



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Alüminyum ve krom iyonl.
karış. kin. yön. analizi

Yüksek Lisans Tezi

Gülten Çetin

501
80

19

Kimya

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

361
80

67

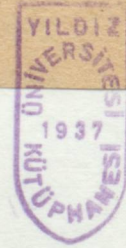
ALÜMİNYUM VE KROM (III) İYONLARI KARIŞIMININ
KİNETİK YÖNTEMLE ANALİZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİM. MÜH. GÜLTEN ÇETİN

İSTANBUL 1990

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
GENEL KİTAPLIĞI

Kot : R 361
Alındığı Yer : Fen Bil. Arst.
Tarih : 12.12.1990
Fatura :
Fiatı : 12.000 TL
Ayniyat No : 1/28
Kayıt No : 47403
UDC : 54 378.242
Ek :



YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
D.B. No 45062

ALÜMİNYUM VE KROM (III) İYONLARI KARIŞIMININ
KİNETİK YÖNTEMLE ANALİZİ

80

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİM. MÜH. GÜLTEN ÇETİN

1. GİRİŞ..... 1
2. AMAÇ VE ÇALIŞMANIN ANAĞI..... 1
3. ÇALIŞMA YÖNTEMİ..... 2

3.1. Çalışma Yöntemi..... 2
Bu çalışmanın hazırlanması sırasında her türlü destek ve yardımlarıyla yol göstererek çalışmalarımı yönetem hocam, Sayın Prof.Dr. Sıdika Sungur'a ve ayrıca, bazı madde ve araçları temin etmemde bana yardımcı olan Sayın Yrd.Doç.Dr.Eyüp Altun'a teşekkürü bir borç bilirim.

3.1.1. Diğer yöntemler..... 3
3.1.2. Diğer yöntemler için yöntemleri..... 4
3.1.2.1. Mikroskopik yöntem..... 4
3.1.2.2. Mikroskopik yöntem A..... 5
3.1.2.3. Mikroskopik yöntem B..... 5
3.1.2.4. Diğer yöntemler..... 5
3.2. Çalışma Yöntemi..... 5
3.2.1. Çalışma Yöntemi..... 5
3.2.2. Çalışma Yöntemi..... 6
3.2.3. Mikroskopik yöntem..... 7
3.2.3.1. İyon değişim yöntemi..... 7
3.2.3.2. Mikroskopik yöntem ile mikroskopik yöntemler..... 8
3.2.3.3. Diğer yöntemler..... 8
3.2.3.4. Mikroskopik yöntem..... 8
3.2.3.5. Çalışma Yöntemi..... 8

İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA</u>
1. ÖZET.....	
2. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI.....	1
3. GENEL BÖLÜM.....	2
3.1. Alüminyum.....	2
3.1.1. Ayırma yöntemleri.....	2
3.1.1.1. Çöktürme yöntemi.....	2
3.1.1.2. Ekstraksiyon yöntemi.....	3
3.1.1.3. İyon değiştirme yöntemi.....	3
3.1.2. Ksilenol oranj ile spektrofotometrik tayinleri.....	3
3.1.3. Diğer spektrofotometrik tayin yöntemleri.	4
3.1.3.1. 8-hidroksikinolin yöntemi.....	4
3.1.3.2. Eriokrom siyanin R yöntemi.....	5
3.1.3.3. Krom azurol S yöntemi.....	5
3.1.3.4. Diğer yöntemler.....	5
3.2. Krom.....	6
3.2.1. Ayırma yöntemleri.....	6
3.2.1.1. Çöktürme yöntemi.....	6
3.2.1.2. Ekstraksiyon yöntemi.....	7
3.2.1.3. İyon değiştirme yöntemi.....	7
3.2.2. Ksilenol oranj ile spektrofotometrik tayinleri.....	8
3.2.3. Diğer spektrofotometrik tayin yöntemleri	8
3.2.3.1. Difenilkarbazid yöntemi.....	8
3.2.3.2. Kromat yöntemi.....	9

	<u>SAYFA</u>
3.2.3.3. EDTA yöntemi.....	10
3.2.3.4. Diğer yöntemler.....	10
3.3. Ksilanol oranj.....	10
3.3.1. Özellikleri.....	10
3.3.2. Analitik uygulamaları.....	16
3.3.2.1. Fotometrik tayinlerde belirteç olarak kullanılması.....	17
3.3.2.2. Ksilanol oranjin kelatometrik titrasyonlarda metal indikatö- rü olarak kullanılması.....	19
3.4. Analitik kimyada kinetik yöntemler.....	19
3.5. Roberts ve Regan'ın tek nokta yöntemi.....	24
4. DENEYSEL BÖLÜM	27
4.1. Kullanılan maddeler.....	27
4.2. Çözeltiler.....	27
4.3. Araç ve gereçler.....	28
4.4. Yöntemler.....	28
4.4.1. Alüminyum ve krom (III) iyonlarının ksilanol oranj kompleksleri.....	28
4.4.2. Uygun pH'nın saptanması.....	29
4.4.3. Alüminyum ve kromun ksilanol oranj komplekslerinin psödo I. dereceden hız sabitlerinin tayini.....	30
4.4.4. Ölçü eğrisinin hazırlanması.....	31

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... 33

5.1. Alüminyum ve krom (III) iyonlarının ksilenol
oranj kompleksleri..... 34

5.2. Uygun pH..... 35

5.3. Absorbans ölçmelerinin yapıldığı dalga boyu..... 38

5.4. Uygun sıcaklık..... 39

5.5. Ölçü eğrisi..... 42

6. KAYNAKLAR 47

1. ÖZET

Alüminyum ve krom (III) iyonlarının ksilenol oranj belirteci ile kompleks oluşturma reaksiyonlarının hızlarının farklı olmasından yararlanarak, bu iki metal iyonu karışımının kinetik yöntemle analizi incelendi.

Kinetik analiz için optimum pH, dalga boyu ve sıcaklık saptandı. Uygun pH'nın saptanmasında pH=2-4 arasındaki tampon çözeltiler kullanılarak, 1 ml. 3×10^{-4} M metal iyonu çözeltisi + 1 ml. 3×10^{-4} M belirteç çözeltisi + 1 ml. tampon çözeltisi karışımı su banyosunda 100°C ye ısıtılıp, soğutulduktan sonra su ile 10 ml.ye seyreltildi. Çeşitli pH'larda oluşan çözeltilerin suya karşı absorpsiyon spektrumları çizildi. İncelenen metal iyonlarının 1:1 komplekslerine ait en yüksek molar absorptivite değerleri pH=2,5 asetat tamponunda elde edildi. Aynı molar konsantrasyondaki alüminyum ve krom (III) iyonlarının, ksilenol oranj ile oluşturdukları 1:1 komplekslerinin molar absorptivitelerinin aynı olduğu isosbestik dalga boyu, pH= 2,5 ta $\lambda_{\text{iso.}} = 561$ olarak bulundu. Kinetik analizdeki absorbans ölçmeleri bu dalga boyunda yapıldı.

Kompleksleşme reaksiyonlarının psödo I. derece kinetiğe göre oluşmasını sağlamak için metal iyonu molar konsantrasyonu, ksilenol oranja göre 50 katı alındı.

Alüminyum ve kromun ksilenol oranj komplekslerinin psödo I. dereceden oluşma reaksiyonlarının hızı, oluşan komplekslerin isosbestik noktadaki absorbansının zamana karşı değişiminin gözlenmesiyle saptandı. Bu amaçla, sabit sıcaklık kuvvet tutucusu ve termostatlı su banyosu kullanıldı. Gerekli sıcaklığa ısıtılan 1 ml. $1,8 \times 10^{-4}$ M belirteç

çözeltisi + 1 ml tampon çözelti karışımına, aynı sıcaklığa ısıtılmış 9×10^{-3} M metal iyonu çözeltisinin 1 ml.si ilave edilip, aynı sıcaklıkta tutulan küvete konarak zamanla değişen absorbans değerleri kaydedildi. $\ln (A_{\infty} - A_t)$ ile zaman arasında reaksiyon hız grafikleri çizilerek, çalışılan sıcaklıklara ait reaksiyon hız sabitle-ri tayin edildi.

Arrhenius grafiğinden yararlanarak 42°C , en uygun çalışma sıcaklığı olarak saptandı. Bu sıcaklıkta çeşitli mol fraksiyonlarındaki Al-Cr (III) ikili karışımlarının kinetik analizi Roberts ve Regan'ın Tek Nokta yöntemi kullanılarak yapıldı. Ölçü eğrisi $\frac{1}{t e [M_0]}$ değerleri ile $\frac{[A_0]}{[M_0]}$ mol fraksiyonları arasında oluşturuldu.

1. SUMMARY

By the aid of different rates of aluminum and chrome (III) ions for formation of 1:1 complex with xylenol orange reagent, the kinetic analysis of the mixture having these two metal ions was investigated.

Optimum pH, wavelength and temperature for the kinetic analysis were determined. For the determination of optimum pH in the pH range of 2-4, the mixture containing 1 ml. 3×10^{-4} M metal ion, 1 ml. buffer and 1 ml. 3×10^{-4} M xylenol orange solutions was heated to 100°C in a water bath. After cooling, it was diluted to 10 ml. The absorption spectra of obtained solutions at different pH's were recorded using reference water. Maximum molar absorptivities for 1:1 complexes of investigated two metals were obtained at pH= 2,5 acetate buffer. The isobestic point at which the 1:1 complexes formed by equal concentrations of chrome (III) and aluminum with xylenol orange showed the same molar absorptivities, were found to be $\lambda = 561 \text{ nm.}$ at pH=2,5. The absorbance measurements for kinetic analysis were made at this wavelength.

In order that the complex formation reactions proceed according to pseudo I. order kinetics, the molar concentration of the metal ion were taken as 50 times of the xylenol orange.

The rates of complex formation reactions of aluminum and chrome ions with xylenol orange were determined by observing the absorbances of the complexes at the isobestic point against time. For this purpose, a spectrophotometer equipped with cell holder for constant temperature and a thermostated water bath was used. To the mixture of 1 ml.

of 1.8×10^{-4} M xylene orange and 1 ml. of buffer solutions heated to required temperature, 1 ml. of the solution of 9×10^{-3} M metal ion which was heated to the same temperature was added. This mixture was poured into the cell which was kept at the same temperature. The absorbance values changing by time were recorded. Reaction rate constants at the working temperatures were determined by the rate curves, plotted $\ln (A_{\infty} - A_t)$ versus time. By the aid of Arrhenius graph, the most suitable temperature for kinetic analysis was determined as 42°C . At this temperature, the kinetic analysis of Al-Cr(III) binary mixtures having different mole fractions were performed using the Single Point method of Roberts and Regan. In the calibration curve $\frac{1}{t_e [M_0]}$ values were plotted against $\frac{[A_0]}{[M_0]}$ mole fractions.

2. GİRİŞ ve ÇALIŞMANIN AMACI

Reaksiyon hızlarının ölçülmesine dayanan kimyasal analiz yöntemleri ile ilgili çalışmalar 1960'lı yıllarda başlamış ve son yıllarda analitik kimyada oldukça önemli bir yer kazanmıştır. Özellikle benzer yapıda olan veya aynı fonksiyonel grubu taşıyan maddelerin birarada bulunduğu karışımların analizinde, bu maddelerin ortak bir belirteç ile verdikleri reaksiyonların hızlarının farklı olmasına dayanarak geliştirilen miktar tayini yöntemleri, bu tür karışımların bir ön ayırmaya gerek duyulmaksızın analiz edilmesinde çok yararlı olmaktadır.

Bu yeni kinetik yöntemlerin metal iyonu karışımlarına uygulanmasını incelemek amacıyla bu çalışmaya yönelindi. Alüminyum ve krom (III) iyonlarının ksilenol oranj ile spektrofotometrik tayinlerine esas oluşturan renkli komplekslerin oluşma hızının oldukça düşük olmasından hareket edilerek, inceleme konusu olarak; bu iyonları birarada içeren karışımların analizinde, bu iki iyonun ksilenol oranj komplekslerinin oluşma hızlarının farklı olmasına dayanan bir kinetik yöntem geliştirilmesi düşünüldü.

3. GENEL BÖLÜM

3.1. Alüminyum

Alüminyum, doğada en çok bulunan elementlerden biridir. Yerka-
buğunun yaklaşık % 8.13'ünü oluşturur. En çok, kompleks alüminyum
silikat mineralleri halinde bulunur. En önemli mineralleri; feldis-
pat $KAlSi_3O_8$, mika $H_2Al_3(SiO_4)_3$, kaolin $H_2Al_2(SiO_4)_2$, boksit
 $Al_2O_3 \cdot H_2O$ veya $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, kriyolit Na_3AlF_6 , turkosit $Al_2(OH)_3PO_4 \cdot$
 H_2O ve alunit $K_2SO_4Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ dir. Alüminyum, çözelti içinde 3+
oksidasyon basamağında bulunur. pH 4-9 arasında $Al(OH)_3$ olarak çök-
türülür. pH 9'un üstünde çözünen tetra hidroksö alüminat $[Al(OH)_4]^-$
anyonuna dönüşür. Florür, oksalat ve tartarat ile kararlı, asetat
ile zayıf kompleksler oluşturur.

3.1.1. Ayırma yöntemleri

Alüminyumu diğer metallere ayırmak için çöktürme, ekstraksiyon,
iyon değiştirme gibi yöntemler uygulanır.

3.1.1.1. Çöktürme yöntemi

Alüminyum, amonyak yada pH 4,5-5'de asetat tamponu ile $Al(OH)_3$
olarak çöktürülerek, daha yüksek pH'larda hidroksitleri halinde çö-
ken metallere ayrılabilir. $Al(OH)_3$, sodyum hidroksitin aşırısında
çözünen tetra hidroksö alüminat kompleksi oluşturarak, kendisiyle
birlikte çöken Fe, Ti gibi diğer metallere ayrılır. Küçük miktar-
larda alüminyum, 8-hidroksikinolinat olarak çöktürülebilir veya civa
katod kullanılarak yapılan elektroliz yoluyla Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Mn,
Cr, Mo, Pb v.b. elementlerin büyük miktarlarından, Be, V, Ti, Zr, Mg,
Ca ve lantanidlerle birlikte çözeltide kalarak ayrılabilir (1,2).

3.1.1.2. Ekstraksiyon yöntemi

Alüminyumun tayinine zarar veren başlıca metallerin ön ayrılmaları için ekstraksiyon yöntemlerinden yararlanılır. Fe (III), Ti, Zr ve Cu kupferronatları seyreltik HCl den kloroforma ekstre edildikten sonra alüminyum kupferronat pH 3,5'ta ekstre edilir (3,4). Alüminyum; BPHA (N-benzoil-N-fenil hidroksil amin) (5), 8-hidroksikinaldin (6), 8-hidroksikinolin (7,8), trifloro asetil aseton (9), asetil aseton (10,11) ile kelatları halinde de ekstre edilmiştir.

3.1.1.3. İyon değiştirme yöntemi

Alüminyum, stabil bir kloro kompleksi oluşturmadığından dolayı, 9 M HCl içindeki çözeltisi kuvvetli bazik bir anyon değiştirici kolonun içinden geçirilerek ayrılabilir. Fe, Cu, Zn, Co, Cd gibi metallere kolonda tutulurken alüminyum, Ni, Mn(II), Ca, Mg, Be ve Ti ile çözeltiye geçer (12,13). Ayrıca, diğer katyonlarla beraber katyon değiştiricilerde adsorplanarak, fosfat ve diğer interferans yapan anyonlardan ayrılabilir (13).

3.1.2. Ksilenol oranj ile spektrofotometrik tayinleri

Alüminyum, hafif asidik bir ortamda ksilenol oranj ile çok hassas bir renk reaksiyonu verir. Budesinsky (14), metalik uranyumun içerdiği alüminyumun spektrofotometrik tayininde bu rengin şiddetini 555 nm.de ölçmüştür. Otomo (15) ise alüminyumun ksilenol oranj ile tayinini pH=3,4 asetat tamponu içinde yapmıştır. Bu araştırmacı iki adet kırmızı renkli kompleks oluştuğunu belirtmiş ve absorbanans ölçümlerini 536 nm. deki isosbestik noktada yapmıştır. Tikhonov (16), alüminyumun ksilenol oranj ile spektrofotometrik tayininin seçiciliğini

çok az olduğunu belirtmiş ve metallerin interferansını önlemek için EDTA ile maskeleyme yöntemini önermiştir. EDTA ilavesinin renk şiddetini biraz azalttığını fakat 30 dakika sonra kararlı hale geldiğini ve bu yöntemin Cr, Zr, Hf, Ti, Be yanında kullanılamayacağını belirterek titan mineralleri içindeki alüminyumun tayininde Ti, Cr ve V'u kupferron ile ön ekstraksiyon yöntemiyle ayırmıştır. Pritchard'ın (17) çalışmasında, pH=3,8 asetat tamponunda EDTA çözeltisi ilave edilerek 550 nm.de absorbanans ölçülmüştür.

3.1.3. Diğer spektrofotometrik tayin yöntemleri

3.1.3.1. 8-hidroksikinolin yöntemi

8-hidroksikinolin, bir grup reaktifi olmakla ve birçok metalle reaksiyon vermekle beraber uygun maskeleyme ajanlarının kullanılması, oxin yöntemini alüminyum için spesifik kılar. Alüminyum,oxin ile çöktürme yoluyla indirekt olarak tayin edilir (18). pH= 9 \pm 0,2'de elde edilen çökelti süzülür, yıkanır ve HCl'de çözülür. Asidik oksinat çözeltisinin absorbanansı, 360 nm. de ölçülür. Ayrıca alüminyum oksinatın sarı renkli kloroform ekstresi, spektrofotometrik yöntemin temelini oluşturur (8,19,20). Kloroform ekstresinin absorpsiyon maksimumu 390 nm.de olup, $\epsilon = 7300 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ dir.

Fe(III), Ti, V, Nb, U, Ce, Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Ag, Fe(II) metalleri için maskeleyme ajanları olarak, hidrojen peroksit, siyanür, EDTA bipiridil, 1-10 fenantrolin, klorür, tiyosiyanat, kupferron kullanılmaktadır.

3.1.3.2. Eriokrom siyanin R yöntemi

Zayıf asidik ortamda eriokrom siyanin R, alüminyum ile menekşe-kırmızı renkli suda çözünen bir kompleks oluşturmak üzere reaksiyon verir (21-24). Eriokrom siyanin R 'nin aşırısı ile oluşan kompleksde Al/ER oranı, 1/3 'tür.

Daha düşük eriokrom siyanin R konsantrasyonlarında 1/1 ve 1/2 kompleksleri oluşur. 535 nm.de kompleksin molar absorptivitesi, $\epsilon = 65000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. dir. Bu yöntemde Fe(III), Ti, V, Cu gibi metaller için askorbik asit, tioglikolik asit, hidrojen peroksit, tiyosülfat gibi maskeleyen ajanları kullanılmıştır.

3.1.3.3. Krom azurol S yöntemi

Krom azurol S, eriokrom siyanin R ye benzer bir tri fenil metan boyasıdır. Bu belirteç, alüminyum iyonları ile alüminyumun spektrofotometrik tayini için kullanılabilen, suda çözünen mavi bir kompleks oluşturur. 610 nm.de $\epsilon = 49000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.dir. Optimum pH $6 \pm 0,2$ dir. Alüminyumun bu yöntemle tayininde Fe(III), Cu için kullanılan maskeleyen ajanları, askorbik asit, tioglikolik asit, hidroksil amin, tiyosülfatdır.

3.1.3.4. Diğer yöntemler

Önceleri alüminon (amonyum aurin tri karboksilat), alüminyum için önemli bir kolorimetrik belirteçti. Bu tri fenil metan reaktifi asetat tamponu içinde alüminyum iyonları ile az çözünen, kırmızı renkli bir kelat oluşturur.

Daha sonraları alüminyumun spektrofotometrik tayini için, bu katyon ile renkli kelat kompleksleri oluşturan çok sayıda belirteç kulla-

nılmıştır. Bu belirteçler yapıları bakımından; tri fenil metan boyaları [Pirogallol kırmızısı (25,26), metil timol mavisi (27-30) gibi], azo boyları [stilbazo (31-33), sülfokloro fenol S (34) gibi], dokuz süstitientli tri hidroksi fluoronlar [9- (5-bromo-2-hidroksifenil) - 2, 3, 7-trihidroksi-6-fluoron (35) gibi], diğer organik spektrofotometri reaktifleri [2-salisiliden amino fenol (36,37), Alizarin S (38-41) gibi.] olarak gruplara ayrılabilir.

3.2. Krom

Krom, doğada az bulunan bir elementtir. Yerkabuğunun yaklaşık % 0,037'sini oluşturur. Doğada başlıca, kromit ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) ve krokoit (PbCrO_4) mineralleri şeklinde bulunur. Bileşiklerinde 2+, 3+ ve 6+ değerliklerde bulunduğu renkli bileşikler oluşturur. Spektrofotometrik analizlerde kromik (Cr^{3+}), kromat (CrO_4^{2-}), dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) iyonları önemlidir. Amfoterik $\text{Cr}(\text{OH})_3$, pH= 5'te çöker. pH= 13'de $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ halinde çözünür. Krom (III) kararlı oksalat, tartarat, EDTA kompleksleri oluşturur.

3.2.1. Ayırma yöntemleri

Kromun diğer metallere ayrılması için çöktürme, ekstraksiyon ve iyon değiştirme yöntemleri uygulanmaktadır.

3.2.1.1. Çöktürme yöntemi

Bir krom (III) örneği, potasyum nitratlı veya potasyum nitrat-sız sodyum karbonat (yada sodyum peroksit) ile ısıtıldığı zaman krom (III), kromata (CrO_4^{2-}) yükseltgenir. Eriyik, su ile yıkandığı zaman Fe, Mn, Cu, Ni, Co, Ti ve diğer birçok metal katı fazda kalırken, V,

Mo, As, Al gibi bazı elementler krom (VI) ile beraber alkali çözeltilere geçerler. Ayrıca krom (III), sıcak alkali çözelti (NaOH) içinde hidrojen peroksit veya brom ile kromata yükseltgenerek çözülebilir. Eser miktarda krom (VI), baryum yada kurşun sülfat ile kopresipitasyon yolu ile ayrılabilir.

3.2.1.2. Ekstraksiyon yöntemi

Kromun ayrılması için klasik, seçici ve oldukça basit bir yöntem, krom (VI) nın MIBK (metil izo bütil keton) ile (1-3) M HCl'den ekstraksiyonudur (42-46). Böylece kromun V, Fe, Mn ve Ni gibi elementlerin çoğundan tam olarak ayrılması sağlanır. Sadece In, Tl, Sb, Hg, W, Re önemli miktarlarda birlikte ekstre edilirler. Specker ve Arend'e göre krom (44), iki molekül metil iso bütil keton ile HCrO_3Cl olarak solvate halde ekstre edilir. Krom (VI)nın, tri oktil amin, tri benzil amin, tetra bütil amonyum hidroksit gibi yüksek molekül ağırlıklı aminler ile assosiyasyon komplekslerini, kloroform, benzen, dikloro etan gibi inert çözücüler asidik çözeltilerden ekstre ederler. Krom (III) ile asetil aseton kompleksinin oluşma hızı, Fe, Al, V, Mo, Ti gibi diğer metallerin komplekslerinden çok daha yavaş olduğundan, asetil aseton+kloroform (1:1) karışımı ile ekstraksiyon, krom (III)'ü bu metallerden ayırır (42,47).

3.2.1.3. İyon değiştirme yöntemi

Güçlü bazik anyon değiştiriciler kromu, pH 2,5-3'te asetat çözeltilisinden adsorbe ederler. Anyon değiştirici reçine daha sonra (0,02-12) HCl çözeltisi ile yıkanarak, krom geri kazanılır.

3.2.2. Ksilenol oranj ile spektrofotometrik tayinleri

Ksilenol oranj yönteminin, krom (III) iyonunun spektrofotometrik tayininde kullanılan az bulunur hassaslıkta bir renk reaksiyonu olduğu belirtilmiştir. Krom, ksilenol oranj ile oda sıcaklığında çok yavaş reaksiyon vererek pH= 3'te kırmızı bir kompleks oluşturur.(48). Krom (III) iyonunun spektrofotometrik tayininde, kompleksin renk şiddetinin ölçüldüğü $\lambda_{max.} = 530 \text{ nm.}$ dir. Reaksiyon 100°C 'da 15-20 dakika içinde tamamlanır. $\epsilon = 19000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. bulunmuştur. Bu yöntemle, Beer kanununa göre (4×10^{-6} - 4×10^{-5}) M arasında krom (III) iyonu tayini yapılabilir.

Başka bir kaynakta yer alan bilgilere göre (49) krom (III) iyonu, ksilenol oranjin aşırısı ile absorpsiyon maksimumları sırası ile 527 nm. ve 510 nm. olan iki kompleks oluşturmak üzere reaksiyona girer. 527 nm.de absorpsiyon maksimumu veren kompleks için uygun pH, 1,9-2,2 dir. Bu kompleks için Beer kanununa göre $\sim 30 \mu\text{g}/25 \text{ ml.}$ ye kadar krom (III) iyonu tayin edilebilir. EDTA gibi kelat ajanları önemli ölçüde interferansa neden olur.

3.2.3. Diğer spektrofotometrik tayin yöntemleri

3.2.3.1. Difenilkarbazid yöntemi

Bu yöntem, difenilkarbazidin asidik ortamda krom (VI) iyonları ile menekşe renkli bir çözelti oluşturmasına dayanır. Burada, katyonik krom (III)-difenilkarbazon kompleksinin, krom (VI) ile difenilkarbazidin oksidasyonu yolu (50) ile oluşturulduğu gösterilmiştir. Yani, krom (III) ve difenilkarbazid çözeltilerini direk karıştırma ile menekşe bir renk elde edilemez. Difenilkarbazid, difenilkarbazono-

na okside olduktan sonra metal katyonları ile metal kelatları oluşturur. Allen'e göre (51) krom (VI) nin difenilkarbazid ile verdiği renkli reaksiyon ürününün molar absorptivitesi, 546 nm.de $\epsilon = 41700 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.dir. Krom (III)ün $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 'ye oksidasyonu, asidik ortamda Ag^+ iyonlarının varlığında, KMnO_4 veya $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile yapılır. Diğer yükseltgeme ajanları; perklorik asit, brom, gümüş (II) oksit, sodyum bismutat, sodyum, hidrojen peroksitdir. Katı örneği sodyum karbonat yada sodyum peroksit ile eritme de krom (III) iyonunu krom (VI) ya dönüştürür. Bu yöntemde $\text{pH} \approx 1$ civarında sabit tutulmalıdır. Interferanslar sadece, ortamda kromdan daha yüksek konsantrasyonlarda mevcut Fe, V, Mo, Cu, Hg tarafından oluşturulur. Bu metaller için kullanılan maskeleyen ajanları; fosforik asit, EDTA, oksalik asit, oksin, klorür iyonudur.

3.2.3.2. Kromat yöntemi

Bu yöntem dikromat yada kromat iyonlarının renkleri üzerine geliştirilmiştir. Alkali ortamda mevcut kromat iyonları varlığı nedeniyle sarı olan çözelti, asitlendirme ile oluşan dikromat iyonlarının turuncu rengine dönüşür. Absorpsiyon pikleri, yakın UV alanında uzanır. Dikromat için 350 nm.de $\epsilon = 750 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$., kromat için 373 nm.de $\epsilon = 1400 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. dir. Dikromat çözeltilerinde ortam, 1 M H_2SO_4 ile asitlendirilir. Krom (III), H_2SO_4 , HClO_4 gibi asidik ortamda, gümüş iyonlarının varlığında, bismutat veya periyodat katalizörleri ile permanganat, persülfat etkisiyle veya perklorik asit ile 200°C . da kaynatılarak yükseltgenebilir. Alkali ortamda krom (III); brom, hidrojen peroksit, sodyum peroksit ile veya sodyum karbonat, sodyum peroksit ile eritilerek krom (VI) ya dönüştürülür. Kromatın

ölçülmesi için gerekli olan alkali ortam, 0,1 M Na_2CO_3 (K_2CO_3) veya % 2 sodyum metaborat çözeltisi ile sağlanır.

3.2.3.3. EDTA yöntemi

Krom (III) ile EDTA, pH 4-5 te menekşe renkli bir kompleks oluşturur. Soğukta yavaş bir şekilde meydana gelen kompleks, ısı etkisi ile daha hızlı oluşur. Hassasiyet düşüktür. 540 nm.de $\epsilon = 140 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.dir. EDTA ile renkli kompleksler veren renkli iyonlar, oksalat ve sitrat bu tayine zarar verir.

3.2.3.4. Diğer yöntemler

Kromun tayini için pirokateşol violet (52,53), krom azurol S (54), erikrom siyanin R (55) gibi tri fenil metan boyaları ve ayrıca PAR (4-(2-pridilazo) rezorsinol) (56,57), oksin (58,59), 8-hidroksikinaldin (58,60), alizarin kırmızısı S (61,62) gibi belirteçler kullanılmıştır. Bunlardan başka, mavi perkromik asit (63) ve yeşil krom pirofosfat (64) komplekslerinden de yararlanılmıştır.

3.3. Ksilenol oranj

3.3.1. Özellikleri

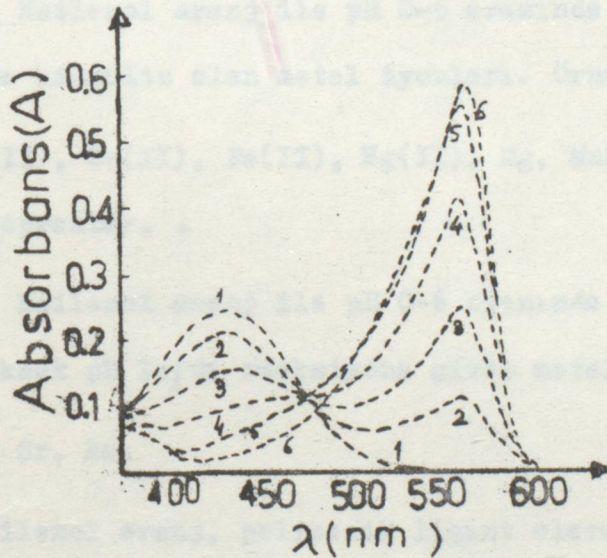
Ksilenol oranj, ilk olarak Körbl, Pribil, Emr tarafından tanımlanan bir tri fenil metan boyasıdır (65,66).

Cetvel 1. Ksilenol oranjin asit dissosiyasyon sabitleri

	PK _a								
Belirteç:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ksilenol									
oranj (H ₉ L ³⁺)	-1,74	-1,09	0,76	1,15	2,58	3,23	6,40	10,5	12,6
fonksiyonel grup	-SO ₃ H	<chem>C=C(O)C=C</chem>	<chem>C(=O)O</chem>			<chem>C=C(O)C=C</chem>	<chem>NH</chem>		

$$\mu = 0,2 (\text{NO}_3^-)$$

Ksilenol oranjin sulu çözeltildeki rengi, pH < 6'da sarı, pH > 6'da kırmızı-menekşe renklidir. Şekil 1'de ksilenol oranjin absorpsiyon spektrumunun, pH'a bağlı olarak değişmesi görülmektedir (70).



Şekil 1. Ksilenol oranjin absorpsiyon spektrumunun, pH'a bağlı olarak değişmesi

(1) pH=1,68-4.42 ; (2) pH=6.09; (3) pH=6,93

(4) pH=7,18; (5) pH= 9.38; (6) pH=14,2

Ksilenol oranj, katyonlarla renkli kelat kompleksleri oluşturur. Fe (III) ile verdiği kompleks mavidir. Diğer katyonlarla ise koyu kırmızı yada kırmızımsı mor renkte kompleksler oluşturur.

Ksilenol oranjin pH 0-6 olan sulu çözeltilerinin sarı rengi, metal iyonları ile kompleks oluşturduğunda kırmızı-menekşe renge döner. Metal iyonları ksilenol oranj ile reaksiyonlarına göre üç gruba ayrılır (68).

1. pH= 0-6 arasında hidroliz olan metal iyonları.

Bunların ksilenol oranj ile reaksiyonu yavaştır. (60-80)°C'ye ısıtma, reaksiyon hızını arttırır. Örnekler;

Ag, Al, Bi, Cr(III), Fe(III), Mo(VI), Sn(II), W(VI), Be, Hf, Ga, In, Nb(V), Au(III), Pd(II), Re(IV), Rh(III), Rh(IV), Ru(IV), Sc, Ta (V), Th, Ti (IV), Tl(III), U(IV), U(VI), V(IV), V(V), Zr.

2. Ksilenol oranj ile pH 0-6 arasında reaksiyona giren, ancak pH 6'da hidroliz olan metal iyonları. Örnekler;

Cd, Co(II), Cu(II), Fe(II), Hg(II), Mg, Mn(II), Pb, Zn, Ni(II), Y, nadir topraklar.

3. Ksilenol oranj ile pH 0-6 oranında reaksiyona girmeyen, ancak daha yüksek pH larda reaksiyona giren metal iyonları. Örnekler;

Ca, Ba, Sr, Ra.

Ksilenol oranj, polibazik ligant olarak davranır. İki koordinasyon yeri vardır. Oluşan komplekslerin yapısı biraz karmaşıktır. Genellikle metal kelatları, ML veya M_2L_2 tipindedir. Ancak ML_2 ve M_2L tipleri de vardır. Genelde metal kelatları, $M_1H_jL_k$ olarak ifade edilir. Burada M= Metal iyonu, H= proton, L=protonunu bırakmış liganttir.

Cetvel 2'de ksilenol oranjin metallerle oluşturduğu komplekslerle ilgili optimum oluşma pH'ı, oluşan kompleksin yapısı, maksimum absorpsiyon gösterdiği dalga boyu ve bu dalga boyundaki molar absorptivite-ler verilmiştir (68,69).

Cetvel 2. Ksilenol oranj ile oluşturulan metal kelatlarının özellikleri.

Metal İyonu	pH	Oran	$\lambda_{\text{mak.}}$ (nm)	$\epsilon \cdot (10^4)$ ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.)
Al	3,4	ML	536	2,17
Be	5,8	ML ₂	495	1,37
Bi	1,9	ML	530	1,60
Cd	5,8	ML	570	1,22
Ce(III)	5,8	ML	570	1,95
Ce(II)	5,8	ML	570	2,44
Cr(III)	4	ML _{1~2}	530	-
Cu(II)	5,8	ML	570	5,26
Fe(II)	5,8	-	530	-
Fe(III)	3,0	ML	550	2,66
Ga	1,5	ML	530	2,32
Hf	1,5	ML	535	4,78
Hg(II)	7,0	ML	590	3,1
In	3,4	ML	530	1,90
La	5,8	ML	570	1,90
Mg	5,8	ML	570	0,20
Mn(II)	5,8	ML	570	1,78
Mo(VI)	3,6	ML	490	0,52

Metal İyonu	pH	Oran	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	$\epsilon \cdot (10^4)$ ($1. \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Nb(V)	2,6	ML _{1~2}	535	2,30
Ni	5,8	ML	570	2,65
Pd(II)	1,1	ML ₂	518	2,61
Pb	5,5	MH ₂ L	570	1,67
Ru(IV)	4,0	ML ₂	530	-
Sc	2,8	ML	560	2,16
Sn(II)	3,0	-	536	0,22
Sn(IV)	3,0	M ₂ L	530	-
Ta(V)	2,7	ML _{1~2}	535	-
Th	4,0	ML	560	3,80
Ti(IV)	4,0	ML	502	1,44
Tl(III)	3,0	ML	520	2,13
U(IV)	1,3	ML _{1~2}	550	2,60
U(IV)	3,6	ML ₂	568	5,10
U(VI)	5,8	ML	510	1,05
V(IV)	2,8	ML	560	2,40
V(V)	2,7	ML	560	1,85
W(VI)	4,0	-	530	-
Y	5,8	ML	570	1,95
Zn	6,0	ML	574	1,70
Zr	1,5	ML	535	2,70

Cetvel 3'de bazı metal iyonlarının, ksilenol oranj ile oluşturdukları kelat komplekslerinin şartlı stabilite sabitleri görölmektedir (71).

Cetvel 3. Bazı metal iyonlarının ksilenol oranj komplekslerinin şartlı stabilite sabitleri

<u>Metal iyonu</u>	<u>log K_{ML}</u>	<u>pH</u>
Al	14,3	2,3
Cr(III)	3,57	1,7
Fe(III)	3,93	0,15 N HClO ₄
Mo(VI)	17,0	3,6
Cd	3,73	5,5
Mn(II)	3,23	5,9
Co(II)	6,73	5,9
Rn(III)	9,6	4
Sc(III)	5,95	2,6
Th(IV)	11,6	4,0
Nadir topraklar	6,3-6,6	6

3.3.2. Analitik Uygulamaları

Ksilenol oranj, kelatometrik titrasyonda nadir toprak metalleri, Bi, Cd, Hg, La, Mn(II), Pb, Sc, Th, Zn, Zr için metal indikatörü olarak, bundan başka özellikle Bi, Fe(III), Hf, Nb, Th, Zr olmak üzere çeşitli metal iyonlarının fotometrik tayininde renklendirme belirtici olarak kullanılır.

3.3.2.1. Fotometrik tayinlerde belirteç olarak kullanılması

Ksilenol oranjin pH 0-6 arasında metal iyonları ile oluşturduğu kelat komplekslerinden, bu metal iyonlarının fotometrik tayininde yararlanılmıştır. Bu komplekslerin renkleri şiddetli olmasına karşın, yöntemin seçici olmaması yüzünden sodyum klorür (In için), potasyum iyodür (Bi(III) için), potasyum siyanür (Cu, Ni, Cd, Zn için), sodyum florür (Al, Be, Fe, U, Y, Th, Ti, Zr için), askorbik asit ve klorür (Fe(III), Co, Bi, Ce (IV) için), sodyum sülfat (Th (IV) için), tri etilen tetramin, 1,10-fenantrolin, tiyo üre (Cu (II), Pt(IV), Pd(II) için), berilyum (F^- için), hidrojen peroksit (Mo(VI), Zr için), EDTA (Bi, Fe(III), Sn(IV), Zr, Hf, Th, Mo (VI), V(IV), Ti(IV) için), potasyum bromür (TL, Bi için) gibi maskeleyen ajanları kullanılmaktadır. Bu şekilde Mo(VI)(72), Zr (IV) (73-76), V(IV) (77,78), V(V) (74), Cu(II) (79), Al(III) (15), lantanitler (80) In(81), U(IV) (82,83), U(VI) (93), Sn(IV)(84), Pd(II)(85), Bi(III) (74), Th(IV) (74,83,86), Ti(IV)(74,87,88), Sc(III) (74-89), Ga(III) (90), Tl(III) (91), Fe(III) (92,93), Be(94), Rh(III) (95), Hf(75), Hg(II) (96), Ru(III)(97), Pu(IV)(98), Cr(III)(49), Nb(99), Mn(II) (100) gibi metaller ksilenol oranjin ile tayin edilmişlerdir.

Ksilenol oranjin ile yapılan bazı spektrofotometrik tayinlerde yüzey aktif maddeler kullanılmış, bu maddelerin sisteme katılmasının hem duyarlılığı hem de seçiciliği arttırdığı bildirilmiştir. Örneğin, nadir toprak metallerinin tayini için setil piridinyum bromür (101), tri oktil etil amonyum bromür (102); skandiyumun tayini için etil tri dodesil amonyum bromür (103); toryumun tayini için mono metil tri kapril amonyum klorür (104), setil tri metil amonyum bromür (105); lan-

tan için poli vinil benzil tri fenil fosfonyum klorür (106), yüzey aktif maddeleri kullanılarak bu metallerin ksilenol oranj belirteci ile tayinleri yapılmıştır.

Bazı çalışmalarda ise ksilenol oranjin negatif yüklü metal kationları, daha yüksek seçicilik ve duyarlılık elde etmek amacıyla bir iyon çifti halinde organik çözücüye ekstre edilmiştir. Örneğin Pb, bu şekilde difenil guanidin ve ksilenol oranj ile iyon asosiyasyon bileşiği halinde, bütanole ekstre edilerek tayin edilmiştir (107).

Metal iyonlarının ksilenol oranj ile spektrofotometrik tayininde, karışık kompleksler oluşturarak absorptiviteyi arttırmak veya oluşan rengin kararlılığını arttırmak amacıyla bazı maddelerden yararlanılmıştır. Örneğin In, In-ksilenol oranj-laktik asit (veya α -bromo bütirik asit) kompleksi (108) şeklinde; Ti(IV), hidrojen peroksitin varlığında Ti(IV)-ksilenol oranj-hidrojen peroksit kompleksi şeklinde (88); Zr, jelatin varlığında Zr-ksilenol oranj-jelatin kompleksi şeklinde (109) veya Zr-ksilenol oranj-papaverin- ClO_4^- karışık ligant kompleksinin kloroform fazına ekstre edilmesi (110) ile; Bi, ditizon-karbon tetraklorür sistemi ile ekstre edildikten sonra (111); Zr, derişik HCl içinde tri-n-oktil amin ile ekstre edildikten sonra (112) ksilenol oranj belirteci ile tayin edilmişlerdir.

Literatürde ksilenol oranjin, metal kationlarının dışındaki bazı maddelerin spektrofotometrik tayininde de yararlanıldığı, çalışmalara rastlanmıştır. Non metalik türlerin, metal-ksilenol oranj kullanılarak indirekt fotometrik tayini yapılmıştır. Örnekler; $\text{F}^-(\text{Zr-XO})$ (113), H_2O_2 (Ti-XO)(114), $\text{CO}_3^{2-}(\text{Cr(III)-XO})$ (115), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

(Zr(IV)-XO)(116).

3.3.2.2. Ksilenol oranjin kelatometrik titrasyonlarda metal indikatörü olarak kullanılması

EDTA ile yapılan kelatometrik titrasyonlarda, metal iyonu-ksilenol oranj komplekslerinin indikatör olarak kullanıldığı görülmüştür. Ksilenol oranjin indikatör olarak kullanılması için, metal iyonu-ksilenol oranj kompleksi oluşma sabiti değerinin, metal iyonu-EDTA kompleksinin oluşma sabitinden daha küçük olması gereklidir. Metal iyonu-ksilenol oranj kompleksinin kırmızı-menekşe renkli çözeltisine EDTA'nın ilavesi, renkte orjinal sarı renge açılma meydana getirir. Bu renk değişikliği birkaç metal iyonu dışında ani ve keskin-dir. İndikatör olarak ksilenol oranj ile titre edilebilen metal iyonları; Fe(III), Zr(pH=1-2), Cu(II)(pH=4-5, fenantrolin), Cd, Co(II), Hg(II), Pb, Zn(pH=5-6), Ca, Mg, Mn(II) v.b. iyonlardır.

3.4. Analitik kimyada kinetik yöntemler

Fiziko kimyanın önemli bir dalı olan kimyasal kinetik konusundaki bilgilerin artması, kimyasal denge temeline dayanan klasik analiz yöntemlerinin yanı sıra, analitik kimyada çok önemli bir yeri olan ve reaksiyon hızlarının ölçülmesine dayanan kinetik analitik yöntemlerin ortaya çıkmasına neden olmuştur.

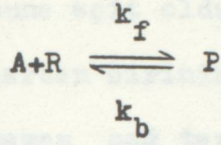
1960'lı yıllardan başlayarak, kinetik analizlerle ilgili araştırmaları kapsayan bir çok kitap (117,118) ve makale (119-122) yayınlanmış, konferanslar (123) düzenlenmiştir. "Analytical chemistry" dergisinin fundamental review. larında 1972'den bu yana bu konuda bölüm açılmıştır. Özellikle yakın zamanlarda otomatik sistemler ve re-

aksiyon hızı verilerinin hesaplanmasında kullanılan bilgisayarların (124-129) geliştirilmesi, bu alandaki çalışmaları hızlandırmıştır.

Bir maddenin analizi yapılırken genellikle analizine zarar veren madde veya maddelerden ayrılması gerekir. Ayrılması çok zor karışımlarla karşılaşıldığında, çok iyi donatılmış laboratuvarlar gereklidir. Bu nedenle, bir ön ayırma yapılmaksızın gerçekleştirilen analizler çok daha avantajlıdır.

Kimyasal ve fiziksel özellikler yönünden benzer yapıdaki maddeleri içeren karışımların analizinde kullanılan yöntemler, karışımdaki diğer komponentlerin tayine verdiği zararı ortadan kaldırmak yada azaltmak için kullanılan tekniklere göre, termodinamik (veya denge yöntemleri) ve kinetik yöntemler olmak üzere iki ana gruba ayrılabilir. Denge yöntemlerinde, analitik bakımdan gerekli olan reaksiyonun dışındaki diğer reaksiyonları etkisiz kılmak için sistemin denge koşulları değiştirilir. Kinetik yöntemlerde ise karışımda tayini yapılacak olan maddenin reaksiyonunu diğer komponentlerinkinden ayırmak için, bu maddenin reaksiyon hızının diğerlerinininkinden farklı olmasından yararlanılır.

Kinetik yöntemler iki büyük gruba ayrılabilir. 1-Tek bir maddenin tayinine yarayanlar, 2-Karıışımların tayininde kullanılanlar. Bu iki gruptaki yöntemler, kullanılan reaksiyonun derecesine göre yeniden gruplandırılabilir. a- Psödo sıfırıncı derece (veya başlangıç hızı) yöntemleri, b-Birinci derece ve psödo birinci derece yöntemleri, c-İkinci derece yöntemleri. Bu yöntemlerde kullanılan reaksiyonlar, reaksiyon mekanizması bakımından (radyoaktif bozunma reaksiyonları ve katalitik reaksiyonlar dışında) bimoleküler reaksiyonlardır.



Bu eşitlikte A, tayin edilecek olan madde; R, belirteç; P ise reaksiyonda oluşan ürün yada ürünleri göstermektedir. Bu reaksiyonun hız ifadesi:

$$-\frac{d[A]_t}{dt} = -\frac{d[R]_t}{dt} = \frac{d[P]_t}{dt} = k_f [A]_t [R]_t - k_b [P]_t$$

dir.

Burada $[A]_t$, $[R]_t$ ve $[P]_t$, t zamanındaki molar konsantrasyonlardır. Reaksiyonun sıfırcı birinci yada ikinci dereceden olması, hız ölçmelerinin yapıldığı deneysel koşullar ile A ve R'nin relatif konsantrasyonlarına bağlıdır. Eğer hız ölçmeleri reaksiyonun başlangıcındaki bir anda (reaksiyonun yaklaşık % 1-2 oranında olduğu sürede) yapılırsa, bu başlangıç döneminde A ve R nin konsantrasyonlarının değişmediği yani $[A]_0$ ve $[R]_0$ ile gösterilen başlangıç konsantrasyonlarına eşit olduğu kabul edilebilir. Bu kısa sürede ihmal edilebilecek miktarda ürün oluştuğu için, karşıt reaksiyon da ihmal edilebilir. Bu koşullarda hız ifadesi psödo sıfırcı dereceden reaksiyonun hız ifadesine dönüşür:

$$\frac{d[P]_t}{dt} \sim k_f [A]_0 [R]_0 \sim \text{sabit}$$

Eğer başlangıçta A yada R den birinin konsantrasyonu ötekine oranla çok fazla alınırsa (50-100 katı kadar), o zaman bu maddenin konsantrasyonunun reaksiyon süresi boyunca değişmediği ve başlangıç

konsantrasyonuna eşit olduğu kabul edilir. Reaksiyonun sol tarafındaki reaktanlardan birinin konsantrasyonunun çok yüksek olması, reaksiyonun tamamen sağ tarafa doğru oluşmasını sağlayacağı için karşıt reaksiyon ihmal edilebilir. Bu koşullarda reaksiyon, psödo birinci derecedendir ve hız ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$-\frac{d[A]_t}{dt} \sim k_f [R]_0 [A]_t \quad ([R]_0 \gg [A]_0 \text{ olduğu hal})$$

$$k_f [R]_0 = k'_f \text{ alınarak, } -\frac{d[A]_t}{dt} \sim k'_f [A]_t$$

yada

$$-\frac{d[R]_t}{dt} \sim k_f [A]_0 [R]_t \quad ([R]_0 \ll [A]_0 \text{ olduğu hal})$$

$$k_f [A]_0 = k'_f \text{ alınarak, } -\frac{d[R]_t}{dt} \sim k'_f [R]_t$$

$[R]_0 \gg [A]_0$ olduğu durumda reaksiyon, reaktanlara göre psödo birinci derecedendir; $[R]_0 \ll [A]_0$ olduğu durumda ise reaksiyon belirtece göre psödo birinci derecedendir denir.

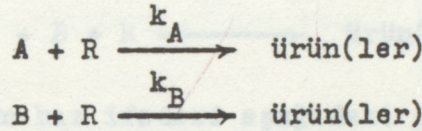
A ile R'nin başlangıç konsantrasyonları birbirinden çok fazla farklı olmayıp aynı büyüklük derecesinde ise ve reaksiyonun hız tayini ürünlerin oldukça büyük bir oranda olduğu bir zaman biriminde yapılırsa, yukarıda bimoleküler reaksiyonlar için verilen genel hız ifadesinin geçerli olduğu bu koşullardaki reaksiyon, ikinci derecedendir ve ancak reaksiyon gerçekten irreversibl ise karşıt reaksiyon ihmal edilebilir.

Kinetik yöntemler 3 grupta toplanabilir. 1- Katalizlenmiş reak-

siyonlara dayananlar, 2- Katalizlenmemiş reaksiyonlara dayananlar. Bu iki gruptaki tayinler genellikle tek bir maddenin tayin edilmesinde kullanılır. 3- Karışımların simultane analizinde kullanılan ve reaksiyon hızlarının farkına dayanan yöntemler.

Reaksiyon hızı farkına dayanan yöntemler

İki komponentli bir karışımdaki A ve B maddelerinin, R belirteci ile verdikleri bimoleküler ve irreversibl reaksiyon şöyle gösterilebilir:



Burada k_A ve k_B , A ve B maddelerinin R ile verdikleri reaksiyonların hız sabitleridir. A, B ve R'nin başlangıç konsantrasyonları $[A]_0$, $[B]_0$, $[R]_0$ ile gösterilirse; reaksiyon ($[A]_0 + [B]_0 \ll [R]_0$) olduğunda, reaktana göre psödo birinci dereceden, ($[A]_0 + [B]_0 < [R]_0$) ve ($[A]_0 + [B]_0 > [R]_0$) olduğunda ikinci dereceden, ($[A]_0 + [B]_0 \gg [R]_0$) olduğunda ise, belirtece göre psödo birinci dereceden olan reaksiyon kinetiğine göre yürür. Ayrıca ($[A]_0 + [B]_0$) ile $[R]_0$ ın relatif konsantrasyonları ne olursa olsun başlangıçtaki reaksiyon hızlarının ölçüldüğü yöntemlerde, reaksiyonun psödo sıfırıncı derece kinetiğine göre olduğu kabul edilir.

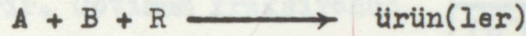
Bu reaksiyon türlerinin herbirine uygun olan kinetik yöntemler geliştirilmiştir (130-140). Bu yöntemlerde reaksiyon hızının izlenmesi için spektrofotometri, polarografi, potansiyometri, kondüktometri gibi enstrümantal yöntemlerden yararlanılmıştır.

Bu tezin konusunu oluşturan ikili karışımın kinetik analizi, bu yöntemlerden Roberts ve Regan'ın tek nokta yöntemine dayanarak yapıl-

dığı için, sadece bu yöntemin dayandığı prensip hakkında bilgi verilecektir.

3.5. Roberts ve Regan'ın tek nokta yöntemi

Roberts ve Regan'ın tek nokta yöntemi (117), $[R] \ll [A]_0 + [B]_0$ olduğu ve reaksiyon ilerledikçe değişen belirteç miktarının duyarlı, olarak ölçülebildiği reaksiyonlar için geliştirilmiştir. A ve B ile R belirteci arasındaki,



reaksiyonunun hız ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_A [A]_0 [R] + k_B [B]_0 [R] = K^* [R] \quad (1)$$

$$K^* = k_A [A]_0 + k_B [B]_0 \quad (2)$$

Burada k_A ve k_B , R ile reaksiyon veren A ve B nin II. derece hız sabitleri; $[A]_0$ ve $[B]_0$, reaksiyon veren türlerin başlangıç konsantrasyonlarıdır. Analiz, K^* ın ölçülmesine dayanır. A ve B nin her ikisinin reaksiyonuna ait toplam psödo I. derece hız sabiti;

$$K^* = \frac{\ln \frac{[R]_0}{[R]_1}}{t_1 - t_0} \quad (3)$$

eşitliği ile verilir. (1) no.lu denklemin integrasyonu ile,

$$\ln \frac{[R]_t}{[R]_0} = - (k_A [A]_0 + k_B [B]_0) t = - K^* t \quad (4)$$

ifadesi elde edilir. $[A_0] + [B_0] = [M_0]$ alınarak, $[B_0]$ in buradaki değeri (4) no.lu eşitlikte yerine konulup, yeniden düzenleme yapılırsa;

$$\frac{[A_0]}{[M_0]} = \frac{\ln \frac{[R_t]}{[R_0]}}{t_e [M_0] (k_B - k_A)} + \frac{k_B}{k_B - k_A} \quad (5)$$

ifadesi ortaya çıkar. Bu eşitliğe göre $\frac{[R_t]}{[R_0]}$ in belirli bir fraksiyonunda, $\frac{1}{t_e [M_0]}$ ile $\frac{[A_0]}{[M_0]}$ arasında çizilen $\frac{[R_t]}{[R_0]}$ eğri, düz bir doğru meydana getirir. Optimum fraksiyonun $\frac{[R_t]}{[R_0]} = \frac{1}{e}$ olduğu durumda, ha-

ta en azdır. Reaksiyonun başlamasından sonra, reaksiyona girmiş maddenin iki fraksiyonu seçilirse, (4) no.lu eşitlik;

$$\ln \left(\frac{[R_{t_2}]}{[R_{t_1}]} \right) = -K^* (t_1 - t_2) \quad (6)$$

olarak ifade edilebilir. Buna göre bu fraksiyonlar arasındaki belir-

li orana $\frac{[R_{t_2}]}{[R_{t_1}]} = \frac{1}{e}$ karşılık olan $t_e = t_2 - t_1$ zamanı ölçülerek,

$\frac{1}{t_e [M_0]}$ ile $\frac{[A_0]}{[M_0]}$ arasında ölçü eğrisi hazırlanır.

Roberts ve Regan (137) tek nokta yöntemini, karboksilli asit karışımlarının difenil diazo metan ile kolorimetrik tayinine uygulamışlardır. Daha sonra aynı yöntemle karbonil bileşikleri karışımlarının (141) semikarbazid hidroklorür yada hidrosil amin hidroklorür ile reaksiyonunun, amin karışımlarının ise metil iyodür (142) ile reaksiyonunun hızı, kondüktometrik olarak ölçülmek suretiyle tayin edilmiş-

tir. Willeboordse ve Meeker (143), hidroksil grupları içeren maddelerin karışımlarını tayin etmişlerdir. Mentasti ve arkadaşları (144), alifatik karboksilli asit karışımlarının tayininde, durdurulmuş akış tekniğini kullanmışlardır.

4.2. Güçelttiler

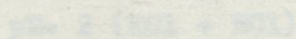
1- Metal iyonlarının sudaki güçelttileri
Bu güçelttiler, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ ve $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ 'dan ayarlı kon-
sentrasyonlarda hazırlandı.

- a) Uygun pH'nın sağlanması için, 1×10^{-4} M.
- b) Kuvvetli galvanolar için, 2×10^{-3} M ve $2,5 \times 10^{-2}$ M.
- c) İyon (III) ve diğer iyonların katılması için, $2,5 \times 10^{-3}$ M.

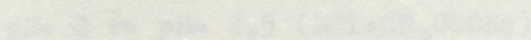
2- Katılacak organik maddelerin güçelttileri

- a) Uygun pH'nın sağlanması için, 1×10^{-4} M.
- b) Kuvvetli galvanolar için, 1×10^{-4} M.
- c) İyon (III) ve diğer iyonların katılması için, 1×10^{-3} M.

3- Katılacak diğer maddeler



0,157 g. potasyum kromat, 0,1 ml. 0,1 M HCl ilavesiyle 100 ml. suya çözülür.



0,1 M $Cr_2(SO_4)_3$ çözeltisi, 1 M HCl ile gerekli pH'ya ayarlanarak, su ile 100 ml. yapılmıştır.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Kullanılan maddeler

Ksilenol oranj tetra sodyum tuzu, oniki mol sulu potasyum krom (III) sülfat, üç mol sulu sodyum asetat, potasyum klorür (E. Merck AG Darmstadt), dokuz mol sulu alüminyum nitrat (Riedel-De Haën AG Seelze-Hannover), glasiel asetik asit, derişik hidroklorik asit, amonyak (% 25). Sulu çözeltilerin hazırlanmasında, bidistile su kullanıldı.

4.2. Çözeltiler

1- Metal iyonlarının sudaki çözeltileri

Bu çözeltiler, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ ve $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ 'dan aşağıdaki konsantrasyonlarda hazırlandı.

- Uygun pH'nın saptanması için, 3×10^{-4} M.
- Kinetik çalışmalar için, 9×10^{-3} M ve $2,25 \times 10^{-2}$ M.
- Krom (III) ve alüminyum iyonlarının ksilenol oranj komplekslerinin incelenmesi için, $2,5 \times 10^{-4}$ M.

2- Ksilenol oranjin sudaki çözeltileri

- Uygun pH'nın saptanması için, 3×10^{-4} M.
- Kinetik çalışmalar için, $1,8 \times 10^{-4}$ M.
- Krom (III) ve alüminyum iyonlarının ksilenol oranj komplekslerinin incelenmesi için, 1×10^{-3} M.

3- Tampon çözeltiler

pH= 2 (KCl + HCl)

0,657 g. potasyum klorür, suda çözüldü. 11,9 ml. 0,1 M HCl ilave edilerek su ile 100 ml.ye tamamlandı.

pH= 2 ve pH= 2,5 (HCl+CH₃COONa)

20 ml. 1 M CH₃COONa alındı. 1 M HCl ile gerekli pH'ya ayarlanarak, su ile 100 ml.ye seyreltildi.

pH= 2,5 ve pH= 3 ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$)

0,66 g. CH_3COONa . 3 H_2O , 84 ml. suda çözüldü. Yeterli miktarda glasiel asetik asit ilave edilerek gerekli pH'ye ayarlandıktan sonra, su ile 100 ml.ye seyreltildi.

pH= 3,5 ve pH= 4 ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$)

1,66 g CH_3COONa . 3 H_2O , 30 ml. suda çözüldü. pH'sı glasiel asetik asit ile gereken değere ayarlanarak su ile 100 ml.ye seyreltildi.

4.3. Araç ve gereçler

- 1- Spektrofotometre (Shimadzu, UV-150-02)
- 2- pH metre (Metrohm B510 Herisau)
- 3- Kombine pH elektrodu (Metrohm AG CH-9101 Herisau)
- 4- Termostat (Nüve BH 101)
- 5- Girdap karıştırıcı (Nüve)
- 6- Kaydedici (Linear 1200)
- 7- Analitik terazi (August Sauter GmbH D-7470, 0,1 mg.a kadar duyarlı)
- 8- 1 cm.lik küvetler (Hellma, 100-08)
- 9- Sabit sıcaklık küvet tutucusu (Shimadzu, 202-30858-04)

4.4. Yöntemler

4.4.1. Alüminyum ve krom (III) iyonlarının ksilenol oranj kompleksler

Alüminyum ve krom (III)- ksilenol oranj komplekslerinin λ_{max} unun pH=2,5'ta artan ksilenol oranj konsantrasyonuna bağlı olarak gösterdiği değişimin incelenmesi amacıyla, ksilenol oranj miktarı 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 mol oranlarında konarak kompleksler hazırlandı. 1 ml. $2,5 \times 10^{-4}$ M metal iyonu çözeltisi+1 ml. pH=2,5 tampon çözel-

tisi karışımlarına, sırasıyla 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 1,25, 1,5 ml. 1×10^{-3} M ksilenol oranj çözeltisi ilave edilerek hazırlanan çözeltiler, su banyosunda 100°C . da 20 dakika ısıtılıp soğutulduktan sonra distile su ile 10 ml.ye seyreltildi. Suyu karşı spektrumları alınarak, oluşan komplekslerin λ_{max} ları saptandı. Sonuçlar bölüm 5.1.de yer alan cetvel 1'de gösterilmiştir.

4.4.2. Uygun pH'nın saptanması

Alüminyum ve krom metallere ksilenol oranj belirteci ile oluşturdukları 1:1 komplekslerin spektrumları, değişik pH'larda incelendi. Bunun için, 1 ml. 3×10^{-4} M metal iyonu çözeltisi + 1 ml. 3×10^{-4} M metal iyonu çözeltisi+ 1 ml. 3×10^{-4} M belirteç çözeltisi+ 1 ml. tampon çözelti karışımı su banyosunda, alüminyum-ksilenol oranj kompleksi için 100°C . da 5 dakika, krom-ksilenol oranj kompleksi için 100°C . da 20 dakika ısıtıldı. Soğutulduktan sonra distile su ile 10 ml.ye tamamlandı. Girdap karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra, spektrofotometrede 300 nm. ile 600 nm. dalga boyu aralığında suya karşı spektrumları alındı. Komplekslerin herbir pH da elde edilen spektrumlarından, λ_{max} lardaki absorbanlar saptandı. Molar absorptivite hesaplandı. Her iki kompleksin maksimum molar absorptivite gösterdikleri pH değeri bulundu. Bu pH da, boş deneme çözeltisinin de suya karşı spektrumu alındı. Bu amaçla 0,6 ml. belirteç çözeltisi+2 ml. pH 2,5 tamponu karışımı 100°C . da 20 dakika ısıtıldı. Soğutulup 10 ml.ye tamamlandı. Girdap karıştırıcıda karıştırıldı. 300 nm. - 600 nm. dalga boyu aralığında suya karşı spektrum alındı.

4.4.3. Alüminyum ve kromun ksilenol oranj komplekslerinin psödo

1. dereceden hız sabitlerinin tayini

Alüminyum ve kromun ksilenol oranj komplekslerinin oluşma reaksiyonlarının hız sabiti, oluşan komplekslerin isosbestik nokta olan 561 nm.deki absorbandsının zamana karşı değişmesi gözlenerek tayin edildi. Bu amaçla spektrofotometreye yerleştirilen sabit sıcaklık kuvvet tutucusu, gerekli sıcaklığa ayarlanmış olan termostatlı su banyosuna bağlanarak, kuvvetlerin bu sıcaklıkta tutulması sağlandı.

1,0 ml. $1,8 \times 10^{-4}$ M belirteç çözeltisine 1 ml. pH=2,5 tampon çözeltisi ve 7,0 ml. su ilavesi ile hazırlanan çözelti, su banyosunda 15 dakika bekletilerek aynı sıcaklığa getirildi. Diğer yandan 9×10^{-3} M metal iyonu çözeltisi de aynı şekilde aynı sıcaklığa getirildi. Metal iyonu çözeltisinin 1 ml.si, belirteç ve tampon içeren çözeltiliye hızlı bir şekilde ilave edildi. Bu anda kaydedicide kağıdı ilerleten düğme açıldı. Çözelti, girdap karıştırıcıda çok kısa süre karıştırılıp bir dakikadan daha az bir süre içinde, çalışma sıcaklığına getirilmiş olan kuvvete konuldu. İsosbestik nokta dalga boyunda (561 nm) suya karşı ölçülen absorbandslar, zamana karşı kaydedildi. Bu çalışmada, hazırlanan karışımın karıştırılıp kuvvete konulması için bir dakika geçtiğinden dolayı, reaksiyon hızındaki değişim, ilk bir dakika içinde gözlenemedi. Bu yüzden reaksiyon hızının yüksek olduğu durumlarda, reaksiyonun ilk bir dakika içindeki yürüyüşünü de izleyebilmek için farklı şekilde çalışıldı. Reaksiyon karışımı, doğrudan gerekli sıcaklığa getirilmiş bulunan kuvvet içinde hazırlandı. Bunun için, 1,0 ml. belirteç çözeltisi+ 1 ml. pH=2,5 tamponu + 7,6 ml. su karışımının 2,4 ml.si, termostatlı su banyosuna bağlı kuvvet tutucusu için-

deki kuvete konularak, gerekli sıcaklığa ısıtıldı. Su banyosunda aynı sıcaklığa ısıtılmış olan $2,25 \times 10^{-2}$ M alüminyum çözeltisinden 100 µl., ısıtılmış hamilton enjektörü ile kuvette bulunan karışım içine ani olarak şırınga edildi. Tam bu anda kaydedicinin düğmesine basıldı ve bundan sonra işleme, öncekinde olduğu gibi devam edilerek, zamana karşı çözeltinin absorbensindeki değişme kaydedildi.

Kaydedicinin kağıdı belirli ilerleme hızlarına ayarlanmak suretiyle, ilerleme yönü zaman cinsinden kalibre edildi. Bu şekilde kaydedicinin kağıdında doğrudan doğruya zaman-absorbans değişmesi eğrisi elde edildi. Reaksiyonun tamamlandığındaki absorbens değeri (A_{∞}) ile reaksiyonun ilerlemesi sırasında çeşitli zamanlardaki absorbens değerleri (A_t) arasındaki farklar ($A_{\infty} - A_t$) hesaplandı. Bu değerlerin logaritması ordinata ve bunlara karşılık olan zamanlar absise konarak, çalışılan sıcaklıktaki reaksiyon hızı grafiği oluşturuldu. Bu grafikte oluşan doğrunun denklemi, en küçük kareler yöntemiyle hesaplandı. Doğrunun eğimi, bu sıcaklıktaki hız sabitidir.

4.4.4. Ölçü eğrisinin hazırlanması

9×10^{-3} M Cr(III) ve Al(III) çözeltileri kullanılarak, % 10, % 20, % 30, % 40, % 50, % 60, % 70, % 80, % 90 ve % 100 alüminyum içeren karışım çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin herbiri ile aşağıdaki şekilde çalışılarak, reaksiyonun başlamasından sonra belirli bir zamandaki belirteç konsantrasyonunun ($[R_t]$), $\frac{[R_{t_2}]}{[R_{t_1}]} = \frac{1}{e}$ olacak şekilde $[R_{t_2}]$ ye kadar azalması için geçen süre ($t_2 - t_1$) saptandı.

1,0 ml. belirteç çözeltisi+ 1 ml. pH=2,5 tampon çözeltisi+7,0 ml. su karışımı, su banyosunda 42°C. ye ısıtıldı. Bu çözeltiye önceden 42°C. ye ısıtılmış olan metal iyonu karışımı çözeltisinden 1 ml., aynı anda kaydedicinin düşmesi açılarak hızlı bir şekilde ilave edilip, girdap karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra çalışma sıcaklığında bulunan küvete 1 dakikadan daha az bir süre içinde konuldu. Çözeltinin 561 nm.deki absorbansının değişimi, referans küvete su konarak zamana karşı kaydedildi. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra zaman-absorbans eğrisinden, $t_1 = 90$ saniyedeki $A_{\infty} - A_{t_1}$ değeri bulundu. Bu değer $\frac{A_{\infty} - A_{t_2}}{A_{\infty} - A_{t_1}} = \frac{1}{e}$ olacak şekilde azaldığı t_2 zamanı saptandı ve $t_2 - t_1 = t_e$ süresi hesaplandı. Bu işlem, çeşitli mol fraksiyonlarındaki bütün karışımlar için dörder kez tekrarlandı. $[M_0]$, nihai çözeltideki toplam metal iyonu molar konsantrasyonu olmak üzere, her bir karışım için $\frac{1}{t_e [M_0]}$ değeri hesaplandı. Absise 4 denemeden elde edilen $\frac{1}{t_e [M_0]}$ değerleri ortalaması, ordinata ise karşılık olan alüminyum iyonu mol fraksiyonları $\frac{[A_0]}{[M_0]}$ konarak, ölçü eğrisi oluşturuldu. Ölçü eğrisine ait doğru denklemi, en küçük kareler yöntemi ile hesaplandı. Bulunan sonuçlar 5.5. bölümünde bildirilmiştir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Alüminyum ve krom (III) iyonlarının ksilenol oranj ile kompleks oluşturma reaksiyonları yavaştır ve ancak çözeltinin ısıtılması ile (145) gerçekleşmektedir. Buradan hareket edilerek, bu iki katyonun ksilenol oranj komplekslerinin oluşma hızlarının farkından yararlanarak kinetik analizi incelendi.

Reaksiyonların psödo I. dereceden kinetiğe göre yürümesi için ya belirteç olarak kullanılan ksilenol oranjan yada metal iyonunun konsantrasyonunun çok aşırı olması gerekmektedir. Belirteç konsantrasyonu çok aşırı olduğunda, boş deneme çözeltisinin rengi çok koyu olmaktadır. Ayrıca, bölüm 5.1 ' de daha ayrıntılı olarak söz edildiği gibi krom (III) iyonu ksilenol oranj ile 1:1 ve 1:2 yapısında iki tip kompleks oluşturmaktadır. Çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu çok aşırı olduğunda sadece 1:1 kompleksinin oluşacağı düşünüldü. Sonuç olarak her iki sebep gözönüne alınarak, kompleksleşme reaksiyonunun psödo I. derece kinetiğe göre oluşmasını sağlamak üzere, metal iyonu molar konsantrasyonu ksilenol oranja göre 50 kat aşırı olarak alındı.

Reaktanlara göre psödo I. derece reaksiyonlar için Roberts ve Regan tarafından geliştirilmiş olan tek nokta yöntemi (117) ile çalışılması düşünüldü. Teorik prensipleri bölüm 3.5.de verilen bu yöntemin uygulamasına geçilmeden önce kinetik analize esas oluşturan kompleks oluşturma reaksiyonunun hangi pH ve sıcaklıkta yapılması gerektiğini saptamak için incelemeler yapıldı.

5.1. Alüminyum ve krom (III) iyonlarının ksilenol oranj kompleksleri

Alüminyum ve krom (III) iyonlarının, diğer bazı metal katyonları gibi ksilenol oranj ile asidli ortamda kompleks oluşturdıkları literatürde bildirilmiştir. Alüminyumun ksilenol oranj ile pH=3,4'te 1:1 kompleksi oluşturduğu belirtilmekte (146), bir başka araştırmacı (15) ise aynı pH'da alüminyumun ksilenol oranj ile kırmızı renkli iki adet kompleks oluşturduğunu ileri sürmektedir.

Krom (III) iyonu, ksilenol oranj ile hem 1:1 hemde 1:2 kompleksleri oluşturmaktadır (49,146). Bu durumu incelemek üzere belirli alüminyum ve krom (III) iyonu konsantrasyonlarına karşı, artan ksilenol oranj konsantrasyonları ile pH=2,5 da oluşan renkli çözeltilerin spektrumları alındığında, (bölüm 4.4.1.) ilave edilen ksilenol oranjin mol oranı 1:2'yi aştığında λ_{\max} un, 565 nm.den 525 nm.ye değiştiği, alüminyum-ksilenol oranj kompleksinin λ_{\max} unda ise önemli bir değişme olmadığı gözlemlendi. Cetvel 1.de artan ksilenol oranj miktarına karşı λ_{\max} değerleri görülmektedir.

Çalışmamızda psödo I. dereceden reaksiyon koşulunu sağlamak için, metal iyonu konsantrasyonu ksilenol oranja göre aşırı alınmıştır. Bu durumda krom (III) iyonu konsantrasyonu ksilenol oranja göre çok aşırı olduğundan, sadece krom-ksilenol oranj 1:1 kompleksi oluşmaktadır.

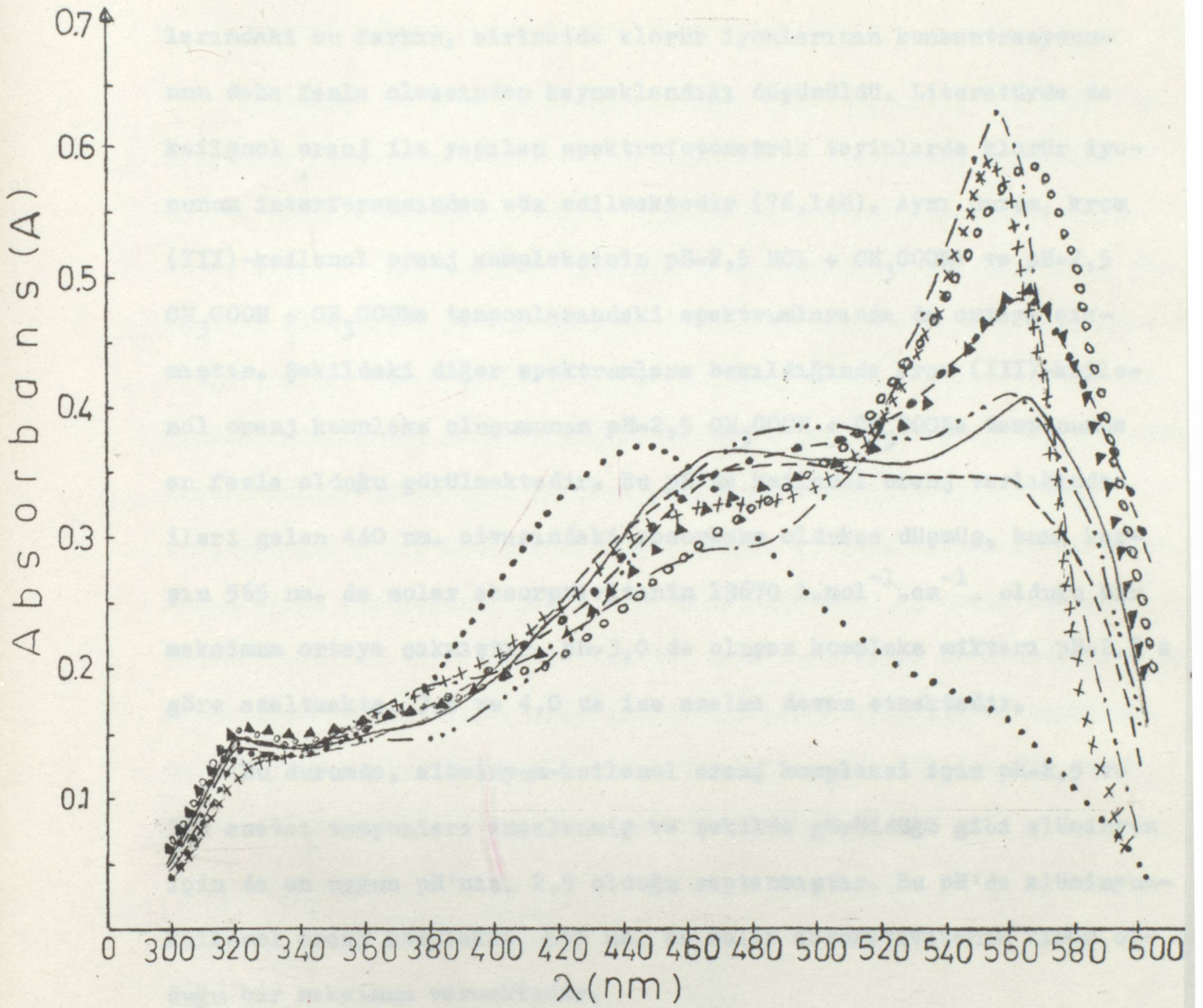
Cetvel 1. Alüminyum ve krom (III) - ksilenol oranj komplekslerinin λ_{max} değerlerinin, artan ksilenol oranj miktarına göre değişmesi.

Metal iyonu/XO mol oranı		1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6
λ_{max}	Cr(III)	565	562	533	531	525	525
	Al	556	555	555	554	554	554

5.2. Uygun pH

Literatürde krom (III) iyonunun ksilenol oranj kompleksinin oluşumu için pH; 1.7, 2.0 ve 3.0 (48, 49, 147), alüminyum-ksilenol oranj kompleksi için ise pH; 3.0, 3.4, 3.8 (15,16,17) önerilmiştir. Bu bakımdan krom (III) ve alüminyum iyonlarının ksilenol oranj ile oluşturdukları 1:1 komplekslerinin hangi pH'da en yüksek molar absorptivite gösterdiğini saptamak amacıyla yapılan incelemelerde, önce krom (III) iyonunun pH; 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 tamponlarında oluşturulan ksilenol oranj komplekslerinin spektrumları alındı.

Şekil 1. de görüldüğü gibi pH=2 KCl + HCl tamponunda 440 nm. civarındaki maksimum, çözeltilerde fazla miktarda reaksiyona girmemiş ksilenol oranj varlığından ileri gelmektedir. Buna karşılık 560 nm. dolayındaki absorpsiyon, son derece azdır. Bu durum, bu pH'da krom (III) ksilenol oranj kompleks oluşumu dengesinin büyük ölçüde reaktanlardan yana olduğunu göstermektedir. pH=2 HCl + CH₃ COONa tamponunda ise ksilenol oranj miktarı öncekine göre daha azalmış, buna karşın kompleksin miktarı artmıştır. pH'nın aynı olduğu çözeltilerin spektrum-



- pH=2 (HCl + KCl) CrXO (1:1)
- pH=2 (HCl + CH₃COONa) CrXO (1:1)
- ▲▲▲▲▲ pH=2.5 (HCl + CH₃COONa) CrXO (1:1)
- ooooooo pH=2.5 (CH₃COOH + CH₃COONa) CrXO (1:1)
- .-.-.-.- pH=3 (CH₃COOH + CH₃COONa) CrXO (1:1)
- pH=3.5 (CH₃COOH + CH₃COONa) CrXO (1:1)
- .-.-.-.- pH=4 (CH₃COOH + CH₃COONa) CrXO (1:1)
- .-.-.-.- pH=2.5 (CH₃COOH + CH₃COONa) AlXO (1:1)
- +++++ pH=3 (CH₃COOH + CH₃COONa) AlXO (1:1)

Şekil 1. Al ve Cr(III) iyonlarının ksilenol oranj ile çeşitli pH larda oluşturdukları 1:1 komplekslerinin absorpsiyon spektrumları.

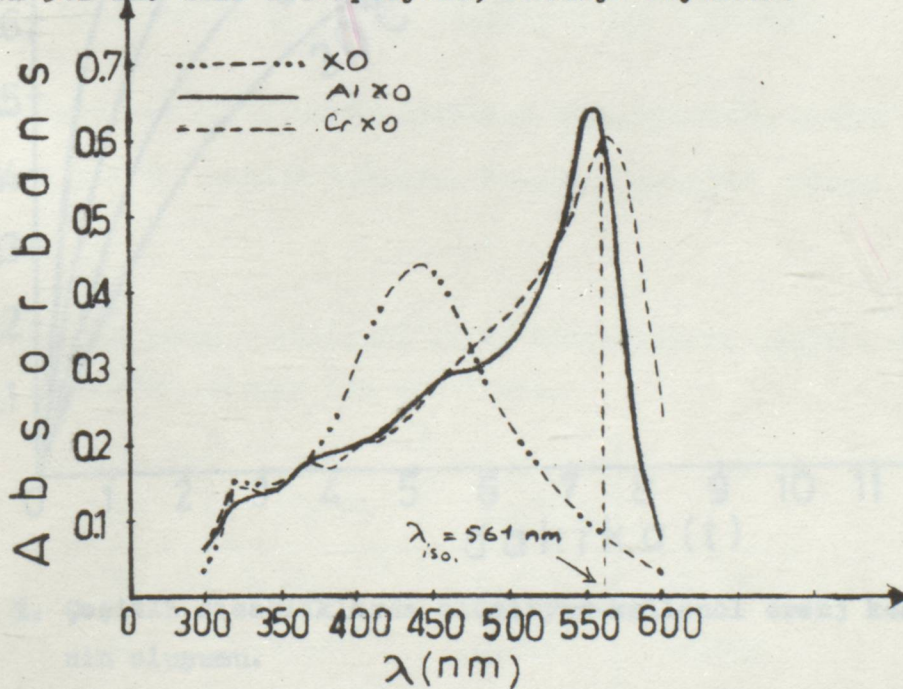
larındaki bu farkın, birincide klorür iyonlarının konsantrasyonunun daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünüldü. Literatürde de ksilenol oranj ile yapılan spektrofotometrik tayinlerde klorür iyonunun interferansından söz edilmektedir (76,148). Aynı durum, krom (III)-ksilenol oranj kompleksinin pH=2,5 HCl + CH₃COONa ve pH=2,5 CH₃COOH + CH₃COONa tamponlarındaki spektrumlarında da ortaya çıkmıştır. Şekildeki diğer spektrumlara bakıldığında krom (III)-ksilenol oranj kompleks oluşumunun pH=2,5 CH₃COOH + CH₃COONa tamponunda en fazla olduğu görülmektedir. Bu pH'da ksilenol oranj varlığından ileri gelen 440 nm. civarındaki absorbans oldukça düşmüş, buna karşın 565 nm. de molar absorptivitenin 19670 l.mol⁻¹.cm⁻¹. olduğu bir maksimum ortaya çıkmıştır. pH=3,0 de oluşan kompleks miktarı pH=2,5 a göre azaltmakta, 3,5 ve 4,0 de ise azalma devam etmektedir.

Bu durumda, alüminyum-ksilenol oranj kompleksi için pH=2,5 ve 3,0 asetat tamponları incelenmiş ve şekilde görüldüğü gibi alüminyum için de en uygun pH'nın, 2,5 olduğu saptanmıştır. Bu pH'da alüminyum-ksilenol oranj kompleksi, 555 nm. de molar absorptivitenin 21000 olduğu bir maksimum vermektedir.

Sonuç olarak; alüminyum-krom (III) iyonları karışımının ksilenol oranj ile kompleks oluşumuna dayanan kinetik analizi için en uygun tampon, pH=2,5 asetat tamponu olarak saptandı. Şekil 2. de pH=2,5 ta alüminyum ve krom (III) iyonlarının ksilenol oranj kompleksleri ile aynı koşullarda hazırlanan ksilenol oranj çözeltisinin suya karşı spektrumları verilmiştir.

5.3. Absorbans ölçmelerinin yapıldığı dalga boyu

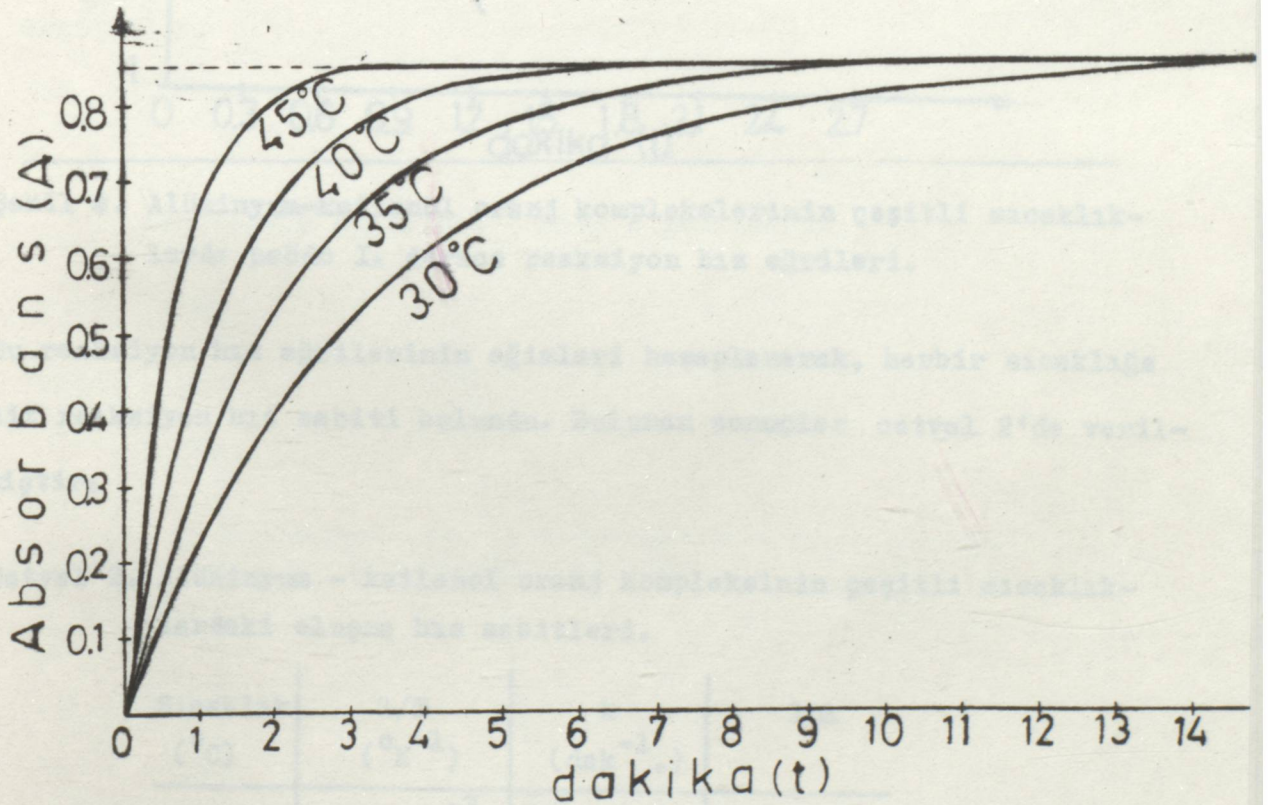
Alüminyum ve krom (III) iyonlarının ksilenol oranj ile kompleks oluşturma reaksiyonlarının hızlarının farklı olmasından yararlanarak, bu iki metal iyonunun birarada tayinini yapmak için karışımın reaksiyon hızının izlenmesinde, çözeltinin absorbansındaki değişimin gözlenmesi düşünüldü. Bu durumda, bu iyonların ksilenol oranj komplekslerinin molar absorptivitelerinin aynı olduğu dalga boyundaki absorbansın, gözlenmesi gerekmektedir. Bu isosbestik nokta, aynı molar konsantrasyondaki alüminyum ve krom (III) iyonlarının ksilenol oranj ile oluşturdukları 1:1 komplekslerinin, pH=2,5 da elde edilen spektrumlarının kesim noktasıdır. Şekil 2'de görüldüğü gibi bu nokta 561 nm. olarak saptandı. Aynı şekil üzerinde aynı koşullarda ve konsantrasyonda ksilenol oranj içeren çözeltinin suya karşı absorpsiyon spektrumu da, görülmektedir. Görüldüğü gibi ksilenol oranjin isosbestik nokta olan 561 nm. deki absorpsiyonu, oldukça düşüktür.



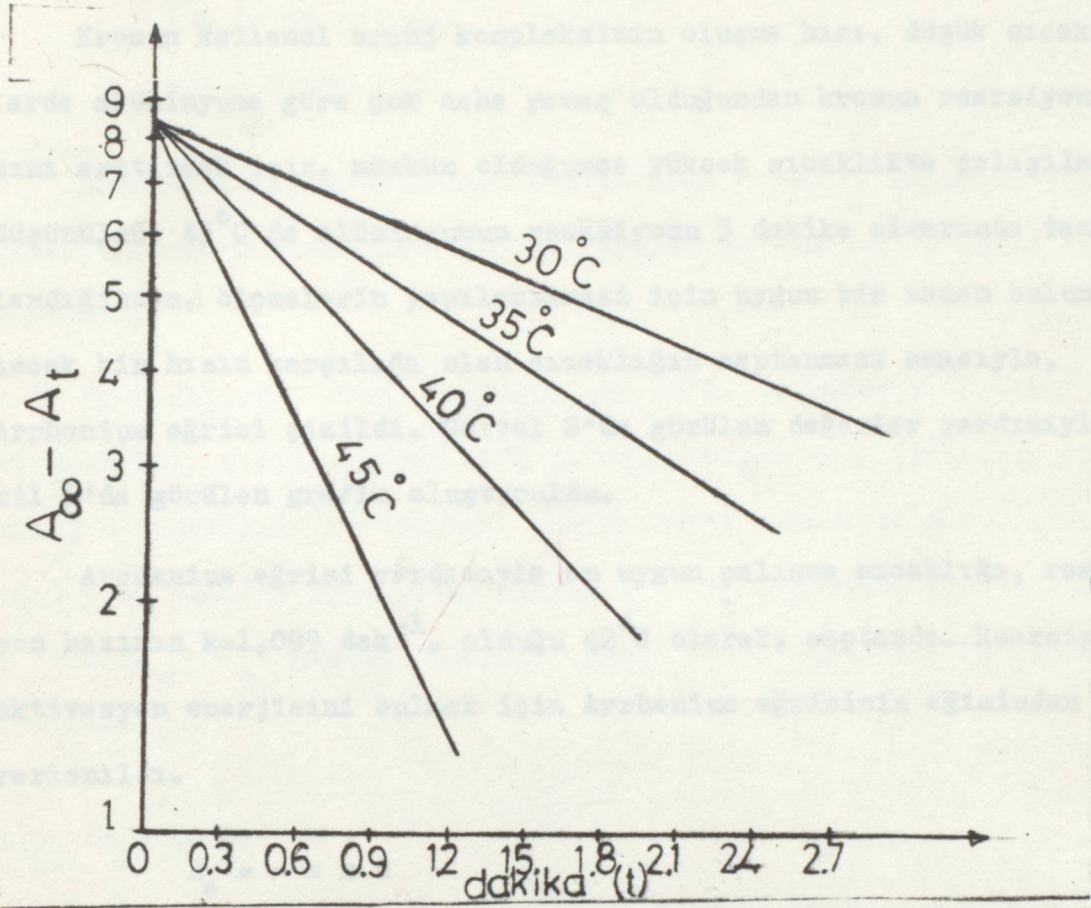
Şekil 2. Al ve Cr (III) iyonlarının ksilenol oranj ile 1:1 komplekslerinin ve ksilenol oranjin pH=2,5 daki absorpsiyon spektrumları.

5.4. Uygun sıcaklık

Alüminyum ve krom iyonları karışımının kinetik analizinin hangi sıcaklıkta yapılacağını saptamak için önce, hızlı komponent olan alüminyum iyonunun ksilenol oranj kompleksinin oluşmasına ait psödo I. dereceden hız sabiti, bölüm 4.4.3. deki gibi çalışılarak 30 °C, 35°C, 40°C ve 45°C. larda tayin edildi. Bu tayinlere ait zaman-ab-sorbans ilişkisi grafikleri, şekil 3'te görülmektedir. Reaksiyon hız sabitlerinin saptanması için oluşturulan $t - \ln (A_{\infty} - A_t)$ grafikleri ise şekil 4'de verilmiştir. Bu grafiklerdeki doğruların eğimlerinden elde edilen psödo I. derece hız sabitleri, cetvel 2'dedir.



Şekil 3. Çeşitli sıcaklıklarda alüminyum-ksilenol oranj kompleksinin oluşumu.



Şekil 4. Alüminyum-ksilenol oranj komplekslerinin çeşitli sıcaklıklarda psödo I. derece reaksiyon hız eğrileri.

Bu reaksiyon hız eğrilerinin eğimleri hesaplanarak, her bir sıcaklığa ait reaksiyon hız sabiti bulundu. Bulunan sonuçlar cetvel 2'de verilmiştir.

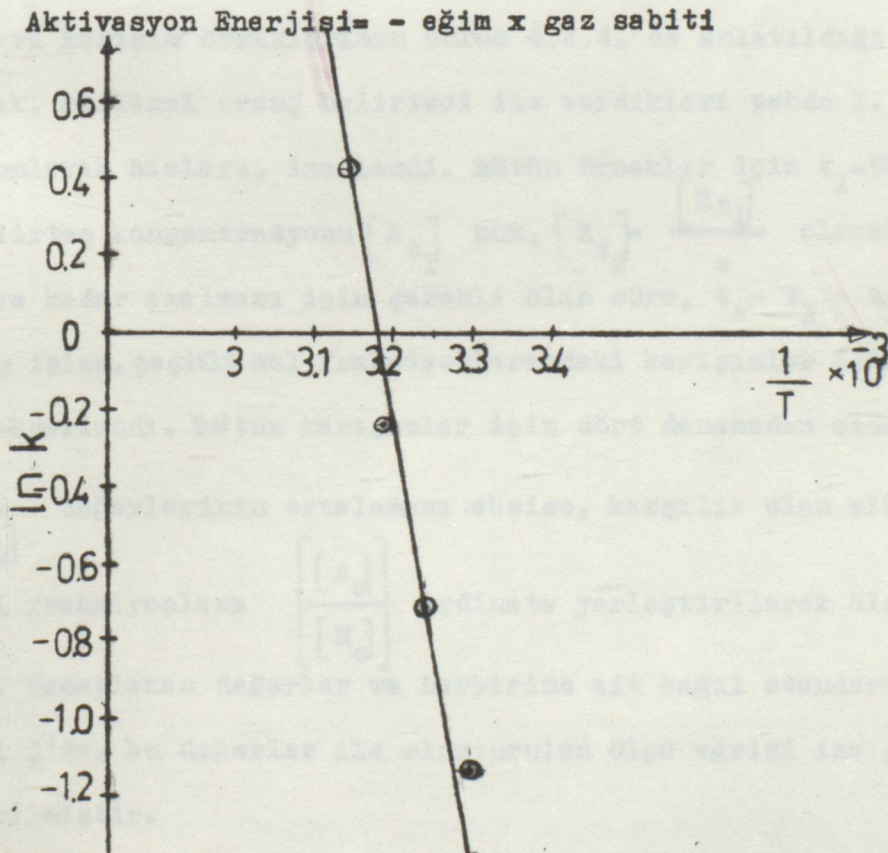
Cetvel 2. Alüminyum - ksilenol oranj kompleksinin çeşitli sıcaklıklardaki oluşma hız sabitleri.

Sıcaklık (°C)	1/T (°K ⁻¹)	k (dak ⁻¹ .)	lnk
30	3,30x10 ⁻³	0,315	-1,155
35	3,24x10 ⁻³	0,489	-0,715
40	3,19x10 ⁻³	0,782	-0,245
45	3,14x10 ⁻³	1,508	+0,410

Kromun ksilenol oranj kompleksinin oluşma hızı, düşük sıcaklıklarda alüminyuma göre çok daha yavaş olduğundan kromun reaksiyon hızını arttırmak için, mümkün olduğunca yüksek sıcaklıkta çalışılması düşünüldü. 45°C da alüminyumun reaksiyonu 3 dakika civarında tamamlandığından, ölçmelerin yapılabilmesi için uygun bir zaman bulunabilecek bir hızın karşılığı olan sıcaklığın saptanması amacıyla, Arrhenius eğrisi çizildi. Cetvel 2'de görülen değerler yardımıyla şekil 5'da görülen grafik oluşturuldu.

Arrhenius eğrisi yardımıyla en uygun çalışma sıcaklığı, reaksiyon hızının $k=1,099 \text{ dak}^{-1}$ olduğu 42°C olarak, saptandı. Reaksiyonun aktivasyon enerjisini bulmak için Arrhenius eğrisinin eğiminden yararlanıldı.

$$E_a = - m \times R$$



Şekil 5. Alüminyum-ksilenol oranj kompleksine ait Arrhenius eğrisi.

$$R = 1,987 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{derece}^{-1}.$$

$$m = - 9,693 \times 10^3$$

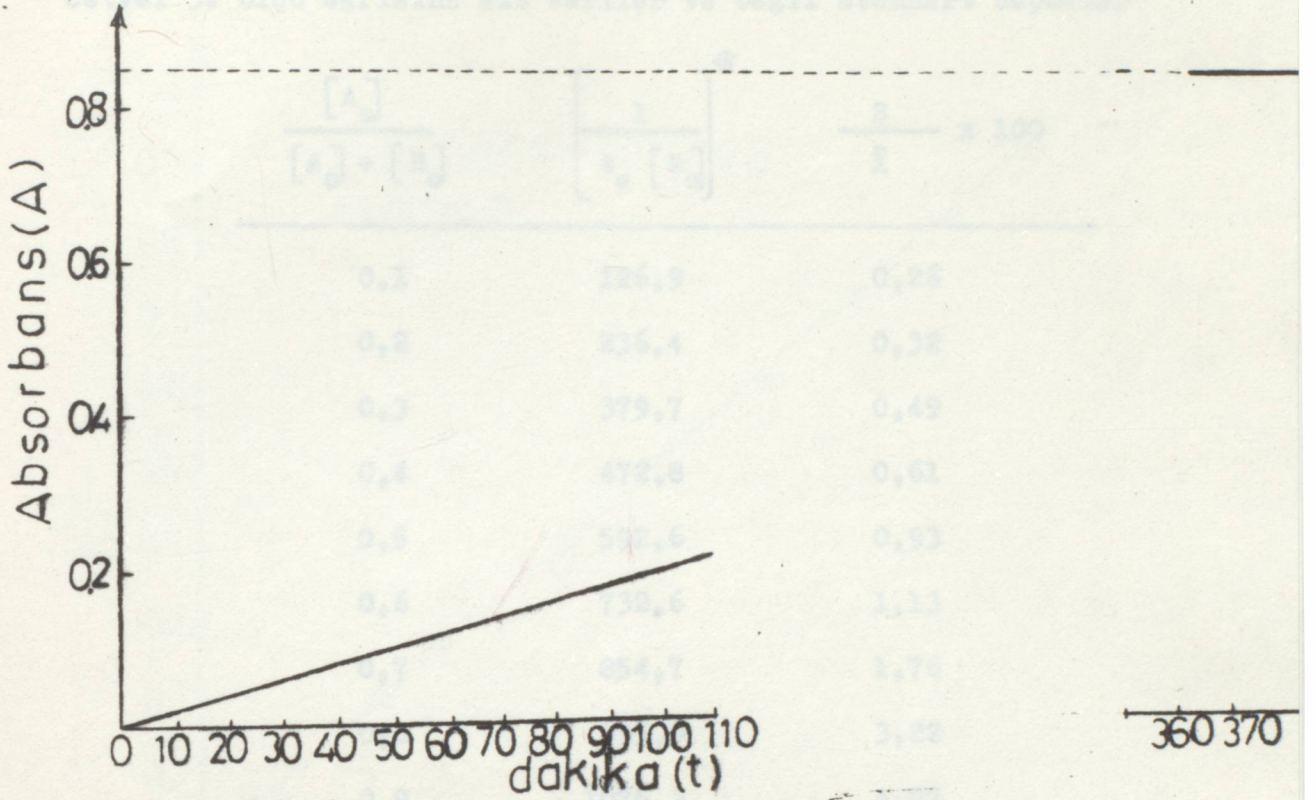
Alüminyum-ksilenol oranj kompleksinin psödo I. dereceden oluşma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi, grafik yöntemle $E_a = 19260 \text{ cal.}$ bulundu.

Krom-ksilenol oranj kompleksinin 42°C. da psödo I. derece reaksiyon hızını saptamak için 42°C da oluşturulan krom (III)-ksilenol oranj kompleksinin absorbansı, zamana karşı izlenerek şekil 6'deki eğri elde edildi. Bu eğriden alınan $A_\infty - A_t$ değerleri yardımıyla $t - \ln(A_\infty - A_t)$ grafiği çizildi (şekil 7) ve eğiminden $k=0,00257 \text{ dak}^{-1}$ bulundu.

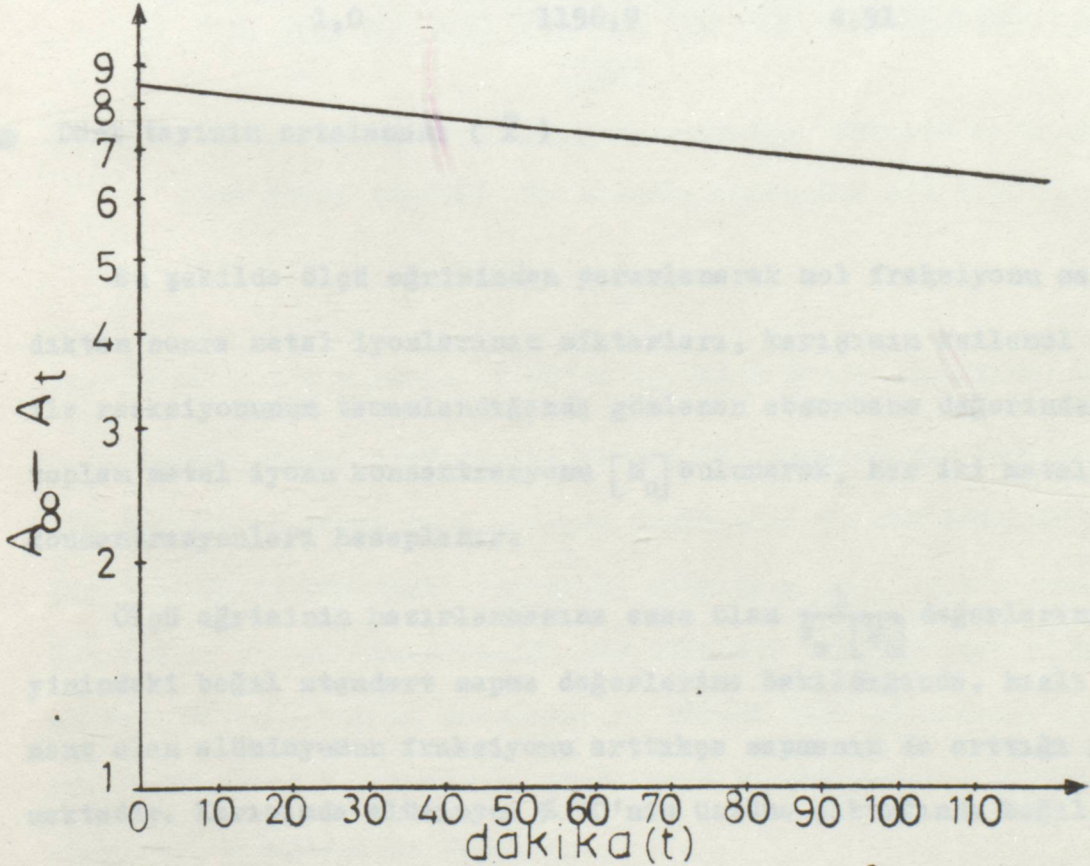
5.5. Ölçü eğrisi

% 10'dan % 100'e kadar alüminyum içeren, alüminyum + krom (III) iyonları karışım örneklerinin bölüm 4.4.4. de anlatıldığı gibi çalışılarak, ksilenol oranj belirteci ile verdikleri psödo I. derece reaksiyonların hızları, incelendi. Bütün örnekler için $t_1=90$ saniyedeki belirteç konsantrasyonu $[R_{t_1}]$ nun, $[R_{t_2}] = \frac{[R_{t_1}]}{e}$ olacak şekilde $[R_{t_2}]$ ye kadar azalması için gerekli olan süre, $t_e = t_2 - t_1$ hesaplandı. Bu işlem, çeşitli mol fraksiyonlarındaki karışımlar için dörder kez tekrarlandı. Bütün karışımlar için dört denemeden elde edilen

$\frac{1}{t_e [M_0]}$ değerlerinin ortalaması absise, karşılık olan alüminyum iyonu mol fraksiyonları $\frac{[A_0]}{[M_0]}$ ordinata yerleştirilerek ölçü eğrisi çizildi. Hesaplanan değerler ve herbirine ait bağıl standart sapmalar cetvel 3'de, bu değerler ile oluşturulan ölçü eğrisi ise şekil 8'de gösterilmiştir.



Şekil 6. 42°C da krom-ksilenol oranj kompleksinin oluşumu



Şekil 7. Cr (III) - ksilenol oranj kompleksinin 42°C'da psödo I. derece reaksiyon hız eğrisi.

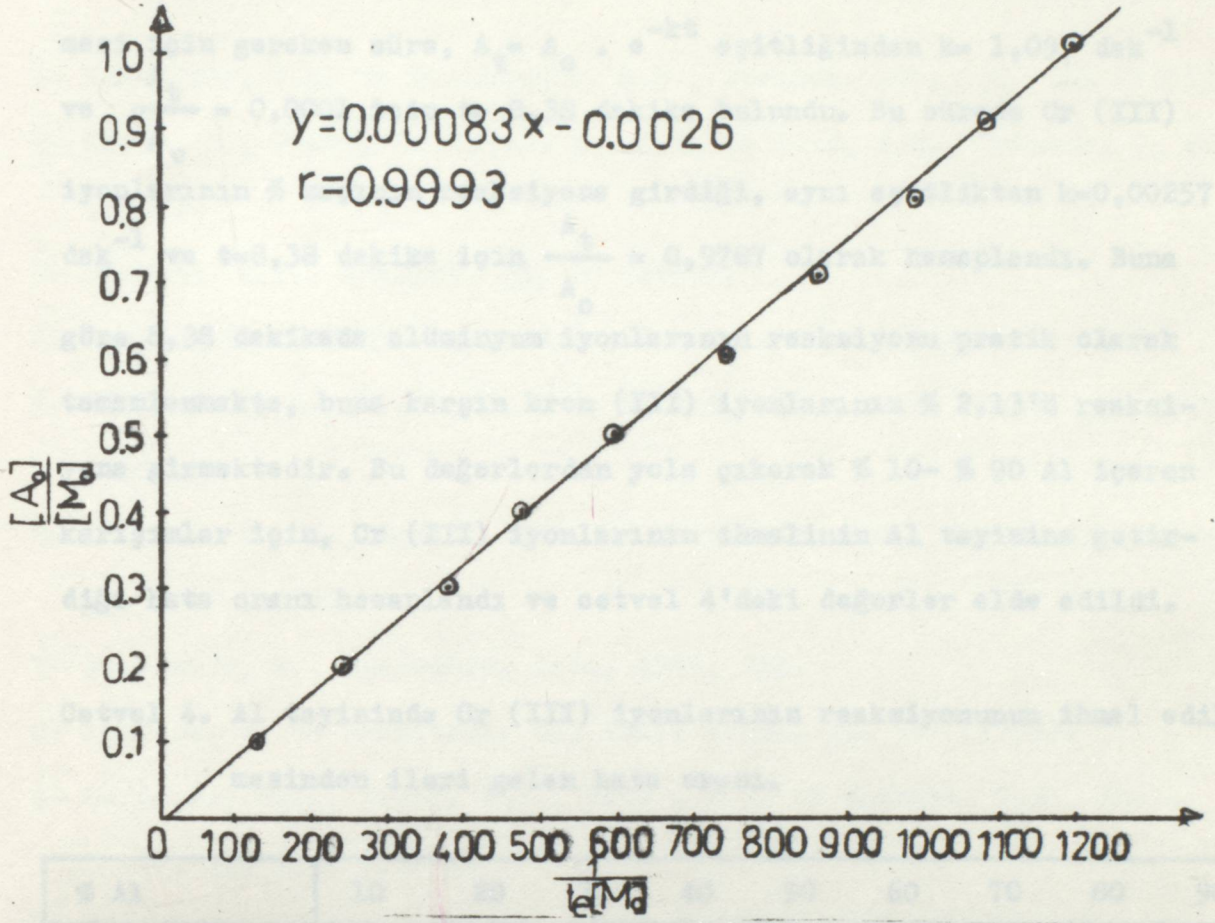
Cetvel 3. Ölçü eğrisine ait veriler ve bağıl standart sapmalar

$\frac{[A_0]}{[A_0] + [B_0]}$	$\left[\frac{1}{t_e [M_0]} \right]^*$	$\frac{S}{\bar{X}} \times 100$
0,1	126,9	0,26
0,2	236,4	0,32
0,3	379,7	0,49
0,4	472,8	0,61
0,5	592,6	0,93
0,6	732,6	1,13
0,7	854,7	1,76
0,8	995,0	3,22
0,9	1075,3	4,07
1,0	1196,9	4,91

* Dört tayinin ortalaması (\bar{X})

Bu şekilde ölçü eğrisinden yararlanarak mol fraksiyonu saptandıktan sonra metal iyonlarının miktarları, karışımın ksilenol oranj ile reaksiyonunun tamamlandığında gözlenen absorbands değerinden (A_{∞}) toplam metal iyonu konsantrasyonu $[M_0]$ bulunarak, her iki metalin konsantrasyonları hesaplanır.

Ölçü eğrisinin hazırlanmasına esas olan $\frac{1}{t_e [M_0]}$ değerlerinin tayinindeki bağıl standart sapma değerlerine bakıldığında, hızlı komponent olan alüminyumun fraksiyonu arttıkça sapmanın da arttığı görülmektedir. Karışımda alüminyum % 50'nin üstüne çıktığında bağıl stan-



Şekil 8. Alüminyum ve krom ikili karışımının Roberts ve Regan'ın Tek Nokta yöntemi ile kinetik analizine ait ölçü eğrisi.

dart sapma % 1'i aşmakta, % 90'da bu değer % 4'e ulaşmaktadır.

Diğer yandan alüminyum ve krom (III) iyonlarının ksilenol oranj ile reaksiyonlarının hızı oldukça farklıdır. Bu bakımdan Cr(III) iyonlarının reaksiyonu ihmal edilerek, alüminyum iyonlarının reaksiyonunun pratik olarak tamamlandığı bir süredeki absorbanstan alüminyum miktarı tayin edilmesi durumunda ne oranda hata yapılacağı saptanarak bunun kinetik yöntemdeki sapmalarla kıyaslanması düşünüldü ve aşağıdaki hesaplamalar yapıldı.

Çalışılan sıcaklıkta alüminyumun % 99,99'unun reaksiyona girmesi için gereken süre, $A_t = A_0 \cdot e^{-kt}$ eşitliğinden $k = 1,099 \text{ dak}^{-1}$ ve $\frac{A_t}{A_0} = 0,0001$ için $t = 8,38$ dakika bulundu. Bu sürede Cr (III) iyonlarının % kaçının reaksiyona girdiği, aynı eşitlikten $k = 0,00257 \text{ dak}^{-1}$ ve $t = 8,38$ dakika için $\frac{A_t}{A_0} = 0,9787$ olarak hesaplandı. Buna göre 8,38 dakikada alüminyum iyonlarının reaksiyonu pratik olarak tamamlanmakta, buna karşın krom (III) iyonlarının % 2,13'ü reaksiyona girmektedir. Bu değerlerden yola çıkarak % 10- % 90 Al içeren karışımlar için, Cr (III) iyonlarının ihmalinin Al tayinine getirdiği hata oranı hesaplandı ve cetvel 4'deki değerler elde edildi.

Cetvel 4. Al tayininde Cr (III) iyonlarının reaksiyonunun ihmal edilmesinden ileri gelen hata oranı.

% Al	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Bağlı hata (%)	19,17	8,52	4,97	3,19	2,13	1,42	0,91	0,53	0,23

Cetvel 4'deki bağlı hata değerleri ile cetvel 3'deki bağlı standart sapmalar kıyaslandığında % 60'dan düşük Al içeren karışımlarda kinetik yöntemin uygun olduğu, Al fraksiyonunun 0,60 dan yüksek olduğu karışımlarda ise analizin, Cr (III) iyonlarının ihmal edilerek yapılmasının daha uygun olacağı görülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- 1- Kuznetsov, V.I. ve Golubtsova, R.B., Zavodsk. Lab., 22, 161 (1956).
- 2- Blair, D., Power, Griffiths, K., D.L. ve Wood, J.H., Talanta, 7, 80 (1960).
- 3- Corbett, J.A., Analyst, 78, 20 (1953).
- 4- Thaler, H. ve Mühlberger, F.H., Z. Anal. Chem., 144, 241 (1955).
- 5- Villarreal, R., Krsul, J.R. ve Barker, S.A., Anal. Chem., 41, 1420 (1969).
- 6- Zolotov, Yu. A., Demina, L.A. ve Petrukhin, O.M., Zh. Analit. Khim., 25, 1487 (1970).
- 7- Marzenko, Z., Mikrochim. Acta, 1965, 281.
- 8- Kambara, T. ve Hashitani, H., Anal. Chem., 31, 567 (1959).
- 9- Scribner, W.G., Treat, W.J., Weis, J.D. ve Moshier, R.W., Anal. Chem., 37, 1136 (1965).
- 10- Steinbach, J.F. ve Freiser, H., Anal. Chem., 26, 375 (1954).
- 11- Donaldson, E.M., Talanta, 18, 905 (1971).
- 12- Horton, A.D. ve Thomason, P.F., Anal. Chem., 28, 1326 (1956).
- 13- Seibold, M., Z. Anal. Chem., 173, 388 (1960)
- 14- Budesinsky, B., Zhur. Anal. Khim., 18, 1071 (1963); A.A., 11, 4854 (1964).
- 15- Otomo, M., Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 809 (1963)-Ref., C.A., 59, 9305a (1963).
- 16- Tikhonov, V.N., Zhur. Anal. Khim., 20, 941 (1965).
- 17- Pritchard, D.T., Analyst, 92, 103 (1967).
- 18- Evans, H.B. ve Hashitani, H., Anal. Chem., 36, 2032 (1964).
- 19- Kassner, J.L. ve Ozier, M.A., Anal. Chem., 23, 1453 (1951).

- 20- Kenyon, O.A. ve Bewick, H.A., Anal. Chem., 24, 1826 (1952).
- 21- Hegedüs, A.J., Mikrochim. Acta, 1963, 831.
- 22- Pohl, H., Z. Anal. Chem., 133, 322 (1951).
- 23- Hill, U.T., Anal. Chem., 28, 1419 (1956); 38, 654 (1966).
- 24- Marczenko, Z., Kasiura, K. ve Mojski, M., Chem. Anal., 16, 203 (1971)
- 25- Mustafin, I.S., Arkhangel'skaya, A.S. ve Molot, L.A., Tr. Komis. po Analit. Khim., Akad. Nauk SSSR, 17, 205 (1969).
- 26- Tanaka, T., Nakagawa, Y. ve Honda, S., Japan Analyst, 10, 1148 (1961)
- 27- Tikhonov, V.N., Zh. Analit. Khim., 21, 275 (1966).
- 28- Tikhonov, V.N., ve Grankina, M. Ya., Zavodsk. Lab., 32, 278 (1966).
- 29- Nazarenko, V.A. ve Nevskaya, E.M., Zh. Analit. Khim., 24, 839 (1969)
- 30- Vinogradov, A.V. ve Filippova, M.P., Zavodsk. Lab., 35, 1165 (1969).
- 31- Wetlesen, C.U. ve Omang, S.H., Anal. Chim. Acta, 24, 294 (1961).
- 32- Wetlesen, C.U., Anal. Chim. Acta, 26, 191 (1962).
- 33- Kabanova, O.L. ve Dan'yushchenkova, M.A., Zh. Analit. Khim., 18, 780 (1963).
- 34- Romanov, P.N. ve Sokolovskaya, L.A., Tr. Komis. po Analit. Khim. Akad. Nauk SSSR, 17, 357 (1969).
- 35- Biryuk, E.A. ve Ravitskaya, R.V., Zh. Analit. Khim., 27, 459 (1972).
- 36- Tumanov, A.A. ve Efimychyev, V.S., Zh. Analit. Khim., 22, 700 (1967).
- 37- Babko, A.K. ve Lisichenok, S.L., Ukr. Khim. Zh., 35, 98 (1969).
- 38- Parker, C.A. ve Goddard, A.P., Anal. Chim. Acta, 4, 517 (1950).
- 39- Oelschlager, W., Z. Anal. Chem., 154, 321 (1957).
- 40- Corbett, J.A. ve Guerin, B.D., Analyst, 91, 490 (1966).
- 41- King, H.G. ve Pruden, G., Analyst, 93, 601 (1968).
- 42- Beyermann, K., Z. Anal. Chem., 190, 4; 191, 346 (1962).
- 43- Blundy, P.D., Analyst, 83, 555 (1958).

- 44- Specker, H. ve Arend, A., *Naturwissenschaft*, 48, 524 (1961)
- 45- Katz, S.A., McNabb, W.M. ve Mazel, J.F., *Anal. Chim. Acta*, 25, 193 (1961); 27, 405 (1962).
- 46- Dinstl, G. ve Hecht, F., *Mikrochim. Acta*, 1962, 321.
- 47- McKaveney, J.P. ve Freiser, H., *Anal. Chem.*, 29, 290 (1957); 30, 1965 (1958).
- 48- Cheng, K.L., *Talanta*, 14, 875 (1967).
- 49- Tonosaki, K., Otomo, M., ve Tanaka, K., *Japan Analyst*, 15, 683 (1966)
- 50- Pflaum, R.T. ve Howick, L.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4862 (1956).
- 51- Allen, T.L., *Anal. Chem.*, 30, 447 (1958).
- 52- De Angelis, G. ve Chiacchierini, E., *Ricerca Scient.*, 36, 53 (1966).
- 53- Golubtsova, R.B. ve Yaroshenko, A.D., *Zavodsk. Lab.*, 36, 147 (1970).
- 54- Malat, M. ve Hrachovcova, M., *Collection Czech. Chem. Commun.*, 29, 2483 (1964).
- 55- Abdulaev, R.R., Tataev, O.A. ve Busev, A.I., *Zavodsk. Lab.*, 37, 389 (1971).
- 56- Akhmedov, S.A., Tataev, O.A. ve Abdulaev, R.R., *Zavodsk. Lab.*, 37, 756 (1971).
- 57- Yotsuyanagi, T., Takeda, Y., Yamashita, R. ve Aomura, K., *Anal. Chim. Acta*, 67, 297 (1973).
- 58- Tandon, J.P. ve Mehrotra, R.C., *Z. Anal. Chem.*, 176, 87 (1960).
- 59- Gillet, A.C., Jr., *Anal. Chem.*, 247, 163 (1969).
- 60- Motojima, K. ve Hashitani, H., *Anal. Chem.*, 33, 239 (1961).
- 61- Malik, W.U., Haque, R. ve Pratag, S., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 744 (1963).
- 62- Sangal, S.P., *Chim. Anal.*, 46, 492 (1964).
- 63- Glasner, A. ve Steinberg, M., *Anal. Chem.*, 27, 2008 (1955).
- 64- Songina, O.A. ve Dausheva, M.R., *Zavodsk. Lab.*, 32, 910 (1966).
- 65- Körbl, J., Pribil, R. ve Emr, A., *Chem. Listy*, 50, 1440 (1956).

- 66- Emer, A., Körbl, J., ve Pribil, R., Czech. Patent, 89388 (11.4.1956)
- 67- Nakada, S., Yamada, M., Ito, T., ve Fujimoto, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 1887 (1977).
- 68- Budesinsky, B., Flaschka, H.A. ve Barnard, A.J., Jr., Eds., Marcel Dekker, Anal. Chem., 1, 15 (1967).
- 69- Otomo, M., Bunseki Kagaku, 21, 436 (1972).
- 70- Murakami, M., Yoshino, T., ve Harasawa, S., Talanta, 14, 1293 (1967)
- 71- Ringbom, A., Complexation in Analytical Chemistry, John Wiley Sons, New York, 1963.
- 72- Mirzaeva, Kh. A., Fiz.-Khim. Metody Anal. Kontrolya Proizvod., 1975, 50-1-Ref., C.A., 87, 11086lk (1977).
- 73- Kabrt, L., Radii, V., S.M., Uhrova, M., Urner, Z., Anal. Chem., H 12, 251 (1977)-Ref., C.A., 90, 15790q (1979).
- 74- Budesinsky, B., Collection Czech Chem. Commun., 28 (7), 1858 (1963)-Ref., C.A., 59, 13335e (1963).
- 75- Cheng, K.L., Anal. Chim. Acta, 28, 41 (1963).
- 76- Cheng, K.L., Talanta, 2, 61 (1959).
- 77- Yotsuyanagi, T., Itoh, J., A.K., Bunseki Kagaku, 12, 1498 (1969)-Ref., C.A., 73, 89767h (1970).
- 78- Otomo, M., Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 137 (1963)- Ref., C.A., 58, 10725h (1963).
- 79- Shui-Chieh, H., ve Hsiao-Sung, C., Hua Hsueh T'ung Pao, 52, 46 (1964) Ref., C.A., 61, 2467f (1964).
- 80- Budesinsky, B., A.B., Z. Anal. Chem., 196, 172 (1963)-Ref., C.A., 59, 9391e (1963).
- 81- Nasumi, I., H.N., Toita, Y., Bunseki Kagaku, 12, 603 (1963)-Ref., C.A., 59, 10754g (1963).

- 82- Otomo, M., Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 140 (1963)- Ref., C. A., 59, 22h (1963).
- 83- Budesinsky, B., Collection Czech. Chem. Commun., 27, 226 (1962)- Ref., C.A., 57, 15800d (1962).
- 84- Danilova, V.N., Zavodsk. Lab., 29, 407 (1963)- Ref., C.A., 59, 3314e (1963).
- 85- Otomo, M., Bull. Chem. Soc. Japan, 36 (8), 889 (1963)- Ref., C.A., 59, 13340f (1963).
- 86- Otomo, M., Bunseki Kagaku, 14, 229 (1965)- Ref., C.A., 63, 15f (1965).
- 87- Otomo, M., Bull. Chem. Soc. Japan, 36 (12), 1577 (1963)-Ref., C.A., 60, 6212g (1964).
- 88- Otomo, M., Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1341 (1963)- Ref., C.A., 60, 20h (1964).
- 89- Kon'kova, O.V., Zh. Analit. Khim., 19 (1), 73 (1964)-Ref., C.A., 60, 13876b (1964).
- 90- Otomo, M., Bull. Chem. Soc. Japan, 38 (4), 624 (1965)-Ref., C.A., 63, 6305h (1965).
- 91- Otomo, M., Bull. Chem. Soc. Japan, 38 (6), 1044 (1965)-Ref., C.A., 63, 7647c (1965).
- 92- Otomo, M., Bunseki Kagaku, 14, 677 (1965)- Ref., C.A., 63, 14033g (1965).
- 93- Budesinsky, B., Z. Anal. Chem., 188, 266 (1962)-Ref., C.A., 57, 11851a (1962).
- 94- Otomo, M., Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 730 (1965)-Ref., C.A., 63, 4929g (1965).
- 95- Otomo, M., Bunseki Kagaku, 17, 125 (1968)-Ref., C.A., 69, 15881m (1968).

96. Cabrera-Martin, A., Peral, F., J.L., Vicente-P., S., Burriel-M., Fernando, Talanta, 16 (7), 1023 (1969).
- 97- Srivastava, S.C., Dey, A.K., Chim. Anal., 51 (3), 131 (1969)-Ref., C.A., 71, 9306c (1969).
- 98- Milyukova, M.S., Nemodruk, A.A., Radiokhimiya, 8 (2), 246 (1966)-Ref., C.A., 65, 19305a (1966); Zh. Analit. Khim., 21 (3), 296 (1966)-Ref., C.A., 65, 2997g (1966).
- 99- Nasumi, I., Hiroshi, O., Bunseki Kagaku, 11, 576 (1962)-Ref., C.A., 57, 2845d (1962).
- 100- Cabrera-Martin, A., Peral-F., J.L., Moreno, V., C.R., Burriel-M., F., Inform. Quim. Anal., 27 (3), 110 (1973)-Ref., C.A., 80, 43685w (1974).
- 101- Otomo, M., Yoshinobu, W., Bunseki Kagaku, 17, 764 (1968)-Ref., C.A., 69, 73698t (1968).
- 102- Shijo, Yoshio, Bunseki Kagaku, 25 (10), 680 (1976)-Ref., C.A., 86, 132886d (1977).
- 103- Shijo, Yoshio, Nippon Kagaku Kaishi, 5, 889 (1974)-Ref., C.A., 81, 85516t (1974).
- 104- Contarini, M., P.P., Rigali, L., Anal. Chim. Acta, 89, 397 (1977).
- 105- Ramakrishna, T.V., Shreedhara, M., R.S., Talanta, 26, 499 (1979).
- 106- Kaneda, M., T.M., Shono, T., Anal. Chim. Acta, 104, 145 (1979).
- 107- Tataev, O.A., Magaramov, M.N., Mezhevuz. Sb, 2, 60 (1976)-Ref., C.A., 88, 181822e (1978).
- 108- Pyatnitskii, I.V., Kolomiets, L.L., Ukr. Khim. Zh., 43 (3), 283 (1977) - Ref., C.A., 87, 123479s (1977).
- 109- Shtokalo, M.L., Ryzhenko, V.L., O., T.V., Zavod. Lab., 44 (8), 925 (1978)-Ref., C.A., 89, 190443e (1978).

- 110- Shtokalo, M.L., O., M.S., Ryzhenko, V.L., Zh. Anal. Khim., 31 (12), 2366 (1976)-Ref., C.A., 87, 33172g (1977).
- 111- Hiroshi, O., Nasumi, I., Talanta, 8, 753 (1961).
- 112- Cerral, E., Testa, C., Anal. Chim. Acta, 26, 204 (1962).
- 113- Sawin, S.B., Dedkova, V.P., Dzhashi, D.O., Zh. Anal. Khim., 32 (3), 496 (1977)-Ref., C.A., 87, 15490e (1977).
- 114- Veber, M., Csanyi, L.J., Microchem. J., 22 (2), 238 (1977) - Ref., C.A., 87, 110857p (1977).
- 115- Pantaler, R.P., Pulyaeva, I.V., Zh. Anal. Khim., 32 (2), 394 (1977) Ref., C.A., 87, 145223f (1977).
- 116- Chung, Woo-T., P, Myon-Y., Lee, Byong-C., Kee - C., Taehan Hwahak Hoechi, 20, 43 (1976)-Ref., C.A., 84, 189094y (1976).
- 117- Mark, H.B.Jr., Rechnitz, G.A. ve Greinke, R.A., "Kinetics in Analytical Chemistry", Wiley-Interscience, New York, 1968.
- 118- Yatsimerskii, K.B., "Kinetic Methods of Analysis", Pergamon Press, Oxford, 1966.- Ref., Mark, H.B.Jr., Rechnitz, G.A. ve Greinke, R.A., "Kinetics in Analytical Chemistry", Wiley-Interscience, New York, 1968.
- 119- Hanna, J.G. ve Siggia, S., J. Pharm. Sci., 55, 541 (1966).
- 120- Mark, H.B.Jr., Talanta, 19, 717 (1972).
- 121- Malmstadt, H.V., Delaney, C.J. ve Cordos, E.A., Anal. Chem., 44, 26 A (1972); 44, 79 A (1972).
- 122- Mark, H.B.Jr., Talanta, 20, 257 (1973).
- 123- Mark, H.B.Jr., Greinke, R.A. ve Papa, L.J., "Proceedings of the SAC Conference, Nottingham, 1965. Publ.: W. Heffer and Sons, Ltd., Cambridge, 1965, s.490- Ref., A.A., 13, 3375 (1966).

- 124- Pardue, H.L. ve Dahl, W.E., J. Electroanal. Chim., 8, 268
(1964)-Ref., A.A., 13, 857 (1966).
- 125- Pardue, H.L., Frings, C.S. ve Delaney, C.J., Anal. Chem., 37,
1426 (1965).
- 126- Cordos, E.M., Crouch, S.R. ve Malmstadt, H.V., Anal. Chem., 40,
1812 (1968).
- 127- Parker, R.A., Pardue, H.L. ve Willis, B.G., Anal. Chem., 42, 56(19
- 128- Parker, R.A. ve Pardue, H.L., Anal. Chem., 44, 1622 (1972).
- 129- Iracki, E.S. ve Malmstadt, H.V., Anal. Chem., 45, 1766 (1973).
- 130- Tanaka, M., Funahashi, S., Shirai, K., Anal. Chim. Acta, 39, 440(1
- 131- Sungur, S., Hacettepe Univ. Ecz. Der., 3, 39 (1983).
- 132- Ellis, G.L. ve Mottola, H.A., Anal. Chem., 44, 2037 (1972).
- 133- Connors, K.A., Anal. Chem., 48, 87 (1976).
- 134- Connors, K.A., Anal. Chem., 47, 2066 (1975).
- 135- Connors, K.A., Anal. Chem., 49, 1650 (1977).
- 136- Connors, K.A., Anal. Chem., 51, 1155 (1979).
- 137- Roberts, J.D. ve Regan, C.M., Anal. Chem., 24, 360 (1952).
- 138- Siggia, S. ve Hanna, J.G., Anal. Chim. Acta, 33, 896 (1961).
- 139- Papa, L.J. ve Reilley, C.N., Anal. Chem., 34, 801 (1962).
- 140- Mark, H.B., Backes, L.M., Pinkel, D. ve Papa, L.J., Talanta,
12, 27 (1965).
- 141- Papa, L.J., Patterson, J.H., Mark, H.B. Jr. ve Reilley, C.N.,
Anal. Chem., 35, 1889 (1963).
- 142- Greinke, R.A. ve Mark, H.B., Jr., Anal. Chem., 38, 1001 (1966).
- 143- Willeboordse, F. ve Meeker, R.L., Anal. Chem., 38, 854 (1966).
- 144- Mentasti, E., Pelizzetti, E. ve Saini, G., Anal. Chim. Acta,
86, 303 (1976).

- 145- Cheng, K.L., Ueno, K., Imamura, T., "Handbook of Organic Analytical Reagents" CRC Press, Inc. Florida, 1982, s. 235.
- 146- Cheng, K.L., Ueno, K., Imamura, T., "Handbook of Organic Analytical Reagents" CRC Press, Inc. Florida, 1982, s. 238.
- 147- Cheng, K.L., Ueno, K., Imamura, T., "Handbook of Organic Analytical Reagents" CRC Press, Inc. Florida, 1982, s. 237.
- 148- Cheng, K.L., Talanta, 5 , 254 (1960).

ÖZGEÇMİŞ

1962 yılında İstanbul'da doğdum. Orta öğrenimimi, Beşiktaş Kız Lisesi'nde tamamladım. 1980-1981 Öğretim yılında, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği bölümünde başladığım lisans öğrenimimi, 1985 Haziran döneminde bitirdim. 1986 yılında, Organik Kimya A.Ş.'de çalıştım. Halen, Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Analitik Kimya Anabilim dalında, araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım.

