



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ketonil-civa kloro komp. oluşum
sab. pot. olarak sapt.

Yüksek Lisans Tezi

Hüsnü Cankurtaran

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

93

KETONİL - CİVA KLORO KOMPLEKSLERİNİN OLUŞUM
SABİTLERİNİN POTANSİYOMETRİK OLARAK SAPTANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYAGER HÜSNÜ CANKURTARAN

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

Kot : R 361
106
Alındığı Yer : Fen Bil. Enstitüsü.
Tarih : 25/3/1992
Fatura : -
Fiyatı : 20.000 TL.
Ayniyat No : 1/1
Kayıt No : 48248
UDC :
Ek :

x

Y. T. Ü.

KÜTÜPHANE DOK. DAL. BAŞKANLIĞI

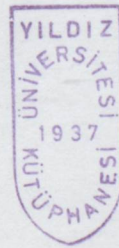
YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
D.B. No 46088

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KETONİL - CİVA KLORO KOMPLEKSLERİNİN OLUŞUM
SABİTLERİNİN POTANSİYOMETRİK OLARAK SAPTANMASI

106

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYAGER HÜSNÜ CANKURTARAN



İSTANBUL 1990

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET

SUMMARY

1. GİRİŞ

Çalışmalarımda bana yön veren; destekleyen yönetici hocam Sayın Doç.Dr.Şule AYCAN'a, kaynak temininde büyük yardımlarını gördüğüm Sayın Doç.Dr.Gönül KUNT'a ve diğer bütün arkadaşlarıma en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

II.2. OLĞUĞU SABİTLERİNİN BELİRLENME

YÖNTEMLERİ

II.2.1. Görsel Yöntemleri

II.2.2. Statistiksel Yöntemler Hüsni CANKURTARAN

II.2.3. Fiziksel Yöntemler Haziran 1990

II.2.4. Solvent Ekstraksiyon Yöntemleri

II.2.5. İyon Selülin Yöntemleri

II.2.6. Kimyasal Yöntem

II.2.7. Diğer Yöntemler

II.2.8. Fiziksel Yöntemler

II.2.9. Diğer Yöntemler

II.3. OLĞUĞU SABİTLERİNİN BELİRLENME

YÖNTEMLERİ

II.3.1. GRAFİK YÖNTEMLER

II.3.1.1. χ^2 ve $[L]$ Değerlerinden

Olğugu Sabitlerinin Saptanması

II.3.1.2. χ^2 ve $[L]$ Değerlerinden

Olğugu Sabitlerinin Saptanması

II.3.1.3. χ^2 ve $[L]$ Değerlerinden Olğugu

Sabitlerinin Saptanması

II.3.2. KÜMERE YÖNTEMLERİ

İÇİNDEKİLER

ÖZET

SUMMARY

I. GİRİŞ

Çalışmanın Amacı

II. KURAMSAL BİLGİLER

II.1. KOMPLEKSLERLE İLGİLİ DENGELER

II.2. OLUŞUM SABİTLERİNİN DENEYSEL

TAYİN YÖNTEMLERİ

II.2.1. Çözünürlük Yöntemleri

II.2.2. Spektrofotometrik Yöntemler

II.2.3. Polarografik Yöntemler

II.2.4. Solvent Ekstraksiyonu Yöntemleri

II.2.5. İyon Değişimi Yöntemleri

II.2.6. Kinetik Yöntem

II.2.7. Donma Yöntemi

II.2.8. Potansiyometrik Yöntemler

II.2.9. Diğer Yöntemler

II.3. OLUŞUM SABİTLERİNİ BELİRLEME

YÖNTEMLERİ

II.3.1. GRAFİK YÖNTEMLER

II.3.1.1. χ ve $[L]$ Değerlerinden

Oluşum Sabitlerinin Saptanması.

II.3.1.2. α_j ve $[L]$ Değerlerinden

Oluşum Sabitlerinin Saptanması

II.3.1.3. $\tilde{n}$ ve $[L]$ Değerlerinden Oluşum

Sabitlerinin Saptanması

II.3.2. NÜMERİK YÖNTEMLER

III. DENEYSEL BÖLÜM

III.1. ELEKTRODUN TANITILMASI	21
III.2. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE DİĞER AYGITLAR	23
III.3. İŞLEM	24
III.4. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ	25
KAYNAKLAR	46

ÖZET

Asidik sulu ortamda civa (II) iyonlarının alkil-metil ketonlarla reaksiyona girerek, bir değerlikli katyonlar oluşturduğu bilinmektedir.

Çalışmamızda etil-metil keton, aseton, izo-butil, metil keton ve l-fenil, 2-butanon ile civa (II) iyonlarından oluşan katyonların, kloro komplekslerine ilişkin oluşum sabitleri, gümüş-civa pasta elektrodu kullanılarak, potansiyometrik yöntemle saptanmıştır. Oluşum sabitlerine, çözücü dielektrik sabitinin etkisini araştırmak için, deneyler değişik alkol konsantrasyonlu ortamlarda gerçekleştirilmiştir.

SUMMARY

It has been known that mercuric ions react with alkyl methyl ketones in aqueous media and form mono valent cations.

In our work, the formation constants for the chloro complexes of the cation which is formed in the reaction of ethyl methyl ketone, acetone, iso-buthyl, methyl ketone and 1-phenyl, 2-Buthanone with mercuric ions were determined by means of the potentiometric method and by using a silver - mercury paste electrode. In order to investigate the effect of the dielectric constant of the solvent on the formation constants, the experiments were carried out in solution with different ethyl alcohol concentrations.

I. GİRİŞ

Sulu ortamdaki kompleks oluşumlarıyla ilgili çalışmalar birçok araştırmacının ilgi alanına girmektedir.

Bodlander, Abegg, Jacques gibi araştırmacılar genellikle ligand fazlasını kullanarak, doymuş kompleksi ele almışlar, bir başka deyişle, kompleks oluşumunun belli basamaklar üzerinden yürüdüğünü gözardı etmişlerdir. Morse ve Sherill gibi araştırmacılar ise civa (II) klorür sistemi üzerinde yaptıkları çalışmalarla, kompleks sistemin çeşitli türler içerdiğini kanıtlamışlardır (1,2).

Yapılan bu çalışmalar her ne kadar bazı eksiklikleri içerse de, deneysel tekniklerin ve prensiplerin belirlenmesinde oldukça yarar sağlamıştır.

Kompleks oluşumunun birtakım basamaklar üzerinden yürüdüğünü gösteren ve arabasamak oluşum sabitlerinin hesaplanmasıyla ilgili prensipleri ortaya koyan ilk kişi N.Bjerrum olmuştur.

Önceleri, basit olması dolayısıyla sadece bir basamaktan oluşan kompleks sistemler incelenmiştir. Bunun için, spektrofotometrik, potansiyometrik ve çözünürlük gibi yöntemlere dayanan çalışmalar yapılmıştır. İlerleyen yıllarda ise karmaşık sistemler, birtakım metamatiksel işlemlerin bilgisayar programlarının da yardımıyla basitleştirilmesiyle kolaylıkla incelenmiştir (1,2).

Çalışmanın Amacı :

Geçen yüzyılın sonlarından beri aseton ile civa (II) iyonları arasında bir reaksiyon olduğu bilinmektedir. Pesternack (3), Ni^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının aseton ile oluşturduğu kompleksleri, Friedman ve Plane (4) de aseton-su karışımındaki Cu^{2+} iyonunun solvatasyonunu incelemişler ve bu metal iyonları ile aseton arasında bir reaksiyonun varolmadığını, ancak aseton moleküllerinin bu iyonlar tarafından koordine edildiğini göstermişlerdir. Civa (II) iyonları olması durumunda ise koordinasyondan daha ileri bir reaksiyonun meydana geldiğini saptamışlardır.

Miano ve Plane (5), nitrik asitli ortamda, Civa (II) ve aseton karışımlarının Raman spektrumlarına dayanarak civa (II) ve aseton arasında 1:1 oranında bir reaksiyon oluştuğunu belirlemişlerdir.

Aseton ile civa (II) arasındaki reaksiyon üzerinde yapılan çalışmalardan sonra Fernandez ve arkadaşları (6), civa (II) klorür çözeltisine eşit hacimde aseton katarak, sodyum hidroksitle titre etmişler ve civa (II) klorüre eşdeğer oranda baz harcadığını bulmuşlardır. Buna dayanarak da reaksiyonda civa (II) klorüre eşdeğer proton oluştuğunu önermişlerdir.

Tural (7), civa (II), aseton ve $HClO_4$ içeren çözeltilerde civa (II) iyonuna ait difüzyon akımının, zamanla azalarak sıfıra düştüğünü bulmuştur. Ürünün polarografik özelliklerini inceleyerek, ürünün organo civa tuzları gibi davrandığını göstermiştir. PH ölçmelerinden giderek her civa (II) iyonu için bir iyon-gram proton oluştuğunu saptamıştır. Aynı çalışmalarını diğer bazı ketonlarla da tekrarlayarak asetonunkine benzer sonuçlar elde etmiştir.

Daha sonraki bazı çalışmalarda bu organo civa bileşiklerinin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır (8,9).

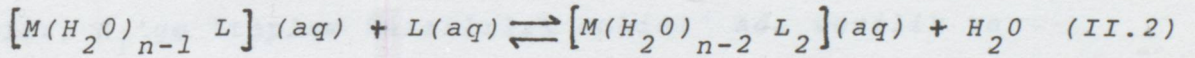
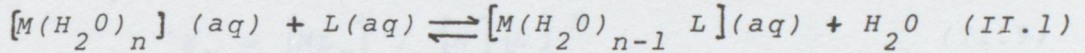
Bu çalışmada değişik ketonların civa (II) ile oluşturduğu katyonların klorür komplekslerine ilişkin oluşum sabitleri civa-pasta elektrodu yardımıyla potansiyometrik olarak saptanmış ve sonuçlar tartışılmıştır.

II. KURAMSAL BİLGİLER

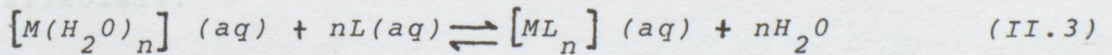
II.1. KOMPLEKSLERLE İLGİLİ DENGELER

Koordinasyon bileşikleri, akseptör özelliği gösteren bir metal iyonunun veya molekülün çevresinin, bunlara kovalent bağlarla bağlanmış donör molekül yada iyonlarla belirli bir düzene göre sarılmasıyla oluşan bileşiklerdir.

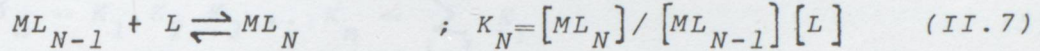
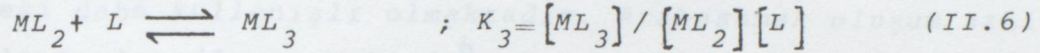
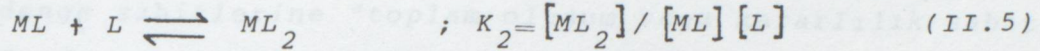
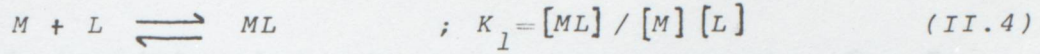
Suda çözünen metal iyonları bu ortamda su molekülleri tarafından sarılmıştır. Gaz halindeki metal iyonlarının sulu ortama geçişleri sırasındaki entalpi değerlerinin $2 \times 10^2 - 4 \times 10^3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olduğu dikkate alınır, metal iyonları ile su arasında kuvvetli bir etkinin varolduğu anlaşılır (1). Ortamda başka donör gruplar varsa, metalin koordine ettiği su molekülleri bu gruplar ile basamaklı bir biçimde yer değiştirir ve sonuç olarak yeni bir kompleks oluşur.



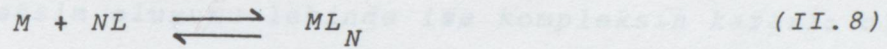
Basamaklı olarak ilerleyen kompleks oluşumu genel olarak,



biçiminde yazılabilir. Su moleküllerini gözönüne almazsak, maksimum koordinasyon sayısı, N olan bir metal iyonunun bir L ligandı ile kompleks oluşturması aşağıdaki aşamalardan geçer.



$K_1, K_2, K_3, \dots, K_N$ denge sabitlerine "ara basamak oluřum" veya "kararlılık sabitleri" adı verilir. Eęer kompleks oluřumu tek bir basamak halinde dūřünölürse;



yazılabilir. Bu reaksiyonun denge sabiti

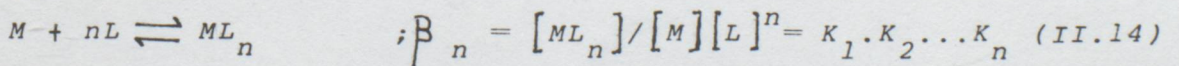
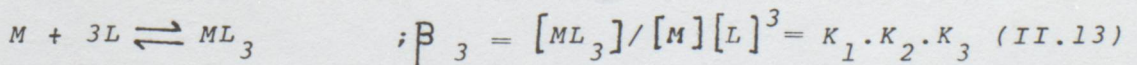
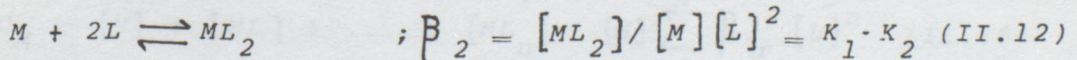
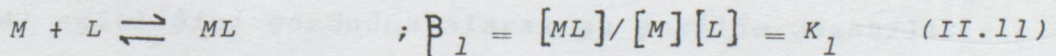
$$K_T = [ML_N] / [M] [L]^N \quad (II.9)$$

olur. K_T 'ye "toplam kararlılık sabiti" adı verilir ve

$$K_T = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_N \quad (II.10)$$

yazılabilir.

Kompleks oluşumundaki denge ilişkileri başka bir biçimde de gōsterilebilir.



Burada kompleks oluşum basamaklarını belirleyen $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ denge sabitlerine "toplam oluşum veya kararlılık sabitleri" adı verilir. Bazı durumlarda dengenin bu biçimde belirtilmesi daha kullanışlı olmaktadır. Arabasamak oluşum sabiti K_i ile toplam oluşum sabiti β_i arasındaki ilişki aşağıdaki genel bağıntı ile verilir.

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n = \sum_{i=1}^n K_i \quad (II.15)$$

Kararlılık sabitinin değeri, dengedeki türlerin bağlı konsantrasyonunun bir ölçüsüdür. Büyük kararlılık sabitleri kompleks derişiminin, kompleksi oluşturan bileşenlerin derişimlerine oranla daha büyük olduğunu belirtir. Eğer denge sabiti kompleksin oluşumu lehinde ise kompleksin kararlı olduğu söylenebilir. Ancak burada reaksiyonun hızı ve sistemin dengeye erişme süresi dikkate alınmaz. Stabilitenin asıl ölçüsü, iki tür arasındaki asosiasyonun derecesidir.

Ardışık oluşum sabitleri arasındaki fark yeter derecede büyükse ($K_N/K_{N-1} > 100$), kompleksleşme sırasında bir önceki tür tamamen oluştuktan sonra bir sonraki tür ortaya çıkar. Eğer sabitler arasındaki fark küçükse, çeşitli kompleks türlerin varoluş alanları çakışır. Bu durumda denge sabitlerini tek tek saptamak güçleşir. Kompleksin oluşum sabitlerinin bilinmesi, belirli bir ortamda hangi tür kompleksin oluşabileceği konusunda bilgi verir (1, 10, 11).

Çözeltideki metal iyonunun toplam konsantrasyonu C_M 'i (II.14) eşitliğini gözönüne alarak şu şekilde yazabiliriz.

$$C_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_n] = [M] \sum_{n=0}^N \beta_n [L]^n \quad (II.16)$$

Toplam ligand konsantrasyonu da benzer şekilde yazılabilir.

$$\begin{aligned} C_L &= [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n] \\ &= [L] + [M] \sum_{n=1}^N n \beta_n [L]^n \end{aligned} \quad (II.17)$$

Verilen bu bağıntılardan çok önemli bir fonksiyon elde edilebilir. Bu fonksiyon (II.16) ile verilen metal iyonunun toplam konsantrasyonunun aynı iyonun serbest haldeki konsantrasyonuna oranıdır.

$$\gamma = C_M / [M] = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_N [L]^N = \sum_{n=0}^N \beta_n [L]^n \quad (II.18)$$

γ fonksiyonunun değerleri değişik yöntemlerle elde edilebilir.

Kullanılan bir başka fonksiyon "n. kompleksin oluşum derecesi" olarak bilinen α_n 'dir. Belli bir ML_n kompleksi oluşumu halinde,

$$\alpha_n = [ML_n] / C_M \quad (II.19)$$

öte yandan $C_M = [M] \gamma$ ve $[ML_n] = \beta_n [M] [L]^n$ olduğundan,

$$\alpha_n = \beta_n [L]^n / \gamma \quad (II.20)$$

Eşitlikten görüldüğü gibi, $n < N$ durumunda, α_n belli bir $[L]$ değerinde bir maksimuma sahiptir. Bu değer, söz konusu kompleksin, en fazla bulunduğu aralığın gösterilmesi bakımından önemlidir.

Son olarak, sistemdeki "bağlı ligandların ortalama sayısı" olarak bilinen ve verilen şartlarda kompleksleşme derecesini tanımlamak için geniş ölçüde kullanılan bir fonksiyon verilebilir. Bu fonksiyon, bağlanmış olan ligandların, metalin toplam konsantrasyonuna oranıdır.

$$\tilde{n} = (C_L - [L]) / C_M \quad (II.21)$$

(II.16), (II.17) ve (II.18) eşitlikleri gözönüne alınarak

$$\tilde{n} = \frac{\sum_{n=1}^N n \beta_n [L]^n}{\sum_{n=0}^N \beta_n [L]^n} = \frac{d \log \gamma}{d \log [L]} \quad (II.22)$$

Tek çekirdekli komplekslerin söz konusu olduğu sistemler için $\tilde{n}$, sadece serbest ligand konsantrasyonuna bağlı bir fonksiyon olmaktadır.

$\log \gamma$ 'nin $\log [L]$ 'e göre çizilen eğrisinin belirli $[L]$ değerlerindeki eğimleri $\tilde{n}$ sayısını verir. Bu bağıntıdan γ fonksiyonunun değerlerinin bulunması için de yararlanılır. (II.22) bağıntısı aşağıdaki gibi integre edilirse,

$$\ln \gamma ([L]_n) = \int_0^{[L]_n} (\tilde{n} / [L]) d[L] \quad (II.23)$$

γ değerleri elde edilebilir. Bu bağıntı "Froneaus integrali" olarak bilinir. Bu integrasyon, grafik yoldan yürütülerek denge sabitleri bulunabilir. Bunun için $\tilde{n} / [L] - [L]$ eğrisi çizilerek $[L] = 0$ ekstrapolasyonu yapılır ve $[L] = 0$ 'dan başlanarak, belli aralıklarla eğri altında kalan alanlar ölçülür. Bu işleme $[L] = [L]_n$ sınırına kadar devam edilir (1,11).

II.2. OLUŞUM SABİTLERİNİN DENEYSEL TAYİN YÖNTEMLERİ

Kompleks oluşumlarının incelenmesi için çok sayıda yöntem bilinmektedir. Yöntem seçimi yapılırken kompleks sistemin özelliklerinin dikkate alınması gerekir. Basamaklı kompleks oluşumlarının incelendiği yöntemler genellikle iki gruba ayrılır.

Kompleksleşme reaksiyonuna katılan türlerden birinin yada birden fazlasının denge konsantrasyonunun direkt olarak tayin edilebildiği birinci grup için çözünürlük, potansiyometri, ekstraksiyon gibi yöntemler verilebilir. Çözeltideki çeşitli türlerin derişimine bağılı olarak sistemin optik, elektriksel vs. özelliklerindeki değişimlerin gözlemlendiği dolaylı yöntemler ise ikinci gruba girer. Kademeli kompleks oluşumunun sözkonusu olduğu durumlarda, denge konsantrasyonlarının direkt olarak hesaplanması için bu ikinci grup yöntemler kullanılmaz (12).

II.2.1. ÇÖZÜNÜRLÜK YÖNTEMLERİ

Eğer metal iyonu çözelti içerisinde az çözünen bir bileşiği haline dönüşüyorsa, değişik ligand derişimlerine karşılık, bu tuzun çözünürlüğünün ölçülmesiyle oluşum sabitleri saptanabilir (13, 14, 15, 16).



şeklinde gösterilebilen denge için, S, MX_n tuzunun mol/lt cinsinden çözünürlüğü olmak üzere;

$$S = (C_M + C_{MA} + C_{MA_2} + \dots) \quad (II.25)$$

yazılabilir. MX_n tuzunun çözünebilen ürünlerinden M iyonlarının denge konsantrasyonu bulunabilir.

$$[M] = \frac{S_n}{[X]^n} \quad (II.26)$$



Bu bağıntılardan, kompleks oluşumunun derecesini hesaplamak mümkündür.

$$\gamma = \frac{C_M}{[M]} = \frac{S [X]^n}{S_n} \quad (II.27)$$

X anyonunun konsantrasyonu, çözünürlük ile direkt olarak ilgilidir.

$$X = nS \quad (II.28)$$

Buradan,

$$\gamma = \frac{n^n S^{n+1}}{S_n} \quad (II.29)$$

elde edilebilir. Eğer kompleks oluşumunun derecesi biliniyorsa, Leden yöntemiyle ardışık oluşum sabitleri hesaplanabilir.

Kompleksin oluşum derecesinin hesaplanabilmesi için, ligandın denge konsantrasyonu, çözünürlük çarpımı ve çözünürlüğünün bilinmesi gerekir. Çözünürlüğün tayini için uygun potansiyometrik veya kondüktometrik işlemlerin desteğine gerek vardır. Eğer ligandın denge konsantrasyonunu direkt olarak saptamak mümkünse, işlemler oldukça kolaylaşır.

II.2.2. SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLER

Eğer bir yada birden fazla renkli kompleksin varolduğu bir sistem söz konusu ise ligand konsantrasyonundaki bir değişiklik sonucu çözeltinin optik özellikleri değişir. Denge konsantrasyonlarının hesaplanması için çözeltinin optik yoğunluğunun ölçülmesi yeterli değildir. Oluşan herbir kompleksin ekstinksiyon katsayısının bilinmesi gerekir.

Sadece bir kompleksin oluştuğu sistemlerde, oluşum sabitlerinin belirlenmesi işlemi genellikle "sürekli değişimler" yöntemi ile yapılır. Birden fazla kompleks oluşumu söz konusu ise bu yöntem yanıltıcı olabilir. Spektrofotometrik yöntemlerin kullanılması oldukça riskli bir iştir. Başka bir yöntemle desteklenmesi gerekir (2, 12).

II.2.3. POLAROGRAFİK YÖNTEMLER

Bu yöntem, son yıllarda özellikle koordinasyon bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında geniş ölçüde kullanılmaktadır. Kompleks oluşumu metal-iyonuna ilişkin polarografik eğrinin yarı dalga potansiyelini değiştireceğinden oluşumun saptanması olasıdır.

Polarografik verilerden ardışık oluşum sabitlerinin belirlenmesi için Leden yöntemi kullanılabilir. Hume ve Deford (17), kadmiyum tiyosiyanat komplekslerinin ardışık oluşum sabitlerini hesaplamak için bu metodu kullanmışlardır. Watters ve Mason (18) da civa-etilendiamin komplekslerini bu yolla incelemişler ve birden fazla türde ligand içeren sistemler için çözüm yollarını göstermişlerdir.

II.2.4. SOLVENT EKSTRAKSİYONU YÖNTEMLERİ

Bu yöntem, oluşan komplekslerden, elektrikçe nötr olan kompleksin, organik bir faza alınarak iki faz arasındaki dağılımının incelenmesi ilkesine dayanır. Bu yöntem ilk kez Morse tarafından civa (II) halojenür sistemlerine uygulanmıştır. Daha sonraki yıllarda geliştirilerek ardışık kompleks oluşumlarının incelenmesinde kullanılmıştır (1).

Sistemde tek çekirdekli komplekslerin oluştuğu ve organik fazın, metali, sadece yüksüz ML_n kompleksi halinde içerdiği kabul edilirse, dağılım sabiti için aşağıdaki bağıntı yazılabilir.

$$k_n = [ML_n]_{org} / [ML_n] \quad (II.30)$$

Metalin iki faz arasındaki dağılım oranı ise,

$$D = [ML_n]_{org} / C_M \quad (II.31)$$

şeklinde dir. ML_n kompleksinin metal derişimine oranı da

$$\alpha_n = [ML_n] / C_M \quad (II.32)$$

olduğundan

$$D = k_n [ML_n] / C_M = k_n \alpha_n \quad (II.33)$$

yazılabilir. (II.20) eşitliğine göre.

$$\alpha_n = \beta_n [L]^n / \gamma$$

olduğundan

$$D = k_n \beta_n [L]^n / \gamma \quad (II.34)$$

oluşum sabitlerinin hesaplanabilmesi için (II.34) bağıntısı aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$[L]^n / D = \gamma / k_n \beta_n = 1/k_n \beta_n + (\beta_1/k_n \beta_n) [L] + (\beta_2/k_n \beta_n) [L]^2 + \dots \quad (II.35)$$

$[L]^n / D$ 'nin $[L]$ 'e karşı değişimi çizilip, eğrinin $[L]=0$ 'a uzatılmasıyla $1/k_n \beta_n$ değeri bulunur. Daha sonraki β_j sabitleri benzer ekstrapolasyon işlemleriyle bulunabilir.

II.2.5. İYON DEĞİŞİMİ YÖNTEMLERİ

Bu yöntem de özellikle başka yöntemlerin uygun olmadığı sistemlerin incelenmesinde kullanılır. Söz konusu yöntemin ardışık kompleks oluşumuna uygulanması Froneaus (1) tarafından başarılmış, diğer bazı araştırmacılar tarafından da kullanılmıştır (2).

Bu yöntem, iyon değiştirici reçine ve çözelti arasındaki ligand veya merkezi iyon dağılımının incelenmesi esasına dayanır.

II.2.6. KİNETİK YÖNTEM

Kompleks ürünlerin varlığında ve yokluğunda, kompleksin denge dissosiasyonunun, bileşenlerden birini içeren herhangi bir reaksiyonun hızının ölçülmesi esasına dayanır.

Bu yöntemle kompleks oluşumunun derecesi veya oluşum fonksiyonu, deneysel verilerden doğrudan doğruya hesaplanabilir. Ancak uygun reaksiyonların az sayıda olması nedeniyle uygulanması sınırlı olmaktadır (1, 12).

II.2.7. DONMA YÖNTEMİ

Eğer bir kompleks sistem yavaş bir şekilde dengeye ulaşıyorsa ya da kompleks yavaş bir şekilde bozunuyorsa bu yöntem kullanılabilir. Tayin edilecek tür, reaksiyon ortamından ayrılarak ya da uygun bir izleyici kullanılarak incelenir.

II.2.8. POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLER

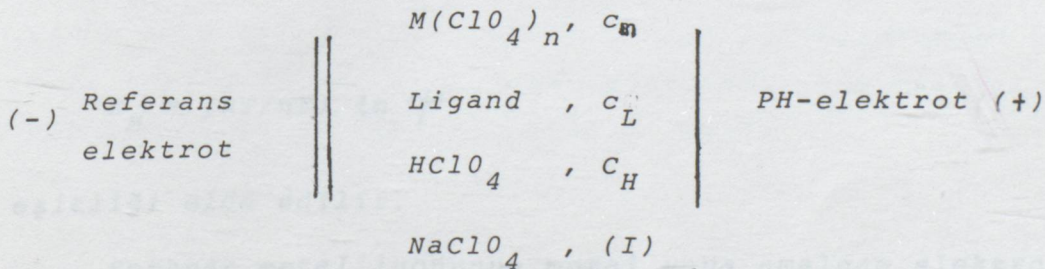
Bu yöntem kompleks oluşumlarının incelenmesinde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Uygun elektrodların bulunması koşuluyla, bir sistemin oluşum sabitleri ligand veya merkezi

iyonun ölçülmesi ile belirlenebilir. Tekniği basit, duyarlılığı yüksektir. İşlemler titrasyon biçiminde yürütüldüğünde hesaplamalar oldukça kolaylaşır.

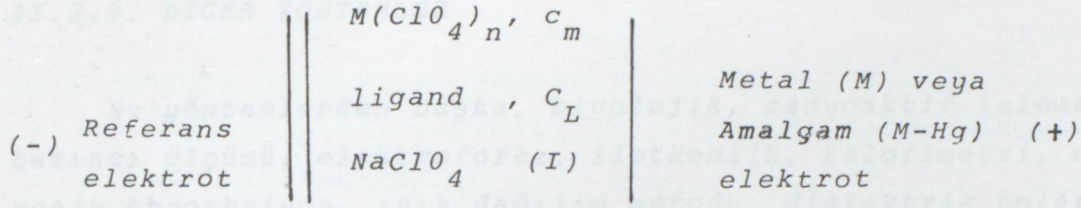
Kompleks oluşum titrasyonlarında, metalik ve Amalgam elektrotlar, oksido-redüksiyon sistemleri, iyon seçici elektrotlar vs., oluşum sabitlerinin hesaplanması amacıyla kullanılmaktadır. Yeni elektrotların önerilmesi ve başarıyla kullanılmasıyla potansiyometrik yöntem önemini hala korumaktadır (19, 20,21,22). Yöntem, hidrojen iyonları konsantrasyonunun potansiyometrik olarak ölçülmesine uygun bütün çelat bileşiklerine uygulanabilir.

Seçilen sistemdeki kompleks oluşumu, kuvvetli ise serbest ligand derişiminin ölçülmesi daha iyi sonuçlar verir. Ancak uygun bir elektrot bulunmuyorsa, kompleks oluşumu zayıf olsa bile ligand ölçümleri ile sonuca gitmek olasıdır.

Serbest ligand derişiminin ölçülmesi için Ag/AgCl, Ag/AgBr gibi elektrotlar kullanılabilir. Kompleks ve çelat yapıcılar asit ya da baz özelliği gösterebildiği için kompleks oluşumuyla PH da değişir. Bu yüzden başta cam, kinhidron ve hidrojen gazı elektrotları olmak üzere çeşitli PH elektrotları kullanılabilir. Bu gibi durumlarda kullanılan düzenek aşağıdaki gibidir.



Serbest metal derişiminin ölçülerek komplekslerin oluşum sabitlerinin hesaplanması Leden tarafından başarıyla uygulanmıştır (1,2). Bu tür ölçümlerde ise aşağıdaki gibi bir düzenek kullanılabilir.



Yukardaki pilin elektromotor kuvveti :

$$E = e_{RE} - e^O - (RT/nF) \ln [M] \quad (II.36)$$

$$E = E_k - (RT/nF) \ln [M]$$

Burada, e_{RE} , sıvı temas potansiyelini de içeren, referans yarı pilinin elektrot potansiyelini, e^O da $M^{n+}/M(Hg)$ elektrodunun standart pil potansiyelini ifade etmektedir. Başlangıçta $c_L = 0$ olduğundan $[M] = c_M$ dir. Gözlenen potansiyel

$$E_O = E_k - (RT/nF) \ln c_M \quad (II.37)$$

Bu eşitlik, (II.36) eşitliğinden çıkartılırsa,

$$E_M = E - E_O = (RT/nF) \ln (c_M/[M]) \quad (II.38)$$

elde edilir. $c_M/[M] = \gamma$ olduğundan

$$E_M = (RT/nF) \ln \gamma \quad (II.39)$$

eşitliği elde edilir.

Serbest metal iyonunun metal veya amalgam elektrotlarla belirlenmesi, zayıf ve orta derecede kuvvetli sistemler için çok uygundur. Kompleks oluşumu çok kuvvetli olursa, $c_L \ll c_M$ olduğu sürece $[L] \ll c_L$ olacağından $[L]$ değerlerinin belirlenmesi zorlaşır.

II.2.9. DİĞER YÖNTEMLER

Bu yöntemlerden başka, biyolojik, radyoaktif izleme, buhar basıncı ölçümü, elektroforez, iletkenlik, kalorimetri, ultrasonik absorpsiyon, ışık dağılım metodu, dielektrik polarizasyon, ultrasantrifügasyon, ebulyoskopi, kriyoskopi, magnetik susseptibilite, optik ve magneto-optik rotasyon, NMR, Raman ve IR spektroskopisi yöntemleri ile de benzer çalışmalar yapılabilir(23)

II.3. OLUŞUM SABİTLERİNİ BELİRLEME YÖNTEMLERİ

Oluşum sabitlerinin hesaplanması konusunda literatürde birçok bilgi bulmak olasıdır (2, 24, 25). Yalnız bir kompleks türün bulunduğu sistemler için, örneğin, spektrofotometrik, çözünürlük gibi yöntemlerle bazı spesifik çalışmalar yapılmıştır (13-16, 26-33) Ancak uygulama alanlarını daha geniş ve getirdiği sonuçlar bakımından daha anlamlı olan yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemleri grafik, nümerik ve eğri uydurma yöntemleri olarak sınıflandırabiliriz. Bunlardan eğri uydurma yöntemi artık pek kullanılmamaktadır.

II.3.1. GRAFİK YÖNTEMLER

β_n veya k_n kararlılık sabitleri, mononükleer sistemler için $\alpha_n = F(L)$, $\chi = F(L)$ ve $\tilde{n} = F(L)$ ilişkilerinden yararlanılarak saptanır. Bu ilişkileri kurabilmek için serbest ligand konsantrasyonu $[L]$ 'in bilinmesi gerekir.

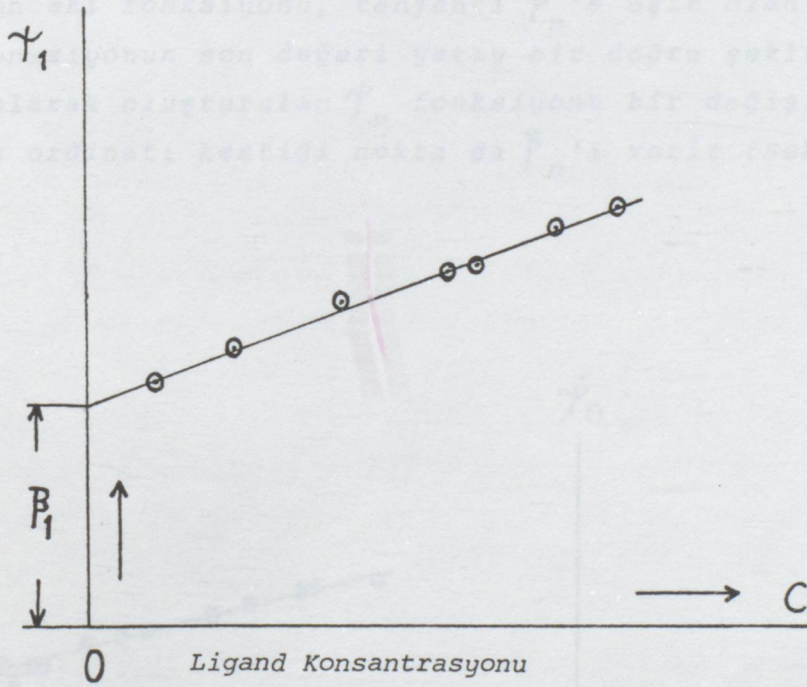
II.3.1.1. χ ve $[L]$ DEĞERLERİNDEN OLUŞUM SABİTLERİNİN SAPTANMASI

χ , (II.1.) bölümde belirtildiği gibi $[L]$ 'in bir fonksiyonudur. Bu yüzden deneysel ölçümlerle $[L]$ ve buna karşılık gelen χ değerleri elde edilirse, oluşum sabitleri Leden yöntemiyle kolayca belirlenebilir. Elde edilen $[L]$ ve χ değerleriyle

yeni fonksiyonlar elde edilebilir ve aranan değerler grafiksel ekstrapolasyonla bulunabilirler. Bu fonksiyonlar şu şekilde oluşturulabilmektedir.

$$\gamma_1 = \frac{\gamma - 1}{[L]} = \beta_1 + \beta_2 [L] + \beta_3 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^{n-1} \quad (II.40)$$

γ_1 ordinat, $[L]$ apsis ekseninde gösterilerek elde edilen doğrunun $[L] = 0$ noktasına ekstrapolasyonu ile β_1 değeri bulunur (Şekil II.3.1).



Şekil II.3.1. Leden yöntemiyle β_1 sabitinin bulunması.

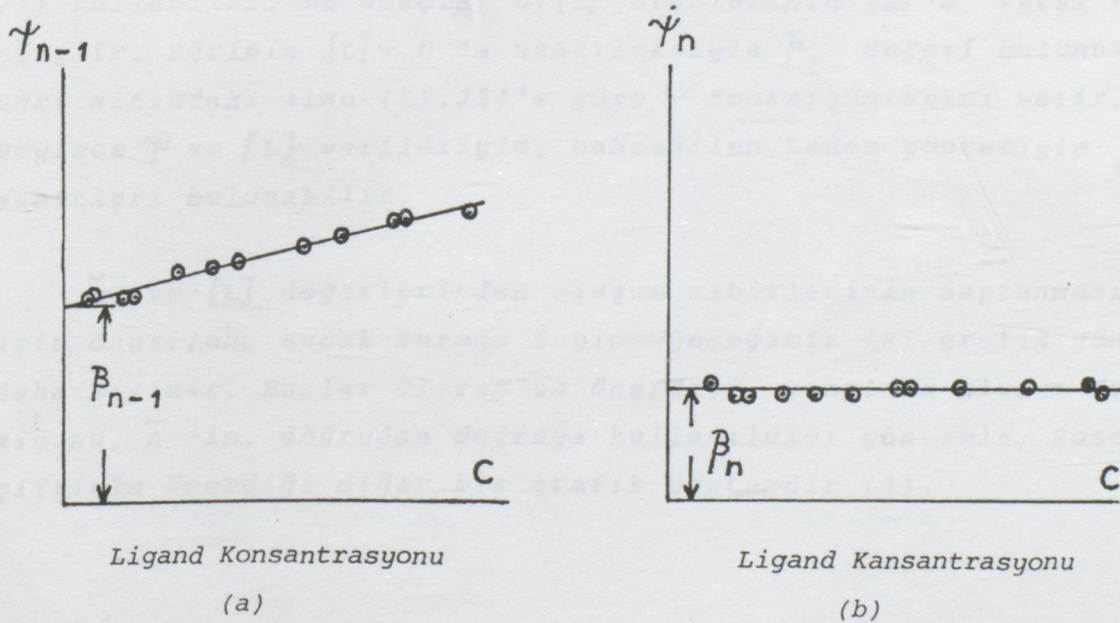
Şimdi yeni bir fonksiyon verilebilir.

$$\gamma_2 = \frac{\gamma_1 - \beta_1}{[L]} = \beta_2 + \beta_3 [L] + \dots + \beta_n [L]^{n-2} \quad (II.41)$$

β_2 değeride $[L] = 0$ ekstrapolasyonu ile bulunabilir. Aynı yöntemle değişik fonksiyonlar yazılabilir.

$$\gamma_i = \frac{\gamma_{i-1} - \beta_{i-1}}{[L]} = \beta_i + \beta_{i+1} [L] + \dots + \beta_n [L]^{n-1} \quad (II.42)$$

Bu şekilde bütün sabitler bulunabilir. Bu fonksiyonun sondan bir önceki fonksiyonu, tanjantı β_n 'e eşit olan bir doğru verir ve fonksiyonun son değeri yatay bir doğru şeklindedir. Yani son olarak oluşturulan γ_n fonksiyonu bir değişim göstermez. Bunun ordinatı kestiği nokta da β_n 'i verir (Şekil II.3.2.).



Şekil II.3.2. Leden yöntemiyle, a) Son (β_n), b) Sondan bir önceki (β_{n-1}) oluşum sabitlerinin bulunması.

Lineer olmayan ekstrapolasyonla elde edilen fonksiyonların değerleriyle yapılan daha sonraki hesaplamalarda yetersizlik görülebilir. Her yeni β değeri önceki β değerinin hatalarını içerir. Bu yüzden, en gerçek değerler β_1 ve β_2 için elde edilebilir (1, 11, 25).

II.3.1.2. α_j ve $[L]$ DEĞERLERİNDEN OLUŞUM SABİTLERİNİN SAPTANMASI

Denel ölçümlerle $[L]$ ve buna karşı gelen α_j değerleri belirlenmişse $\alpha_j = \beta_j [L]^j / \gamma$ olduğundan γ / β_j oranları bulunabilir. Böylece γ / β_j 'nin $[L]$ 'e karşı çizilen eğrisinin ekstrapolasyonu ile $1/\beta_j$ ve $\beta_1/\beta_j, \dots, \beta_N/\beta_j$ oranları belirlenebilir.

II.3.1.3. $\tilde{n}$ ve $[L]$ DEĞERLERİNDEN OLUŞUM SABİTLERİNİN SAPTANMASI

Ölçümler sonucu $\tilde{n}$ ve $[L]$ değerleri bulunmuşsa γ fonksiyonu hesaplanabilir. Bunun için Froneaus integrali (Denklem. II. 23) kullanılır. Bu amaçla $\tilde{n}/[L]$ oranlarının $[L]$ 'e karşı eğrisi çizilir. Eğrinin $[L] = 0$ 'a uzatılmasıyla β_1 değeri bulunur. Eğri altındaki alan (II.23) 'e göre γ fonksiyonlarını verir. Böylece γ ve $[L]$ verileriyle, bahsedilen Leden yöntemiyle β_j sabitleri bulunabilir.

$\tilde{n}$ ve $[L]$ değerlerinden oluşum sabitlerinin saptanması için önerilen, ancak burada deyinmeyeceğimiz iki grafik yöntem daha bilinir. Bunlar Olerup'un önerdiği, kompleks oluşum fonksiyonu, $\tilde{n}$ 'in, doğrudan doğruya kullanıldığı yöntemle, Rosotti çiftinin önerdiği diğer bir grafik yöntemdir (1).

II.3.2. NÜMERİK YÖNTEMLER

Bu yöntemde deneysel veriler, kompleks oluşumunu belirleyen temel bağıntılardan birine uygulanarak çözülür. İşlem ya bir basamakta ya da ardışık yaklaşımlar yolu ile çeşitli basamaklar üzerinden yürütülür. Oluşturulan lineer denklem sisteminin doğrudan doğruya çözümü yapılarak β_j sabitleri hesaplanabilir. Bu amaçla hazırlanmış çok sayıda bilgisayar programı mevcuttur. Bu şekilde, çok uzun süren ve yorucu olan işlemler kolaylıkla yapılabilmektedir.

III. DENEYSEL BÖLÜM

III.1. ELEKTRODUN TANITILMASI

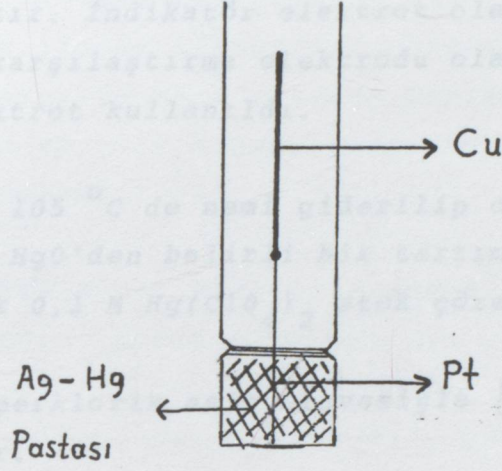
Amalgam elektrotlar bazı üstünlükleri nedeniyle metal elektrotlardan üstün tutulmaktadır. Çünkü, bu tip elektrotlar, saf metal-metal iyonu elektrotlarına oranla, daha hızlı olarak dengeye ulaşırlar. Aynı zamanda, aktiviteleri çok yüksek olduğundan saf metalik halde kullanılamayan bazı metallerin, civa ile amalgamlaştırılması sonucu aktiviteleri azaltılabilir ve böylece daha kullanışlı hale sokulabilirler. Buna ek olarak saf metal elektrotlarda, çok düşük orandaki yabancı maddelerin, elektrot potansiyelinde çok büyük değişmelere neden olmasına karşılık, amalgam elektrotlarda bu hatalar minimum düzeyde olur (34, 35).

Skobets ve Kavetskii (36), küresel bir Ag-Hg elektrodu, Cooke (37), civaya batırılmış gümüş teli, Shapovah (38), amalgamlaştırılmış gümüş tel elektrodu ile çalışmışlardır. Son yıllarda amalgam elektrotlarla ilgili birçok çalışma sürdürülmektedir (39, 40, 41).

Denemelerde kullanılan gümüş-civa pasta elektrodu, gümüş nitrat çözeltisinin hidrokinon ile indirgenmesinden elde edilen metalik gümüşün eterle yıkanıp organik atıklardan ayrıldıktan sonra, % 60 civa içerecek şekilde civa ile havanda ezilerek, pasta kıvamına getirilmesi ve içinde platin tel bulunan iki bölmeli bir cam boruya doldurulmasıyla elde edildi. Yüzeyi daha sonra bir spatül yardımıyla düzeltildi (Şekil III.1.1). Denemeler sırasında elektrot yüzeyinin aynı şekilde düzeltilmesi gerekmektedir. Elektrodun alanı $0,407 \text{ cm}^2$ 'dir (42, 43).

III.2. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE DİĞER AYGITLAR

Potansiyel ölçümleri, Mettler Verisolu E 510 pH-metre ile yapıldı. Titrasyonda, Metrohm 845 otomatik titratör kullanılmıştır. İndikatör olarak olarak, gümüş-gümüş pasta elektrodu, karşıelektrot olarak da KNO_3 ile doygun kalomel elektrot kullanıldı.



Şekil III.1.1. Ag-Hg Pasta Elektrodu.

III.2. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE DİĞER AYGITLAR

Potansiyel ölçümleri, Metrohm Heriseau E 510 PH-metre ile yapıldı. Titrasyonda, Metrohm E 415 otomatik titratörü kullanılmıştır. İndikatör elektrot olarak, gümüş-civa pasta elektrodu, karşılaştırma elektrodu olarak da KNO_3 ile doygün kalomel elektrot kullanıldı.

Etüvde 105°C de nemi giderilip desikatörde bekletilen sarı renkli HgO 'den belirli bir tartım alınıp perklorik asitte çözülerek $0,1 \text{ M Hg}(\text{ClO}_4)_2$ stok çözeltisi hazırlanmıştır.

Yine, perklorik asit ilavesiyle $[\text{HClO}_4] = 0,75$ olması sağlanmıştır.

NaCl çözeltisi de nemi giderilmiş saf NaCl 'den belirli bir tartım alınarak, 10^{-2} M olacak şekilde hazırlandı.

Denemelerde kullanılan tüm reaktifler analitik saflıktadır. Su olarak bidestile su kullanılmıştır.

III.3. İŞLEM SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Stok $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinden 10 ml alınarak üzerine 5'er ml keton ilave edildi. Böylece, ketonil-civa (RHg^+) katyonu oluşturuldu. Reaksiyonun tamamen bittiğinden emin olmak için bu karışımlar 1 gece bekletildi. Çözeltinin deney hacmine (50 ml) tamamlanması bu süre sonunda yapılmıştır. Çünkü, reaksiyon hızının keton ve asit konsantrasyonuna birinci dereceden bağlı olduğu bilinmektedir (7).

Bu çözeltilerden 5'er ml alınarak 50 ml'ye tamamlandı. Son durumda HClO_4 konsantrasyonu $1,5 \times 10^{-2}$ M olmaktadır.

Titrant olarak kullanılan NaCl çözeltisi 10^{-2} M olduğundan, titrasyon süresince iyon şiddeti yaklaşık olarak sabit kabul edilebilir. Çünkü alınan $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisi 2×10^{-3} M konsantrasyonundadır.

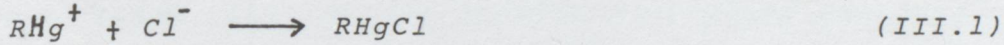
Çalışmada 4 ayrı keton incelenmiş, ayrıca her ketonun oluşturduğu komplekslerin oluşum sabitleri üzerine, çözücü etkisinin araştırılması amacıyla değişik etil alkol yüzdeli ortamlarda deneyler tekrarlanmıştır.

Titrasyonun hızı, çözeltinin dengeye ulaşması amacıyla dakikada yaklaşık 1 ml olarak seçilmiştir.

III.4. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Civa (II) iyonlarıyla ketonlar arasındaki reaksiyon oluşturulduktan sonra NaCl ile titrasyon yapılmıştır. Tablo.1,2,3 ve 4'de her bir keton için en düşük ve en yüksek alkol yüzdeli çözeltilerdeki potansiyel ve titrant hacmi değerleri, karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla yan yana verilmektedir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesiyle karakteristik olan "S" şeklinde eğriler elde edilmiştir (Şekil. 1,2,3,4). Dönüm noktalarının doğru bir şekilde bulunabilmesi için $(dE/dV)-(V)$ türev eğrileri çizilmiştir.

Titrasyon eğrilerinden giderek kompleksin kararlılık sabitlerini bulabiliriz. Kompleksleşme reaksiyonunu basitlik amacıyla,



şeklinde yazabiliriz. Burada R, bir hidrojenini vermiş ketonu göstermektedir. Reaksiyonun denge sabiti aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$K = \frac{[RHgCl]}{[RHg^+][Cl^-]} \quad (III.2)$$

Eşdeğerlik noktasında, $[RHg^+] = [Cl^-]$ olacağından

$$K = \frac{[RHgCl]_{eşd}}{[RHg^+]^2} \quad (III.3)$$

$$[RHg^+] = \sqrt{\frac{[RHgCl]_{eşd}}{K}} \quad (III.4)$$

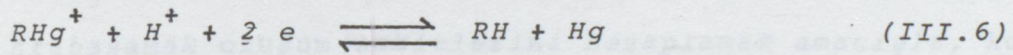
bağıntıları yazılabilir.

Eşdeğerlik noktasından sonra herhangi bir noktada,

$$[RHg^+]_x = \frac{[RHgCl]_x}{K[Cl^-]_x} \quad (III.5)$$

olarak alınabilir.

Öte yandan, indikatör elektrot olarak kullanılan pasta elektrot, ketonil-civa katyonunun bir elektrodu gibi davran-
dığından, potansiyel RHg^+ iyonunun konsantrasyonuna bağlı ola-
rak değişir. Başlangıçta alınan keton miktarı çok büyük oldu-
ğundan konsantrasyonu sabit olarak kabul edilebilir. Tural (7),
bu katyonun polarografik indirgenme mekanizmasını incelediğin-
de, söz konusu katyonun asitli sulu ortamda $PH < 2$ olduğunda
iki elektronlu, tek basamaklı



reaksiyonuyla gösterilen bir indirgenmeye uğradığını saptamış-
tır. Buna dayanarak elektromotor kuvveti eşitliğini,

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \log [RHg^+] \quad (III.7)$$

şeklinde yazabiliriz. Bu eşitliği eşdeğer nokta ve herhangi
bir andaki değeri için yazarsak,

$$E_{eşd} = E^0 + \frac{RT}{2F} \log \sqrt{\frac{[RHgCl]_{eşd}}{K}} \quad (III.8)$$

$$E_x = E^0 + \frac{RT}{2F} \log \frac{[RHgCl]_x}{K[Cl^-]_x} \quad (III.9)$$

bağıntıları bulunur. (III.8) ile (III.9) eşitliklerinden ΔE potan-
siyel farkı için

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \log K^{1/2} + \log [RHgCl]_{eşd}^{1/2} - \log [RHgCl]_x + \log [Cl^-]_x \quad (III.10)$$

bulunur. Buradan,

$$\log K^{1/2} = \frac{2F \Delta E}{RT} - \log [RHgCl]_{eşd}^{1/2} + \log [RHgCl]_x - \log [Cl^-]_x \quad (III.11)$$

ifadesini bulabiliriz. $[RHgCl]_x$, $[Cl^-]_x$, $[RHgCl]_{eşd}$ ve ΔE farkları grafik değerlerinden kolaylıkla hesaplanabilir. Eğri-nin plato bölgesinden alınan 10 değerle hesaplanan $\log K$ değer-leri Tablo 5, 6, 7, 8'de verilmiştir.

Elde edilen değerler ketonil-civa katyonlarının klorür ile sağlam kompleksler verdiğini ve alkol oranının arttırıl-masıyla oluşum sabitlerinin de arttığını göstermektedir.

Arabasamak oluşum sabitlerini hesaplamak amacıyla, komp-leks oluşum basamaklarını yazarak, uygun bir ψ fonksiyonu elde edebiliriz.



$$K_1 = \frac{[RHgCl]}{[RHg^+][Cl^-]} = \beta_1 \quad (III.13)$$



$$K_2 = \frac{[RHgCl_2^-]}{[RHgCl][Cl^-]} = \beta_2 = K_1 \cdot K_2 \quad (III.15)$$

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[RHgCl_2^-]}{[RHg^+][Cl^-]^2}$$

$$K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \frac{[RHgCl_n^{(n-1)-}]}{[RHg^+][Cl^-]^n} = \beta_n \quad (III.16)$$

Toplam $[RHg^+]$ derişimi,

$$\sum [RHg^+] = [RHg^+] + [RHgCl] + [RHgCl_2^-] + \dots + [RHgCl_n^{(n-1)-}] \quad (III.17)$$

$$\gamma = \frac{\sum [RHg^+]}{[RHg^+]} = 1 + \beta_1 [Cl^-] + \beta_2 [Cl^-]^2 + \dots + \beta_n [Cl^-]^n \quad (III.18)$$

Buradan,

$$\frac{\gamma - 1}{[Cl^-]} = \beta_1 + \beta_2 [Cl^-] + \dots + \beta_n [Cl^-]^{n-1} \quad (III.19)$$

elde edilebilir. (III.7) eşitliğı gözönüne alınarak herhangi bir andaki ve başlangıçtaki elektromotor kuvveti eşitlikleri 20 °C için, aşağıdaki gibi yazılır.

$$E_B = E^O + 29,07 \log [RHg^+] \quad (III.20)$$

$$E_x = E^O + 29,07 \log \sum [RHg^+] \quad (III.21)$$

(III.20) ile (III.21) eşitlikleri birbirinden çıkarılırsa,

$$\frac{\Delta E}{29,07} = \log \frac{\sum [RHg^+]}{[RHg^+]} = \log \gamma$$

$$\gamma = 10^{\Delta E / 29,07} \quad (III.22)$$

elde edilir.

Denge klorürünün aşırı katılan klorür yanında ihmal edilmesiyle, plato bölgesinden 10 değer alınarak $[Cl^-]$, γ , $(\gamma-1)/[Cl^-]$ hesaplandı (Tablo 9, 10, 11, 12). Daha sonra $(\gamma-1)/[Cl^-]$ - $[Cl^-]$ grafikleri çizildi (Şekil 5, 6, 7, 8).

Elde edilen doğruların $[Cl^-] = 0$ noktasındaki değerinden β_1 , eğiminden ise β_2 değerleri hesaplandı (Tablo 13, 14, 15, 16).

β_1 değeri elde edildikten sonra $(\gamma_1 - \beta_1)/[Cl^-]$ - $[Cl^-]$ grafikleri çizildiğinde, bu ikinci fonksiyonun bir değişim göstermediği gözlemlendi. Bir başka deyişle $[RHg^+]$ iyonu klorürle en fazla $RHgCl_2^-$ kompleksini verebilmektedir (Şekil 9, 10, 11).

Tablo 1. Etil-metil keton için 10^{-2} M NaCl ile titrasyonda E, V değerleri.

NaCl (ml)	E (mV)	
	Alkolsüz	% 80
0	-162	-136,5
1	-152	-132
2	-143	-127
3	-134	-121,5
4	-127	-115
5	-119	-107
6	-112	-96
7	-104	-80
8	-92	-34
9	-75	21
9,5	-61	34
10	-44	42
11	-24	55
12	-15	62
13	-9	67
14	-3	70
15	2	72
16	5	74
17	8,5	76
18	11,5	77,5
19	13	79
20	14,5	80,5
21	15,5	81,5
22	17	82,5
23	18,5	83
24	19,5	84
25	20,5	85
30	25,5	86

Tablo 2. Aseton için 10^{-2} M NaCl ile 10^{-2} M NaCl ile titrasyonda E, V değerleri.

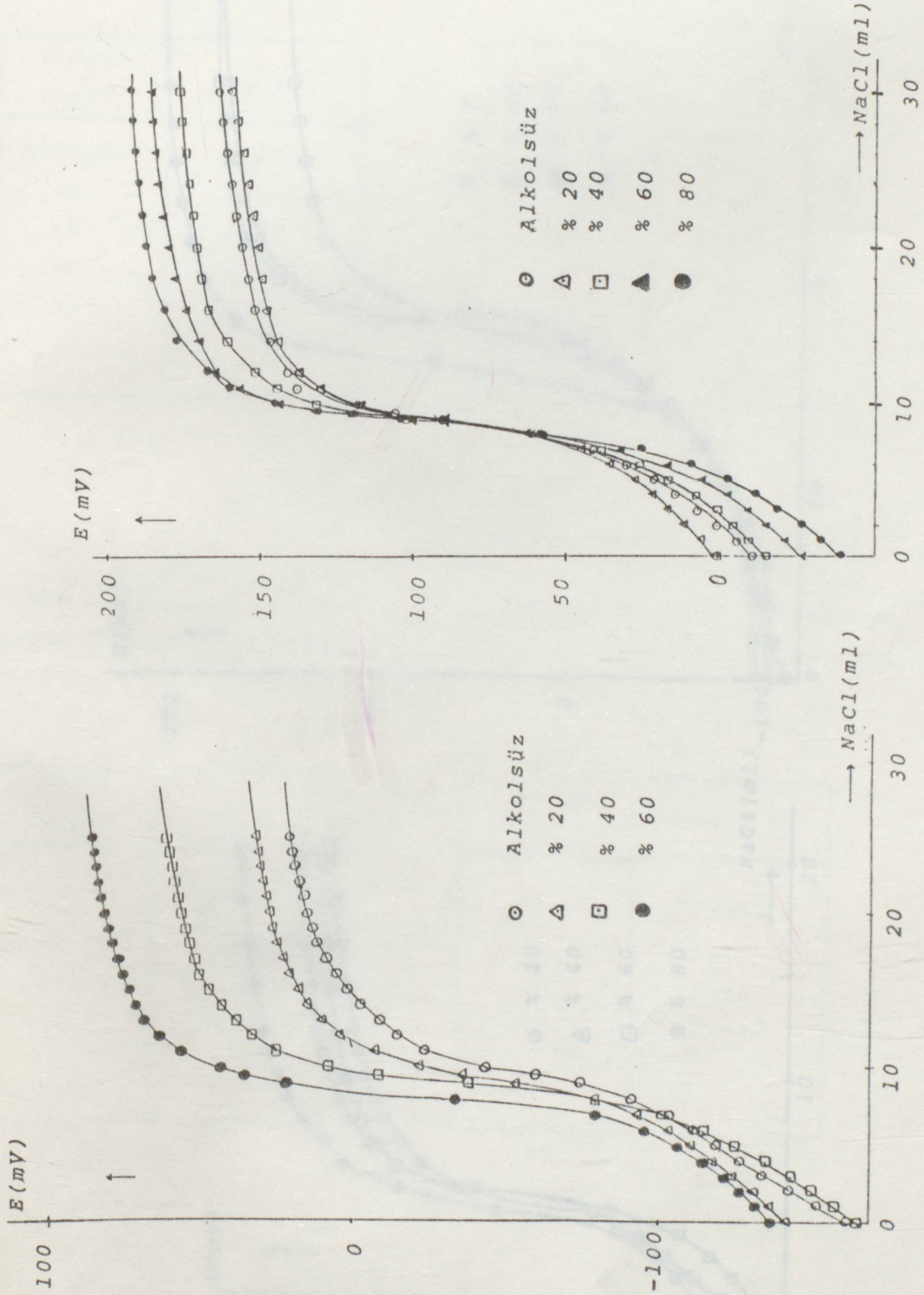
NaCl (ml)	E (mV)	
	Alkolsüz	% 80
0	-11	-40
1	-6	-33
2	1	-27
3	7	-19
4	14	-11
5	21	-1
6	30	10
7	41	26
8	57	58
9	90	105
9,5	106	133
10	118	146
11	132	163
12	141	171
13	145	176
14	147	181
15	150	183,5
16	152	185
17	153	187,5
18	154	189
19	155	190,5
20	156	191,5
21	156,5	192,5
22	158	193
23	158,5	194
24	159	195
25	160	195,5
30	163	198,5

Tablo 3. İzo-butil,metil
keton için 10^{-2} M NaCl
ile titrasyonda E,V
değerleri.

NaCl (ml)	E (mV)	
	% 7	% 80
0	- 99	- 114
2	- 98	- 107
4	- 97	- 101
6	- 94	- 95
8	- 89	- 89
10	- 82	- 81
12	- 70	- 68
14	- 53	- 37
15	- 40	- 10
16	- 25	71
17	- 7	155
18	18	171
18,5	55	178
19	80	182
20	103	187
21	115	191
22	124,5	195
23	128,5	197,5
24	132	200
25	135,5	201,5
26	138	203
27	141	204
28	144	205
29	146,5	206
30	149	207
31	151	208
35	155	210

Tablo 4. 1-fenil-2-butonon
için 10^{-2} M NaCl ile titrasyonda
E,V değerleri.

NaCl (ml)	E (mV)	
	% 20	% 80
0	- 12	1
1	2	10
2	16	21
3	30	39
4	50	95
5	106	140
6	141	165
7	150	174
8	157	184
9	161	192
10	166	196
11	169	200
12	170,5	203
13	172,5	205,5
14	174	208
15	175,5	209,5
16	177	211
17	178,5	212
18	180	213
19	181	214
20	182	215
25	184	217



Şekil 1. Etil-metil keton için $10^{-2} M$ NaCl ile titrasyonda E-V değişimi.

Şekil 2. Aseton için $10^{-2} M$ NaCl ile titrasyonda E-V değişimi.

Tablo 5. Etil-metil Keton için bulunan Log K değerleri.

% Alkol (v/v)	Log K
20	8,52
40	9,52
60	10,52
80	11,52

Tablo 6. İzobutanol için bulunan Log K değerleri.

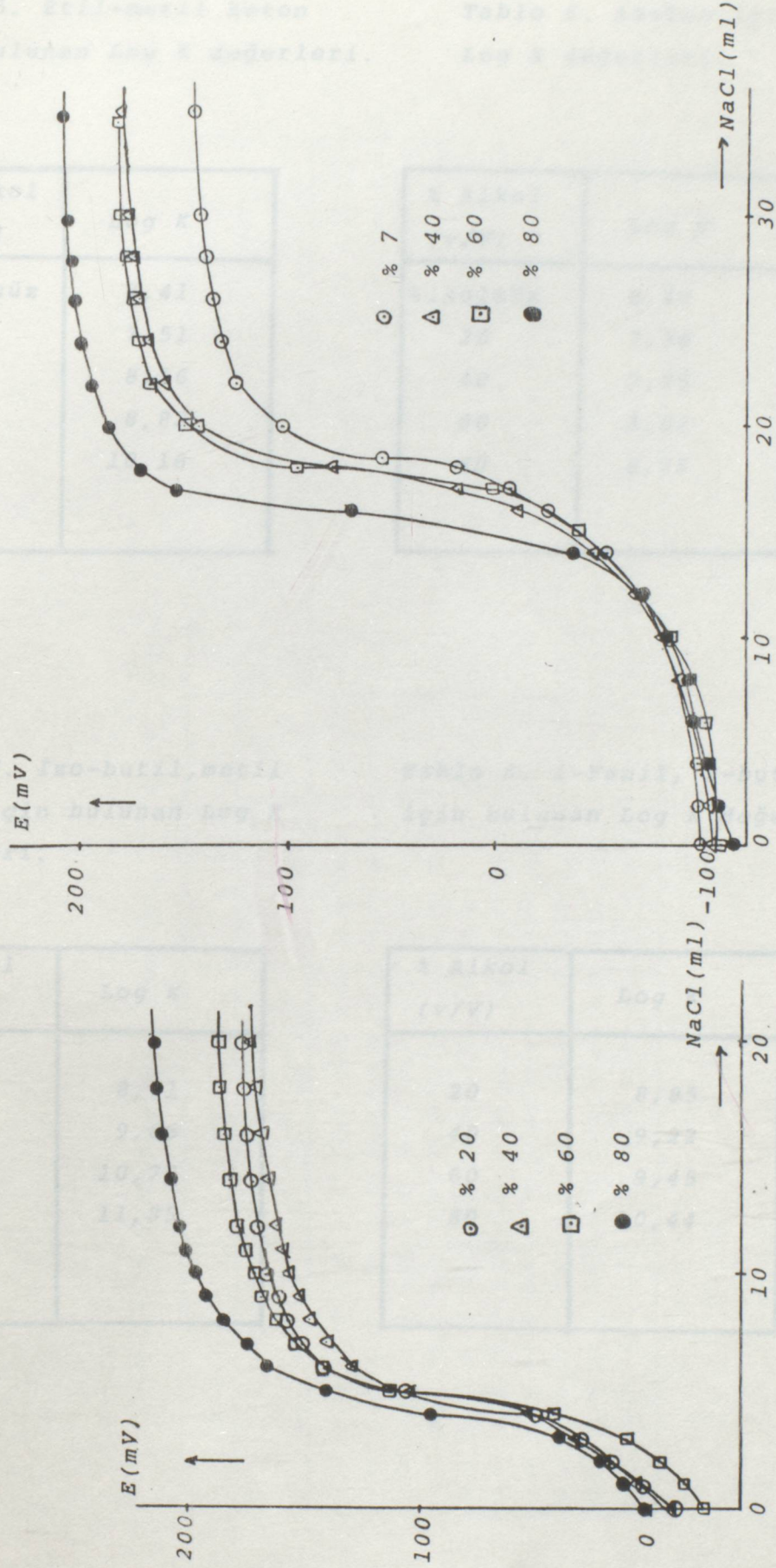
% Alkol (v/v)	Log K
20	8,52
40	9,52
60	10,52
80	11,52

Tablo 7. İzobutanol, metil keton için bulunan Log K değerleri.

% Alkol (v/v)	Log K
20	8,52
40	9,52
60	10,52
80	11,52

Tablo 8. 2-Butanol için bulunan Log K değerleri.

% Alkol (v/v)	Log K
20	8,52
40	9,52
60	10,52
80	11,52



Şekil 3. 1-Fenil, 2-Butanol için $10^{-2}M$ NaCl ile titrasyonda E-V değişimi.

Şekil 4. İzobutanol, metil keton için $10^{-2}M$ NaCl ile titrasyonda E-V değişimi.

Tablo 5. Etil-metil keton için bulunan Log K değerleri.

% Alkol (v/V)	Log K
Alkolsüz	7,41
20	7,51
40	8,16
60	8,82
80	10,16

Tablo 6. Aseton için bulunan Log K değerleri.

% Alkol (v/V)	Log K
Alkolsüz	6,49
20	7,36
40	7,95
60	8,02
80	8,75

Tablo 7. İzo-butil,metil keton için bulunan Log K değerleri.

% Alkol (v/V)	Log K
7	8,71
40	9,86
60	10,79
80	11,85

Tablo 8. 1-Fenil, 2-butanon için bulunan Log K değerleri.

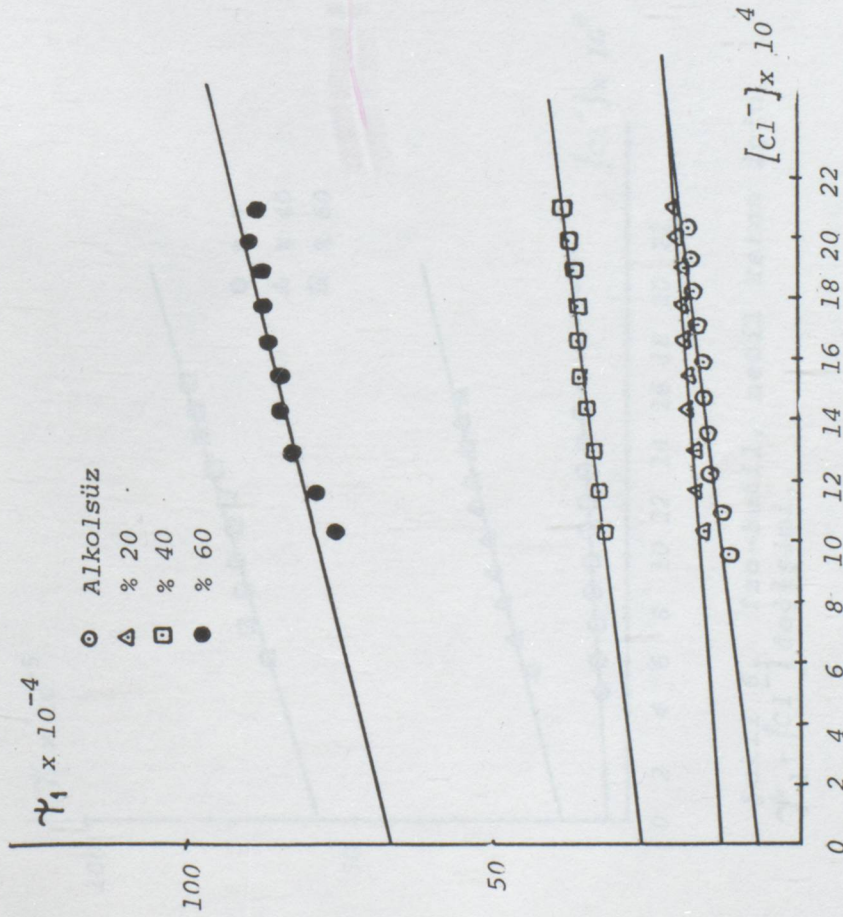
% Alkol (v/V)	Log K
20	8,85
40	9,22
60	9,45
80	10,44

Tablo 9. Etil-metil keton için hesaplanan $[Cl^-]$, γ , γ_1 , γ_2 değerleri.

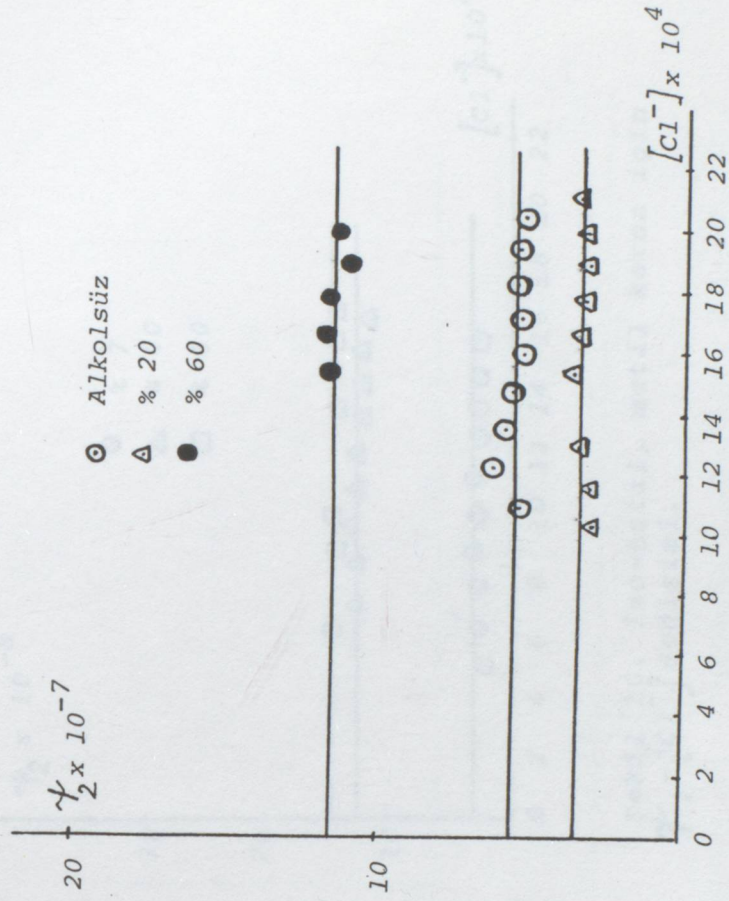
Alkolsüz			% 20			% 40			% 60			% 80		
$[Cl^-]$ $\times 10^4$	γ $\times 10^{-1}$	γ_2 $\times 10^{-7}$	$[Cl^-]$ $\times 10^4$	γ $\times 10^{-1}$	γ_2 $\times 10^{-7}$	$[Cl^-]$ $\times 10^4$	γ $\times 10^{-1}$	γ_2 $\times 10^{-7}$	$[Cl^-]$ $\times 10^4$	γ $\times 10^{-1}$	γ_2 $\times 10^{-7}$	$[Cl^-]$ $\times 10^4$	γ $\times 10^{-2}$	γ_2 $\times 10^{-7}$
9,54	10,70	11,11	4,38	10,23	15,90	15,45	3,01	10,23	32,44	31,63	5,67	10,23	77,55	75,73
10,89	14,12	12,87	5,45	11,57	18,64	16,03	3,16	11,57	38,01	32,78	6,00	11,57	90,86	78,46
12,20	17,91	14,60	6,28	12,87	21,83	16,89	3,51	12,87	42,81	33,19	5,72	12,87	106,45	82,66
13,47	20,17	14,90	5,91	14,13	25,58	18,04	4,01	14,13	48,21	34,05	5,82	14,13	119,88	84,77
14,71	22,72	15,37	5,73	15,35	27,69	17,98	3,65	15,35	54,29	35,30	6,17	15,35	129,77	84,47
15,91	24,59	15,38	5,31	16,55	29,97	18,05	3,43	16,55	58,77	35,45	5,81	16,55	142,71	86,16
17,08	27,69	16,15	5,39	17,70	32,44	18,27	3,33	17,70	63,61	35,88	5,68	17,70	154,47	87,21
18,22	31,18	17,06	5,55	18,83	35,12	18,60	3,31	18,83	68,86	36,52	5,67	18,83	164,57	87,34
19,32	33,76	17,41	5,42	19,93	38,01	19,03	3,34	19,93	74,53	37,34	5,77	19,93	178,14	89,33
20,40	36,54	17,86	5,35	21,00	41,15	19,54	3,41	21,00	80,68	38,37	5,97	21,00	185,34	88,21

Tablo 10. İzo-butil, metil-keton için hesaplanan $[Cl^-]$, γ , γ_1 , γ_2 değerleri.

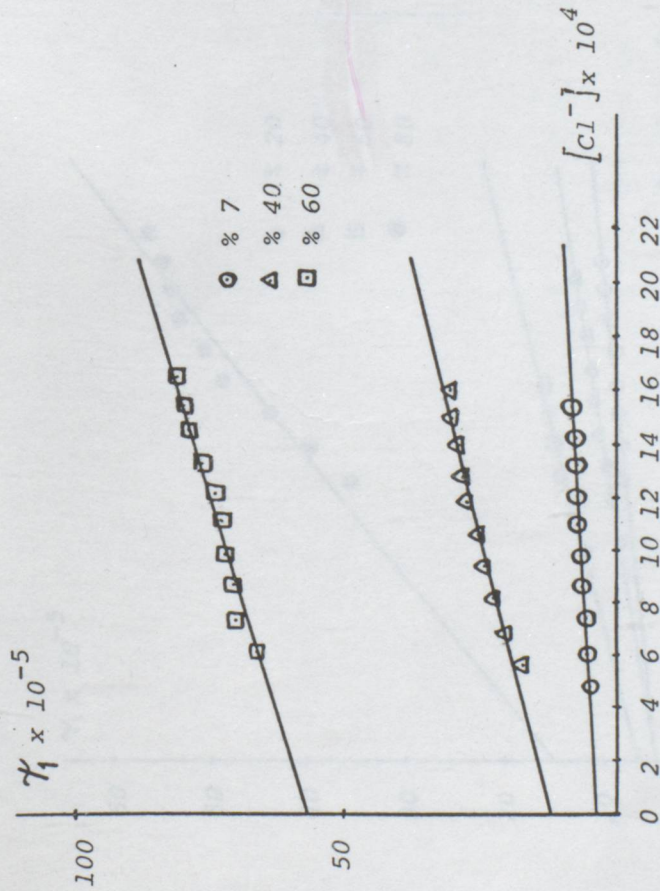
% 7			% 40			% 60			% 80		
$[Cl^-]$ $\times 10^4$	γ $\times 10^{-1}$	γ_2 $\times 10^{-5}$	$[Cl^-]$ $\times 10^4$	γ $\times 10^{-1}$	γ_2 $\times 10^{-5}$	$[Cl^-]$ $\times 10^4$	γ $\times 10^{-2}$	γ_2 $\times 10^{-5}$	$[Cl^-]$ $\times 10^4$	γ $\times 10^{-3}$	γ_2 $\times 10^{-8}$
4,86	24,60	5,03	5,69	98,35	17,25	6,11	40,92	66,90	8,33	18,43	221,20
6,16	33,75	5,46	6,98	146,15	20,90	7,39	51,90	70,20	9,59	22,46	234,20
7,43	44,55	5,98	8,24	185,34	22,47	8,65	60,81	70,30	10,81	27,38	253,30
8,66	56,50	6,50	9,46	235,05	24,83	9,86	71,24	72,20	12,00	30,84	257,00
9,87	66,20	6,70	10,66	275,40	25,83	11,05	80,23	72,60	13,16	34,73	264,00
11,04	77,55	7,01	11,82	322,70	27,29	12,20	90,35	74,00	14,28	37,59	263,20
12,18	87,30	7,16	12,95	363,30	28,05	13,30	101,75	76,50	15,38	40,69	264,60
13,29	98,35	7,39	14,05	409,20	29,11	14,43	114,59	79,40	16,45	44,05	267,70
14,28	110,75	7,74	15,12	460,80	30,46	15,50	124,04	80,00	17,50	47,68	272,40
15,43	124,70	8,07	16,17	498,80	30,84	16,54	134,26	81,10	18,52	51,61	278,60



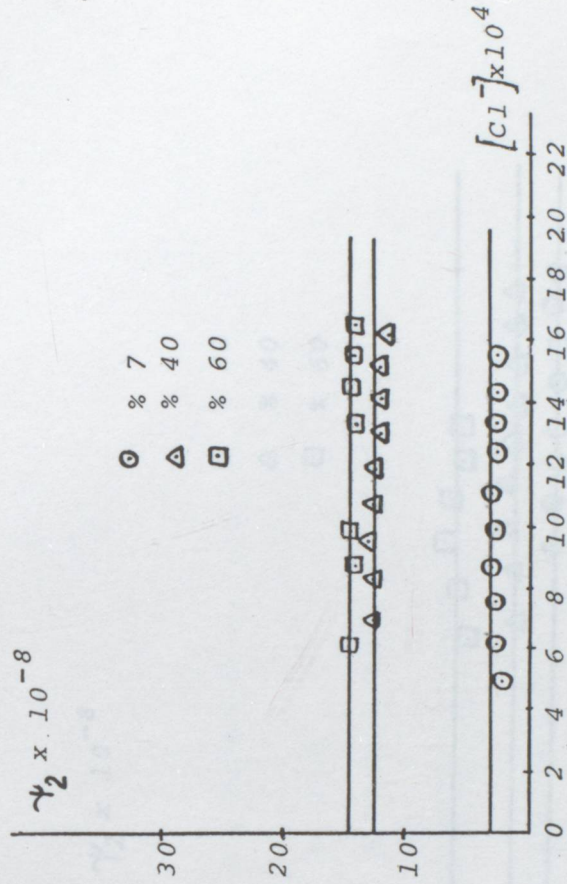
Şekil 5. Etil-metil keton için $\gamma_1 - [Cl^-]$ değişimi.



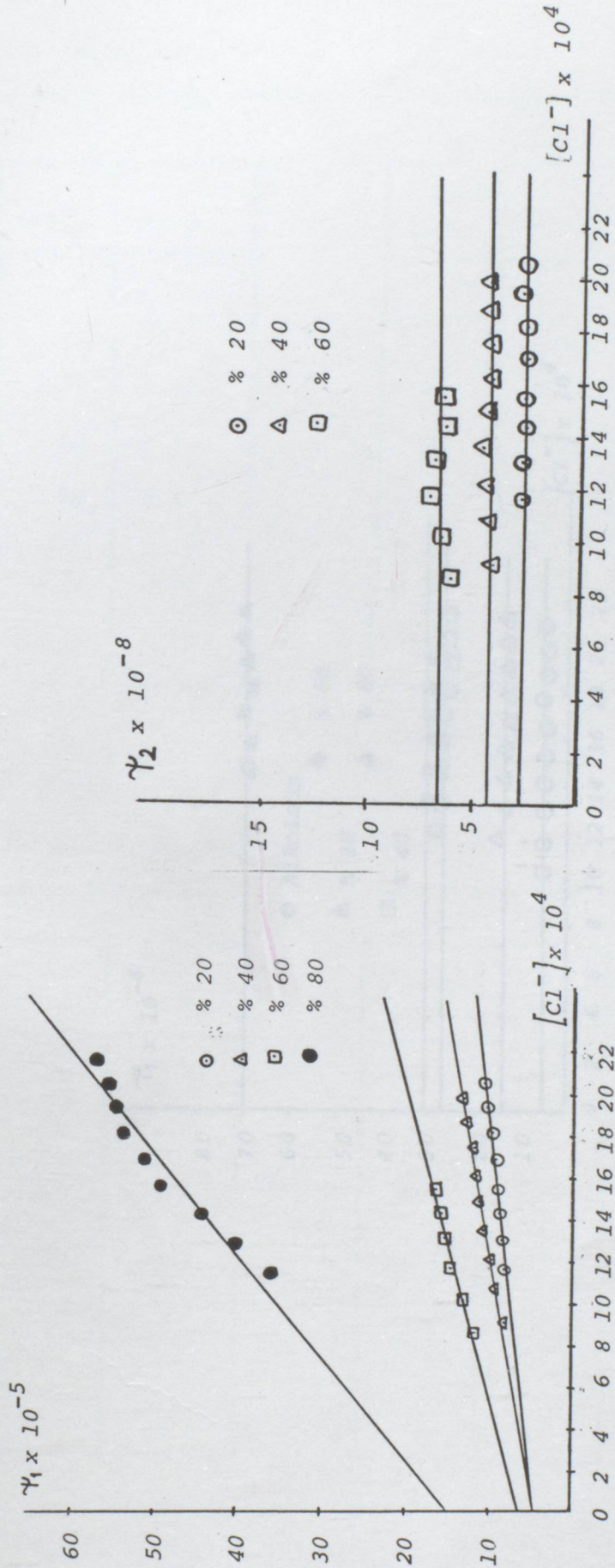
Şekil 9. Etil-metil keton için $\gamma_2 - [Cl^-]$ değişimi.



Şekil 6. İzo-butil, metil keton için $\gamma_1 - [Cl^-]$ değişimi.



Şekil 10. İzo-butil, metil keton için $\gamma_2 - [Cl^-]$ değişimi.



Şekil 7. 1-Fenil, 2-Butanon için $\gamma_1 - [Cl^-]$ değişimi.

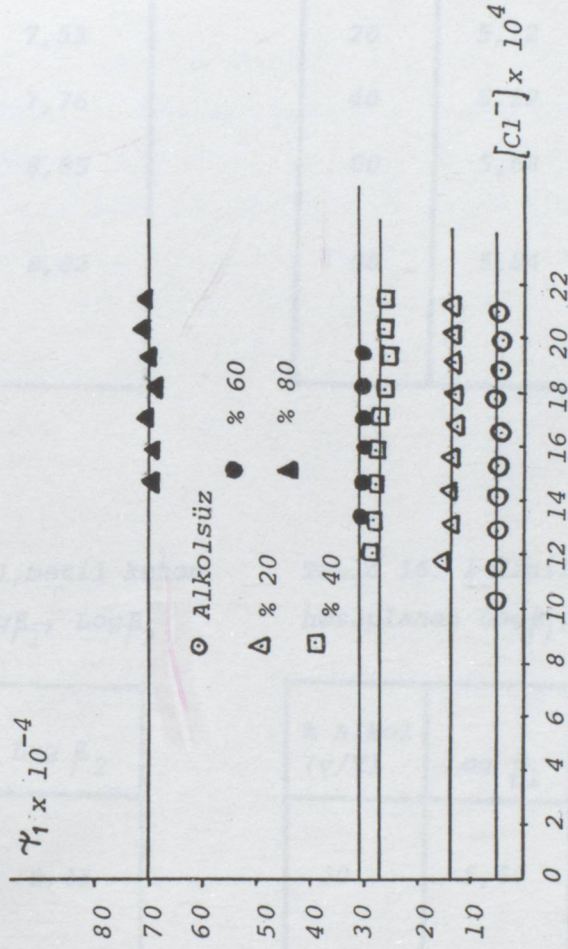
Şekil 11. 1-Fenil, 2-Butanon için $\gamma_2 - [Cl^-]$ değişimi.

Tablo 13. Etil-Metil keton için hesaplanan $\log \beta_1$, $\log \beta_2$ değerleri.

E Alkol (v/v)	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
Alkolsüz	4,44	7,74
20	5,09	7,53
40	5,41	7,76
60	5,82	8,45
80	6,39	8,43

Tablo 14. Aseton için hesaplanan $\log \beta_1$ değerleri.

E Alkol (v/v)	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
Alkolsüz	4,67	-
20	-	-
40	-	-
60	-	-



Şekil 8. Aseton için $\gamma_1 - [Cl^-]$ değişimi.

Tablo 13. Etil-Metil keton için hesaplanan $\text{Log } \beta_1$, $\text{Log } \beta_2$ değerleri.

% Alkol (v/V)	$\text{Log } \beta_1$	$\text{Log } \beta_2$
Alkolsüz	4,84	7,74
20	5,09	7,53
40	5,41	7,76
60	5,82	8,05
80	6,39	8,82

Tablo 14. Aseton için hesaplanan $\text{Log } \beta_1$ değerleri.

% Alkol (v/V)	$\text{Log } \beta_1$	$\text{Log } \beta_2$
Alkolsüz	4,69	-
20	5,12	-
40	5,52	-
60	5,68	-
80	5,84	-

Tablo 15. İzo-butil,metil keton için hesaplanan $\text{Log } \beta_1$, $\text{Log } \beta_2$ değerleri.

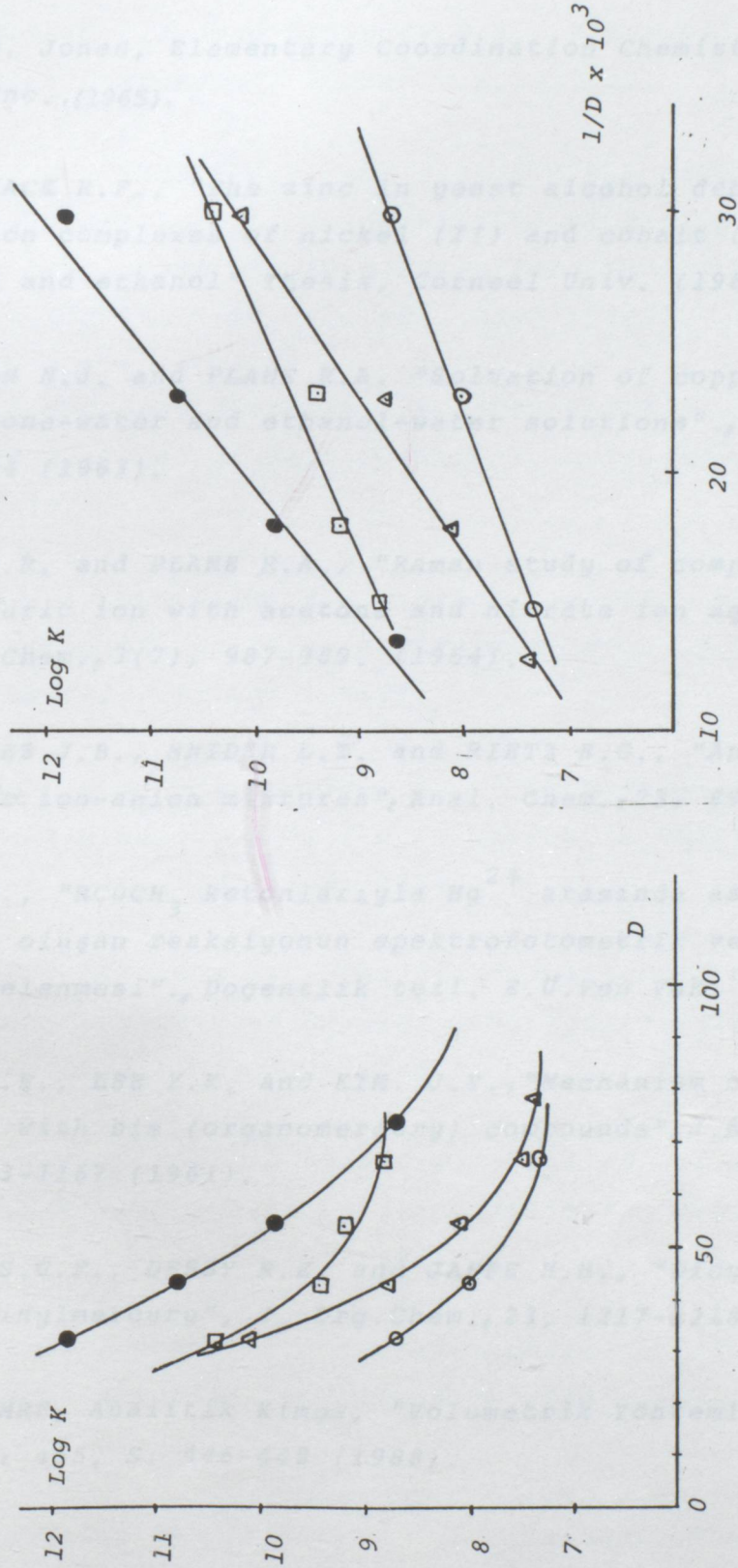
% Alkol (v/V)	$\text{Log } \beta_1$	$\text{Log } \beta_2$
7	5,58	8,43
40	6,08	9,08
60	6,76	9,14
80	7,25	9,73

Tablo 16. 1-fenil, 2-Butanon için hesaplanan $\text{Log } \beta_1$, $\text{Log } \beta_2$ değerleri.

% Alkol (v/V)	$\text{Log } \beta_1$	$\text{Log } \beta_2$
20	5,68	8,43
40	5,66	8,63
60	5,81	8,82
80	6,16	9,31

Kompleks oluşum sabitlerinin dielektrik sabitlerine bağımlılığı incelendiğinde, dielektrik sabitlerinin küçölmesiyle yani, alkol oranı arttıkça, oluşum sabitlerinin büyüdüğü görölmüştür. Oluşum sabitlerinin dielektrik sabitlerine (D) ve dielektrik sabitlerinin tersine (1/D) karşı değişimi şekil 12 ve 13'de verilmiştir. Buradan $\text{Log } K = f(1/D)$ değişiminin doğrusal olduğu görölmektedir.

Tablo (5, 6, 7, 8) ve Tablo (13, 14, 15, 16) daki veriler civa (II)'nin, belirtilen ketonlarla reaksiyona sokulduktan sonra, sodyum klorür ile duyarlı bir şekilde titre edilebileceğini ve ortamın dielektrik sabitinin düşürölmesiyle duyarlılığın çok daha fazla arttırılabileceğini göstermektedir. Çünkü, oluşum sabitleri % 80 Alkol varlığında 10^2-10^3 mertebesinde artmaktadır. Böylece civa (II)'nin 10^{-5} M'a kadar titrasyonu yapılabilir.



Şekil 12. Ortamın dielektrik sabitleri (44) ile Log K değerlerinin değişimi.

○ Aseton
 △ Etil-metil keton
 □ 1-Fenil,2-butanon
 ● Izo-butyl,metil keton

Şekil 13. Ortamın dielektrik sabitlerinin tersi ($1/D$) ile Log K değerlerinin değişimi.

○ Aseton
 △ Etil-metil keton
 □ 1-Fenil,2-butanon
 ● Izo-butyl,metil keton

KAYNAKLAR

1. AFŞAR, E. Doçentlik tezi, İstanbul, (1979).
2. MARK. M. Jones, Elementary Coordination Chemistry, Prentice-Hall, Inc., (1965).
3. PASTERNAK R.F., "The zinc in yeast alcohol dehydrogenase chelation complexes of nickel (II) and cobalt (II) with acetone and ethanol" Thesis, Corneel Univ. (1963).
4. FRIEDMAN N.J. and PLANE R.A. "Solvation of copper (II) ion in acetone-water and ethanol-water solutions"., *Inorg.Chem.*, 2, 11-14 (1963).
5. MIANO R.R. and PLANE R.A., "Raman study of complex formation of mercuric ion with acetone and nitrate ion aqueous solution"., *Inorg. Chem.*, 3(7), 987-989. (1964).
6. FERNANDEZ J.B., SNIDER L.T. and RIETZ E.G., "Analysis of mercuric ion-anion mixtures", *Anal. Chem.*, 23, 899-900 (1951).
7. TURAL H., "RCOCH₃ ketonlarıyla Hg²⁺ arasında asidik sulu ortamda oluşan reaksiyonun spektrofotometrik ve polarografik incelenmesi"., Doçentlik tezi. E.Ü.Fen Fak. Arşivi (1976).
8. DESSY R.E., LEE Y.K. and KIM. J.Y., "Mechanism of the reaction of HgI₂ with bis (organomercury) compounds", *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1163-1167 (1961).
9. REYNOLDS. G.F., DESSY R.E. and JAFFE H.H., "Dicyclopropylmercury and divinylmercury", *J. Org. Chem.*, 23, 1217-1218 (1958).
10. DÖLEN EMRE, Analitik Kimya, "Volumetrik Yöntemler", Marmara Üni. No: 455, S: 446-448 (1988).

11. MARCUS Y. and KERTES A.S., "Ion exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes", Dep. of Inorganic Chem., The Hebrew Uni. of Jarusalem, Israel (1969).
12. YATSIŖIRSKIĭ K.B. and VASIĻ'EV V.P., "Instability Constants of Complex Compounds", Bureau N.Y. (1960).
13. KEEFER R.M., REĪBER H.G. and BISSON C.S., "Interaction of Ions and Dipolar Ions. I. Solubility of Barium and Calcium Iodates in Glycine and in Alanine Solutions", J.Am.Chem.Soc., 62, 2951 (1940), *ibid*, 63, 689, 3504 (1941).
14. VOSBURGH V.C. and BECKMANN J.F., "The Solubility of Cadmium and Zinc Oxalates in Salt Solutions, J.Am.Chem. Soc., 62, 1028 (1940).
15. LANFORD C.E. and KĪEHL S.J., "The Solubility of Lead Iodide in Solutions of Potassium Iodide-Complex Lead Iodide Ions", J.Am.Chem.Soc., 63, 667 (1941).
16. CROUTHAMEL C.E. and MARTĪN D.S., "The Solubility of Ytterbium Oxalate and Complex Ion Formation in Oxalate Solutions", J.Am.Chem. Soc., 72, 1382 (1950).
17. HUME D.N., DEFORD D.D., "The Determination of Consecutive Formation Constants of Complex Ions from Polarographic Data", J.Am.Chem. Soc., 73, 5321 (1951).
18. WATTERS J.I, MASON J.G, "Investigation of the Complexes of Mercury (II)with Ethylenediamine Using the Mercury Electrode", J.Am.Chem.Soc., 78, 285 (1956).
19. CLYSTER S.H., ADAMS, F., "Potentiometric Determinations with the silver sulphide- Membrane Electrode", Anal. Chim. Acta., 92, 251-260 (1977).
20. LAZAROU, L.A., HADJĪŖIOANNOU, T.P., "Kinetic Potentiometric determination of citric acid with Perbromate-Selective Electrode", Anal.Chim. Acta 108, 357-377 (1979).

21. SHEİNA N.M., İZVEKOV V.P., M.K., et all., "Potentiometric studies of dithiooxamide with a sulphide-membrane electrode", Anal. Chim. Acta, 92, 261-265 (1977).
22. EAST G.A., SİLVA A.D., "Direct Potentiometry and direct potentiometric titration of mercury (II) with solid-state ion-selective electrodes", Anal. Chim. Acta., 148, 41-50 (1983).
23. BEKAROĞLU Ö., "Koordinasyon Kimyası", İst. Üni. Yayınları, 230-286 (1972).
24. SULLİVAN J.C. and HİNDMAN J.C. "An Analysis of the General Mathematical Formulations for the Calculation of Association Constants of Complex ion Systems", J.Am.Chem.Soc., 74,6091(1952).
25. YATSİMİRSKİİ K.B., "Kinetic Methods of Analysis", Pergamon Press (1966).
26. HARVEY A.E and MANNİNG D.L., "Spectrophotometric Method for Establishing Empirical Formulas of Colored Complexes in Solution", J.Am.Chem. Soc., 72, 4488 (1950).
27. MEYER A.Ş., Jr., and AYRES G.H., "The Mole Ratio Method for Spectrophotometric Determination of Complexes in Solution", J.Am.Chem. Soc. 79, 49(1957).
28. JONES M.M., "The Method of Continious Variations for Some Special Types of Reaction", J.Am.Chem. Soc., 81, 4495 (1959).
29. VOSBURGH W.C. and COOPER G.R., "Complex Ions. I. The Identification of Complex Ions in Solution by Spectrophotometric Measurements", J.Am.Chem.Soc., 63,437 (1941).
30. KATZİN L.I. and GEBERT E.L., "Spectrophotometric Investigation of Cobaltous Nitrate in Organic Solvents", J.Am.Chem.Soc., 72, 5455 (1950).

31. BENT H.E. and FRENCH C.L., "The Structure of Ferric Thiocyanate and Its Dissociation in Aqueous Solution", J.Am.Chem. Soc., 63, 568 (1941).
32. EDMONDS S.M and BIRNBAUM N., "Ferric Thiocyanate", J.Am.Chem. Soc., 63, 1471 (1941).
33. YOE J.H. and HARVEY A.E, Jr., "Colorimetric Determination of Iron with 4-Hydroxybiphenyl-3-Carboxylic Acid", J.Am.Chem. Soc., 70, 648 (1948).
34. ADAMS R.N, "Electrochemistry at Solid electrodes", Marcel Dekker inc., New-York (1969).
35. PEKİN B., Fizikokimya Deneyleri, Cilt : 3, "Elektrokimya, Kimyasal Kinetik ve Kataliz", Ege Üni. Yayınları No: 27, (1970).
36. SKOBETS, E.M., KAVETSKİĭ, N.S., "Determination of Diffusion Coefficient with solid electrodes", Zhur.Fiz.khim., 24, 1486-1493, (1950).
37. COOKE, W.D., "Extension of sensivity of polarographic analysis with rotating amalgam electrodes", Anal.Chem., 25, 215-218 (1953).
38. SHAPOVAH V.I., "Use of solid electrodes in oscilographic polarography", Akad. Nauk Moldavsky, 191-197 (1962).
39. TAMAMUSHĭ, REĭTA, " A note on the rate of aquometal ion/ metal amalgam electrode reaction", J.Electroanal. Che., Interfacial electroche, 109(1-3), 353-356, (1980).
40. EFRON C., ARIEL M., "Lead Dioxide-Coated Carbon Paste Electrodes", Anal.Chim.Acta, 108, 395-399 (1979).
41. BAG, B., DAS M., "Behaviour of $Tl(Hg)-Tl(I)$ electrode in Tetraalkylammonium iodide solutions", Ind. Chem., 23A, 639-641 (1984).

42. TURAL H., AYCAN Ş., "Yeni bir gümüş-civa pasta elektrodunun elektrokimyasal niteliklerinin incelenmesi", Doğa Bilim Dergisi, Seri A₁, 8, 1, 42-46 (1984).
43. AYCAN Ş., DEMİRYÜREK B., "Gümüş-civa pasta elektrodu ile ortalama aktiflik katsayılarının saptanması", Kimya-88, V. Kimya ve Kimya Mühendisleri Simpozyumu, Ankara (1988).
44. International Critical Tables of Numerical Data, V: VI, New-York (1929).

ÖZGEÇMİŞ

1966 İstanbul doğumluyum. İlk, orta ve lise öğrenimimi İstanbul'da tamamladım. 1987 yılında Yıldız Üniversitesi Kimya Lisans bölümünden mezun oldum. Aynı yıl, Anorganik Kimya anabilim dalında Yüksek Lisans öğrenimime başladım. Halen aynı üniversitenin Analitik Kimya anabilim dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.

