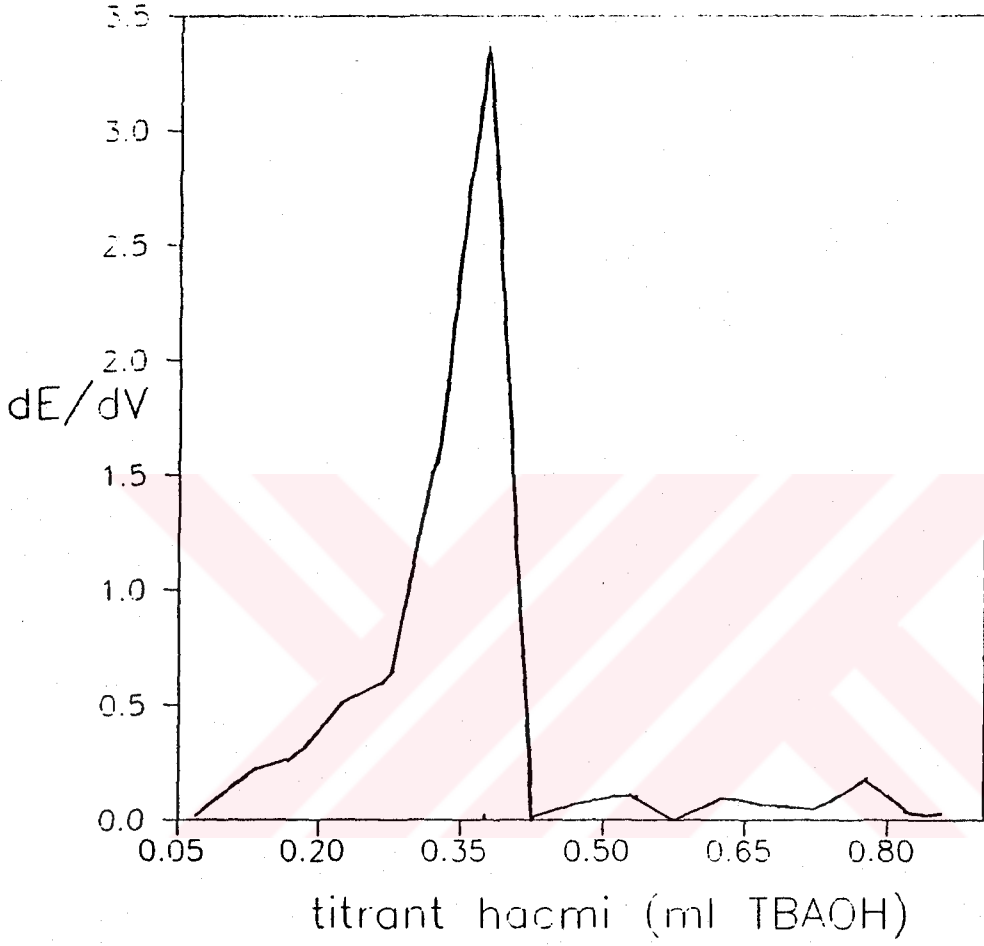
Bölüm 3.1.6.'da açıklandığı şekilde yapılan spektrofotometrik titrasyonlardan elde edilen titrasyon eğrileri aşağıda verilmiştir. Titrasyonlarda çözücü izopropil alkoldür.



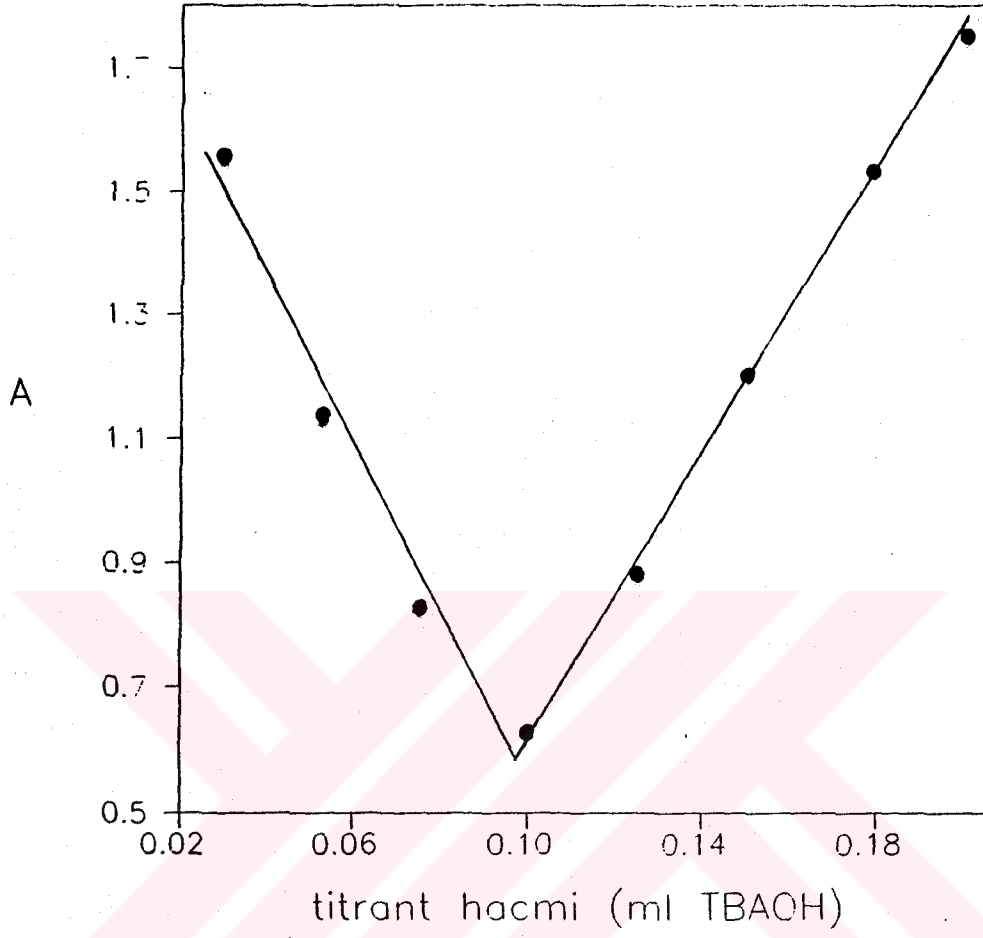
Şekil 4.2.1. 7-Fenilheptanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Spektrofotometrik Titrasyonu



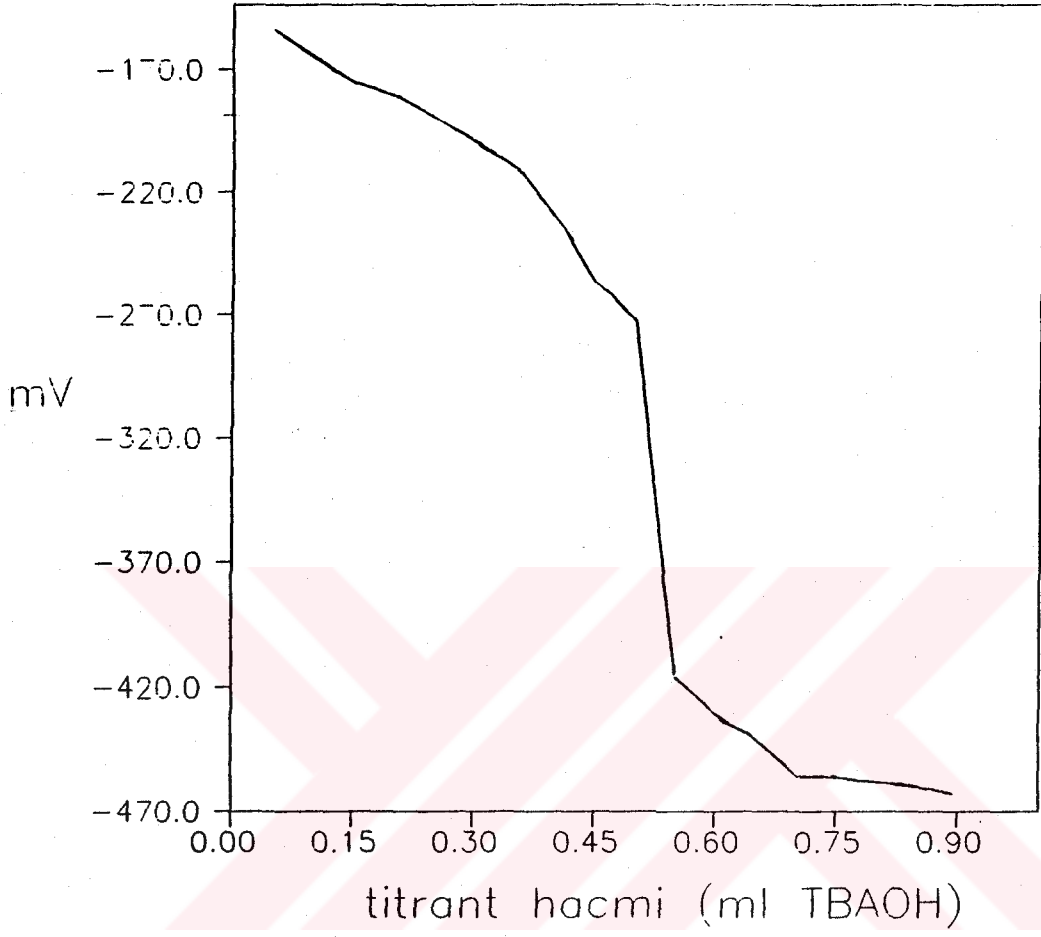
Şekil 4.2.2. 7-Fenilheptanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Potansiyometrik Titrasyonu



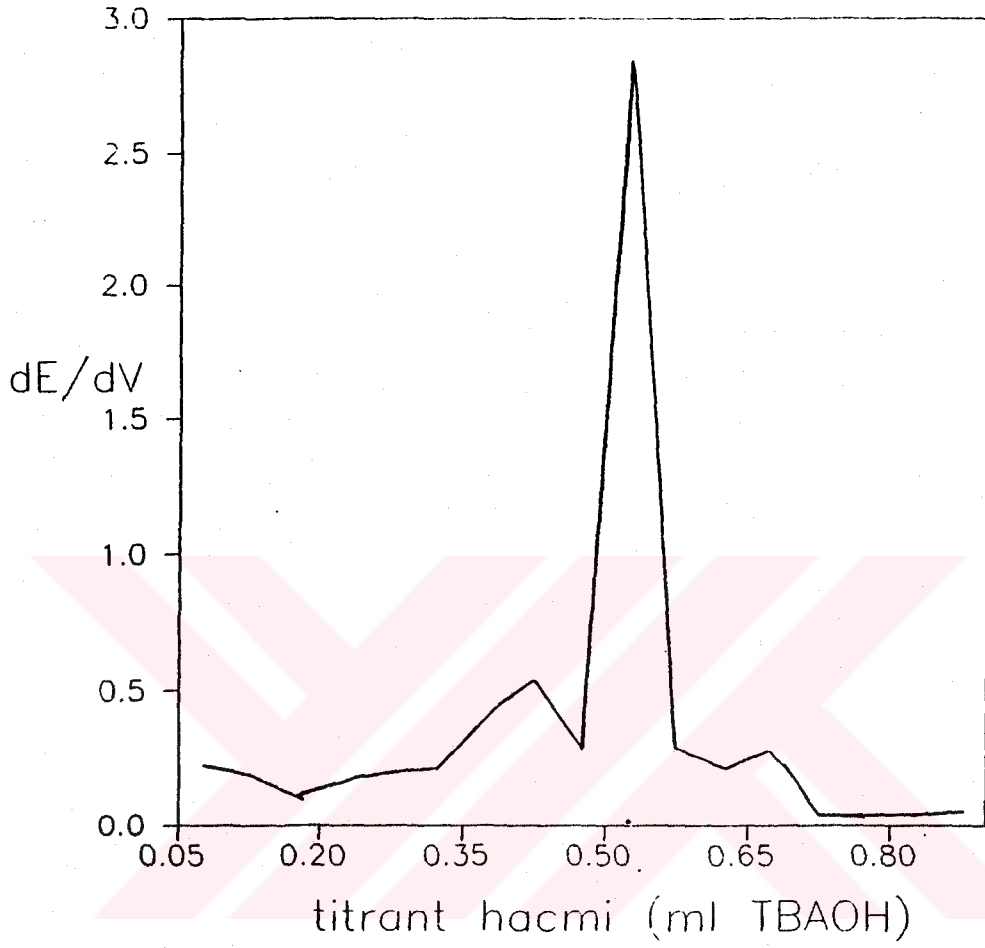
Şekil 4.2.3. 7-Fenilheptanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Potansiyometrik Titrasyonu Birinci Türev Eğrisi



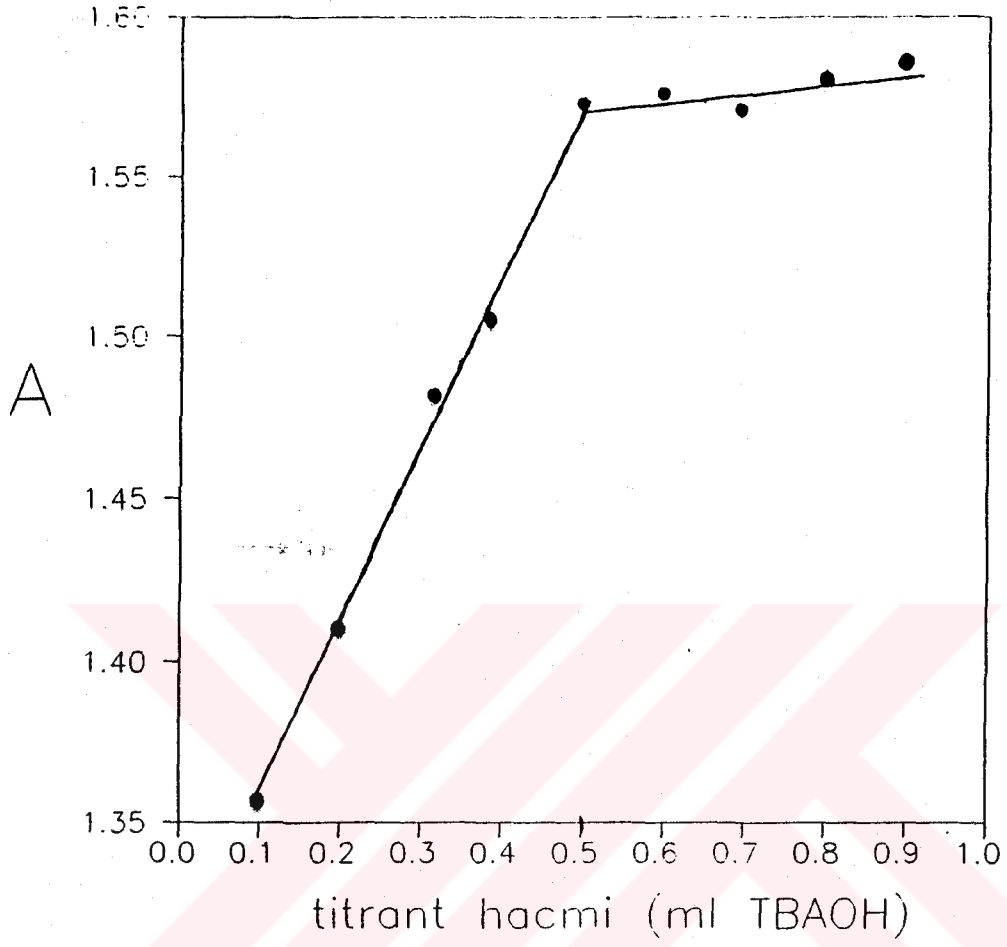
Şekil 4.2.4. 2-Metilnonanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Spektrofotometrik Titrasyonu



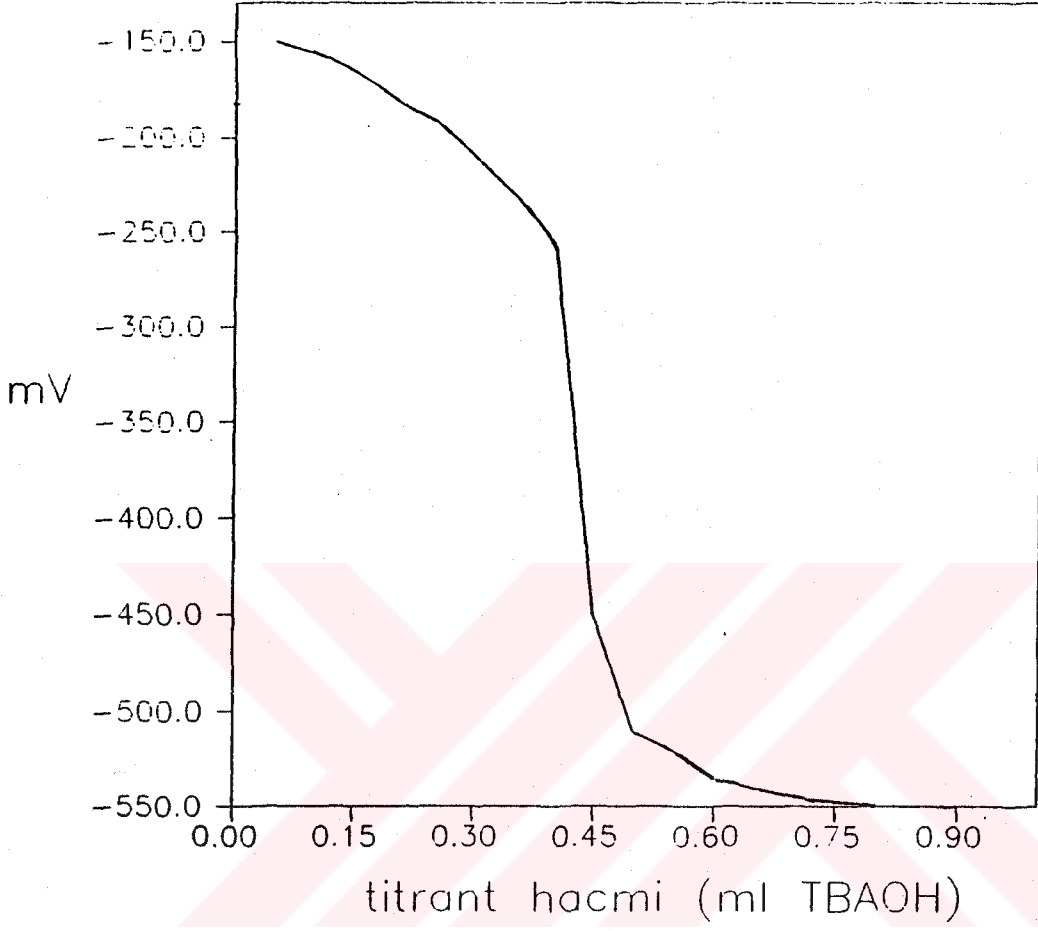
Şekil 4.2.5. 2-Metilnonanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Potansiyometrik Titrasyonu



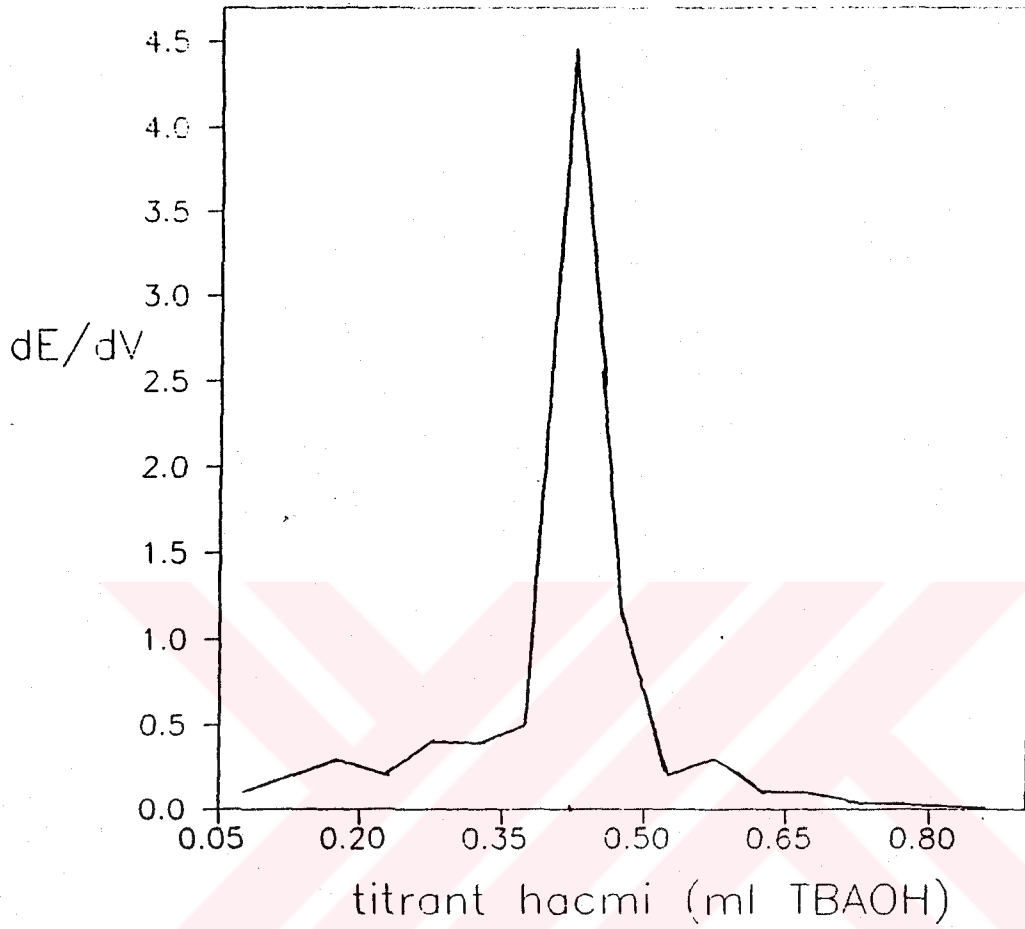
Şekil 4.2.6. 2-Metilnonanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Potansiyometrik Titrasyonu Birinci Türev Eğrisi



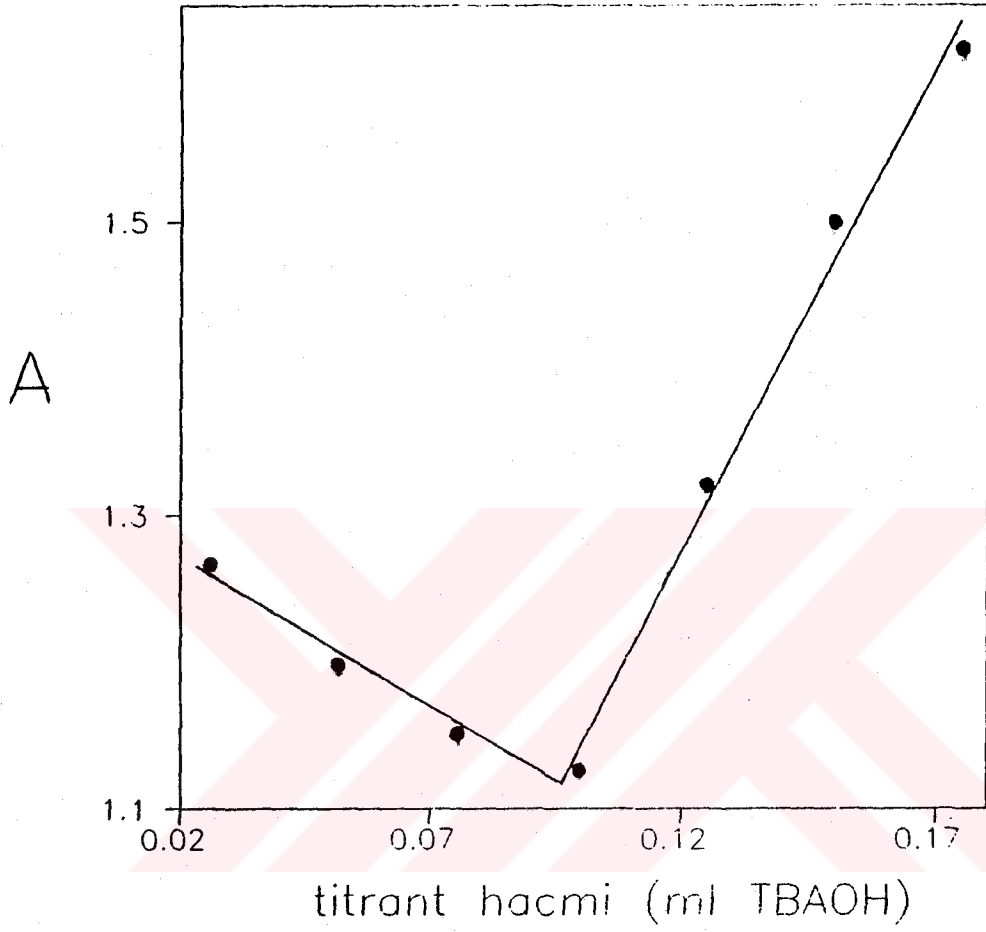
Şekil 4.2.7. 6-Fenilhegzanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Spektrofotometrik Titrasyonu



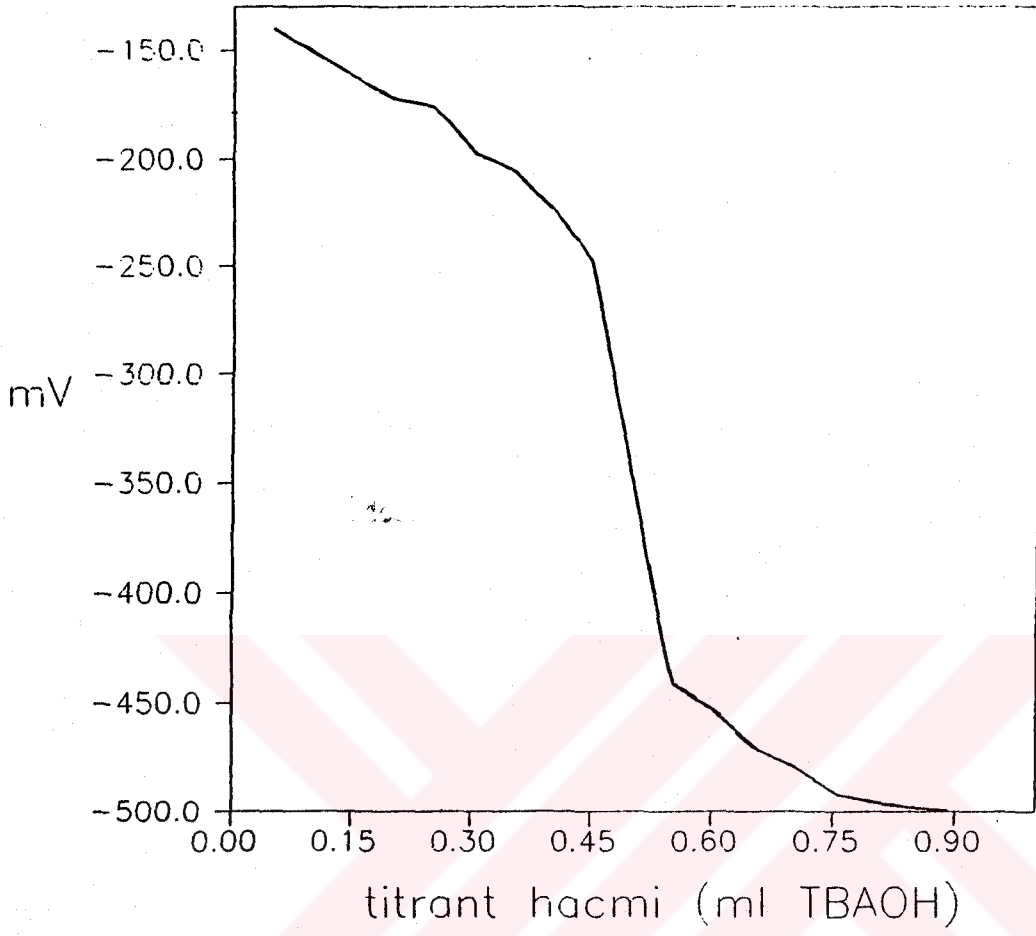
Şekil 4.2.8. 6-Fenilhegzanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Potansiyometrik Titrasyonu



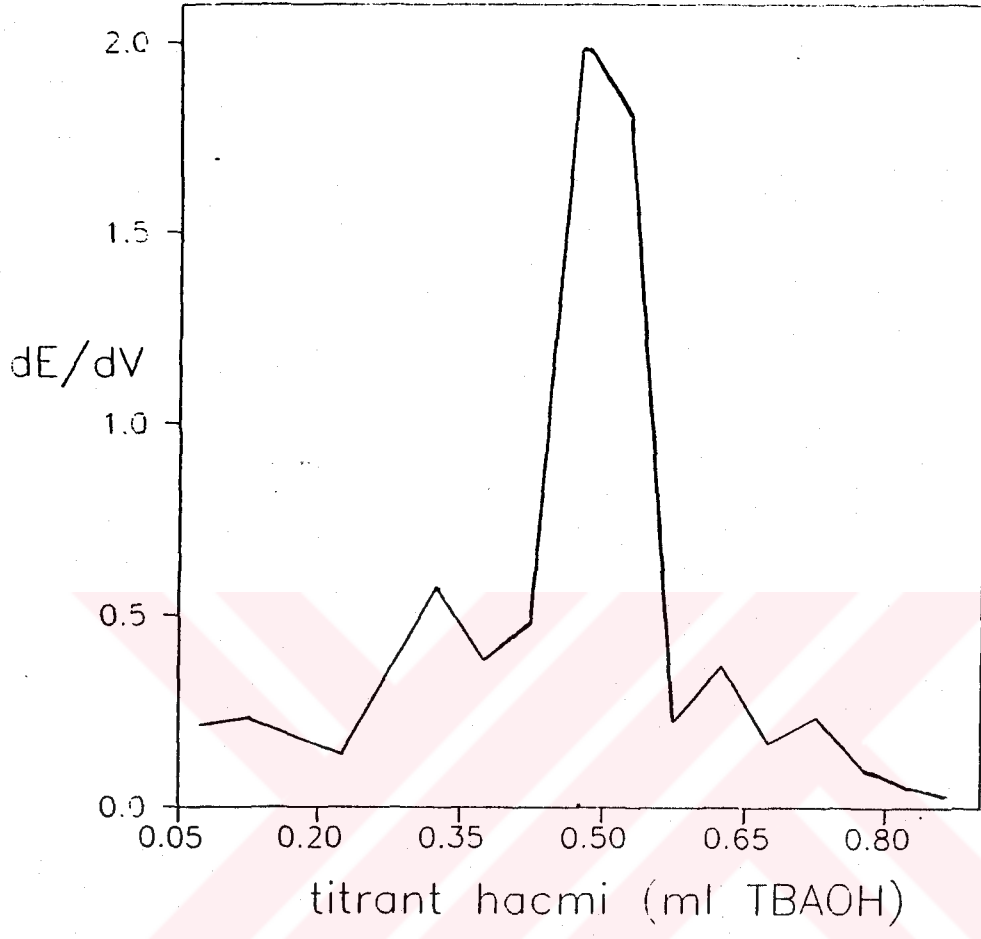
Şekil 4.2.9. 6-Fenilhegzanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Potansiyometrik Titrasyonu Birinci Türev Eğrisi



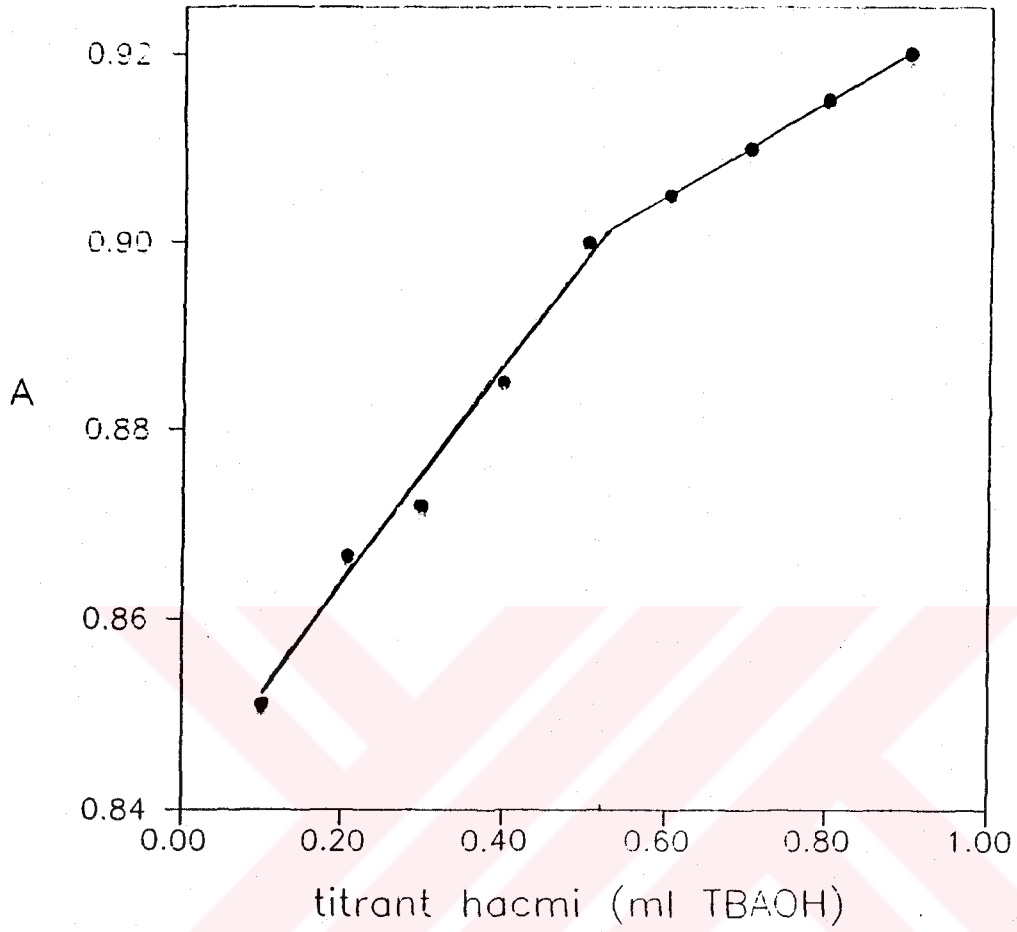
Şekil 4.2.10. 8-Metilnonanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Spektrofotometrik Titrasyonu



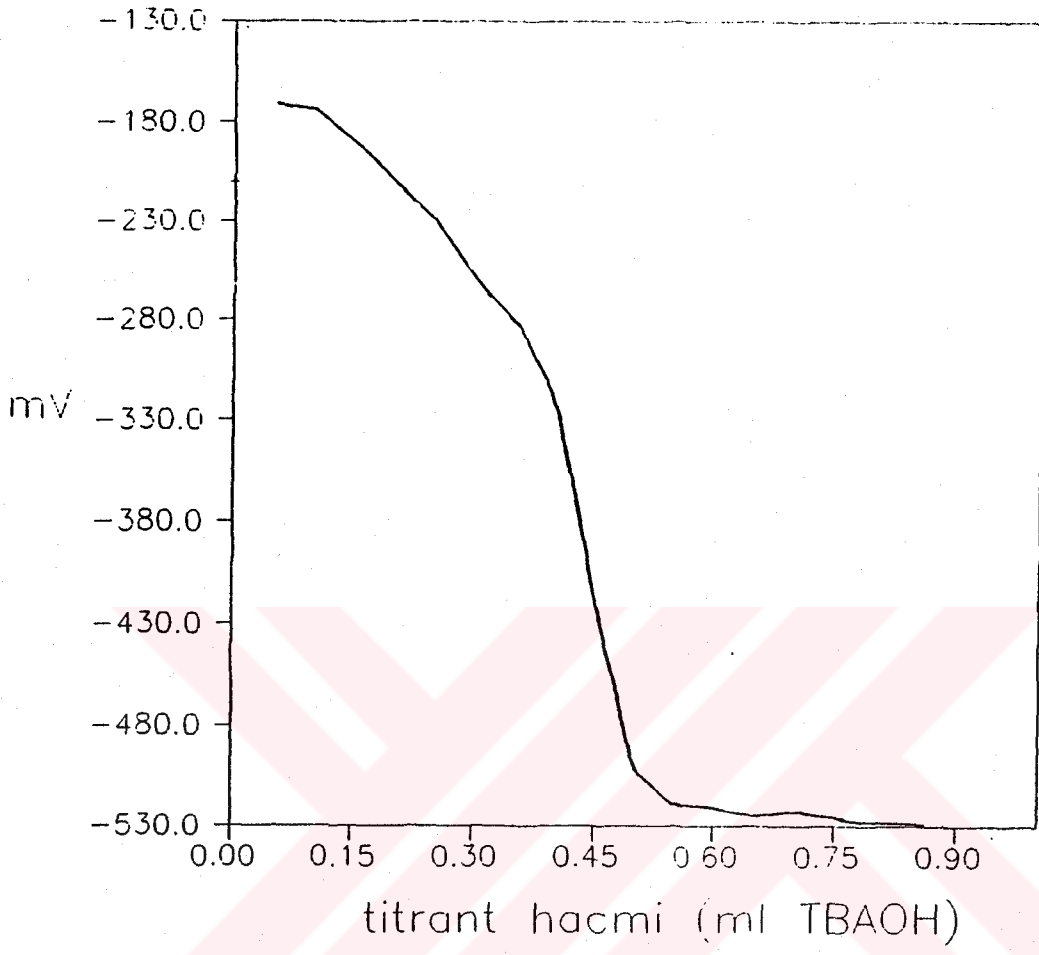
Şekil 4.2.11. 8-Metilnonanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Potansiyometrik Titrasyonu



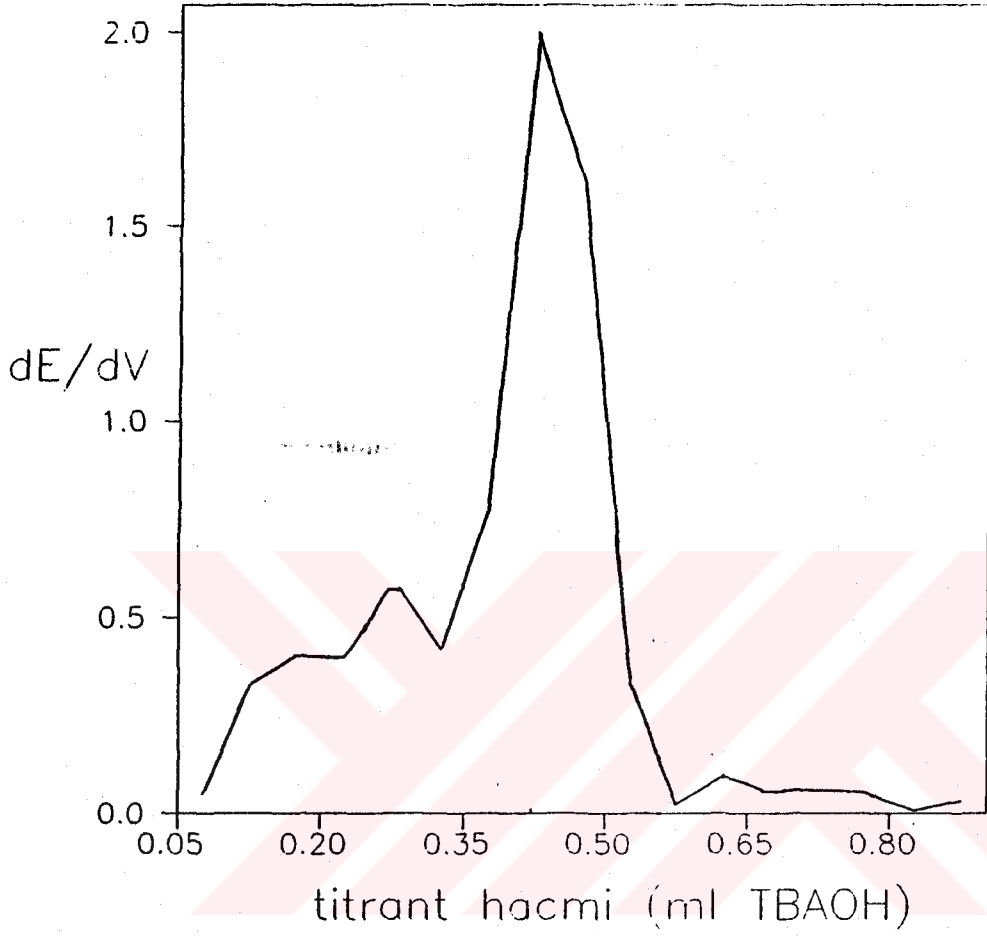
Şekil 4.2.12. 8-Metilnonanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Potansiyometrik Titrasyonu Birinci Türev Eğrisi



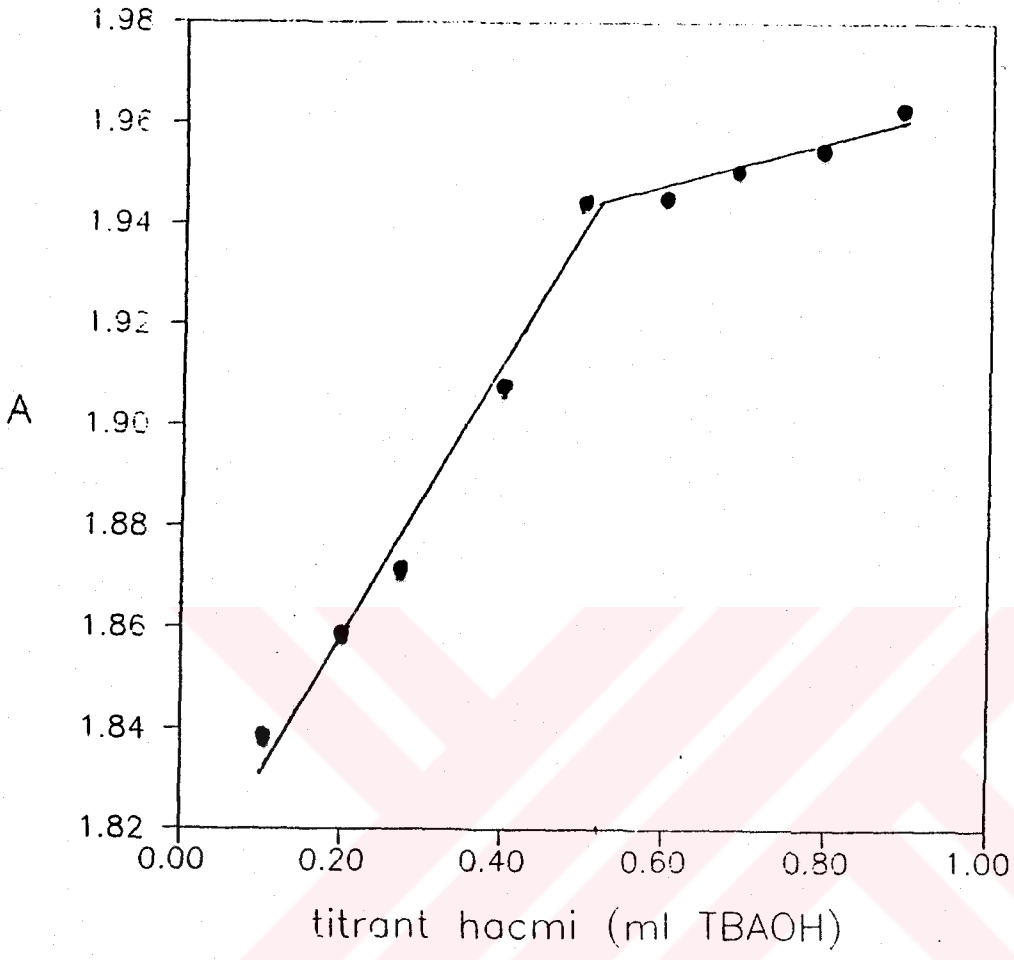
Şekil 4.2.13. 11-Fenilundekanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Spektrofotometrik Titrasyonu



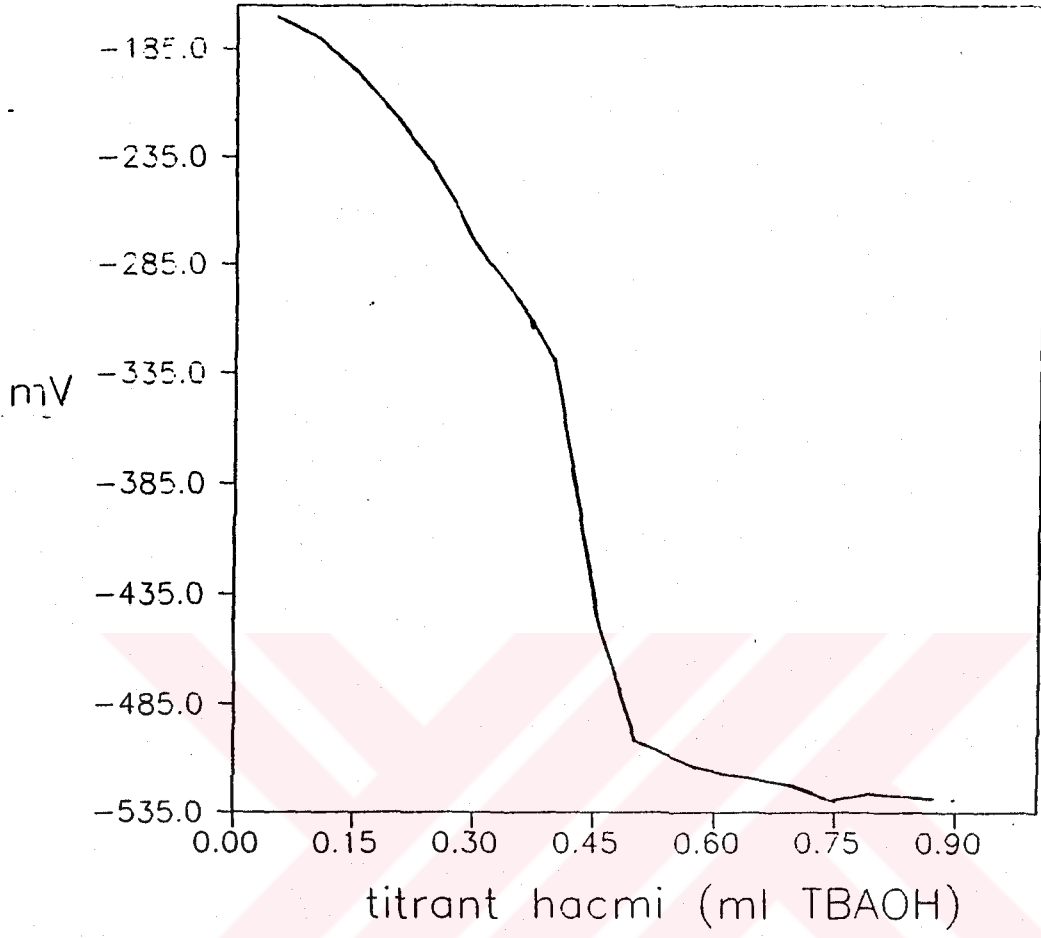
Şekil 4.2.14. 11-Fenilundekanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Potansiyometrik Titrasyonu



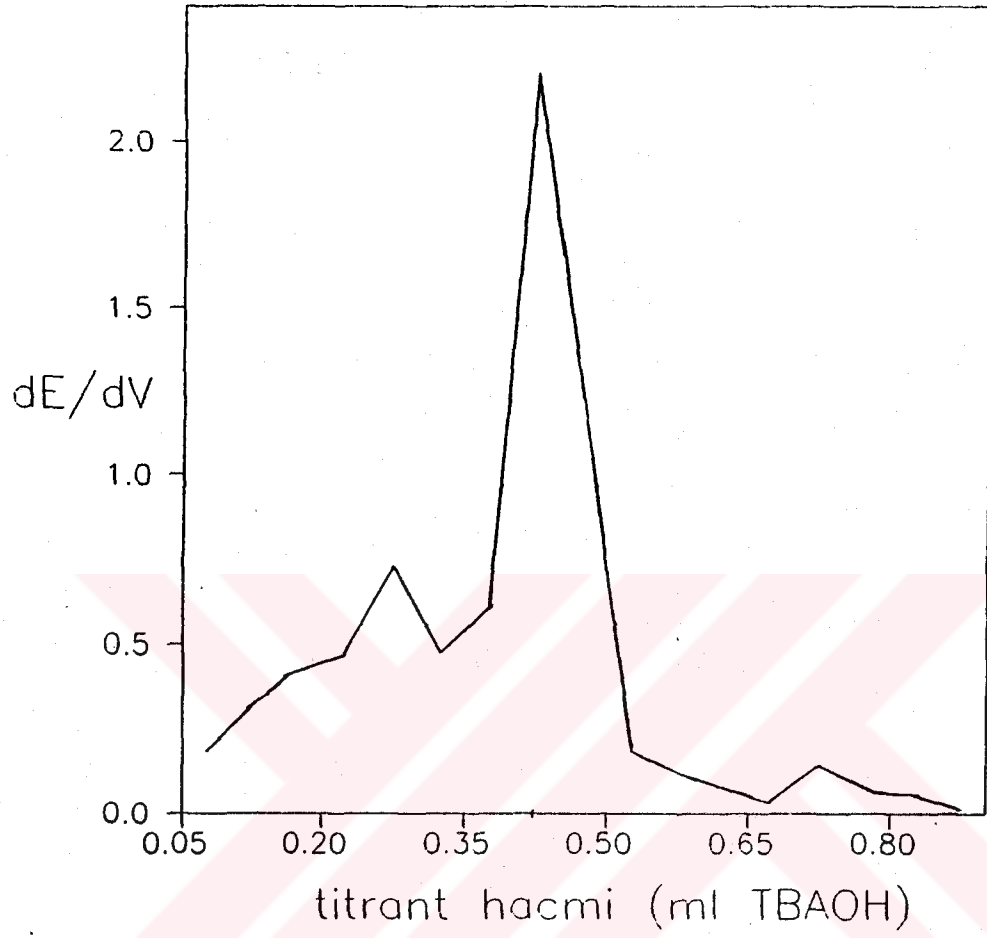
Şekil 4.2.15. 11-Fenilundekanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Potansiyometrik Titrasyonu Birinci Türev Eğrisi



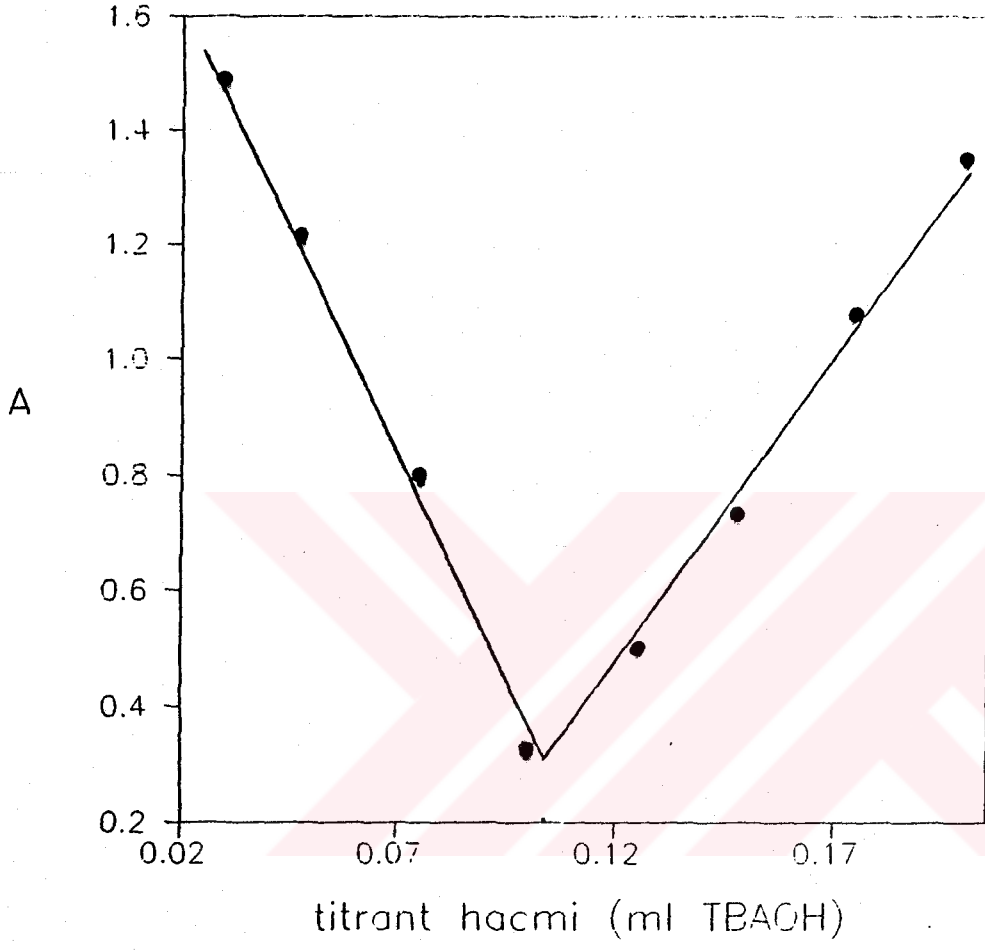
Şekil 4.2.16. 8-Fenilnonanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Spektrofotometrik Titrasyonu



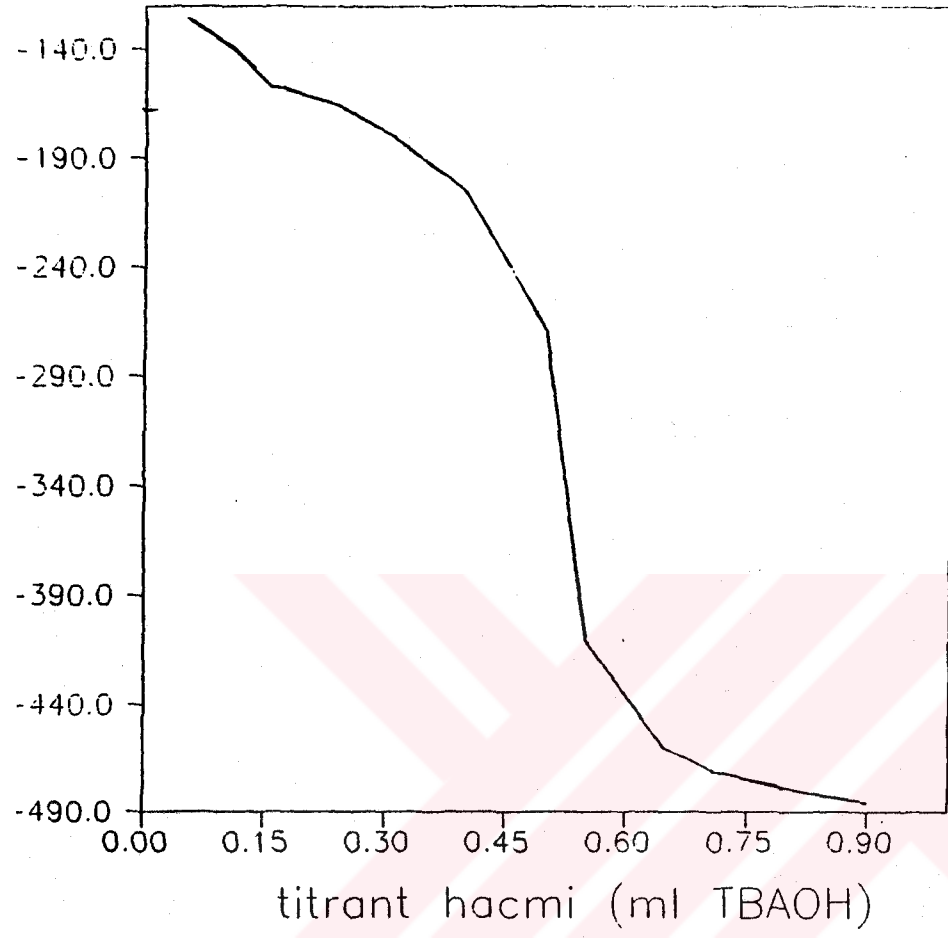
Şekil 4.2.17. 8-Fenilnonanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Potansiyometrik Titrasyonu



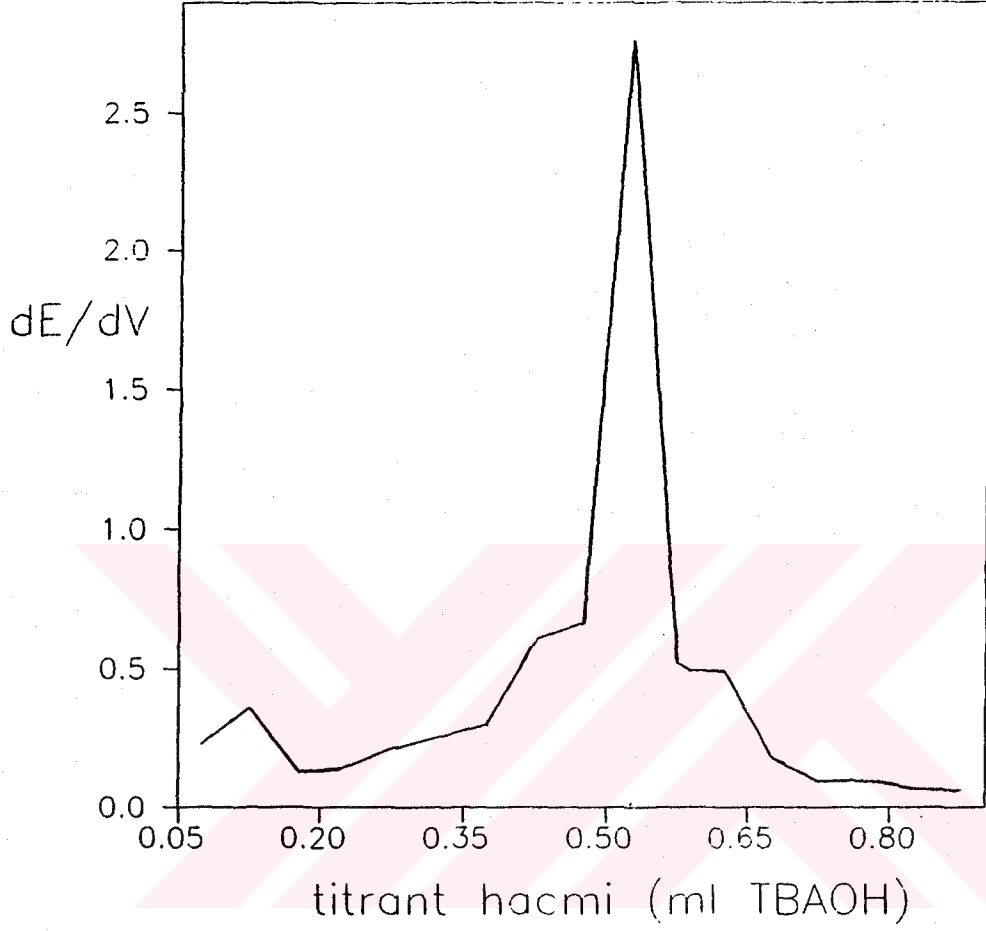
Şekil 4.2.18. 8-Fenilnonanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Potansiyometrik Titrasyonu Birinci Türev Eğrisi



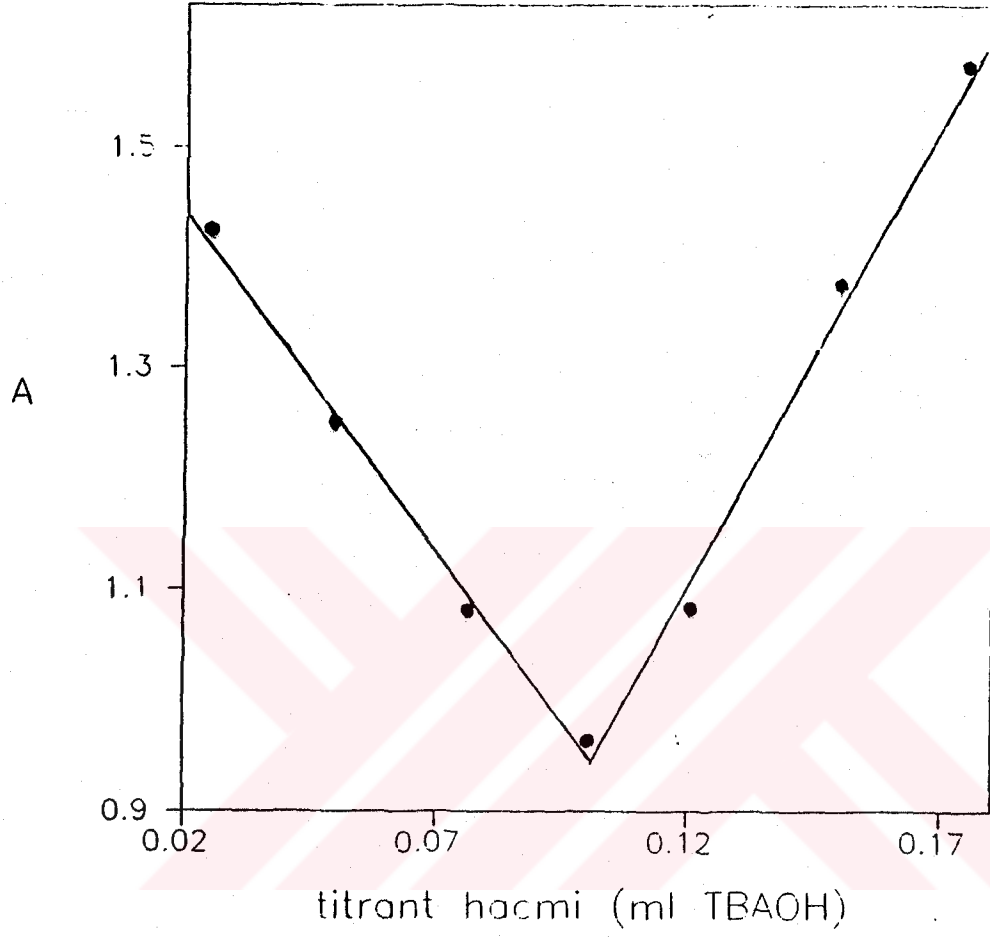
Şekil 4.2.19. 6-Metilnonanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Spektrofotometrik Titrasyonu



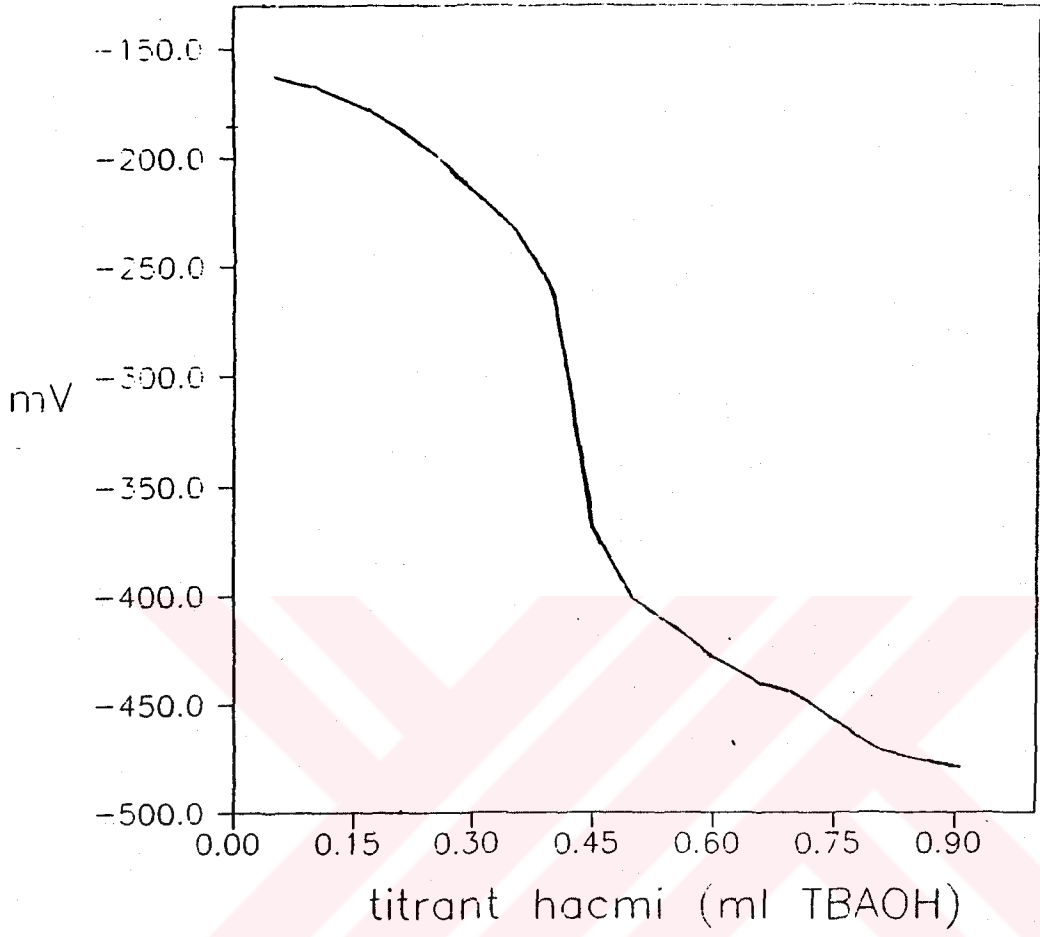
Şekil 4.2.20. 6-Metilnonanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Potansiyometrik Titrasyonu



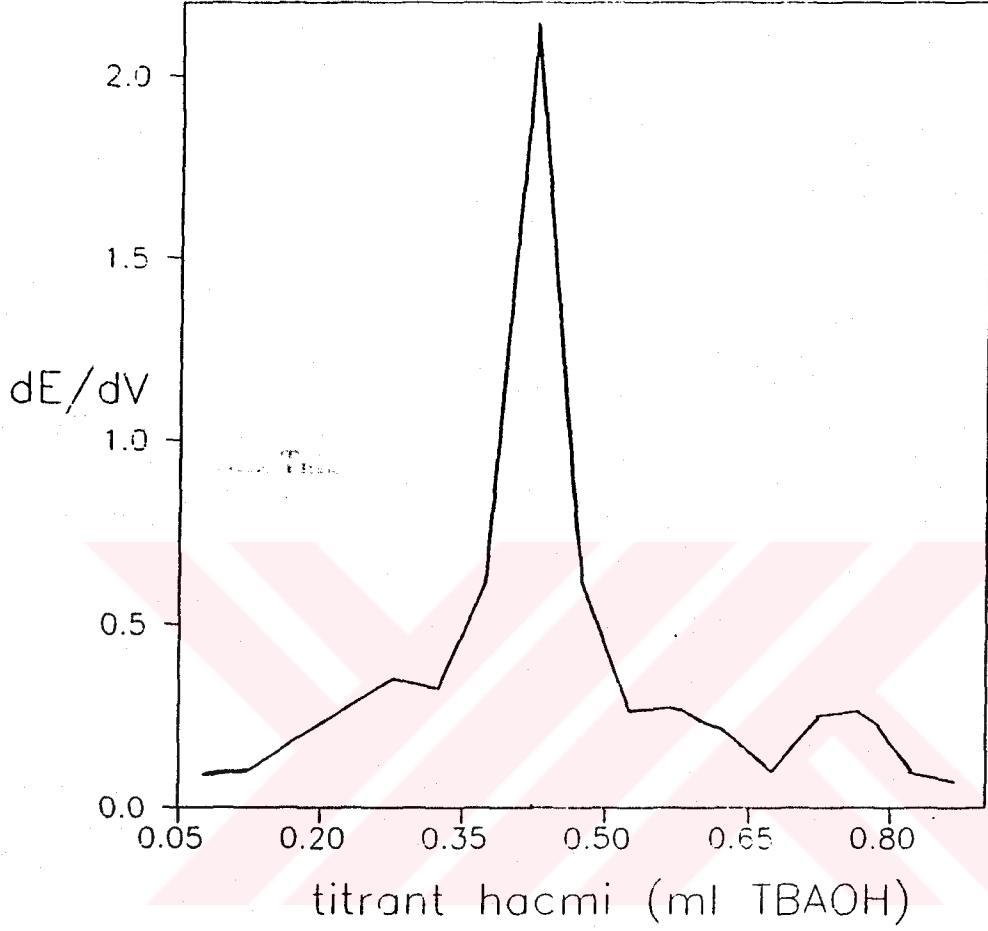
Şekil 4.2.21. 6-Metilnonanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Potansiyometrik Titrasyonu Birinci Türey Eğrisi



Şekil 4.2.22. 7-Metilnonanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Spektrofotometrik Titrasyonu



Şekil 4.2.23. 7-Metilnonanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Potansiyometrik Titrasyonu



Şekil 4.2.24. 7-Metilnonanoik Asit'in 0.05 N TBAOH ile Susuz Ortamda Potansiyometrik Titrasyonu Birinci Türev Eğrisi

4.3. Asitlerin Potansiyometrik metotla bulunan pK_a Değerleri ve Yarı Nötralizasyon Potansiyelleri (HNP,mV), çözücü:izopropil alkol

Tablo 4.3.

<i>Asitler</i>	<i>pK_a</i>	<i>HNP(mV)</i>
2-MNA	10.090	-195.0
6-MNA	9.680	-166.7
7-MNA	10.050	-176.5
8-MNA	10.900	-177.0
6-PhHA	10.200	-180.8
7-PhHA	10.380	-200.0
8-PhNA	10.800	-218.3
11-PhUA	11.510	-208.6

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Organik asitlerin asitlik derecelerini etkileyen en önemli faktör, proton ayrıldıktan sonra geriye kalan yapının (X^-) kararlı kılınmasıdır. Daha doğrusu geriye kalan (-) yükün molekül üzerinde dağılmasıdır. Bunda indüktif, rezonans ve sterik etki önemli rol oynamaktadır.

Bu tezde çalışılan asitler düz zincirli olduğundan ve $-CH_3$ grubunun hacmi küçük olması nedeniyle, asitlik derecelerinde sterik etki rol oynamamaktadır. Ayrıca, asitlerin zincir yapısı içerisinde elektron delokalizasyonu olmadığı için rezonans etki de bulunmamaktadır. Burada asitlik derecelerini etkileyen yalnızca metil grubunun indüktif etkisidir. Metil grubunun indüktif etkisi $+I$ 'dir. Yani elektron vericidir. Metil grubu elektron verici özelliği ile oksijenler üzerinde proton çıktıktan sonra meydana gelecek (-) yükün yoğunluğunu daha fazla artıracığından asitliği azaltır ve pK_a yükselir. Mesela, asetik asitin pK_a 'sı 4.76 iken propiyonik asitin 4.88'dir (17).

Titre edilen asitleri fenil sübsitiye ve metil sübsitiye şeklinde ayırdığımızda, fenil sübsitiye asitlerin pK_a 'larının zincir uzunluğu arttıkça yükseldiğini görüyoruz. 6-Fenilhegzanoik asitin kuvveti en fazla, 11 karbonlu (zincirdeki karbon sayısı) 11-Fenilundekanoik asitin kuvveti en azdır. Metil grubu sayısı arttıkça beklenildiği gibi asitlik azalmıştır. Fenil grubu elektron çekici ($-I$) etkiye sahip asitliği artırıcı bir gruptur (18). Fakat analiz edilen asitlerde fenil grupları son karbonlara bağlı olduğundan etkisi çok az olmaktadır.

Metil sübstütye nonnoik asitlerin asitlik dereceleri incelendiğinde 8-MNA'nın pK_a 'sı en büyük, yani asitliği en düşük olduğu görülmektedir. Sonra sırasıyla 7-MNA ve 6-MNA gelmektedir. 2-MNA korelasyona uymayan tek asittir.

Spektrofotometrik ve potansiyometrik metodlarla elde edilen dönüm noktaları karşılaştırıldığında, spektrofotometrik yöntemle daha doğru sonuçların elde edildiği bulunmuştur. Ayrıca, spektrofotometrik titrasyonda dönüm noktası daha kolay tespit edilmektedir. Çünkü iki düz çizginin kesiştiği nokta dönüm noktasıdır.

Spektrofotometrik titrasyonlarda dönüm noktası ekstrapolasyonla bulunduğundan çok fazla veri alınmasının gerekli olmadığı gözlenmiştir. Fakat çözücü seçme şansının kısıtlı olmasının spektrofotometrik metodun bir dezavantajı olduğu bulunmuştur.



KAYNAKLAR

1. Erdoğan, Y., Susuz Ortamda Bazı 1,2,4-Triazol Türevlerinin pK_a değerlerinin Tayini, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 1992.
2. Erdoğan, Y., Susuz Ortamda Bazı Triazol Türevlerinin pK_a değerlerinin Hesaplanması, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 1992.
3. Erdoğan, Y., Susuz Ortamda 4-Benzoil-1,5-Difenil-Pirazol-3-Karboksilli Asidin Potansiyometrik Titrasyonları, VIII. Kimya-Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Bildiriler Kitabı, İstanbul, 7-11 Eylül, 1992.
4. Gündüz, T., Kılıç, E., Özkan, G., Awaad, M.F., Taştekin, M., Conductometric and Potentiometric Titrations of Phenolic Acids with Triethylamine and Tetrabutylammonium Hydroxide, *Analytica Chimica Acta*, 234, 339-344, 1990.
5. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Atakol, O., Köseoğlu, F., Potentiometric Investigation of Effects of Several Electron-Donating and Electron-Withdrawing Substituents on the Basicity of the Azomethine Group of Salicylideaniline in Nitrobenzene, *Analytica Chimica Acta*, 249, 427-431, 1991.
6. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Kılıç, Z., Kenar, A., Potentiometric Titrations of Symmetrical Aliphatic Dicarboxylic Acids and Some of Their Binary-Mixtures in Different Media, *Analyst*, 113, 965-968, 1988

7. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Kılıç, Z., Kenar, A., Potentiometric and Conductometric Titrations of Alphaamino Acids with Perchloric Acid in Acetic Acid Solvent, *Analyst*, 114, 227-229, 1989.

8. Huber, W., Titrations in Nonaqueous Solvents, Academic Press, London, 1967.

9. Fritz, J.S., Acid Base Titrations in Nonaqueous Solvents, Allyn and Bacon Inc., Boston, 1973.

10. Rehm C.R., Higuchi, T., Extrapolation Plot for Photometric Titration of Weak Bases in Aqueous and Nonaqueous Systems, *Anal. Chem.*, 29, 367, 1957.

11. Connors, K.A., and Higuchi, T., Photometric Indicator Titration of Weak Bases in Acetic Acid, *Anal. Chem.*, 32, 93, 1960.

12. Goddu, R.F., and Hume, D.N., Photometric Titrations of Weak Acids, *Anal. Chem.*, 26, 1740, 1954.

13. Goddu, R.F., and Hume, D.N., Photometric Titrations, *Anal. Chem.*, 27, 255, 1955.

14. Hummelstedt, L.E.I., and Hume, D.N., Determination of Phenols in isopropyl Alcohol, *Anal. Chem.*, 32, 1793, 1960.

15. Reynolds, C.A., Wolker, F.H., and Colran, E., Photometric Determinations of amines, *Anal. Chem.*, 34, 983, 1962.

16. McKinney, R.W., and Reynolds, C.A., Determinations of Phenols in Butylamine, *Talanta*, 1, 46, 1958.

17. Balcı, M., Organik Kimya Reaksiyon Mekanizmaları I, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Yayınları, 1983.

18. Pine, S.H.,Hendrickson, J.B., Organic Chemistry, McGraw-Hill, 1980.

