

NIĞDE ÜNİVERSİTESİ
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI SÜBSTİTUE vic-DİOKSİMLERİN
POTANSİYOMETRİK TİTRASYON
YÖNTEMİYLE pKa SABİTLERİNİN TAYİNİ

Mustafa UÇAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Mayıs 1996

Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Kayd

Prof.Dr.Kadriye KAYAKIRILMAZ
Enstitü Müdürü

T. C.
Yükseköğretim Kurumu
Dokümantasyon Merkezi

Bu tezin, Yüksek Lisans (Master of science, Msc) derecesi için gereken tüm koşulları yerine getirmiş olduğunu onaylarım.

Kayd

Prof.Dr.Kadriye KAYAKIRILMAZ
Bölüm Başkanı

Tarafımızdan okunarak incelenmiş olan bu tezin, Kimya anabilim dalında, Bilim Uzmanlığı derecesi için gereken tüm koşulları yerine getirmiş olduğu belirlenmiştir.

Jüri Üyeleri :

Prof.Dr.Tevfik GEDİKBEY (Danışman)

T. Gedikbey

Prof.Dr.Kadriye KAYAKIRILMAZ

Kayd

Yrd.Doç.Dr.A.İhsan PEKACAR

A. İhsan Pekacar

ÖZET

**BAZI SUBSTITUE vic-DİOKSİMLERİN POTANSİYOMETRİK TİTRASYON
YÖNTEMİ İLE pKa SABİTLERİNİN TAYİNİ****UÇAN, Mustafa****Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü****Kimya Anabilim Dalı****Danışman: Prof.Dr.Tevfik GEDİKBEY****Mayıs 1996, 120 sayfa**

Niğde ve Selçuk Üniversitelerinden temin edilen orijinal substitue vic-Dioksimlerin 2-propanoldaki 10^{-3} M çözeltileri, Tetrabutylamonyum-hidroksit'in 2-Propanoldaki 0.05N çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyonların yarı ekivalens noktasındaki pH değerleri titre edilen vic-dioksimlerin pKa değerleri olarak belirlendi.

Yapılan potansiyometrik çalışmalar sonucunda ; İsonitrosoasetofenon'un pKa = 12,31 ; p-Kloro İsonitrosoasetofenon'un pKa = 8.19 ; Fenilglioksim'in pKa = 13.01 ; Fenilkloro glioksim'in pKa₁ = 5,73 pKa₂ = 11,48 ; p-Klorofenilglioksim'in pKa₁ = 8,45 pKa₂=11,51; p-Klorofenilklorglioksim'in pKa₁ = 5,49 pKa₂=13,03 İsonitrosofenilasetofenon'un pKa = 11,91 ; Naftilglioksim'in pKa₁ = 12,67 pKa₂ 14,16 ; Naftilklorglioksim'in pKa₁ = 11,67 pKa₂ 12,80 ve 1,2-Bis(isonitrosofenilimino)benzen'in pKa=12,15 olarak bulundu. Vic-dioksimlerin pKa değerlerinin, substitue klor bağlı oksimlerde daha düşük olduğu gözlemlendi.

Anahtar sözcükler : Oksim, Asitlik sabiti, Potansiyometrik titrasyon

ABSTRACT

DETERMINATION OF pKa VALUES OF SOME SUBSTITUTED
vic-DIOXIMES BY POTENTIOMETRIC TITRATION METHODS

UÇAN, Mustafa

University of Niğde

Graduate school of Naturel and Applied Science

Department of Chemistry

Supervisor : Prof Dr. Tefvik GEDİKBEY

May 1996, 120 pages

pKa measurements for substituted vicinal oximes was carried out potentiometrically, thus a 10^{-3} M solution of substituted vicinal dioximes dissolved in 2-propanol was titrated against a 0,05 N solution of tetrabutylammonium hydroxide in 2-propanol .

The pH values measured at the mid equivalence point corresponded to the pKa values of the vic-dioximes, the pKa values of the vicinal oximes, synthesized in and obtained from Selçuk University were compared with those having chloro substituents on them from these measurements, we have found that the pKa values of the chloro substituted vicinal dioximes are smaller than those with no substituent on them. The pKa values of the compounds we have studied in this research are given below :

pKa of Isonitrosoacetophenon was equal to 12,31 ; while the pKa of the p-chloro Isonitrosoacetophenon was 8.19 ; the pKa value of Phenylglyoxime was 13.01 ; whereas its Chloro substituent's pKa₁ value was 5,73 and that of pKa₂ was equal to 11,48 ; p-Chloro phenyl glyoxime is 8,45 and pKa₂ was 11,51; similarly the pKa₁ values of p-chloro phenyl chloro glyoxime is 5,49 and pKa₂ was 13,03, pKa of isonitrosophenylacetophenone was 11,91 ; pKa₁ and pKa₂ values of naphthyl chloro glyoxime were 12,67 and 12,80 ; respectively and that of naphthyl glyoxime were 11,67 and 12,80 whereas that for 1,2 Bis(isonitrosophenyl-imino)benzene's pKa value was found to be equal to 12,15 .

Key Words : Oximes, Potentiometric Titration, acidity Ionization constant.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Niğde Üniversitesi Fen-edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof.Dr.Tevfik Gedikbey yönetiminde yapılarak, Niğde Üniversitesi Fenbilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Tezimi yöneten ve bütün çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve himayelerini esirgemiyen değerli hocam Prof.Dr.Tevfik Gedikbey'e en içten saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımnda kullandığım oksimlerin temininde yardımlarını esirgemiyen Doç. Dr. H.İsmet Uçan, Yrd.Doç.Dr.A.İhsan Pekacar ve Arş. Gör. Selma Yıldırım'a ve Konya Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümündeki diğer hocalarıma teşekkür ederim. ""

Ayrıca deneylerim sonucunda elde etmiş olduğum verilerin değerlendirilmesinde bana yardımcı olan Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Bölüm Başkanı Prof.Dr.Esma Kılıç ve Öğretim üyesi Doç. Dr. Adnan Kenar'a candan teşekkür ederim.

Araştırma görevlisi olarak yetişmemde ve yüksek lisans eğitimimde önemli katkıları olan, başta bölüm başkanımız Prof. Dr. Kadriye Kayakırılmaz olmak üzere diğer Kimya Bölümü hocalarıma derin saygı ve teşekkürlerimi arz ederim.

İÇİNDEKİLER	Sayfa
ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
SİMGELER ve KISALTMALAR	XIII
1.GİRİŞ	01
2.TEORİK KISIM.. .. .	04
2.1.Asit-Baz Tanımları	04
2.2.Asit ve Bazların Sınıflandırılması	04
2.3.Konjüge Asitler ve Bazların Sınıflandırılması	05
2.4.Asitler ve pH	05
2.5.Seviyecleme Etkisi	06
2.6.pKa.. .. .	06
2.7.Asit-Baz Titrasyonları.. .. .	07
2.7.1.Kuvvetli bir asidin kuvvetli bir bazla titrasyonu	07
2.7.2.Kuvvetli bir bazın kuvvetli bir asitle titrasyonu	09
2.7.3.Zayıf bir asidin kuvvetli bir bazla titrasyonu.. .. .	09
2.7.4.Çok zayıf asit ve bazların titrasyonu.. .. .	10
2.7.4.1.Borik asidin NaOH ile titrasyonu	10
2.7.4.2.Fosforik asidin NaOH ile titrasyonu	11
2.7.5.Asit-baz titrasyonlarındaki hatalar	13
2.8. Susuz Ortam Reaksiyonları	15
2.9.Susuz Ortam Asit-Baz Titrasyonları	16
2.9.1.Susuz ortamda kullanılan çözücüler ve özellikleri.. .. .	17
2.9.2. Susuz ortam çözücülerin sağladığı yararlar	21
2.9.3.Susuz ortamda asitler	22

2.9.4.Susuz ortamda asitlerin titrasyonlarında kullanılan titrantlar..	25
2.9.4.1.Asidik titrantlar.. .. .	25
2.9.4.2.Asidik titrantların ayarlanması .. .	26
2.9.4.3.Bazik titrantlar .. .	27
2.9.5.Susuz ortamda titrasyon .. .	30
2.9.6.Susuz ortamda asit-baz titrasyonları için çözücü seçimi .. .	32
2.9.7.Susuz çözücü ve çözeltilerde hidrojen bağı .. .	34
2.9.8.Konjügasyon .. .	36
2.10.Susuz Ortam Titrasyonlarında Kullanılan Metodlar .. .	38
2.10.1.Potansiyometri .. .	38
2.10.1.1.Potansiyometrik titrasyonların kullanım alanları .. .	39
2.10.1.2.Cam elektrodun çalışma prensibi .. .	39
2.10.1.3.Çok kullanılan referans elektrotlar .. .	43
2.10.1.4.Cam elektrotlarla yapılan potansiyometrik titrasyonlarda dikkat edilecek hususlar .. .	44
2.10.1.5.Bir cam elektrodun kalibrasyonu .. .	46
2.10.1.6.Potansiyometrik titrasyon ve dönüm noktasının yerinin tayini.. .. .	47
2.10.1.7.Nötralleşme titrasyonları ve pKa tayini .. .	49
2.10.1.8. Potansiyometrik titrasyon eğrileri .. .	50
2.10.2.Kondüktometri .. .	52
2.10.2.1.İletkenlik hücresi .. .	52
2.10.2.2.Kondüktometrik titrasyon eğrileri .. .	52
2.11.Oksimler	
2.11.1.Oksimler ve özellikleri .. .	54
2.11.2.Oksimlerin eldesi .. .	56
2.11.3.Oksimlerin spektroskopik özellikleri .. .	57
2.11.4.Oksimlerin kompleksleri .. .	58
2.11.5.Çalışmada kullanılan oksimlerin sentezi .. .	61
2.11.5.1.İzonitrosoasetofenon 'un sentezi .. .	61

2.11.5.2.Fenilglioksim 'un sentezi	62
2.11.5.3.Klorofenilglioksim 'un sentezi	62
2.11.5.4.1-2-bis(İsonitrosofenilimino)benzen'in sentezi.. .. .	63
2.11.5.5.p-kloro isonitrosoasetofenon 'un sentezi	63
2.11.5.6.p-klorofenilglioksim 'in sentezi	64
2.11.5.7.P-klorofenil kloro glioksim 'in sentezi	65
2.11.5.8.İsonitrosoaftilasetofenon 'un sentezi	65
2.11.5.9.Naftilglioksim 'in sentezi.. .. .	66
2.11.5.10.Naftilkloroglioksim 'in sentezi	66

3.MATERYAL ve METOD

3.1.Materyal	71
3.1.1.Kullanılan cihazlar	71
3.1.1.1. Potansiyometre.. .. .	71
3.1.1.2. Mikropipet	71
3.1.1.3.Magnetik karıştırıcı	71
3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler	72
3.1.2.1.Kullanılan çözücü	72
3.1.2.2. Kullanılan titre edici	72
3.1.2.3. Titre edilen maddeler	72
3.2.Metot	73

4.DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. 0.1N HCl ile 0.1N NH ₃ 'ın Potansiyometrik Titrasyonu	74
4.2.Na ₂ CO ₃ 'ın Ayarlı HCl'ile Potansiyometrik Titrasyonu.. .. .	76
4.3.Salisilaldoksim'in 0.1N ayarlı NaOH ile Potansiyometrik Titrasyonu	78
4.4.İsonitrosoasetofenon'un 0.05N TBAH ile Potansiyometrik Titrasyonu.. .. .	81

4.5.p-kloro isonitrosoasetofenon'un 0.05N TBAH ile Potansiyometrik Titrasyonu	84
4.6. Fenilgliksim'in 0.05N TBAH ile Potansiyometrik Titrasyonu .. .	87
4.7. Klorofenilgliksim'in 0.05N TBAH ile Potansiyometrik Titrasyonu.. .. .	90
4.8. P-Klorofenilgliksim'in 0.05N TBAH ile Potansiyometrik Titrasyonu	93
4.9. P-Klorofenilklorogliksim'in 0.05N TBAH ile Potansiyometrik Titrasyonu	96
4.10. İsonitrosofenilasetofenon'un 0.05N TBAH ile Potansiyometrik Titrasyonu	99
4.11. 2-Naftilgliksim'in 0.05N TBAH ile Potansiyometrik Titrasyonu	102
4.12. 2-Naftilklorogliksim'in 0.05N TBAH ile Potansiyometrik Titrasyonu	104
4.13. 1-2-bis (İsonitrosofenilimino)benzen'in 0.05N TBAH ile Potansiyometrik Titrasyonu	107
5.SONUÇ VE ÖNERİLER	
5.1.Sonuçlar	111
5.2.Öneriler	115
6.KAYNAKLAR DİZİNİ	116

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE-2.1.Çözücülerin gruplara ayrılması pK _{sH} değerleri ve bazı fiziksel sabitleri	18
ÇİZELGE-2.2. Organik çözücülerin sınıflandırılması.	20
ÇİZELGE-2.3.Asidik titre edicilerin ayarlanmasında kullanılan çeşitli primer standart maddeler.	26
ÇİZELGE-2.4.Kuterner amonyum hidroksit tuzlarının 2-propanol içerisindeki kararlılıkları.	29
ÇİZELGE-2.5.Çeşitli HA asitlerinin AN, DMSO ve DMFA içindeki homokonjugasyon sabitleri.	37
ÇİZELGE-2.6.Standart tamponların pH değerleri.	47
ÇİZELGE-5.1.NH ₃ 'ün ayarlı HCl ile Potansiyometrik titrasyonu sonuçları.	75
ÇİZELGE-5.2.Na ₂ CO ₃ 'ün ayarlı HCl ile Potansiyometrik titrasyonu sonuçları.	77
ÇİZELGE-5.3.Salisilaldoksim'in ayarlı NaOH ile Potansiyometrik titrasyonu sonuçları	79
ÇİZELGE-5.4.İsonitrosoasetofenon'un 0,05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonuçları	82
ÇİZELGE-5.5.p-Kloroİsonitrosoasetofenon'un 0,05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonuçları.. . . .	85
ÇİZELGE-5.6. Fenilglioksim'in 0,05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonuçları	87
ÇİZELGE-5.7. Klorofenilglioksim'in 0,05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonuçları	90
ÇİZELGE-5.8.P-Klorofenilglioksim'in 0,05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonuçları	93
ÇİZELGE-5.9. P-Klorofenilglioksim'in 0,05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonuçları	96

ÇİZELGE-5.10. İsonitrosofenilasetofenon'un 0,05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonuçları	99
ÇİZELGE-5.11. Naftilglioksim'in 0,05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonuçları	102
ÇİZELGE-5.12. Naftilkloroglioksim'in 0,05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonuçları	105
ÇİZELGE-5.13. 1,2-Bis(isonitrosofenilimino)Benzen'in 0,05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonuçları.	108
ÇİZELGE-6.1. Çalışmamızda kullanılan substitue vic-Dioksimlerin pKa değerleri.	113



ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL 2.1.	Kuvvetli bir mono asitle kuvvetli bir mono bazla titrasyonunda, derişimin titrasyon eğrisine etkisi.	9
ŞEKİL 2.2.	100ml 0.1N HAc'in 0.1N NaOH ile titrasyon eğrisi.	10
ŞEKİL 2.3.	H ₃ PO ₄ 'in NaOH ile Na ₃ PO ₄ 'in HCl ile titrasyonları.	13
ŞEKİL 2.4.	Gümüş-Gümüşklorür referans elektrodlu bir cam kombine elektrod. Cam elektrod, pH sı bilinmeyen bir çözeltiliye sağ alttan görülen gözenekli tıkaç sıvı yüzeyinin altında olacak şekilde daldırılır. Cam membranın iki yüzeyi arasında potansiyel iki gümüş elektrotla ölçülür.	40
ŞEKİL 2.5.	Oksijen atomları üzerinden tetrahedral bağlı, düzensiz ağ yapılı SiO ₄ 'den ibaret cam yapısı Li ⁺ ,Na ⁺ ,K ⁺ ,Ca ⁺ gibi katyonlar oksijen atomlarına koordine olmuştur. Silikat ağ yapısı düzlemsel değildir [8].	40
ŞEKİL 2.6.	Bir pH elektrodunun Cam membranının kesitini gösteren şematik diagram.	41
ŞEKİL 2.7.	Cam membranın iç ve dış yüzeylerindeki iyon değişimi dengeleri.	41
ŞEKİL 2.8.	Gümüş-Gümüşklorür elektrodu..	44
ŞEKİL 2.9.	Doymuş kalomel elektrod..	44
ŞEKİL 2.10.	Potansiyometrik titrasyonlarda dönüm noktasının bulunması.	49
ŞEKİL 2.11.	Zayıf bir asidin Ka'sının bulunması.	50
ŞEKİL 2.12.	Asetonitril içinde 3,5-dinitrobenzoik asidin trietilaminlekonduktometrik titrasyon eğrileri, I. 0.0187M asit, II. 0,0619M asit.	53
ŞEKİL 5.1.a.	NH ₃ 'ın HCl ile titrasyonunda mV - V(ml) grafiği.	75
ŞEKİL 5.1.b.	NH ₃ 'ın HCl ile titrasyonunda mV - V(ml) grafiğinin I. Türev grafiği.	76
ŞEKİL 5.2.a.	Na ₂ CO ₃ 'ın HCl ile potansiyometrik titrasyonunun mV - V(ml) grafiği.	77
ŞEKİL 5.2.b.	Na ₂ CO ₃ 'ın HCl ile potansiyometrik titrasyonunun mV - V(ml) grafiğinin I. Türev grafiği.	78

ŞEKİL 5.3.a.Salisilaldoksimin'in NaOH iletitrasyonu sonucu elde edilen mV- V(ml) potansiyometrik titrasyon grafiği.	80
ŞEKİL 5.3.b.Salisilaldoksimin'in NaOH iletitrasyonu sonucu elde edilen mV - V(ml) potansiyometrik titrasyon eğrisinin I. Türev grafiği.	80
ŞEKİL 5.4.a.İsonitrosoasetofenon'un 0.05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV - V(ml) titrasyon grafiği.	83
ŞEKİL 5.4.b.İsonitrosoasetofenon'un 0.05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV - V(ml) titrasyon eğrisinin I. Türev grafiği.	83
ŞEKİL 5.5.a.p-kloroisonitrosoasetofenon'un 0.05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV - V(ml) titrasyon grafiği.	85
ŞEKİL 5.5.b.p-kloroisonitrosoasetofenon'un 0.05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV - V(ml) titrasyon eğrisinin I. Türev grafiği.	86
ŞEKİL 5.6.a.Fenilglioksim'in 0.05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu elde edilen mV - V(ml) titrasyon grafiği.	88
ŞEKİL 5.6.b.Fenilglioksim'in 0.05N TBAH ile potansiyometrik itrasyonu u elde edilen mV - V(ml) titrasyon eğrisinin I. Türev grafiği.	88
ŞEKİL 5.7.a.KloroFenilglioksim'in 0.05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV - V(ml)titrasyon grafiği.	91
ŞEKİL 5.7.b.Klorofenilglioksim'in 0.05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV - V(ml) itrasyon eğrisinin I. Turev grafiği.	91
ŞEKİL 5.8.a.p-Klorofenilglioksim'in 0.05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV - V(ml) titrasyon grafiği.	94
ŞEKİL 5.8.b.p-Klorofenilglioksim'in 0.05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV - V(ml) titrasyon eğrisinin I. Türev grafiği.	94
ŞEKİL 5.9.a.p-Klorofenilkloroglioksim'in 0.05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV - V(ml) titrasyon grafiği.	97

- ŞEKİL 5.9.b.p-Klorofenilklorogliksim'in 0.05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV - V(ml) titrasyon eğrisinin I. Türev grafiği. 97
- ŞEKİL 5.10.a.İsonitrosofenilasetofenon'un 0.05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV - V(ml) titrasyon eğrisi. .100
- ŞEKİL 5.10.b.İsonitrosofenilasetofenon'un 0.05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV - V(ml) titrasyon eğrisinin I. Türev grafiği.100
- ŞEKİL 5.11.a.Naftilgliksim'in 0.05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV - V(ml) titrasyon eğrisi. .103
- ŞEKİL 5.11.b.Naftilgliksim'in 0.05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV - V(ml) titrasyon eğrisinin I. Türev grafiği.103
- ŞEKİL 5.12.a.Naftilklorogliksim'in 0.05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV - V(ml) titrasyon eğrisi..106
- ŞEKİL 5.12.b.Naftilklorogliksim'in 0.05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV - V(ml) titrasyon eğrisinin I. Türev grafiği.106
- ŞEKİL 5.13.a.1.2-Bis-(İsonitrosofenilimino)benzen'in 0.05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV-V(ml) titrasyon eğrisi.. . . .109
- ŞEKİL 5.13.b.1.2-Bis-(İsonitrosofenilimino)benzen'in 0.05N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV - V(ml) titrasyon eğrisinin I.Türev grafiği.109

SİMGELER ve KISALTMALAR

AN	: Asetonitril
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMFA	: Dimetilformamid
THF	: Tetrahidrofuran
Et	: Etil
DKE	: Doymuş Kalomel Elektrod
ynp	: Yarı nötralizasyon potansiyeli
FF	: Fenolftalein
MO	: Metiloranj
TBAH	: Tetrabutylamonyumhidroksit
MK	: Metil kırmızısı
B	: Baz
E	: Potansiyel mV
HA	: Monoprotik asit
M	: Molarite
N	: Normalite
µL	: Mikrolitre
mL	: Mililitre
2-PrOH	: İzopropanol
t-Bu	: Tersiyer butil
R	: Alkil
H-bağ	: Hidrojen bağı
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
IR	: İnfrared spektrometresi
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi
Ar	: Aromatik
Ac	: Asetat
ynp	: Yarı nötralizasyon potansiyeli

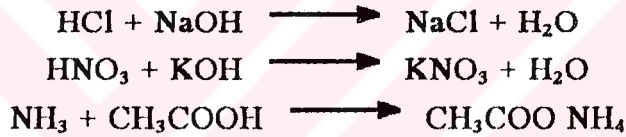
1.GİRİŞ

Sulu ortamda bir asitle bir baz arasında meydana gelen

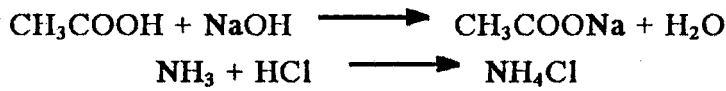


reaksiyonuna, nötralleşme reaksiyonu bu reaksiyon üzerine kurulu tayin metoduna da nötralimetri denir. Tanım her ne kadar reaksiyon sonunda ortamın nötral olmasını ima ederse de, bu duruma (nötral olma) her zaman rastlanmaz.

Aşağıda asit ve bazların verdiği reaksiyonlarda ortam nötraldir. Çünkü, asit ve bazların iyonlaşma dereceleri birbirine çok yakındır.



Aşağıdaki reaksiyonlara da nötralleşme reaksiyonu denirse de, gerçekte ortam nötral değildir. Birincide bazik, ikincide ise asidiktir. Nötralleşme reaksiyonlarının büyük çoğunluğu bu gruptandır.



Her asit ve baz, titrimetride ve nötralimetride kullanılmaz. Bu amaçla kullanılacak asit ve bazlarda aranan başlıca özellikler şunlardır.

- 1-Sulu ortamda önemli ölçüde iyonlarına ayrılmaları,
- 2-Seyreltik çözücülerde uçucu olmamaları,
- 3-Seyreltik çözeltilerinin hava ve ışıktan kolayca etkilenmemeleri,
- 4-Ortamda teşekkül eden tuzların suda çözünmeleri gerekir[1].

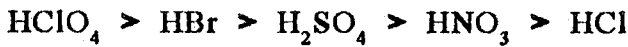
Titrimetrik reaksiyonların en başta gelen özelliklerinden birisi, reaksiyonun tamamlanır olmasıdır. Asitlik ve bazlık sabitleri 10^{-8} ve daha

küçük olan asit ve bazların titrasyonları bu şartı taşımadığı için sulu ortamda direkt olarak titre edilemezler. Bu nedenle, bu tür asitlerin titrasyonları başka bir ortamda yapılır. Ne var ki, susuz ortamda yapılan bu tip titrasyonlar, sulu ortamda olduğu gibi temel prensiplere ve kantitatif ölçülere dayanmazlar. Yalnız asit ve baz reaksiyonlarının kalitatif yönlerinin daha iyi aydınlanmasına yardım eder [2].

Suyun dışındaki, diğer çözücüler içinde cereyan eden reaksiyonlara "Susuz Ortam Reaksiyonları" denir. Ancak, pek doğru olmamakla beraber bazı çözücülerin suyla karıştırılmasından meydana gelen çözücülerdeki reaksiyonlara da susuz ortam reaksiyonları denilmektedir [2].

Geçen yüzyıl içinde, çoğu kimyasal maddenin sulu çözeltisindeki iyonik halleri, iyon hareketlilikleri, iyonik şiddetleri ve bunlardaki farklılıkların karşılaştırılması konusunda yeterli bilgi edinilmiştir. Bununla beraber, susuz çözücülerdeki çalışmalar 1950'li yıllara kadar çok az yapılmış, bundan sonraki yıllarda ise bu konuya biraz daha fazla önem verilmeye başlanmıştır. Susuz ortamdaki çalışmalara son yıllarda önem verilmeye başlanmasının sebeplerinin başında, uzay ve atom enerjisi üzerindeki çalışmalarda çok saf metallere ihtiyaç duyulması gelmektedir. Bu metallerin koordinasyon bileşikleri susuz çözücülere ekstrakte edilerek oldukça saf metal ve metal bileşikleri elde edilmiştir. Bu sebeple, susuz ortamdaki iyonik maddelerin doğası ve bu sistemlerdeki kimyasal özelliklerinin anlaşılması gerekmektedir. Bunun için ise, dielektrik sabiti geniş bir skalada değişen ve solvatlama kabiliyetleri farklı çözücülerdeki, çözünen madde-çözücü ilişkilerini anlamak için çok dikkatli ölçümlerin yapılması zorunlu olmuştur [3]. Bunun yanısıra suda çözünmeyen organik bileşiklerin, asitlik, bazlık, spektroskopik özellikler ve iyon hareketliliği gibi bazı özellikleri susuz ortam çözücülerinde incelenebilmiştir.

Sulu ortamda kuvvetli asitleri, asitlik sırasına göre sıralamak suyun seviyeleme etkisi nedeniyle mümkün olmamıştır. Halbuki susuz asetik asit ortamında yapılan çalışmalar kuvvetli asitlerin de kendi aralarında bir kuvvetlilik sırasına sahip olduğunu göstermiştir. Bu sıra şu şekildedir;



Ayrıca, çok zayıf asitler ve bazlar su ortamında titre edilememektedir. Buna sebep olarak; asit ve bazın asitlik ve bazlık sabitlerinin çok küçük olması ve suyun 14 pH birimlik bir pH skalasına sahip olması gösterilebilir. Halbuki

bazı çözücülerde bu skala 25-30 pH birime kadar çıkabilmekte ve çok zayıf asit ve bazların dönüm noktaları tesbit edilebilmektedir. Bunun yanısıra, çok zayıf asitler bazik karakterli çözücüler içinde, çok zayıf bazlar ise asidik karakterli çözücüler içinde titre edilebilmektedir. Mesela su ortamında çok zayıf baz olan ürenin asidik bir çözücü olan asetanhidritte güzel bir "S" eğrisi vererek titre edilebileceği gösterilmiştir [4].

Kimyasal bağlar üzerinde ortaya atılan görüşlerin önem kazanması ve instrümental metodların gelişerek çoğalması da bilim adamlarını susuz ortam çalışmalarına iten başlıca sebeplerdendir.

Oksimler basitçe, aldehit ve ketonların hidroksilaminle bir kondensasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Oksim kelimesi genel bir isimlendirmedir [5].

Oksimler genellikle renksiz, orta sıcaklıklarda eriyen katı maddelerdir. Oksimler hidroksil grubundan dolayı zayıf asidik, C = N - grubundan dolayıda zayıf bazik karakterde olan amfoter maddelerdir. Bu sebeple suda az, sulu NaOH' de çok çözünürler. Sulu CO₂ 'de (H₂CO₃) çökerler. Basit oksimlerin pKa' ları 10 ile 12 arasındadır [6]. Vic-Dioksimler ise mono oksimlerden daha kuvvetli asidik özellikler gösterirler ve pKa ları 7 - 10 arasında değişir [5].

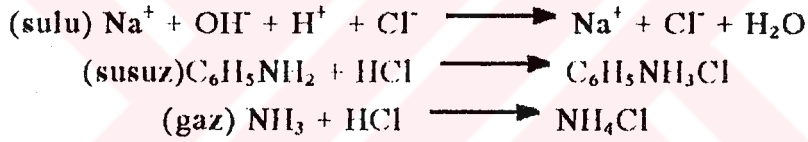
Oksim bileşiklerinin biyolojik yapılarının önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında anti tümör etkisinin bulunması, komplekslerinin "özellikle vic-Dioksim komplekslerinin " üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Vic-Dioksim komplekslerinin, vitamin B₁₂ ve bitkilerin klorofil renk maddesine benzerliğinden dolayı, biyolojik yapıların aydınlatılmasında kullanılması oksimlerin önemini arttırmıştır. Bu sebeple, bunların kimyasal özelliklerinin çeşitli ortamlarda incelenmesi, bu maddelerin özelliklerinin daha iyi tanınmasına yardımcı olacaktır.

Endüstride boya sanayiinde ve biyolojik mekanizmaların aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılan ve anti tümör etkisinden dolayı kanser araştırmalarında da önem kazanan vic-dioksimler ve steroizomerlerinin susuz ortamdaki titrasyonları gün geçtikçe daha fazla ilgi toplamaktadır. Literatürde bu bileşiklerin ve komplekslerinin asitliklerini inceleyen bazı çalışmalara az sayıda da olsa rastlanmaktadır. Bu alandaki çalışmalara faydalı olması düşüncesiyle, bölümümüzdeki çalışma imkanları da göz önünde bulundurularak, bazı substitue vic-dioksimlerin pKa değerlerinin susuz ortamda potansiyometrik titrasyonla bulunması ve bu sonuçların literatüre kazandırılması çalışmamızın amacını teşkil etmiştir.

2. TEORİK KISIM

2.1. Asit-Baz Tanımları

En genel anlamda asit-baz tanımı Lewis tarafından yapılmıştır. Lewis'e göre bir asit, elektron alabilen veya elektron çiftine katılabilen, baz ise elektron verebilen veya elektron çifti taşıyan maddedir. Bu tarife asit ve bazların elektron tarifi denir. Diğer bir tarif Lowry-Bronsted tarafından verilmiş olan asit ve bazların proton tarifidir. Bu tarife göre; Asit proton verebilen, baz ise proton alabilen bir maddedir. Protonun alınıp verilmesi genellikle sulu, susuz ve gaz ortamda olabilir. Sulu ortamdaki proton alış-verişi iyonlar, susuz ortamdakiler ise moleküller arasındadır[7].



Analitik kimyada ortam genellikle su olduğundan, bir asit sulu ortamda H^+ verir. Protonun yük yoğunluğu çok büyük olduğundan ortamda yalnız halde kalamaz ve bir molekül su koordine ederek H_3O^+ haline dönüşür. Bu iyon, hidroksonyum veya hidronyum iyonu denir. Protonun sulu ortamdaki gerçek durumu H_3O^+ olmasına rağmen, kısalığından dolayı genellikle H^+ şeklinde kullanılır[8].

2.2. Asit ve Bazların Sınıflandırılması

Molekülgram veya formülgram başına bir iyongram proton veren maddelere monoasit veya monobazik asit veya monoprotik, iki veya daha fazla proton veren maddelere de poliasit veya polibazik asit veya poliprotik asitler denir. Bu bir sınıflandırmadır. Asit ve bazları değişik şekillerde sınıflandırmak mümkündür.

Asitler ve bazlar sulu çözeltilerinde seyreltikçe (0,1-0,01M) iyonlarına ayrılma derecelerine göre;

-Kuvvetli

-Zayıf

-Çok zayıf olmak üzere üçe ayrılır.

Kuvvetli asitler, analitik kimya çözeltileri sınırları içinde %100'e çok yakın bir oranda iyonlarına ayrılan maddelerdir. Zayıf asitler sulu ortamda yüzde birkaç oranında iyonlarına ayrılan asitlerdir. Böyle asitler ortamda bir denge meydana getirirler. Asidin dengesinden başka ortamda suyun iyonlaşma dengesi de kurulur. Çok zayıf asitler ise, çok seyreltik çözeltilerinde bile suda pek az iyonlarına ayrılan asitlerdir. Böyle asitlerin asitlik sabiti 10^{-9} ve daha küçüktür.

2.3.Konjüğe Asitler ve Bazlar

Bir asitle bir baz reaksiyona girer ve ortamda yine bir asit ve baz meydana gelir.Bu yeni meydana gelen çifte, daha önceki asit ve bazın konjüğe çiftleri denir.HA bir asit B de bir baz olmak üzere,



reaksiyonu yazılabilir. Bazı istisnalarla tüm katyonlar asit,anyonlar ise bazdır. İstisnalara başlıca örnekler, HSO_4^- H_2PO_4^- gibi maddelerdir. Bunlar anyon olmalarına rağmen sulu ortamlardaki reaksiyonları asidiktir. Bir anyonun asit veya baz özelliği göstermesi ihtiva ettiği protonların oynaklık derecesine bağlıdır[7].

2.4. Asitler ve pH

H^+ iyonu konsantrasyonunun (daha doğrusu aktifliğinin) -logaritmasına pH denir.

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log [\text{H}^+].f_{\text{H}^+}$$

pH bir pH-metre ile ölçüldüğü zaman, ölçülen konsantrasyon değil hidrojen iyonu aktifliğinin negatif logaritmasıdır. Kolaylık olması için, pH denildiği zaman;

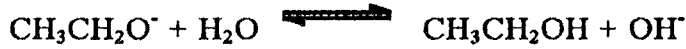
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad \text{kullanılır.}$$

25°C de 10^{-7} M dan daha büyük konsantrasyonda H^+ içeren bir çözelti asidik, 10^{-7} M dan daha az H^+ içeren çözeltiye de bazik çözelti denir.

Her ne kadar bir çok çözeltinin pH'sı 0-14 arasında değişmeğe ise de bunlar sınır değildir. Örneğin pH'nın -1,00 olması demek $-\log a_{\text{H}^+} = -1,00$ veya $a_{\text{H}^+} = 10$ demektir. Bu aktifliğe derişik kuvvetli asit çözeltilerinde kolaylıkla ulaşılabilir. Yüksek iyonik şiddetlerdeki aktiflik katsayıları birden büyük olduğu için 12 M HCl çözeltisinin pH'sı yaklaşık -2,8 dir[3].

2.5. Seviyeleme Etkisi

Belirli bir çözeltinin tabiatı, en kuvvetli asitler ve bazların bu çözücüde ne kadar kuvvetli olduğunu belirler. Bir sulu çözelti için, en kuvvetli asit H_3O^+ ve en kuvvetli baz OH^- dir. [9]. H_3O^+ dan kuvvetli (proton verici) bütün asitler H_3O^+ oluşturmak için suya proton verirler. OH^- 'den kuvvetli olan bütün bazlar H_2O ' dan H^+ alarak OH^- iyonunu oluştururlar. H_3O^+ 'dan güçlü olan bir asidin gücünün, H_3O^+ değerine düşürülmesi ve OH^- 'den güçlü olan bir bazın gücünün, OH^- değerine düşürülmesi seviyeleme etkisi olarak adlandırılır. Örneğin, OH^- den daha kuvvetli baz olan etoksit suda çözüldüğü zaman OH^- vererek reaksiyona girer.



Hidroksit etoksitten daha kuvvetli baz olsaydı, yukarıdaki reaksiyon sağa değil sola kayardı[9].

2.6. pKa

pKa terimi, asitlerin denge sabiti K_a 'nın negatif logaritmasını gösterir.

$$\text{pKa} = -\log K_a = -\log \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

Ka artarken, pKa azalır. pKa ne kadar küçükse asit o kadar kuvvetlidir. Genel olarak HA şeklinde gösterilen bir asidin asitlik sabitiyle, bu asidin konjüge bazı A- nin bazlık sabiti arasında,

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Şeklinde bir bağıntı vardır [3].

2.7. Asit -Baz Titrasyonları

Asitler ve bazlar gerek cins gerek konsantrasyon ve gerekse kuvvetlilik bakımından, çok farklı olduklarından, çeşitli titrasyon eğrilerinden söz edilir. Her titrasyon özel bir indikatör yanında yapılır. Titrasyon için uygun indikatör seçimi çok önemli bir iştir. İndikatörün rengine pH'dan başka faktörlerde tesir eder. Bu faktörler şunlardır;

- Sıcaklık
- Konsantrasyon
- Organik çözücüler
- Kolloidal tanecikler.

Özellikle son iki faktör indikatör renk değiştirme pH'sını bir pH biriminden fazla değiştirebilir. Bundan dolayı sadece indikatör seçmek ve titrasyon teorisini bilmek yetmez, ortam hakkında da yeterli bilgi sahibi olmak gerekir.

Sulu ortamda gerçekleştirilen titrasyon reaksiyonlarında;



temel olayı meydana gelir. Asit veya baz ister kuvvetli olsun, isterse zayıf olsun bir miliekivalent -gram baz veya asidi nötürleştirir.

Monoasit ve monobazların titrasyonlarında konsantrasyon olarak genellikle normalite poliasit ve polibazlarda ise molarite kullanılır. Çünkü, poliasitler veya polibazlar basamaklı olarak titre edilirler[10].

2.7.1.Kuvvetli bir asidin kuvvetli bir bazla titrasyonu

Her ikisi de monofonksiyonel olan kuvvetli bir bazla kuvvetli bir asidin titrasyon eğrisinin çizilmesinde gereken verilerin elde edilmesi için yapılan hesaplamalar; asidin, bazın ve meydana gelen tuzun tamamıyla dissosiyeye olması sebebiyle doğrudan doğruya yapılır.

Hesaplama tarzı örneklerle daha iyi anlaşılacaktır.

100ml 0,10 M Kuvvetli bir mono asit çözeltisinin 0,10 M kuvvetli bir mono bazla titrasyonu,

$$[H^+] = \text{Asidin molaritesi} = 0,10 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 1,00$$

Örneğin 5 ml baz ilave edildiğinde;

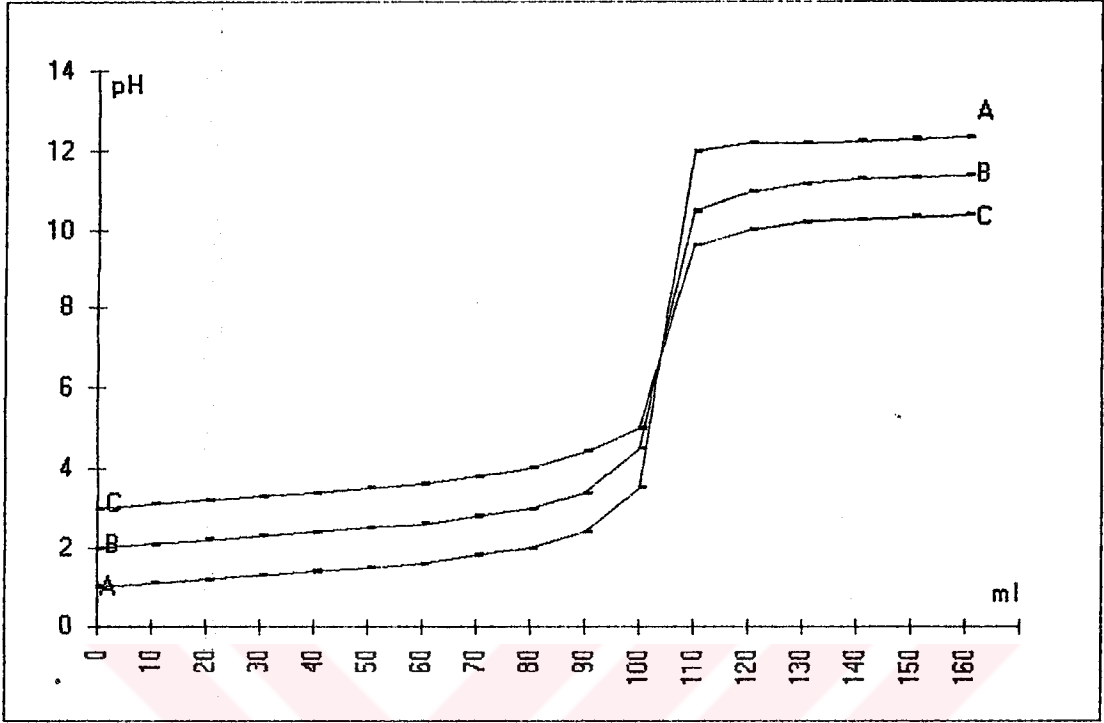
Başlangıçtaki asit miktarı	: 10,00 mmol
İlave edilen baz miktarı	: 0,50 mmol
Artan asit miktarı	: 9,50 mmol
Toplam çözelti hacmi	: 105,00 ml

$$[H^+] = 9,50 / 105,00 = 0,09M \Rightarrow \text{pH} = 1.04$$

Benzer hesaplamalar, ilave edilen bazın hacmine bağlı olarak aynı şekilde yapılır ve bulunan pH değerleri ordinata, ilave edilen bazın hacmi absise yerleştirilerek grafik çizilir. Şekil 2.1

2.7.2.Kuvvetli bir bazın kuvvetli bir asitle titrasyonu.

Monoekivalent bir bazın kuvvetli bir monoprotik asitle titrasyonu yukarıda verilen eğrilerin tersidir. Aynı tarzda fakat $[H^+]$ yerine $[OH^-]$ koymak suretiyle hesaplama yapılır. Titrasyon eğrisi üzerindeki her bir nokta, asitin titrasyon eğrisi üzerindeki tekabül eden pH değerini 14,00'den çıkarmak suretiyle bulunabilir. Başka bir deyişle; bazın titrasyon eğrisi buna tekabül eden asidin titrasyon eğrisinin aynadaki görüntüsüdür ve asidin titrasyon eğrisinin $\text{pH} = 7,00$ 'den geçen ve absis eksenine paralel olan bir doğruya göre simetriğini bulmakla elde edilebilir [11].



Şekil 2.1. Kuvvetli bir monoasidin kuvvetli bir monobazla titrasyonunda, derişimin titrasyon eğrisine etkisi

A Eğrisi : 0,1 M HA + 0,1 M BOH

B Eğrisi : 0,01M HA + 0,01 M BOH

C Eğrisi : 0,001M HA + 0,001 M BOH

2.7.3.Zayıf bir asitin kuvvetli bir bazla titrasyonu.

Zayıf asit kuvvetli baz titrasyonuna örnek olarak CH_3COOH , NaOH çifti örnek alınabilir. $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Ortamda 100 ml 0,1 N CH_3COOH olduğunu kabul edelim:

a -Titrasyon başlangıcında;

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} \Rightarrow \text{pH} = 2,87$$

Ortama 1 damla titrant ilavesinden ekivalent noktasına kadar, titrant çözeltisinde $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ tamponu bulunur ve pH hesapları $\text{PH} = \text{pKa} + \log \text{CB/CA}$ bağıntısı ile yazılır [12].

b -Ortama 20 ml baz ilave edildiğinde $\text{pH} = 4,14$

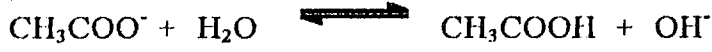
c -30 ml baz ilave edildiğinde $\text{pH} = 4,35$

d -50 ml baz ilave edildiğinde pH = 4,74

e -90 ml baz ilave edildiğinde pH = 5,70

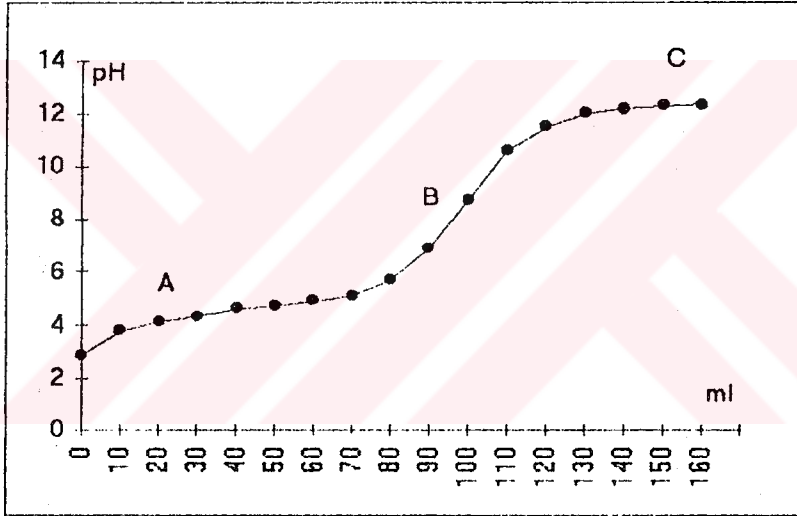
f -99 ml baz ilave edildiğinde pH = 6,74 olur.

g -100 ml 0,1 N NaOH ilave edildiğinde ortamda bulunan asit tamamen CH_3COONa haline dönüşür. Böyle bir tuz hidroliz olduğundan ve anyonun bazlık derecesi kationun asitlik derecesine nazaran daha kuvvetli olduğundan, çözelti zayıf bazik özellik gösterir.



$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{CH}_3\text{COO}^-] = K_b$$

pH = 8,72 bulunur.



Şekil 2.2. 100ml 0,1 N CH_3COOH 'in 0,1 N NaOH ile titrasyon eğrisi

A Bölgesi : Tampon,

B Bölgesi : pH sıçraması (ekivales noktası)

C Bölgesi : Aşırı kuvvetli baz bölgesi

h- Ekvilans noktasının ötesinde çözelti tampon olmaktan çıkar ve ortamın pH'sını aşırı NaOH konsantrasyonu tayin eder. 110 ml NaOH ilavesindeki pH'yı hesap edersek;

Artan baz miktarı : 1,00 mmol olacaktır.

Toplam hacim : 210 ml

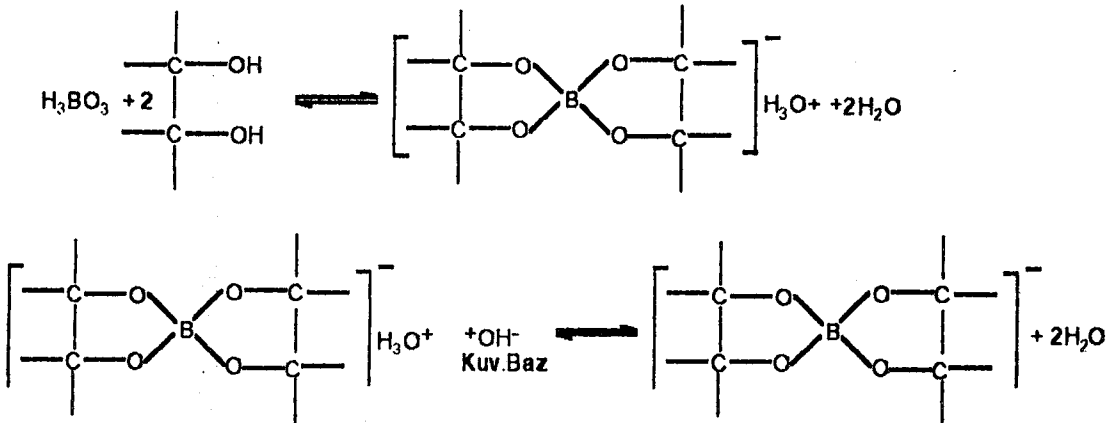
$pOH = -\log [OH^-] = -\log (1\text{mmol} / 210 \text{ ml}) = -\log 4,76.10^{-3}$ $pOH = 2,32$ olarak bulunur.

2.7.4.Çok zayıf asitlerin ve bazların titrasyonu

Çok zayıf asitlerin kuvvetleri, ortama ilave edilen yardımcı maddelerle artırılır ve ondan sonra titre edilir.

2.7.4.1.Borik asit titrasyonu

Asitlik sabiti, $K_a = 5.10^{-6}$ olan borik asit (H_3BO_3) çok zayıf bir asit olduğu için, kuvvetli bir bazla doğrudan titre edilemez. Borik asit çözeltisine mannitol, furuktoz gibi polihidroksi kompleksleyicilerden biri ilave edilerek, borik asitle bir kompleks oluşturmaları sağlanır.bu kompleks, $K_a = 7.10^{-6}$ olan zayıf bir mono asit gibi davranır ve titrasyonu kuvvetli bir bazla yapılabilir(fenolftalein yanında). Kompleks oluşumu ve kompleksin oluşumuna ait reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Yukarıda verilen reaksiyonlarda da görüleceği üzere, borik asidin bu titrasyondaki tesir değeri $n = 1$ dir.

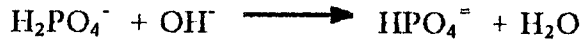
Bor tuzları doğada, alkali ve toprak alkali metallerin boratları şeklinde bulunur. Bu tuzlar kuvvetli asitlerde çözünürler. Bu şekilde elde edilen çözeltide çözme işleminden artan kuvvetli asit ve oluşan çok zayıf asit H_3BO_3 vardır. Bu iki asidin titrasyonunda önce kuvvetli asit metiloranaj yanında titre edilerek sarfiyat belirlenir. Ortama yeteri kadar mannitol ve fenolftalein ilave edildikten sonra, ayarlı NaOH çözeltisi ile titre edilir. FF indikatörü yanında yapılan sarfiyat, B_2O_3 veya H_3BO_3 için yapılan sarfiyattır[13].

2.7.4.2.Fosforik asit tirasyonu

Fosforik asit üç basamakta iyonlaşan bir triasittir. Sırası ile asitlik sabiti; $1,1 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-7}$ ve $3,6 \cdot 10^{-13}$ 'dür. Bu değerler birinci asitliği Metiloranaj yanında,



ikinci asitliğinin FF yanında,

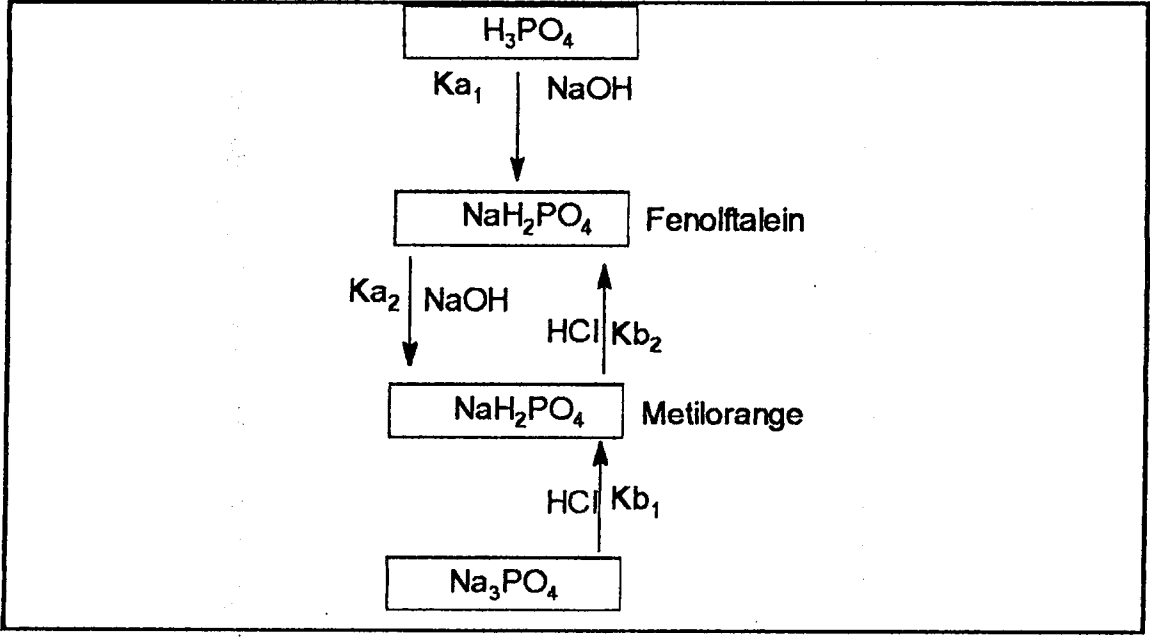


NaOH gibi kuvvetli bir alkali ile titrasyonunu mümkün kılar.

Bunun tersi bir uygulama ile Na_3PO_4 , HCl gibi kuvvetli bir asitle yukarıda belirtilen çift indikatör yanında titre edilebilir. İlk basamakta PO_4^{3-} iyonu HPO_4^{2-} a dönüşür ve bu dönüşüm FF pH aralığına, ikinci basamak ise HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ e dönüşmesidir. Bu dönüşümde MO pH aralığına uygundur.

Aşağıdaki şekilde H_3PO_4 'in NaOH ile, Na_3PO_4 'ın HCl ile titrasyonları MO ve Metilkırmızı indikatörleri yanında gösterilmiştir şekil 2.3.

Fosfat asidinin üçüncü asitliğini hiçbir indikatör yanında NaOH ile titre etmek mümkün değildir ($K_{a3} = 3,6 \cdot 10^{-13}$) [13].



Şekil 2.3. H₃PO₄'ün NaOH ile, Na₃PO₄'ün HCl ile titrasyonları



Bu durumda H₃PO₄'ün tesir değeri n = 3 olur.

2.7.5. Asit baz titrasyonlarındaki hatalar

Bir titrasyon sonucundaki hatalar, numunenin tartımındaki hatadan, çözeltinin pipetle alınmasındaki ve okunmasındaki belirsizlikten, büretteki önüne geçilmeyen kaçaklardan, sıcaklık değişiminden, numune çözeltisindeki safsızlıktan, daima aynı indikatörle titrasyon yapılsa dahi renk tonunu ayırt etmedeki ve diğer çeşitli büyüklükte sonuca değişik derecede etki eden hatalardan kaynaklanır. Öyle ki; aynı numune ile ve aynı şartlar altında yapılan bir seri titrasyon işleminin herbirinin sonucu bir miktar sapar. Bu sapmalara rastgele hatalar denir. Bunların büyüklüğüne ve tekrarlama derecesine bağlı olarak bir titrasyonun hassasiyeti yüksek veya düşük olur.

Rastgele hatalardan tamamen kaçınılamıyacağından, bunlar ancak işlemlerde dikkat edilerek azaltılabilir.

Sistemik hata olarak bilinen bir başka hata tipi, uygulanan metotta ilgilidir. Böyle bir hata sonucun doğru değerden tek yönde çok büyük oranda sapmasına neden olur ve bunun büyüklüğü titrasyon sonucunun rakamları mertebesindedir.

Bununla beraber her sistemik hatanın rastgele bileşeni ile bir arada olması nedeniyle pratikte rastgele hata ile sistemik hatayı ayırmak zordur. Bu, özellikle titrimetrideki damla hatasında doğrudur. Bitim noktası yakınında birkaç damla titrant ilave edildiğinde titrasyonda renk değişimi gözlenir. Bir sıra titrasyonda sonuncu damlanın ilavesinden önceki bitim noktasına yaklaşmanın hassasiyeti, değişik ve tabii ki, az bir titrant ilavesindeki fazlalık, titrasyondan titrasyona farklı olacaktır. Küçük titrant hacimleri kullanıldığında artan bu hata eğer büyük hacimde titrant kullanılırsa ihmal edilebilir. Damla hatası çoğu zaman gözün ayırt etme hatasını da ihtiva eder. Dikkatli çalışmada gerekirse renk kıyaslama çözeltisi kullanılması ve titrasyonun bir damladan daha az miktarda tamamlanması sağlanırsa, damla hatası azaltılabilir.

İndikatör hatası büyük bir sistemik hatadır. Zayıf asit ve zayıf baz halindeki indikatör, titre edilen veya titrant olarak kullanılan bazı maddeleri sarfeder. Sadece çok az bir indikatör ilave edildiğinden, genellikle bu hata ihmal edilebilir. Bununla beraber az numune ve seyreltik titrantlarla çalışılması halinde hata önemli ölçülere varır ve şahit deneme veya başka şekilde ortadan kaldırılması gerekebilir.

Bütün bu hata ihtimalleri ile doğru bir titrasyon sonucuna ulaşmanın güç olduğu sonucuna varılabilir. Bununla beraber, çeşitli kaynaklardan gelen rastgele hatalar büyüklük ve işaret bakımından farklılık gösterir. Bu nedenle rastgele hatalar birbirini götürür ve net rastgele hata küçük olabilir. İyi cihaz ve dikkatli çalışmayla net rastgele hata yani titrasyonun kesinliği bir veya iki damla ile yani $\pm 0,05-0,10$ ml içerisinde sağlanabilir.

2.8.Susuz Ortam Reaksiyonları

Suyun çözücü olarak kullanılmadığı veya çok düşük oranlarda kullanıldığı reaksiyonlara " susuz ortam reaksiyonları " denir [7].

Bilindiği gibi su, bol ve ucuz olarak temin edilebilmesi, canlılar için tehlikesiz oluşu ve dielektrik sabitinin büyük olması sebebiyle titrimetrik analizlerin gelişmesinde önemli rol oynamış ve yirminci yüzyılın başlarına kadar sulu ortam reaksiyonları güncelliğini korumuştur. Ancak yirminci yüzyılın başlarından sonra bilim ve teknolojideki gelişmelere su ortamındaki reaksiyonlar cevap vermemeye başlamış ve bilim adamlarını sudan başka çözücülerde meydana gelen reaksiyonları aramaya itmiştir.

Suyun yetersiz kaldığı durumları şu şekilde sıralayabiliriz.

a- Birçok organik bileşik suda az çözünmekte veya hiç çözünmemektedir. Aminler ve fenoller buna örnek olarak verilebilir.

b- Açıl klorürü ve asetanhidriti gibi bazı bileşikler su ile reaksiyona girerler.

c- Su yüksek dielektrik sabitine sahip amfiprotik bir çözücüdür. Su içinde en kuvvetli asit H_3O^+ dur ve bu asit anilin gibi çok zayıf bazların titrasyonu için yeterli kuvvette değildir. Aynı zamanda HBr , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , $HClO_4$ yapıları farklı, dolayısıyla asitlik güçleri farklı olması gereken asitler suda çözüldüklerinde H_3O^+ iyonunu verirler. Dolayısıyla bütün bu kuvvetli asitler su ortamında aynı kuvvette görünürler. Buna suyun seviyeleme etkisi denir. Aynı şekilde, su içinde en kuvvetli baz da OH^- dir ve bu da fenol gibi zayıf asitlerin titrasyonu için yeterli kuvvete sahip değildir.

d-Farklı iki asit veya baz grubunu aynı molekül üzerinde bulunduran bileşiklerin pek çoğu sulu ortamda birbirinden bağımsız olarak titre edilememektedir.

Bu ve bunun gibi sebeplerden dolayı sudan başka çözücüler çoğu zaman tercih edilirler.

Susuz ortamın sulu ortama üstünlüklerini de şöyle sıralayabiliriz:

a-Suda çözünmeyen organik maddelerin tayinini mümkün kılar.

b-Seviyeleme etkisi ortadan kalktığı veya bazı çözücülerde farklı bölgelere kaydığı için, su ortamında aynı şiddette görülen bazı asit ve bazların kuvvetlilik sırası tespit edilebilmektedir.

c-Suyun çalışma pH aralığı 14'dür. Halbuki susuz ortam çözücüleri ile 25-30 pH birimlik bir aralıkta çalışmak mümkün olmaktadır. Bu da bize birkaç fonksiyonlu gruba ihtiva eden madde veya madde karışımlarının dönüm noktalarının bir skalada gösterilmesini sağlamaktadır.

d-Sulu ortamda sadece Bronsted asitleri titre edilebildiği halde sulu ortamda hem Bronsted, hem de lewis asitleri titre edilebilmektedir.

e-Su ortamında bozulan bazı ilaç aktif maddelerinin titrasyonu susuz ortamda yapılabilmektedir.

f-Çeşitli organik çözücüler karıştırılarak dielektrik sabiti farklı pek çok yeni çözücü sistemleri elde edilebilmektedir.

g-Suda çözünse bile dissosiasyon sabiti 1.10^{-8} 'den daha küçük asit ve bazlar sulu ortamda titre edilemezler. Bunların titrasyonu uygun susuz ortamlarda mümkün olmaktadır [3,7,9].

2.9.Susuz Ortamda Asit-Baz Titrasyonları

Susuz ortam asit ve bazları denince akla hem bronsted hemde lewis asit ve bazları gelir. Ancak su ortamında olduğu gibi susuz ortamda da üzerinde en çok durulan asit ve bazlar Bronsted asit ve bazlarıdır. Bir Bronsted asidi genel olarak HA, bazı da B ile gösterilir. HA asidi protonu verdiği zaman geride kalan anyon $[A^-]$, HA asidinin konjuge bazı, B'de proton aldığı zaman meydana gelen katyonu $[BH^+]$, B bazının konjüge asidi denir.

Bir HA asidinin yanında veya ortamında, üzerindeki protonu aktaracağı bir başka madde (molekül veya iyon) yoksa HA'nın asitliğinden söz edilemez.

Asit-baz reaksiyonlarında genel olarak asit veya baz çözücüdür. Buna göre bir HA asidinin denel olarak bulunan asitliği kendisinin hipotetik asitliği ile içinde bulunduğu çözücünün hipotetik bazlığının çarpımına eşittir. Bir baz için de benzer şeyler söylenebilir. bir asit-baz reaksiyonunda ortam amfiprotik bir çözücü ise HA asidi ile bu çözücü arasında;



dengesi meydana gelir. Bu dengenin sabiti;

$$K_a = [SH_2^+] \cdot [A^-] / [HA] \cdot [SH]$$

dır. Buna göre bir asidin asitliği çözücünün bazlığı oranında artar. Başka bir deyişle bir asit bazik çözücünde çözülünce asitliği artmış olur. Bütün bunlardan titre edilecek zayıf bir asidin kuvvetli bazik bir çözücünde, zayıf bir bazın da kuvvetli asidik bir çözücünde çözülmesi gerektiği sonucuna varılabilir.

2.9.1. Susuz ortamda kullanılan çözücüler ve özellikler

İlk olarak Bronsted 1938 yılında, organik çözücülerini asidik ve bazik özelliklerini temel olarak, 4 ana gruba ayırmıştır. 1968 yılında ise Davis, Bronsted 'in yaptığı sınıflandırmayı genişletmiş ve her bir sınıfı dielektrik sabiti 20 den büyük ve küçük çözücüler diye ikiye ayırmıştır. Ayrıca çok düşük dielektrik sabitinden dolayı, içinde iyonik dengelerden bahsedilmeyen çözücüler inert çözücüler diye ayrı bir sınıfta toplanmıştır. Bu sınıflama geniş bir şekilde çizelge 2.1.'de verilmiştir [14,15,16].

Bu tablonun kesin olarak değil de sadece bir teklif olarak kabul edilmesinde fayda vardır. Tabloda geçen ve çözücülerin sınıflandırılmasında kullanılan bazı terimlerin açıklanması.

Amfiprotik, çözücünün hem asidik hem de bazik karakterinin olduğunu ifade etmektedir. Bu gibi hem asidik hem de bazik karakteri benzer olan çözücüler nötral, sudan daha kuvvetli asit ve daha zayıf baz özeliği gösteren

çözücüler *protojenik*, sudan daha kuvvetli baz daha zayıf asit özelliği gösteren çözücüler ise *protofilik* çözücüler olarak adlandırılmıştır.

Amfiprotik çözücüler genel olarak SH şeklinde gösterilirler. Böyle çözücüler,



$K_{\text{SH}} = [\text{SH}_2^+] \cdot [\text{S}^-]$ otoprotoliz dengesi ile karakterize edilirler [7].

Çizelge 2.1. Çözücülerin gruplara ayrılması, pK_{SH} değerleri ve bazı fiziksel sabitleri.

Çözücü	pK_{SH}	D	μ	η
Amfiprotik				
nötral				
su	14,2	78	1,83	0,89
metanol	16.5	33	1.71	0.54
etanol	18.7	24	1.70	1.08
n-prıpanol	19.2	20.3	1.68	2.00
i-propanol	20.6	19.4	1.66	2.08
n-bütanol	21.6	17.5	1.66	2.56
t-bütanol	≈22	12	1.66	-----
etilen glikol	15.8	38	2.28	16.9
protojenik				
formikasit	6.2	58	1.82	1.97
asetik asit	14.5	6	-----	1.23
protofilik				
etilendiamin	>33	13	1.99	1.54

Çizelge 2.1. (Devamı)

Çözücü	pK _{SH}	D	μ	η
formamid	-----	109	3.73	3.30
DMSO	≈33	46	3.96	1.96
hegzametilfosfatriamin	-----	29.6	5.30	3.25
amonyak	33	17	-----	-----
N-metilasetamid	-----	119	-----	-----
N-metilformamid	-----	174	-----	-----
DMF	18	37	3.86	0.796
Pridin	-----	12	2.23	0.83
THF	-----	6.5	1.71	0.45
Dioksan	-----	2.2	0.45	1.20

protofobik

Propilenkarbonat	-----	64	4.98	2.53
sülfolan	-----	44	4.81	10.3
Asetonitril	>33	36	3.92	0.34
Nitrometan	-----	36	3.56	0.610
Aseton	-----	21	2.88	0.304
Metilisobütilketon	-----	12	2.79	0.55

İnert ()*

1,2dikloraseton	-----	10	1.4	0.73
Kloroform	-----	5	1.15	0.59
Korobenzen	-----	2.5	0	0.839
n-oktan	-----	2	0	0.515
Benzen	-----	2	0	0.60
Karbontetraklorür	-----	2	0	0.88

(*) Hiçbir şekilde proton alıp vermiyor ve bunlar için bir pH 'dan bahsedilmiyor [7,17,18].

Dengedeki SH_2^+ 'ya Liyonyum iyonu , S^- 'ye Liyat iyonu adı verilir. Aprotiklik ise genellikle otoprotoliz dengesi meydana getirmeyen ve çok zayıf asitlik gücüne sahip çözücülerini ifade etmektedir. Ayrıca tablo 2.1. 'deki örnekler incelenecek olursa DMSO'in hem amfiprotik protofilik çözücüler sınıfında, hem de aprotik dipolar protofilik çözücüler sınıfında yer aldığı görülür. DMSO'in Dimsil isminde kararlı bir liyat iyonunun olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla DMSO'in amfiprotik karakteri vardır. Ancak daha önceki literatürlerde aprotik olarak sınıflandırıldığından bundan sonra da karışıklığa sebep olmamak amacıyla aprotik çözücüler sınıfına dahil edilmiştir.

Ayrıca tabloda görülmeyele beraber pekçok inorganik çözücü de susuz ortam olarak kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak pek çok erimiş inorganik halojen tuzları verilebilir [19,20,21].

Çizelge.2.2. Organik çözücülerin sınıflandırılması

		Tip No	a	ÖRNEKLER
Amfiprotik	Nötral	1a	+	sı, metanol
		1b	-	t-bütanol, s-heksanol
	protojenik	2a	+	H_2SO_4 HF , HCOOH
		2b	-	HAc
	protofilik	3a	+	DMSO, formamid , tetrametilüre
		3b	-	Etilendiamin, tetrametilguanidin
Aprotik	dipolar protofilik	4a	+	DMF, DMSO
		4b	-	Piridin, Dioksan, THF
	dipolar protofobik	5a	+	Asetonitril , Aseten , nitrometan
		5b	-	Metilzobütülketon , metiletilketon
	inert	5c	-	Alifatik hidrokarbonlar , CCl_4 , Benzen

a- + lar dielektrik sabiti 20 den büyük, - ler ise 20 den küçük olanlar

2.9.2. Susuz ortam çözücülerin sağladığı yararlar

1- Su çok iyi bir çözücü olmasına rağmen, üniversal bir çözücü değildir. Özellikle organik asit ve bazların çok büyük bir çoğunluğunu çözemez. Bu nedenle de bu tür maddelerin titrasyonları su ortamında yapılamaz ve dolayısıyla asit-baz, kompleksleştirme, redoks gibi özellikleri üzerinde bilgi edinilemez. Halbuki suda çözünmeyen bu maddeler susuz çözücü ortamında çözülür ve anılan konularda bilgi edinilir.

2- Su amfiprotik karakterli bir çözücüdür Bundan dolayı su ortamında en kuvvetli asit, H_3O^+ iyonu, en kuvvetli baz ise OH^- iyonudur. Bu suyun dengeleme kuvvetinden dolayı meydana gelir. Bunlardan H_3O^+ anilini titre edecek kadar kuvvetli bir asit, OH^- 'de fenolü titre edecek kadar kuvvetli bir baz değildir. Halbuki susuz ortamlarda böyle bir sınırlama yoktur. Zayıf bazları titre etmek için H_3O^+ 'dan daha kuvvetli asitler, zayıf asitleri titre etmek için de OH^- 'den daha kuvvetli bazlar vardır.

3- Su büyük polar karakteri nedeniyle asit ve baz özelliklerini dengeler (Amfiprotik karakteri bunu pek etkilemez). Örneğin, su ortamında $HClO_4$, HBr , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl gibi asitlerin hepsi de kuvvetli asitlerdir. Kuvvetlilik sıralarında herhangi bir farklılık yoktur. Buna sebep su ortamında bu asitlerin hepsinden de H_3O^+ asidinin meydana gelmesidir. Halbuki gerçek böyle değildir. Bunların kuvvetlilik sırasındaki farklanma ancak susuz (asetik asit ortamında) ortamda ortaya çıkar.

4- Su ortamında sadece Brosted asitleri titre edilebildikleri halde, susuz ortamda hem Bronsted, hem de Lewis asitleri titre edilebilmektedir. Böylece, susuz ortamda yüzlerce asidin titrasyonu mümkün olmakta ve özellikleri ortaya çıkarılmaktadır.

5- Su ortamında titrasyonu mümkün olmayan bazı metal asetatları ve amonyum halojenürleri susuz ortamlarda titre edilebilmektedir.

6- Anhidritlerde ve açillerde serbest kalan asitleri su ortamında tayin etmek mümkün olmadığı halde (su ile reaksiyona girerek bozunmalarından dolayı) susuz ortamda mümkün olmaktadır.

7- Su ortamında çözüldükleri zaman bozunan bazı ilaç aktif maddeleri (amin hidroklorürler gibi) ancak susuz ortamda tayin edilebilmektedir.

8- Su ortamında düşünülmesi bile mümkün olmayan bazı reaksiyonlar susuz ortamda gerçekleşebilmektedir. Örneğin nitrometan ile sıvı N_2O_4 karıştırılır ve bu karışıma bakır bir tel daldırılırsa tel çözünür ve susuz bakır nitrat elde edilir. Aynı reaksiyon tek başına nitrometan veya sıvı N_2O_4 ortamında meydana gelmez.

9- Susuz çözücülerin sayısı çok, ayrıca karıştırılmaları da mümkün olduğundan dielektrik sabiti değişik çözücüler ve çözücü karışımları elde edilebilir. Dielektrik sabiti farklı çözücüler titrasyonda son derece önemlidir.

10- Bir maddenin asitlik ve bazlık özellikleri çözücüye bağlı olarak değişir. Örneğin üre su ortamında son derece zayıf bir baz gibi davranır ve titre edilemez. Buna karşılık asitlik özelliği suya göre daha büyük olan formik asitte titre edilebilir.



Ortamda meydana gelen format iyonu kuvvetli bir asit ile titre edilebilir. Aynı madde sıvı amonyak ortamında ise asit gibi davranır ve,



dengesini meydana getirir. Meydana gelen NH_4^+ kuvvetli bir baz ile titre edilebilir [7].

2.9.3. Susuz ortamda asitler

Asitlerin ve bazların su ortamında kuvvetli olanı oldukça azdır. Bunlara başlıca örnekler ;



18 M ve %98 lik H_2SO_4 tamamen moleküllerden meydana geldiği halde 14 M lik H_2SO_4 'de ;



dengesi büyük oranda sağ tarafa kaymıştır.

6 M lik HNO_3 çözeltisinde %10, 10 M lik HCl çözeltisinde ise % 0,3 molekül bulunur.

$HCOOH$, CH_3COOH , $H_2C_2O_4$ gibi organik asitler de suda çok büyük oranda molekül halindedirler.

Sudan başka çözücüler kullanarak asitler ve bazlar hakkında daha fazla bilgi edinilebilir. Bir çözücü içinde iyonlaşma, genellikle şunlara bağlıdır.

1-Çözücünün dielektrik sabitine,

2-Çözücünün solvasyon meyline (Çözünenin iyonlarını sarma ve onu çözeltiye çekme özelliği).

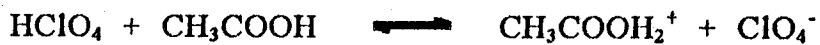
3-Çözücünün asit ve bazlığına

Asitlik sabitleri, alkoller içinde sudakilerine göre 10.000 - 100.000 defa daha küçüktürler. Çünkü alkollerin dielektrik sabitleri suyunkinden çok küçüktür. Buna karşılık sıvı amonyak, sudan daha bazik olduğundan çözdüğü asitler daha çok iyonlarına ayrılırlar. Örneğin, H_3CCOOH bile böyle bir ortamda, tıpkı su ortamındaki HCl , HNO_3 gibi asitlerin seyreltik çözeltilerine benzer, yani % 100 iyonlarına ayrılır.



Böylece, sıvı amonyak asitlerin kuvvet farkını bir nevi ortadan kaldırır ve onları dengeler. Halbuki su sadece kuvvetli denen HCl , HNO_3 , H_2SO_4 gibi asitleri dengeler (seviyeleme etkisi).

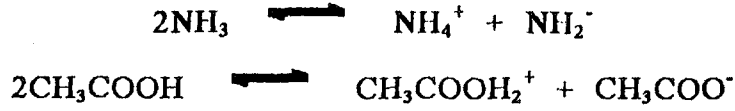
Öte yandan, asetik asit sudan daha kuvvetli asit olduğundan içinde sadece birkaç molekül yaklaşık % 100 iyonlarına ayrışır.



Çözücü olarak sıvı HF, H₂SO₄ gibi daha kuvvetli asitler kullanılacak olursa, asitlerin kuvvetleri daha da zayıflar. Örneğin sıvı HF ortamında HNO₃ baz gibi davranır.



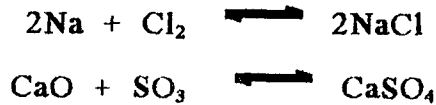
Bazı susuz çözücüler de su gibi iyonlarına ayrılırlar.



Genel olarak içinde cereyan ettiği çözücünün moleküllerini meydana getiren bir reaksiyona nötralleşme reaksiyonu denir. Örneğin sıvı amonyak içinde NaNH₂ baz, NH₄Cl asit gibi davranır ve nötralleşme sonucu ortamda NH₃ molekülleri, benzer şekilde susuz asetik asit ortamında CH₃COONa baz, HCl asit gibi davranır ve nötralleşme sonucu asetik asit meydana gelir. Ancak, aşağıdaki örnekte görüldüğü gibi, susuz ortamda çözücü moleküllerinin meydana gelmediği nötralleşme reaksiyonları da vardır.



Bu reaksiyonda çözücü olarak karbontetraklorür kullanılır. Ama yukarıda görülen reaksiyonlarda olduğu gibi nötralleşme sonucu CCl₄ meydana gelmez. Bu reaksiyonlarda da asit - baz reaksiyonlarında olduğu gibi bir indikatör kullanılır. İndikatör BCl₃ içinde asit rengini gösterir. Bundan başka susuz ortamda cereyan eden;



gibi reaksiyonlar da vardır. Bunlar da tipik nötralleşme veya asit - baz reaksiyonlarıdır. Yukarıda verilen ve daha bunlara binlercesi eklenebilen asit ve baz reaksiyonlarını inceleyen G.N.Lewis'in asit ve baz tanımı özellikle susuz ortamda ve yüksek sıcaklıkta cereyan eden reaksiyonları açıklamakta çok yararlı ve daha genel bir tanımdır [7].

2.9.4.Susuz ortamda asitlerin titrasyonunda kullanılan titrantlar

2.9.4.1.Asidik titrantlar:

Perklorik asit : Perklorik asit en kuvvetli asitlerden biridir. Pek çok organik çözücüde çözünür ve Dioksan, Asetikasit, Nitrobenzen gibi çözücülerde de kararlıdır. Çalışılacak çözücü içinde perklorik asit kararlı ise, titre edicinin o çözücü içinde hazırlanması uygun olur. Bir çok titrasyonda, %70 - 72'lik perklorik asidin asetik asit içinde çözülmesi ile hazırlanan perklorik asit kullanılabilir. Ancak, çok zayıf bazlar titre edilecekse, perklorik asit içerisindeki su, asetanhidrit kullanılarak uzaklaştırılmalıdır. Primer ve sekonder aminler asetanhidritle asetillenmiş bileşikler meydana getirdiği için, bunların titrasyonu yapılacaksa asetanhidritin fazlasından kaçınılmalıdır [22,23].

Asetik asit'in de su gibi seviyeleme etkisi olduğu için bu gibi durumlarda 1,4-Dioksan'da hazırlanmış perklorik asit iyi bir titranttır. Titrant içindeki az miktardaki suyun titrasyona etkisi ihmal edilebilir. Dioksan içinde hazırlanmış perklorik asit, hemen hemen tüm çözücülerdeki titrasyonlarda kullanılabilir [24,25]. Perklorik asidin alkollü çözeltisi titrant olarak kullanılıyorsa kesinlikle ısıtılmamalıdır.Fakat asetik asitteki çözeltisi ısıtılabilmekte, hatta destillenebilmektedir.

Sülfürik asit : Su içinde perklorik asit ile aynı kuvvette olan sülfürik asit, asetik asit ortamında daha zayıf bir asittir. Sülfürik asidin asetik asit içerisindeki dissosiasyon sabiti $10^{-7.24}$ ($5,8 \cdot 10^{-8}$) dür

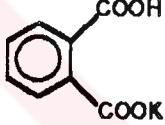
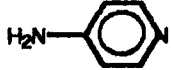
Sülfonik asitler : p-toluen sülfonik asit ve diğer sülfonik asitler bazların titrasyonlarında kullanılmaktadırlar. Bunlar perklorik asitten daha zayıf asitlerdir [24,25].

Lewis asitleri : Çeşitli bazların titrasyonunda lewis asitleri kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_3$ ve $TiCl_4$ 'ü sayabiliriz.

2.9.4.2.Asidik titre edicilerin ayarlanması:

Bu amaçla en çok kullanılan primer standart madde potasyum asit ftalat'tır. Kullanılan diğer primer standartlar aşağıda çizelge halinde verilmiştir.

Çizelge.2.3.Asidik titre edicilerin ayarlanmasında kullanılan çeşitli primer standart maddeler.

Potasyum asit ftalat	
Tris(Hidroksimetil) Aminometan	$(CH_2OH)_3 CNH_2NH$
Difenilguanidin	$C_6H_5 - HNCNH - C_6H_5$ NH
Susuz sodyum karbonat.	Na_2CO_3
Sülfamik asit	$H_2N.SO_3.H$
4-Amino pridin.	

2.9.4.3. Bazik titre ediciler:

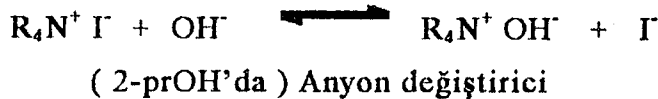
Alkali metal bazları : Potasyum ve sodyum hidroksid'in alkolde hazırlanmış çözeltisi zayıf asitler için iyi bir titre edicidir. Ayrıca zayıf asitler için sodyum ve potasyum metoksit de yaygın bir şekilde titre edici olarak kullanılır. Bunlar, metanolde hazırlandıktan sonra, asidik karakterleri nedeniyle benzen ile seyreltilirler. Asidik karakteri nedeni ile fazla metanol, susuz ortamda titre edilen zayıf asitlerin dönüm noktasındaki sıçramayı azaltır.



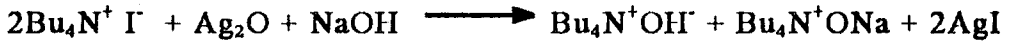
Kuaterner amonyum hidroksit : Potansiyometrik titrasyonlar için en çok kullanılan bazlar tetra metil, tetra etil, tetra bütül gibi kuaterner amonyum hidroksitlerdir. Bunlar kullanıldığında cam elektrod da alkali hatası meydana gelmemesi ve titrasyon sonucu oluşan ürünün titrasyon neticesini etkilememesi tetra alkil amonyum hidroksitler için bir avantajdır.

Kuaterner amonyum tuzlarının elde edilmesi için literatürde iki metod vardır.

Harlow, Noble ve Wyld, kuaterner amonyum iyodürün 2-propanoldeki çözeltisini hidroksil formundaki anyon değiştirici kolondan geçirerek kuaterner amonyum hidroksit tuzlarını elde etmişlerdir.



Cundiff ve Markunas, Tetra bütülamonyum bromür ve iyodürü metanolde çözüp Ag_2O ile çalkalayarak Tetrabutilamonyum hidroksit 'i hazırlamışlardır.



Bu şekilde hazırlanan titre edici, eşit miktarda hidroksit ve metoksit ihtiva eder. Kuaterner amonyum hidroksitler alkolde kararlı, ancak piridin gibi bazik çözücülerde kararsızdır [24,25].

Tetrabutilamonyum hidroksit'in 2- propanol yada benzen-metanol içerisindeki çözeltisi, susuz ortamda asitlerin titrasyonunda çok kullanılan bir titranttır. Tetrabutilamonyum hidroksit ve diğer kuaterner amonyum hidroksitlerin diğer titrantlara göre iki önemli avantajı vardır. Hemen hemen her durumda titre edilen asidin tetra alkil amonyum tuzu genel olarak kullanılan çözücüde çözünür. Titre edilen asitlerin sodyum veya potasyum tuzları jelatinimsi çökeltiler oluşturur. Tetrabutilamonyum hidroksit ve diğer tetra alkil amonyum hidroksitlerin başka bir avantajı ise cam ve kalomel elektrod kullanılması ile elde edilen potansiyometrik eğrilerin muntazamlığıdır.

Kuaterner amonyum hidroksitler alkollerin içerisinde nisbeten kararlıdır. Fakat piridin gibi bazik çözücülerde kararlı değildir.

Kuaterner amonyum titrantları düşük sıcaklıklarda çok kararlıdır. Örneğin 2-propanol içerisindeki tetra etil amonyum hidroksit -15°C dekinden 16000 kez daha kararlıdır.

Genel olarak asitlerin titrasyonunda tributilmetil amonyum yada tetra butil amonyum hidroksitlerin çözeltileri uygun sonuçlar verir [7,9].

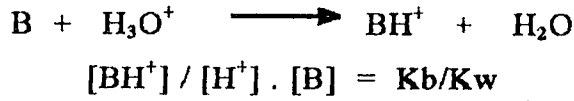
Bazik titre edicilerin ayarlanmasında en çok kullanılan primer standart madde benzoik asittir. Ancak sodyum ve potasyum metoksit ile yapılan titrasyonlarda jelatinimsi çökelekler vererek indikatörün renk değişimini bozduğundan, benzoik asit yerine 2,4 dinitro benzen sülfonil klorür'ün primer standart olarak kullanılması Nukhija ve Boparai tarafından teklif edilmiştir [3,9].

Çizelge.2.4. Kuaterner amonyum hidroksit titrantlarının 2-propanol içerisindeki kararlılıkları

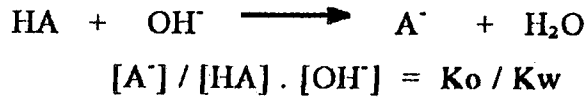
Kuaterner amonyumtitrant	% H ₂ O miktarı	Yarılanmasüresi	
		35 °C	50 °C
Tetra butil	0.09	---	26
Metil tri butil	---	400	---
Tetra hegzil	0.09	127	6.1
Tetra butil	0.10	123	7.1
Tetra propil	0.10	---	2.5
Tetra metil	0.10	3	0.2

2.9.5. Susuz ortamda titrasyon

Sulu ortamda titre edilemeyen çok zayıf baz B ile kuvvetli asit H₃O⁺ ile gösterilirse ;



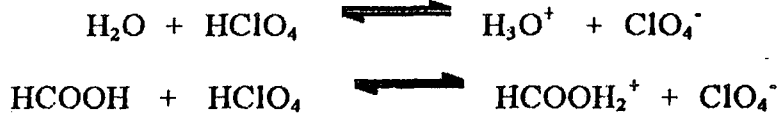
olur. Çok zayıf bir asit HA ile kuvvetli baz da OH⁻ ile gösterilirse ;



olur. Bu dengelerin her ikisi de büyük ölçüde sol tarafa kaymıştır. Bunları sağa kaydırmak için çözücülerini değiştirmek gerekir. Örneğin, su yerine formik asit alınırsa çok zayıf baz dengesi büyük ölçüde sağ tarafa kayar. Yani

formik asit alınırsa çok zayıf baz dengesi büyük ölçüde sağ tarafa kayar. Yani sulu ortamdaki kuvvetli asidin (Perklorik asit gibi) yerine susuz ortamda aynı asit alınırsa, B bazı Daha büyük oranda proton bağlar.

Perklorik asit gibi kuvvetli bir asit su ve formik asitle ;



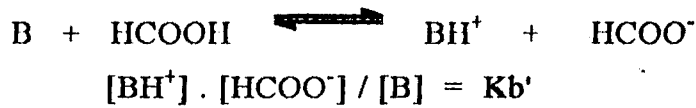
dengelerini meydana getirir. Buna göre formik asitli ortamda



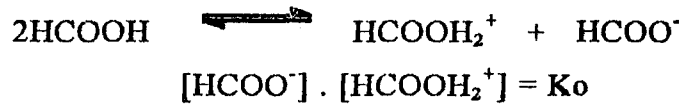
dengesi kurulur. Bu dengenin sabiti,

$$[\text{BH}^+] / [\text{B}] \cdot [\text{HCOOH}_2^+] = \text{Kb}/\text{Ko}$$

Kb' zayıf bazın formik asit içindeki bazlık sabiti aşağıdaki gibi olacaktır.



Seyreltik hallerde (suda olduğu gibi) Formik asidin molar konsantrasyonu sabit olduğundan Kb' 'nün içine alınmıştır. Ko , Saf formik asidin iyonları çarpımıdır.



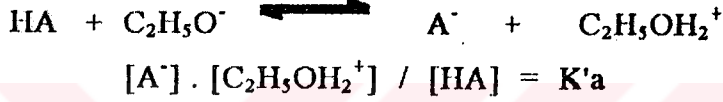
Yukarıda anlatılanlara paralel olarak, sulu ortamdaki kuvvetli baz OH^- 'in yerini, susuz ortamda $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ iyonu alırsa,



Çok büyük oranda sağa kayan bir denge meydana gelir. Bu dengenin sabiti

$$[\text{A}^-] / [\text{HA}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] = K'o / K_o$$

dır. Buradaki $K'o$ zayıf asidin etil alkoldeki asitlik sabiti,



K_o ise etilalkolün iyonları çarpımıdır.

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

Susuz ortamda kurulan dengelerin sabitleri, sözkonusu bazın veya asidin çözücü içindeki sabitine ve çözücünün iyonlar çarpımına bağlıdır. Baz veya asidin sabiti ne kadar büyük, çözücünün iyonları çarpımı ne kadar küçükse reaksiyon o kadar sağa kayar. Bu iki sabit birbirinden bağımsız değildir.

Susuz ortamdaki çözücünün iyonlar çarpımı (K_o), suyun iyonlar çarpımının (K_w) yerini alır.

Daha çok asidik özellik gösteren bir çözücü (Asetik asit, formik asit gibi) bazlık özelliğini artırır. Örneğin anilin bazlık sabiti suda yaklaşık 10^{-10} iken asetik asit içinde bundan binlerce defa daha büyüktür. Bundan dolayı da anilin asetik asit içerisinde titre edilebilir [9].



Asidik çözeltiler bazlık özelliğini böyle arttırırken, asitlik özelliğine de azaltır. Örneğin, HCl asetik asitte zayıf bir asittir ama perklorik asit, asetik asitte de kuvvetli bir asittir. Bu, perklorik asidin Hidroklorik asitten daha kuvvetli bir asit olduğunu gösterir. Zayıf asitler asetik asitte daha da zayıftırlar.

Etilendiamin, amonyak gibi bazik çözücüler de asidik özelliği arttırırlar. Sulu ortamda zayıf bir asit olan fenol, etilen diamin ortamında titre edilecek kuvvete erişir.

Metanol, etanol gibi olkoller nötral çözücülerdir. Bunlar hem asitlik hem de bazlık özelliğini arttırırlar.

2.9.6.Susuz ortamda asit-baz titrasyonu için çözücü seçimi

Nötralizasyon reaksiyonunun istenilen yöne kayması, titre edilecek maddenin (asit veya baz) o çözücüdeki sabitinin büyüklüğü ile doğru, otoprotoliz sabitinin büyüklüğü ile ters orantılıdır. O halde iyi bir titrasyon için K_a / K_b (asitlerde) büyük olması gerekir.

Bir nötralizasyon reaksiyonunda, uygun çözücünün seçimi için şu noktalara dikkat edilmesi, gözönünde bulundurulması gereklidir.

1- Çözücü titre edilecek maddeyi ve titrasyon sonucu oluşacak maddeyi çözmelidir.Kristalin ve jölemsi bir madde oluşmamalıdır.

2- Zayıf bir asit titre edilecekse bazik bir çözücü, zayıf bir baz titre edilecekse asidik bir çözücü seçilmelidir.Ancak bir asidin titrasyonu için seçilen çözücünün fazla bazik olmaması gerekir.Eğer olursa konsantrasyon avantajından yararlanarak titrant molekülleri ile rekabete girer.Bunun sonucunda kantitatif analiz yapılamaz.Eğer çözücü yeterince bazik olmazsa bu defa da asidi kuvvetlendiremez.

3- Çözücünün otoprotoliz sabiti küçük olmalıdır.

4- Çözücünün dielektrik sabiti büyük olmalıdır.

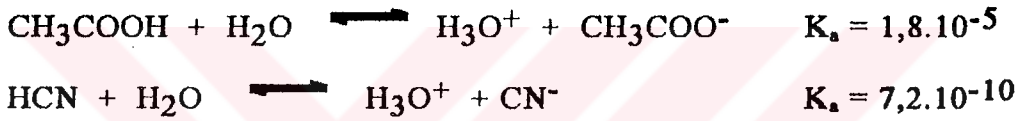
5- Çözücünün dissosiasyon sabiti küçük olmalıdır.

6- Dipol momenti büyük, viskozitesi küçük olmalıdır.

7- Çözünen madde çözücüde bozunmamalıdır.

8- Çözücüde asit titre edilecekse asidik safsızlık, baz titre edilecekse bazik safsızlık bulunmamalıdır.

Bir asidin kuvveti onun proton verebilme, bir bazın kuvveti de proton alabilme meyiliyle ölçülür. Bu meyillerde çözücünün büyük rolü vardır. Çözücü ne kadar bazikse asit o kadar kuvvetli, çözücü ne kadar asidikse, o kadar zayıftır. Benzer durumlar bazlar için de doğrudur. Buna göre asit ve bazların kuvvetleri bağlıdır. Onun için asitlik ve bazlık kuvvetlerinde ölçü çözücünün iyonlarıdır. Örneğin sulu ortamda cereyan eden reaksiyonlarda asitlik ve bazlık kuvvetleri H_3O^+ ve OH^- iyonlarının, metil alkollü ortamda ise $CH_3OH_2^+$ ve CH_3O^- iyonlarının asitlik ve bazlık özellikleri ile kıyaslanarak verilir. Aşağıda dengeleri verilen maddeler içinde,

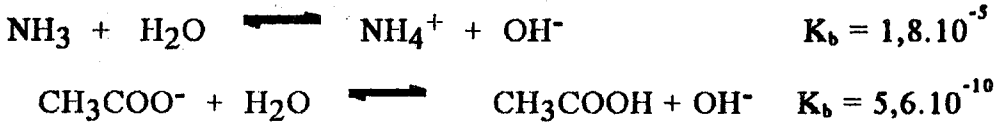


asitlik kuvveti şöyledir;

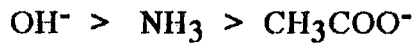


Bazların kuvveti de benzer şekilde OH^- bazıyla karşılaştırılarak verilir.

Örneğin ,



dengelerinin sabitlerinden anlaşılacağı gibi gerek amonyak ve gerekse asetat iyonları OH^- 'den daha daha zayıf bazlardır. Baz olarak kuvvetlilik sıraları aşağıdaki gibidir.

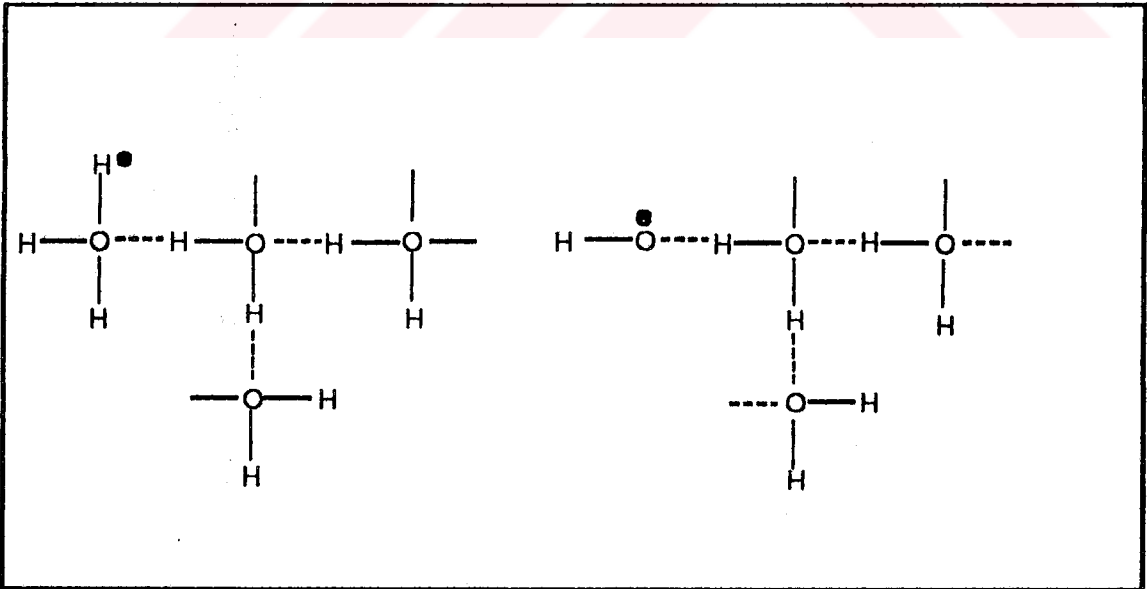


Sulu ortam da seyreltikçe çözeltilerin dengeleri de tamamen sağ tarafa kayar. K_a ve K_b si birden büyük asit ve bazlara kuvvetli asit ve bazlar denir. Kuvvetli asitlerin anyonları ve konjüge bazları (Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- gibi) çok zayıftır [7].

2.9.7.Susuz çözücü ve çözeltilerde hidrojen bağları

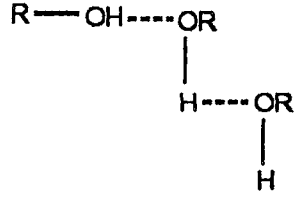
Hidrojen bağlarının iyon ve moleküllerin solvatize olmalarında ve dolayısıyla çözülmelerinde çok önemli bir yeri vardır. Klasik valans teorisine göre hidrojen atomu bir atomla, tek bağı bir bileşik verir. Fakat, hidrojen bağı verdiği zaman iki atomla iki bağı yapar. HA bir Brosted asidi B'de elektronegativitesi H^+ atomununkinden daha büyük bir Levis bazı olmak üzere aralarında $AH...B$ Bağı meydana gelir. Bu yeni bağı $AH...B$ Hidrojen bağı denir. B'ye H-bağı akseptörü, AH'ya da H-bağı donörü denir.

Bazı H-bağlarında AH ve B aynı moleküldür. Buna tipik örnek amfiprotik çözücülerdir. Su molekülleri özel yapıları nedeni ile H-bağı yaparak polimerleşirler. Her su molekülü iki hidrojen bağı donörü ve iki hidrojen bağı akseptörü olabilir.

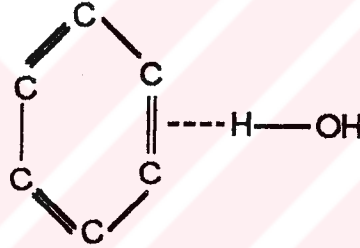


Şekil-2.4. H_3O^+ ve OH^- 'in su ortamında H-bağı halleri

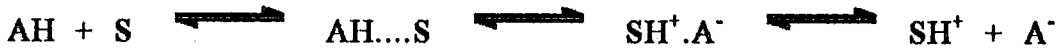
Amfiprotik çözücülerden mono hidroksilli alkollerde H-bağları her molekülde bir veya iki tane olacak şekilde meydana gelir. Örnek olarak verilecek olursa;



Su ve alkol karışımlarında her iki maddenin de H-bağı kompleksleri mevcuttur. Ancak su, benzen gibi inert ve çok zayıf bazik bir çözücüde çözüldüğü zaman su molekülleri büyük ölçüde kendi aralarında, eser halde de benzen ile H-bağı verir.



Genel olarak söylemek gerekirse, bütün proton transfer reaksiyonları bir H-bağı ile birlikte yürür. Buna göre, yükü ne olursa olsun herhangi bir asit bazik bir S çözücüsünde çözüldüğü zaman, ara ürün olarak H-bağlı bir kompleks meydana gelir, onu iyonlaşma ve iyonik dissosiasyon olayları takip eder.



Ortamda meydana gelen SH^+ iyonu bir başka S molekülü ile H-bağı yapar ve $\text{SH}^+ \cdots \text{S}$ bileşiği meydana gelir gerek SH^+ 'ya gerekse $\text{SH}^+ \cdots \text{S}$ ' solvatize olmuş proton denir. Bunlar $\text{H}^+ \text{S}$ şeklinde de gösterilir. Amfiprotik çözücülerde ise birkaç tane SH molekülü kendi aralarında H-bağı yaparak solvatize olmuş protona bağlanırlar ve $\text{SH}_2^+ \cdots (\text{SH})_n$ şeklinde kompleksler meydana getirirler.

Lokalize olmuş klorür, bromür, karbonat gibi anyonlar suda ve alkollerde H-bağı yaparak kuvvetle solvatize olurlar (ROH.....Cl gibi).

Sonuç olarak söylemek gerekirse, H-bağları moleküler ve iyonik yapılı maddelerin çözünmelerinde çok önemli bir rol oynar [7].

2.9.8. Konjügasyon

Bir anyonun konjüğe asidiyle reaksiyona girmesi (hidrojen bağı vermesi) olayına homokonjügasyon, bir anyonun kendisiyle ilgisi olmayan bir başka asitle reaksiyona girmesi (Hidrojen bağı vermesi) olayına da heterokonjügasyon, her ikisinde birden konjügasyon denir.

Bir konjügasyon olayı genel olarak protofobik çözücülerde meydana gelir. Protofobik çözücüler anyonlarla H-bağı yapamadıkları gibi, asit molekülleri ile de yapamazlar. Bu nedenle bir asit titrasyonu esnasında hem asidin molekülü hemde anyonu sabitleşmez. Bunun sonucu titrasyon esnasında gelen asidin anyonu ile henüz titre edilmemiş molekülü arasında,



şeklinde, yeni H-bağlı bir bileşik meydana gelir. (Homokonjügasyon), bu yeni bileşiğe homokonjügat, homokonjügatın meydana geldiği reaksiyona da homokonjügasyon reaksiyonu denir. Heterokonjügasyon reaksiyonu için de benzer şeylerden bahsetmek mümkündür.

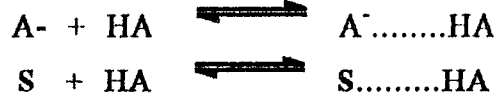
Konjügatların durumu yukarıda verilenlerden daha da karışıktır. Örneğin, homokonjügat HA_2^- şeklinde değil $A^-(HA)_n$ şeklinde, heterokonjügat da HBA^- şeklinde değil $A^-(HB)_n$ şeklindedir. (n = 1,2,3...n).

Sulu seyreltik çözeltilerde homokonjügasyon olayına ve homokonjüglara (çok dayanıklı olan HF_2^- iyonu hariç) pek rastlanmaz. Çünkü, su molekülleri anyonlarla kolayca H-bağı verir ve onları sabitleştirir.

Protofilik çözücülerde bazen konjügasyon olayı meydana gelir. Konjügasyon olayının derecesi de bir sabitle ifade edilir. Bu sabite konjügasyon sabiti denir.

Protofobik çözücülerdeki konjügasyon sabitleri protofilik çözücülerdekenden daha büyüktür. Bunun nedeni HA 'nın protofilik çözücülerde H-bağı yapması, buna karşılık protofobik çözücülerde H-bağı yapmamasıdır

Protofilik bir çözücüde titrasyon esnasında H-bağı yapmaya müsait A⁻ ve S bazları olduğuna göre bu iki baz HA ile H-bağı yapmak üzere rekabete girer ve hangisi daha kuvvetli ise o H-bağı yapar.



Çizelge-2.5. Çeşitli HA asitlerinin AN, DMSO, DMFA içindeki homokonjügasyon sabitleri [KHA₂]

Çözücü	Asetik asit	Benzoik asit	Salisilik asit
AN	5.10 ⁻³	4.10 ⁻³	2.10 ⁻²
DMSO	≈3.10	≈6.10	≈3.10
DMFA	4.10 ²	2,5.10 ²	-----

Genel olarak yükü lokalize olan anyonlar aprotik, protofobik çözücülerde H-Bağı donörleriyle dayanıklı homo ve hetero konjüгатlar verir. Bunların dayanıklılığı çözeltilinin bazikliğinin artmasıyla azalır. Öte yandan, anyonun yükü delokalize ise homokonjügasyon çok zayıflar ve sabiti küçülür.

Homo ve hetero konjügasyon olayı gözle de takip edilebilir. Örneğin tetra alkilamonyum 3,5-dinitrofenolat'ın AN'deki çözeltisi kırmızı renklidir. Bu çözeltiliye bir parça 3,5-dinitrofenol ilave edilirse rengi sarıya döner. Bunun nedeni ortamda teşekkül eden homokonjüгатtır. Benzer olay, çözeltiliye p-bromofenol, su veya metanol ilave edilince de görülür [7].

2.10. Susuz ortam titrasyonunda kullanılan metodlar

2.10.1. Potansiyometri

Potansiyometrik titrasyon titrantın her ilavesinden sonra çözelti potansiyelinin ölçülmesi esasına dayanan bir metottür. Potansiyometrik titrasyon metodu genellikle zayıf asit ve bazlara, karışımlara ve bilinmeyen kuvvetteki asit veya baz içeren numunelere uygulanabilir. Bu metod benzen, kloroform, dioksan gibi dielektrik sabiti çok küçük olan çözücüler hariç, pekçok organik çözücü ile yapılan tayinlerde kullanılabilir. Çok düşük dielektrik sabitli çözücülerde alet yüksek elektriksel direnc gösterdiğinden kararlı potansiyel okumaları elde etmek mümkün olmayabilir.

Susuz ortamlarda yapılan potansiyometrik asit baz titrasyonlarında da pH-metrelerin kullanılması mümkündür. pH-metreler kullanıldığı zaman pH skalası değil genellikle mV skalası kullanılır.

Hidrojen iyonu aktivitesi sebebiyle, potansiyometrik çalışmalarda pH, en iyi cam elektrodla tayin edilir. Cam elektrodun potansiyeli şu şekilde açıklanabilir. Konsantrasyonları farklı iki asit çözeltisi özel olarak yapılmış incebir cam levha ile ayrılırsa cam levhanın iki yüzü arasında bir potansiyel farkı meydana gelir. Bu potansiyel farkı ;

$$E = K - 0,059 \log a_1 / a_2$$

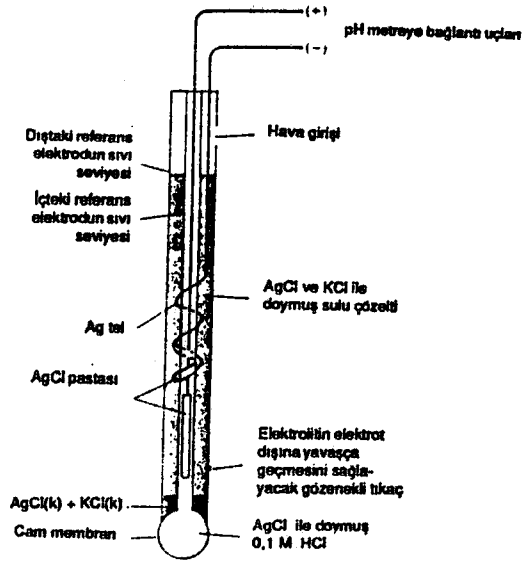
şeklinde ifade edilir. Burada a_1 ve a_2 çözeltilerin hidrojen iyonu aktiflikleri, K ise bir sabittir. Bu eşitlikten yararlanarak potansiyometrik olarak pH tayinleri yapılır. Bu amaçla çözeltilerden birinin aktifliği örneğin ; a_2 sabit tutulursa cam elektrodun potansiyeli ;

$$E = K - 0,059 \log a_1$$

ve dolayısıyla

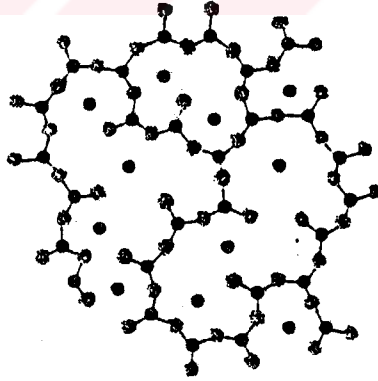
$$E = K + 0,059 \log pH$$

olur. Bir cam elektrot için K sabiti aktivitesi belli bir çözelti alınıp potansiyelinin ölçülmesi ile hesaplanır. Cam elektrod kullanılmadığı zamanlarda saf su veya çok az asitli suda saklanır.



Şekil-2.4. Gümüş Gümüşklorür referans elektrodlu bir cam kombine elektrot.
Cam elektrod, pH sı bilinmeyen bir çözeltiliye sağ alttan görülen gözenekli tıkaç sıvı yüzeyinin altında olacak şekilde daldırılır. Cam membranın iki yüzeyi arasında potansiyel iki gümüş elektrotla ölçülür.

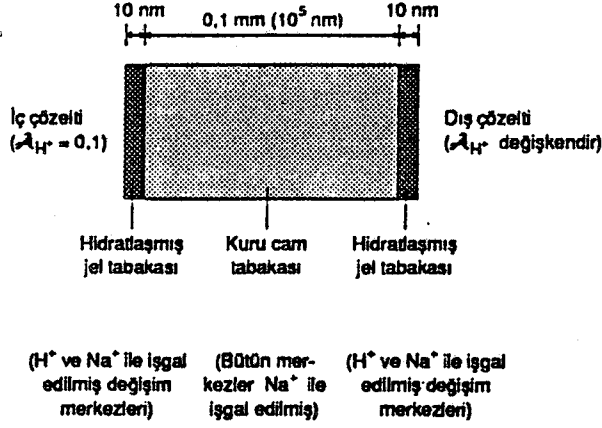
Elektrodun pH'ya duyarlı kısmı elektrodun dip tarafında özel olarak yapılmış ince cam membrandır. Aşağıdaki şekil camın yapıldığı silikat örgünün yapısını göstermektedir.



Şekil-2.5. Oksijen atomları üzerinden tetrahedral bağlı, düzensiz ağ yapılı SiO_4 'den ibaret cam yapısı Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^+ gibi kanyonlar oksijen atomlarına koordine olmuştur. Silikat ağ yapısı düzlemsel değildir[52].

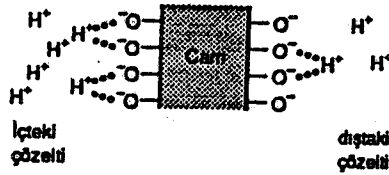
Düzensiz silikat ağ yapısındaki uygun boyutlardaki metal kanyonlarını koordine etmek üzere negatif yüklü oksijen atomları bulunur. Tek yüklü

katyonların, özellikle Na^+ 'un, silikat örgüsü içinde az da olsa hareket etme kabiliyeti vardır. pH elektrodundaki cam membranın şematik bir kesiti Şekil-2.6.'da verilmiştir [8].



Şekil 2.6. Bir pH elektrodunun cam membranının kesitini gösteren şematik diagram

Sulu çözeltiyle temas eden iki yüzey biraz su absorblar ve şişer. Hidratlaşmış jel bölgelerindeki metal katyonlarının çoğu camdan çözeltiye geçerken, çözeltiden H^+ iyonları şişmiş silikat örgüsüne geçer ve katyon bağlayan merkezlerin bazılarını işgal ederler. Camdaki metal katyonları yerine H^+ iyonlarının geçmesiyle ilgili dengeye iyon değişim dengesi denmektedir. H^+ iyonlarıyla ilgili iyon değişim dengesi şekil-2.10'da şematik olarak gösterilmiştir [8].



Şekil 2.7. Cam membranın iç ve dış yüzeylerindeki iyon-değişim dengeleri

İçteki çözelti (genellikle 0,1 N HCl) dıştaki çözeltiden daha yüksek konsantrasyonda H^+ içerir. Bu durumda H^+ iyonları dıştaki hidratlaşmış jel tabakasına göre içteki hidratlaşmış jel tabakasının iyon-değişim merkezlerini

daha çok işgal edecektir. Cam membranın iç yüzeyi dış yüzeyine göre pozitif olacaktır.

Dıştaki çözeltinin H^+ konsantrasyonu $10^{-2} M$ 'dan $10^{-3} M$ 'a değişseydi cam membranın dış yüzeyine daha az sayıda H^+ bağlanacak ve böylece dış yüzey halen daha negatif olacaktır.

İç ve dıştaki gümüş-gümüşklorür elektrodları arasındaki potansiyel farkı, herbir elektrod bölümündeki klorür konsantrasyonuna ve cam membranın iki yüzeyi arasında doğacak potansiyele bağlıdır. Cl^- konsantrasyonu herbir elektrod bölümünde sabit tutulur. H^+ konsantrasyonu da cam membranın iç tarafında sabit tutulduğundan hücre potansiyelinde değişime sebep olacak tek faktör cam membranın dışındaki deney çözeltisinin pH'sındaki değişimdir.

Termodinamik kurallarına göre, cam elektrodun her iki yüzeyi arasındaki potansiyel farkının Nerst eşitliğine uyması gerekmektedir. Bunun böyle olduğunu anlamak için, bir mol proton iyonunun aktifliği a_1 olan bir bölgeden a_2 olan bir bölgeye geçtiği zamanki serbest enerji değişimi aşağıdaki gibi verilebilir.

$$\Delta G = -RT \ln a_1 / a_2$$

Membranın her iki yüzeyi arasındaki elektrik potansiyel farkı aşağıdaki eşitliklerle ifade edilebilir.

$$\Delta G = -nFE = -RT \ln a_1 / a_2$$

$$E = (RT / nF) \ln a_1 / a_2 = (RT \ln 10 / F) \log a_1 / a_2$$

$$E = (RT \ln 10 / F) [-\log a_2 - (-\log a_1)]$$

$$E = 0.05916 \Delta pH \text{ (volt, } 25^\circ C \text{ 'da)}$$

Yukarıdaki eşitlik, cam elektrodun iç ve dış çözeltileri arasında her bir pH birimlik fark için $25^\circ C$ 'da 59,16 mV'luk bir potansiyel farkı olması gerektiğini göstermektedir.

İdeal bir cam elektrodun pH'sındaki değişimlere cevabı hemen hemen Nerst eşitliğine uyar ve bu eşitlik aşağıdaki gibidir :

$$E = \text{Sabit} - \beta (0.05916) \text{ Log } a_{\text{içteki } H^+} / a_{\text{dıştaki } H^+}$$

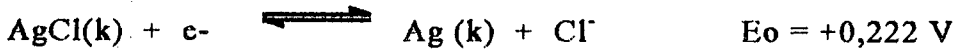
Elektriksel iletkenlik diye adlandırılan β sayısı 1.00'a yakındır. Bu sayı camın tipine bağlı olup ayrıca herbir elektrot için değişir. Camın her iki yüzü her bakımdan aynı olsa idi sabit terim sıfır olurdu. Yani, H^+ aktifliği membranın içinde ve dışında aynı olduğunda, potansiyel gözlenmeyecek ve membran ideal olacaktı. Fakat gerçek bir malzemenin her iki yüzü de hiçbir zaman aynı olmaz ve membranın her iki tarafında aynı olduğunda bile küçük bir potansiyel doğar [26].

Bu asimetri potansiyeli için, pH 'sı bilinen çözeltilerde elektrodun kalibrasyonunu yapmak suretiyle düzeltme yaparız. Asimetri potansiyeli zamana ve şartlara bağlı olduğu için elektrodun kalibrasyonu sık sık yapılmalıdır.

pH-metre ile potansiyel ölçülürken, aletten çok küçük bir akım geçmelidir. Direnci tipik olarak 10^8 ohm olan cam membrandaki elektrik akımı büyük ölçüde camdaki diğer iyonlara göre silikat örgüsüne daha iyi difüzleneren Na^+ iyonları ile taşınır. Tirityum izleme tekniği ile H^+ 'nun cam membrandan geçmediği ve bu yüzden elektrik akımını taşımadığı görülmüştür.

2.10.1.3. Çok kullanılan referans elektrotlar.

Gümüş-gümüşklorür elektrodu: Gümüş $AgCl | Ag$ çifti için standart indirgenme potansiyeli $25^\circ C$ 'de $+0,222 V$ 'dur. $a_{Cl^-} = 1$ olsaydı bu değer, bir gümüş-gümüş klorür elektrodun potansiyeli olacaktı. Fakat $25^\circ C$ 'da doymuş KCl çözeltisinde Cl^- 'ün aktifliği 1 değildir ve şekil 2.11.'deki Elektrodun potansiyeli $25^\circ C$ 'de standart hidrojen elektroda karşı $+0,197 V$ olarak bulunmuştur.



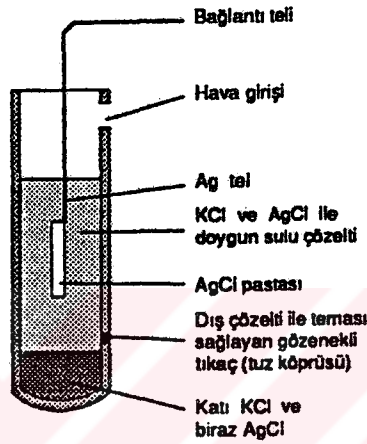
$$E(\text{Doymuş } KCl) = +0,197V$$

Kalomel elektrot : Bir kalomel elektrod aşağıdaki reaksiyona dayanır.

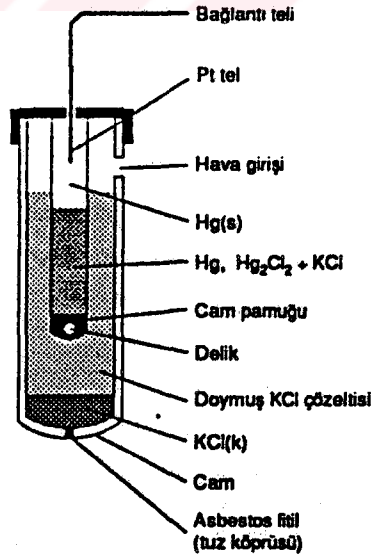


$$E = E^0 - (0.05916 / 2) \cdot \text{Log}[Cl^-]^2$$

Bu reaksiyon için standart potansiyel (E°) +0,268 V'dur. Hücre 25°C 'da KCl ile doymuşsa Cl^{-} 'ün aktifliği, 0,241 V elektrot potansiyeli oluşturacak büyüklüktedir. KCl ile doymuş kalomel elektroda doymuş kalomel elektrod denir. Bu elektrod öyle sık kullanılır ki kimyada D.K.E.şeklinde kısaltılır. Doymun KCl çözeltisi kullanılmasının avantajı, bir miktar sıvı buharlaşsa bile klorür konsantrasyonunun değişmemesidir.



Şekil-2.8. Gümüş-Gümüşklorür elektrodu



Şekil-2.9. Doymuş kalomel elektrod (D.K.E.)

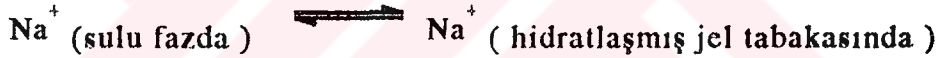
2.10.1.4. Cam elektrodla yapılan potansiyometrik titrasyonlarda dikkat edilecek hususlar :

Bir cam elektrodu uygun bir şekilde kullanmak için aşağıdaki hususları iyi anlamak ve dikkat etmek gereklidir.

1. Bir deney çözeltisinin pH'sı hakkındaki bilgimiz pH metreyi ve elektrodu kalibre etmekte kullanılan tamponların pH'ları hakkındaki bilgilerimizden daha iyi olamaz. Bu hata tipik olarak ± 0.01 pH birimi mertebesindedir.

2. Yukarıdaki gözenekli tıkaçın her iki tarafı arasında bir temas potansiyeli mevcuttur. Gözenekli tıkaç dıştaki gümüş-gümüşklorür elektrodu ile deney çözeltisini birbirine bağlayan tuz köprüsüdür. Deney çözeltisinin iyonik bileşimi standart tamponunkinden farklı ise, iki çözeltinin pH'sı aynı olsa bile temas potansiyeli değişecektir. Bu değişim pH'da bir değişime sebep olur ve en az yaklaşık 0.01 pH birimi kadar belirsizliğe yol açar.

3. H^+ 'nin konsantrasyonu çok düşük ve Na^+ 'nin konsantrasyonu yüksek olduğu zaman (kuvvetli bazik çözeltideki gibi) elektrot, H^+ 'ya olduğu gibi Na^+ 'ya da cevap verir. Bunun sebebi Na^+ 'nin hidratlaşmış jel tabakasındaki iyon değişimine katılabilmesidir.



Bu reaksiyon H^+ iyon değişimi kadar önemli değildir. Fakat a_{H^+} düşük ve a_{Na^+} büyük ise önemli hale gelir. Elektrot, sodyumlara karşı sanki onlar H^+ imiş gibi davranır ve gözlenen pH gerçek pH'dan daha düşük olur. Bu davranış alkali hatasına veya sodyum hatasına yol açar ve bu hatanın büyüklüğü camın bileşimi ile değişir. Alkali hatasını azaltmak için, cam elektrotlardaki sodyumun yerine lityum kullanılır.

4. Çok asidik çözeltilerde, ölçülen pH gerçek pH'dan daha yüksektir. Bunun sebebi açık değildir fakat derişik asit çözeltisinde suyun azalmış aktifliği ile ilgili olabilir.

5. Cam membranın yeni bir çözelti ile dengeye ulaşması için uygun bir süre beklenmelidir. İyi tamponlanmış bir çözeltide bu süre uygun şekilde karıştırıldığı takdirde saniyeler mertebesindedir. İyi tamponlanmamış bir sistemde ise (Bir titrasyonun eşdeğerlilik noktası civarındaki gibi) dengeye ulaşma dakikalar alabilir.

6. Suda muhafaza edilmeyen bir elektrot kurur ve H^+ 'ya doğru bir şekilde cevap verebilmesi için suda birkaç dakika bekletilmesi gerekir.

Yukarıda 1 ve 2'deki hatalar kaçınılmazdır ve cam elektrotla pH ölçümünün doğruluğunu en iyi ihtimalle ± 0.02 pH birimiyle sınırlar. Çözeltilerin pH ları arasındaki ölçülmesi uygun bir düzenele yaklaşık ± 0.002 pH birimi doğrulukla yapılabilir. Fakat gerçek pH'daki belirsizlik halen en az bir merteye kadar büyüktür. ± 0.002 pH birimi kadar bir belirsizliğin a_{H^+} 'da \pm %5 lik bir belirsizliğe karşı geldiği bilinmektedir.

Bir pH metrede 1 pH birimlik bir değişim $0^\circ C$ 'de 54 mV'a $25^\circ C$ 'da 59 mV'a $50^\circ C$ 'da 64 mV'a tekabül eder. pH-metre ölçümün yapılacağı sıcaklıkta kalibre edilmelidir. Aletin kalibrasyonunu bir sıcaklıkta yapıp sadece sıcaklık ayarını değiştirmek suretiyle başka bir sıcaklıkta doğru ölçüm yapmak mümkün değildir. pH metre bilinmeyen çözelti için kullanılacak sıcaklıkta kalibre edilmelidir. Ayrıca standart bir tamponun pH'sı sıcaklıkla değişir ve kalibrasyon için kullanılacak tamponlar için bu değişimin sınırları bilinmelidir.

2.10.1.5. Cam elektrodun kalibrasyonu

Bir pH elektrodu kullanılmadan önce pH'sı bilinen iki veya daha fazla tampon çözelti kullanılarak kalibre edilir, bilinmeyen pH, bu çözeltilerin pH ları arasına düşmelidir. pH-metrelerin herbir modeli için kalibrasyon işlemi farklı olabilir. Elektrot kalibrasyondan önce damıtık su ile yıkanır ve uygun bir kağıt mendille yavaşça kurulur. Elektrot ovulmamalıdır, aksi halde cam üzerinde statik elektrik oluşabilir.

Kalibrasyon için, elektrot standart bir tampona daldırılır ve dengeye gelmesi için bir süre beklenir. pH kalibrasyonunda ve ölçülmesinde kullanılan bütün çözeltiler, ölçümden önce ve ölçüm esnasında sürekli karıştırıldığı takdirde en iyi sonuçlar alınır. Yapımcının talimatları izlenerek, pH-metre okumaları standart tamponun pH'sını gösterecek şekilde ayarlanır. Sonra elektrod yıkanır silinerek kurulur ve ikinci bir standart tampona daldırılır. Elektrodun cevabı nerst eşitliğine iyi bir şekilde uyuyorsa, potansiyel $25^\circ C$ 'da $0.05916 V / pH$ birimi kadar değişecektir. Gerçekte değişim biraz daha düşüktür. Bu yüzden iki ölçüm yardımıyla nerst eşitliğindeki β 'nın değeri tesbit edilir. Bu değer, farklı aletlerde " slope " veya " temperature " düğmeleri kullanılarak pH-metreye verilir. Sonunda, elektrod pH'sı

bilinmeyen çözeltilere daldırılır. Potansiyel pH-metre de doğrudan pH'ya çevrilir.

Bir cam elektrot, camın hidratlaşmış jel tabakasının kurumaması için sulu çözeltide muhafaza edilmelidir. Elektrot kurumuşsa, birkaç saat suda bekletilerek yeniden kalibre edilmelidir. Elektrot pH'sı 9'dan büyük çözeltiler için kullanılacaksa pH sı yüksek tamponda bekletilmelidir.

Ticari olarak pekçok pH standardı mevcuttur. Çizelge- 2.5.'deki çözeltilerin pH değerleri " United States National Bureau of Standards " tarafından ölçülmüş ve ± 0.001 pH birimi doğrulukla verilmiştir.

Cam elektrodlar zamanla kısmen de olsa aşınırlar, çünkü çözelti ile temas yüzeyinde camın bileşimi, içeri ve dışarı difüzleneren iyonlar sebebiyle değişir.

Elektrodun cevabı kararsız ise veya elektrod uygun şekilde kalibre edilemiyorsa, 6 M HCl ve daha sonra su ile yıkanır. Son bir çare olarak elektrot, plastik bir beherdeki % 20'lik (w/w) sulu amonyumbiflorür NH_4HF_2 , çözeltisine bir dakikalık süreyle daldırılabilir. Bu madde camı biraz çözer ve taze bir yüzey ortaya çıkarır. Elektrot su ile yıkanır ve tekrar kalibre edilir.

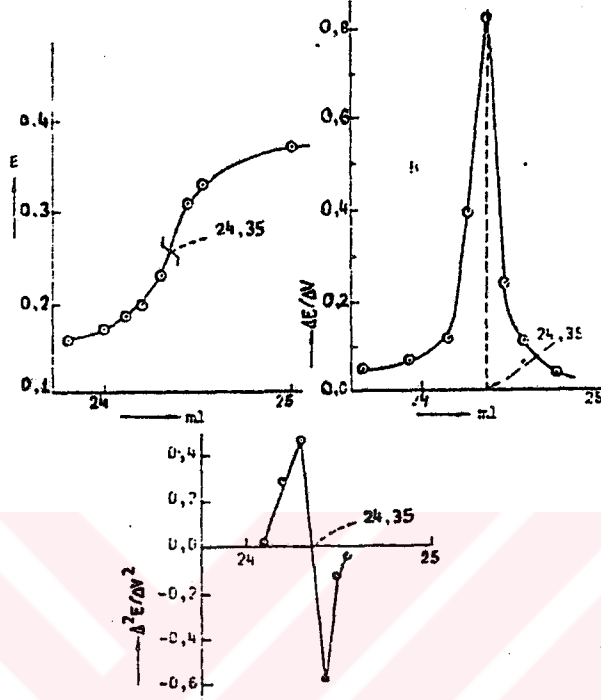
Çizelge 2.6. Standart tamponların pH değerleri

Sıcaklık	Doygun ^{25°C} potasyum hidrojen tartarat	0.05m potasyum hidrojenfitalat	0.025mptasm dihidrojen fosfat 0.025mdisody hidrojenfosfa	0.008695m potasyumdi hidrojenfas fat 0.03043 m disodyum hidrojenfosfa	0.01m boraks	0.025m Sodyum bikarbonat 0.025m sodyum karbonat	0.05m potasyum dihidrojen sitrat
0	-----	3.863	6.984	7.534	9.464	10.317	3.862
5	-----	3.840	6.951	7.500	9.395	10.245	3.840
10	-----	3.820	6.923	7.472	9.332	10.179	3.820
15	-----	3.802	6.900	7.448	9.276	10.118	3.802
20	-----	3.788	6.881	7.429	9.225	10.062	3.788
25	3.557	3.776	6.865	7.413	9.180	10.012	3.776
30	3.552	3.766	6.853	7.400	9.139	9.966	3.766
35	3.549	3.759	6.844	7.289	9.102	9.925	3.759
38	3.548	-----	6.840	7.384	9.081	-----	-----
40	3.547	3.753	6.838	7.380	9.068	9.889	3.753
45	3.547	3.750	6.834	7.373	9.038	9.856	3.750
50	3.549	3.749	6.833	7.367	9.011	9.828	3.749
55	3.554	-----	6.834	-----	8.985	-----	-----
60	3.560	-----	6.836	-----	8.962	-----	-----
70	3.580	-----	6.345	-----	8.921	-----	-----
80	3.609	-----	6.859	-----	8.885	-----	-----
90	3.650	-----	6.877	-----	8.850	-----	-----
95	3.674	-----	6.886	-----	8.833	-----	-----

2.10.1.6.Potansiyometrik titrasyon ve dönüm noktasının yerinin tayini :

Potansiyometrik titrasyonlar, titrantın her ilavesinden sonra çözelti potansiyelinin ölçülmesi esasına dayanır. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan çözeltiye prensip olarak titrant, başlangıçta fazlasıyla ilave edilir ve dönüm noktasına doğru azaltılır. Dönüm noktasına yaklaşıldığı, her ilaveden sonra ölçülen potansiyelin değişme miktarından anlaşılır. Dengeye geldiği nokta potansiyelin birbirine yakın değerler vermesi ile anlaşılır. Çoğu kez çözeltinin karıştırılması dengeye varmayı hızlandırır. Dönüm noktasını kesin olarak bulabilmek için, titrasyona dönüm noktasının ötesinde bir süre devam edilir. Çöktürme reaksiyonlarında denge yavaş yavaş kurulduğundan çökelek iyice karıştırılır ve bir süre daha bekledikten sonra ölçüm yapılır. Titrasyon hangi reaksiyona dayanırsa dayansın, titrant özellikle dönüm noktası civarında azar azar ilave edilir ve ölçümler birkaç defa tekrarlanır. Titrantın ilave edilen ml sayısına karşılık okunan potansiyel değerleri bir milimetrik kağıda çizilirse S şeklinde bir eğri elde edilir. Bu eğriden yararlanılarak dönüm noktası bulunabileceği gibi, eğrinin birinci ve ikinci türev eğrilerinden de dönüm noktası bulunabilir.

Titrasyon eğrisi çizildikten sonra eğri üzerinde maximum eğime karşın olan infleksiyon noktasının yerini tayin etmek gerekir. Bu yöntem hem uzun hemde hatalı olabilir. İkinci bir grafik şeklide, apsise hacim (V-ml), ordinata da potansiyelin birinci türevi (dE/dV) veya pH birinci türevi (dpH/dV) konur. Grafik ekivalens noktasında bir maximum gösterir. Birbaşka yöntemde ikinci türev yöntemi olup (d^2E/dV^2) eğrinin apsisi kestiği noktadaki hacim miktarı tepkimenin ekivalens noktası titrant hacmine eşittir Şekil-2.10 [7].



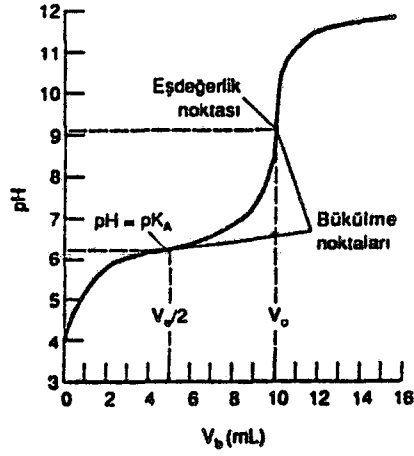
Şekil.2.10. Potansiyometrik titrasyonlarda dönüm noktasının bulunması

2.10.1.7. Nötralleşme Titrasyonları ve pKa Tayini

Potansiyometrik nötralleşme titrasyonlarında bir pH-metre kullanılır. Bu metotla aşağıdaki çözeltiler titre edilebilir.

1. Asidik ve bazik renkli çözeltiler ,
2. Asidik ve bazik bulanık çözeltiler (Jellerde dahil),
3. Asit ve baz karışımları,
4. Poliasitler ve polibazlar .

Sözünü ettiğimiz bu çözeltilerin titrasyonları, klasik titrimetriyle ya imkansız veya çok hatalı sonuçlar verir. Bundan başka bu metodla, zayıf asit ve bazların dissosiasyon sabitleri ve eşdeğer gramları tayin edilebilir. Bu amaçla zayıf asit, ayarlı kuvvetli bir bazla potansiyometrik olarak titre edilir. Titrasyon için sarfedilen çözeltinin ml sayısının yarısından çizilen dikmenin pH eğrisini kestiği nokta sözkonusu asidin pKa değerini verir [27].



Şekil-2.11. Zayıf bir asidin K_a ' sının bulunması



$K_a = [H_3O^+].[A^-] / [HA]$ şeklinde yazılabilir.

Yarı ekivalens noktasında ;

$[HA] = [A^-]$ olacağından ,

$K_a = [H_3O^+]$

$pH = pK_a$ olur.

2.10.1.8.Potansiyometrik Titrasyon Eğrileri

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin şekilleri ortamda cereyan eden reaksiyon hakkında önemli ipuçları verir. Bu eğrilerin şekilleri çeşitli faktörlere bağlıdır. Bunlar başlıca şöyledir ;

- Titrantın ve titre edilenin asitlik ve bazlık kuvveti,
- Titrantın ve titre edilenin konsantrasyonu'na,
- Çözücünün cinsi (Dielektrik sabiti, dipol momenti, hidrojen bağı yapma yapmaması),
- Ortamda bulunan veya ortama ilave edilen yabancı maddeler.

Dipol momenti büyük olan çözücüler daha çok ortamdaki iyonlar ile dipol bağı vererek onları sabitleştirir. Bu durum da, asidin kuvvetli bir asit gibi davranmasına sebep olur.

Çözücünün dielektrik sabitinin büyük olması da ortamda meydana gelen iyonlar arasındaki çekimi azaltarak kristallenme ve jellenmeyi önler

Çözücünün HA asiti ile hidrojen bağı yapması şöyle olur ;

1.Çözücü hidrojen bağı akseptörü olarak davranır,

2.Çözücü hidrojen bağı donörü olarak davranır,

Çözücünün hidrojen bağı akseptörü olarak davranması iki şekilde olur :

a.Çözücü yeterince bazik değilse, HA asidi ile hidrojen bağı verir ve onu sabitleştirir. Böyle bir asit daha zayıf bir asitmiş gibi davranır ve titrasyon sıçrama aralığı küçülür. Dönüm noktası tespiti güçleşir.

b.Çözücü yeterince bazik ise hidrojen bağı akseptörlüğü daha ileri gider ve çözücü protonu tamamen üzerine alır. Böylece asit protonu çözücüye aktarılır. Bunun sonucu HA asidi daha kuvvetli bir asit gibi davranır ve sıçrama aralığı büyür. Dönüm noktası tespiti kolaylaşır.

Çözücünün hidrojen bağı donörü olarak davranması da şu şekilde olur;

Çözücü molekülü HA asidine değil de onun anyonu olan A⁻anyonuna karşı Hidrojen bağı donörü gibi davranır ve A⁻ iyonunu sabitleştirir. Böyle bir durumda HA asidi yine kuvvetli bir asitmiş gibi davranır. Titrasyon eğrisi sıçrama aralığı büyür.

Bir çözücünün B bazı üzerine etkisi HA asidi üzerine etkisine benzer şekilde açıklanabilir.

a-Çözücü B bazına karşı zayıf hidrojen bağı donörü gibi davranır ve onun bazlığını zayıflatır. Bunun sonucu titrasyon eğrisinin sıçrama aralığı küçülür.

b-Çözücü B bazına karşı kuvvetli hidrojen bağı donörü gibi davranır ve çözücü molekülünde bulunan proton tamamen B'ye transfer olur ve ortamda



reaksiyonu meydana gelir. Böylece B bazı daha kuvvetli olan S⁻ bazıymış gibi titre edilir ve titrasyon eğrisinin sıçrama aralığı büyür.

Bir titrasyonun doğruluğunu etkileyen başlıca faktörler şöyledir ;

- a- Çözücünün solvatlaştırma etkisi,
- b- Çözücünün saflığı,
- c- Titrantın seçimi,
- d- Çalışmacının tecrübesi, bilgi birikimi ve sabrı,
- e- Kullanılan cihazın kalibrasyonu.

2.10.2. Kondüktometri

Elektrolit çözeltilerin elektrik akımını iletmeleri özelliği üzerine kurulmuş olan metodlar topluluğuna kondüktometri denir. Bir elektrolit çözeltinin elektrik akımını ilemesi elektrotlar arasına uygulanan bir potansiyel farkı ile iyonların kendi yüklerinden farklı yükteki elektrodalara göç etmeleri ile olur. İçinde iyon bulunan çözeltiler elektrik akımını iletirler. Sıcaklığın arttırılması çözeltilerde, katı yarı iletkenlerde, eritilmiş tuzlarda v.s. hareketliliği de arttırır. Elektrolit çözeltilerin elektrik akımını iletmeleri, iyonların konsantrasyonuna, çaplarına, hareketliliklerine, çözücünün cinsine, sıcaklığına ve elektrotlar arası uygulanan potansiyele göre değişir.

2.10.2.1. İletkenlik hücresi :

Kullanıldığı işe göre çeşitli iletkenlik hücreleri yapılabilir. En çok kullanılan hücre, yaklaşık 1 cm² yüzeyli platinden yapılmış iki elektrod ihtiva eden tiptendir. Bu elektrotlar çözeltiliye daldırıldığı zaman dik konumda bulunacak şekilde imal edilirler. Elektrotlar kalınca bir platin tele kaynak yapılmıştır. Bu tellerde pyrex bir cam içine sıkıca yerleştirilmiştir. Böylece hücredeki çözeltinin karıştırılması esnasında elektrotlarda herhangi bir sallanma meydana gelmez [3].

Bir kondüktometrik hücrenin I/A oranına hücre sabiti denir. Bu sabit, çeşitli konsantrasyonlarda öz iletkenliği bilinen KCl yardımı ile hesaplanır.

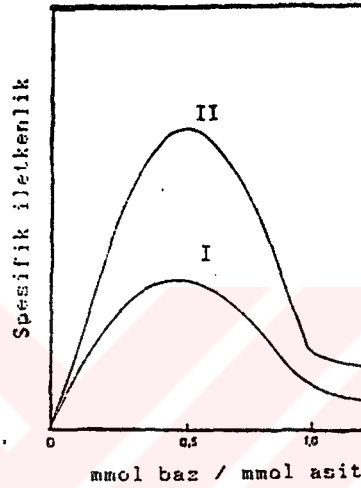
2.10.2.2. Kondüktometrik titrasyon eğrileri :

Kondüktometrik titrasyon, titrasyonu yapılacak çözeltiliye her titrant ilavesinden sonra iletkenlik ölçümleri üzerine kurulmuştur. Bu yöntem ile elde edilen grafik dönüm noktasına kadar lincer'dir. Dönüm noktasında eğri az veya çok keskin bir açı ile döner ve yeni bir yöne doğru devam eder. Kondüktometrik titrasyonun potansiyometrik titrasyondan üstün tarafı titrasyon eğrisinin kollarının lineer olmasından dolayı dönüm noktasının ekstrapolasyon ile oldukça kolay bir şekilde bulunabilmesidir. Kondüktometride iyonların elektroliz olmasından değil onların elektrodalara göç etmelerinden yararlanır.

Susuz ortamlarda ise genelde iyon çiftlerinin oluşması sebebiyle, kondüktometrik titrasyon eğrilerinin şekli, sulu ortamdaki eğrilerden daha

karişiktir ve açıklaması daha zordur. Buna örnek olarak, 3,5-Dinitro benzoik asidin asetonitril ortamında trietilaminle titrasyonu verilebilir şekil-2.15.

Bu eğride yarı nötralizasyon noktasında görölen maksimum, karboksilat iyonunun serbest asitle verdiği homo-konjüattan ileri gelir. Karboksilat iyonu profirik çözücüyle sabitleşemediğinden, homokonjüat iyonları (HA_2^-) meydana gelir. Karboksilat iyonları çok profiriktir. Böyle bir homokonjüat ancak % 50 nötralizasyon noktasına kadar artar, ondan sonra azalmaya başlar.



Şekil-2.15. Asetonitril içinde 3,5,-dinitrobenzoik asitin trietilaminle kondüktometrik titrasyon eğrileri, I. 0,0187 M asit, II. 0,0619 M asit

Çünkü yarı nötralizasyon noktasında ortamda sadece HA_2^- bulunur. Bundan sonra baz ilave edildikçe ortamda A^- (Karboksilat) iyonu meydana gelir. Ancak $BH^+ A^-$ tuzunun asetonitrildeki çözünlüğü, $BH^+HA_2^-$ tuzunun çözünlüğünden daha az olduğu için, iletkenlik hızla düşer. İletkenlikteki düşme HA_2^- iyonu tamamen A^- iyonuna dönüşünce son bulur. Bu andan itibaren iletkenlik sabit kalır. Çünkü ortamda iletken olmayan trietilamin konsantrasyonu artar. Bu nokta titrasyonun dönüm noktasıdır. Ancak, bazı hallerde ortamdaki BH^+ homokonjüatı meydana gelir ve iletkenlik tekrar yükselir [19].

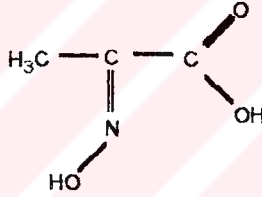
Yukarıda verilen örnek susuz ortam çözücüleri olarak tanımladığımız çözücülerden sadece bir tanesi içindeki davranışları açıklamaktadır. Bu çözücülerin çok sayıda ve hepsinin farklı özelliklerde olduğu düşünülecek olursa, susuz ortam çözücüleri içindeki olayları anlamının ve açıklamanın zorluğu karşımıza çıkacaktır [9].

2.2.OKSİMLER

2.2.1.Oksimler ve özellikleri

($R_1R_2C=NOH$) oksi - imin adının kısaltılması ile ortaya çıkan oksimler, zayıf bazik karakterde ($C = N -$) grubu ile zayıf asidik karakterli ($-OH$) grubunu ihtiva eden amfoter maddelerdir.

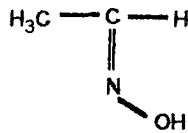
Oksim genel bir isimlendirmedir.Önceleri, aldehit ve ketonlardan türetilen oksimler, bu aldehit ve ketonların sonlarına oksim kelimesi eklenerek isimlendirilirdi. Aseton oksim $[(CH_3)_2C = NOH]$, asetal oksim $CH_3 - CH = NOH$, benzaldoksim ($C_6H_5 - CH = NOH$) v.b.gibi. Bugün ise, ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla, " Hidroksiimino " eki ile isimlendirilmektedir.



2-Hidroksiimino propiyonik asit

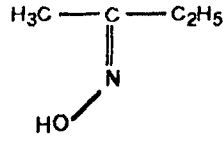
Oksimler ($C = N$) bağının varlığında karbon atomuna R ve R' (R ve R' , alkil , aril , v.b.) gibi farklı iki grup bağlıysa geometrik izomeri mümkündür ve genellikle syn - , amphi - ve anti ön ekleriyle gösterilir.

Asimetrik keton ve aldehit gruplarının ayırılması gerekir.Aldehitlerde hidrojen ve oksijenlerin aynı tarafta olması durumunda syn - eki kullanılır.

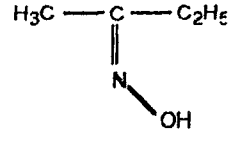


Syn - Asetaldoksim

Asimetrik ketonlar ile ketoksim grupları bulunan oksimlerde bu ekler referans olarak alınan substituent'in yerine seçilir.

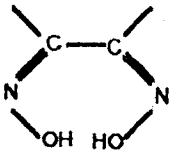


Syn - etilmetil ketoksim

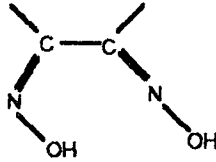


Anti - etilmetil ketoksim

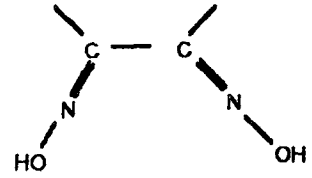
Vic-dioksimlerde ise bu ekler ; - OH gruplarının birbirlerinin pozisyonlarına bağlı olarak kullanılır.



Syn -



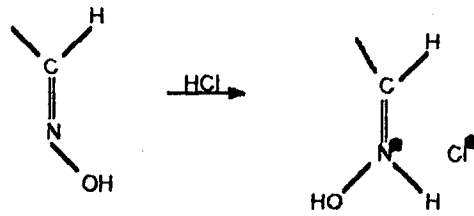
Amphi -



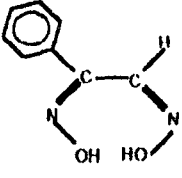
anti -

Çok sayıda aromatik aldehyt ve ketoksimlerin geometrik izomeri izole ve karakterize edilmiştir. Bunların birçoğu birbirine dönüşebilir. Aldoksimlerin izomerizasyon ısıları 0,5 ile 5 kcal / mol arasında değişir. İzomerizasyon ısıları yapılarına bağlıdır.

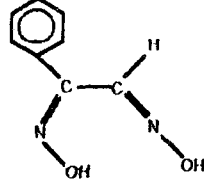
Syn- ve amphi- izomerleri HCl ile reaksiyona girer ve Anti-izomerlerinin hidroklorürleri teşekkül eder.



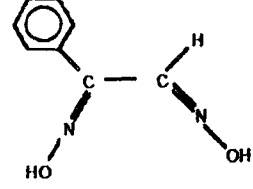
Genellikle vic-dioksim konfigürasyonlarında anti- formu amphi-formuna nazaran daha düşük enerjili yani daha karardır. Aynı zamanda anti-formlarının erime noktası amphi- ve syn- formlarına nazaran daha yüksektir. Ancak bunun istisnaları da vardır.[53,54,55,56].



Syn - fenilgliksim
e.n :170



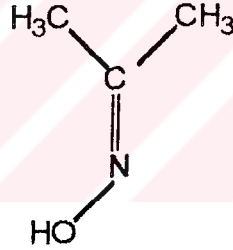
amphi - fenilgliksim
e.n :180



anti - fenilgliksim
e.n : 166 - 168

Oksimlerin zayıf asidik özellikleri vardır ve sulu NaOH'de çözünecek kadar kuvvete sahiptir. Fakat sulu CO₂ ile çökerler. Basit oksimlerin pKa' sı 10-12 arasındadır. Anti - keto grubunun asit gücünü arttırmasından dolayı anti- dioksimler mono oksimlerden daha kuvvetli asitlerdir. Gliksimlerde, pKa = 9 iken, dimetilgliksimlerde pKa = 10,7 civarındadır. Amino gliksimlerde, R- gruplarının yerine -NH₂ grubunun geçmesiyle molekülün bazikliğinin artmasına rağmen, bu oksimlerde amfoterdir.

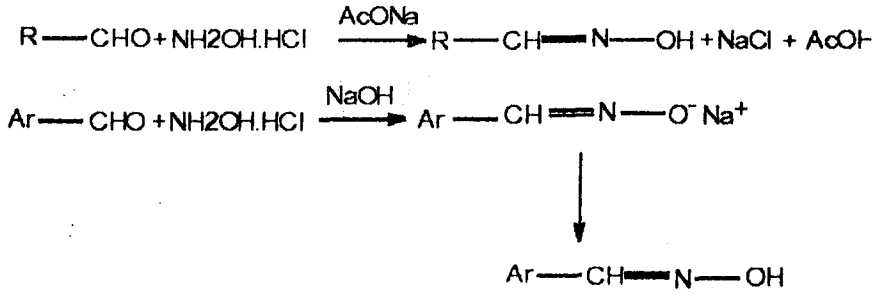
X - ışınları kristaloğrafi metoduyla değişik oksim türevlerinin yapıları incelenmiş ve aşağıda görülen değerler asetoksim için tayin edilmiştir.



C = N : 1,49 Å°	N - O : 1,36 Å°	C - C (Syn -) : 1,49 Å°
C - C (anti -) : 1,55 Å°	CNO : 111°	CCN (Syn -) : 131°
CCN (anti -) : 113°		

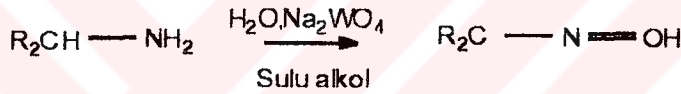
2.11.2.Oksimlerin eldesi

Vic - dioksimlerin sentezi için klasik yöntem; Anti- diketonların uygun bir çözücüde ve uygun bir baz yanında, hidrosilamin hidroklorür tuzu ile reaksiyona sokulması ile gerçekleştirilir. Kloralhidrattan çıkılarak elde edilen anti- klorogliksim ve amphi- klorogliksim ile değişik amin türevlerinin reaksiyonu sonucu birçok vic- dioksimler elde edilebilir[49].



Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği çok önemlidir. Reaksiyon hızı çözelti pH' ına bağlı olarak incelendiğinde nötral noktaya yakın bir yerde maksimum olduğu gözlenir. Zor çözünen ketonların oksimlenmesinde hem baz hem de çözücü görevini piridin yapar.

Aktif metilen grubuna sahip metilenlerin nitrolanması ile ketoksimler sentezlenebilir. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle veya primer aminlerin yükseltgenmesiyle çeşitli oksimler elde edilebilir.



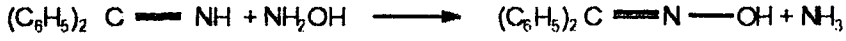
Oksimler nitrolama yoluyla, primer aminlerin H_2O_2 ile oksitlenmesiyle Ketiminlerin hidroksilaminle reaksiyonundan, Klorohidrat ile hidroksilamin reaksiyonundan, Ketonların (aseton) nitroziklorür ile reaksiyonundan, klorometilglioksimin eldesi, Alkenlerin N_2O_3 ile muamelesinden, 1,2-hidroksilamino oksim, amino glioksim in eldesi, alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle, Aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonundan, ve 1,2-diaminlerle aminlere di - siyan - di - N - oksit katılmasıyla elde edilir.

2.11.3. Oksimlerin spektroskopik özellikleri

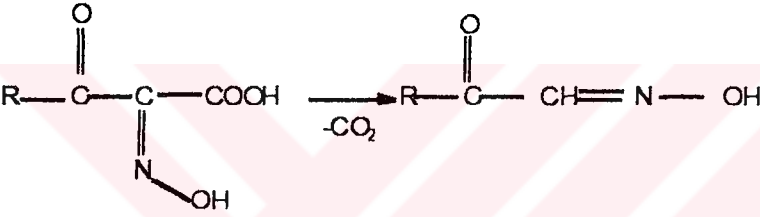
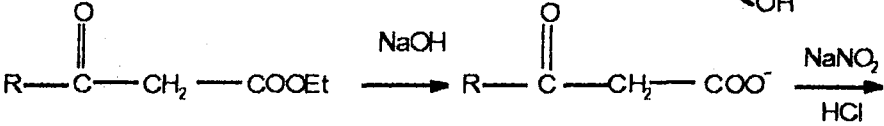
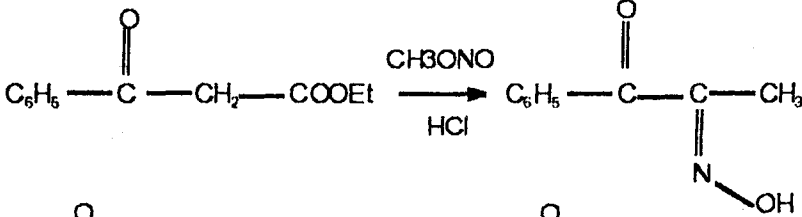
Kovalent yarıçap ve elektronegatiflik değerlerini gözönüne alarak hesaplanan bağ uzunlukları ($\text{C}=\text{N}$) için $1,27 \text{ \AA}$, ($\text{N}-\text{O}$) için ise $1,44 \text{ \AA}$ dir. Oksimlerde ($\text{C}=\text{N}$) bağı için ölçülebilen değerler genellikle $+0,02 \text{ \AA}$ lik bir sapma ile hesaplanan değere uygunluk gösterir.

X-ışını difraksiyon çalışmaları yapılamıyan oksimlerin yapısını aydınlatmak için I.R ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları geniş ölçüde yardımcı olur. Aldoksim ve ketoksimler için karakteristik IR bantları $3300 - 3130 \text{ cm}^{-1}$ deki (OH), $1660-1600 \text{ cm}^{-1}$ deki ($\text{C}=\text{N}$) ve $100-930 \text{ cm}^{-1}$ deki (NO) titreşimleridir.

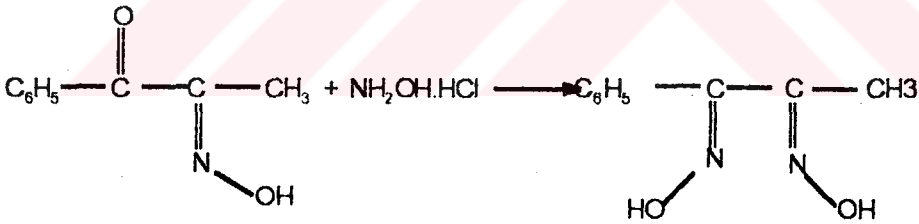
Oksimlerin eldesine ait birkaç reaksiyonu şöyle verebiliriz.



Ketiminlerin hidroksilaminle reaksiyonu



Nitrolama reaktifiyle



Alfa-ketoksim

vic-Dioksim

Seyreltik çözelti veya gaz halinde IR spektrumu alındığında oksimin (OH) grubuna ait stretching titreşimi $3600-3500 \text{ cm}^{-1}$ de çıkar, bunun sebebi -O-H grubunun serbest olmasıdır. Vic-dioksimlerde (-O-H) gruplarının birbirine göre 3 farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. Anti-dioksimlerde (-OH) grupları birbirine zıt doğrultularda yönelmiştir.

Doymuş konjüge olmayan oksimlerde (C=N) bandı $1685-1650 \text{ cm}^{-1}$ de görülürse de vic-dioksimlerde sözkonusu bant 1600 cm^{-1} yakınlarına kadar kayabilir. Anti-gliksimlerde (C=N) titreşiminin 1621 cm^{-1} civarında zayıf bir bant olarak görülmesi, merkez simetrik bir yapıda olmalarından ileri gelir.

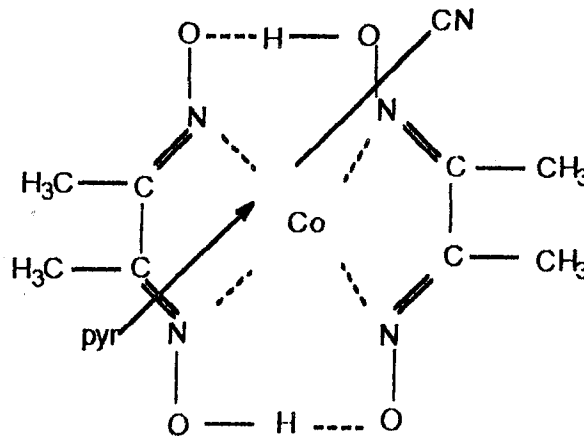
Oksimlerde bir çift bağı komşu (N-O) titreşimine tekabül eden (N-O) bandı, 970-925 cm^{-1} arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterir. (N-O) frekansı konfigürasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim grubuna bağlı sübstituendlerin özelliğine göre değişir. Dimetilglioksimde 952 cm^{-1} , anti- glioksimlerde 978 cm^{-1} , antidiklorglioksimlerde ise 1000 cm^{-1} de görülür.

Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tespit edilen (OH) kimyasal kaymaları 11,00-10,00 ppm arasındadır. Aromatik ve heteroaromatik oksimlerde 12.50-11.00 ppm.arasında değerler ölçülmüştür.

2.11.4. Oksimlerin kompleksleri

Vic-dioksimlerin geçiş metalleri ile oluşturduğu kompleksler hakkında oldukça fazla çalışma vardır [32].

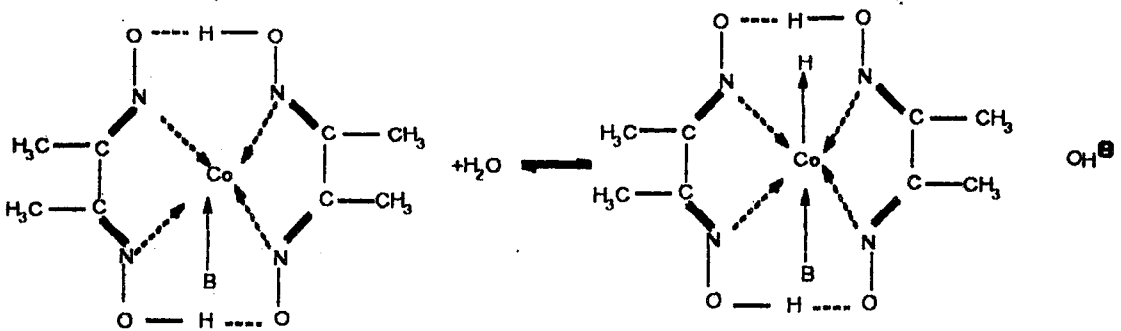
İlk defa 1905 'de Tschugaeff tarafından nikeldimetilglioksimin elde edilmesinden sonra çalışmalar başlamış ve günümüze kadar artarak sürmüştür. Yine Tschugaeff tarafından 1907'de DMG'in Co(III) ile verdiği kompleksin elde edilmesi ve daha sonra elde edilen vic-dioksim komplekslerinin biyokimyasal mekanizmalarının açıklanması için, model bileşik olarak kullanılması vic-dioksimlerin önemini daha da arttırmıştır. Bu kompleksler Tschugaeff tarafından genel olarak $\text{CoX}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{B}$ şeklinde verilmiştir. Burada X, bir asit anyonu (Cl^- , Br^- , CN^- , v.b.) ve B , bir bazdır.(piridin , imidazol , v.b.). Açık bir formül verilmesine rağmen, oktahedral tipinde oldukları anlaşılan bu kompleksler de, Co-X bağının reaksiyon verme yakınlığına sahip olduğu ve daha sonraki çalışmalarda kobalt atomunun, aynen B_{12} vitamini ve koenzim komplekslerinde olduğu gibi, beş azot atomu ihtiva eden ligand alanında olduğu farkedilmiştir.



Bu özelliğin farkedilmesinden sonra, biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması açısından bis (dimetilglioksim)kobalt kompleksi önem kazanarak üzerinde geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır. Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi, iki dimetilglioksim molekülü, karedüzlem simetride bir molekül oluşturarak ve herbir dimetilglioksimin oksim grupları üzerinde bulunan hidrojenler, bir hidrojen köprüsü oluşturarak sağlam bir yapı meydana getirir. Bu yapı kompleksin stabilitesi, o kadar yükseltir ki, kompleks bozulmadan kobalt atomu +1 değerliliğe kadar indirgenebilir. Böyle indirgenmiş kobalt içeren komplekse, B₁₂ vitaminine uygun olarak, "Kobaltoksim₈" denilmektedir.

Bu madde azot gazı altında, çözeltide mevcut olup indirgenmiş B₁₂ vitaminine "vitamin B_{12s}" benzer reaksiyonlar verdiği gözlenmiştir. Yapıdaki kararlı Co-C bağı mümkün olabildiğinden, değişik gruplar bağlamak suretiyle bir dizi kompleks elde edilmiş ve bu komplekslerle yerdeğiştirme reaksiyonları yapılarak B₁₂ vitamini ve koenzimlerinin biyolojik yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

+1 değerlilikli kobalt içeren bu dioksim kompleksinin yapısı aşağıda görüldüğü gibi dz² orbitaline, spinleri birleşmiş serbest elektron çiftinden dolayı, bir protonu bağlamak mümkün olabilmektedir. Ancak, azot atmosferinde ve çözelti halinde elde edilebilen son kompleks diamagnetik olup, hava ile temasa gelir gelmez derhal paramagnetik Co (II) üzerinden diamagnetik Co (III) haline gelmektedir.



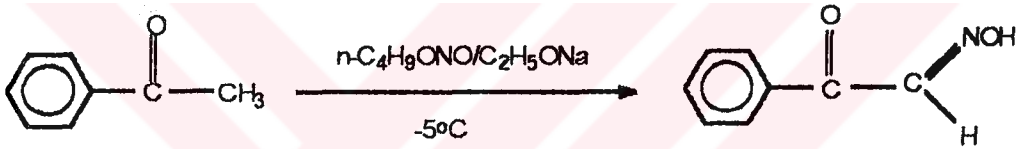
Co-N bağı kolaylıkla parçalanmaktadır; zayıf asidik ortamlarda olefinler oluşmakta, fakat alkali çözeltide ise ürünlerin aldehit ve keton olduğu gözlenmektedir.

Ayrıca, *vic* - dioksimleri tabii reçinelere fonksiyonel grup olarak bağlamak suretiyle elde edilen türevlerin kolon dolgu maddesi olarak kullanılabilmesi ve kromatografik olarak nükleosid ve nükleotitlerin ayrılmasında kullanılabilmesi gösterilmiştir [33].

2.11.5.Çalışmada kullanılan oksimlerin sentezi

2.2.5.1.İzonitrosoasetofenon 'un sentezi

Literatürde, 4-dimetilaminometil-1-oksiimino asetilbenzenden çıkılarak, sodyum etoksit katalizörlüğünde bütülnitrit ile reaksiyonu sonucunda 4-dimetilaminometil-fenilglioksal-1-oksim elde edilmiştir. Bu literatür bilgileri ışığında, asetofenon dan çıkılarak isonitrosoasetofenon sentezlenmiştir [34].



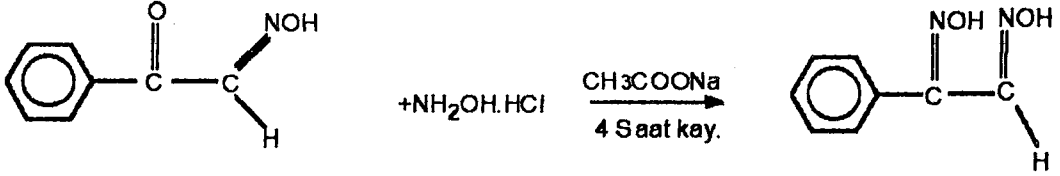
2,03g (88 mmol) sodyum metali 100 ml mutlak etanolde çözülür. Üzerine sıcaklık -5°C ' yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak 8,24 g (80 mmol) butilnitrit (20-30 dakika) yavaş yavaş damlatılır. Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam edildikten sonra üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 9,24 g (77 mmol) asetofenon 20-30 dakikada damlatılır.

Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırmaya devam edilir. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı-kırmızı kristaller süzülür. Kristaller eterle birkaç defa yıkanarak askari miktarda su ile çözülür.oluşan çözelti asetik asit ile asitlendirilip oluşan çökelti süzülür. Su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su (1/2) karışımından kristallendirilir.

Verim :7,45 g (%65), e.n.129°C (bozunma), Bu bileşik , DMSO, DMF, etanol, pridin de çözünür. CCl_4 , CHCl_3 , de az çözünür, suda çözünmez.

2.11.5.2.Fenilgliksimin sentezi

Fenilgliksim 'in sentezi literatürde belirtildiği gibi sentezlenir. [35,36].

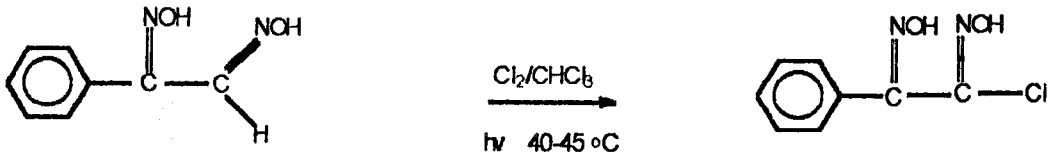


Ancak verimin yükselmesi için kullanılan hidroksilamin hidroklorür ve sodyum asetat'ın miktarları stokiometrik miktardan 1,3 kat fazla alınmıştır. Kristallendirme yapılırken aseton-kloroform, benzen-etilasetat yerine etanol-su karışımı kullanılır.

Verim : 8,25 g ((% 75) e.n. 166-168 °C Bozunma) Fenilgliksim , DMSO, DMF, etanol 'de çözünür. CCl₄, CHCl₃, de az çözünür, suda çözünmez.

2.11.5.3.Klorofenilgliksim 'in sentezi

literatürde metilgliksim için verilen klorlama metodu bazı şartları değiştirerek fenilgliksimin, klorofenilgliksim haline dönüştürülmesinde kullanılabilir [34].



Bu uygulama şu şekilde yapılır. 4 g fenilgliksim kristali kloroform içerisinde süspansiyon haline getirilerek 2,5 saat UV ışığı altında kuru Cl₂ gazı geçirilir. Bu esnada karışımın sıcaklığı 40-45°C civarındadır. Fenilgliksim'in rengi kirli beyaz renge dönüp, klorlama işleminin bitiminde de karışım tamamen beyazlaşarak çökelti kabın dibinde toplanır. Karışım

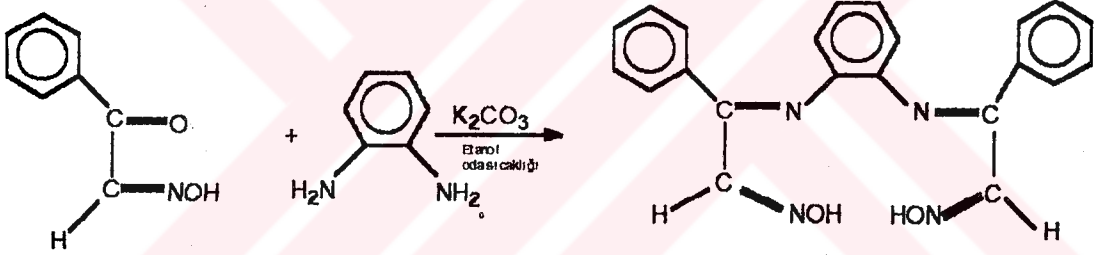
soğutulduktan sonra çeker ocakta bir saat bekletilerek aşırı klor uzaklaştırılır. Çökelti süzülür birkaç defa kloroform ve su ile yıkanır. Benzende kristallendirilir.

Verim 3,69 g (%75) e.n.195-196 °C eter, alkol, DMSO, DMF 'de çözünür, suda çözünmez.

2.11.5.4. 1,2-Bis-(isonitrosofenilimino)benzen'in sentezi

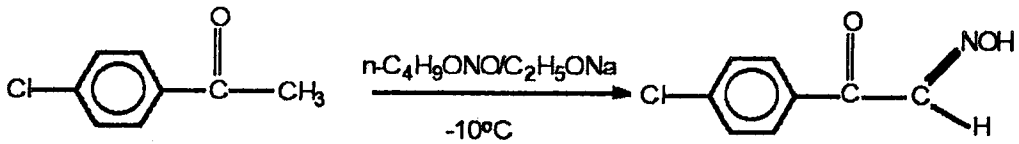
298 g (20 mmol) isonitrosoasetofenon alınarak 30 ml lik alkol içerisinde çözülür. Üzerine 1,08 g (10 mmol) 1,2-fenildiamin'in 20 ml lik etanollü çözeltisi karıştırılarak ilave edilir. Çözelti ortamında bir miktarda K_2CO_3 ilave edilerek 12 saat karıştırılır. Açık sarı renkteki ligant çöktürülerek süzülür. (1/4) alkol-su'da kristallendirilir. Vakumda kurutulur.

Etanol, DMF, DMSO'de çözünen ligand suda çözünmektedir [37].



2.11.5.5. İsonitroso -p- kloroasetofenon'un sentezi

Literatürdeki bilgilerin ışığında, p-kloroasetofenondan çıkılarak İsonitroso -p- kloroasetofenon sentezlenir [5].

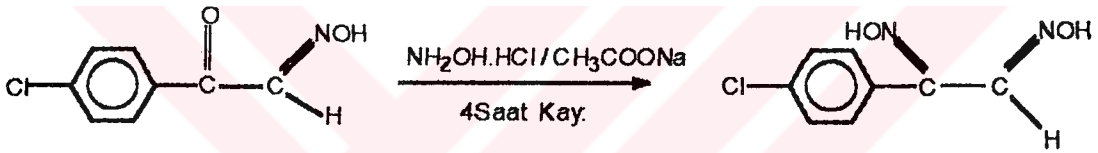


0,1 mol (2,3 g) sodyum metali 100 ml mutlak etanol de çözülür. Üzerine temperatur -10 °C 'yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak 0,1 mol (10,3 g) bütül nitrit yavaş yavaş damlatılır.(20-30 dakikada).

Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam ettikten sonra üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 0,1 mol (15,46g) p-kloroasetofenon 20-30 dakikada damlatılır. Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırmaya devam edilir. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan kırmızı kristaller süzülür. Eterde birkaç defa yıkanır, asgari miktarda su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su (1/2) karışımında kristallendirilir [5].

Verim :13,4 g (%73), e.n.:158-160 °C (Bozunma). Bu bileşik , etanol , DMSO, DMF, piridin de çözünür.CCl₄, CHCl₃ de az çözünür suda çözünmez. Kütle spektrumu (70 eV) m/e 183(13,2), 139(100,0), 111 (70,6), 85 (7,8) 75 (66,9).

2.11.5.6. P-klorofenilgliksim'in sentezi

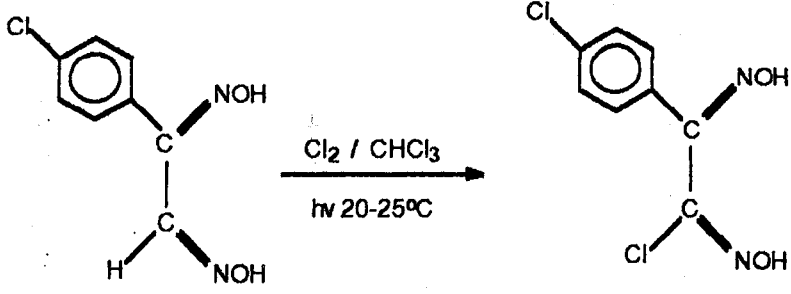


P-klorofenilgliksim'in sentezi literatürlere dayandırılarak yapılabilir. Ancak verimin yükselmesi için kullanılan hidroksilaminhidroklorür ve sodyum asetatın miktarları stokiometrik miktarlardan daha fazla alınmalıdır. Kristallendirme yapılırken aseton-kloroform, benzen-etilasetat yerine etanol-su (1/2) karışımı kullanılabilir [5].

Verim : 15,89 g (%80) , e.n. : 150-152 °C (Bozunma) P-klorofenilgliksim, etanol , DMSO, DMF'de çözünür. CCl₄, CHCl₃ de az çözünür suda çözünmez. Kütle spektrumu (70 eV) m / e 198 (6.2) , 151 (22.7), 137 (49.3) , 123 (21.8) , 111 (28.8) , 102 (69.0) , 89 (21.9) , 75 (100.0)

2.11.5.7.p-klorofenilklorogliksim 'in sentezi

Literatürde metilgliksim için verilen klorlama metodu, bazı şartları (sıcaklık, çözücü, ve uv ışığı) değiştirilerek p-klorofenilgliksim'in, P- klorofenilkloro-gliksim haline dönüştürülmesinde kullanılabilir [5].

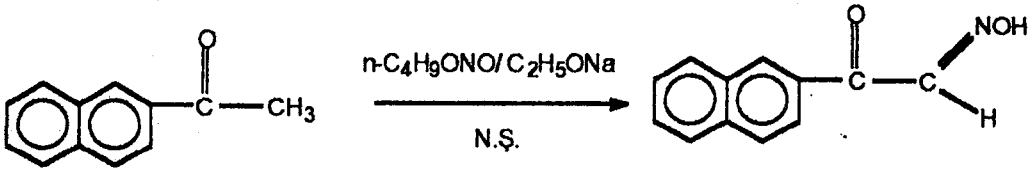


5 g p-klorofenilglioksim kristalleri havanda iyice öğütülerek kloroform içerisinde süspansiyon haline getirilerek, onbeş dakika, güneş ışığı altında, kuru klor gazı geçirilir. Yavaş yavaş p- klorofenilglioksim kirli beyaz renge döner. Sonra UV ışığı altında (254 nm) Cl₂ gazı geçirmeye yarım saat daha devam edilir. Karışımın sıcaklığı 20-25 °C civarında tutulursa karışım tamamen beyazlaşarak çökelti halinde, kabın dibinde toplanır. Klorlama tamamlanınca karışımın içerisinde yarım saat hava geçirilerek klorun fazlası uzaklaştırılır. Çökelek süzülüp kloroform ile yıkanır [5].

Etanol-su (1/2) karışımında kristallendirilir. Verim : 4,341 g (%75), e.n. : 134-135 °C. Bu bileşik , Alkol , DMSO, DMF, piridin de çözünür. CCl₄, CHCl₃ ve suda çözünmez.

Kütle spektrumu (70 eV) m / e 233 (52.3), 198 (38.5), 151 (50.4), 137 (63.2), 123 (24.8) , 111 (40.1), 102 (68.5) , 75 (100.0).

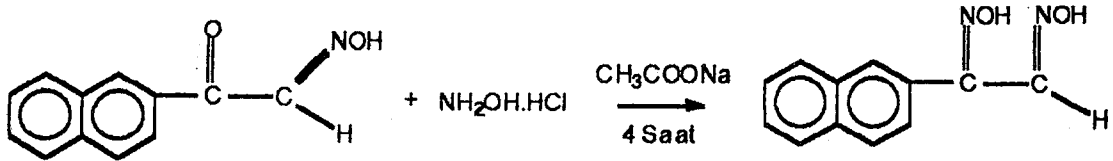
2.11.5.8. İsonitrosoaftilasetofenon'un sentezi :



0,1 mol (2,3 g) sodyum metali 500 ml mutlak etanol de çözülür. Üzerine oda sıcaklığında karıştırılarak 0,1 mol (10,3 g) bütül nitrit (d=0,971 gr / ml) yavaş yavaş damlatılır. (20-30 dakikada). Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam ettikten sonra üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 0,1 mol (17.021g) naftilasetofenon 20-30 dakikada damlatılır. 30 dakika daha karıştırmaya devam edilir. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan kırmızı

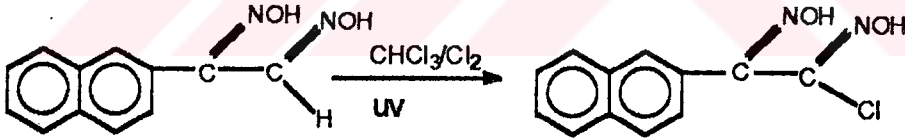
kristaller süzülür. Eterde birkaç defa yıkanır, asgari miktarda su ile çözülür. Çözelti asetik asit ile asitlendirilerek oluşan çökelti süzülür. Su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su (1/2) karışımında kristallendirilir. e.n.: 85 °C [38].

2.11.5.9. Naftilgliksim'in sentezi :



Sodyumasetat ve hidroksilamin az miktarda suda çözülerek 75 ml su ile tamamlanır. 50 ml etanolde 19,921 g isonitroso-naftilasetofenon çözülüp karıştırılır. Bir balonda karıştırılarak geri soğutucu altında 4 saat karıştırılır ve soğutulur. Çökme olunca süzülür, su ile yıkanır, kurutulur. Üç isomerisinde bulunduğu naftilgliksim elde edilir. Verim %92 ve e.n.: 184-186 °C'dir [38].

2.11.5.10. Naftil klorogliksim'in sentezi :



5 g 2-Naftilgliksim kristalleri havanda iyice öğütülür kloroform içerisinde süspansiyon haline getirilir, onbeş dakika güneş ışığı altında, kuru klor gazı geçirilir. Yavaş yavaş naftilgliksim kirli beyaz renge döner. Sonra UV ışığı altında (254 nm) Cl₂ gazı geçirmeye yarım saat daha devam edilir. Karışımın sıcaklığı 20-25 °C civarında tutulursa karışım tamamen beyazlaşarak çökelti halinde, kabın dibinde toplanır. Klorlama tamamlanınca karışımın içerisinden yarım saat hava geçirilerek klorun fazlası uzaklaştırılır. Çökelek süzülüp kloroform ile yıkanır. Etanol-su (1/2) karışımında kristallendirilir [38].

Verim : %82 , e.n. : 196-198 °C. Bu bileşik , Alkol , DMSO, DMF, piridin de çözünür. CCl₄, CHCl₃ ve suda çözünmez.

Analitik kimyada su, üstün özellikleri olan bir çözücü olmasına rağmen özellikle bazı organik asit ve bazların suda çözünmemesinden dolayı asidik ve bazik karakterler hakkında yeterli bilgi edinilememektedir. Genel olarak asidik ve bazik karakterler sulu ortamlarda incelenmiştir. Ancak, son yıllarda susuz ortamlarda yapılan çalışmaların sayısı artmıştır [39].

Karataş ve Özler, Konya Selçuk Üniversitesinde, 1990 yılında hidroksamik asit klorürlerini sentezlemişler ve etanol ortamında, potansiyometrik metodla bu maddelerin pKa'larını tespit etmişlerdir [39].

Kolthoff ve Bruckenstein asetik asit içerisinde bazı nötralleşme reaksiyonlarını başarı ile gerçekleştirmişir. [14]

Bruss ve Vylđ 1950 yılında metil izobütil keton içinde bazı asitlerin yarı nöralizasyon potansiyellerini bulmuşlardır [51].

Kalomel elektrodu susuz ortam çalışmalarında kullanmak için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. 1956 yılında Cundiff ve Marcunas fenollerin titrasyonu için KCl 'ün doygun metanol çözeltisiyle doldurulan ticari kalomel elektrodun daha uygun olduğunu önermişlerdir. Metanol yerine izopropanol ve etanol de kullanılabilir. Bu şekilde hazırlanan elektrotlar özellikle susuz ortamda yapılacak çalışmalar için çok uygundur.

Fritz ve Lisicki, sodyum metoksit çözeltisi ile butil amin içerisinde benzoik asit ile fenol karışımının titrasyonlarını potansiyometrik titrasyon yöntemiyle yapmışlardır. Titrasyonlarda antimon ve cam elektrotlar kullanılmıştır[24].

Fritz ve Marple, pikrik asit, 2,4-dinitrofenol, o-nitrofenol ve fenol karışımını t-bütanol içerisinde 0,1N TBAH ile potansiyometrik titrasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Titrasyonda cam ve kalomel elektrod kullanılmıştır[25].

İkizler ve arkadaşları, bazı 1,2,4-triazolin-5-on türevinin asitlik sabitlerini susuz ortam çözücüsü olarak 2-propanol kullanmak suretiyle tayin etmişlerdir. Bu amaçla bileşiklerin 2-propanoldaki $10^{-3}M$ çözeltileri hazırlanmış ve titre edici çözelti olarak TBAH'in 2-propanoldaki 0,05N çözeltisi kullanılmıştır [29,30].

Gündüz ve arkadaşları, N-fenil salisildiamin Shift bazının amin komponentine orto-, para- ve meta- pozisyonunda kloro, bromo, iyodo, nitro, karboksi, hidroksi,metil ve metoksi substitüendlerinin girmesi ile shift bazının $CH = N$ (imin) grubunun bazlığıının ve hidroksi grubunun asitliğinin nasıl değiştiğini incelemiştir. Shift bazları piridin ortamında 2-propanol'de hazırlanmış TBAH ile asit olarak potansiyometrik metodla titre edilmiştir. Titrasyon sonunda piridin ortamında şu sonuçları elde etmişlerdir.

1- Kloro, bromo, iyodo gruplarının asitliği arttırdığı substitüendler o-pozisyonunda olduğunda asitliği artırma sırası $I > Br > Cl$ şeklinde değiştiği bulunmuştur. Halojenler m- ve p- pozisyonunda olduğu ise bütün shift bazlarının asitliklerinin hemen hemen birbirinin aynı olduğu gözlenmiştir.

2- Nitro, karboksi ve hidroksi gruplarında her üç halde asitliği artırdığı tespit edilmiştir.

3- Metil ve metoksi gruplarının ise referans shift bazlarının asitliğini azalttığı görülmüştür[19,20,21,22,23].

Bereket ve Demir, çeşitli çözücü karışımlarında bibenzimidizo türevlerinin potansiyometrik titrasyonunu yaparak pKa değerlerini elde etmiştir. Benzimidizon türevlerinin değişen oranlardaki sulu-DMSO, su-DMF, su-metanol, su-izopropanol, su-terciyerbutilalkol karışımlarındaki 10^{-3} M lık çözeltileri 10 kez derişik NaOH çözeltisi ile cam elektrod kullanarak titre edilmiş ve yarı nötralizasyon potansiyellerinden çözücü karışımlarındaki pKa değerlerini bulmuştur.

Gündüz ve arkadaşları (1990), Aseonitril içerisinde trietilamin ile titre edemedikleri fenol, 2,5-dinitro fenol ve 2,6-dinitro fenol'ü TBAH ile potansiyometrik olarak titre ederek dönüm noktalarını elde etmişlerdir. 2,4-, 2,5- ve 2,6-dinitrofenoller çok keskin titrasyon eğrileri verirler. Bu bileşiklerin dönüm noktasında potansiyel artışları 500 mV'un üzerindedir [23].

Özeroğlu ve Saraç (1992), para ve nitro substitue aromatik asitlerin metanol ve metiletil ketondaki titrasyonlarını incelemiştir. TBAH titrant olarak kullanılarak asit ve asit karışımlarının miktarı hassas bir şekilde saptanmıştır.

Kenar, susuz ortamda cereyan eden nötralleşme reaksiyonlarını potansiyometrik ve kondüktometrik titrasyonlarla inceleyerek bir doktora tezi sunmuştur[3].

İkizler ve arkadaşları, Susuz ortamda (2-propanol), bazı 1,2,4-triazol türevlerini, TBAH ile titre ederek pKa değerlerini tespit etmiştir.

Oksimler üzerine de oldukça çok çalışmalar yapılmıştır. Özellikle Konya Selçuk Üniversitesi bu konuda oldukça çok yayın ve tez hazırlamıştır.

Uçan ve Mirzaoğlu, Kloro fenil glioksim'in alkollü çözeltisine, anilin, p-toludin, o-toludin, benzilamin, p-anisidin ve naftilamin'in alkollü çözeltileri ilave ettiklerinde anilinofenilglioksim, benzil aminofenil glioksim, p-Anisidinofenilglioksim ve naftilominofenilglioksim ligantları sentezlenmiş ve bunların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metal kompleksleri yapılmıştır. Yapıları NMR, IR, UV ve elementel analiz teknikleri ile aydınlatılmıştır[34].

Pekacar ve Özcan, p-kloro fenilglioksim'in alkollü çözeltisine, 1,4 -fenilen diamin, benzidin, 4,4 - diamino difenileter, 4,4 -diamino difenil metil ve 4,4 -diamino difeniletıl'in alkollü çözeltileri ilave edildiğinde, 4-fenil-bis(amino-p-klorofenilglioksim), 1,1-difenil oksi-4,4-bis(amino p-klorofenilglioksim) ve 1,1-difeniletilen-4,4-bis(amino-p-klorofenilglioksim) ligantları sentezlenmiş ve bunların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metalleri ile polimerik kompleksleri yapılmıştır. Yapıları NMR, IR, AAS ve Elementel analiz teknikleri ile aydınlatılmıştır [5].

Pekacar ve Özcan, p-fenilglioksim'in alkollü çözeltisine, anilin, benzilamin, p-toluidin ve p-anisidin'in alkollü çözeltileri ilave edildiklerinde anilo-p-klorofenilglioksim, benzil amino-p-kloro glioksim,p-toludino-p-kloroglioksim ve p-anisidino-p-kloroglioksim ligandları sentezlenmiş ve bunların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metal kompleksleri yapılmıştır. Yapıları NMR, IR, AAS ve Elementel analiz teknikleri ile aydınlatılmıştır[56].

Yapısında -N=N- çift bağı bulunduran organik maddelerle azo bileşikleri olarak adlandırılırlar. Azo grubundaki azot atomlarını aromatik grup ve alifatik grup bağlanması ile alifatik ve aromatik azo bileşikleri oluşur. Aromatik azo bileşikleri renkli maddeler olmasından dolayı başta tekstil, ilaç,

kağıt, plastik, boya ve kozmetik sanayiide olmak üzere çok geniş bir kullanım sahası vardır.

Kurtoğlu , 15 adet aromatik azo bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bu maddelerin asetonitril ve 2-propanol içerisindeki çözeltileri hazırlanarak potansiyometrik titrasyon yapılmıştır[9].

İrez ve Hüseyinzade, literatürde kayıtlı olan N-(fenil)aminogliksim (PAGH₂), N-(Naftil)aminogliksim (NAGH₂), N-(2-Naftil)aminogliksim (NBGH₂) ve 1,1bifenil-4-amino-4-aminogliksim (BAGH₂) ligandlarının literatürde belirtildiği şekilde elde edilmesinden sonra, bu bileşiklerin pKa değerleri potansiyometrik metodla tayin etmişlerdir [40].

4. MATERİYAL ve METOD

Bu çalışmada, bazı substitue vic-dioksimlerin pKa değerleri susuz ortam çözücüsü olarak 2-propanol ve titre edici olarak da Tetrabutylamonyumhidroksit'in (TBAH) 2-propanol'daki çözeltisi kullanılmak suretiyle potansiyometrik olarak tayin edilmiştir.

4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan cihazlar

4.1.1.1. Potansiyometre

Potansiyometrik çalışmada Orion 420A model pH metre, elektrod olarak da Triod marka kombine cam elektrod, kombine elektrod'a referans olarak Ag/AgCl elektrodu kullanıldı.

pH-metre kullanmadan önce iki ayrı pH standardı kullanılarak (pH = 4,01 ve pH = 10,01) kalibre edilmiştir. Bu işlem belirli zaman aralıkları ile tekrarlanmıştır. Tamponlar cihazın orijinal çözeltileridir.

4.1.1.2. Mikropipet

Çalışmada titrant ilavelerinde BIOHIT PROLINE marka 5-50 ve 200-100 µl ayarlı mikropipet kullanıldı. Mikropipet kullanılmadan önce belirli hacimde tridistile su çekilerek ağırlığı 0.0001g hassasiyetli elektronik teraziye karşı kalibre edilmiştir.

4.1.1.3. Magnetik karıştırıcı

Titrasyon esnasında homojen bir ortam sağlanması amacıyla JANKE and KUNKEL marka magnetik karıştırıcı ve 1 cm lik magnet kullanıldı.

4.1.2.Kullanılan kimyasal maddeler.

4.1.2.1. Kullanılan çözücü

Susuz ortamda kullanılan çözücünün saf olması, yapılan titrasyonun doğruluğu açısından çok önemlidir. Bu sebeple, güvenilir firmalardan alınan saf çözücüler kullanılmıştır.

Çalışmamızda MERCK marka 2-propanol ($d=0,78$ g/ml, m.p. $=-89^{\circ}\text{C}$, b.p. $=82^{\circ}\text{C}$ f.p. $=12^{\circ}\text{C}$) saf çözücü olarak kullanıldı.

4.1.2.2. Kullanılan titre edici

Titre edici baz (titrant) olarak CARLO ERBA firmasının susuz ortam titrasyonları için özel imal ettiği 1/10 N lik standart tetrabütülamonyum hidroksit'in 2-propanol'deki çözeltisi kullanıldı.

TBAH, fazla dayanıklı bir madde değildir. Fakat alkollü çözeltilerinde oldukça dayanıklıdır. Pridin gibi bazı çözücülerde ise hiç dayanıklı değildir [41]. Bu sebeple titrant olarak 2-propanol daki 0,1 N' lik çözeltisi satın alınmıştır.

4.1.2.3. Titre edilen maddeler.

Titre edilen kimyasal maddeler, Selçuk ve Niğde Üniversitelerinde sentezlenip yapıları aydınlatılmış ve çoğunluğu yurt dışı dergilerde yayınlanmış olan Vic- dioksimlerdir[53,54,55,56].

Vic-dioksimlerin 2-propanoldaki 1.10^{-3} M'lik çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerden her defasında 17-20 ml arasında numuneler alınarak 0,1 N TBAH ile titre edilmiştir.

Titre edilen vic-dioksimlere ait sentez yöntemleri 2. bölümde, yayınlanmış olduğu dergiler ise kaynaklar bölümünde verilmiştir.

4.2. Metod

Titre edilecek maddelerden 1.10^{-3} M konsantrasyonda 17-20 ml hacimde çözeltiler alındı ve 0,05 M konsantrasyondaki titrant ile titre edildi. Titrant her seferinde 0,05 ml olacak şekilde dönüm noktasına kadar ilave edildi. 17-20 ml arasında az madde ile titrasyonu gerçekleştirmede, hacim artışından dolayı ortaya çıkacak potansiyel değişimi hatasını minimuma indirmek amacı güdülmüştür.

İlave edilen titrant hacmi apse, Buna karşılık gelen potansiyeller mV olarak ordinata yerleştirilerek potansiyometrik "S" eğrisi elde edilmiştir. "S" eğrisinin sıçrama bölgesinin tam ortasından apse indirilendikmenin apsisi kestiği nokta dönüm noktası olarak tespit edilmiştir (Bölüm-2 de dönüm noktasının tespiti daha teferruatlı bir şekilde verilmiştir). Bu noktadaki sarfiyatın tam yarısındaki sarfiyata karşılık gelen potansiyel yarı nötralizasyon potansiyeli (ynp) olarak okunmuştur. Zayıf asitlerin titrasyonunda yarı sarfiyattaki pH değeri o zayıf asidin pKa değerine eşit olduğu için (Bölüm-2.) ynp değeri de o asidin asitlik kuvveti ile alakalı bir değerdir. Farklı asitlerin veya bazların ynp değerlerini birbiri ile kıyaslayarak asitlik-bazlık sırasını tespit etmek mümkündür.

Bu çalışmada da, potansiyometrik titrasyonların neticesinde ynp değerleri bulunmuş ve titre edilen maddelerin asitlik bazalık güçlerinin birbirine göre olan durumları ve substitue grupların asitlik kuvveti üzerine etkisi incelenmeye çalışılmıştır [29,30,42,43].

5. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

Yeni sentezlenmiş olan orijinal substitue vic-dioksimlerin 2-propanol içindeki değişik konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlandı. Denemeler sonucunda titrasyon için en uygun derişimin 1.10^{-3} M olduğu görüldü ve bundan dolayı bu derişimdeki çözeltilerin titrasyonları yapıldı. Titrasyonlarda titrant olarak TBAH'in 2-propanol'daki standart (Carlo Erbaa 0,1N) çözeltisi kullanıldı. Titre edilecek çözeltilerden 17 ml alınarak 0,05 ml (50 µl - mikro pipet ile) aralıklarla titrant ilavesi yapıladıktan sonra potansiyel ve pH değerleri okundu. Titrasyonlara başlanmadan önce her defasında pH metre 4,01 ile 10,01 tamponları arasında kalibre edilmiştir.

Deneylerden elde edilen mV değerleri, ilave edilen titrantın hacmine karşı grafiğe geçirilerek nötralizasyon potansiyel eğrileri çizildi. Dönüm noktaları birinci türev yöntemi ile bulundu. Bütün oksinlerin ynp'leri bu şekilde bulunduktan sonra asitlik sabitleri hesaplandı.

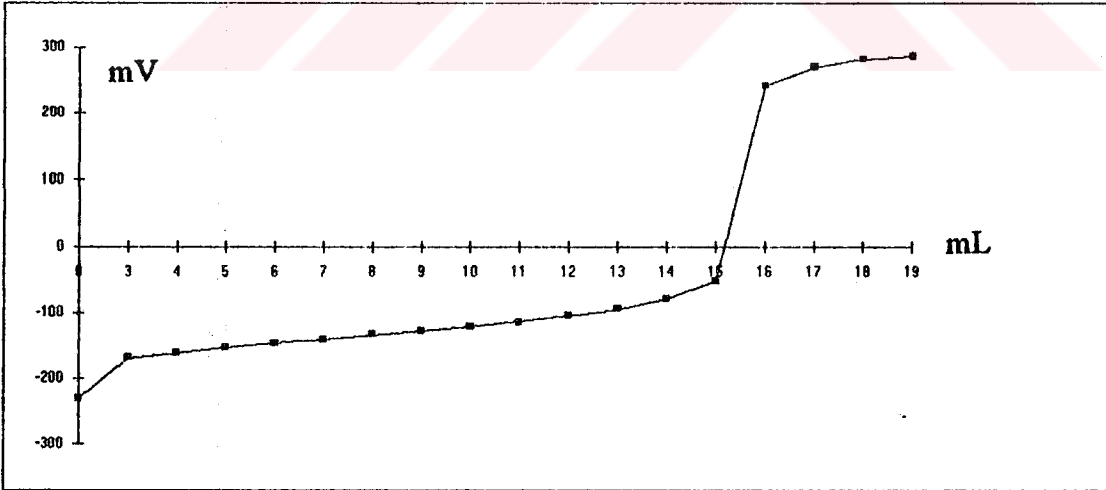
Aşağıda öncelikle literatür sonuçları bilinen NH_3 , Na_2CO_3 ve salisil aldoksim'in sonra da orjinal maddelerimizin potansiyometrik titrasyon sonuçları çizelgeler ve şekillerle verilmiştir.

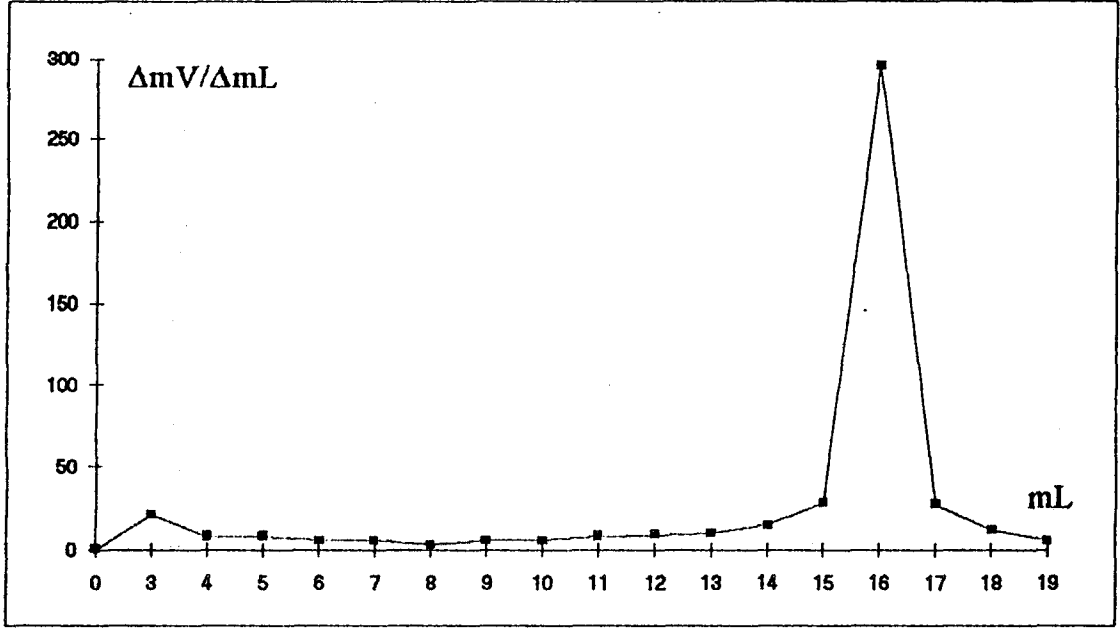
5.1. 0,1 N HCl ile 0,1 N NH_3 'ün potansiyometrik titrasyonu

Yaptığımız literatür araştırmaları sonucunda teorik olarak doğruluğuna inandığımız yöntemin doğruluğunu denemek amacıyla 0,1 N amonyak çözeltisi hazırlandı ve bu çözeltiden alınan 17 ml lik çözelti 0,1 N lik HCl'den birer ml ilave edilerek titre edildi ve aşağıdaki sonuçlar bulundu.

Çizelge-5.1. NH_3 'ın ayarlı HCl ile titrasyonu

Sıra	İlave asit ml	mV	pH	ΔmV	$\Delta mV/\Delta ml$
1	-	-231	11,04	-	-
2	3	-169	9,96	62	21
3	4	-161	9,81	8	8
4	5	-153	9,68	8	8
5	6	-147	9,57	6	6
6	7	-141	9,46	6	6
7	8	-134	9,35	3	3
8	9	-128	9,24	6	6
9	10	-122	9,13	6	6
10	11	-114	8,99	8	8
11	12	-105	8,85	9	9
12	13	-95	8,68	10	10
13	14	-80	8,42	15	15
14	15	-52	7,93	28	28
15	16	243	2,85	295	295
16	17	270	2,39	27	27
17	18	282	2,18	12	12
18	19	288	2,07	6	6

Şekil-5.1.a. NH_3 'ın HCl ile titrasyonunda mV-V(ml) grafiği



Şekil-5.1.b.NH₃'ın HCl ile titrasyonunda mV-V(ml) grafiğinin I. türev eğrisi

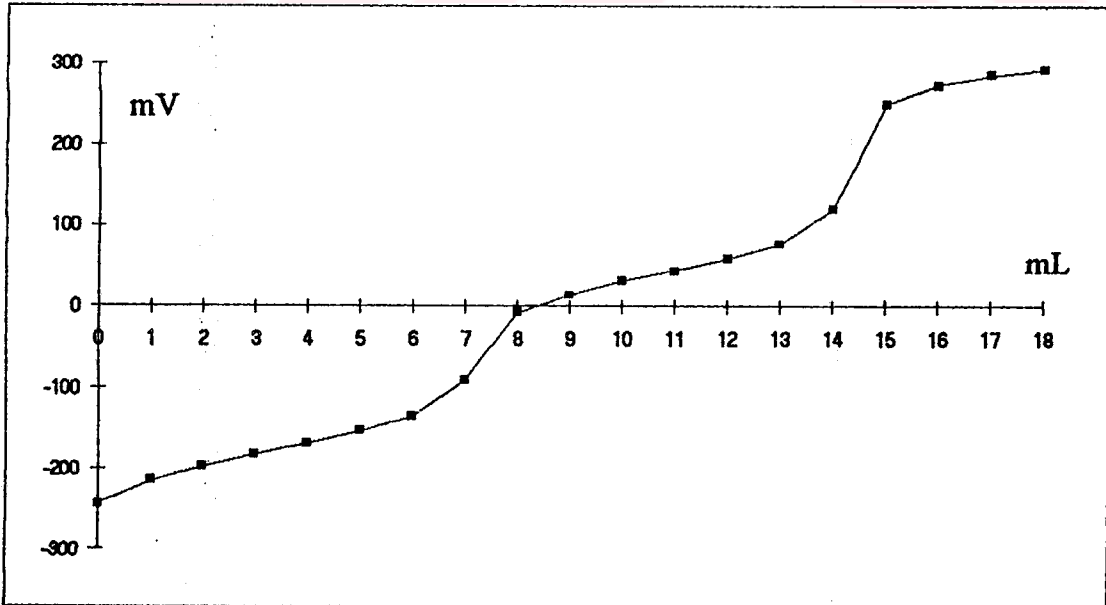
Dönüm Noktası	:16,00ml
Yarı dönüm noktası	:8.00 ml
Yarı Dönüm Noktasındaki pH = pKa	:9,29
pKb	:4,71

5.2. Na₂CO₃'ın ayarlı HCl ile potansiyometrik titrasyonu

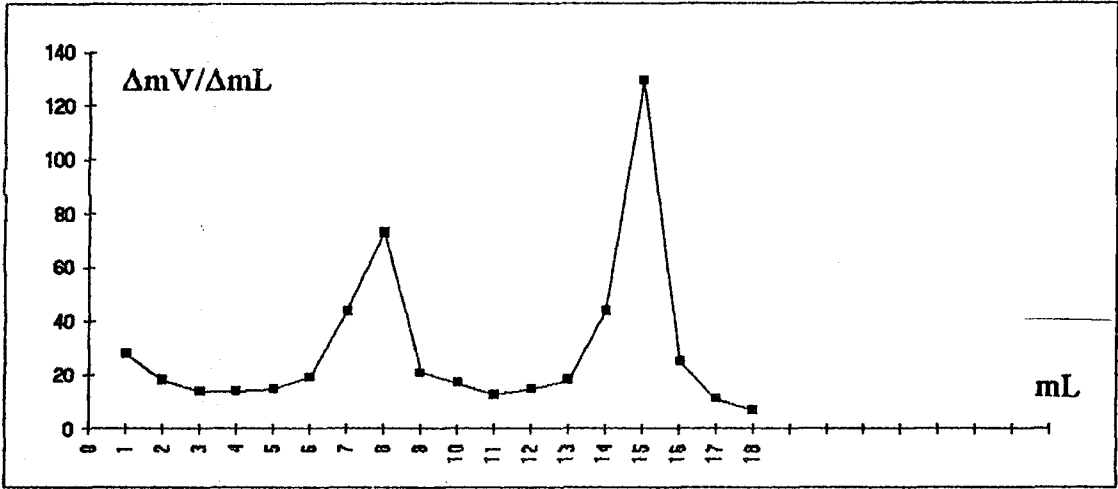
NH₃ ile HCl'in titrasyonu sonunda yöntemin tek iyonlaşmalı (Tek pKa değeri olan) maddelerde doğru sonuç verdiği anlaşıldı. Dioksimler genellikle çift iyonlaşmalı zayıf asitler olduğu için, kullanılan yöntemin doğruluğu iki dönüm noktası veren Na₂CO₃ ile de denendi ve alınan 20 ml lik Na₂CO₃ numunesi ayarlı 0,1 N HCl ile potansiyometrik olarak titire edildi.Titrasyon sonucunda aşağıdaki sonuçlar bulundu.

Çizelge-5.2 Na_2CO_3 'ün ayarlı 0,1 N HCl ile potansiyometrik titrasyonu sonuçları

Sıra	İlave Asit ml	mV	pH	ΔmV	$\Delta mV/\Delta ml$
1	-	-243	11,14	-	-
2	1	-215	10,67	28	28
3	2	-197	10,35	18	18
4	3	-183	10,11	14	14
5	4	-169	9,88	14	14
6	5	-154	9,63	15	15
7	6	-135	9,30	19	19
8	7	-91	8,54	44	44
9	8	-8	7,15	73	73
10	9	13	6,77	21	21
11	10	30	6,48	17	17
12	11	43	6,26	13	13
13	12	58	6,02	15	15
14	13	76	5,70	18	18
15	14	120	4,97	44	44
16	15	249	2,78	129	129
17	16	274	2,34	25	25
18	17	285	2,16	11	11
19	18	292	2,04	7	7



Şekil-5.2.a. Na_2CO_3 'ün HCl ile potansiyometrik titrasyonunun mV-V(ml) grafiği



Şekil-5.2.b. Na_2CO_3 'ın HCl ile potansiyometrik titrasyonunda mV-V(ml) grafiğinin I. Türev eğrisi

1.Dönüm Noktası	:8,00ml
1.Yarı dönüm noktası	:4,00 ml
1.Yarı Dönüm Noktasındaki $pH = pK_{a1}$:6,14

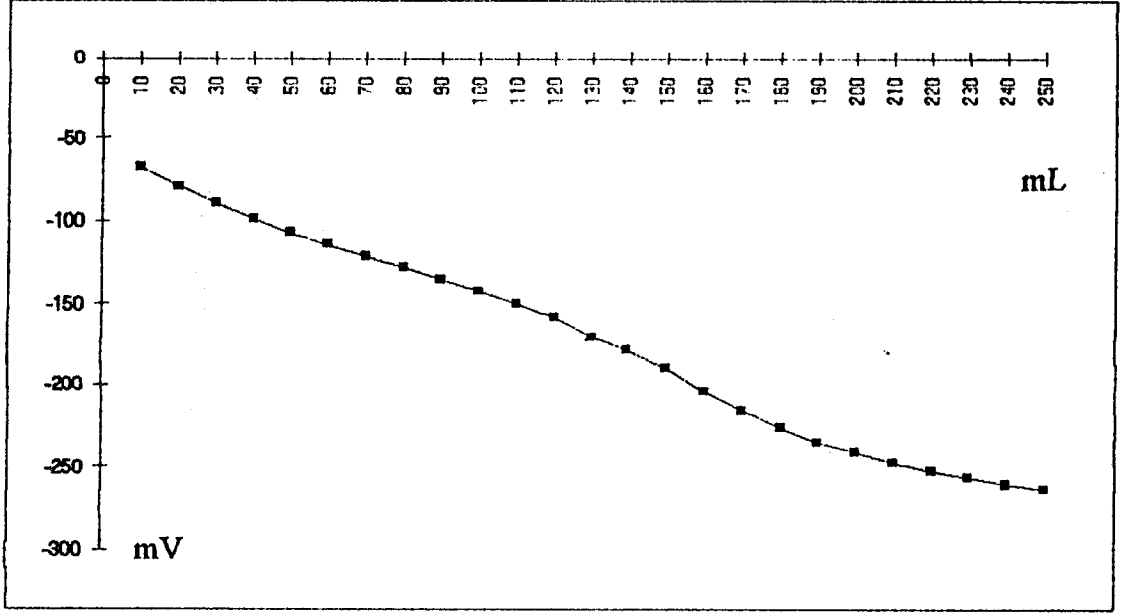
2.Dönüm Noktası	:15,00ml
2.Yarı dönüm noktası	:11,50 ml
2.Yarı Dönüm Noktasındaki $pH = pK_{a2}$:9,88

5.3. Salisilaldoksim'in 0,1 N Ayarlı NaOH ile potansiyometrik titrasyonu

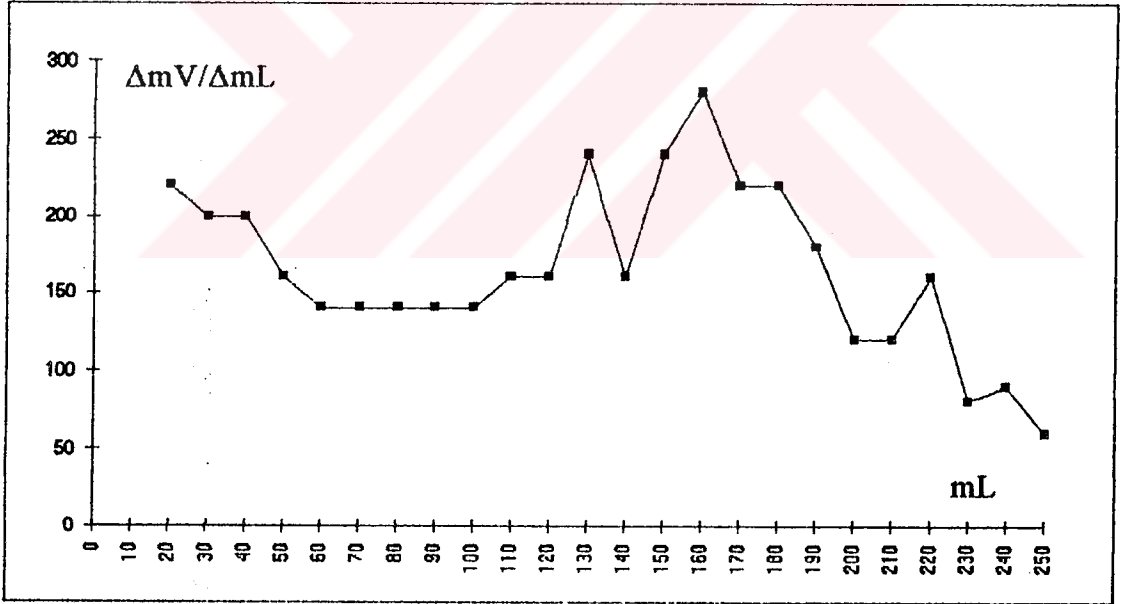
Tek ve çift iyonlaşmalı maddelerde yöntemin doğruluğu anlaşıldıktan sonra basit bir oksim olan salisilaldoksimin NaOH ile potansiyometrik titrasyonu yapıldı. Literatürde sulu ortamda çalışılmış ve K_a 'sı 9,18 olarak bulunmuştur [31,44]. Literatüre benzer bir çalışma yapıldı ve salisilaldoksimden hazırlanan 1.10^{-3} M çözeltiden alınan 20 ml'lik numune 0,1 N ayarlı NaOH ile titre edildi ve aşağıdaki sonuçlar bulundu.

Çizelge-5.3.Salisilaldoksim'in, NaOH ile potansiyometrik titrasyonunun sonuçları

<i>Sıra</i>	<i>İlave Baz ml</i>	<i>mV</i>	<i>pH</i>	<i>ΔmV</i>	<i>ΔmV/Δml</i>
1	-	-	6,20	-	-
2	0.01	68	8,04	-	-
3	0.02	79	8,32	11	220
4	0.03	89	8,54	10	200
5	0.04	99	8,70	10	200
6	0.05	107	8,84	8	160
7	0.06	114	8,95	7	140
8	0.07	121	9,07	7	140
9	0.08	128	9,19	7	140
10	0.09	135	9,31	7	140
11	0.10	142	9,44	7	140
12	0.11	150	9,57	8	160
13	0.12	158	9,70	8	160
14	0.13	170	9,86	12	240
15	0.14	178	10,04	8	160
16	0.15	190	10,25	12	240
17	0.16	204	10,52	14	280
18	0.17	215	10,71	11	220
19	0.18	226	10,90	11	220
20	0.19	235	11,05	9	180
21	0.20	241	11,16	6	120
22	0.21	247	11,26	6	120
23	0.22	252	11,34	5	100
24	0.23	256	11,41	4	80
25	0.24	260	11,47	4	80
26	0.25	263	11,53	3	60



Şekil-5.3.a. Salisilaldoksim'in NaOH ile titrasyonu sonucu elde edilen mV-V(ml) potansiyometrik titrasyon grafiği



Şekil-5.3.b. Salisilaldoksim'in NaOH ile titrasyonu sonucu elde edilen mV-V(ml) potansiyometrik titrasyon eğrisinin I. Türev grafiği

1. Dönüm Noktası	: 0,155 ml
1. Yarı dönüm noktası	: 0,076 ml
1. Yarı Dönüm Noktasındaki pH = pKa ₁	: 9,180

Neticeleri yukarıda verilen bu üç titrasyon, çalışmamızın esasını temsil eden potansiyometrik titrasyonun, laboratuvarımız şartlarında uygulanabilirliğini tespit etmek amacıyla yapılmıştır. Önce tek iyonlaşmalı bir baz olan NH_3 ayarlı HCl ile titre edilmiş ve $\text{pKa} = 9,29$ olarak bulunmuştur. Oksimlerimiz genellikle çift dönüm noktası gösterdiği için yani, titre edilebilir iki tane protonu olduğu için, çift iyonlaşmalı bir baz olan Na_2CO_3 'da ayarlı HCl ile titre edilmiş ve $\text{pKa}_1 = 6,14$, $\text{pKa}_2 = 9,88$ olarak bulunmuştur.

Tek ve çift iyonlaşmalı maddelerde yöntemin doğruluğu anlaşıldıktan sonra basit bir oksim olan salisilaldoksim'in ayarlı NaOH ile potansiyometrik titrasyonu yapıldı. Literatürde bu oksim için sulu ortamda çalışılmış ve pKa 9,18 olarak bulunmuştur [31,44]. Literatüre benzer bir çalışma yapıldı ve sonuçta $\text{pKa} = 9,18$ olarak bulundu. Bu titrasyona 1,5 ml (1500 mikro litre)'ye kadar devam edildiği halde 0,155 ml den sonra bir dönüm noktası gözlenmemiştir.

Amonyak, Sodyum karbonat ve salisilaldoksim'in potansiyometrik titrasyonları sonunda elde edilen pKa değerleri literatür verileri ile uyumlu olduğu görüldükten sonra, uyguladığımız yöntemi laboratuvar şartlarında doğru neticeler vereceği sonucuna varıldı. Aynı şartlarda, elimizdeki orijinal vic-dioksimlerin potansiyometrik titrasyonu yapıldı. Bu titrasyonların sonucunda elde edilen değerler, sırası ile çizelge ve şekiller halinde verilmiştir.

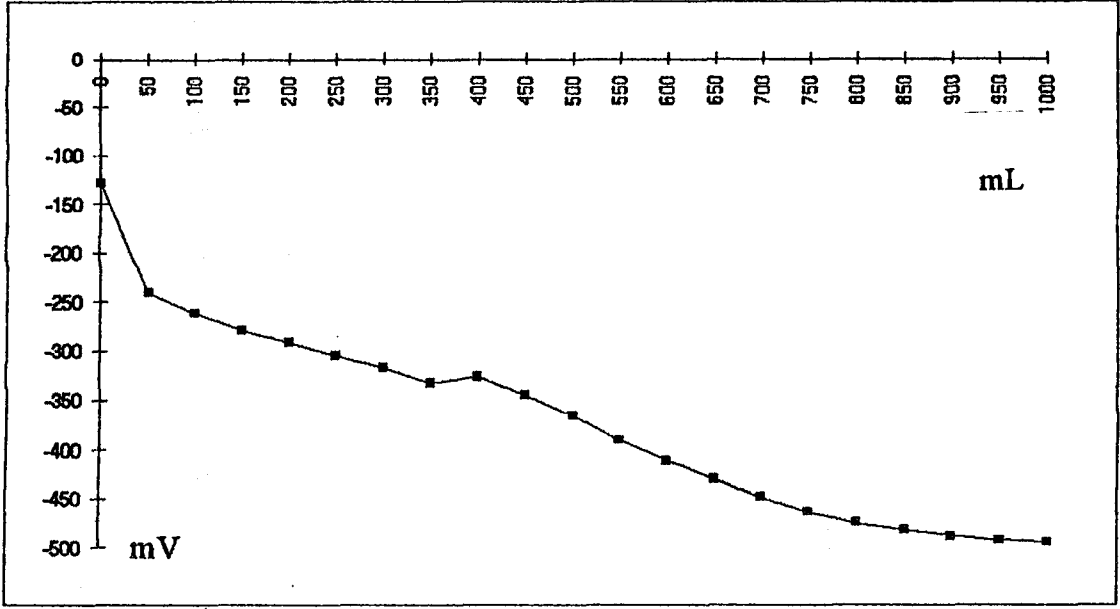
5.4. İsonitrosoasetofenon'un 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu

İsonitrosoasetofenon'un 2-propanol'daki 1.10^{-3} M çözeltisinden 17 ml erlene alınmış ve 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu gerçekleştirilmiştir.

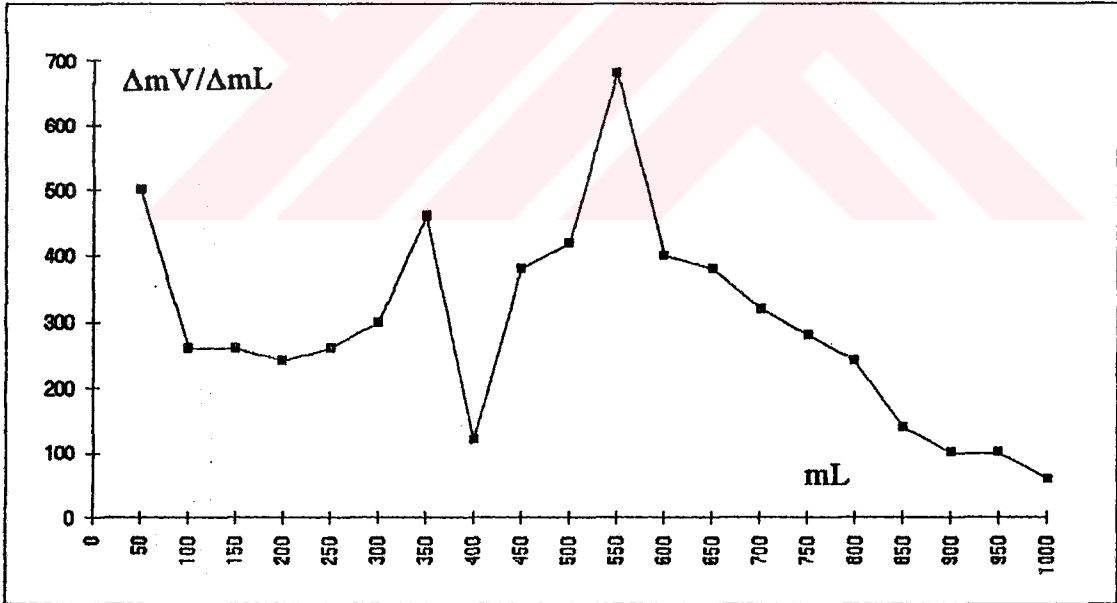
Titrasyonda elde edilen değerler çizelge-5.4. ve Şekil 5.4.a. ve 5.4.b.'de verilmiştir.

Çizelge-5.4. İsonitrosoasetofenon'un 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonuçları

<i>Sıra</i>	<i>Titrant s. ml</i>	<i>mV</i>	<i>pH</i>	<i>ΔmV</i>	<i>ΔmV/Δml</i>
1	0.05	-128	9,14		
2	0.10	-241	11,12	25	500
3	0.15	-266	11,54	13	260
4	0.20	-279	11,77	13	260
5	0.25	-292	11,98	12	240
6	0.30	-304	12,20	13	260
7	0.35	-317	12,41	15	300
8	0.40	-332	12,69	23	460
9	0.45	-326	12,56	6	120
10	0.50	-345	12,88	19	380
11	0.55	-366	13,24	21	420
12	0.60	-390	13,65	34	680
13	0.65	-410	13,97	20	400
14	0.70	-429	14,31	19	360
15	0.75	-449	14,63	20	440
16	0.80	-463	14,85	14	260
17	0.85	-475	15,07	12	240
18	0.90	-482	15,19	7	140
19	0.95	-487	15,28	5	100
20	1.00	-492	15,34	5	100
21		-495	15,40	3	60

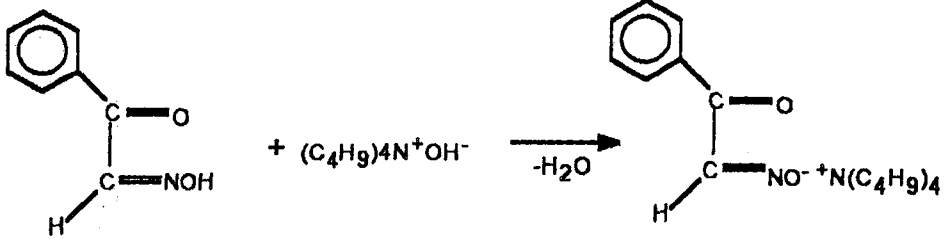


Şekil-5.4.a. İsonitrosoasetofenon'un 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV-V(ml) titrasyon grafiği



Şekil-5.4.b. İsonitrosoasetofenon'un 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV-V(ml) titrasyon eğrisinin I. Türev grafiği

Titrasyon eğrisinden anlaşılacağı üzere İsonitrosoasetofenon tek proton salabilen bir oksimdir.



İsonitrosoasetofenon'un titrasyonunda dönüm noktası 550 μ l ve yarı dönüm noktası da 275 μ l olarak bulunmuştur. Bu sarfiyattaki pH değeri 12,31 olarak tespit edilmiş ve pKa' da 12,31 olarak tespit edilmiştir.

Titrasyon beklenen doğrultuda ilerlemiş fakat, 350-400 μ l arasında küçük bir sıçrama gözlenmiştir. Bu sıçramanın da dönüm noktasına yaklaşıldığı için meydana gelen kararsız okumalardan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

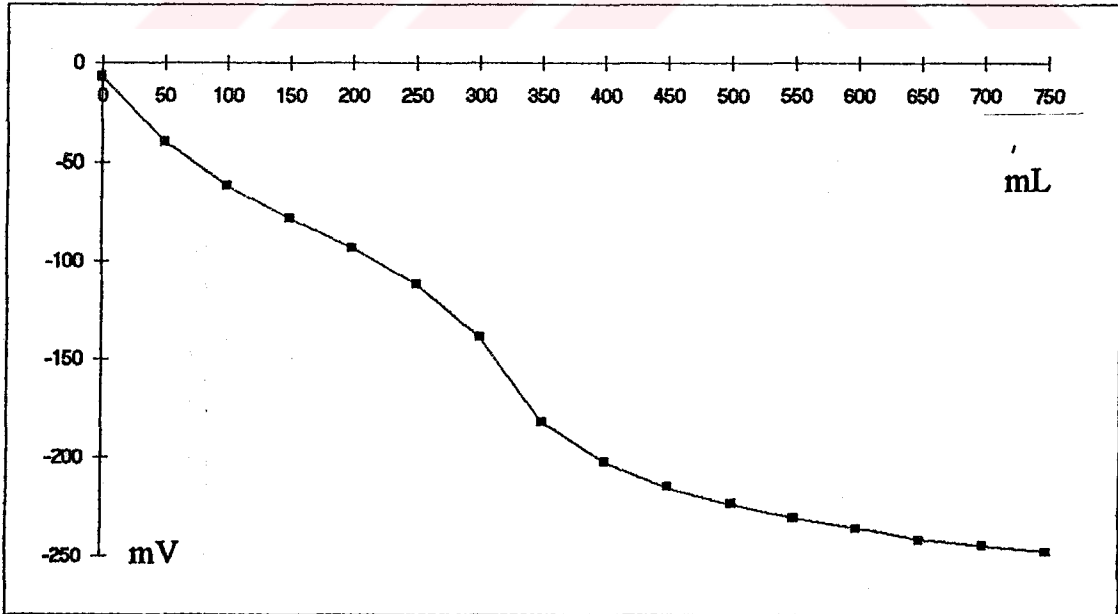
5.5. p-kloroisnitrosoasetofenon'un 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu

P-Kloroisnitrosoasetofenon'un 2-propanol'daki $1.10^{-3}M$ çözeltisinden 17 ml erlene alınmış ve 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu gerçekleştirilmiştir.

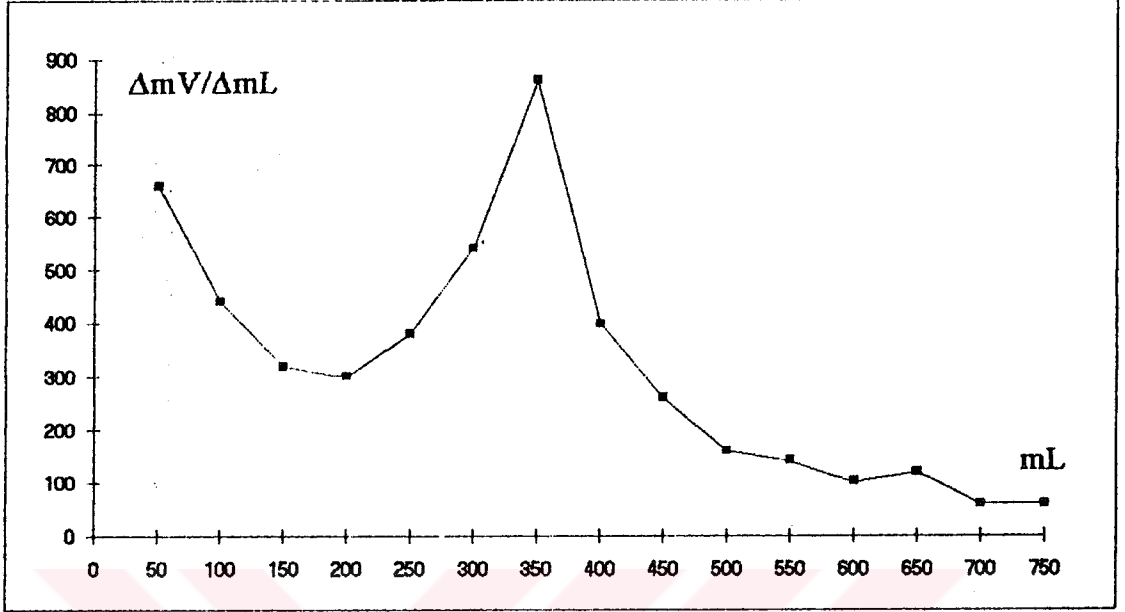
Titrasyonda elde edilen değerler çizelge-5.5. ve Şekil 5.5.a. ve 5.5.b.'de verilmiştir.

Çizelge-5.5. P-Klorolisonitrosoasetofenon'un 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonuçları

Sıra	Titrant s. ml	mV	pH	ΔmV	$\Delta mV/\Delta ml$
1	—	-7	7,12	—	—
2	0.05	-40	7,69	33	660
3	0.10	-62	8,05	22	440
4	0.15	-78	8,32	16	320
5	0.20	-93	8,57	15	300
6	0.25	-112	8,89	19	380
7	0.30	-139	9,36	27	540
8	0.35	-182	10,09	43	860
9	0.40	-202	10,42	20	400
10	0.45	-215	10,64	13	260
11	0.50	-223	10,78	8	160
12	0.55	-230	10,90	7	140
13	0.60	-235	10,98	5	100
14	0.65	-241	11,08	6	120
15	0.70	-244	11,14	3	60
16	0.75	-247	11,20	3	60

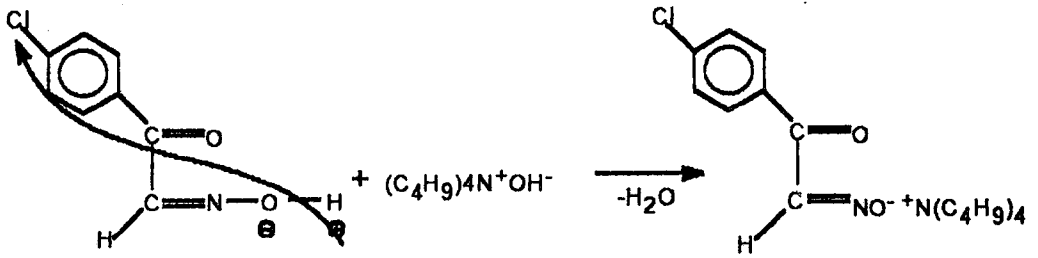


Şekil-5.5.a. p-kloroisnitrosoasetofenon'un 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucunda edilen mV-V(ml) titrasyon grafiği



Şekil-5.5.b. p-kloroisnitrosoasetofenon'un 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucunda edilen mV-V(ml) titrasyon eğrisinin I. Türev grafiği

p-kloroisnitrosoasetofenon'da isonitrosoasetofenon gibi tek iyonlaşmalı bir oksimdir. Fakat İsonitrosoasetofenon'dan daha kararlı ve güzel bir titras eğrisi vermektedir. Klorun indüktif etkisiyle oksijen üzerindeki elektronları çekerek O-H bağınyı zayıflatarak daha kolay kapmasına sebep olmaktadır.



Şekil .5.a.'dan dönüm noktasının 350 µl olduğu görülmektedir. Buradan TBAH sarfiyatının yarısına karşın olan pH değeri 8,19 pka değeri olarak saptanmıştır. Görüldüğü gibi klor substitüendi Ka değerini 12,31'den 8,19'a kadar düşürmüştür. Yani asitlik oldukça artmıştır.

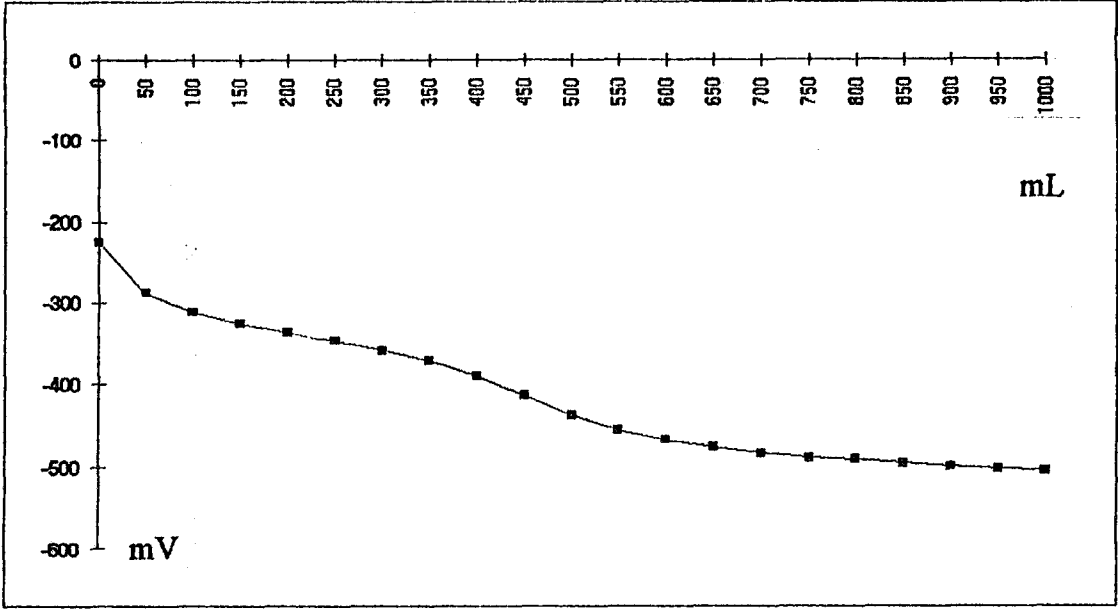
5.6.Fenilglioksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu

Fenilglioksim'in 2-propanol'daki 1.10^{-3} M çözeltisinden 17 ml erlene alınmış ve 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu gerçekleştirilmiştir.

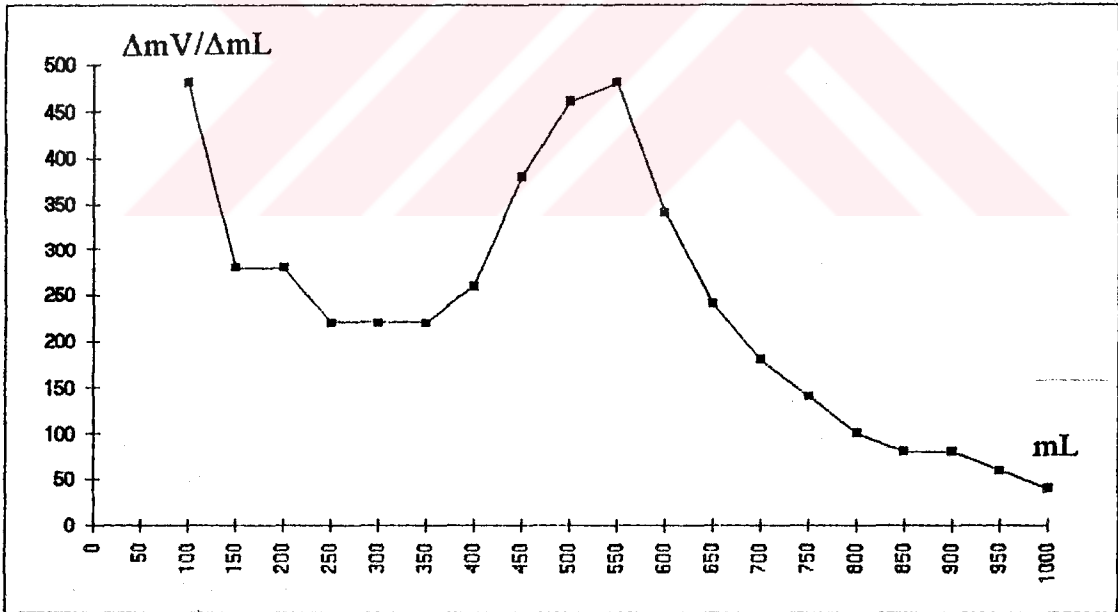
Titrasyonda elde edilen değerler çizelge-5.6. ve Şekil 5.6.a. ve 5.6.b.'de verilmiştir.

Çizelge-5.6. Fenilglioksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonuçları

Sıra	Titrant s. ml	mV	pH	ΔmV	$\Delta mV/\Delta ml$
1	—	-224	10,44	—	—
2	0.05	-288	11,92	64	—
3	0.10	-312	12,32	24	480
4	0.15	-326	12,54	14	280
5	0.20	-337	12,74	14	280
6	0.25	-348	12,92	11	220
7	0.30	-359	13,10	11	220
8	0.35	-372	13,31	11	220
9	0.40	-391	13,63	13	260
10	0.45	-414	14,04	19	380
11	0.50	-438	14,44	23	460
12	0.55	-455	14,73	24	480
13	0.60	-467	14,94	17	340
14	0.65	-476	15,08	12	240
15	0.70	-483	15,19	9	180
16	0.75	-488	15,28	7	140
17	0.80	-491	15,34	5	100
18	0.85	-495	15,40	4	80
19	0.90	-499	15,46	4	80
20	0.95	-502	15,51	3	60
21	1.00	-504	15,54	2	40

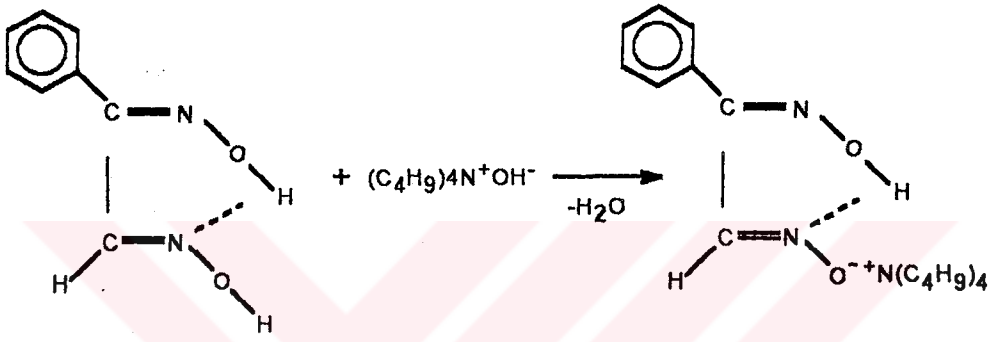


Çizelge-5.6.a. Fenilglioksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV-V(ml) titrasyon grafiği



Çizelge-5.6.b. Fenilglioksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV-V(ml) titrasyon eğrisinin I. Türevi grafiği

Fenilglioksim'den beklediğimiz çift dönüm noktası vermesidir. Fakat, 1500 μ l'ye kadar titre edilmesine rağmen ikinci bir dönüm noktası gözlenmemiştir. Bunun sebebi de benzen halkasının indüktif etki ile elektron salmasından kaynaklanmaktadır. Bu iki etki birbirini hemen hemen yok edecek kadar zayıflamakta ve protonlardan biri koptuğunda molekül içinde kuvvetli bir hidrojen bağı köprüsü kurulmaktadır ve altılı bir kararlı halka oluşmaktadır. Bu oluşan bağ koparılamadığından tek dönüm noktası görülmesi olası bir ihtimaldir. Bu olayın reaksiyon ifadesini şöyle verebiliriz.



Başka bir olası ihtimal de iki protonunda aynı anda veya gözlemlenemeyeceğimiz kadar düşük aralıklarla kopması ihtimalidir. Çünkü dönüm noktasındaki TBAH sarfiyatına baktığımızda iki protonluk veya buna yakın bir sarfiyat (550 μ l) olduğu görülmektedir.

TBAH sarfiyatının yarısındaki (275 μ l) pH değeri de bu bileşiğin pKa değeridir ve pKa = 13,01 dir.

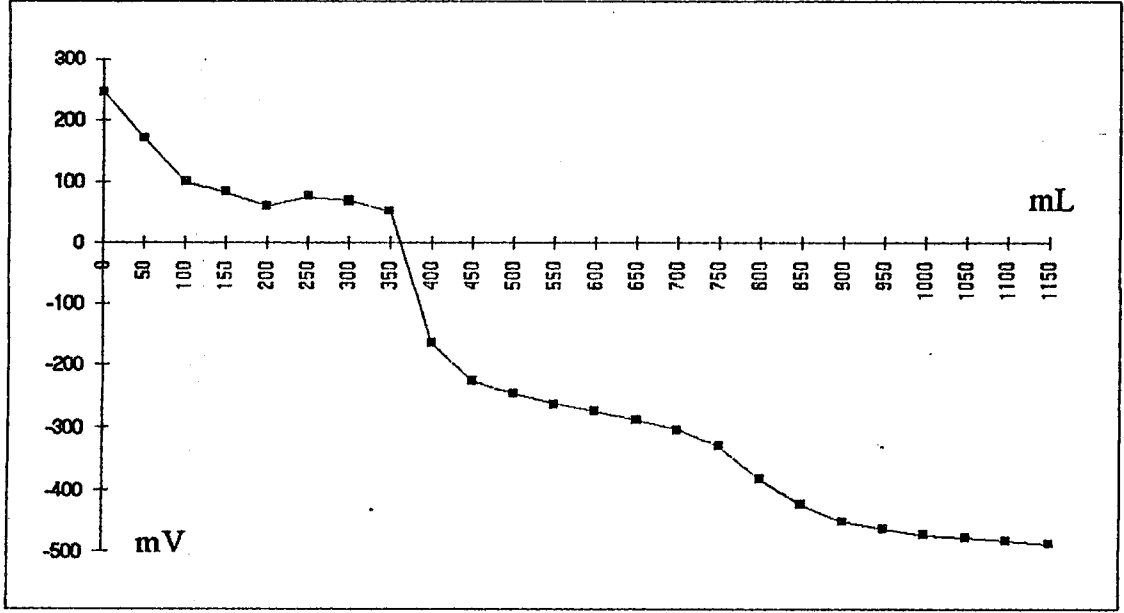
5.7. Klorofenilglioksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu

Klorofenilglioksim'in 2-propanol'daki 1.10^{-3} M çözeltilisinden 17 ml erlene alınmış ve 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu gerçekleştirilmiştir.

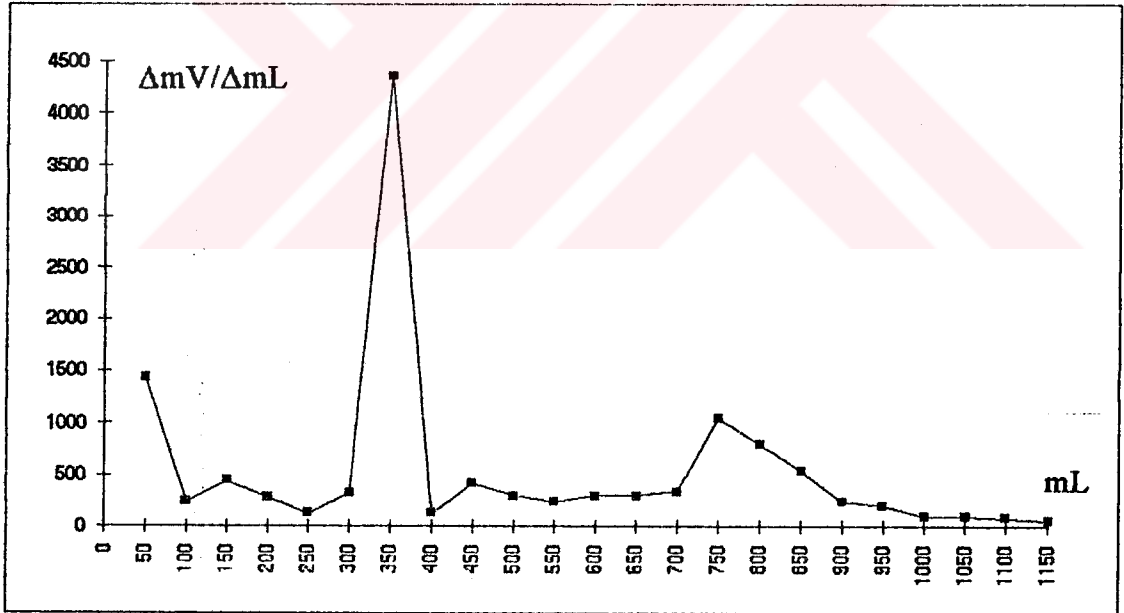
Titrationda elde edilen değerler çizelge-5.7. ve Şekil 5.7.a. ve 5.7.b.'de verilmiştir.

Çizelge-5.7. Klorofenilglioksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonuçları

Sıra	titrant s. ml	mV	pH	ΔmV	$\Delta mV/\Delta ml$
1		246	2,77		
2	0.05	171	4,04	71	1420
3	0.10	100	5,25	12	240
4	0.15	81	5,55	22	440
5	0.20	60	5,90	14	280
6	0.25	74	5,74	6	120
7	0.30	68	5,79	16	320
8	0.35	52	6,13	218	4360
9	0.40	-166	9,86	60	120
10	0.45	-226	10,87	21	420
11	0.50	-247	11,23	15	300
12	0.55	-262	11,48	12	240
13	0.60	-274	11,70	15	300
14	0.65	-289	1,93	15	300
15	0.70	-304	12,21	17	340
16	0.75	-331	12,63	52	1040
17	0.80	-383	13,55	40	800
18	0.85	-423	14,23	27	540
19	0.90	-451	14,69	12	240
20	0.95	-463	14,91	10	200
21	1.00	-473	15,06	5	100
22	1.05	-478	15,18	5	100
23	1.10	-483	15,22	4	80
24	1.15	-487	15,30	3	60

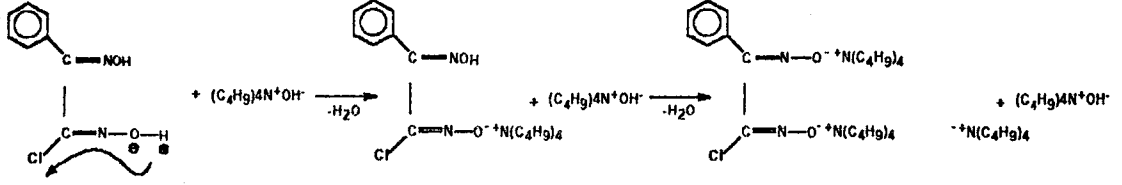


şekil-5.7.a. Klorofenilglioksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucunda elde edilen mV-v(ml) titrasyon eğrisi



şekil-5.7.b. Klorofenilglioksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucunda elde edilen mV-v(ml) titrasyon eğrisinin I. Türev grafiği

Bu bileşikte titrasyon beklendiği şekilde sonuç vermiş ve iki tane pKa değeri tespit edilmiştir.



Bu bileşiğin fenilglioksim bileşiğinden farklı olması Klor'un indüktif etki ile -O-H bağlarını zayıflatmasından kaynaklanır. Zayıflayan proton yeteri kadar kuvvetli bir H-bağı yapamaz ve halka oluşturamıyarak kopar Klor alttaki protonadaha yakın olduğundan öncelikle alttaki proton kopar.

Şekil-5.7.a.'da birinci dönüm noktasının 350 μ l ve TBAH'in yarı sarfiyatının 150 μ l olduğu görülmektedir. 175 μ l sarfiyatındaki pH'da 5,73'dür. Yani $pK_{a1} = 5,73$ olarak bulunmuştur. Aynı şekilde ikinci dönüm noktasında 750 μ l ve TBAH'in yarı sarfiyatı 550 μ l dir. Yarı sarfiyattaki $pH = pK_{a2}$ 'dan, pK_{a2} 'de 11,48 olarak bulunmuştur.

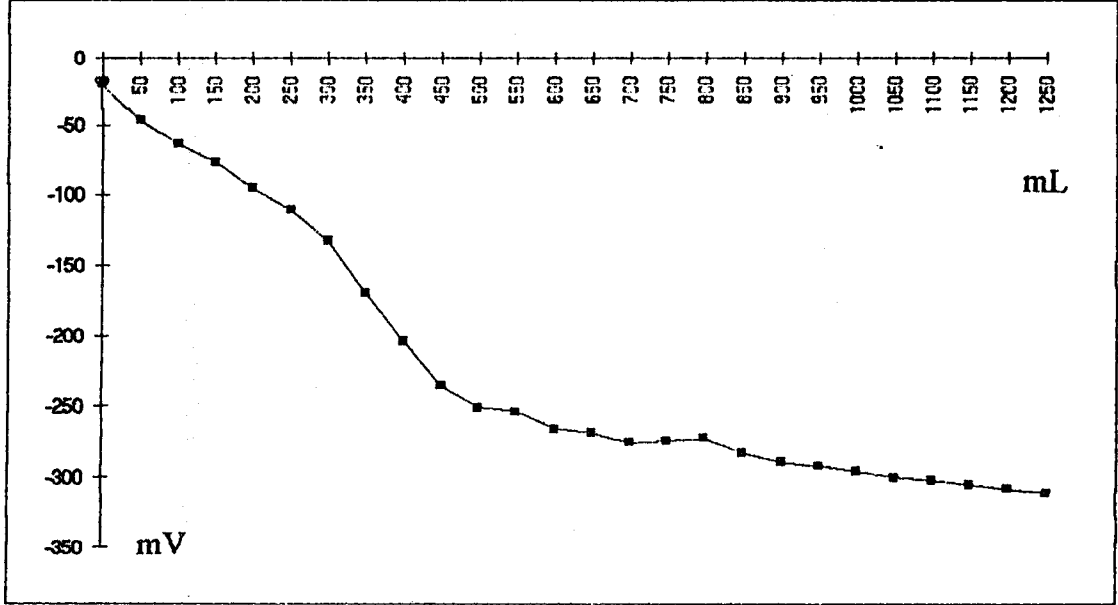
5.8. p-Klorofenilglioksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu

p-Klorofenilglioksim'in 2-propanol'daki 1.10^{-3} M çözeltilisinden 17 ml erlene alınmış ve 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu gerçekleştirilmiştir.

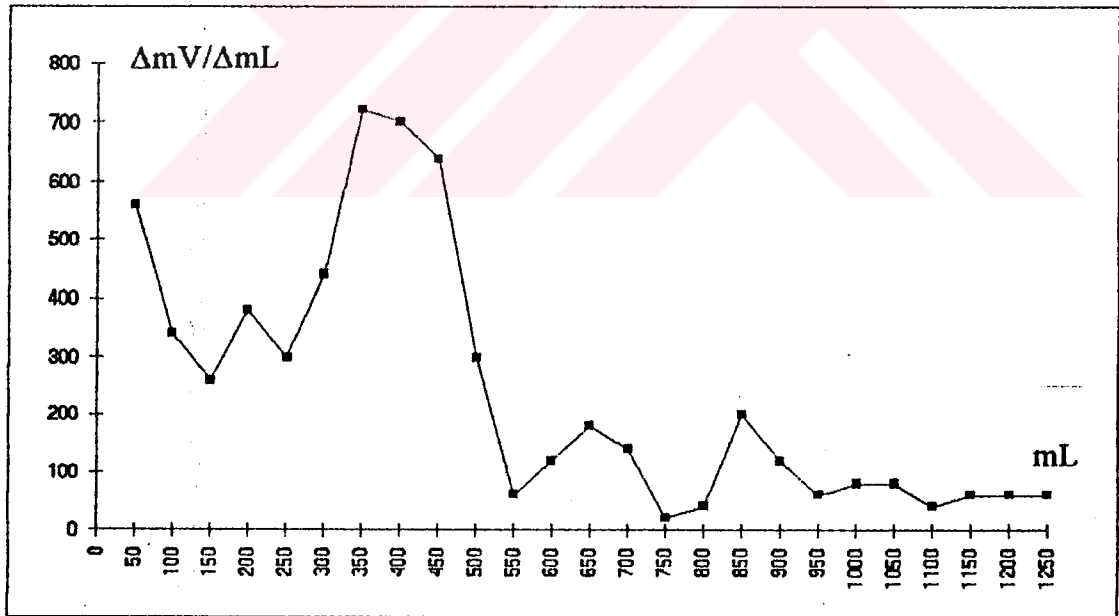
Titrasyonda elde edilen değerler çizelge-5.8. ve Şekil 5.8.a. ve 5.8.b.'de verilmiştir.

Çizelge-5.8. P-Klorofenilglioksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonuçları

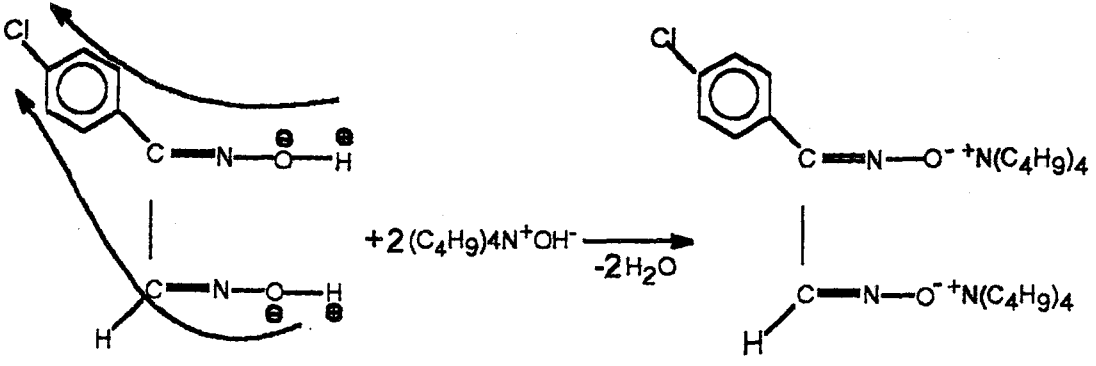
Sıra	Titrant s. ml	mV	pH	ΔmV	$\Delta mV/\Delta ml$
1	—	-19	7,32	—	—
2	0.05	-47	7,80	28	560
3	0.10	-64	8,09	17	340
4	0.15	-77	8,30	13	260
5	0.20	-96	8,62	19	380
6	0.25	-111	8,83	15	300
7	0.30	-133	9,25	22	440
8	0.35	-169	9,87	36	720
9	0.40	-204	10,46	35	700
10	0.45	-236	11,00	32	640
11	0.50	-251	11,25	15	300
12	0.55	-254	11,30	3	60
13	0.60	-266	11,51	6	120
14	0.65	-269	11,55	9	180
15	0.70	-276	11,68	7	140
16	0.75	-275	11,67	1	20
17	0.80	-273	11,63	2	40
18	0.85	-283	11,79	10	200
19	0.90	-289	11,89	6	120
20	0.95	-22	11,94	3	60
21	1.00	-296	12,01	4	80
22	1.05	-300	12,07	4	80
23	1.10	-302	12,13	2	40
24	1.15	-305	12,17	3	60
25	1.20	-308	12,21	3	60
26	1.25	-311	12,26	3	60



Şekil-5.8.a. p-Klorofenilglioksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucunda elde edilen mV-V(ml) titrasyon eğrisi.



Şekil-5.8.b. p-Klorofenilglioksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucunda elde edilen mV-V(ml) titrasyon eğrisinin I. Türev grafiği.



Titrasyon sonucu beklendiği gibi, iki tane dönüm noktası meydana gelmiştir. İkinci dönüm noktasına yaklaşıldığında oldukça farklı kararsız okumalar gözlenmiştir. Bu kararsız okumaların konjügasyon etkisinden olması bir ihtimaldir [3]. Kararsız okumalar sonucu türev eğrisinin değerlendirilmesi oldukça zorlaşmıştır. Şekil-5.8.b.'250 µl sarfiyatta gözlenen maksimum, iki proton koparmaya yeterli olmadığı için sistem hatası olarak gözardı edilmiştir. Bu hata konjügasyon, hidrojen bağı, molekül içi halkalaşma gibi sebeplerden kaynaklanmış olabileceğinden dönüm noktası olarak alınmamıştır.

Sonuçta elde edilen birinci dönüm noktasında TBAH sarfiyatı 350 µl ve yarı sarfiyat 175 µl olarak alınmıştır. Yarı sarfiyattaki pH değeri 8,45 ve dolayısıyla $\text{pK}_{a1} = 8,45$ tir. İkinci dönüm noktasında ise sarfiyat 850 µl'ye çıkmış ve yarı sarfiyat 500 µl olarak hesap edilmiştir. İkinci yarı ekivalens noktasındaki $\text{pH} = 11,51$ olarak ölçülmüş ve $\text{pK}_{a2} = 11,51$ olarak belirlenmiştir.

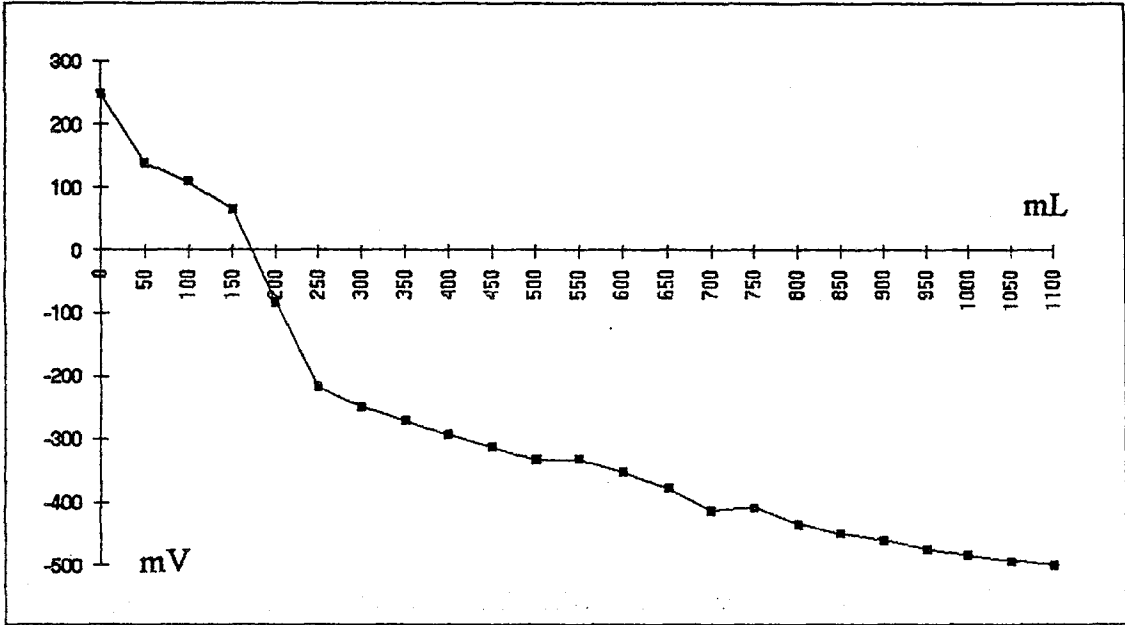
5.9. p-Klorofenilklorogliksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu

p-Klorofenilklorogliksim'in 2-propanol'daki 1.10^{-3} M çözeltilisinden 17 ml erlene alınmış ve 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu gerçekleştirilmiştir.

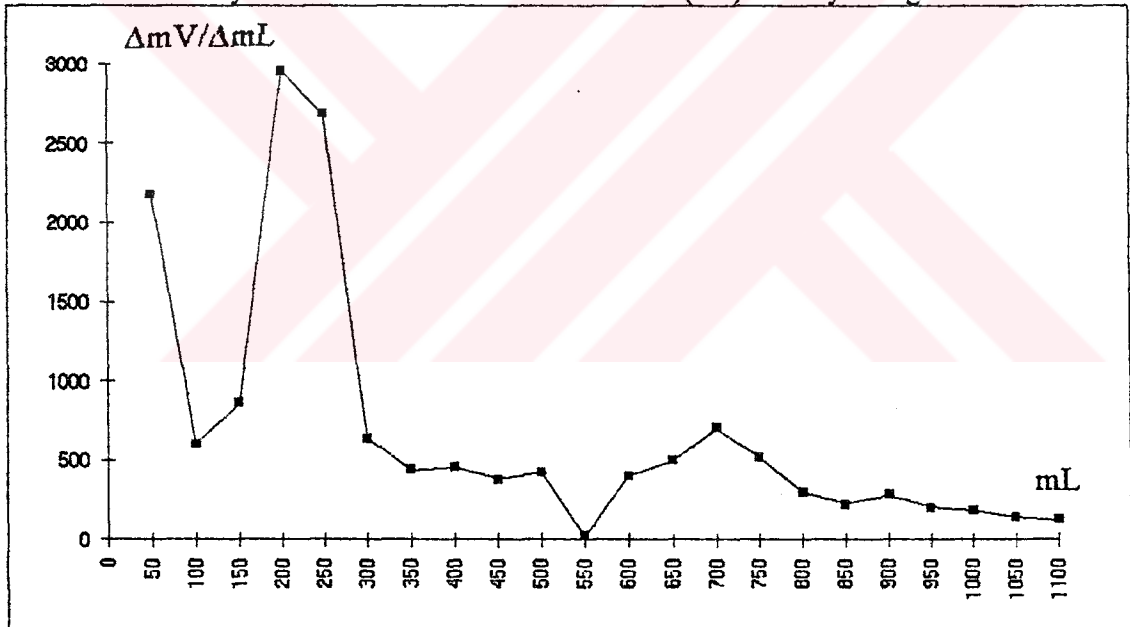
Titrasyonda elde edilen değerler çizelge-5.9. ve Şekil 5.9.a. ve 5.9.b.'de verilmiştir.

Çizelge-5.9. P-Klorofenilklorogliksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonuçları

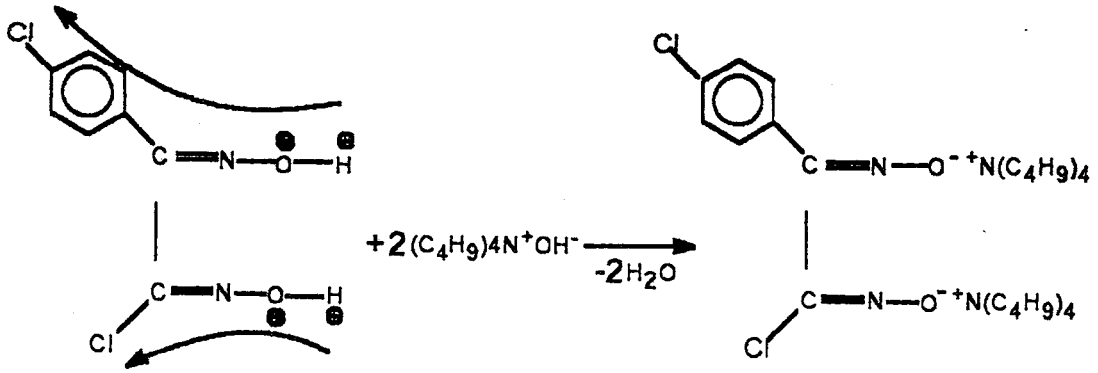
Sıra	Titrant s. ml	mV	pH	ΔmV	$\Delta mV/\Delta ml$
1	---	247	2,93	---	---
2	0.05	138	4,87	109	2180
3	0.10	108	5,49	30	600
4	0.15	65	6,24	43	860
5	0.20	-83	8,92	148	1960
6	0.25	-217	11,29	134	1680
7	0.30	-249	11,87	32	640
8	0.35	-271	12,25	22	440
9	0.40	-294	12,66	23	460
10	0.45	-313	13,03	19	380
11	0.50	-334	13,41	21	420
12	0.55	-333	13,37	1	20
13	0.60	-353	13,71	20	400
14	0.65	-378	14,16	25	500
15	0.70	-413	14,77	35	700
16	0.75	-408	14,63	26	520
17	0.80	-434	15,18	15	300
18	0.85	-449	15,37	11	220
19	0.90	-460	15,57	14	280
20	0.95	-474	15,95	10	200
21	1.00	-484	15,99	9	180
22	1.05	-493	16,10	7	140
23	1.10	-500	16,23	6	120



Şekil-5.9.a. P-Klorofenilklorogliksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV-V(ml) titrasyon eğrisi.



Şekil-5.9.b. P-Klorofenilklorogliksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV-V(ml) titrasyon eğrisinin I. Türev grafiği.



Tahmin edildiği gibi çift dönüm noktası gözlenmiş, fakat (5.7) ve (5.8) bileşiğine göre oldukça yüksek asidite gözlenmiştir. Sebebi de daha önce de izah edildiği gibi klorun indüktif etkisinden dolayı (-O-H) bağlarını tamamen zayıflatmasından dolayıdır.

Titrasyonun sonucunda birinci ekivalens noktası sarfiyatı 500 μ l ve yarı sarfiyat 100 μ l olarak bulunmuştur. Yarı sarfiyattaki pH = pKa₁ = 5,49 olarak tespit edilmiştir. Aynı şekilde ikinci ekivalens noktasında sarfiyat 700 μ l yarı sarfiyat 450 μ l ve bu sarfiyattaki pH = 13,01 ve pKa₂ =13.03 olarak belirlenmiştir.

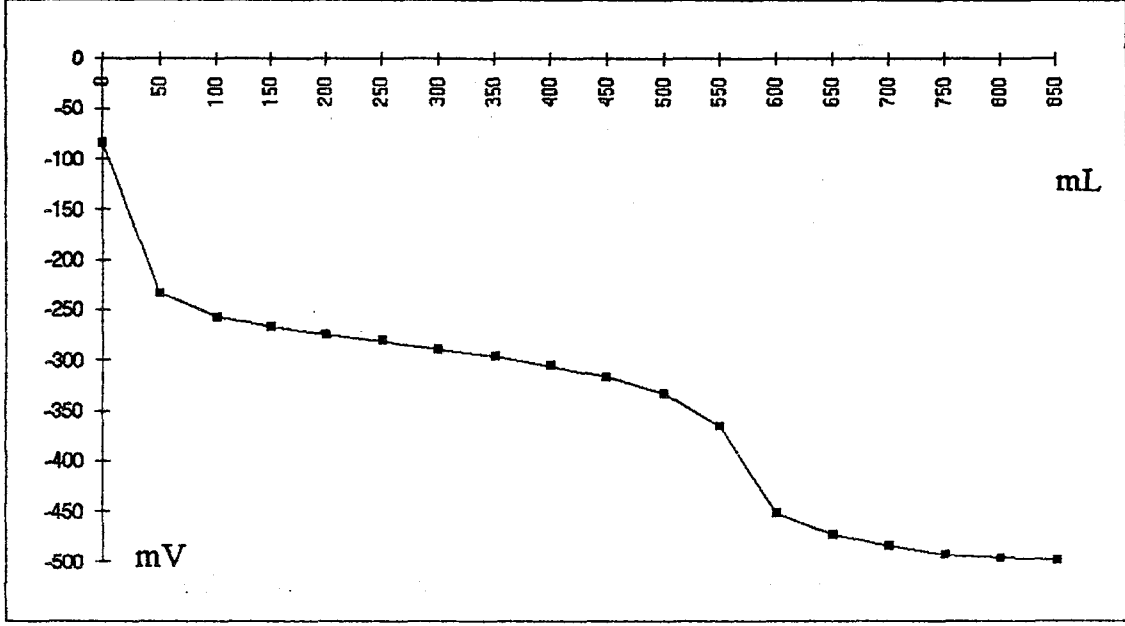
5.10. İsonitrosfenilasetofenon'un 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu

İsonitrosfenilasetofenon'un 2-propanol'daki 1.10^{-3} M çözeltisinden 17 ml erlene alınmış ve 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu gerçekleştirilmiştir.

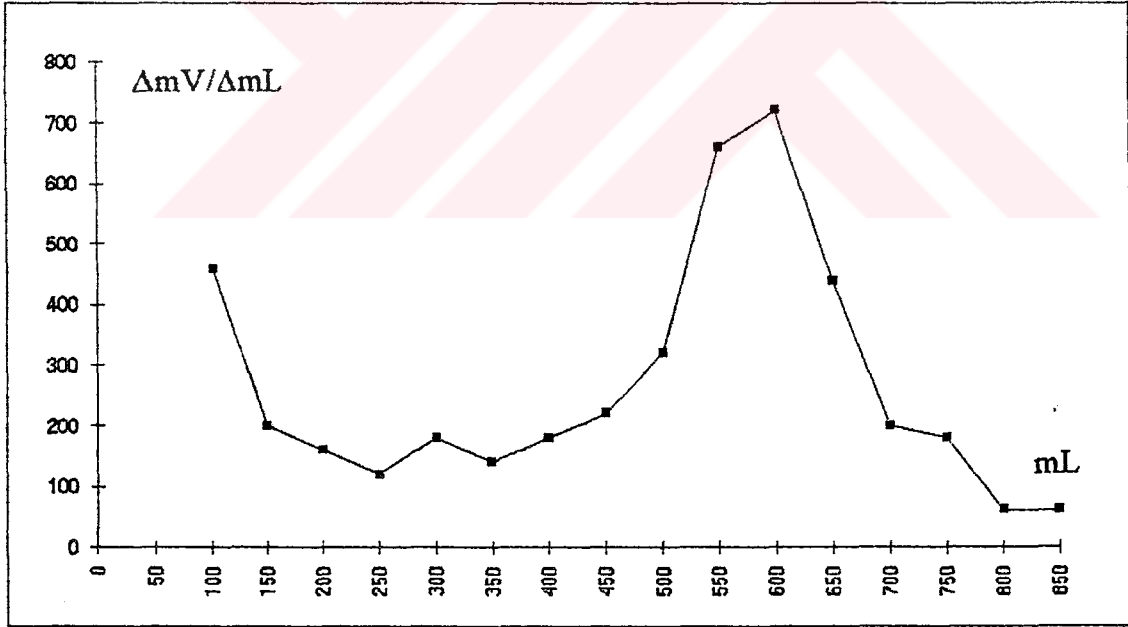
Titrasyonda elde edilen değerler çizelge-5.10. ve Şekil 5.10.a. ve 5.10.b.'de verilmiştir.

Çizelge-5.10. İsonitrosfenilasetofenon'un 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonuçları

Sıra	Titrant s.ml	mV	pH	ΔmV	$\Delta mV/\Delta ml$
1	---	-85	8,67	---	---
2	0.05	-234	10,98	149	---
3	0.10	-257	11,36	23	460
4	0.15	-267	11,53	10	200
5	0.20	-275	11,66	8	160
6	0.25	-281	11,76	6	120
7	0.30	-290	11,91	9	180
8	0.35	-297	12,03	7	140
9	0.40	-306	12,17	9	180
10	0.45	-317	12,36	11	220
11	0.50	-333	12,63	16	320
12	0.55	-366	13,18	33	660
13	0.60	-452	14,63	86	1720
14	0.65	-474	15,02	22	440
15	0.70	-484	15,18	10	200
16	0.75	-493	15,33	9	180
17	0.80	-496	15,37	3	60
18	0.85	-499	15,43	3	60

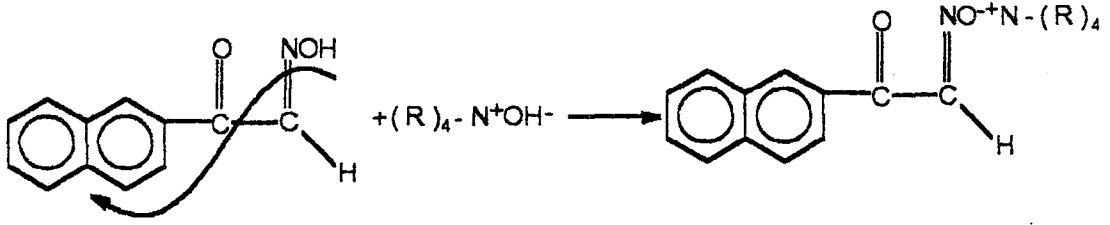


Şekil-5.10.a. İsonitrosafenilasetofenon'un 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucunda elde edilen mV-V(ml) titrasyon eğrisi.



Şekil-5.10.b. İsonitrosafenilasetofenon'un 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucunda elde edilen mV-V(ml) eğrisinin I. Türev eğrisi.

İsonitrosoasetofenon bileşiğine benzer bir titrasyondur. fakat, Naftil grubunun elektron çekici etkisinden dolayı -O-H bağı kısmen zayıflamış ve yarı ekivalens noktasındaki pH, dolayısıyla da pKa = 11,91' e düşmüştür.



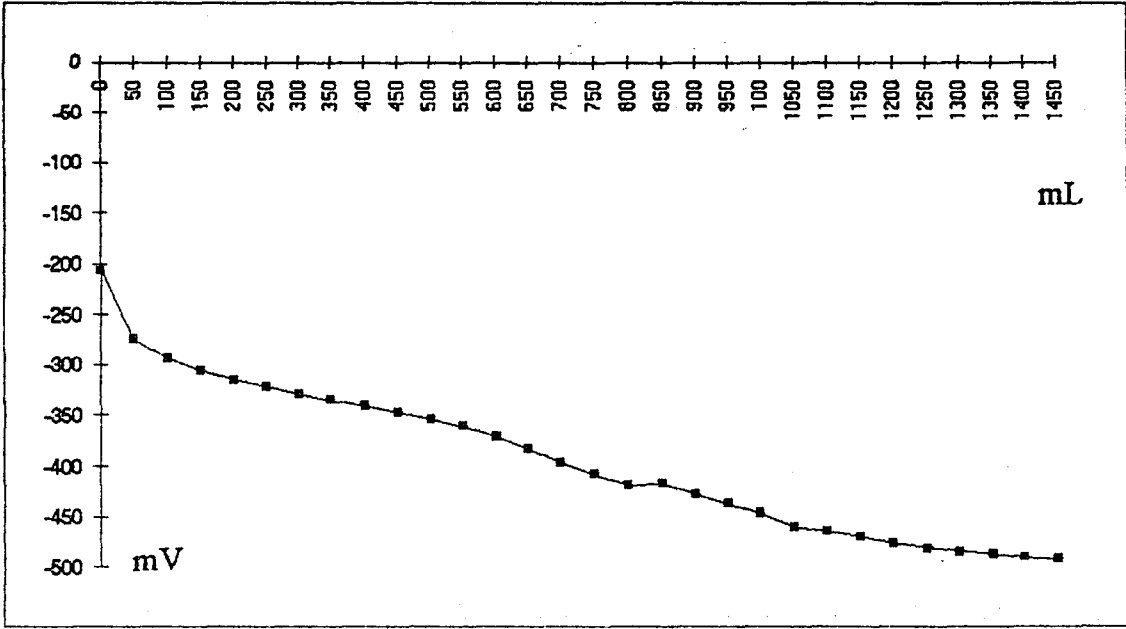
5.11. Naftilgliksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu

Naftilgliksim'in 2-propanol'daki 1.10^{-3} M çözeltisinden 17 ml erlene alınmış ve 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu gerçekleştirilmiştir.

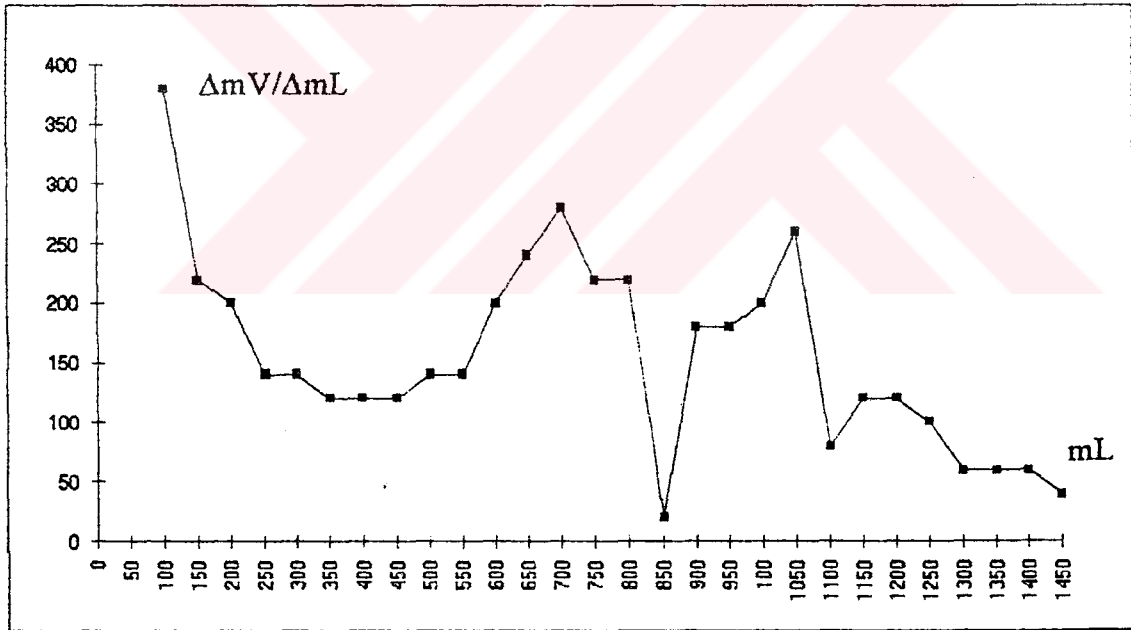
Titrasyonda elde edilen değerler çizelge-5.11. ve Şekil 5.11.a. ve 5.11.b.'de verilmiştir.

Çizelge-5.11. Naftilgliksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonuçları

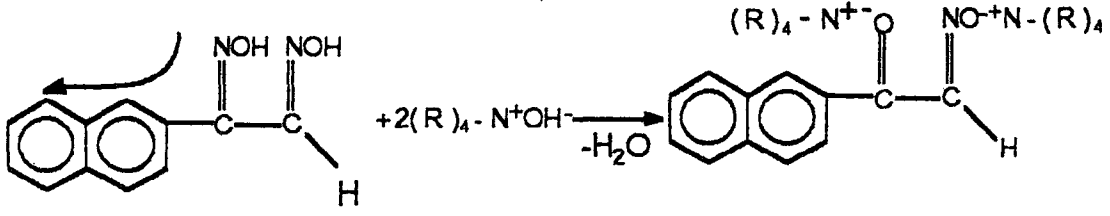
Sıra	İlave baz ml	mV	pH	ΔmV	$\Delta mV/\Delta ml$
1	—	-206	10,51	—	—
2	0.05	-275	11,66	69	—
3	0.10	-294	11,99	19	380
4	0.15	-305	12,17	11	220
5	0.20	-315	12,34	10	200
6	0.25	-322	12,46	7	140
7	0.30	-329	12,57	7	140
8	0.35	-335	12,67	6	120
9	0.40	-341	12,78	6	120
10	0.45	-347	12,88	6	120
11	0.50	-354	12,99	7	140
12	0.55	-361	13,12	7	140
13	0.60	-371	13,28	10	200
14	0.65	-383	13,48	12	240
15	0.70	-397	13,71	14	280
16	0.75	-408	13,90	11	220
17	0.80	-419	14,09	11	220
18	0.85	-418	14,08	1	20
19	0.90	-428	14,24	9	180
20	0.95	-437	14,40	9	180
21	1.00	-447	14,57	10	200
22	1.05	-460	14,73	13	260
23	1.10	-464	14,84	4	80
24	1.15	-470	14,96	6	120
25	1.20	-476	15,06	6	120
26	1.25	-481	15,13	5	100
27	1.30	-484	15,20	3	60
28	1.35	-487	15,25	3	60
29	1.40	-490	15,29	3	60
30	1.45	-492	15,33	2	40



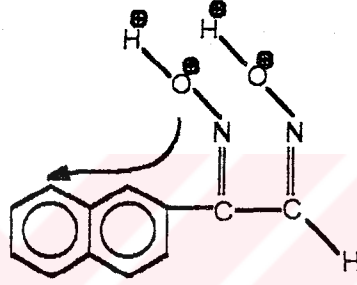
Şekil-5.11.a. Naftilglioksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucunda elde edilen mV-V(ml) titrasyon eğrisi.



Şekil-5.11.b. Naftilglioksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucunda elde edilen mV-V(ml) titrasyon eğrisinin I. Türev grafiği.



Benzer bir oksim olan Fenilglioksim bileşiğinde tek dönüm noktası gözlenmesine rağmen naftilglioksim'de çift dönüm noktası gözlenmiştir. Sebebi ise naftil grubunun elektron çekici olmasından kaynaklanmaktadır.



-O-H bağındaki oksijenin kısmen pozitifleşmesi sonucu bağ oldukça zayıflar ve titrasyon esnasında öncelikle bu proton kopar. Dolayısıyla Fenilglioksim bileşiğinde görülen hidrojen bağı molekülün geometrik yapısından dolayı bu bileşikte görülmeyecektir. Sonuçta molekül iki proton vererek iki dönüm noktası gösterecektir.

Birinci dönüm noktası sarfiyatı 700 μ l, yarı dönüm noktasındaki pH, 12,67 $pK_{a1} = 12,67$ 'dir. İkinci dönüm noktası sarfiyatı 1050 μ l ve $pK_{a2} = 14,16$ 'dır.

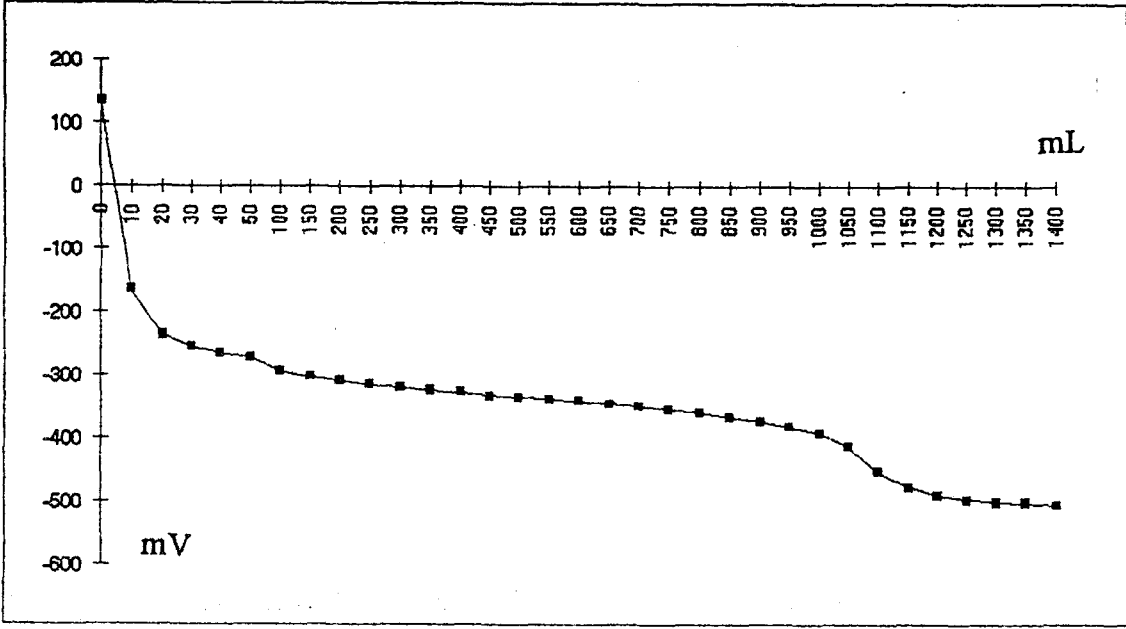
5.12. Naftilkloroglioksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu

Naftilkloroglioksim'in 2-propanol'daki 1.10^{-3} M çözeltisinden 17 ml erlene alınmış ve 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu gerçekleştirilmiştir.

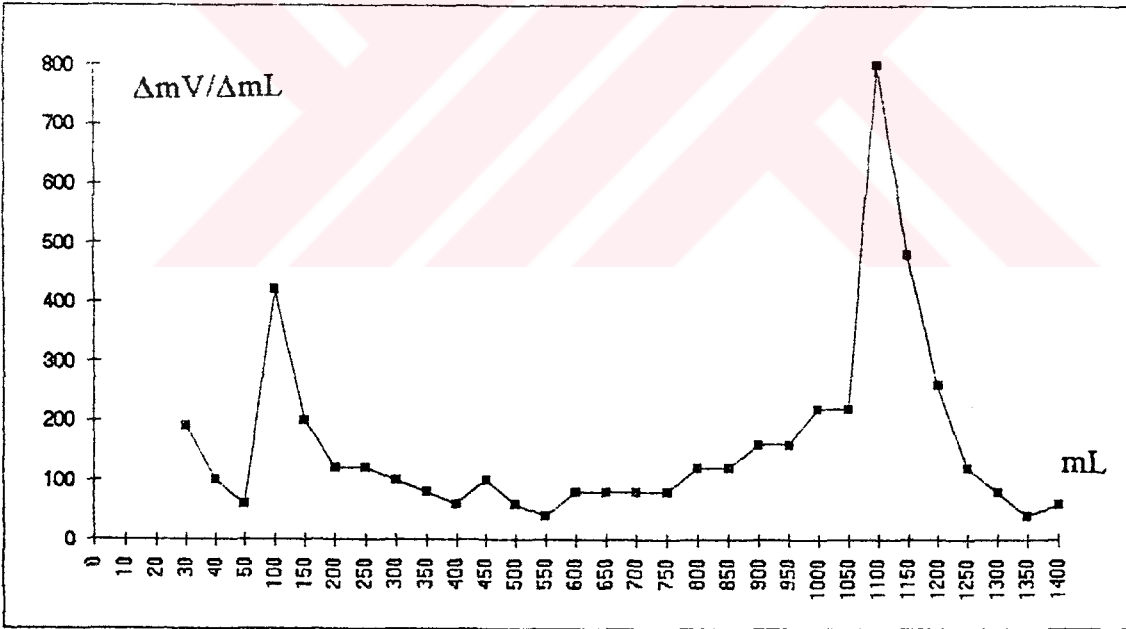
Titrasyonda elde edilen değerler çizelge-5.12. ve Şekil 5.12.a. ve 5.12.b.'de verilmiştir.

Çizelge-5.12. Naftilklorogliksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonuçları

<i>Sıra</i>	<i>Titrant s. ml</i>	<i>mV</i>	<i>pH</i>	<i>ΔmV</i>	<i>ΔmV/Δml</i>
1	—	134	4,66	—	—
2	0.01	-164	9,80	298	—
3	0.02	-236	11,07	72	—
4	0.03	-255	11,39	19	—
5	0.04	-265	11,57	10	200
6	0.05	-271	11,67	6	120
7	0.10	-292	12,05	21	420
8	0.15	-302	12,22	10	200
9	0.20	-308	12,32	6	120
10	0.25	-314	12,41	6	120
11.	0.30	-319	12,50	5	100
12	0.35	-323	12,56	4	80
13	0.40	-326	12,64	3	60
14	0.45	-331	12,69	5	100
15	0.50	-334	12,73	3	60
16	0.55	-336	12,78	2	40
17	0.60	-340	12,85	4	80
18	0.65	-344	12,91	4	80
19	0.70	-348	12,92	4	80
20	0.75	-352	13,04	4	80
21	0.80	-358	13,13	6	120
22	0.85	-364	13,24	6	120
23	0.90	-372	13,35	8	160
24	0.95	-380	13,50	8	160
25	1.00	-391	13,69	11	220
26	1.05	-412	14,09	11	220
27	1.10	-152	14,65	40	800
28	1.15	-476	15,17	24	480
29	1.20	-489	15,35	13	260
30	1.25	-495	15,48	6	120
31	1.30	-499	15,52	4	80
32	1.35	-501	15,58	2	40
33	1.40	-504	15,59	3	60



Şekil-5.12.a. Naftiklorogliksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV-V(ml) titrasyon eğrisi.



Şekil-5.12.b Naftiklorogliksim'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucu elde edilen mV-V(ml) titrasyon eğrisi.

Klorofenilglioksim bileşimine benzer şekilde beklendiği gibi iki dönüm noktası göstermiştir. Birinci ekivalens noktasındaki sarfiyat 100 μ l ve yarı ekivalens noktasındaki pH,11,67 ve $pK_{a_1} = 11,67$ dir. İkinci ekivalens noktasındaki sarfiyat 1100 μ l, yarı sarfiyat 600 μ l $pH = 12,80$ ve $pK_{a_2} = 12,80$

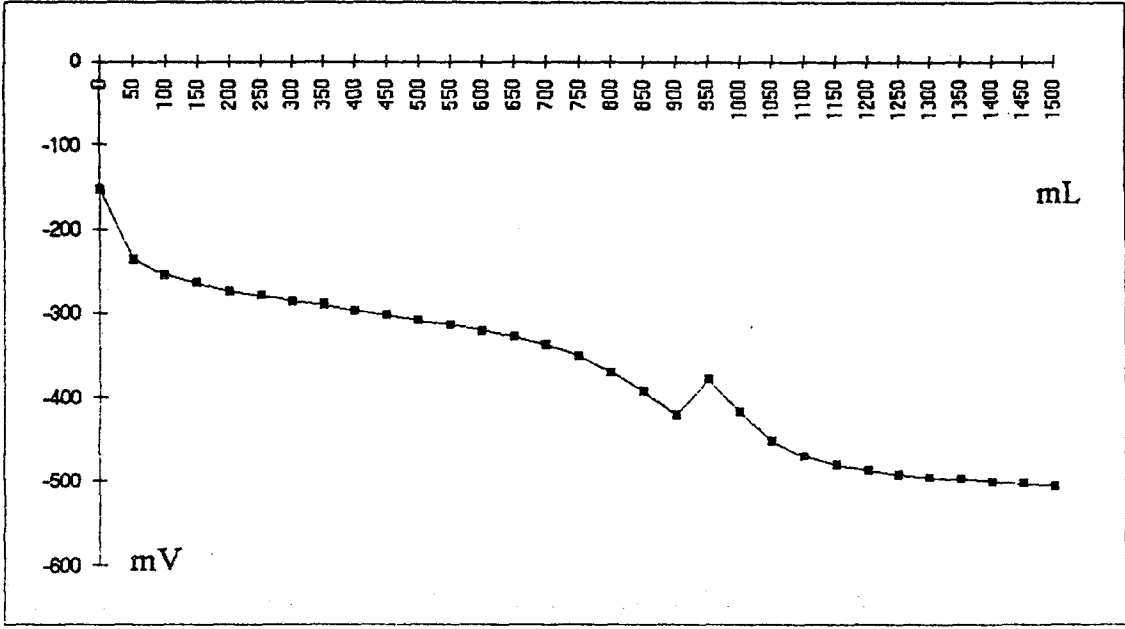
5.13. 1,2-Bis-(İsonitrosfenilimino)benzen'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu

1,2-Bis-(İsonitrosfenilimino)benzen'in 2-propanol'daki 1.10^{-3} M çözeltisinden 17 ml erlene alınmış ve 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu gerçekleştirilmiştir.

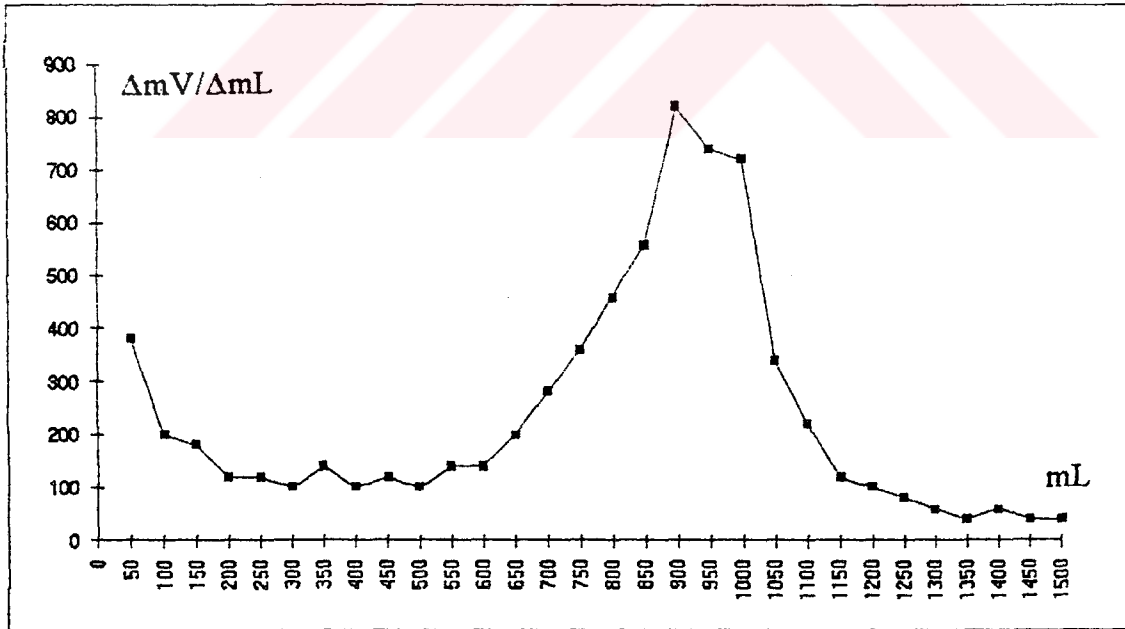
Titrasyonda elde edilen değerler çizelge-5.13. ve Şekil 5.13.a. ve 5.13.b.'de verilmiştir.

Çizelge-5.13. 1,2-Bis-(İsonitrofenilimino)benzen'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonuçları

<i>Sıra</i>	<i>Titrant s. ml</i>	<i>mV</i>	<i>pH</i>	<i>ΔmV</i>	<i>ΔmV/Δml</i>
1	----	-153	9,63	----	----
2	0.05	-236	11,04	19	380
3	0.10	-255	11,34	10	200
4	0.15	-265	11,52	9	180
5	0.20	-274	11,66	6	120
6	0.25	-280	11,78	6	120
7	0.30	-286	11,87	5	100
8	0.35	-291	11,96	7	140
9	0.40	-298	12,07	5	100
10	0.45	-303	12,15	6	120
11	0.50	-309	12,25	5	100
12	0.55	-314	12,35	7	140
13	0.60	-321	12,45	7	140
14	0.65	-328	12,58	10	200
15	0.70	-338	12,75	14	280
16	0.75	-352	12,98	18	360
17	0.80	-370	13,28	23	460
18	0.85	-393	13,69	28	560
19	0.90	-421	14,14	41	820
20	0.95	-380	13,43	37	740
21	1.00	-417	14,10	36	720
22	1.05	-453	14,67	17	340
23	1.10	-470	14,99	11	220
24	1.15	-481	15,10	6	120
25	1.20	-487	15,16	5	100
26	1.25	-492	15,25	4	80
27	1.30	-496	15,32	3	60
28	1.35	-499	—	2	40
29	1.40	-501	—	3	60
30	1.45	-504	—	2	40
31	1.50	-506	—	2	40

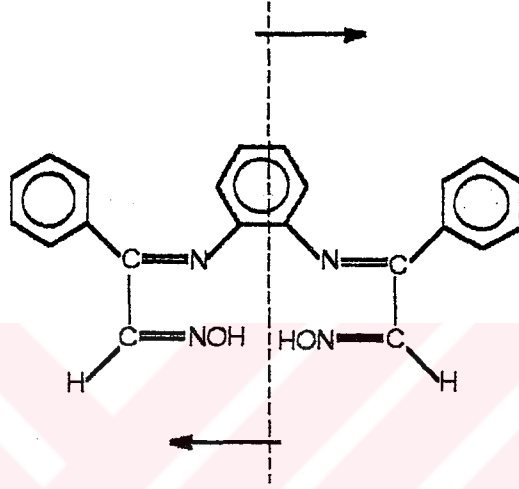


Şekil-5.13.a. 1,2-Bis-(İsonitrosofenilimino)benzen'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucunda elde edilen mV-V(ml) titrasyon eğrisi.



Şekil-5.13.b. 1,2-Bis-(İsonitrosofenilimino)benzen'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucunda elde edilen mV-V(ml) titrasyon eğrisinin I. Türev grafiği.

1,2-Bis-(İsonitrosofenilimino)benzen'in 0,05 N TBAH ile potansiyometrik titrasyonu sonucunda elde edilen çizelge ve şekillerden de görüldüğü gibi titrasyon sonucu tek dönüm noktası gözlenmiştir. Bunun sebebi, büyük olasılıkla yapının simetrik olmasındandır.



Dimetilgliksim gözönüne alındığında bu yaklaşım kuvvetli ihtimaldir. Çünkü, DMGO' de bir simetri vardır ve tek dönüm noktası gösterir [44]. Görülen tek dönüm noktası 950 μ l sarfiyattadır ki bu da iki protonun serbest hale geçebilmesi için yeterlidir. Bu sarfiyatın yarısındaki pH' dan da pKa = 12,20 olarak bulunmuştur.

6.SONUÇ ve ÖNERİLER

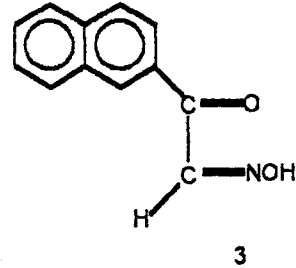
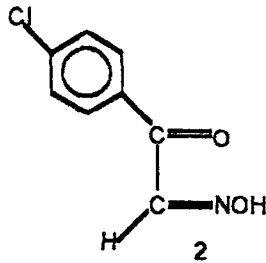
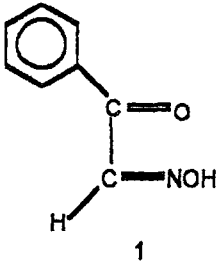
6.1.Sonuç

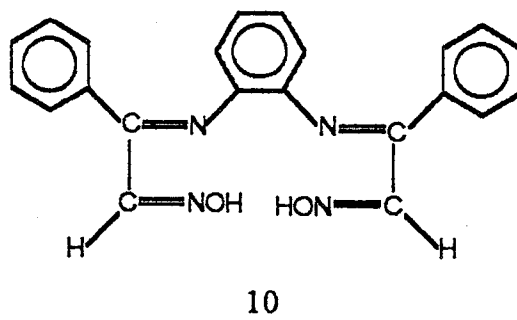
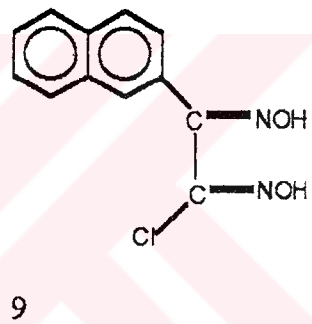
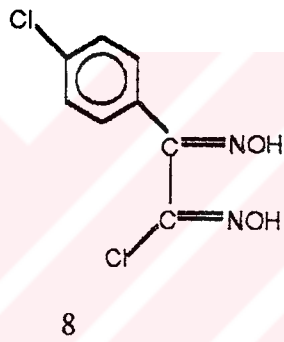
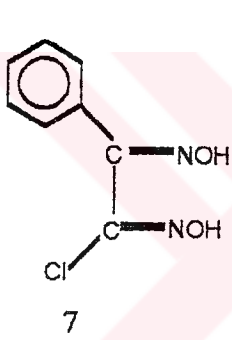
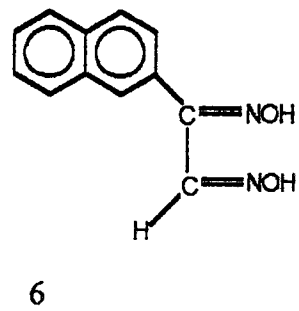
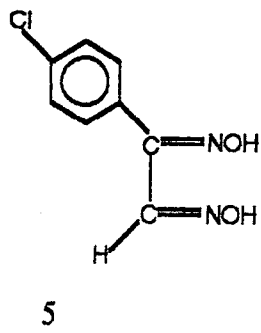
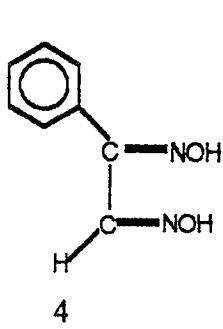
Çalışmamızda çoğu suda çözünmeyen veya çok düşük çözünürlük gösteren ve zayıfça asidik özelliğe sahip bazı substitue vic-dioksimlerin asitlik sabitleri, potansiyometrik ölçümler alınmak suretiyle tayin edilmiştir.

Çalışmalarımız neticesinde titre edilecek bileşiklerin en uygun konsantrasyonu 1.10^{-3} M olarak bulunmuş ve hazırlanan bu çözeltiden titrasyonda 17 'şer ml kullanılmıştır. Böylece, titrasyon çözeltisinin hacmi yüksek tutularak, titrasyon sırasında hacim artışında meydana gelebilecek hatalar önlenmiştir [29,30,40].

Titrasyon işlemine başlamadan önce pH-metrenin kalibrasyonu yapılmış ve titrasyon her kararlı okumadan sonra 0,05 ml daha tetrabutylamonyum hidroksit çözeltisi damlatılarak sürdürülmüştür. Çalışmada kullanılan bileşikler kararlı oldukları için, inert bir ortamda çalışma gereği duyulmamıştır [3].

Titrasyon işleminde dönüm noktasına yaklaşıldığında kararsız okumaların başladığı gözlenmiş ve sistemin denge haline gelmesi için bir süre beklemek gerekmiştir. Okunan mV ve pH değerleri kullanılarak yapılan analitik hesaplamalar sonucunda Çizelge- 6.1.'deki neticeler elde edilmiştir.



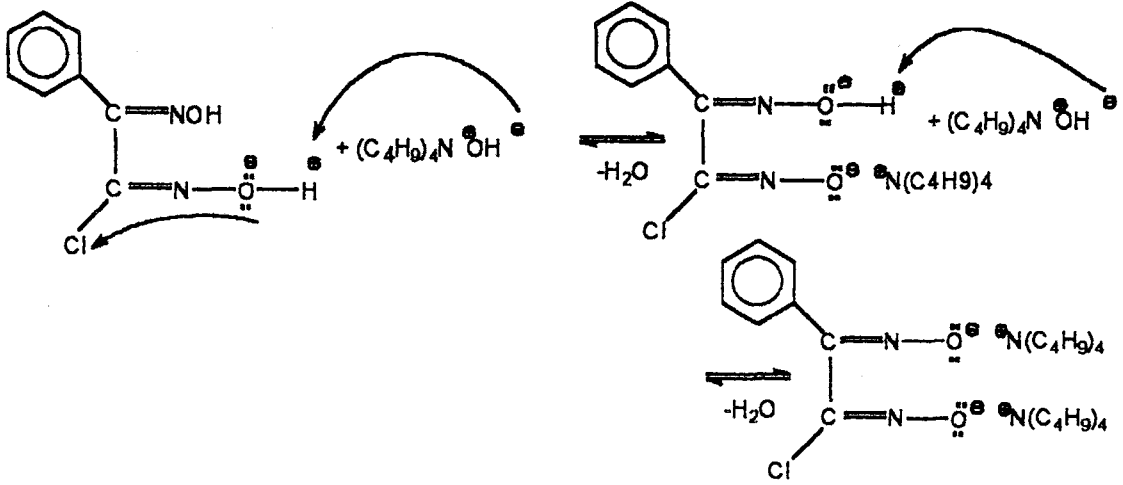


Çizelge-6.1.Çalışmamızda kullanılan substitue vic-dioksimlerin pKa değerleri

Oksim No	Oksimin Adı	pKa ₁	pKa ₂
1	İsonitrosoasetofenon	12,31	-
2	p - kloro isonitrosoasetofenon	8,19	-
3	İsonitroso fenil asetofenon	11,91	-
4	Fenilglioksim	13,01	-
5	p - Klorofenilglioksim	8,45	11,51
6	Naftil glioksim	12,67	14,16
7	Kloro fenil glioksim	5,73	11,48
8	P - kloro fenil kloro glioksim	5,49	13,01
9	Naftil kloro glioksim	11,67	12,80
10	1,2 - Bis (isonitrosofenilimino) Benzen	12,15	-

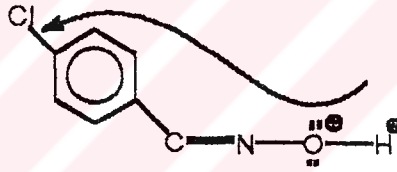
Yukarıdaki çizelgede de görüldüğü gibi, çalışmamızda elde edilen sonuçlar (2, 5, 7, 8, 9) bileşiklerinde klor substituendlerinin oksim'in asitliğini artırıcı yönde etki ettiklerini göstermektedir. Bir başka deyişle klor 'un indüktif etki ile elektron çekici olması, (-O-H) bağını zayıflatması [31] ve buna bağlı olarak da asitlikte artma meydana gelmesi son derece normaldir.

Denemelerden çıkarılacak başka bir sonuç da, substituend grupların bağlandıkları yere göre asitliği artırma kabiliyetleridir. Oksimlerin pKa ları verilirken benzer oksimlerin pKa'ları ard arda verilmiştir. Çizelgede de görüleceği gibi, substitue klurlar oksime eklendikçe, oksimin pKa'sı oldukça düşmekte yani asitliği arttırmaktadır. Özellikle substitue klurlar 7 nolu oksimde olduğu gibi oksim yanına yakın bölgede ise ;

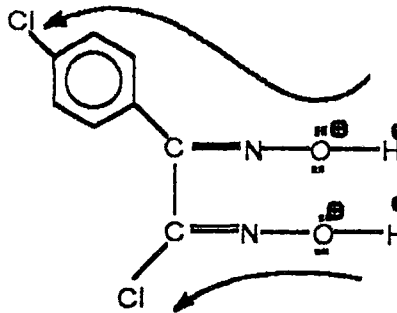


etkileşim daha kuvvetli olmakta ve asitlik sabiti 5,73 'e kadar düşebilmektedir.

Substitue benzen ucuna bağlanması da asitliği artırıcı yönde etki etmektedir. Sterik engellerden dolayı etki diğerindeki kadar kuvvetli olmamaktadır. Bu etki aşağıda gösterilmiştir.



Hem benzen hem de oksim ucunda substituend grup olarak klor bağlı ise, iki yönden de bir indüktif etki meydana gelmekte ve pKa'yı 5,49'a kadar düşürmektedir.



6.2.Öneriler

Yapılan çalışmada; susuz ortam çözücüsü olarak 2-propanol, titrant olarak TBAH'in 2-propanoldaki çözeltisi kullanılarak, 10 değişik vic-dioksimin pKa'ları potansiyometrik yöntemle belirlenmiş ve oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Bu konuyla ilgili olarak, bir yüksek lisans tezi kapsamında, üzerinde gerekli çalışmaları gerçekleştiremediğimiz aşağıdaki önerilerin çalışılarak araştırmanın daha mükemmel hale getirilmesini arzu ederiz.

1. Potansiyometri yöntemin vic-dioksimler dışındaki diğer oksimlere uygulanarak, başarılı sonuçlar verip vermediğinin tespiti,
2. Çalışılan vic-dioksimlerin pKa'larının kondüktometrik ve spektrofotometrik yöntemlerle de tayin edilerek, sonuçların uygun olup olmadıklarının görülmesi,
3. Hava ortamında gerçekleştirilen çalışmanın inert ortamda da çalışılarak havadan gelen CO₂, O₂ ve nemnin pKa'lar üzerinde bir etkisinin olup olmadığının tespiti.

7.KAYNAKLAR DİZİNİ

1. GÜNDÜZ,T., “Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı.”.5.Baskı, s.81- 90, Ankara,1993
2. GÜNDÜZ,T., “Kantitatif Analiz Ders Kitabı ”.4.Baskı, s.229-243, 1993
3. KENAR,A., “Susuz Ortamda Cereyan Eden Nötralleşme Reaksiyon-larının İncelenmesi” , Doktora Tezi , Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, 1991.
4. YILMAZ,S., “Susuz Ortamda Ürenin Kantitatif Tayini” , Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, 1990.
5. PEKACAR,A.İ., “Değişik substitue Amin Grupları Bulunduran Farklı Fenil Glioksimlerin Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi” Doktora Tezi , Konya Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 1994.
6. BRYANT, P.J.R., WORDROP, A.W.H., KENAR,A.'dan., “A Conductimetric Study of Acid-Base Interactions in Nonaquaqueous Media.” J.Chem.soc., p.895, 1957.
7. GÜNDÜZ,T.,1995., “Susuz Ortam Reaksiyonları” Ankara Fen Fakültesi, (Baskıda).
8. HARRIS,D.C., “Analitik Kimya.”, Çeviri, Gazi Büro Kitabevi,Ankara, 1994.
9. KURTOĞLU,M., “Bazı boyar madde yapısındaki Bileşiklerin Potansiyometrik Titrasyon Yoluyla Asidik ve Bazik Karakterlerinin İncelenmesi.” , Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü., Doktora Tezi.,Adana, 1991.

10. AYÇA,E., "Analitik Kimya.", İ.T.Ü. Kimya Fakültesi." İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İSTANBUL, 1970.
11. BEKAROĞLU,Ö., "Analitik Kimya", İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi yayını, İSTANBUL
12. GEDİKBEY ,T., " Analitik Kimya.", (Ders notları) Eskişehir, 1992.
13. GEDİKBEY,T., " Endüstriyel Analiz Metodları.", (Ders notları) Eskişehir, 1992.
14. KOLTHOFF,I.M., "Acid-Base Equilibria in dipolar aprotic solvents." Anal. Chem.,p.1992-2003, 1974.
15. KOLTHOFF.I.M.,BRUCKENSTEIN,S., "Equilibria in Glacial Acetic Acid.I.Spectrophotometric Determination of Acids and Base strengths and of dissociation Constants." J.Am.Chem.soc. 78,1, 1956.
16. KOLTHOFF,I.M.,CHATOONI,M.K., "Calculated and Experimental Conductimetric Titration Curves of Intermediately Strong Acids and Bases in acetonitrile." j.Am.Chem.soc. 426, 1963.
17. GÜNDÜZ,T., KILIÇ, E., "Determination of Factors Influencing the Basicity of Schiff Bases in Nitrobenzene Solvent." , Analyst, p.949- 953, 1986.
18. GÜNDÜZ,T.,GÜNDÜZ,N.,KILIÇ,E.,GÜRKAN,P.,"Titrations Non-aqueous Media Part VI.Effects of Substituents on Basicity or Acidity of N-Salicylidene-2-Hydroxyoniline." Analyst.,p.1057-1081, 1987.
19. GÜNDÜZ,T., " Kantitatif Analiz Ders Kitabı." , Bilge Yayıncılık , Ankara, 1990.

20. GÜNDÜZ,T.,KILIÇ,E.,ATAKOL,O.,KENAR,A., "Titrations in Non-aqueous Media Part VII. Effects of substituents on Basicity of Aniline." *Analyst.*,p.1373, 1987.
21. GÜNDÜZ,T.,KILIÇ,E.,KENAR,A., "Titrations in Non-aqueous Media Part IV. Solvent Effects of Basicity of Aliphatic Amines." *Analyst.*,p.1345, 1986.
22. GÜNDÜZ,T.,GÜNDÜZ,N.,KILIÇ,E.,KENAR,A., "Titrations in Non-aqueous Media Part III. Basicity Order of Aniline, N-Alkyl and N-Aryl Substituted Anilines and pyridine in Nitrobenzene Solvent." *Analyst.*,p.1103,1986.
23. GÜNDÜZ,T.,KILIÇ,E.,ÖZKAN,G.,AWAAD,M.F.,TAŞTEKİN,M., Conductimetric and potentiometric Investigation of acidity on Formations of Homo Konjugates in Acetonitrile Solvents." ,*Con.J.Chem.*, 674, 1990.
24. FRITZ,J.S.,BURGETT,C.A., "Titrations of Amines in Acetone." *Anal.Chem.*,1673, 1972.
25. FRITZ,J.S., "Acid-Base Titrations in Non-Equeous Solvents." Allyn and Bacon,Inc.,Boston,1973.
26. SKOOG,D.A.,WEST,M.D.,HOLLER,F.J., "Analytical Chemistry." Sixth Edition,1992.
27. GÜNDÜZ,T., "İnstrümental analiz ders kitabı" , Bilge Yayıncılık Ankara, 1990

28. GÜNDÜZ,T.,GÜNDÜZ,N.,KILIÇ,E.,KENAR,A.,ATAKOL,O.,“Titrations in Non-aqueous Media Part II.Basicity Order of Aliphatic Amines in Nitrobenzene Solvent.”, Analyst.,p.1099, 1987
29. İKİZLER,A.A., ŞENTÜRK,H.B.,İKİZLER,A., “pKA Values of Some 1,2,4-Triazole Derivates in Non-Aqueous Media.”, Doğa-TR.J.of chemistry.,p.345-354, ,1991
30. İKİZLER,A.A.,İKİZLER,A.,ŞENTÜRK,H.B.,SERDAR,M.,“Susuz ortamda Bazı 1,2,4-Triazol ve 1,2,4-Triazolin-5-on Türevlerinin pKa Değerlerinin Hesaplanması.” Doğa.TU.Kimya.D.12.1.,s.57-65, 1988
31. UYAR,t., “Organik Tepkimeler.” Okan Yayıncılık, Ankara, 1988.
32. ÖZCAN,E. and MİRZAOĞLU,R., “Synthesis of Four New Substituted Arylamino glyoximes and Their Complexes With Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Pallodium(II). Synth.React.Inorg.Met. Org Chem., p.559. 1988.
33. SMITH,P.A.S., “The Chemistry of Open Chain Organic Nitrogen Compounds.”, NEWYORK,Benjamin,1966.
34. UÇAN,H.İ.,and MİRZAOĞLU,R., “Synthesis and Complex Formations of Six New asymmetrical vic-Dioksimes.”, Synth.Reazt.Inorg. Met.Org. Chem., 20-437,1990.
35. BURAKEVICH,T.V.,LORE,A.M.,andVOLPP,G.P.,“Phenylglyoxime Seperation, Characterization and Structure of Three Isomers.”,J.Org.Chem., p.36-1, 1971.

36. PRAGER,B., JACOPSON,P., SCHMIDT,P., and STERN,D., "For Review on Phenylglyoxime." Beilstein Hand Book der Organisehem chemie 2.th.Ed. Vol.VII. Springer Verlog, Berlin.p.672-673,2.nd Suppl.F.Richter.,Ed.,1948 p.601-602, 1995.
37. UÇAN,H.İ., "Değişik Sübstitüent İhtiva Eden vic-DioksimlerinSentezi ve Komplekslerinin İncelenmesi", (Yayına Hazırlanıyor).
38. YILDIRIM,S., PEKACAR,A.İ., "Değişik substitue Amin Grupları Bulunduran Farklı Naftil Glioksimlerin Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi" Yüksek Lisans Tez çalışması, Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 1996.
39. KARATAŞ,İ., ÖZLER,M.A., "Hidrosamik Asit Klorürleri Sentezi ve Bunların pKa tayinleri." Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Araştırma Fonu. Konya.
40. HÜSEYİNZADE,A., İREZ,G., "Bazı Aminoglioksimlerin Ka Sabitlerinin Tayini." ,S.Ü.Fen Ed.Fak.Fen.Dergisi, sayı 10, 1990.
41. KILIÇ,E., " Susuz Ortamda Çeşitli Schiff Bazları ve Aminlerin Potansiyometrik Titrasyonları ve pKa Değerlerinin Hesaplanması", Doktora tezi, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, 1983.
42. BEKAROĞLU,Ö., "koordinasyon Kimyası.", İ.Ü.Kimya Fakültesi Yayını İstanbul, 1972.
43. YILMAZ,S., "Susuz Ortamlarda Ürenin Kantitatif Tayini." , Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, 1982.

44. DEAN, J.A., "Lange's Handbook of Chemistry." Thirteenth Edition, McGraw Hill Book Company, 1985.
45. LAGOWSKI, J.J., "The Chemistry of Non-Aqueous Solvents.", Vol. I. Principles and Techniques Academic Press, NEWYORK, 1966.
46. "Metal Complexes May Be Better Anticancer Drugs." Chem. and Eng. News April 19, 1982, 1982.
47. İREZ, G., and BEKAROĞLU, Ö., "The synthesis and Complex Formation of Some New Substituted Amino Diaminogly Oximes." Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 13-781, 1983.
48. UÇAN, H.İ., "Değişik Substituend İhtiva Eden Vic-Dioksimlerin Sentezi ve Komplekslerinin incelenmesi.", Doktora Tezi, S.Ü. Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Konya, 1989.
49. KARATAŞ, İ., UÇAN, H.İ., and İREZ, G., "Synthesis of Some Substituted Bis(vic-dioximes) and Their Polymeric Metal Complexes", Chimica Acta Turcica, 20-167, 1992.
50. KARATAŞ, İ., İREZ, G., SEZGİN, M., UÇAN, H.İ., BEDÜK, A.D., "The synthesis of Some New (1,2-Dioximes) and Their polymeric Metal Complexes." Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, July 1991., p.1031-1042.
51. GREEN, M., SMITH, J., and TASKER, P.A., "Catalytic Formation of Cyclic Schiff's Bases by Metal ions A Template Process.", Inorg. Chimica Acta, p.5-17, 1971.

52. PERLEY, G.,A., Anal.Chem., 21, 394, 1949.
53. PEKACAR,A.,İ., and ÖZCAN, E.,synth. Reac. Inorg. Met.-Org. Chem., 25, 859-568, 1995.
54. PEKACAR, A.İ. and ÖZCAN,E., Macromoleculer Reports, 31, 651-661, 1994.
55. MERCİMEK, B., PEKACAR,A.,İ., and ÖZCAN, E., synth. Reac. Inorg. Met.-Org. Chem. (Baskıda).
56. PEKACAR,A.,İ., MERCİMEK, B., and ÖZCAN, E., , synth. Reac. Inorg. Met.-Org. Chem. (İncelemede).