

**T. C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KROM(III)-TİRON İÇEREN DENGELERİN  
İNCELENMESİ**

**Emel MEŞECİKLİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BURSA 2005**

T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KROM(III)-TİRON İÇEREN DENGELERİN  
İNCELENMESİ

Emel MEŞECİKLİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA 2005

T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KROM(III)-TİRON İÇEREN DENGELERİN  
İNCELENMESİ

Emel MEŞECİKLİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez .... / .... / ..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ulviye ÖZER      Doç. Dr. Sezai TÜRKEL      Yrd. Doç. Dr. Naciye TÜRKEL  
(Danışman)

## ÖZET

### **Krom(III)-Tiron İçeren Dengelerin İncelenmesi**

Cr(III)'ün üç katekol türevi ligand [1,2-dihidroksibenzen 3,5 disodyum sülfonat (Tiron), 3,4-dihidroksibenzaldehit (3,4-DHBAL) ve 4-nitrokatekol (4-NCAT) ] ile oluşturduğu koordinasyon türleri ve bu türlerin kararlılık sabitleri , 25 santigrat derecede 0.1M potasyum nitrat iyonik ortamında potansiyometri, 0.1M potasyum klorür iyonik ortamında spektroskopi yöntemleri ile belirlendi. Cr(III)'ün bu üç katekol türevi ile CrL ve CrL(OH) türü kompleksleri oluşturduğu saptanmıştır. Bu kararlılık sabitleri Best programı ile hesaplanmıştır. CrL türü komplekslerin kararlılıkları Tiron > 3,4-DHBAL > 4-NCAT sırasında azalmaktadır.

**Anahtar Kelimeler :** Krom, katekol türevleri, potansiyometri, kararlılık sabitleri

**ABSTRACT****Investigation of Equilibria That Contains Krom(III)-Tiron**

The complex species formed between chromium(III) and three catechol derivatives: [1,2-dihydroxy benzene 3,5-disodiumsulphonate (Tiron); 3,4-dihydroxy benzaldehyde (3,4-DHBAL) and 4-nitrocatechol (4-NCAT)] and their stability constants are defined, at 25 degrees centigrade, by potentiometry and spectroscopy in 0.1 M potassium nitrate and 0.1 M potassium chloride ionic media, respectively. The formations of CrL and CrL(OH) type complexes of these catechol derivatives are verified. These stability constants are calculated with Best programme. The stabilities of CrL type complexes decrease in the following order: Tiron > 3,4-DHBAL > 4-NCAT.

**Key Words:** chromium, catechol derivatives, potentiometry, stability constants

**İÇİNDEKİLER**

	<b>Sayfa No</b>
<b>1 - GİRİŞ</b>	
1.1 Araştırmanın Amacı	1
<b>2 - KAYNAK ARAŞTIRMASI VE KURAMSAL BİLGİLER</b>	
2.1 Koordinasyon Bileşikleri	2
2.2 Sulu Ortamdaki Koordinasyon Türleri ve Oluşum Dengeleri	2
2.3 Koordinasyon Türlerinde Kararlılık Sabitleri	6
2.4 Kromun Genel Kimyasal Özellikleri	9
2.5 Krom(III)'ün Sulu Çözeltideki Özellikleri	10
2.6 Krom(III)'ün Koordinasyon Özellikleri	12
2.7 Krom(III)'ün Sulu Çözeltide Fenolik Ligandlara İlgisi ve Bu Ligandlar ile Oluşturduğu Koordinasyon Türleri	14
2.8 Tiron , 3,4-DHBAL ve 4-NCAT 'ın Bazı Geçiş Metalleri ile Oluşturduğu Koordinasyon Türleri	17
<b>3 - MATERYAL VE YÖNTEM</b>	
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltilerin Hazırlanması	23
3.1.1 Ligandlar	23
3.1.2 Krom(III) Stok Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması	24
3.1.3 Sodyum Hidroksit Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması	26
3.1.4 Sabit İyonik Ortam İçin Gerekli Kimyasallar	27
3.1.5 Azot Gazı	27
3.2 Deneysel Yöntemler ve Kullanılan Aletler	27
3.2.1 Potansiyometrik Yöntem	27
3.2.1.1 Genel Özellikleri	27
3.2.1.2 Kombine Cam Elektrot	29
3.2.1.3 Cam Membranın Bileşimi ve Alkali Hatası	31
3.2.1.4 Hidrojen İyonu Derişiminin Ölçümü	31
3.2.1.5 pH-Metre	32

3.2.2 Spektroskopik Yöntem	34
3.2.2.1 Genel Özellikler	34
3.2.2.2 Spektrofotometre	36
3.2.2.3 Job Diyagramları	36
<b>4 - DENEY SONUÇLARI</b>	
4.1 Tiron'ın Konjuge Bazının Protonlanma Sabitlerinin Belirlenmesi	37
4.2 Krom(III)'ün Tiron ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi	39
4.2.1 Potansiyometrik Yöntem	39
4.2.2 Spektroskopik Yöntem	42
4.2.3 Oluşum Eğrileri	43
4.2.4 Dağılım Eğrileri	44
4.3 3,4-DHBAL'ın Konjuge Bazının Protonlanma Sabitlerinin Belirlenmesi	45
4.4 Krom(III)'ün 3,4-DHBAL ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi	46
4.4.1 Potansiyometrik Yöntem	46
4.4.2 Spektroskopik Yöntem	49
4.4.3 Oluşum Eğrileri	50
4.4.4 Dağılım Eğrileri	51
4.5 4-NCAT'ın Konjuge Bazının Protonlanma Sabitlerinin Belirlenmesi	52
4.6 Krom(III)'ün 4-NCAT ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi	53
4.6.1 Potansiyometrik Yöntem	53
4.6.2 Spektroskopik Yöntem	56
4.6.3 Oluşum Eğrileri	59
4.6.4 Dağılım Eğrileri	59
<b>5 - TARTIŞMA</b>	61
<b>KAYNAKLAR</b>	63

**EKLER**

<b>Ek-1</b> Kombine Cam Elektrodun Ayarlanması (HCl , CH <sub>3</sub> COOH ve NaOH ile Ayarlama)	68
<b>Ek-2</b> Oluşum Eğrilerinin Çizilmesi İçin Gerekli Matematiksel Eşitlikler	70
<b>Ek-3</b> Dağılım Eğrilerinin Çizilmesi İçin Gerekli Matematiksel Eşitlikler	73
<b>Ek-4</b> BEST Bilgisayar Programı	76
<b>TEŞEKKÜR</b>	78
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	79



**SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ**

<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	- Asetik asit
<b>3,4-DHBAL</b>	- 3,4-Dihidroksibenzaldehit
<b>2,3-DHBA</b>	- 2,3 dihidroksibenzoik asit
<b>3,4-DHBA</b>	- 3,4-dihidroksibenzoik asit
<b>TİRON</b>	- 1,2-dihidroksibenzen-3,5-disodyum sülfonat
<b>H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub></b>	- Etilendiamin
<b>EDTA</b>	- Etilendiamin tetraasetik asit
<b>4-HSA</b>	- 4-Hidroksisalisilik asit
<b>6-HSA</b>	- 6-Hidroksisalisilik asit
<b>1,2-HNA</b>	- 1-Hidroksi-2- Naftoik asit
<b>3,2-HNA</b>	- 3-Hidroksi-2-Naftoik asit
<b>CAT</b>	- Katekol
<b>HOOCCH<sub>2</sub>COOH</b>	- Malonik asit
<b>4-NCAT</b>	- 4-Nitro-1,2-dihidroksibenzen, 4-Nitrokatekol
<b>5-NSA</b>	- 5-Nitrosalisilik asit
<b>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	- Okzalik asit
<b>SA</b>	- Salisilik asit

<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>	<b>Sayfa No</b>
<b>Şekil 3.1.1-1</b> : 1,2-dihidroksibenzen-3,5-disodyum sülfonat (Tiron)	23
<b>Şekil 3.1.1-2</b> : 3,4-Dihidroksibenzaldehit (3,4-DHBAL)	23
<b>Şekil 3.1.1-3</b> : 4-Nitro-1,2-dihidroksibenzen, 4-Nitrokatekol (4-NCAT)	24
<b>Şekil 3.1.1-4</b> : Etilendiamintetraasetikasit (EDTA)	24
<b>Şekil 3.2.1.5-1</b> Tirasyon hücresi	33
<b>Şekil 4.1-1</b> Tiron'da ilk protonun ayrılması ile molekül içi hidrojen bağının oluşumu	37
<b>Şekil 4.2.1-1</b> Tiron ve çeşitli mol oranlarında Cr(III):Tiron içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri	39
<b>Şekil 4.2.2-1</b> Tiron ve değişik mol oranlarında Cr(III)-Tiron içeren Çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu (pH=4,5)	42
<b>Şekil 4.2.2-2</b> Farklı mol oranlarında Cr(III):Tiron içeren çözeltilerin pH=4,5 ve $\lambda = 335 \text{ nm}$ ve $\lambda = 340 \text{ nm}$ 'de Job diyagramları	43
<b>Şekil 4.2.3-1</b> (1:1) mol oranında Cr(III) ve Tiron içeren çözeltide oluşan koordinasyon türlerinin oluşum eğrisi ( $T_{Cr} = T_L = 1,994 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ )	44
<b>Şekil 4.2.4-1</b> 1:1 Mol Oranında Cr(III):Tiron sisteminin Dağılım Eğrileri	44
<b>Şekil 4.4.1-1</b> 3,4-DHBAL ve çeşitli mol oranlarında Cr(III): 3,4-DHBAL içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri	47
<b>Şekil 4.4.2-1</b> 3,4-DHBAL ve değişik mol oranlarında Cr(III)-3,4-DHBAL içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu (pH=4,5)	49
<b>Şekil 4.4.2-2</b> Farklı mol oranlarında Cr(III):3,4-DHBAL içeren çözeltilerin pH=4,5 ve $\lambda = 365 \text{ nm}$ ve $\lambda = 370 \text{ nm}$ 'de Job diyagramları	50
<b>Şekil 4.4.3-1</b> (1:1) mol oranında Cr(III) ve 3,4-DHBAL içeren çözeltide oluşan koordinasyon türlerinin oluşum eğrisi ( $T_{Cr} = T_L = 1,994 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ )	51
<b>Şekil 4.4.4-1</b> 1:1 Mol Oranında Cr(III):3,4-DHBAL sisteminin Dağılım Eğrileri	52

<b>Şekil 4.6.1-1</b> 4-CAT ve çeşitli mol oranlarında Cr(III):4-NCAT içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri	55
<b>Şekil 4.6.2-1</b> 4-NCAT ve değişik mol oranlarında Cr(III)-4-NCAT içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu (pH=4,5)	57
<b>Şekil 4.6.2-2</b> Farklı mol oranlarında Cr(III):4-NCAT içeren çözeltilerin pH=4,5 ve $\lambda= 470$ nm ve $\lambda= 475$ nm'de Job diyagramları	58
<b>Şekil 4.6.3-1</b> (1:1) mol oranında Cr(III) ve 4-NCAT içeren çözeltide oluşan koordinasyon türlerinin oluşum eğrisi ( $T_{Cr} = T_L = 1,994 \cdot 10^{-3}$ M )	59
<b>Şekil 4.6.4-1</b> 1:1 Mol Oranında Cr(III) : 4-NCAT sisteminin Dağılım Eğrileri	60

<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b>	<b>Sayfa No</b>
<b>Çizelge 2.5-1</b> Metal İyonlarının Asitliği	11
<b>Çizelge 2.6-1</b> Cr(III)'ün çeşitli ligandlar ile oluşturduğu denge sabiti eşitlikleri ve denge sabitlerinin logaritma değerleri	12
<b>Çizelge 2.6-2</b> Krom bileşiklerinin geometrileri ve oksidasyon basamakları	13
<b>Çizelge 2.6-3</b> Krom Halojenürler	14
<b>Çizelge 2.7-1</b> Cr(III) ile bazı fenolik ligandların oluşturduğu koordinasyon türlerinin potansiyometrik yöntem ile belirlenen kararlılık sabitleri	16
<b>Çizelge 2.7-2</b> VO(IV) ,Cr(III) ve Fe(III)'ün SA ve türevleri ile oluşturdukları koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitleri $t = 25^{\circ}\text{C}$ ve $I = 0,1\text{M KNO}_3$	17
<b>Çizelge 2.8-1</b> Tiron ile bazı metal iyonlarının oluşturduğu koordinasyon türlerinin kararlılık sabitleri	20
<b>Çizelge 2.8-2</b> 3,4-DHBAL ile bazı metal iyonlarının oluşturduğu koordinasyon türlerinin kararlılık sabitleri	22
<b>Çizelge 2.8-3</b> 4-NCAT ile bazı metal iyonlarının oluşturduğu koordinasyon türlerine ait kararlılık sabitleri	22
<b>Çizelge 4.2.1-1</b> Cr(III) ve Tiron içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri ( $t=25^{\circ}\text{C}$ , $I=0,1\text{M KNO}_3$ )	41
<b>Çizelge 4.4.1-1</b> Cr(III) ve 3,4-DHBAL içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri ( $t=25^{\circ}\text{C}$ , $I=0,1\text{M KNO}_3$ )	48
<b>Çizelge 4.6.1-1</b> Cr(III) ve 4-NCAT içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri ( $t=25^{\circ}\text{C}$ , $I=0,1\text{M KNO}_3$ )	56
<b>Çizelge 5-1</b> Katekol Türevi Üç Ligandın Toplam Protonlanma Sabitleri	61

## 1 - GİRİŞ

### 1.1 Araştırmanın Amacı

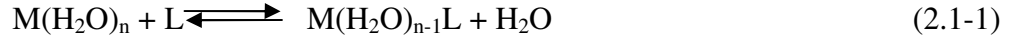
Bu çalışmanın amacı, Cr(III)'ün 1,2-dihidroksibenzen 3,5 disodyum sülfonat (Tiron,  $H_2L^{2-}$ ), 3,4-dihidroksibenzaldehit (3,4-DHBAL,  $H_2L$ ) ve 4-nitrokatekol (4-NCAT,  $H_2L$ ) ile sulu çözeltide oluşturduğu koordinasyon türlerine ait denge tepkimelerini incelemek ve oluşan koordinasyon türlerinin kararlılık sabitlerini potansiyometrik ve spektroskopik yöntem ile belirlemektir.

## 2 – KAYNAK ARAŞTIRMASI VE KURAMSAL BİLGİLER

### 2.1 Koordinasyon Bileşikleri

Koordinasyon bileşikleri, elektron çifti verebilen Lewis bazları ile elektron çifti alabilen Lewis asitlerinin oluşturduğu bileşiklerdir ( Miessler ve Tarr, Karacan ve Gürkan (editörler) 2002). Lewis asidi merkez metal atomu veya iyonu, Lewis bazı ise merkez metal atomu veya iyonuna elektron çifti verebilen molekül veya iyonlardır ve birden fazla verici atomlara sahip olabilirler. Lewis bazı ligand olarak da isimlendirilir. İki veya daha çok sayıda ucu ile metal atomu veya iyonuna bağlanabilen ligand çok dişli ligand, oluşan koordinasyon türü ise şelat olarak isimlendirilir (Tunalı, Özkar 1999).

Eğer çözücü molekülleri Lewis bazı olarak davranabilecek özelliklerde ise çözültideki metal iyonları ile koordinasyon bileşiği oluştururlar. Aslında sulu çözültide koordinasyon türünün oluşum dengesi koordine su moleküllerinin ligand ile yer değiştirme denge tepkimesidir (2.1-1).



(2.1-1) denge tepkimesinde yer alan M merkez metal iyonu, L ise ligandır.

Genellikle bir metal atomu veya iyonu bazen de bir proton Lewis asidi olabilir. Organik veya inorganik iyon veya moleküller ise ligand olarak davranırlar. Sulu çözültide koordinasyon türünün oluşumunda merkez iyonun çevresindeki su molekülleri ancak sudan daha kuvvetli bağlanabilen bir ligand molekülü veya iyonu ile yer değiştirebilir. Çoğunlukla sulu çözültideki su molekülleri tarafından sarılmış metal iyonları basitçe serbest metal iyonları ( $M^{n+}$ ) olarak gösterilir (Inczedy 1976).

### 2.2 Sulu Ortamdaki Koordinasyon Türleri ve Oluşum Dengeleri

M metal iyonu L ligandı ile ML koordinasyon türünü (2.2-1) denge tepkimesi ile oluşturuyor ise (basitleştirmek için metal yüksüz gösterilmiştir).



(2.2-1) denge tepkimesinde ürünlerin ve girenlerin derişimleri arasında kütlelerin tesiri kuramının tanımladığı denge sabiti K, (2.2-2) eşitliği ile gösterilir.

$$K = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} \quad (2.2-2)$$

Koordinasyon türlerinin denge çalışmalarında çoğunlukla derişim birimi olarak molarite kullanılır.

M metal iyonu, L ligandı ile birbirini izleyen birden fazla basamakta koordinasyon türü oluşturduğunda ilgili denge tepkimeleri ve denge sabitleri (2.2-3) ile (2.2-8) arasındaki tepkimeler ve eşitlikler ile tanımlanırlar.



$$K_1 = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} \quad (2.2-4)$$

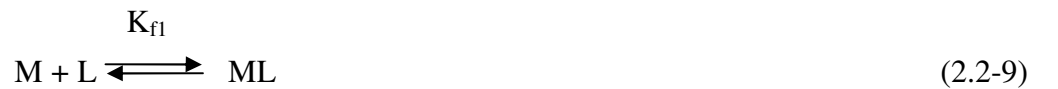


$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML] \cdot [L]} \quad (2.2-6)$$



$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}] \cdot [L]} \quad (2.2-8)$$

(2.2-3 , 2.2-5 , 2.2-7) denge tepkimeleri oluşan koordinasyon türlerinin oluşum dengelerini, (2.2-4 , 2.2-6 , 2.2-8) eşitlikleri ise koordinasyon türlerinin basamak oluşum denge sabitlerini göstermektedir.  $K_1$  ,  $K_2$  , ...,  $K_n$  denge sabitleri , koordinasyon türlerinin kararlılıklarını belirten “basamak kararlılık sabitleri” , n ise metal iyonunun maksimum koordinasyon sayısıdır.



$$K_{f1} = K_1 = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} \quad (2.2-10)$$



$$K_{f2} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[ML_2]}{[M] \cdot [L]^2} \quad (2.2-12)$$



$$K_{fn} = K_1 \cdot K_2 \dots K_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} \quad (2.2-14)$$

(2.2-9 , 2.2-11 , 2.2-13) denge tepkimelerinin “toplam kararlılık sabitleri”,  $K_{fn}$  , (2.2-14) eşitliği ile belirtilir. Toplam kararlılık sabiti (2.2-15) eşitliğinde gösterildiği gibi basamak kararlılık sabitlerinin çarpımına eşittir (Cotton, Wilkinson 1987).

$$K_{fn} = \prod_{i=1}^n K_i \quad (2.2-15)$$

Metal iyonları, konjuge asidi ( $H_nL$ ) ayrışabilen protonlara sahip ligandlar ( $L^{n-}$ ) ile (2.2-16) ve (2.2-17) denge tepkimeleri ile  $n=1,2,3,\dots$  olmak üzere  $ML_n^{n-}$  tipi koordinasyon türlerini oluştururlar.



(2.2-16) ve (2.2-17) denge tepkimelerinin gerçekleşmesi sonucu çözeltinin hidrojen iyonu derişimi artar. Bu nedenle metal iyonu ile konjuge asidi ayrışabilen protonlara sahip olan ligandların oluşturduğu koordinasyon türleri ile yapılan çalışmalarda



gerçekleşen denge tepkimelerinin denge sabitleri ortamın pH' ı ölçülerek belirlenebilir. Çünkü,

$$K_1 = \frac{[ML^{n-}] \cdot [H^+]^n}{[M] \cdot [H_nL]} \quad (2.2-18)$$

$$K_2 = \frac{[ML_2^{2n-}] \cdot [H^+]^n}{[ML^{n-}] \cdot [H_nL]} \quad (2.2-19)$$

(2.2-16) ve (2.2-17) denge tepkimelerine ait  $K_1$  ve  $K_2$  denge sabitleri (2.2-18) ve (2.2-19) eşitlikleri ile tanımlanırlar.



$$K_{H_{n-1}L^-} = \frac{[H_nL]}{[H_{n-1}L^-] \cdot [H^+]} \quad (2.2-22)$$

$$K_{H_{n-2}L^{2-}} = \frac{[H_{n-1}L^-]}{[H_{n-2}L^{2-}] \cdot [H^+]} \quad (2.2-23)$$

(2.2-20) ve (2.2-21) ile gösterilen denge tepkimeleri ise (2.2-16) ve (2.2-17) denge tepkimelerine katılan ligandın kademeli protonlanma dengelerini, (2.2-22) ve (2.2-23) eşitlikleri ise ligandın kademeli protonlanma sabitlerini göstermektedir.

Yukarıda açıklanan (2.2-16) ve (2.2-17) dengelerinde oluşan  $ML^{n-}$  ve  $ML_2^{2n-}$  koordinasyon türlerinin kararlılık sabitleri ( $K_{f1}$  ve  $K_{f2}$ ), (2.2-25) ve (2.2-27) eşitlikleri ile tanımlanırlar. Dolayısıyla (2.2-18) ve (2.2-19) eşitlikleri ile tanımlanan  $K_1$  ve  $K_2$  denge sabitleri (2.2-22) ve (2.2-23) ile tanımlanan ligandın protonlanma sabitlerinin çarpımına eşittir.



$$K_{f1} = K_1 \cdot K_{H_{n-1}L^-} \cdot K_{H_{n-2}L^{2-}} \quad (2.2-25)$$



$$K_{f2} = K_1 \cdot K_2 \cdot (K_{H_{n-1}L})^2 \cdot (K_{H_{n-2}L^2})^2 \quad (2.2-27)$$

### 2.3 Koordinasyon Türlerinde Kararlılık Sabitleri

Koordinasyon türleri için iki farklı kararlılık sabiti tanımlanır. Stokiyometrik kararlılık sabiti ( $K_n$ ), dengedeki türlerin derişimlerinin fonksiyonu olarak kütlelerin tesiri kuramının tanımladığı denge sabitidir. Bu sabit, türlerin bileşimi belirli iyonik ortam için geçerlidir. Termodinamik kararlılık sabiti ( $K_n^\theta$ ), dengedeki türlerin aktifliklerinin fonksiyonu olarak kütlelerin tesiri kuramına göre tanımlanan denge sabitidir ve iyonik ortama bağlı olmayan denge sabitidir.

Bir iyon veya molekülün aktifliği onun derişimi ile aktiflik katsayısının çarpımına eşittir (2.3-1) (Skoog ve West 1992).

$$a = f \cdot c \quad (2.3-1)$$

(2.3-1) eşitliğinde yer alan  $a$  = aktiflik ,  $f$  = aktiflik katsayısıdır. Yukarıda (2.2-2)'den itibaren tanımlanan denge sabitleri derişimlerin fonksiyonu olarak tanımlandı.  $K_n$  ve  $K_n^\theta$ 'nin denge derişimleri yerine aktiflikleri ile tanımlanması gerektiğinden (2.3-2) bağıntısı yardımı ile doğru denge hesapları yapılabilir.

$$K_n^\theta = \frac{a_{ML_n}}{a_{ML_{n-1}} \cdot a_L} = K_n \cdot \frac{f_{ML_n}}{f_{ML_{n-1}} \cdot f_L} \quad (2.3-2)$$

(2.3-2) eşitliğine göre denge hesaplarında termodinamik kararlılık sabiti ( $K_n^\theta$ ) yerine stokiyometrik kararlılık sabitinin ( $K_n$ ) kullanılabilmesi için derişimlerin aktifliğe eşit olduğu , yani aktiflik katsayısının "1"e eşit olduğu koşullarda çalışılması gerekir. Aslında aktiflik katsayısı, termodinamik bir büyüklük değildir. Çünkü moleküller ve iyonlar arası etkileşimin ölçüsüdür. İdeal olmayan koşullarda derişim sıfıra yaklaşırken aktiflik katsayısı "1"e yaklaşır ve termodinamik kararlılık sabiti stokiyometrik kararlılık sabitine eşit olur (2.3-3).

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{f_{ML_n}}{f_{ML_{n-1}} \cdot f_L} = 1 \quad (2.3-3)$$

Çeşitli deneysel yöntemler ile derişim ve aktiflikler belirlenebilir. Genellikle elektrokimyasal yöntemler ile aktiflikler, optik yöntemler ile derişimler belirlenir. Dolayısı ile denge sabitleri eşitliklerinde aktiflik yerine derişimlerin yazılabilmesi için aktiflik katsayılarının bilinmesi gerekir.

Her iki kararlılık sabiti tanımlamasında denge tepkimelerine katılan tüm türlerin derişimleri yerine aktifliklerinin yer alması gerekir (Beck ve Nagypal 1990). İyonlar arasındaki elektrostatik itim ve çekimlerden dolayı iyonların etkin derişimleri değişir. Sabit iyonik ortamda standart aktiflik uygulaması yöntemi ilk kez Bodländer tarafından kullanılmıştır ve bu yöntemin temeli, Brønsted'in "sabit iyonik çevre" ilkesidir. Sabit iyonik çevre ilkesine göre, çok düşük düzeylerde derişimi olan maddelerin aktiflik katsayıları, toplam elektrolit derişiminin sabit olduğu ortamlarda sabittir. Bu ilkenin gelişimi daha sonraki yıllarda Biedermann ve Sillen tarafından açıklanmış ve uygulanmıştır (Beck ve Nagypal 1990).

Termodinamik kararlılık sabitlerinin belirlenebilmesi için aktiflik katsayılarının bilinmesi veya sabit kalması gerekir. Aktiflik katsayılarının değişmediği ortamda ölçüm gerçekleşir ise termodinamik ve stokiyometrik kararlılık sabitleri arasındaki oran (2.3-2) sabit kalır. Standart aktiflik değerlerine göre yukarıda tanımlanan termodinamik kararlılık sabitlerinin belirlenmesinde başlıca şu yöntemler uygulanır:

- 1) Toplam elektrolit derişimi  $10^{-3}$  M' dan daha küçük olan çok seyreltik çözeltilere uygulanan yöntem.
- 2) Aktiflik katsayılarının teorik veya yarı deneysel olarak bulunabileceği oldukça seyreltik çözeltilere uygulanan yöntem.
- 3) Denge sabitlerinin farklı iyonik şiddeti olan ortamlarda belirlendiği ve sonra sonuçların sonsuz seyreltik konuma ekstrapole edildiği yöntem.

Çok kararlı koordinasyon türleri için 1. yöntem uygulanabilir. 2. ve 3. yöntemlerin temeli Lewis – Randall ilkesidir. Bu ilkeye göre, seyreltik çözeltide

bulunan bir türün aktiflik katsayısı bu türü içeren aynı iyonik şiddetteki tüm çözeltilerde eşittir . (2.3-4) eşitliği ile iyonik şiddet tanımlanır.

$$I = \frac{1}{2} (C_1 \cdot Z_1^2 + C_2 \cdot Z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_i C_i \cdot Z_i^2 \quad (2.3-4)$$

(2.3-4) eşitliğinde iyonik şiddeti (I) tanımlayan  $C_i$  , “i” türünün derişimini  $Z_i$  ise “i” türünün yükünü göstermektedir. Debye – Hückel iyonik şiddet ve aktiflik katsayıları arasındaki çeşitli ilişkileri tanımlayan bir kuram geliştirmişlerdir. Debye – Hückel’ in orijinal olan bu eşitlikleri oldukça sınırlı koşullar için geçerlidir. Şöyleki Debye – Hückel kuramına göre seyreltik çözeltilerde aktiflik katsayıları iyonik şiddete bağlıdır ve bu kurama göre iyonik şiddetin sabit olduğu ortamlarda aktiflik katsayısı (2.3-5) eşitliği ile gösterilmektedir.

$$- \log f_{\pm} = A \cdot |Z_+ \cdot Z_-| \sqrt{I} \quad (2.3-5)$$

Aktiflik katsayısı dengede mevcut olan türlerin derişimlerine bağlı değildir. Ayrıca Debye – Hückel , dengedeki iyonların aktiflik katsayılarını hesaplamak için yardımcı olabilecek, çözeltide bulunan iyonların yükleri ve iyonik şiddetin fonksiyonu olarak çeşitli eşitlikler üretmişlerdir.

Asal elektrolitin çok derişik çözeltilerinde çalışıldığında, Debye – Hückel eşitliği ile tanımlanan iyonik şiddet sabit kalacaktır ve ilgilenilen koordinasyon bileşik veya iyonlarının derişimleri asal elektrolite göre çok seyreltik olacaktır. İyonik şiddetin sabit olması için kullanılan “asal elektrolit” şu özelliklere sahip olmalıdır:

- 1) Asal elektrolit kuvvetli bir elektrolit olmalıdır.
- 2) Asal elektrolitin katyonu, ligand ve koordinasyon iyon veya bileşikleri ile tepkime vermemelidir.
- 3) Asal elektrolitin anyonu, merkez metal iyonu ve koordinasyon iyon veya bileşikleri ile tepkime vermemelidir.
- 4) Asal elektrolitin iyonları ile merkez metal iyonu veya ligand arasında redoks tepkimesi olmamalıdır.
- 5) Asal elektrolitin çözünürlüğü çok fazla olmalıdır.
- 6) İlgilenilen dengede ölçülen fiziksel veya kimyasal özelliğe asal elektrolitin katkısı ihmal edilebilir derecede olmalıdır (Beck ve Nagypal 1990).

Asal elektrolit olarak en fazla (+1) ve (-1) değerlikli iyonların tuzları kullanılmaktadır. Çünkü iyon yükü, iyonik şiddeti ve buna bağlı olarak aktiflik katsayısını etkilemektedir. Ayrıca (+1) değerlikli alkali metal grubu katyonları koordinasyon iyon veya bileşiklerini oluşturmazlar. Bu yüzden bu iyonların tuzları asal elektrolit olarak kullanmak için uygundur. Sodyum perklorat ( $\text{NaClO}_4$ ), potasyum nitrat ( $\text{KNO}_3$ ) ve potasyum klorür ( $\text{KCl}$ ) en çok tercih edilen asal elektrolitlerdir.

## 2.4 Kromun Genel Kimyasal Özellikleri

Atom numarası	: 24
Atom kütlesi	: 51,9961 g/mol
Erime noktası	: 1875 °C
Yoğunluk	: 7,19 g/cm <sup>3</sup>

Asitlerdeki çözünürlüğü : Seyreltik HCl ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltilerinde çözünürlüğü yüksektir.

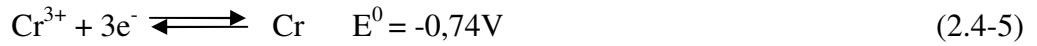
Elementel kromun elektronik yapısı  ${}_{24}\text{Cr}$  :  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$  şeklindedir. Krom VIB (6.grup) elementidir. +1, +2, +3, +4, +5, +6 gibi çeşitli oksidasyon basamaklarında bulunabilir. Ancak Cr(III) ( $[\text{Ar}] 3d^3$ ) ve Cr(VI) ( $[\text{Ar}] 3d^0$ ) oksidasyon basamakları en kararlı ve önemli olan basamaklardır. En düşük oksidasyon basamakları, karbonil ve organometalik tipi bileşiklerinde bulunur. Krom bileşikleri ile VIA grubu elementleri olan kükürt grubu elementlerinin oluşturduğu bileşiklerin stokiyometrilere ve kimyasal özelliklerinde çok fazla benzerlikler gözlenir. Örnek olarak trioksitleri gösterilebilir. Gerek kromun gerekse 16. grup elementlerinin asidik özellik gösteren kovalent karakterli trioksitleri oluşur (Cotton, Wilkinson 1980).

Krom aynı zamanda demir ve alüminyuma da benzerlik gösterir ve uçucu klorürler oluştururlar, hem krom hem de demir renkli tuzlar oluştururlar. Örnek olarak ferratlar  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  (kırmızı) ve kromatlar  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (sarı) verilebilir. Düşük değerlikli krom oksitleri ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) bazik, daha yüksek değerlikli krom oksitleri ( $\text{CrO}_3$ ) asidiktir.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ' de krom +3 değerlikli,  $\text{CrO}_3$ ' de ise krom +6 değerliklidir (Prescott 1957).

Krom, korozyona direnci nedeniyle elektroliz yolu ile kaplamada (elektroplating) tercih edildiği için geniş bir kullanım alanına sahiptir. Krom ile

kaplanmış eşya çok uzun ömürlüdür. Çünkü , koşullar uygun olduğunda krom hava ve suya karşı dayanıklıdır.

Kromun (+2) ve (+3) değerlikli iyonlarından Cr 'a indirgenme potansiyellerinin işareti (2.4-4) ve (2.4-5) 'de görüldüğü gibi negatiftir.



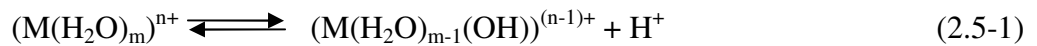
Yüksek sıcaklıklarda krom halojenler , silisyum , kükürt , bor , azot , karbon ve oksijen ile tepkimeye girer (Cotton , Wilkinson 1980).

## 2.5 Krom(III)'ün Sulu Çözeltideki Özellikleri

Sulu çözeltide Cr(III) kinetik olarak asaldır. Bu yüzden Cr(III) sulu çözeltide uzun süre kalabilir. Sulu çözeltide Cr(III)'ün koordinasyon sayısı altıdır. Ancak farklı koordinasyon sayısına sahip Cr(III) koordinasyon bileşiklerine rastlanmaktadır.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  iyonu düzgünsekizyüzlü yapıdadır. Sulu çözeltide ve  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  'ün hidratlarında ve  $\text{M}^1\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  şap çözeltilerinde daima  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  iyonu oluşur.

Cr(III)'ün değişik sayıda su molekülünü koordine etmesinden dolayı, sulu çözeltide Cr (III) tuzları çeşitli renkler gösterirler. Cr(III) tuzlarının sulu çözeltileri yeşil veya menekşe renklidirler.  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  yeşil ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  menekşe,  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  açık yeşil renklidir (Cotton ve Wilkinson 1980).

Çeşitli yüklü iyonlar sulu çözeltide asidik davranış gösterir.



Metal iyonlarına koordine  $\text{H}_2\text{O}$  moleküllerindeki oksijen ile metal iyonu arasındaki elektrostatik etkileşim sonucu su molekülünden  $\text{H}^+$  ayrılır, metal iyonuna koordine hidroksio iyonuna dönüşür ve ortamdaki  $\text{H}^+$  derişimi artar. Genel olarak , yükü büyük

ve yarı çapı küçük metal iyonları daha kuvvetli asittir; çünkü yük/yarıçap oranı (iyonik potansiyel) arttıkça metal iyonları ile koordine H<sub>2</sub>O moleküllerinin oksijeni arasındaki elektrostatik etkileşim arttığından H<sup>+</sup> daha kolay ayrılır; yani asidik özellik artar. Alkali metal iyonları asidik özellik göstermezler; çünkü iyonik potansiyelleri çok küçüktür. Genellikle (+3) değerlikli geçiş metal tuzları suda çözündüğünde hidroksitlerini oluşturacak kadar asidik olduklarından hidroksitleri çöker. Dolayısıyla bir metal hidroksidin çözünürlüğü (2.5-1) dengesine göre kationun asitliğine bağlıdır; kationun asitliği arttıkça hidroksidin çözünürlüğü azalır.

(2.5-1) dengesinin sabiti K<sub>a</sub> (1.6-2) eşitliği ile gösterilmektedir.

$$K_a = \frac{[ (M(H_2O)_{m-1}(OH))^{(n-1)+} ] \cdot [H^+]}{[ (M(H_2O)_m)^{n+} ]} \quad (2.5-2)$$

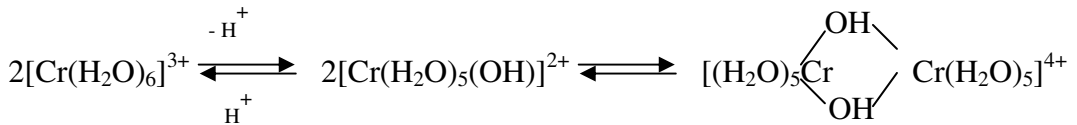
#### Çizelge 2.5-1 Metal İyonlarının Asitliği

(M(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>)<sup>n+</sup>  $\rightleftharpoons$  (M(H<sub>2</sub>O)<sub>m-1</sub>(OH))<sup>(n-1)+</sup> + H<sup>+</sup> Tepkimesi için  
denge sabitleri

Metal İyonu	K <sub>a</sub>
Fe <sup>3+</sup>	6,7 . 10 <sup>-3-</sup>
Cr <sup>3+</sup>	1,6 . 10 <sup>-4-</sup>
Al <sup>3+</sup>	1,1 . 10 <sup>-5-</sup>

O halde (2.5-1) dengesindeki H<sup>+</sup> iyonu derişimi arttıkça (2.5-1) denge tepkimesi sola doğru kayacağından hidroliz engellenebilir (Miessler ve Tarr, Karacan ve Gürkan (editörler) 2002).

[Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> iyonu da asidiktir (pK<sub>a</sub> = 4) ve derişik ortamda oluşan hidroksokompleksi köprülü dimerik hidroksokordinasyon iyonuna dönüşür (Cotton ,Wilkinson 1980).



## 2.6 Krom(III)'ün Koordinasyon Özellikleri

Cr(III)'ün anyonik koordinasyon bileşikleri  $[\text{CrX}_6]^{3-}$  genel yapısındadır. X = F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup> veya CN<sup>-</sup> olabilir.

Cr(III)'ün amonyak ve amin ile oluşturduğu koordinasyon bileşiklerine ait çalışmalar yapılmıştır. Bunların başlıcaları; saf aminler:  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , karışık amin-aqua bileşikleri :  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  (n=0-4,6)'dır. Çizelge 2.6-1'de Cr(III)'ün çeşitli ligandlar ile oluşturduğu koordinasyon bileşiklerine ait kararlılık sabitleri gösterilmiştir (Smith ve ark. 1989).

**Çizelge 2.6-1** Cr(III)'ün çeşitli ligandlar ile oluşturduğu denge sabiti eşitlikleri ve denge sabitlerinin logaritma değerleri

Ligandlar	Denge Sabiti Eşitlikleri	log K*
EDTA	ML / M . L	23,4
	MLH / ML .H	1,95 (20 <sup>0</sup> C ve 0,1M)
	ML / MOHL . H	7,39
CH <sub>3</sub> COOH	ML / M .L	4,63
	ML <sub>2</sub> / M . L <sup>2</sup>	7,08 (25 <sup>0</sup> C ve 0,3M)
	ML <sub>3</sub> / M . L <sup>3</sup>	9,6
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ML <sub>2</sub> / MOHL <sub>2</sub> . H (cis)	7,34
	MOHL <sub>2</sub> / M(OH) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> . H(cis)	9,55 (4 <sup>0</sup> C ve 0,1M)
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	ML <sub>3</sub> / ML <sub>2</sub> . L	6,43
	ML <sub>3</sub> / M . L <sup>3</sup>	19,5 (25 <sup>0</sup> C ve 0,1M)
HOOCCH <sub>2</sub> COOH	ML / M . L	8,26 (40 <sup>0</sup> C ve 2M)

\* : Robert,M.Smith and A.E., Martell, Critical Stability Constants 1989, s.307

Krom bileşiklerinin geometrileri ve oksidasyon basamakları çizelge 2.6-2'de özetlenmiştir.



**Çizelge 2.6-2** Krom bileşiklerinin geometrileri ve oksidasyon basamakları

Değerlik Basamakları	Koordinasyon Sayısı	Geometri	Örnekler
Cr <sup>-II</sup>		?	Na <sub>2</sub> [Cr(CO) <sub>5</sub> ]
Cr <sup>-I</sup>		Düz. Sekiz yüzlü	Na <sub>2</sub> [Cr <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> ]
Cr <sup>0</sup>	6	Düz. Sekiz yüzlü	Cr(CO) <sub>6</sub> , [Cr(CO) <sub>5</sub> I] <sup>-</sup> Cr(bipy) <sub>3</sub>
Cr <sup>I</sup> , d <sup>5</sup>	6	Düz. Sekiz yüzlü	[Cr(bipy) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> [Cr(CNR) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>
Cr <sup>II</sup> , d <sup>4</sup>	3	T-şekli	Cr(OcT-Bu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> LiCl(THF)
	4	Kare	Cr(O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Me <sub>2</sub> py) <sub>2</sub>
	4	Bozulmuş d.s.y.	CrCl <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub> , CrI <sub>2</sub> (OPPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	5	T.b.p	[Cr(Me <sub>6</sub> tren)Br] <sup>-</sup>
	6	Bozulmuş d.s.y.	CrF <sub>2</sub> , CrCl <sub>2</sub> , CrS
	5 veya 6	Cr-Cr dörtlü bağ	Cr(O <sub>2</sub> CR) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> [(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>
	7	?	[Cr(CO) <sub>2</sub> (diars) <sub>2</sub> X]X
Cr <sup>III</sup> , d <sup>3</sup>	3	Düzlem	Cr(NPr <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
	4	Bozulmuş d.d.y.	[PCl <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [CrCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> , [Cr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
	5	T.b.p	CrCl <sub>3</sub> (NMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	6	Düz. Sekiz yüzlü	[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>-3</sup> , Cr(acac) <sub>3</sub> , K <sub>3</sub> [Cr(CN) <sub>6</sub> ]
Cr <sup>IV</sup> , d <sup>2</sup>	4	Düz. dört yüzlü	Cr(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> , Ba <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> Cr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
	6	Düz. Sekiz yüzlü	K <sub>2</sub> CrF <sub>6</sub> , [Cr(O <sub>2</sub> )(en)]H <sub>2</sub> O, Trans-[Cr(NCHMe) <sub>2</sub> (dmpe) <sub>2</sub> ] <sup>-2</sup>
	8	Dodekahedral	CrH <sub>4</sub> (dmpe) <sub>2</sub>
Cr <sup>V</sup> , d <sup>1</sup>	4	Düz. dört yüzlü	CrO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>
	5	Bozulmuş t.b.p.	CrF <sub>5</sub> (g)
	5	Sp	CrOCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>
	6	Düz. sekiz yüzlü	K <sub>2</sub> [Cr(OCl <sub>5</sub> )] , (CrF <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>
	8	Y.dodekahedral	K <sub>3</sub> Cr(O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>
Cr <sup>VI</sup> , d <sup>0</sup>	4	Düz. dört yüzlü	CrO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CrO <sub>3</sub>
	6	Düz. sekiz yüzlü	CrF <sub>6</sub>

KAYNAK: Cotton ve Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry 1980, s : 720.

**Çizelge 2.6-3 Krom Halojenürler**

Halojen	Cr <sup>II</sup>	Cr <sup>III</sup>	Daha yüksek yükseltgenme basamakları
F	CrF <sub>2</sub>	CrF <sub>3</sub> Yeşil (e.n:1404 <sup>0</sup> C)	CrF <sub>4</sub> CrF <sub>5</sub> Yeşil (Cr <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) Kırmızı(e.n:30 <sup>0</sup> C) CrF <sub>6</sub> Sarı
Cl	CrCl <sub>2</sub>	CrCl <sub>3</sub> Menekşe (e.n:1150 <sup>0</sup> C)	CrCl <sub>4</sub>
Br	CrBr <sub>2</sub>	CrBr <sub>3</sub> Siyah	CrBr <sub>4</sub>
I	CrI <sub>2</sub>	CrI <sub>3</sub> Siyah	

KAYNAK: Cotton ve Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry 1980, s : 722.

### 2.7 Krom(III)'ün Sulu Çözeltilerde Fenolik Ligandlara İlgisi ve Bu Ligandlar ile Oluşturduğu Koordinasyon Türleri

Krom(III)'ün sulu çözeltide asidik özellik göstermesi oksijene olan ilgisinin sonucudur; dolayısıyla Cr(III)'ün sulu çözeltide fenolik ligandlar ile kararlı koordinasyon türleri oluşturması beklenir.

5-sülfosalisilik asit, pirokatekol viyole ve 1-(2-hidroksi-5-sülfofenolazo) -2-naftol gibi üç fenolik ligand ile Cr(III)'ün oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitleri potansiyometrik ve spektroskopik yöntemler ile belirlenmiştir (Smith ve ark. 1989).

Banks ve Singh tarafından fenolik bir ligand olan 5-sülfosalisilik asit ile Cr(III)'ün oluşturduğu koordinasyon bileşiğinin log K değeri 9,56 olarak belirlenmiştir (Banks ve Singh 1959).

Cr(III)'ün bazı fenolik ligandlar ile oluşturduğu koordinasyon iyon ve/veya bileşiklerinin potansiyometrik yöntem ile belirlenen kararlılık sabitleri çizelge 2.7-1 de gösterilmektedir.

Aksoy, Katekol (CAT) , 2,3 Dihidroksibenzoik asit (2,3-DHBA), 3,4-dihidroksibenzoik asit (3,4-DHBA) (Aksoy 2000), 4-Hidroksisalisilik asit (4-HSA), 6-Hidroksisalisilik asit (6-HSA) (Aksoy 2003), Salisilik asit (SA), 5-Nitrosalisilik asit (5-NSA), 5-sülfosalisilik asit (5-SSA) (Aksoy 2004), 1-Hidroksi-2- Naftoik asit (1,2-HNA), 3-Hidoksi-2-Naftoik asit (3,2-HNA) (Aksoy 2005) ligandları ile Cr(III) iyonunun oluşturduğu koordinasyon bileşiklerini potansiyometrik ve spektroskopik yöntem ile incelemiştir. Oluşan koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitlerini belirlemiştir.

Cr(III)'ün salisilik asit ve salisilik asit türevleri ile oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin kararlılığı SA > 5-SSA > 5-NSA sırasında azaldığı belirlenmiştir (Aksoy, Özer 2004).

Cr(III)'ün salisilik asit ve salisilik asit türevleri ile oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin kararlılıklarını ligandlara bağlı gruplar etkilemektedir. Her üç ligand -COOH ve -OH gruplarını içermektedirler, fakat 5-SSA ligandında - SO<sub>3</sub><sup>-</sup> , 5-NSA ligandında ise -NO<sub>2</sub> grupları benzen halkasına 5 konumunda bağlanmıştır. Gerek - SO<sub>3</sub><sup>-</sup> gerekse -NO<sub>2</sub> gruplarının her ikisi de elektron çekici gruplar olarak benzen halkasına dağılan elektronları çektiklerinden Lewis bazı olarak davranacak SA'nın -OH ve -COOH uçlarının elektron çifti verebilme gücünü azaltırlar (Fessenden ,Fessenden 1990).

Kükürt ve azotun elektronegatiflik değerleri sırası ile 2,5 ve 3,0' tür (Tunalı, Özkar 1999). Kükürt ve azotun elektronegatiflik değerlerine bakıldığında, -NO<sub>2</sub> grubunun -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> grubuna göre daha fazla elektron çekici grup olduğu görülmektedir. -NO<sub>2</sub> grubuna göre daha az elektron çekici -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> grubu 5-SSA' da benzen halkasına dağılan elektronları daha az çektiğinden -OH ve -COOH uçlarının elektron çifti verebilme gücünü artırır. Bu nedenle Cr(III)'ün 5-SSA ile oluşturduğu koordinasyon türü daha karardır. Cr(III)'ün oluşturacağı koordinasyon bileşiklerinin kararlılıklarındaki farklılığın diğer bir nedeni de 5-SSA ligandının (-1) yüklü, 5- NSA ligandının ise yüksüz olmasıdır. (-1) yüklü 5-SSA ligandının Cr(III) ile elektrostatik etkileşimi, yüksüz 5-NSA ligandı ile Cr(III) arasındaki etkileşimden daha kuvvetlidir.

**Çizelge 2.7-1** Cr(III) ile bazı fenolik ligandların oluşturduğu koordinasyon türlerinin potansiyometrik yöntem ile belirlenen kararlılık sabitleri

Ligand	Kararlılık Sabiti Eşitlikleri	Kararlılık Sabitlerinin Logaritmik Değerleri	Kaynak
SA	$K_{f1} = CrL / Cr \cdot L$ $K_{f2} = Cr(HL)L / Cr(HL) \cdot L$	Log $K_{f1} = 13,27 \pm 0,06$ Log $K_{f2} = 15,23 \pm 0,07$	Aksoy 2004
5-NSA	$K_{f1} = CrL / Cr \cdot L$ $K_{f2} = Cr(HL)L / Cr(HL) \cdot L$	Log $K_{f1} = 8,94 \pm 0,06$ Log $K_{f2} = 10,87 \pm 0,04$	Aksoy 2004
4-HSA	$K_{f1} = Cr(HL)L / Cr(HL) \cdot L$ $K_{f2} = CrH(HL)_2 / Cr \cdot H \cdot (HL)^2$	Log $K_{f1} = 13,07 \pm 0,04$ Log $K_{f2} = 14,91 \pm 0,07$	Aksoy 2003
5-HSA	$K_{f1} = Cr(HL)L / Cr(HL) \cdot L$ $K_{f2} = CrH(HL)_2 / Cr \cdot H \cdot (HL)^2$	Log $K_{f1} = 11,51 \pm 0,06$ Log $K_{f2} = 14,47 \pm 0,07$	Aksoy 2003
6-HSA	$K_{f1} = Cr(HL)L / Cr(HL) \cdot L$ $K_{f2} = CrH(HL)_2 / Cr \cdot H \cdot (HL)^2$	Log $K_{f1} = 9,32 \pm 0,06$ Log $K_{f2} = 13,31 \pm 0,07$	Aksoy 2003
1,2-HNA	$K_{f1} = CrL / Cr \cdot L$ $K_{f2} = Cr(HL)L / Cr(HL) \cdot L$	Log $K_{f1} = 11,26 \pm 0,02$ Log $K_{f2} = 15,82 \pm 0,06$	Aksoy 2005
3,2-HNA	$K_{f1} = CrL / Cr \cdot L$ $K_{f2} = Cr(HL)L / Cr(HL) \cdot L$	Log $K_{f1} = 10,13 \pm 0,07$ Log $K_{f2} = 14,79 \pm 0,07$	Aksoy 2005
CAT	$K_{f1} = Cr(HL) / Cr \cdot HL$	Log $K_{f1} = 8,28 \pm 0,05$	Aksoy 2000
2,3-DHBA	$K_{f1} = Cr(HL) / Cr \cdot HL$ $K_{f2} = CrH(HL)_2 / Cr \cdot H \cdot (HL)^2$	Log $K_{f1} = 12,30 \pm 0,04$ Log $K_{f2} = 14,28 \pm 0,04$	Aksoy 2000
3,4-DHBA	$K_{f1} = CrH(HL) / Cr \cdot H \cdot HL$	Log $K_{f1} = 3,86 \pm 0,04$	Aksoy 2000

SA, 5-SSA ve 5-NSA ligandları ile VO(IV), Cr(III) ve Fe(III)'ün oluşturdukları koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitleri çeşitli araştırmacılar tarafından belirlenmiştir ve bu değerler çizelge 2.7-2 ' de verilmiştir. Çizelge 2.7-2 ' deki log K değerleri oluşan koordinasyon bileşiklerinin kararlılıklarının  $VOL < CrL^+ < FeL^+$  sırasında arttığını göstermektedir.

**Çizelge 2.7-2** VO(IV) ,Cr(III) ve Fe(III)'ün SA ve türevleri ile oluşturdukları koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitleri (log K) t = 25<sup>0</sup>C ve I = 0,1M KNO<sub>3</sub>

Kompleks Oluşum Dengeleri	SA	5-SSA	5-NSA	Kaynak
$Cr^{3+} + L^{2-} \rightleftharpoons CrL^+$	13,27±0,06	9,79±0,03	8,94±0,06	Aksoy 2004
$VO^{2+} + L^{2-} \rightleftharpoons VOL$	12,97±0,02	11,71	–	Bojczuk ve Kiss 1990
$Fe^{3+} + L^{2-} \rightleftharpoons FeL^+$	16,3	14,60	14,34	Saini ve Montasti 1970

Cr(III) canlılar için günlük 50-200 µg gerekli bir iyondur ve bu iyonun toksik olduğuna dair hiçbir kanıt yoktur. Aynı zamanda Cr(III)'ün karbonhidrat ve yağ metabolizması için gerekli olduğu da belirlenmiştir. Vincent tarafından glikoz metabolizmasında Cr(III)'ün etkileri incelenmiştir (Vincent 2001).

## 2.8 Tiron, 3,4-DHBAL ve 4-NCAT 'ın Bazı Geçiş Metalleri ile Oluşturduğu Koordinasyon Türleri

Murakami ve ark. , 30<sup>0</sup>C 'de 0,1 M KNO<sub>3</sub> iyonik ortamında potansiyometrik yöntem ile Zn(II) , Cu(II) ve Fe(III) iyonlarının Tiron (1,2-dihidroksibenzen 3,5 disodyum sülfonat) ile oluşturdukları koordinasyon türlerinin kararlılıklarını belirlemişlerdir. Tiron, Zn(II) ve Cu(II) ile ML ve ML<sub>2</sub> türü koordinasyon türlerini oluştururken; Fe(III) iyonu ile ML , ML<sub>2</sub> ve ML<sub>3</sub> türünde koordinasyon türlerini oluşturduğunu belirtmişlerdir (Murakami ve ark. 1963).

Heller ve Schwarzenbach, 20<sup>0</sup>C ' da ve 0,1 M KCl iyonik ortamında Fe(III) ve Tiron 'ın ML , ML<sub>2</sub> ve ML<sub>3</sub> türünde koordinasyon türlerinin denge sabitlerini belirlemişlerdir (Heller ve ark.,1952).

Pichet ve Benoit, Ge(IV) ile Tiron ve 4-NCAT sistemlerini spektroskopik olarak incelemişlerdir. Oluşan  $ML_3$  tipi koordinasyon türlerinin kararlılık sabitlerini hesaplamışlardır ( Pichet ve ark., 1967).

Mont ve Martell  $VO^{2+}$  ve Tiron sisteminde oluşan koordinasyon türlerini  $25^{\circ}C$  ve  $34.9^{\circ}C$  ' ta olmak üzere iki farklı sıcaklıkta ve  $I=0,1$  M  $KNO_3$  iyonik ortamında spektroskopik ve potansiyometrik olarak incelemişlerdir (Mont ve ark.,1966).

Sb(III)'ün Tiron ile oluşturduğu  $ML$  ,  $ML_2$  ve  $ML_3$  türünde koordinasyon türlerinin stokiometrilere ve kararlılık sabitlerini potansiyometrik, spektroskopik ve polarografik yöntemler ile saptamışlardır.  $0,1$  M  $KNO_3$  iyonik ortamında ve  $25^{\circ}C$ ' de çalışmışlardır (Özer ve Bogucki 1971).

Avdeef ve ark. , Tiron, 4-NCAT ve daha birçok verici ucu oksijen olan ligandların Fe(III)'e koordinasyonunu araştırmışlardır.  $ML$  ,  $ML_2$  ve  $ML_3$  türünde koordinasyon türlerinin kararlılık sabitlerini  $27^{\circ}C$  ' de potansiyometrik ve spektroskopik yöntem ile belirlemişlerdir (Avdeef ve ark.,1978).

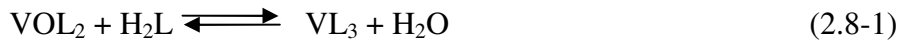
Kiss ve ark., Al(III) ile Tiron' un oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin  $25^{\circ}C$ ' de  $0,2M$  KCl iyonik ortamında kararlılık sabitlerini potansiyometrik yöntem ile belirlemişlerdir (Kiss ve ark.,1989).

Desroches ve ark., Al(III) ile Tiron 'ın oluşturduğu  $ML$  ,  $ML_2$  ve  $ML_3$  koordinasyon türlerinin kararlılık sabitlerini  $37^{\circ}C$  ve  $0,15M$  NaCl iyonik ortamında hesaplamışlardır. Ayrıca  $ML_3$  koordinasyon türünün suyu hidroliz ettiği ve  $ML_3OH$  koordinasyon türünün oluştuğunu tespit etmişlerdir ve oluşan bu bileşiğin kararlılık sabitini hesaplamışlardır (Desroches ve ark.,1999).

Aydın ve Türkel  $0,1$  M  $KNO_3$  iyonik ortamında Sc(III) ve  $0,1$  M  $NaClO_4$  iyonik ortamında Y(III)'ün Tiron ile oluşturdukları koordinasyon türlerinin kararlılık sabitlerini  $25^{\circ}C$  de potansiyometrik yöntem ile belirlemişlerdir. Y(III) ile Tiron  $ML$  ve  $M_2L_3$  türü koordinasyon bileşikleri oluştururken Sc(III) ile Tiron  $ML$  ve  $ML_2$  koordinasyon türlerini oluşturmuştur. Sc(III) ve Y(III) 'ün Tiron ile oluşturdukları  $ML$  koordinasyon türlerinin kararlılıkları  $Sc(III) > Y(III)$  sırasında azalmaktadır (Aydın ve Türkel 1997).

Bulglyo ve Kiss Vanadyum(IV)-Tiron sisteminde  $VL_3$  üçlü koordinasyon türünün oluşumunu  $25^{\circ}C$  de ve  $0,2$  M KCl iyonik ortamında birleştirilmiş pH-spektrofotometrik yöntem ile incelemişlerdir. Çeşitli metal: ligand oranlarındaki

çözeltiler baz çözeltisi ile pH=2,2'den pH=11,5 'e kadar titre edilmiş ve bu çözelti derhal asit çözeltisi ile geri titre edilmiştir. Ayrıca hazırlanan çözeltiler pH =11 için gerekli baz ilave edilerek oluşan çözelti kuvvetli asit ile titre edilmiştir. Bu üç farklı işlem, spektrofotometrik akışkan hücre ve pH-metreye pompa yardımı ile bağlı titrasyon hücresinden oluşan aynı anda çözeltinin pH ve spektrumu kayıt edebilen alet ile gerçekleştirilmiştir. Potansiyometrik yöntem, VL<sub>3</sub> oluşumunu incelemek için uygun bir yöntem değildir. Çünkü, pH= 3,5-6 aralığında, (2.8-1) tepkimesine göre proton oluşumu veya tüketimi gerçekleşmemektedir (Kiss, Bulgıyo 1990).



Raymond ve arkadaşları oksoiyon olan VO<sup>2+</sup> iyonu ile katekol türevlerinin oluşturduğu V(cat)<sub>3</sub> türü koordinasyon türlerinin (2.8-1) tepkimesine göre potansiyometrik yöntem ile belirlenemediğini açıklamışlardır (Raymond ve ark.,1982). Yine Raymond ve ark. asetonitril çözeltisinden (1:3) stokiyometrisinde olan Cr(III):(3,5-di-t-butil-o-benzokinon) ve Cr(III):(3,5-di-t-butilkatekolat) koordinasyon türlerini katı halde izole etmişler ve bu koordinasyon türlerini görünür, infrared ve EPR spektroskopik yöntemleri ile incelemişlerdir. Ayrıca Cr(III) ve Fe(III)'ün (1:3) stokiyometrisinde oluşturdukları koordinasyon türlerinin yapısını açıklamışlardır (Raymond ve ark. 1978).

Antikainen ve Oksanen 3,4-DHBAL ile As(III), B(III) ve Ge(IV)'ün oluşturduğu koordinasyon türlerinin kararlılık sabitlerini 0,1 M KCl iyonik ortamında ve 25<sup>0</sup>C de hesaplamışlardır (Antikainen ve ark.,1968).

Türkel ve ark., 4-NCAT ile Sc(III) ve Y(III)'ün oluşturduğu ML , ML<sub>2</sub> ,MHL<sub>3</sub> ve ML<sub>3</sub> koordinasyon türlerinin kararlılık sabitlerini 25<sup>0</sup>C' de ve 0,1 M iyonik ortamında potansiyometrik ve spektroskopik yöntem ile belirlemişlerdir (Türkel ve ark., 1999).

Jameson ve ark., 4-NCAT ile Cu(II) ve Ni(II)'nin oluşturduğu koordinasyon bileşiklerini 25<sup>0</sup>C'de ve 0,1 M KNO<sub>3</sub> iyonik ortamında potansiyometrik, kalorimetrik ve spektroskopik olarak incelemişlerdir (Jameson ve ark.,1972).

Pizer ve Babcock, borikasit ve 4-NCAT ile etkileşimini incelemişlerdir. Oluşan koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitleri 25<sup>0</sup>C da ve 0,1 M KNO<sub>3</sub> ortamında potansiyometrik yöntem ile belirlemişlerdir (Pizer ve ark.,1977).

**Çizelge 2.8-1** Tiron ile bazı metal iyonlarının oluşturduğu koordinasyon türlerinin kararlılık sabitleri

Metal İyonu	Denge Sabiti Eşitlikleri	LogK	Sıcaklık ve İyonik Ortam	Kaynak
Sc(III)	$[ML] / [M] \cdot [L]$	18,73	25 <sup>0</sup> C 0,1M NaClO <sub>4</sub>	Aydın ve Türkel 1997
	$[ML_2] / [ML] \cdot [L]$	28,88		
Y(III)	$[ML] / [M] \cdot [L]$	14,16		
	$[M_2L_3] / [M]^2 \cdot [L]^3$	43,97		
Cd(II)	$[MHL] / [ML] \cdot [H]$	7,01	25 <sup>0</sup> C I = 0	Näsänen 1959
	$[ML] / [M] \cdot [L]$	10,09		
Co(II)	$[MHL] / [ML] \cdot [H]$	6,68		
	$[ML] / [M] \cdot [L]$	10,78		
Ni(II)	$[MHL] / [ML] \cdot [H]$	6,20		
	$[ML] / [M] \cdot [L]$	11,24		
Zn(II)	$[MHL] / [ML] \cdot [H]$	5,99		
	$[ML] / [M] \cdot [L]$	11,68		
Cu(II)	$[MHL] / [ML] \cdot [H]$	3,67		
	$[ML] / [M] \cdot [L]$	15,62		
Zn(II)	$[ML] / [M] \cdot [L]$	10,19	30 <sup>0</sup> C 0,1M KNO <sub>3</sub>	Murakami ve ark. 1963
	$[ML_2] / [ML] \cdot [L]$	8,33		
Cu(II)	$[ML] / [M] \cdot [L]$	13,99		
	$[ML_2] / [ML] \cdot [L]$	11,17		
Mn(II)	$[ML] \cdot [H]^2 / [M] \cdot [H_2L]$	-11,88	25 <sup>0</sup> C 1M NaClO <sub>4</sub>	Scharff ve ark. 1975
	$[ML_2] \cdot [H]^2 / [ML] \cdot [H_2L]$	-12,5		
	$[ML_3] \cdot [H]^2 / [ML_2] \cdot [H_2L]$	-15,5		
	$[MHL] / [ML] \cdot [H]$	6,68		



Çizelge 2.8-1 (Devamı)

Metal iyonu	Denge Sabiti Eşitlikleri	Log K	Sıcaklık ve İyonik Ortam	Kaynak	
VO <sup>2+</sup>	pH = 2,3-6,5		25 <sup>0</sup> C 0,2M KCl	Kiss ve Bulglyo 1990	
	1.örnek için	[ML] / [M] . [L]			16,47±0,01
		[ML <sub>2</sub> ] / [M] . [L] <sup>2</sup>			31,18±0,01
		pH = 2,3-11,0			
		[ML] / [M] . [L]			16,47±0,01
		[ML <sub>2</sub> ] / [M] . [L] <sup>2</sup>			31,22±0,02
		[ML <sub>3</sub> ] / [M] . [L] <sup>3</sup>			52,5±0,2
	2.örnek için	pH = 2,3-6,5			
		[ML] / [M] . [L]			16,50±0,1
		[ML <sub>2</sub> ] / [M] . [L] <sup>2</sup>			31,24±0,01
		pH = 2,3-11,0			
		[ML] / [M] . [L]			16,50±0,01
	[ML <sub>2</sub> ] / [M] . [L] <sup>2</sup>	31,22±0,02			
	[ML <sub>3</sub> ] / [M] . [L] <sup>3</sup>	-			
3.örnek için	pH = 2,3-6,5				
	[ML] / [M] . [L]	16,54±0,02			
	[ML <sub>2</sub> ] / [M] . [L] <sup>2</sup>	31,24±0,02			
	pH = 2,3-11,0				
	[ML] / [M] . [L]	16,53±0,02			
	[ML <sub>2</sub> ] / [M] . [L] <sup>2</sup>	31,20±0,02			
	[ML <sub>3</sub> ] / [M] . [L] <sup>3</sup>	-			

**Çizelge 2.8-2** 3,4-DHBAL ile bazı metal iyonlarının oluşturduğu koordinasyon türlerinin kararlılık sabitleri

Metal İyonu	Denge Sabiti Eşitlikleri	Log K *	Sıcaklık ve İyonik Ortam
B(III)	$M(OH)_2L.H / M(OH)_3.H_2L$	-3,95	25 <sup>0</sup> C 0,1M KCl
As(III)	$M(OH)_2L.H / M(OH)_3.H_2L$	-6,18	25 <sup>0</sup> C 0,1M KCl
Ge(IV)	$ML_3.H^2 / M(OH)_4 . (H_2L)^3$	2,78	25 <sup>0</sup> C 0,1M KCl

\* : Robert, M.Smith and A.E.,Martell,Critical Stability Constants 1989,s.211

**Çizelge 2.8-3** 4-NCAT ile bazı metal iyonlarının oluşturduğu koordinasyon türlerine ait kararlılık sabitleri

Metal İyonu	Denge Sabiti Eşitlikleri	Log K *	Sıcaklık ve İyonik Ortam
Fe <sup>3+</sup>	$ML / M . L$	17,1	25 <sup>0</sup> C
	$ML_2 / M . L^2$	30,5	0,1M KNO <sub>3</sub>
	$ML_3 / M . L^3$	40,0	
B(III)	$M(OH)_2L . H / M(OH)_3 . H_2L$	-3,95±0,05	25 <sup>0</sup> C 0,1M KNO <sub>3</sub>
As(III)	$M(OH)_2L . H / M(OH)_3 . H_2L$	-9,49	22 <sup>0</sup> C 0,1M KNO <sub>3</sub>

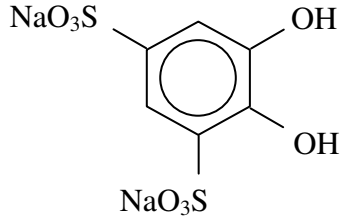
\* : Robert, M.Smith and A.E.,Martell,Critical Stability Constants 1989,s.342,343

### 3 - MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltilerin Hazırlanması

##### 3.1.1 Ligandlar

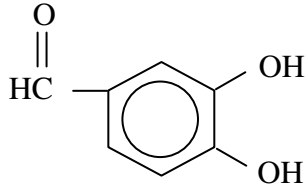
###### a) Tiron



(3.1.1-1) 1,2-dihidroksibenzen-3,5-disodyum sülfonat (Tiron)

(3.1.1-1) ile açık yapısı gösterilen ligand 1,2-dihidroksibenzen-3,5-disodyum sülfonat (Tiron) (basit olarak  $H_2L^{2-}$  ile gösterilecektir) etüvde  $70^{\circ}C$ 'de iki saat bekletildikten sonra kullanıldı.

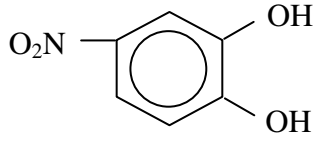
###### b) 3,4-DHBAL



(3.1.1-2) 3,4-Dihidroksibenzaldehit (3,4-DHBAL)

(3.1.1-2) formülü ile açık yapısı gösterilen ligand 3,4-dihidroksibenzaldehit (3,4-DHBAL) (basit olarak  $H_2L$  ile gösterilecektir) etüvde  $50^{\circ}C$ 'de iki saat bekletildikten sonra kullanıldı.

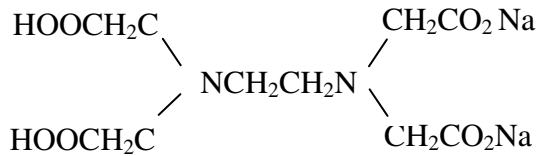
**c) 4-NCAT**



(3.1.1-3) 4-Nitro-1,2-dihidroksibenzen, 4-Nitrokatekol (4-NCAT)

(3.1.1-3) fomülü ile açık yapısı gösterilen ligand 4-Nitro-1,2-dihidroksibenzen, 4-Nitrokatekol (4-NCAT,Aldrich) (basit olarak H<sub>2</sub>L ile gösterilmiştir) %97 saflıktadır. Etüvde 50<sup>0</sup>C’de iki saat bekletildikten sonra kullanıldı.

**d) Etilendiamintetraasetikasit**



(3.1.1-4) Etilendiamintetraasetikasidin disodyum tuzu

(3.1.1-4) fomülü ile açık yapısı gösterilen %99 saflıktaki etilendiamintetraasetikasidin disodyum tuzunun dihidratı (Merck) (Titrplex(III) ticari ismidir), etüvde 50<sup>0</sup>C’de iki saat bekletildikten sonra kullanıldı. Cr(III) stok çözeltisindeki aşırı asit derişimini belirlemek için (1:1) mol oranında Cr(III):EDTA sisteminin potansiyometrik titrasyonu yapıldı.

**3.1.2 Krom(III) Stok Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması**

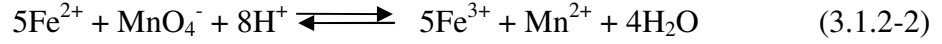
Potansiyometrik yöntem uygulanarak 10<sup>-2</sup> M Cr(III) stok çözeltisi hidrolizi önlemek için Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (Merck-analitik saflıkta)’ın 10<sup>-2</sup>M HNO<sub>3</sub>’te çözülmesi ile hazırlandı. Spektroskopik yöntem için ise CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (Merck-analitik saflıkta)’nın 10<sup>-2</sup>M HCl’deki çözeltisi hazırlandı.

Hazırlanan stok çözeltinin seyreltilmesinde deiyonize su kullanıldı. Deiyonize su destilasyon yöntemi ile elde edilen saf suyun ultrapure saf su cihazından (Barnstead, 17-18,5 M $\Omega$ -cm) geçirilmesi ve içinde çözünmüş olan gazları uzaklaştırmak için kaynatılması ile elde edildi.

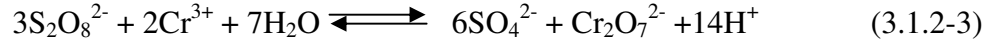
Cr(III) stok çözeltisinin derişimi, ayarlı KMnO<sub>4</sub> ve (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].6H<sub>2</sub>O çözeltileri kullanılarak geri titrasyonun da yer aldığı volumetrik titrasyon yöntemi ile belirlendi (Schwarzenbach ve Flaschka 1969). KMnO<sub>4</sub> çözeltisi ise (3.1.2-1) tepkimesine göre volumetrik titrasyonu ile ayarlandı.



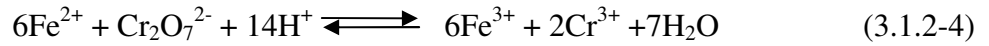
Hazırlanan Fe(II) çözeltisinin derişimi (3.1.2-2) tepkimesine göre volumetrik titrasyon ile belirlendi.



Cr(III) çözeltisini ayarlamak için K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, AgNO<sub>3</sub>, ayarlı KMnO<sub>4</sub> ve Fe(II) çözeltileri kullanıldı. K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> çözeltisi ortamdaki Cr(III) iyonlarını Cr(VI) iyonlarına yükseltmek için kullanıldı (3.1.2-3).



Cr(VI) iyonlarını (3.1.2-4) tepkimesine göre Cr(III) iyonlarına indirgemek için ayarlı Fe(II) çözeltisi kullanıldı. Ancak Cr(VI) iyonlarının tamamının indirgenmesi için Fe(II) çözeltisinin aşırısı ilave edildi.



Fe(II) çözeltisinin aşırısı  $\text{KMnO}_4$  çözeltisi ile geri titre edilerek Cr(III) stok çözeltisi ayarlandı.

Krom(III) stok çözeltisinde bulunan asidin aşırısı, Cr(III) ile EDTA 'nın 1:1 mol oranındaki çözeltisinin potansiyometrik titrasyonu ile belirlendi. (1:1) mol oranındaki Cr(III)-EDTA koordinasyon iyonunun oluşumunda tepkime stokiyometrisinden teorik baz mol sayısı ile deneysel olarak bulunan baz mol sayısının farkından Cr(III) stok çözeltisindeki aşırı asit miktarı bulundu (Schwarzenbach ve Anderegg 1954).

### 3.1.3 Sodyum Hidroksit Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması

14M'lık stok sodyum hidroksit çözeltisi (%97,Merck) hazırlandı. Buradan da standart sodyum hidroksit çözeltisi 0,1M derişiminde hazırlandı. Çözelti hazırlanırken deiyonize su kullanıldı. Potasyum hidrojen ftalat (%99,9,Merck) (KHFt olarak gösterilmiştir) etüvde  $110^{\circ}\text{C}$ 'de bir gece bekletildikten sonra sodyum hidroksit çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edilerek standart sodyum hidroksit çözeltisi ayarlandı. Potansiyometrik titrasyonlarda kullanılan sodyum hidroksit çözeltileri havanın  $\text{CO}_2$ 'inden etkilenmemesi için kalsiyum klorür içeren tüp takılı şişelerde saklandı.

### 3.1.4 Sabit İyonik Ortam İçin Gerekli Kimyasallar

İyonik ortamı sabit tutmak için potansiyometrik titrasyonlarda potasyum nitrat ( $\text{KNO}_3$ ) (%99,9 , Merck) , spektroskopik yöntemde ise potasyum klorür (KCl) (%99 , Merck) kullanıldı.

### 3.1.5 Azot Gazı

Tüm potansiyometrik titrasyonlarda , titrasyonların asal gaz ortamında gerçekleşmesi için Habaş üretimi ve saflığı %99,99 olan azot gazı kullanıldı.

## 3.2 Deneysel Yöntemler ve Kullanılan Aletler

### 3.2.1 Potansiyometrik Yöntem

#### 3.2.1.1 Genel Özellikleri

Bir karşılaştırma elektrodu (referans) ve indikatör elektrodun oluşturduğu elektrokimyasal hücrenin potansiyel farkı potansiyometrik yöntem ile ölçülür. Bu yöntem ile çözeltilerdeki iyonların nicel analizi gerçekleştirilebilir ve iyonik denge araştırmalarına uygulanabilir (Yıldız, Genç ve Bektaş 1997). Potansiyometrik yöntemin uygulandığı bir hücrenin ana oluşumu şöyle gösterilebilir.

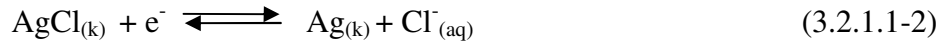
Referans elektrot / tuz köprüsü /örnek çözeltisi /indikatör elektrot  
 $E_{\text{ref.}}$                        $E_j$      $E_{\text{ind.}}$

Bu hücrenin potansiyeli (3.2.1-1) eşitliği ile tanımlanır.

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{ind.}} - E_{\text{ref.}} + E_j \quad (3.2.1.1-1)$$

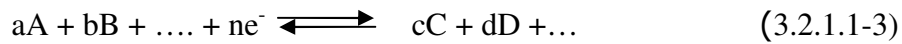
Referans elektrot ( $E_{\text{ref.}}$ ) ile, elektrot potansiyeli tam olarak bilinen yarı hücre oluşturulur ve bu yarı hücrenin potansiyeli incelenecek çözeltilerde bulunan iyonların

derişiminden bağımsızdır. Referans elektrot ( $E_{ref.}$ ) olarak kullanılan gümüş/gümüş klorür elektrot hem gümüş klorür hem de potasyum klorür yönünden doayun bir çözeltiliye daldırılmış bir gümüş elektrottan ibarettir. Referans elektrotta gerçekleşen yarı tepkime aşağıda (3.2.1.1-2)'de gösterilmiştir.



İndikatör elektrot ( $E_{ind.}$ ) ise, incelenen çözeltideki iyonların aktivitesine bağılı olarak potansiyel farkı oluşturan diğey yarı hücreyi oluşturur. Temas potansiyeli ( $E_j$ ) , incelenen çözeltili ile referans elektrodun daldırıldığı çözeltilinin bileşenlerinin karışmasını önlemek amacı ile kullanılan tuz köprüsünün her iki ucunda çözeltilerin temasından dolayı ortaya çıkan potansiyeldir (Skoog ve ark. 1992).

Çözeltideki iyon derişimi ve elektrot potansiyeli arasındaki ilişki (3.2.1.1-3) tersinir tepkimesinin incelenmesi ile açıklanabilir.



Bu tersinir tepkimede büyük harfler tepkimeye katılan türlerin (atomlar, moleküller veya iyonlar) formüllerini,  $e^{-}$  tersinir redoks tepkimesine katılan elektronu ve küçük harfler tepkimede yer alan türlerin mol sayılarını belirtir. A , B , C , D'nin denge karışımı ile temastaki elektrot ve çözeltili arasında oluşan potansiyel farkı, Nernst eşitliğı (3.2.1.1-4) eşitliğı ile verilir.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d} \quad (3.2.1.1-4)$$

$E_0$  = standart elektrot potansiyeli

R = gaz sabiti, 8,314 J.K<sup>-1</sup>. mol<sup>-1</sup>

T = sıcaklık, kelvin

n = yarı pil tepkimesindeki elektronların mol sayısı

F = faraday, 96485 C(kulon)

Ln = doğal logaritma, 2,303log



25<sup>0</sup>C için bu sabitlerin sayısal değerleri yerine konulduğunda (3.2.1.1-5) eşitliği elde edilir.

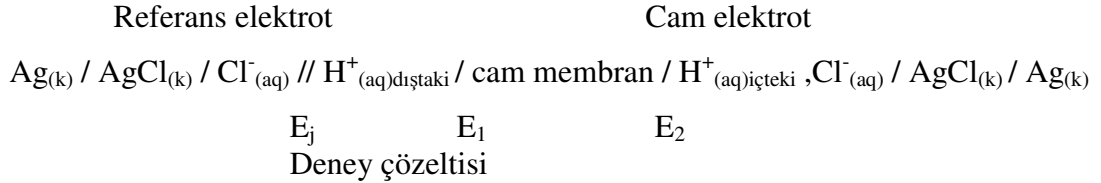
$$E = E_0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \log \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d} \quad (3.2.1.1-5)$$

Sabit iyonik ortamda aktiflik katsayıları  $f_A$  ,  $f_B$  ,  $f_C$  ,  $f_D$  sabit olacağından (3.2.1.1-5) eşitliğinde aktiflik yerine derişim değerleri yazılabilir (3.2.1.1-6).

$$E = E_0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \log \frac{C_A^a \cdot C_B^b}{C_C^c \cdot C_D^d} \quad (3.2.1.1-6)$$

### 3.2.1.2 Kombine Cam Elektrot

Cam elektrot, pH ölçümlerinde en yaygın olarak kullanılan elektrottur. Cam elektrot ve uygun bir referans elektrodun (Ag/AgCl) birleştirilmesi ile kombine cam elektrot oluşturulur.



Yukarıdaki hücrenin potansiyeli (3.2.1.2-1) ile verilmektedir.

$$E = E_{cam} - E_{ref.} + E_j \quad (3.2.1.2-1)$$

Kombine cam elektrodun, indikatör elektrodu cam elektrot ve referans elektrodu gümüş/gümüş klorür elektrottur. Gümüş/gümüş klorür referans elektrot hem gümüş klorür hem de potasyum klorür yönünden doygun bir çözeltiye daldırılmış bir gümüş telden oluşmaktadır. Bu yarı hücrede gerçekleşen tepkime (3.2.1.1-2) tepkimesinde gösterilmektedir.

$E_{cam}$ , cam elektrodun potansiyelidir. Cam elektrodun potansiyeli, cam membranın iki yüzeyi arasındaki potansiyel farkını yani sınır potansiyeli  $E_s$  ile içteki referans elektrodun potansiyellerinin ( $E_{Ag/AgCl}$ ) toplamından oluşur(3.2.1.2-2)

$$E_{cam} = E_s + E_{Ag/AgCl} \quad (3.2.1.2-2)$$

$E_s$ , sınır potansiyeli cam membranın iki yüzeyi arasındaki  $E_1$  ve  $E_2$  potansiyellerinin farkına eşittir ve (3.2.1.2-3) eşitliği ile gösterilir. Bu potansiyel farkı ince aktif cam membrandan hidrojen iyonlarının taşınımı nedeni ile gözlenir.

$$E_s = E_1 - E_2 \quad (3.2.1.2-3)$$

Bir cam membranın katyonlara karşı indikatör elektrot olarak işlev görebilmesi için elektriği iletmesi gerekmektedir. İletkenlik (3.2.1.2-4) , (3.2.1.2-5) tepkimelerine göre hidrojen iyonlarının hareketi ile ilgilidir.



(3.2.1.2-4 ve 3.2.1.2-5) denge tepkimelerinde alt indis(1), cam ile örnek çözeltisi arasındaki yüzey, alt indis(2) ise içteki çözelti ile cam arasındaki yüzeydir. Bu iki denge, membranın iki tarafında bulunan çözeltilerdeki hidrojen iyonu aktiflikleri ile belirlenir (Skoog ve ark. 1992).

Kombine cam elektrot potansiyeli; aktifliğin fonksiyonu olarak (3.2.1.2-6) eşitliği ile veya pH'ın fonksiyonu olarak (3.2.1.2-7) eşitliği ile belirtilir.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \log a_{H^+} \quad (3.2.1.2-6)$$

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \cdot pH \quad (3.2.1.2-7)$$

Hidrojen iyonu aktifliği cam membranın iki tarafında aynı olduğunda bile küçük bir potansiyel oluşur; buna asimetri potansiyeli denir. pH'ı bilinen çözeltilerde elektrot ayarlanması ile asimetri potansiyeli düzeltilmesi yapılır (Skoog ve ark. 1992).

### 3.2.1.3 Cam Membranın Bileşimi ve Alkali Hatası

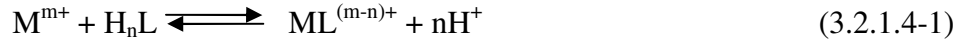
Kombine cam elektrodun yüzeyinde ince aktif cam membrandan hidrojen iyonlarının taşınımı nedeni ile potansiyel farkı oluştuğu için ölçüm yapılabilir. Çünkü ince bir camdan oluşan membran, yapısındaki oksitlerin türüne ve bağlı miktarlarına bağlı olarak çeşitli iyonlara karşı seçicilik gösterir. Membranlar yapısında yaklaşık %22 Na<sub>2</sub>O , %6 CaO ve %72 SiO<sub>2</sub> içeren Corning 015 camıdır (Harris 1982, Skoog ve ark. 1992). Bu membran pH = 9'a kadar hidrojen iyonuna karşı seçicidir, daha yüksek pH değerlerinde diğer tek yüklü katyonlara da seçicidir. Kombine cam elektrotlar, bazik çözeltilerde hidrojen iyonu ve alkali metal katyonlarına da seçici olduğundan alkali hatası gözlenir. Çünkü, cam yüzeyindeki hidrojen iyonları ile çözeltideki katyonlar (B<sup>+</sup> : (+1) yüklü katyondur) arasında (3.2.1.3-1) denge tepkimesine göre alkali hatası nedeni ile değişim dengesi oluşur (Skoog ve ark. 1992).



### 3.2.1.4 Hidrojen İyonu Derişiminin Ölçümü

Lewis bazı olarak davranan ligand ile Lewis asidi olarak davranan metal iyonu arasındaki bir tepkime sonucu koordinasyon bileşiği oluşur (Cotton ve Wilkinson 1983).

Hidrojen iyonu içeren protik bir asidin konjuge bazı olan bir ligand (3.2.1.4-1) denge tepkimesi ile  $M^{n+}$  'nın koordinasyonu sonucu  $ML^{(m-n)+}$  bileşiği oluşturduğunda hidrojen iyonu ortama geçer (Beck ve Nagypal 1990).



Demek ki,(3.2.1.4-1) denge tepkimesinde hidrojen iyonu derişimi artar yani pH'da düşme gözlenir. Dolayısıyla, protik bir asidin konjuge bazı olan bir ligand ile metal iyonu arasındaki tepkime sonucu gözlenen pH'daki düşmeler koordinasyon bileşiği oluşumunun kalitatif ölçüsü, pH'daki düşmelerin büyüklükleri ise koordinasyon bileşiğinin kararlılığının kantitatif ölçüsüdür (Beck ve Nagypal 1990). O halde (3.2.1.4-1) denge tepkimesi ortamın pH'ının ölçülmesi ile izlenebilir. Ligandın potansiyometrik titrasyon eğrisi ile belirli oranlardaki metal : ligand sistemlerinin potansiyometrik titrasyon eğrileri karşılaştırıldığında gözlenen pH düşmeleri ve titrasyon eğrilerindeki (pH değerlerinin "m" (mmol baz / mmol metal) değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen potansiyometrik titrasyon eğrileri) dönüm noktalarından metal ligand etkileşimi ile oluşan türler belirlenebilir. Dönüm noktalarına karşılık gelen "m" değerleri, potansiyometrik olarak titre edilen hidrojen iyonlarının mol sayısını verir. Dönüm noktalarından ve bu eğrilerin tampon bölgelerindeki pH değerlerinden oluşan koordinasyon türünün denge sabitleri ve ligandın protonlanma sabitleri belirlenebilir, çünkü, tampon bölgeler izlenen dengelerin gerçekleştiği pH bölgeleridir (Beck ve Nagypal 1990).

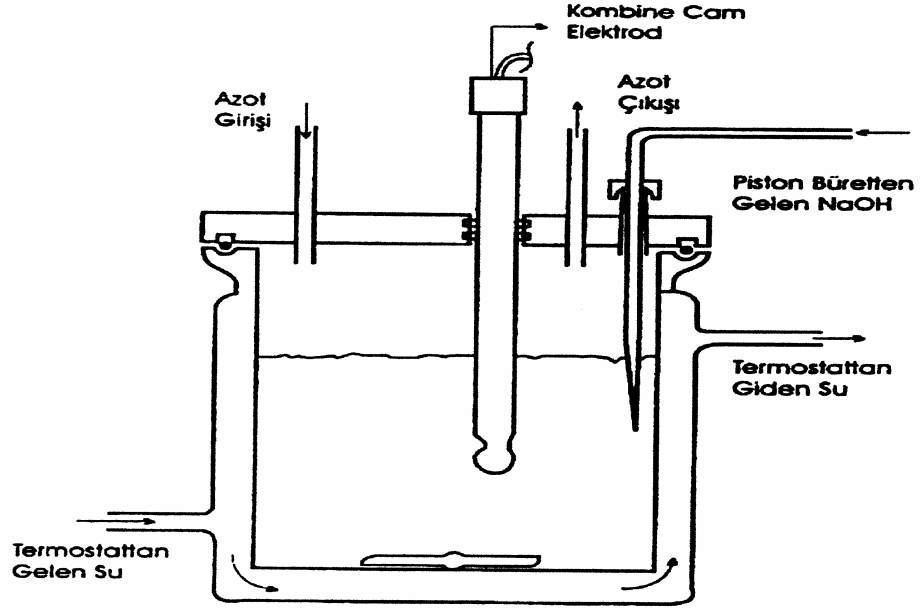
### 3.2.1.5 pH Metre

Bu çalışmada, potansiyometrik titrasyonlar  $\pm 0,001$  pH ölçümüne elverişli Schott marka pH metre, kombine cam elektrot ve piston büret sistemi kullanıldı. pH ölçümleri, çift cidarlı 100ml hacimli titrasyon hücresinin çevresinde termostattan (B.Braun,termomix UB) gelen  $25 \pm 0,1^0C$ 'deki su dolaştırıldı. Teflon kapağı olan bu titrasyon hücresinde deneyler azot atmosferinde gerçekleştirildi (Şekil 3.2.1.5-1)

İyonik ortamı sabit tutmak için, potansiyometrik titrasyonlar 0,1M  $KNO_3$  , spektroskopik çalışmalar ise 0,1M KCl iyonik ortamında gerçekleştirildi. Titrasyon

hücresindeki çözeltinin homojenliği manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak sağlandı.

Tüm potansiyometrik titrasyonlar ayarlı 0,1M NaOH çözeltisinin otomatik büretten titrasyon hücresine ilavesi ile yapıldı. pH metrenin ayarlanması, her titrasyondan önce pH = 4.000 (NaOH –  $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ (Potasyum hidrojen ftalat)) ve pH = 7.000 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ (potasyum dihidrojen fosfat) –  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (sodyum monohidrojen fosfat)) tamponları ile yapıldı. Elektrot ayarlanması ise değişik pH bölgeleri için seyreltik hidroklorik asit ve seyreltik asetik asitin ayarlı NaOH ile potansiyometrik titrasyonu ile gerçekleştirildi (Aydın ve Türkel 1997).



Şekil 3.2.1.5-1 Titrasyon hücresi

### 3.2.2 Spektroskopik Yöntem

#### 3.2.2.1 Genel Özellikler

Bir örnekteki atom, molekül veya iyonlardaki elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan elektromanyetik ışımının şiddetinin ölçülmesine spektroskopi denir. Maddenin temel halinde bulunan elektronların elektromanyetik ışını absorplayarak daha yüksek enerji düzeylerine geçmeleri sonucunda elektronik yapıdaki değişimleri inceleyen spektroskopi dalına elektronik spektroskopi denir. Elektronların bir üst enerji düzeyine uyarılmaları için gerekli enerji 50-150 kcal/mol civarındadır. Bu büyüklükteki enerjiye ise elektromanyetik ışınların ancak UV (190 - 380 nm) ve görünür (380 – 990 nm) bölgesindeki ışınlar sahiptir.

$I_0$  şiddetinde monokromatik ışın, b uzunluğunda ve n sayıda absorpsiyon yapabilen tanecik içeren bir ortamdan geçtikten sonra ortamı I şiddetinde terk eder. Kabin çeperinden kaynaklanan yansımalar ve çözeltide asılı halde bulunabilecek taneciklerin neden olduğu saçılmalar sonucu ortaya çıkan şiddet azalmaları dikkate alınmaz ise,  $I_0$  şiddetindeki ışının şiddetinin azalmasının nedeni sadece ortamdaki türlerin ışını absorplamasıdır. Absorplanan fotonların sayısı, ortamdaki absorpsiyon yapan türlerin sayısı ile doğru orantılıdır (Yıldız ve ark. 1997). Gelen ışın demetinin şiddetinin çıkan ışın demetinin şiddetine oranının logaritması absorbans olarak ifade edilir ve A ile gösterilir ((3.2.2.1-1) eşitliği,  $A = \log I_0/I$ ) (Skoog ve ark. 1992).

Polikromatik olan görünür bölgedeki ışın, elektronik yapısı onu absorplamaya elverişli bir cisimden geçerken absorbe edilirse o cisim renkli görünür. Çünkü absorpsiyon sonucu görünen renk, absorplanan ışının dalga boyunun tamamlayıcısı olan renktir. Yani absorplanan ışının dalga boyu ile maddeden geçen ışınların dalga boyları toplamı maddenin üzerine düşen polikromatik ışının dalga boyuna eşittir.

Bir çözelti elektromanyetik ışını absorpladığında ölçülen absorbans ile çözeltinin derişimi arasındaki ilişki (3.2.2.1-1) eşitliği ile gösterilen Lambert – Beer kuramı ile belirtilir.

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (3.2.2.1-1)$$

(3.2.2.1-1) eşitliğinde  $a$  : absorptivite her madde için karakteristik bir sabittir ve birimi, ışının katettiği yol ( $b$ ) ile absorplayıcı türün derişiminin ( $c$ ) birimine bağlıdır. Işının katettiği yol  $b$  (cm), absorplayıcı türün derişimi  $c$  (g/L) ise absorptivitenin birimi L/g.cm olur. Absorplayıcı türün derişimi  $c$  (mol/L), ışının katettiği yol  $b$  (cm) ise birimi L/mol.cm olan absorptivite yerine molar absorptivite  $\epsilon$  terimi kullanılır. Absorbans (3.2.2.1-2) eşitliği ile gösterilir (Skoog ve ark. 1992).

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (3.2.2.1-2)$$

Elektromanyetik ışınların absorpsiyonu esasına dayanan tüm spektroskopik yöntemlerin uygulanması için temel koşul, absorbansı ölçülecek bileşenlerin Lambert-Beer kuramına uymasındır (Gündüz 1999).

Koordinasyon türünün maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu, genellikle bu türü oluşturan iyon veya moleküllerin tek başına, maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyundan farklılık gösterir. Çünkü merkez metal iyonu ile ligand arasında gerçekleşen tepkime sonucu merkez metal iyonu ve/veya ligandın elektronik yapısında değişiklikler meydana gelir. Elektronik yapıdaki değişiklik, farklı dalga boyundaki elektromanyetik ışının absorplanmasına neden olur (Beck ve Nagypal 1990).

Sürekli Değişmeler Yöntemi: UV-Görünür bölgede absorpsiyon yapan koordinasyon türünün (metal iyonu/ligand) oranı, yani stokiyometrisi “sürekli değişmeler yöntemi” ile belirlenir. Bu yöntem, Job tarafından geliştirildiği için çoğu kez “Job yöntemi” adını alır (Skoog ve ark. 1992). Oluşan koordinasyon türünün spektrumunda maksimum absorpsiyonun gözleendiği dalga boyu belirlenir ve bu dalga boyunda çalışılır. Çünkü Lambert – Beer kuramına göre ölçüm için absorbans ile derişim arasında doğrusal ilişkinin gözlenebileceği dalga boyu belirlenmelidir. Seçilen bu dalga boyunda derişim değerlerindeki küçük değişmelerden absorbans pek fazla etkilenmemelidir ve sadece oluşan koordinasyon türünün ışını absorplaması gerekir. Dolayısıyla UV-Gör. bölgede alınan absorpsiyon spektrumundaki maksimum dalga boyu deneysel olarak saptanır ve absorbans ölçümleri bu dalga boyunda gerçekleştirilir (Yıldız ve Genç 1997).

### 3.2.2.2 Spektrofotometre

Spektroskopik ölçümler, SHIMADZU marka UV-2100 model ultraviyole-görünür spektrofotometre ile yapıldı. Çift ışın yollu olan bu spektrofotometrede dalga boyu 190-800 nm aralığındadır. Spektrofotometre Shimadzu marka GDU-20C model bir bilgisayar ile birlikte çalışmaktadır. Tüm spektroskopik ölçümler, oda sıcaklığında 1cm'lik kuvars hücreler ile 0,1M KCl iyonik ortamında yapıldı.

### 3.2.2.3 Job Diyagramları

Job yönteminin uygulanmasında ligands derişimi ( $C_L$ ) ile metal iyonu derişimi ( $C_M$ ) toplamının ( $C_T = C_L + C_M$ ) sabit tutulduğu bir dizi çözelti hazırlanır. Seçilen dalga boyunda koordinasyon bileşiminin olduğu pH'da hazırlanan çözeltilerin her birinde absorbans ölçülür. Bu absorbans değerleri, metal iyonunun veya ligandın mol oranına ( $X$ ) karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen eğrinin yükselen ve alçalan kısımları uzatılır ve eğrilere asimptotlar çizilir ve kesim noktası belirlenir. Bu kesim noktasına karşılık gelen mol oranlarından ( $m/n$ ) (3.2.2.3-1) koordinasyon türünün stokiyometrisi spektroskopik olarak Job yöntemi ile belirlenir (Yıldız ve Genç 1993).

$$m/n = X_{\max.} / (1 - X_{\max.}) \quad (3.2.2.3-1)$$

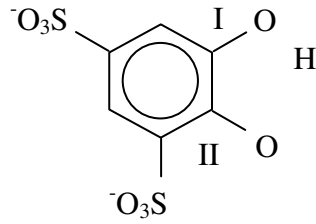
Job diyagramını çizebilmek için, önce potansiyometrik titrasyon eğrisinden koordinasyon bileşiminin olduğu tampon bölgenin pH değerleri belirlendi. Bu pH ortamlarında tek başına ligand ile (1:1) ve (1:2) mol oranlarında Cr(III):ligand spektra alındı. Cr(III)-Ligand'ın absorpsiyon yaptığı, ligandın ise hiç absorpsiyon yapmadığı veya çok az absorpsiyon yaptığı dalga boyu seçildi. Seçilen pH'da ve dalga boyunda değişik mol oranlarında ( $X_M = 0-1$ ) bir dizi Cr(III):ligand çözeltileri hazırlandı ve absorbansları ölçülerek Job diyagramları çizildi.



## 4 DENEY SONUÇLARI

### 4.1 Tiron'ın Konjuge Bazının Protonlanma Sabitlerinin Belirlenmesi

Sulu çözeltide  $H_2L^{2-}$  ile gösterilen Tiron'ın baz ile titrasyonunda önce II konumundaki (Şekil 4.1-1)  $-OH$  grubundaki proton ayrılır. Çünkü, II. Konumda  $-OH$  grubuna orto konumunda sülfonat grubu bağlıdır; sülfonat elektron çekici bir grup olduğundan halkanın elektron yoğunluğunu azaltır ve II konumundaki  $-OH$  grubunda O-H bağı zayıflatarak protonun kolay ayrılmasını sağlar. Ancak ilk protonun ayrılması ile oluşan fenolat ( $-O^-$ ) iyonu ve  $-OH$  arasında molekül içi hidrojen bağı oluştuğu için I konumundaki  $-OH$  grubunda yer alan protonun ayrılması daha zordur (Şekil 4.1-1).



**Şekil 4.1-1** Tiron'da ilk protonun ayrılması ile molekül içi hidrojen bağının oluşumu

Tiron, diprotik bir asit olduğundan konjuge bazının protonlanma sabitlerinin belirlenmesinde potansiyometrik yöntem uygulanmıştır. Tiron tüm tepkime dengelerinin denklemlerinde ve ilgili eşitliklerde,  $H_2L^{2-}$  kısaltması ile gösterilmiştir.  $L^{4-}$  ligandının kademeli protonlanma denge tepkimeleri (4.1-1 ve 4.1-3) ve bu denge tepkimelerine ait denge sabitleri (4.1-2 ve 4.1-4) eşitlikleri ile gösterilmiştir.



$$K_{L^4} = \frac{[HL^{3-}]}{[L^{4-}] \cdot [H^+]} \quad (4.1-2)$$



$$K_{HL^{3-}} = \frac{[H_2L^{2-}]}{[H^+] \cdot [HL^{3-}]} \quad (4.1-4)$$

$L^{4-}$  ligandının birinci protonlanma sabiti (4.1-2) eşitliği ile, ikinci protonlanma sabiti ( $HL^{3-}$  iyonunun protonlanma sabiti) ise (4.1-4) eşitliği ile gösterilmektedir. Protonlanma sabitlerini belirlemek için, Tiron'un  $25^{\circ}C$ 'de ve 0,1M  $KNO_3$  iyonik ortamında farklı derişimlerdeki ( $1,59 \cdot 10^{-3}$  -  $2,991 \cdot 10^{-3}$  M) çözeltilerin potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirilmiştir. Tironun potansiyometrik titrasyon eğrisinde (Şekil 4.2-1)  $a = 1$  (mmol baz/mmol ligand)'de dönüm noktası gözleendiğinden,  $a = 0-1$  aralığında (4.1-5) denge tepkimesi ile ayrışan  $H^+$  titre edilmiştir.



Kombine cam elektrodun ayarlanması Ek-1'de açıklandığı gibi gerçekleştirildi. Belirlenen  $\Delta pH$  değerleri yardımı ile pH düzeltmeleri yapıldıktan sonra proton derişimleri bulundu.

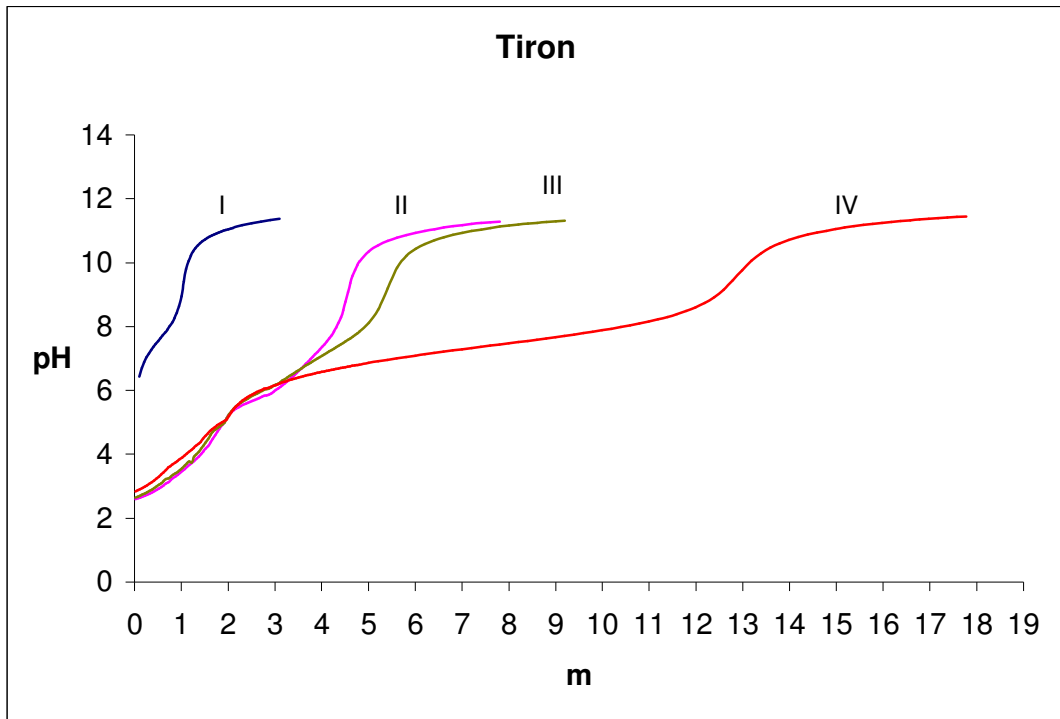
Potansiyometrik titrasyonlarda kullanılan kombine cam elektrot,  $pH = 10$ 'un üzerindeki ortamlarda hidrojen iyonunun yanısıra alkali metal katyonlarına da seçicilik gösterdiğinden ölçümlerde alkali hatası gözlenir. Bu nedenle  $pH=10$ 'un üzerindeki pH değerlerinin Ek-1'de belirtildiği gibi düzeltildi. Protonlanma sabitleri Best bilgisayar programı yardımı ile hesaplandı (çizelge 4.2.1-1).

Hazırlanan Tiron çözeltilerinin her birinin hangi  $pH$ 'da spektrumunun alınması, Tironun potansiyometrik titrasyon eğrileri (şekil 4.2.1-1) yardımı ile  $L^{4-}$ ,  $HL^{3-}$  ve  $H_2L^{2-}$  türlerinin var olduğu  $pH$  bölgelerinin saptanması ile gerçekleştirildi. Bu  $pH$  değerinde spektrum alınmıştır (şekil 4.2.2-1).

## 4.2 Krom(III)'ün Tiron ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

### 4.2.1 Potansiyometrik Yöntem

Cr(III):Tiron'ın 1:1 , 1:2 , 1:10 mol oranlarındaki çözeltileri potansiyometrik yöntem ile titre edildi.



**Şekil 4.2.1-1** Tiron ve çeşitli mol oranlarında Cr(III):Tiron içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri

I. Tiron ( $T_L = 1,994 \cdot 10^{-3} M$ )

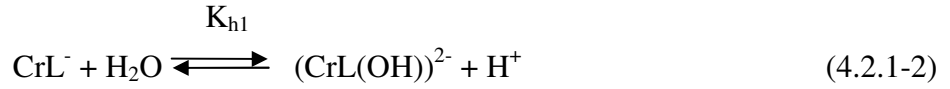
II. 1:1 Cr(III):Tiron ( $T_{Cr} = T_L = 1,994 \cdot 10^{-3} M$ )

III. 1:2 Cr(III):Tiron ( $T_{Cr} = 1,994 \cdot 10^{-3} M$  ,  $T_L = 3,988 \cdot 10^{-3} M$ )

IV. 1:10 Cr(III):Tiron ( $T_{Cr} = 1,994 \cdot 10^{-3} M$  ,  $T_L = 1,994 \cdot 10^{-2} M$ )

Cr(III) çözeltilerindeki serbest asit nötrleştirildikten sonra  $25^{\circ}C$ 'de 0,1M  $KNO_3$  iyonik ortamında ayarlı NaOH çözeltisi ile bu potansiyometrik titrasyonlar Cr(III)'ün  $1,59 \cdot 10^{-3}$  ,  $1,994 \cdot 10^{-3}$  ,  $2,392 \cdot 10^{-3}$  ,  $2,991 \cdot 10^{-3}$  M derişimlerdeki çözeltileri ile gerçekleştirildi (Şekil 4.2.1-1). (1:1) mol oranında Cr(III):Tiron içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda  $m = 0-2.0$  aralığında her 0,1ml NaOH ilavesinden sonra

10 dakika beklendiğinde gözlenen pH değerleri saptandı.  $m=2.0$  ve  $m=4.5$ 'te olmak üzere iki dönüm noktası gözlemlendiğinden  $m=0-2.0$  aralığında (4.2.1-1) denge tepkimesine göre  $\text{CrL}^-$  koordinasyon iyonunun oluşumu düşünüldü.  $m=2.0$ 'den sonra pH okunmasında 10 dakikadan fazla bekletildiğinde pH değerlerinde sürekli düşmelerin gözlenmesi  $m=2.0$ 'den itibaren hidrolizin başladığına işaret etmektedir. Dolayısıyla  $m=2.0-3.0$  aralığında ise  $\text{CrL}^-$  koordinasyon iyonunun (4.2.1-2) denge tepkimesine göre  $\text{CrL}(\text{OH})^{2-}$  hidrokso kompleksini oluşturduğu,  $m=3.0-4.5$  aralığında hidrolizin devam ettiği varsayıldı.



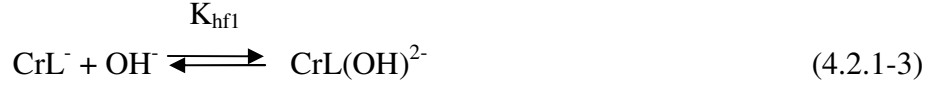
(1:2) mol oranında Cr(III)-Tiron içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda dönüm noktaları  $m = 2.0$  ve  $m = 5,5$ 'te gözlenmiştir. Bu nedenle  $m=0-2.0$  aralığında (4.2.1-1) denge tepkimesine göre 1 mol Tiron ile  $\text{CrL}^-$  koordinasyon türünün olduğu önerildi. Çözelti  $m=2.0$ 'den sonra 10 dakikadan fazla bekletildiğinde pH değerlerinde gözlenen sürekli düşmeler  $m=2.0$ 'den itibaren hidrolizin gerçekleştiğine işaret etmektedir.  $m=2.0-4,5$  aralığında  $\text{CrL}^-$  'nin (4.2.1-2) denge tepkimesi ile hidrolizin başladığı varsayılabılır.  $m=4,5-5,5$  aralığında ise  $\text{CrL}^-$  koordinasyon türü oluştuktan sonra sonucu kalan aşırı 1mol ligandın tek protonunun titre edildiği düşünülebilir. Liganların ikinci protonlarının titre edilemediği dolayısıyla Cr(III)'e koordine olmadığı düşünülmüştür.

(1:10) mol oranında Cr(III)-Tiron içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda dönüm noktaları  $m = 2.0$  ve  $m = 13,5$ 'te gözlemlendiğinden (1:1) ve (1:2) mol oranlarındaki Cr(III)-Tiron ortamlarında gerçekleşen tepkimeler düşünülebilir.  $m=0-2.0$  aralığında  $\text{CrL}^-$  türünün oluştuğu,  $m=2.0-4,5$  aralığında hidrokso komplekslerinin oluştuğu ve 10 mol ligandan 1 molünün Cr(III) ile  $\text{CrL}^-$  oluşturması sonucu geriye kalan yani koordine olmayan aşırı 9 mol ligandın birer mol protonunun  $m=4,5-13,5$  aralığında titre edildiği düşünülebilir. Ligandın ikinci protonları titre

edilememektedir. Her üç mol oranında da  $m = 2.0$ 'de dönüm noktası gözlemlendiğinden oluşan koordinasyon türünün 1:1 olduğunu söyleyebiliriz.

$K_{f1}$  (1:1) ,(1:2) ve (1:10) mol oranlarında  $m=0-2.0$  aralığında ölçülen toplam 248 pH değerinde Ek-1'de açıklanan gerekli düzeltmelerden sonra Best bilgisayar programı yardımı ile hesaplandı. Bulunan sonuçlar çizelge 4.2.1-1'de verilmiştir.  $CrL^-$  türünün varlığı böylece hesaplama ile kanıtlanmıştır.

Ayrıca (1:1) , (1:2) , (1:10) mol oranlarında Cr(III)-Tiron içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda (4.2-2) denge tepkimesi sonucu oluşan  $CrL(OH)^{2-}$  koordinasyon iyonunun denge sabiti  $K_{hf1}$  , (4.2.1-3) tepkimesine göre Best bilgisayar programı yardımı ile hesaplandı.

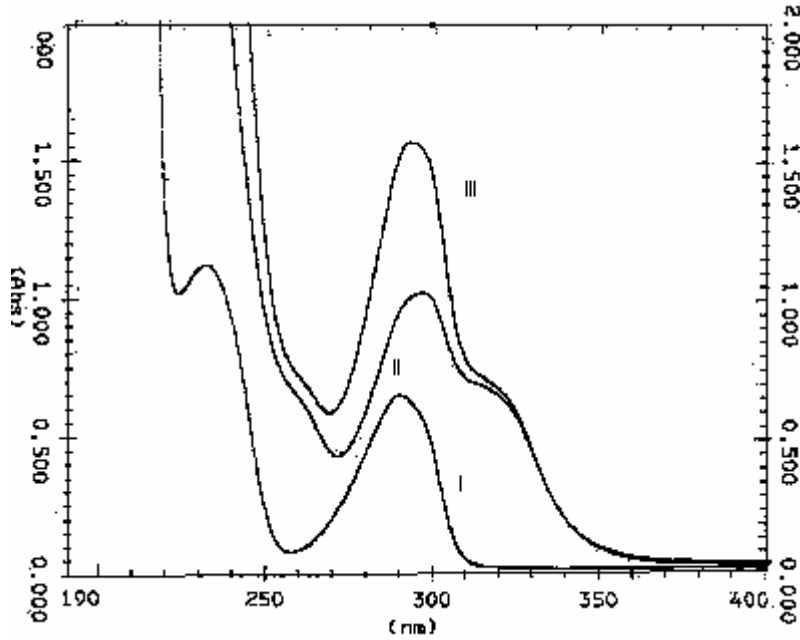


**Çizelge 4.2.1-1** Cr(III) ve Tiron içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri (  $t=25^{\circ}C$  ,  $I=0,1M KNO_3$  )

Denge Sabitleri	BEST
$K_{HL^{3-}} = [H_2L^{2-}] / [HL^{3-}] \cdot [H^+]$	7,59±0,02
$K_{L^{4-}} = [HL^{3-}] / [L^{4-}] \cdot [H^+]$	12,56±0,02
$K_{f1} = [CrL^-] / [Cr^{3+}] \cdot [L^{4-}]$	14,33±0,07
$K_{hf1} = [CrL(OH)^{2-}] / [CrL^-] \cdot [OH^-]$	6,57±0,07

Çizelge 4.2.1-1'de BEST bilgisayar programı ile hesaplanan  $K_{HL^3}$  ,  $K_{L^4}$  ,  $K_{f1}$  ,  $K_{hf1}$  değerleri yer almaktadır.

### 4.2.2 Spektroskopik Yöntem



**Şekil 4.2.2-1** Tiron ve değişik mol oranlarında Cr(III)-Tiron içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu (pH=4,5)

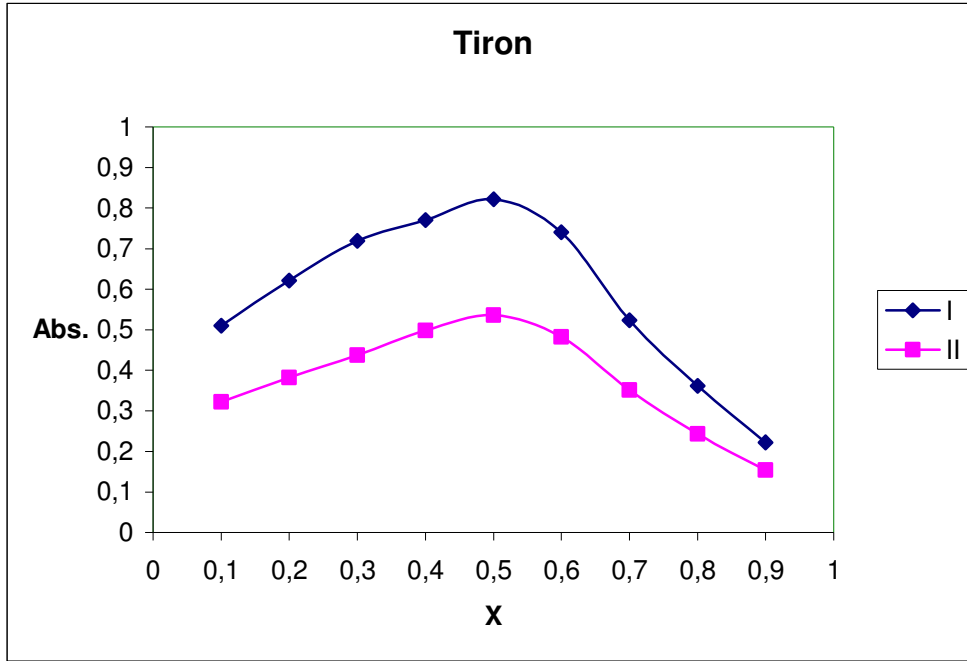
I. Tiron ( $T_L = 10^{-4}M$ )

II. (1:1) Cr(III):Tiron ( $T_{Cr} = T_L = 10^{-4}M$ )

III. (1:2) Cr(III):Tiron ( $T_{Cr} = 10^{-4}M$   $T_L = 2.10^{-4}$ )

Ortamın pH'ına bağlı olarak Tironun Cr(III) iyonuna nasıl bağlandığını spektroskopik yöntem ile belirlemek için  $CrL^-$  koordinasyon iyonunun pH=4,5'te oluştuğu (şekil 4.2-1) potansiyometrik titrasyon eğrisinden belirlendi. pH=4,5'te Tiron ve farklı mol oranlarında Cr(III)-Tiron içeren çözeltilerin spektrumu alındı. Şekil 4.2.2-1'de Cr(III):Tiron sisteminin  $10^{-4}M$  Tironun 0,1M KCl iyonik ortamında, pH=4,5'te alınan spektrumu görülmektedir. Aynı zamanda şekil (4.2.2-1)'de  $T_{Cr} = T_L = 10^{-4}M$  olan ve (1:1) mol oranında Cr(III):Tiron içeren çözeltinin ve  $T_{Cr} = 10^{-4}M$ ,  $T_L = 2.10^{-4}M$  olan ve (1:2) mol oranında Cr(III):Tiron içeren çözeltinin pH=4,5'teki spektrumunu göstermektedir. Şekil 4.2.2-1 yardımı ile  $\lambda = 335$  nm ve  $\lambda = 340$ nm'de gözlenen absorpsiyon değerlerinden Job diyagramları çizildi (Şekil 4.2.2-2).  $X_M = 0,5$ 'te maksimum absorpsiyon gözlemlendi. Bu maksimum karşılık gelen mol oranı ( $m/n = X_{max}/(1-X_{max.})$ ) eşitliğinde yerine konulduğunda  $m/n=1$  bulundu. Cr(III)'ün

Tiron'a oranı da 1 olduğundan pH=4,5'te oluşan koordinasyon türünün  $CrL^-$  yapısında olduğu sonucuna varıldı. Job diyagramlarını çizmek için hazırlanan çözeltiler bir gece bekletilerek absorbanları ölçülmüştür. Mol oranını değiştirdiğimizde oluşan koordinasyon türünün stokiyometrisi yine 1:1 olarak bulundu.



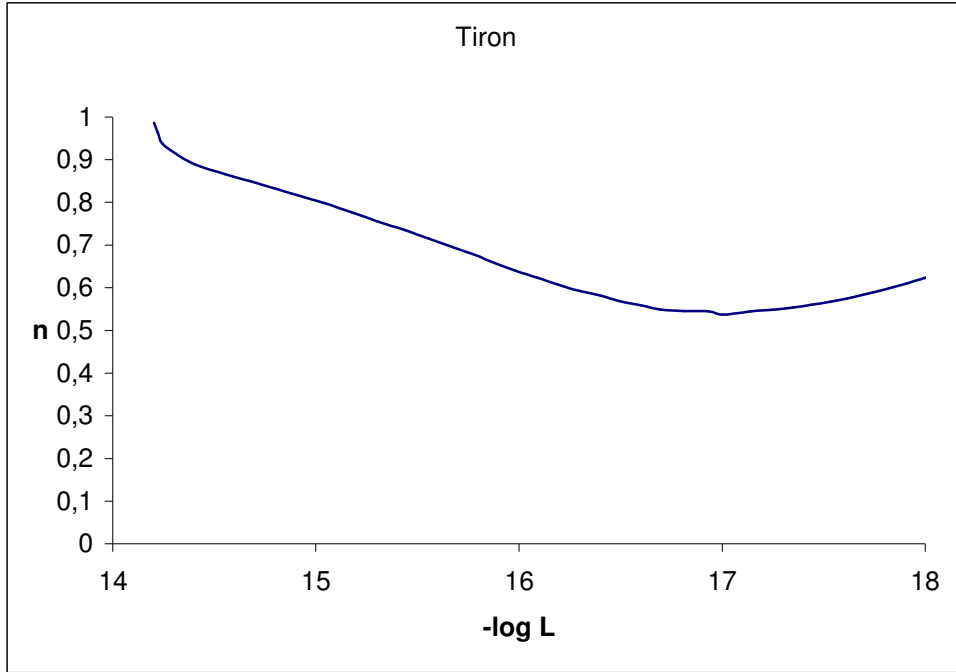
**Şekil 4.2.2-2** Farklı mol oranlarında Cr(III):Tiron içeren çözeltilerin pH=4,5 ve  $\lambda = 335$  nm ve  $\lambda = 340$ nm'de Job diyagramları

I.  $\lambda = 335$  nm

II.  $\lambda = 340$ nm

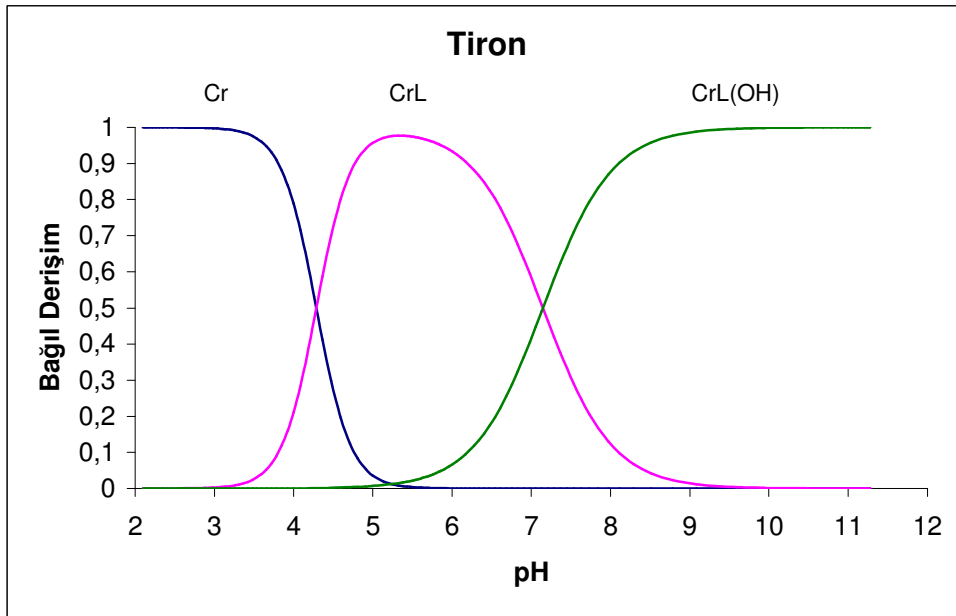
#### 4.2.3 Cr(III) ile Tironun Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Oluşum Eğrileri

(1:1) mol oranında Cr(III):Tiron sisteminde  $-\log L$  'ye karşı Cr(III) başına bağlanan ligand sayısı ( $\bar{n}$ ), Ek-2'deki eşitlikler yardımı ile belirlendi ve grafiğe geçirildi, oluşum eğrisi çizildi (şekil (4.2.3-1)),  $\bar{n}$  değerinin 1'e kadar yükseldiği gözlemlendiğinden Cr(III) başına 1 mol Tiron'ın bağlanabildiği söylenebilir.



**Şekil 4.2.3-1** (1:1) mol oranında Cr(III) ve Tiron içeren çözeltide oluşan koordinasyon türlerinin oluşum eğrisi ( $T_{Cr} = T_L = 1,994 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ )

#### 4.2.4 Cr(III) ile Tironun Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Dağılım Eğrileri



**Şekil 4.2.4-1** 1:1 Mol Oranında Cr(III):Tiron sisteminin Dağılım Eğrileri



Potansiyometrik yöntem ile pH'ın fonksiyonu olarak sulu ortamda Cr(III):Tiron sisteminde bulunan türlerin bağıl derişimleri Ek-3'da verilen eşitlikler yardımı ile hesaplanmıştır. (1:1) mol oranındaki Cr(III):Tiron sisteminde  $Cr^{3+}$ ,  $CrL^-$  ve  $CrL(OH)^{2-}$  'nin bağıl derişimleri ( $\alpha$ ), pH'a karşı grafiğe geçirilmiştir (şekil 4.2.4-1). Cr(III):Tiron sistemine ait dağılım eğrilerinde pH=4.5-5.0 civarında maksimum miktarda  $CrL^-$  koordinasyon iyonunun, pH=5.0'ten büyük ortamlarda maksimum miktarda  $CrL(OH)^{2-}$  koordinasyon türünün oluştuğu görülmektedir. Cr(III)'ün ise bağıl derişimi pH=4.5'ten itibaren hızla azaldığı gözlenmiştir.

### 4.3 3,4-DHBAL'ın Konjuge Bazının Protonlanma Sabitlerinin Belirlenmesi

3,4-DHBAL, diprotik bir asit olduğundan konjuge bazının protonlanma sabitlerinin belirlenmesinde potansiyometrik yöntem uygulanmıştır. 3,4-DHBAL tüm tepkime dengelerinin denklemlerinde ve ilgili eşitliklerde,  $H_2L$  kısaltması ile gösterilmiştir.  $L^{2-}$  ligandının kademeli protonlanma denge tepkimeleri (4.3-1 ve 4.3-3) ve bu denge tepkimelerine ait denge sabitleri (4.3-2 ve 4.3-4) eşitlikleri ile gösterilmiştir.



$$K_{L^{2-}} = \frac{[HL^-]}{[L^{2-}] \cdot [H^+]} \quad (4.3-2)$$



$$K_{HL^-} = \frac{[H_2L]}{[H^+] \cdot [HL^-]} \quad (4.3-4)$$

$L^{2-}$  ligandının birinci protonlanma sabiti (4.3-2) eşitliği ile, ikinci protonlanma sabiti ( $HL^-$  iyonunun protonlanma sabiti) ise (4.3-4) eşitliği ile gösterilmektedir.

Protonlanma sabitlerini belirlemek için, 3,4-DHBAL'ın 25<sup>0</sup>C'de ve 0,1M KNO<sub>3</sub> iyonik ortamında farklı derişimlerdeki (1,592.10<sup>-3</sup> - 2,378.10<sup>-3</sup> M) çözeltilerin potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirilmiştir. 3,4-DHBAL'ın potansiyometrik titrasyon eğrisinde (Şekil 4.4.1-1) a = 1 (mmol baz/mmol ligand)'de dönüm noktası gözlenir. Çünkü, a = 0-1 aralığında (4.3-5) denge tepkimesi ile ayrışan H<sup>+</sup> 'un NaOH ile nötralleşmesi gerçekleşir.



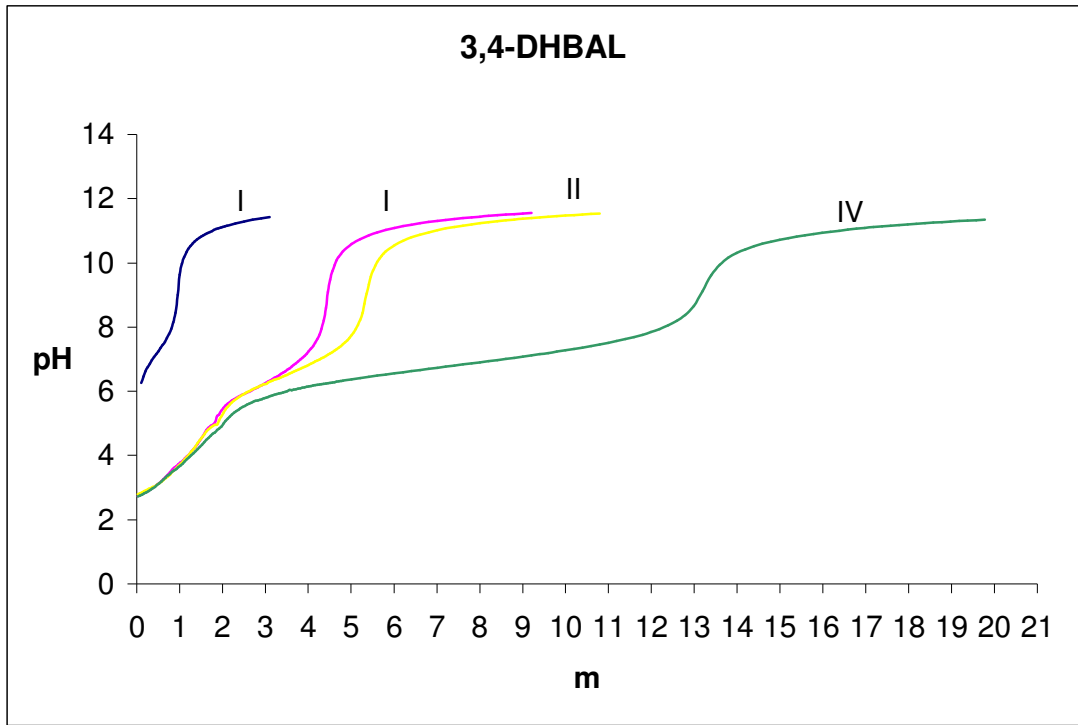
Kombine cam elektrod bölüm 3.1'de açıklandığı gibi ayarlandı. Protonlanma sabitleri Best bilgisayar programı yardımı ile hesaplandı (çizelge 4.4.1-1).

Hazırlanan 3,4-DHBAL çözeltilerinin hangi pH'da spektrumunun alınacağı, 3,4-DHBAL'ın NaOH ile potansiyometrik titrasyon eğrileri (şekil 4.4.1-1) yardımı ile belirlenmiştir (şekil 4.4.2-1).

#### 4.4 Krom(III)'ün 3,4-DHBAL ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

##### 4.4.1 Potansiyometrik Yöntem

Cr(III):3,4-DHBAL'ın 1:1 , 1:2 , 1:10 mol oranlarındaki çözeltileri potansiyometrik yöntem ile titre edildi. 1,592.10<sup>-3</sup> . 1,982.10<sup>-3</sup> , 2,378.10<sup>-3</sup> M derişimlerindeki Cr(III) çözeltilerine 0,09425 M 2ml HNO<sub>3</sub> ilave edildi ve 25<sup>0</sup>C'de 0,1M KNO<sub>3</sub> iyonik ortamında ayarlı NaOH çözeltisi ile bu potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi (Şekil 4.4.1-1). Potansiyometrik titrasyonda m=2.0'ye kadar her 0,1ml NaOH ilavesinden (1:1) mol oranında Cr(III):3,4-DHBAL içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda her 0,1ml NaOH ilavesinden sonra 10 dakika beklendiğinde m=2.0 ve m=4,5'te olmak üzere iki dönüm noktası gözlenmiştir. Bu nedenle m=0-2.0 aralığında (4.4.1-1) denge tepkimesine göre CrL<sup>+</sup> koordinasyon iyonunun oluşumu önerilebilir.



Şekil 4.4.1-1 3,4-DHBAL ve çeşitli mol oranlarında Cr(III): 3,4-DHBAL içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri

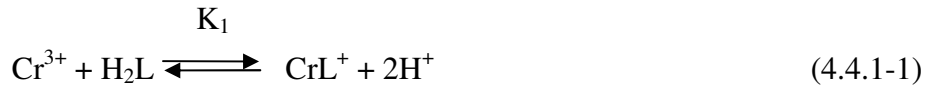
I. 3,4-DHBAL ( $T_L = 1,982 \cdot 10^{-3} M$ )

II. 1:1 Cr(III):3,4-DHBAL ( $T_{Cr} = T_L = 1,982 \cdot 10^{-3} M$ )

III. 1:2 Cr(III):3,4-DHBAL ( $T_{Cr} = 1,982 \cdot 10^{-3} M$ ,  $T_L = 3,964 \cdot 10^{-3} M$ )

IV. 1:10 Cr(III):3,4-DHBAL ( $T_{Cr} = 1,982 \cdot 10^{-3} M$ ,  $T_L = 1,982 \cdot 10^{-2} M$ )

$m=2.0$ 'den sonra pH değerlerinin okunmasında çözeltiler 10 dakikadan fazla bekletildiğinde sürekli düşmelerin gözlenmesi  $m=2.0$ 'den itibaren hidrolizin başladığına işaret etmektedir. Dolayısıyla  $m=2.0-3.0$  aralığında ise  $CrL^+$  koordinasyon iyonunun (4.4.1-2) denge tepkimesine göre  $CrL(OH)$  hidrokso kompleksini oluşturduğu; bu nedenle  $m=2.0-4.5$  aralığında hidrolizin devam ettiği düşünülebilir.



(1:2) mol oranında Cr(III)-3,4-DHBAL içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda dönüm noktaları  $m = 2.0$  ve  $m = 5.5$ 'te gözlenmiştir. Çözelti  $m=2.0$ 'den

sonra 10 dakikadan fazla bekletildiğinde pH değerlerinde sürekli düşmelerin gözlenmesi  $m=2$ 'den itibaren hidrolizin gerçekleştiğini göstermektedir. Bu nedenle  $m=0-2.0$  aralığında (4.4.1-1) denge tepkimesine göre  $CrL^+$  koordinasyon iyonunun varlığı önerilebilir.  $m=2.0-4,5$  aralığında hidrokso komplekslerinin oluştuğu,  $m=4,5-5,5$  aralığında ise 1:1 mol oranında koordinasyon türünün oluşması sonucu geriye kalan aşırı 1mol ligandın tek protonunun titre edildiği düşünülebilir. Liganların ikinci protonları ilk protonun ayrılması ile oluşan molekül içi hidrojen bağından dolayı birinci protonlanma sabitinin çok yüksek olduğunu dolayısıyla titre edilemediği daha önce açıklanmıştır.  $m=3.0-4.5$  aralığında ise (4.4.1-2) denge tepkimesine göre  $CrL(OH)$  türünün oluştuğu düşünüldü.

(1:10) mol oranında Cr(III)-3,4-DHBAL içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda dönüm noktaları  $m = 2.0$  ve  $m = 13,5$ 'te gözlemlendiğinden (1:1) ve (1:2) mol oranlarındaki Cr(III)-3,4-DHBAL sistemlerinde gerçekleşen benzer tepkime sonucu  $m=0-2.0$  aralığında  $CrL^+$  koordinasyon türünün oluştuğu düşünülebilir.  $m=13,5$ 'te dönüm noktası gözlemlendiğinden  $m=2.0-4,5$  aralığında hidrokso komplekslerinin oluştuğunu ve 10 mol ligandan 1 molünün Cr(III) ile  $CrL^+$  oluşturduğu kalan 9 mol ligandın birer mol protonunun  $m=4.5-13.5$  aralığında titre edildiği düşünülebilir. Liganın  $HL^-$  türünden ilk protonun ayrılması ile oluşan molekül içi hidrojen bağından dolayı ikinci protonlar titre edilememektedir. Sonuç olarak her üç mol oranında da  $m=2.0$ 'de dönüm noktası gözlemlendiğinden oluşan koordinasyon türünün 1:1 stokiyometrisinde  $CrL^+$  türü olduğunu söyleyebiliriz.

$K_{f1}$ , (1:1), (1:2) ve (1:10) mol oranlarındaki Cr(III)-3,4-DHBAL sistemlerinde  $m=0-2.0$  aralığında ölçülen toplam 216 pH değerinde Ek-1'de açıklanan gerekli düzeltmelerden sonra Best bilgisayar programı yardımı ile hesaplandı. Bulunan sonuçlar çizelge 4.4.1-1'de verilmiştir. Böylece  $CrL^+$  türünün varlığı potansiyometrik ölçüm sonuçları ile kanıtlandı.

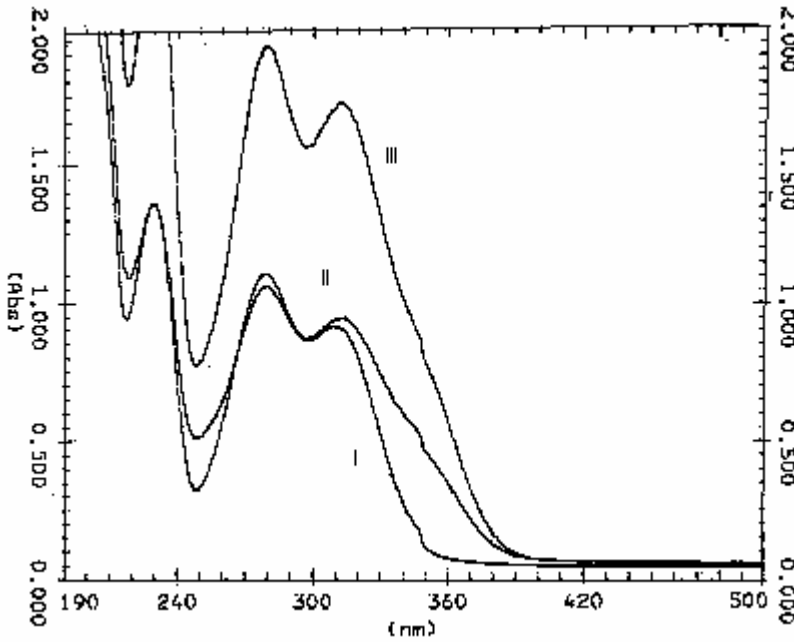
**Çizelge 4.4.1-1** Cr(III) ve 3,4-DHBAL içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri ( $t=25^{\circ}C$ ,  $I=0,1M KNO_3$ )

Denge Sabitleri	BEST
$K_{HL} = [H_2L] / [HL^-] \cdot [H^+]$	7,22±0,02
$K_{L^2} = [HL^-] / [L^{2-}] \cdot [H^+]$	11,92±0,02
$K_{f1} = [CrL^+] / [Cr^{3+}] \cdot [L^{2-}]$	13,42±0,08

Çizelge 4.4.1-1'de BEST bilgisayar programı ile hesaplanan  $K_{HL}$ ,  $K_L^2$ ,  $K_{f1}$  değerleri yer almaktadır.

#### 4.4.2 Spektroskopik Yöntem

Ortamin pH'ına bağlı olarak 3,4-DHBAL'ın Cr(III)'e nasıl bağlandığını spektroskopik yöntem ile belirlemek için  $CrL^+$  koordinasyon türünün pH=4,5'te oluştuğu şekil (4.4.1-1)'de gözlemlendiğinden; 3,4-DHBAL ve farklı mol oranlarında Cr(III)- 3,4-DHBAL içeren çözeltilerin spektrumu alındı. Şekil 4.4.2-1'de Cr(III): 3,4-DHBAL sisteminin ve  $10^{-4}M$  3,4-DHBAL'ın 0,1M KCl iyonik ortamında, pH=4,5'te alınan spektrumu görülmektedir.



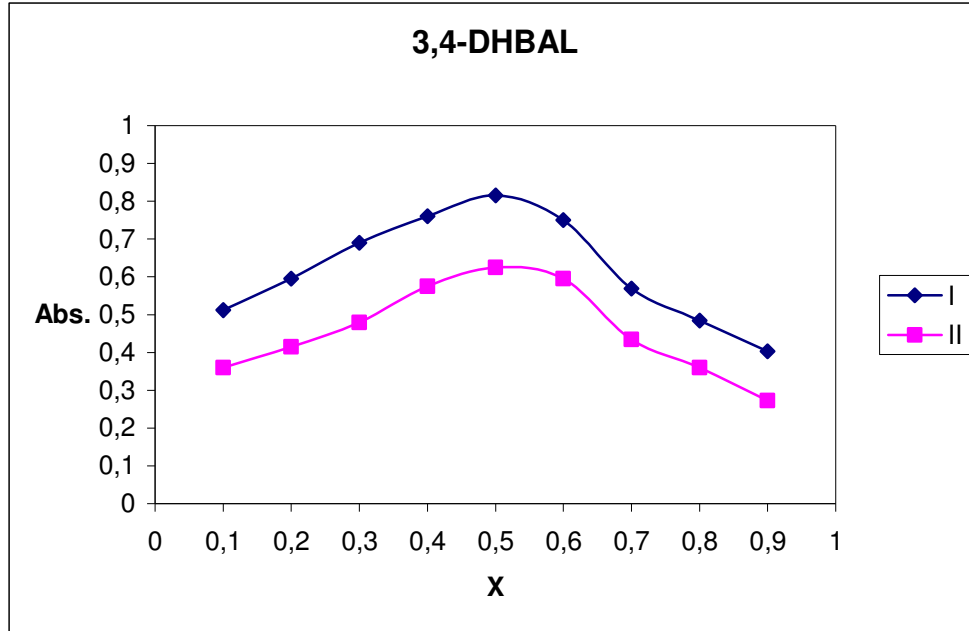
Şekil 4.4.2-1 3,4-DHBAL ve değişik mol oranlarında Cr(III)-3,4-DHBAL içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu (pH=4,5)

I. 3,4-DHBAL ( $T_L = 10^{-4}M$ )

II. (1:1) Cr(III):3,4-DHBAL ( $T_{Cr} = T_L = 10^{-4}M$ )

III. (1:2) Cr(III):3,4-DHBAL ( $T_{Cr} = 10^{-4}M$ ,  $T_L = 2.10^{-4}M$ )

Şekil (4.4-2)'de  $T_{Cr} = T_L = 10^{-4}M$  olan ve (1:1) mol oranında Cr(III):3,4-DHBAL içeren çözeltinin ve  $T_{Cr} = 10^{-4}M$ ,  $T_L = 2 \cdot 10^{-4}M$  olan ve (1:2) mol oranında Cr(III):3,4-DHBAL içeren çözeltinin pH=4,5'teki spektrumunu göstermektedir. Şekil (4.4.2-1) yardımı ile  $\lambda = 365$  nm ve  $\lambda = 370$  nm'de gözlenen absorbans değerlerinden Job diyagramları çizildi (Şekil 4.4.2-2).  $X_M = 0,5$ 'te maksimum absorbans gözlemlendi. Bu maksimuma karşılık gelen mol oranı ( $m/n = X_{max.}/(1-X_{max.})$ ) eşitliğinde yerine konulduğunda  $m/n=1$  bulundu. Cr(III)'ün 3,4-DHBAL'a oranı 1 olduğundan pH=4,5'te oluşan koordinasyon iyonunun  $CrL^+$  yapısında olduğu sonucuna varıldı. Job diyagramlarını çizmek için hazırlanan çözeltiler bir gece bekletilerek absorbansları ölçülmüştür. Mol oranlarını değiştirdiğimizde oluşan koordinasyon türünün stokiyometrisi yine 1:1 olarak bulundu.



**Şekil 4.4.2-2** Farklı mol oranlarında Cr(III):3,4-DHBAL içeren çözeltilerin pH=4,5 ve  $\lambda = 365$  nm ve  $\lambda = 370$  nm'de Job diyagramları

I.  $\lambda = 365$  nm

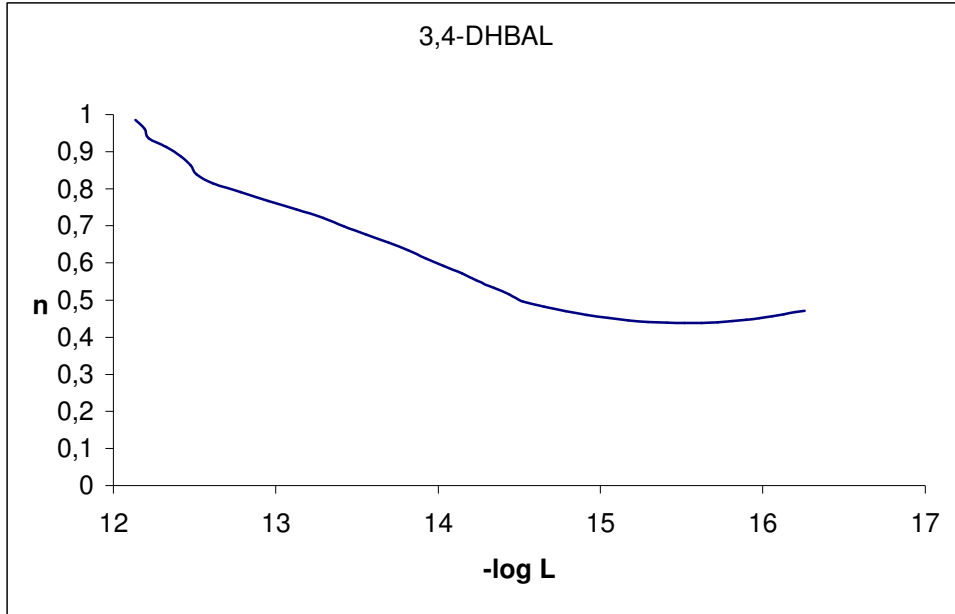
II.  $\lambda = 370$  nm

#### 4.4.3 Cr(III) ile 3,4-DHBAL'ın Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin

##### Oluşum Eğrileri

(1:1) mol oranlarında Cr(III):3,4-DHBAL sisteminde  $-\log L$  'ye karşı Cr(III) başına bağlanan ligand sayısı ( $\bar{n}$ ), Ek-2'deki eşitlikler yardımı ile belirlendi ve grafiğe

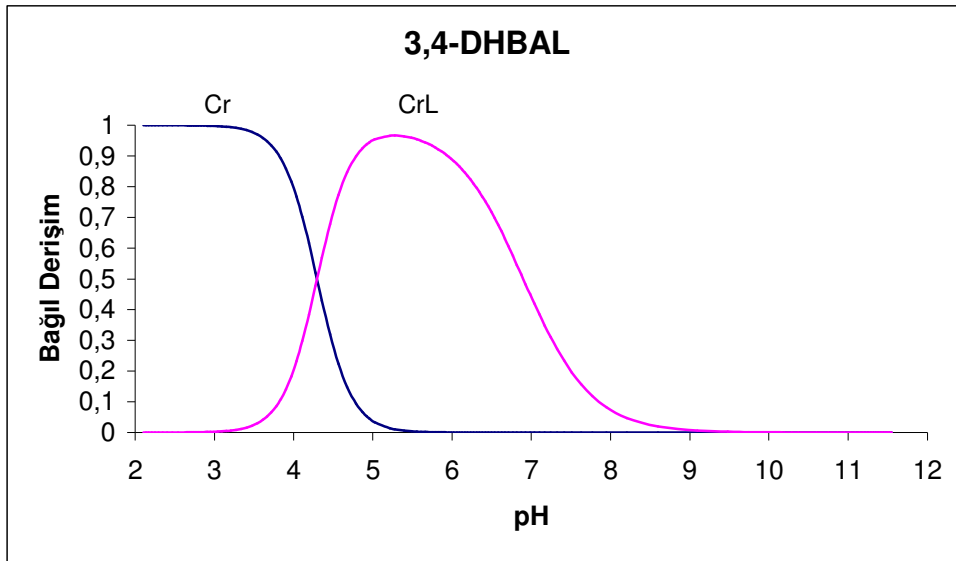
geçirildi, oluşum eğrisi (şekil (4.4.3-1)) çizildi.  $\bar{n}$  değerinin 1'e kadar yükseldiği gözlemlendiğinden Cr(III) başına 1mol 3,4-DHBAL'ın bağlanabildiği söylenebilir.



**Şekil 4.4.3-1** (1:1) mol oranında Cr(III) ve 3,4-DHBAL içeren çözeltide oluşan koordinasyon türlerinin oluşum eğrisi ( $T_{Cr} = T_L = 1,994 \cdot 10^{-3} M$ )

#### 4.4.4 Cr(III) ile 3,4-DHBAL'ın Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Dağılım Eğrileri

Potansiyometrik yöntem ile pH'ın fonksiyonu olarak sulu ortamda Cr(III):3,4-DHBAL sisteminde bulunan türlerin bağıl derişimleri Ek-3'da verilen eşitlikler yardımı ile hesaplanmıştır. (1:1)mol oranındaki Cr(III):3,4-DHBAL sisteminde  $Cr^{3+}$  ve  $CrL^+$  'nin bağıl derişimleri ( $\alpha$ ), pH'a karşı grafiğe geçirilmiştir (şekil 4.4.4-1). Cr(III):3,4-DHBAL sistemine ait dağılım eğrilerinde pH=4.5-5 civarında maksimum miktarda  $CrL^+$  koordinasyon türünün oluştuğu görülmektedir. Cr(III)'ün ise bağıl derişimi pH=4.5'ten itibaren hızla azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.4.4-1 1:1 Mol Oranında Cr(III):3,4-DHBAL Sisteminin Dağılım Eğrileri

#### 4.5 4-NCAT'ın Konjuge Bazının Protonlanma Sabitlerinin Belirlenmesi

4-NCAT, diprotik bir asit olduğundan konjuge bazının protonlanma sabitlerinin belirlenmesinde potansiyometrik yöntem uygulanmıştır. 4-NCAT, tüm tepkime dengelerinin denklemlerinde ve ilgili eşitliklerde,  $H_2L$  kısaltması ile gösterilmiştir.  $L^{2-}$  ligandının kademeli protonlanma denge tepkimeleri (4.5-1 ve 4.5-3) ve bu denge tepkimelerine ait denge sabitleri (4.5-2 ve 4.5-4) eşitlikleri ile gösterilmiştir.



$$K_{L^{2-}} = \frac{[HL^-]}{[L^{2-}] \cdot [H^+]} \quad (4.5-2)$$





$$K_{\text{HL}^-} = \frac{[\text{H}_2\text{L}]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{HL}^-]} \quad (4.5-4)$$

$\text{L}^{2-}$  ligandının birinci protonlanma sabiti (4.5-2) eşitliği ile, ikinci protonlanma sabiti ( $\text{HL}^-$  iyonunun protonlanma sabiti) ise (4.5-4) eşitliği ile gösterilmektedir. Protonlanma sabitlerini belirlemek için, 4-NCAT'ın  $25^\circ\text{C}$ 'de ve 0,1M  $\text{KNO}_3$  iyonik ortamında farklı derişimlerdeki ( $1,594 \cdot 10^{-3}$  -  $2,391 \cdot 10^{-3}$  M) çözeltilerin potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirilmiştir. 4-NCAT'ın potansiyometrik titrasyon eğrisinde (Şekil 4.6-1)  $a = 1$  (mmol baz/mmol ligand)'de dönüm noktası gözlenir. Çünkü,  $a = 0-1$  aralığında (4.5-5) denge tepkimesi  $\text{H}^+$  'un NaOH ile nötralleşmesi gerçekleşir.



Kombine cam elektrod Ek-1'de açıklandığı gibi ayarlandı. Ligandın protonlanma sabitleri Best bilgisayar programı yardımı ile hesaplandı.

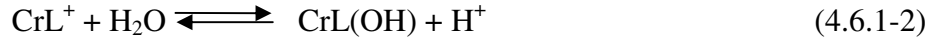
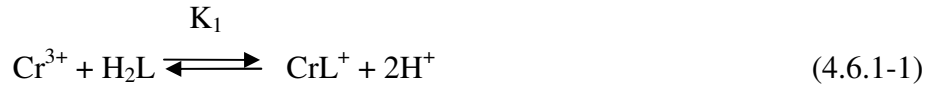
Hazırlanan 4-NCAT çözeltilerinin hangi pH'da spektrumunun alınacağı, 4-NCAT'ın NaOH ile potansiyometrik titrasyon eğrileri (şekil 4.6.1-1) yardımı ile belirlenmiştir (şekil 4.6.2-1).

## 4.6 Krom(III)'ün 4-NCAT ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

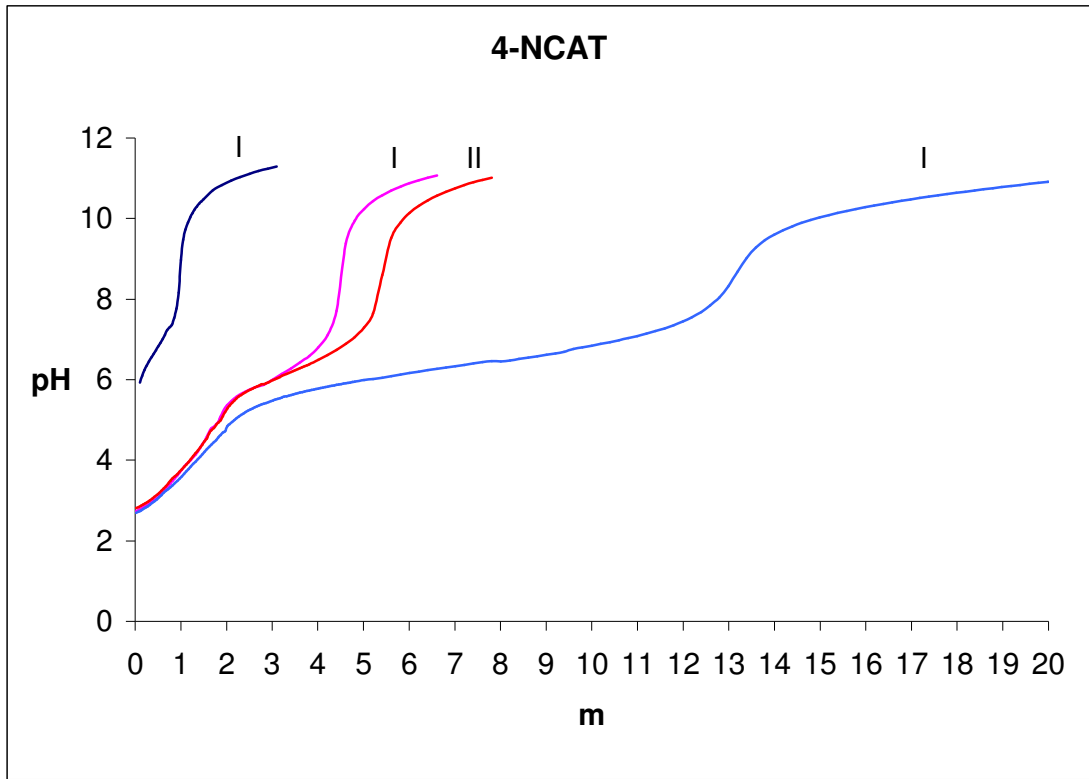
### 4.6.1 Potansiyometrik Yöntem

Cr(III):4-NCAT'ın 1:1 , 1:2 , 1:10 mol oranlarındaki çözeltileri potansiyometrik yöntem ile titre edildi. Cr(III) çözeltilerine 0,09425 M 2ml  $\text{HNO}_3$  ilave edildi ve  $25^\circ\text{C}$ 'de 0,1M  $\text{KNO}_3$  iyonik ortamında ayarlı NaOH çözeltisi ile bu potansiyometrik titrasyonlar Cr(III)'ün  $1,594 \cdot 10^{-3}$  ,  $1,985 \cdot 10^{-3}$  ,  $2,391 \cdot 10^{-3}$  M derişimlerindeki çözeltileri ile gerçekleştirildi (Şekil 4.6.1-1).

Potansiyometrik titrasyonda  $m=2$ 'ye kadar her 0,1ml NaOH ilavesinden sonra (1:1) mol oranında Cr(III):4-NCAT içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda her 0,1ml NaOH ilavesinden sonra 10dakika beklendiğinde  $m=2.0$  ve  $m=4,5$ 'te olmak üzere iki dönüm noktası gözlenmiştir. Bu nedenle  $m=0-2.0$  aralığında (4.6.1-1) denge tepkimesine göre  $\text{CrL}^+$  koordinasyon iyonunun oluşumu önerilebilir.  $m=2.0$ 'den sonra pH değerlerinin okunmasında çözeltiler 10 dakikadan fazla bekletildiğinde sürekli düşmelerin gözlenmesi  $m=2.0$ 'den itibaren hidrolizin başladığına işaret etmektedir. Dolayısıyla  $m=2.0-3.0$  aralığında  $\text{CrL}^+$  koordinasyon iyonunun (4.6.1-2) denge tepkimesine göre  $\text{CrL(OH)}$  hidrokso kompleksini oluşturduğu; bu nedenle  $m=2.0-4,5$  aralığında hidrolizin devam ettiği düşünülebilir.



(1:2) mol oranında Cr(III)-4-NCAT içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda dönüm noktaları  $m = 2.0$  ve  $m = 5,5$ 'te gözlenmiştir. Çözelti  $m=2.0$ 'den sonra 10 dakikadan fazla bekletildiğinde pH değerlerinde sürekli düşmelerin gözlenmesi  $m=2.0$ 'den itibaren hidrolizin gerçekleştiğini göstermektedir. Bu nedenle  $m=0-2.0$  aralığında (4.6.1-1) denge tepkimesine göre  $\text{CrL}^+$  koordinasyon iyonunun varlığı önerilebilir.  $m=2.0-4,5$  aralığında hidrokso komplekslerinin oluştuğu,  $m=4,5-5,5$  aralığında ise  $\text{CrL}^+$  koordinasyon türünün oluşması sonucu geriye kalan aşırı 1mol ligandın tek protonunun titre edildiği düşünülebilir. Liganların ikinci protonları ilk protonun ayrılması ile oluşan molekül içi hidrojen bağından dolayı birinci protonlanma sabitinin çok yüksek olduğu dolayısıyla titre edilemediği daha önce açıklanmıştır.  $m= 2.0-4.5$  aralığında ise  $\text{CrL(OH)}$  türünün 4.6.1-2 denge tepkimesine göre oluştuğu düşünüldü. Ancak  $\text{CrL(OH)}$  türünün oluşumu ile birlikte yüksüz olduğundan dolayı çözeltide bulanıklık oluştu. Bu yüzden  $K_{hf}$  değeri hesaplanmadı.



**Şekil 4.6.1-1** 4-CAT ve çeşitli mol oranlarında Cr(III):4-NCAT içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri

I. 4-NCAT ( $T_L = 1,985 \cdot 10^{-3} M$ )

II. 1:1 Cr(III): 4-NCAT ( $T_{Cr} = T_L = 1,985 \cdot 10^{-3} M$ )

III. 1:2 Cr(III): 4-NCAT ( $T_{Cr} = 1,985 \cdot 10^{-3} M$ ,  $T_L = 3,971 \cdot 10^{-3} M$ )

IV. 1:10 Cr(III):4-NCAT ( $T_{Cr} = 1,985 \cdot 10^{-3} M$ ,  $T_L = 1,985 \cdot 10^{-2} M$ )

(1:10) mol oranında Cr(III)-4-NCAT içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda dönüm noktaları  $m = 2.0$  ve  $m = 13,5$ 'te gözlemlendiğinden (1:1) ve (1:2) mol oranlarındaki ortamlarda gerçekleşen benzer tepkime sonucu  $m=0-2.0$  aralığında  $CrL^+$  koordinasyon türünün oluştuğu düşünülebilir.  $m=13,5$ 'te dönüm noktası gözlemlendiğinden  $m=2.0-4,5$  aralığında hidrokso komplekslerinin oluştuğu ve 10 mol ligandan 1 molünün Cr(III) ile  $CrL^+$  oluşturduğu kalan 9 mol ligandın birer mol protonunun  $m=4.5-13.5$  aralığında titre edildiği düşünülebilir. Ligandın  $HL^-$  türünden ilk protonun ayrılması ile oluşan molekül içi hidrojen bağından dolayı ikinci protonlar titre edilememektedir. Sonuç olarak her üç mol oranında da  $m = 2$ 'de dönüm noktası gözlemlendiğinden oluşan koordinasyon türünün 1:1 olduğunu söyleyebiliriz.

$K_{f1}$ , (1:1), (1:2) ve (1:10) mol oranlarındaki Cr(III)-4-NCAT sistemlerinde  $m=0-2.0$  aralığında ölçülen toplam 215 pH değerinde Ek-1'de açıklanan düzeltmelerden

sonra Best bilgisayar programı yardımı ile hesaplandı. Bulunan sonuçlar çizelge 4.6.1-1’de verilmiştir. Böylece  $\text{CrL}^+$  türünün varlığı potansiyometrik ölçüm sonuçları ile kanıtlandı.

Bulunan sonuçlar çizelge 4.6-1’de verilmiştir.

**Çizelge 4.6.1-1** Cr(III) ve 4-NCAT içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri ( $t=25^{\circ}\text{C}$  ,  $I=0,1\text{M KNO}_3$ )

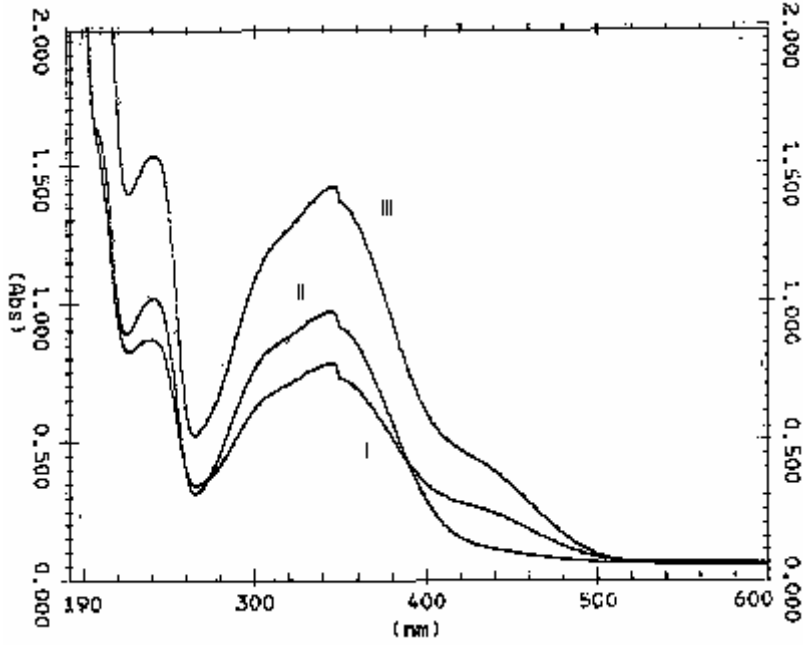
Denge Sabitleri	BEST
$K_{\text{HL}^-} = [\text{H}_2\text{L}] / [\text{HL}^-] \cdot [\text{H}^+]$	$6,69 \pm 0,01$
$K_{\text{L}^{2-}} = [\text{HL}^-] / [\text{L}^{2-}] \cdot [\text{H}^+]$	$10,84 \pm 0,01$
$K_{\text{f1}} = [\text{CrL}^+] / [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{L}^{2-}]$	$12,01 \pm 0,09$

Çizelge 4.6.1-1’de BEST bilgisayar programı ile hesaplanan  $K_{\text{HL}^-}$  ,  $K_{\text{L}^{2-}}$  ,  $K_{\text{f1}}$  değerleri yer almaktadır.

#### 4.6.2 Spektroskopik Yöntem

Ortamın pH’ına bağlı olarak 4-NCAT’ın Cr(III) iyonuna nasıl bağlandığını spektroskopik yöntem ile belirlemek için  $\text{CrL}^+$  koordinasyon türünün  $\text{pH}=4,5$ ’te oluştuğu (şekil 4.6.1-1)’de gözlemlendiğinden 4-NCAT ve farklı mol oranlarında Cr(III)- 4-NCAT içeren çözeltilerin her birinin spektrumu alındı. Şekil 4.6.2-1’de Cr(III):4-NCAT sistemi ile  $10^{-4}\text{M}$  derişimindeki 4-NCAT’ın  $0,1\text{M KCl}$  iyonik ortamında  $\text{pH}=4,5$ ’te alınan spektrumu görülmektedir. Aynı zamanda şekil (4.6.2-1)’de  $T_{\text{Cr}} = T_{\text{L}} = 10^{-4}\text{M}$  olan ve (1:1) mol oranında Cr(III):4-NCAT içeren çözeltinin ve  $T_{\text{Cr}} = 10^{-4}\text{M}$  ,  $T_{\text{L}} = 2 \cdot 10^{-4}\text{M}$  olan ve (1:2) mol oranında Cr(III):4-NCAT içeren çözeltinin  $\text{pH}=4,5$ ’teki spektrumunu göstermektedir. Şekil (4.6.2-1) yardımı ile  $\lambda = 470 \text{ nm}$  ve  $\lambda = 475 \text{ nm}$ ’de gözlenen absorbans değerlerinden Job diyagramları çizildi (Şekil (4.6.2-2)).  $X_{\text{M}} = 0,5$ ’te maksimum absorbans gözlemlendi. Bu maksimuma karşılık gelen mol oranı ( $m/n = X_{\text{max}} / (1 - X_{\text{max}})$ ) eşitliğinde yerine konulduğunda  $m/n=1$  bulundu. Cr(III)’ün 4-NCAT’a oranı da 1 olduğundan  $\text{pH}=4,5$ ’te oluşan koordinasyon iyonunun  $\text{CrL}^+$  yapısında olduğu sonucuna varıldı. Job diyagramlarını çizmek için hazırlanan çözeltiler

bir gece bekletilerek absorbansları ölçülmüştür. Mol oranlarını değiştirdiğimizde oluşan koordinasyon türünün stokiyometrisi yine 1:1 olarak bulundu.

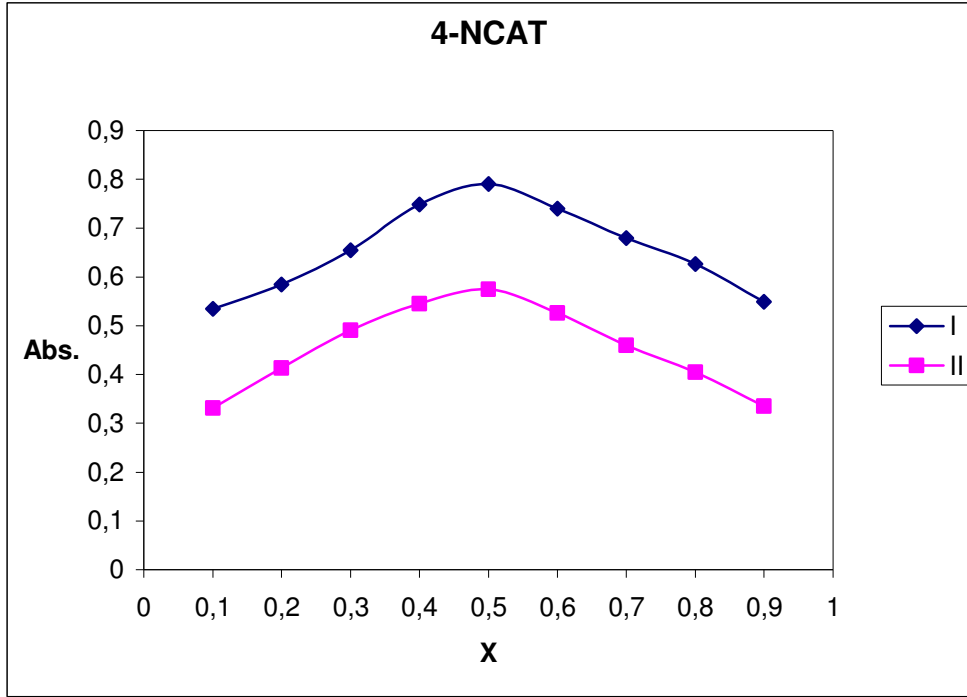


**Şekil 4.6.2-1** 4-NCAT ve değişik mol oranlarında Cr(III)-4-NCAT içeren çözeltilerin her birinin absorpsiyon spektrumu (pH=4,5)

I. 4-NCAT ( $T_L = 10^{-4}M$ )

II. (1:1) Cr(III):4-NCAT ( $T_{Cr} = T_L = 10^{-4}M$ )

III. (1:2) Cr(III):4-NCAT ( $T_{Cr} = 10^{-4}M$  ,  $T_L = 2.10^{-4}M$ )



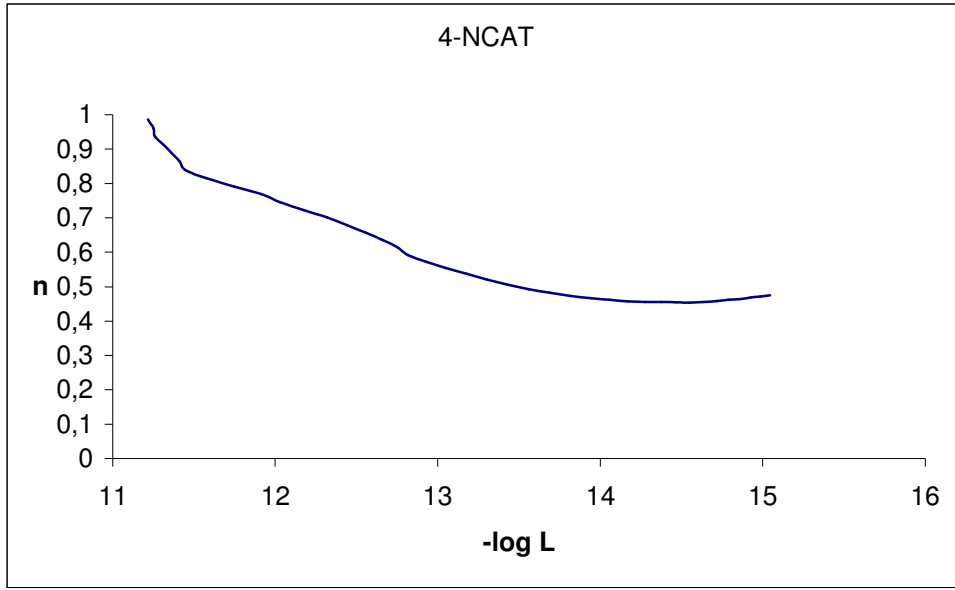
**Şekil 4.6.2-2** Farklı mol oranlarında Cr(III):4-NCAT içeren çözeltilerin pH=4,5 ve  $\lambda=470$  nm ve  $\lambda=475$  nm'de Job diyagramları

I.  $\lambda=470$  nm

II.  $\lambda=475$  nm

### 4.6.3 Cr(III) ile 4-NCAT'ın Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Oluşum Eğrileri

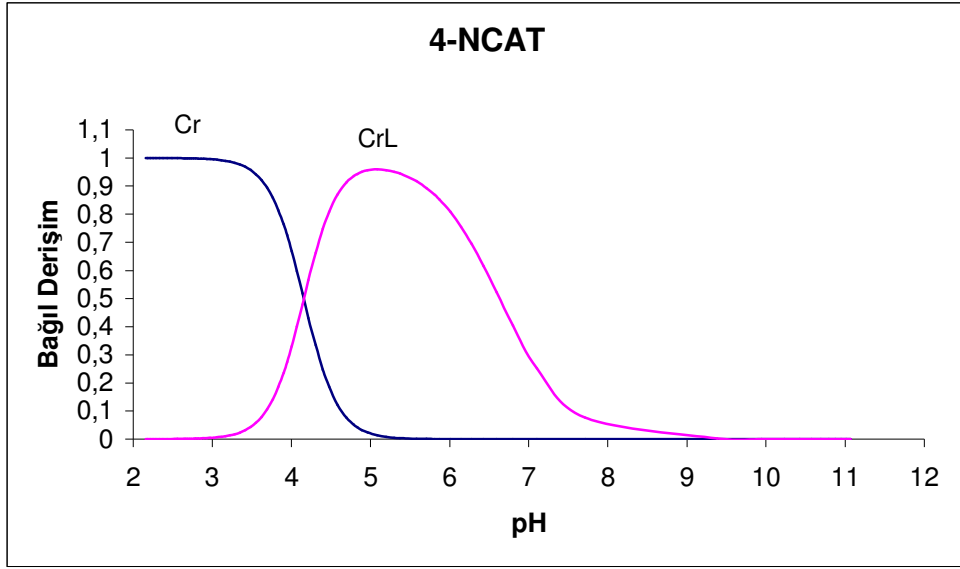
(1:1) mol oranında Cr(III):4-NCAT sisteminde  $-\log L$  'ye karşı Cr(III) başına bağlanan ligand sayısı ( $\bar{n}$ ), Ek-2'deki eşitlikler yardımı ile belirlendi ve grafiğe geçirildi, oluşum eğrisi çizildi (şekil (4.6.3-1)).  $\bar{n}$  değerinin 1'e kadar yükseldiği gözlemlendiğinden Cr(III) başına 1 mol 4-NCAT'ın bağlanabildiği söylenebilir.



Şekil 4.6.3-1 (1:1) mol oranında Cr(III) ve 4-NCAT içeren çözeltide oluşan koordinasyon türlerinin oluşum eğrisi ( $T_{Cr} = T_L = 1,994 \cdot 10^{-3} M$ )

### 4.6.4 Cr(III) ile 4-NCAT'ın Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Dağılım Eğrileri

Potansiyometrik yöntem ile pH'ın fonksiyonu olarak sulu ortamda Cr(III):4-NCAT sisteminde bulunan türlerin bağıl derişimleri Ek-3'da verilen eşitlikler yardımı ile hesaplanmıştır. (1:1) mol oranındaki Cr(III):4-NCAT sisteminde  $Cr^{3+}$  ve  $CrL^+$  'nin bağıl derişimleri ( $\alpha$ ), pH'a karşı grafiğe geçirilmiştir (şekil 4.6.4-1). Cr(III):4-NCAT sistemine ait dağılım eğrilerinde pH=4.5-5 civarında maksimum miktarda  $CrL^+$  koordinasyon iyonunun oluştuğu görülmektedir. Cr(III)'ün ise bağıl derişimi pH=4.5'ten itibaren hızla azaldığı gözlenmiştir.



**Şekil 4.6.4-1** 1:1 Mol Oranında Cr(III) : 4-NCAT Sisteminin Dağılım Eğrileri



## 5 TARTIŞMA

Tiron, 3,4-DHBAL ve 4-NCAT için bulunan protonlanma sabitlerinin logaritma değerleri literatür değerleri ile karşılaştırıldığında birinci protonlanma sabitlerinin, literatür değerleri ile uyum içinde olduğu ve Tiron > 3,4-DHBAL > 4-NCAT sırasında bu değerlerin değiştiği gözlenmiştir. Her üç ligand da katekol türevidir yani iki –OH grubu benzen halkasına bağlıdır. Tironda 3 ve 5 konumlarında –SO<sub>3</sub><sup>-</sup> grupları, 3,4-DHBAL ‘de 5 konumunda aldehit grubu, 4-NCAT’de ise 5 konumunda –NO<sub>2</sub> grubu benzen halkasına bağlıdır. Her üç grup da elektron çekici gruplardır. Azot kükürde göre daha elektronegatif olduğundan ve 4-NCAT’de –NO<sub>2</sub> grubu benzen halkasına dağılan elektronları en fazla çeken grup olduğundan –OH grubundaki proton daha kolay uzaklaşır. Dolayısıyla asitlik sabiti en büyük, bunun tersi olan protonlanma sabiti ise en düşük olan ligandın 4-NCAT olması beklenir. Karbonil ve –SO<sub>3</sub><sup>-</sup> grupları arasında karbonil grubu daha elektron çekici grup olduğundan benzen halkasına dağılan elektronları –SO<sub>3</sub><sup>-</sup> grubuna göre daha fazla çekeceğinden 3,4-DHBAL’de –OH grubundaki protonun ayrılması daha kolaydır. Yukarıda açıklanan nedenlerden Tiron’ın ikinci protonlanma sabiti  $K_{HL}^{3-}$  en büyüktür, yani asitlik sabiti en düşüktür; dolayısıyla ilk protonun ayrılması 3,4-DHBAL ve 4-NCAT’e göre daha zordur. Çünkü benzen halkasına bağlı olan –SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, –NO<sub>2</sub> ve karbonil grupları arasında en çok elektron çekici grup –NO<sub>2</sub> grubu olduğundan 4-NCAT’ın protonlanma sabiti en düşük, asitlik sabiti ise en büyüktür. Dolayısıyla Tironun asitlik sabitinin 3,4-DHBAL’e göre daha düşük, protonlanma sabitinin ise daha büyük olması beklenir. Protonlanma sabitleri beklendiği gibi Tiron > 3,4-DHBAL > 4-NCAT sırasında bulundu.

**Çizelge 5-1** Katekol Türevi Üç Ligandın Toplam Protonlanma Sabitleri

Ligand	$\Sigma \log K$
Tiron	20,15
3,4-DHBAL	19,14
4-NCAT	17,53

Bu araştırmada kullanılan üç katekol türevi ligandın protonlanma sabitleri toplamları (çizelge7.2-5) karşılaştırıldığında protonlanma sabitleri toplamı en büyük olan Tiron’ın L<sup>4+</sup> iyonunun Cr(III)’ün en kararlı koordinasyon iyonunu oluşturması

beklenir. Bir ligandın protonlanma sabiti ne kadar büyük pozitif bir sayı ise bazlığı o kadar kuvvetli, asitliği ise o kadar zayıftır. Birinci ve ikinci protonlanma sabitleri en büyük olanın bazlığı en büyük, konjuge asidinin asitliği ise en düşüktür. Cr(III) ile oluşturdukları koordinasyon türleri için hesaplanan kararlılık sabiti değerlerinin Cr(III)-Tiron > Cr(III)-3,4-DHBAL > Cr(III)-4-NCAT sırasında azalması beklenir; nitekim bu çalışmada bulunan sonuçlar bu eşitsizlik sırasını doğrulamaktadır.

Spektroskopik çalışma sonuçları değerlendirildiğinde benzen halkasına bağlı bir süstitüentin proton kaybetmesi durumunda halkadaki elektron yoğunluğu artacağından maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Dolayısıyla maksimum absorpsiyonun daha uzun dalga boyuna kayması koordinasyon türlerinin oluştuğunu gösterir. Bu kayma miktarı ne kadar fazla ise oluşan koordinasyon türü o kadar karalıdır. En fazla kayma Tiron'da, 4-NCAT'da ise en az olduğundan oluşan koordinasyon türlerinin kararlılık sabitleri beklendiği gibi Cr(III)-Tiron > Cr(III)-3,4-DHBAL > Cr(III)-4-NCAT sırasında azalmaktadır.

**KAYNAKLAR**

AKSOY M. S. ve U. ÖZER 2000. Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bursa.

AKSOY M. S. ve U. ÖZER 2003. Potentiometric and Spektroskopik Studies With Chromium(III) Complexes of Hydroxysalicylic Acid Derivatives in Aqueous Solution, Turk, J. Chem. 27:667-673.

AKSOY M. S. ve U. ÖZER 2004. Equilibrium Studies on Chromium(III) Complexes of Salicylic Acid and Salicylic Acid Derivatives in Aqueous Solution, Pharm. Chem. Bull., 52:1280-1284.

AKSOY M. S., R. AYDIN, N. TÜRKEL ve U. ÖZER 2005. Formation Constants of Chromium(III), Scandium(III), Yttrium(III) Complexes of Some Hydroxy Naphthoic Acids, Pharm. Chem. Bull., 53:471-475.

ANTIKAINEN, P. J. ve H. OKSANEN 1968. On the Oxyanion Chelates of o-diphenols. Acta Chem. Scand., 22:2867-2874.

AVDEEF, A., S. R. SOFEN, T. L. BREGANTE ve K. N. RAYMONA. 1978. Coordination Chemistry of Microbial Iron Transport Compounds 9. Stability Constants for Catechol Models of Enterobaction. J. Amer. Chem. Soc. 20-27.

AYDIN R., N. TÜRKEL, U. ÖZER, 1997. Potentiometric and Spectroscopic Determination of Acid Dissociation Constants of Some Phenols and Salicylic Acids. Tr. J. of Chemistry 21:428-436.

BANK, C. V. ve R. S. SINGH. 1959. Composition and Stability of 5-Sulphosalicylate Complexes of Beryllium and Copper. J. Amer. Chem. Soc. 81:6159-6163.

BECK, M. T. ve NAGYPAL 1990. Chemistry of Complex Equilibria. Halsted Pres. John Wiley Sons, New York.USA.

BIEDERMANN, G., M. KILPATRIK, L. POKRAS ve G. SİLLEN 1956. Studies on the Hydrolysis of Metal Ions. Acta Chem. Scand., 10:1327-1339.

BOJCZUK M. J., KOZLOWSKI H., ZUBOR A., KISS T., MICERA G., DESSI A., 1990 J. Chem. Soc., Dalton, Trans., p:2903-2907.

COTTON, F. A. and G. WILKINSON, 1980. Advanced Inorganic Chemistry John Wiley and Sons, New York.

COTTON, F. A., G. WILKINSON and Paul L. GAUS 1987. Basic Inorganic Chemistry Second Edition John Wiley and Sons, New York USA.

DEMİRELLİ, H. 2000. Kararlılık Sabitlerinin Tayini ve Hesaplama Yöntemleri. G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi, 21(1):121-138

DESROCHES, S., F. BIRON ve G. BERTHON 1999. Aluminum Speciation Studies in Biological Fluids. Part 5. a Quantitative Investigation of Al(III) Complex Equilibria With Desferrioxamine, 2,3-dihydroxibenzoic Acid, Tiron, CP20(L1) and CP64 Under Physiological Conditions, and Computer-aided Assesment of The Aluminum-Mobilizing Capacities of These Ligand in Viva. Journal of Inorganic Biochemistry. 75:27-35.

FESSENDEN, R.J. ve J. S. FESSENDEN 1990. Organic Chemistry.

GÜNDÜZ, T. 1999. Instrümental Analiz. Gazi Yayınları Ankara.

HARİS, D.C. 1982. Analitik Kimya Gazi Büro Kitabevi Ankara.

INZEDY, J. 1976. Analytical Applications of Complex Equilibria, Ellis Hawood Limited.

JAMESON R. F. ve M. F. WILSON 1972. Thermodynamics of the Interactions of Catechol With Transition Metals. Part III. The Effect of 4-Cloro- and 4-Nitro-Substitution on Proton and Metal Catechol Complex Formation. J. Chem. Soc. Dalton. 2617-2621.

KISS, T., I. SOVAGO ve R. B. MARTIN 1989. Complexes of 3,4-dihydroxyphenyl Derivatives. 9. Al(III) Binding to Catecholamines and Tiron J. Amer. Chem. Soc. 111:3611-3614.

KISS, T. ve P. BUGLYO 1990. Formation of a Tris Complex in the Vanadium(IV)-Tiron System, J. Coord. Chem. 22:259-268.

LEWIS, G. N. ve M. RANDALL 1921. The Activity Coefficient of Strong Electrolytes. J. Am. Chem. Soc., 43:1112-1140.

MIESSLER, G. L. ve D. A. TARR 2002. N. Karacan ve P. Gürkan (editörler). İnorganik Kimya Palme Yayıncılık, Ankara.

MONT, G. E. ve A. E. MARTELL 1966. Equilibria Involving the Formation, Hydrolysis and Olation of Oxovanadium(IV) Chelates in Aqueous Solution J. Am. Chem. Soc. 88:1387.

MURAKAMI Y. ve K. NAKAMURA 1963. The Chelating of Catechol-4-Sulfonate With Iron(III) Ion. Bull. Chem. Soc. Japan. 36:1408-1411.

NASANEN, R. 1959. Studies on Some Metal Complexes of Catechol-3,5-disulphonic Acid. Acta Chem. Scand.13:869-876.

ÖZER U. ve R. F. BOGUCKI 1971. Equilibrium Studies of Antimony(III) Chelates in Aqueous Solution. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 133:4143.

PICHET P. ve R. L. BENOIT 1967. Complexes of Germanium(IV) With Aions of o-diphenols and their Stability Constants. *Inorg. Chem.* 16:1505-1509.

PIZER, P. ve L. BABCOCK 1977. Mechanism of the Complexation of Boron Acids With Catechol and Substituted Catechols. *Inorg. Chem.* 16:1677-1681.

PRESCOTT, F., M. Sc., Ph. D., F. R. I. C., M. R. C. P. 1957. *Intermediate Chemistry Inorganic and Physical Seventh Edition*, London.

RAYMOND, K.N., S. R. COOPER ve Y.B. KOH 1982. Synthetic, Structural and Physical Studies of Bis(Triethylammonium) Tris(catecholate) Vanadate(IV), Potassium Bis(catecholate) oxovanadate(IV), and Potassium Tris(catecholate) Vanadate(III). *J. Am. Chem. Soc.* 104:5092-5102.

RAYMOND, K. N., S. R. SOFEN, D. C. WARE ve S. R. COOPER 1979. Structural, Electrochemical, and Magnetic Properties of a Four-Membered Redox Series ( $[\text{Cr}(\text{L}_3)]^{n+}$ ,  $n=0-3$ ) in Catechol-Benzoquinone Complexes of Chromium *Inorg. Chem.* 18:234-239.

ROBERT, M. S. ve A. E. MARTELL 1989. *Critical Stability Constants*. Plenum Press, New York.

SAINI G., MOMTASTI E., 1970. Kinetics of Formation of the Monosalicylate Complex of Iron(III). *Inorg. Chim. Acta.* 4:585-588.

SCHARFF, J. P. ve R. GENIN 1975. Chelates du Manganese(II) Avec des Coordinats Phenoliques. *Anal. Chim. Acta.* 78:201-218.

SCHWARZENBACH, G. ve H. FLASCHKA 1969. Complexometric Titrations. Chauser Pres. New York. USA.

SCHWARZENBACH, G., R. Gut ve Anderegg 1954. Komplexe XXV. Die polarographische Untersuchung von Austauschgleichgewichten. Neue Daten der Bildungskonstanten von Metallkomplexen der Äthylendiamin-tetraessigsäure und der 1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure. Helv. Chim. Acta, 37-937.

SKOOG, D. A., D. M. WEST, F. J. HOLLER 1992. Fundamentals of Analytical Chemistry. Saunders College Publishing, USA.

TUNALI, N. T. ve S. ÖZKAR 1999. Anorganik Kimya Gazi Kitabevi.

TÜRKEL, N., R. AYDIN ve U. ÖZER 1999. Stabilities of Complexes of Scandium(III) and Yttrium(III) With Catechol Derivatives. Turk J. Chem. 23:139-152.

VINCENT J. B., 2001. The Bioinorganic Chemistry of Chromium(III). Plyhedron 20:1-26.

YILDIZ, A. ve Ö.GENÇ 1993. Enstrümental Analiz. Hacettepe Üniversitesi Ankara.

YILDIZ, A., Ö.GENÇ ve S. BEKTAŞ 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi Yayınları Ankara.

## EKLER

### Ek-1 Kombine Cam Elektrodun Ayarlanması:

pH = 3,5'e kadar HCl ile pH = 3,5-10,5 arası asetik asit ile ayarlandı.

### Hidroklorik Asit ile Ayarlama:

1 ml derişik HCl (%37'lik ,  $d = 1,18 \text{ g/ml}$ ), 0,1M  $\text{KNO}_3$  ile 1 litreye tamamlandı. Bu çözeltiden 50 ml alınarak standart NaOH ile titre edildi. Ortamdaki  $[\text{H}^+]$  derişimi (1-1) eşitliği ile hesaplandı.

$$[\text{H}^+] = \frac{C_B \cdot (V_e - V_B)}{50 + V_B} \quad (1-1)$$

$V_e$  = eşdeğerlik noktasında ilave edilen baz hacmi,(ml)

$V_B$  = ilave edilen baz hacmi,(ml)

$C_B$  = bazın molar derişimi

Hesaplanan pH değeri ile okunan pH değerleri arasındaki fark bulundu. Farkların ortalaması alınarak, pH = 3,5'e kadar olan pH değerlerinde bu ortalama fark değerleri yardımı ile pH değerleri düzeltildi.

### Asetik Asit ile Ayarlama:

1 ml derişik  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (%100'lük,  $d = 1,05 \text{ g/ml}$ ) 0,1M  $\text{KNO}_3$  ile 1 litreye tamamlandı. Bu çözeltiden 50 ml alınarak standart NaOH ile titre edildi. pH değerleri (1-2) ve (1-3) eşitliklerinden hesaplandı.

$$\text{pH} = -\log K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (1-2)$$



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{V_B}{V_e - V_B} \quad (1-3)$$

$V_e$  = eşdeğerlik noktasında ilave edilen baz hacmi,(ml)

$V_B$  = ilave edilen baz hacmi,(ml)

$K_a$  = asetik asidin asitlik sabiti  $2,85 \cdot 10^{-5}$

Hesaplanan pH değerleri ile okunan pH değerleri arasındaki farklar bulundu. Bulunan bu farkların ortalaması alınarak  $\text{pH} = 3,5-10,5$  aralığındaki pH değerleri düzeltildi.

### NaOH ile Ayarlama

50 ml 0,1M  $\text{KNO}_3$  çözeltisi standart NaOH ile titre edildi. Ortamın  $\text{pH}'ı$  (1-4) ve (1-5) eşitlikleri, yardımı ile hesaplandı.

$$[\text{OH}] = \frac{V_B \cdot C_B}{50 + V_B} \quad (1-4)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{su}} - \text{pOH} \quad (1-5)$$

$V_B$  = ilave edilen baz hacmi,(ml)

$C_B$  = bazın molar derişimi

$\text{pK}_{\text{su}} = -\log K_{\text{su}}$  , her kalibrasyonda  $K_{\text{su}}$  değerleri hesaplandı.

Hesaplanan pH değerleri ile okunan pH değerleri arasındaki farklar bulundu. Bulunan bu farkların ortalaması alınarak,  $\text{pH} = 10,5'$ ten sonraki pH değerleri düzeltildi.

## Ek-2 Oluşum Eğrilerinin Çizilmesi İçin Gerekli Matematiksel Eşitlikler

Tiron için  $H_2L^{2-}$ , 3,4-DHBAL ve 4-NCAT için  $H_2L$ 'nin ayrışması (2-1) ve (2-2) denge tepkimeleri ile belirtilir ise,



(2-1) ve (2-2) denge tepkimelerinin denge sabitleri (2-3) ve (2-4) eşitlikleri ile verilebilir.

$$K_{a1} = \frac{[H^+] \cdot [HL^-]}{[H_2L]} \quad (2-3)$$

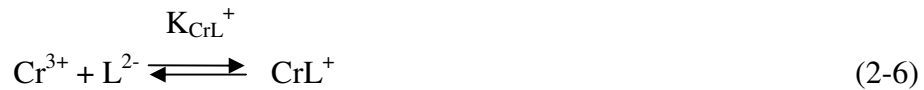
$$K_{a2} = \frac{[H^+] \cdot [L^{2-}]}{[HL^-]} \quad (2-4)$$

Cr(III)'ün Tiron ( $H_2L^{2-}$ ) ile  $CrL^-$ , 3,4-DHBAL ve 4-NCAT ( $H_2L$ ) ile  $CrL^+$  koordinasyon iyonlarını oluşturduğu varsayıldığında;

Tiron için:



3,4-DHBAL ve 4-NCAT için:



$$K_{CrL^-} = \frac{[CrL^-]}{[Cr^{3+}] \cdot [L^{4-}]} \quad (2-7)$$

$$K_{CrL^+} = \frac{[CrL^+]}{[Cr^{3+}] \cdot [L^{2-}]} \quad (2-8)$$

ML koordinasyon türünün oluşumu için aşağıdaki kütle (2-9) , (2-10) ve proton (2-11) eşitlikleri yazılabilir.

$$T_{Cr} = [Cr^{3+}] + [CrL^+](CrL^+) \quad (2-9)$$

$$T_L = [H_2L^{2-}] + [HL^{3-}] + [L^{4-}] \quad (2-10)$$

( H<sub>2</sub>L )   ( HL<sup>3-</sup> )   ( L<sup>2-</sup> )

$$mT_{Cr} + [H^+] - [OH^-] = [HL^{3-}] + 2[L^{4-}] + 2[CrL^+] \quad (2-11)$$

Niels Bjerrum tarafından önerilen  $\bar{n}$  büyüklüğü koordinasyon bileşiği oluşum fonksiyonu olarak isimlendirilir ve bir metal iyonuna bağlanan liganların ortalama sayısını verir ve (2-12) eşitliği ile gösterilir.

$$\bar{n} = \frac{T_L - [L]}{T_{Cr}} \quad (2-12)$$

$$[L^{4-}] = \frac{(2-m)T_L - [H^+] + [OH^-]}{2[H^+]^2 / Ka_1 \cdot Ka_2 + [H^+] / Ka_2} \quad (2-13)$$

(2-13) eşitliği yazılabilir.

$$X = \frac{[H^+]^2}{Ka_1 \cdot Ka_2} + \frac{[H^+]}{Ka_2} + 1 \quad (2-14)$$

(2-12) ve (2-14) eşitliklerinden;

$$\tilde{n} = \frac{1}{T_{Cr}} \cdot (T_L - X \cdot [L^4]) \quad (2-15)$$

eşitliği yazılabilir.

Tiron için  $-\log(L^4)$  değerleri, 3,4-DHBAL ve 4-NCAT için  $-\log(L^2)$   $\tilde{n}$  değerlerine karşı grafiğe geçirilirse oluşum eğrileri elde edilir (Mont ve Martell 1966).

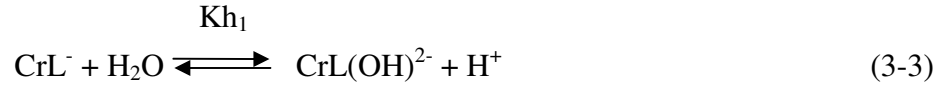
### Ek-3 Dağılım Eğrilerinin Çizilmesi İçin Gerekli Matematiksel Eşitlikler

Zayıf bir asit veya zayıf bir baz çözeltisinin titrasyonu esnasında, bileşimde meydana gelen değişimler, zayıf asit ve konjuge bazının bağıl derişimleri çözeltinin pH'ına bağılı olarak grafiğe geçirilmesi ile izlenir. Bu bağılı derişimler ( $\alpha$ ) olarak adlandırılır (Skoog ve ark. 1992).

Tiron ( $H_2L^{2-}$ ), 3,4-DHBAL ve 4-NCAT ( $H_2L$ ) ile Cr(III) arasında oluştuğu varsayılan denge tepkimeleri (3-1) ve (3-3) ile verilebilir.



$$K_1 = \frac{[CrL^-] \cdot [H^+]^2}{[Cr^{3+}] \cdot [H_2L^{2-}]} \quad (3-2)$$



$$Kh_1 = \frac{[CrL(OH)^{2-}] \cdot [H^+]}{[CrL^-]} \quad (3-4)$$

(3-1) ve (3-3) denge tepkimelerindeki Cr(III) içeren türlerin derişimlerinin toplamı  $T_{Cr}$  ile gösterilmiştir (3-5).

$$T_{Cr} = [Cr^{3+}] + [CrL^-] + [CrL(OH)^{2-}] \quad (3-5)$$

$\alpha_{Cr^{3+}}$ ,  $\alpha_{CrL^-}$ ,  $\alpha_{CrL(OH)^{2-}}$  değerleri (3-6, 3-7, 3-8) eşitlikleri ile gösterilmiştir.

$$\alpha_{Cr^{3+}} = \frac{[Cr^{3+}]}{T_M} \quad (3-6)$$

$$\alpha_{CrL^-} = \frac{[CrL^-]}{T_M} \quad (3-7)$$

$$\alpha_{CrL(OH)^{2-}} = \frac{[CrL(OH)^{2-}]}{T_M} \quad (3-8)$$

Eşitlik (3-5)'da , eşitlik (3-2)'dan  $[CrL^-]$  ve eşitlik (3-4)'den  $[CrL(OH)^{2-}]$  yerine konursa  $\alpha_{Cr^{3+}}$  ile ilgili eşitlik (3-9) elde edilebilir.

$$\alpha_{Cr^{3+}} = \frac{[Cr^{3+}]}{T_M} = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_1 \cdot [H_2L^{2-}] \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_{h1} \cdot [H_2L^{2-}]} \quad (3-9)$$

Benzer şekilde  $\alpha_{CrL^-}$  ,  $\alpha_{CrL(OH)^{2-}}$  değerleri için (3-10) ve (3-11) eşitlikleri elde edilir.

$$\alpha_{CrL^-} = \frac{[CrL^-]}{T_M} = \frac{K_1 \cdot [H^+] \cdot [H_2L^{2-}]}{[H^+]^3 + K_1 \cdot [H_2L^{2-}] \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_{h1} \cdot [H_2L^{2-}]} \quad (3-10)$$

$$\alpha_{CrL(OH)^{2-}} = \frac{[CrL(OH)^{2-}]}{T_M} = \frac{K_1 \cdot K_{h1} \cdot [H_2L^{2-}]}{[H^+]^3 + K_1 \cdot [H_2L^{2-}] \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_{h1} \cdot [H_2L^{2-}]} \quad (3-11)$$

Eşitlik (3-9) , (3-10) ve (3-11)'de  $[H_2L^{2-}]$  (eşitlik (3-17)) yerine konularak belirlenen  $\alpha$  değerleri pH değerlerine karşı grafiğe geçirilerek dağılım eğrileri elde edildi. 3,4-DHBAL ve 4-NCAT için  $H_2L^{2-}$  yerine  $H_2L$  ,  $HL^{3-}$  yerine  $HL^-$  ,  $L^{4-}$  yerine  $L^{2-}$  ,  $CrL^-$  yerine  $CrL^+$  kullanılarak benzer eşitliklerden  $\alpha$  değerleri belirlenerek dağılım eğrileri çizildi.

Tiron:



$$K_{L^4} = \frac{[HL^{3-}]}{[L^{4-}] \cdot [H^+]} \quad (3-13)$$



$$K_{HL^{3-}} = \frac{[H_2L^{2-}]}{[HL^{3-}] \cdot [H^+]} \quad (3-15)$$

(3-12) ve (3-14) denge tepkimelerinin içerdiği ligand türlerinin toplam derişimi  $T_L$  ile verilebilir (3-16).

$$T_L = [H_2L^{2-}] + [HL^{3-}] + [L^{4-}] \quad (3-16)$$

Eşitlik (3-13) ve (3-15)'den  $[HL^{3-}]$  ve  $[L^{4-}]$ , eşitlik (3-16)'de yerine konursa  $[H_2L^{2-}]$  ifadesi türetilebilir.

$$[H_2L^{2-}] = \frac{T_L \cdot K_{L^4} \cdot K_{HL^{3-}} \cdot [H^+]^2}{1 + K_{L^4} \cdot [H^+] + K_{L^4} \cdot K_{HL^{3-}} \cdot [H^+]^2} \quad (3-17)$$

#### Ek-4 BEST Bilgisayar Programı

Kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında bilgisayar programlarının kullanılmaya başlanması 1960'lı yıllara rastlamaktadır. Kararlılık sabitlerinin tayininde ilk kullanılan bilgisayar programı McMasters ve Schaap tarafından geliştirilmiştir (1958). Polagrafik verilerin değerlendirilmesinde kullanılan bu programın temeli küçük kareler metoduna dayanmaktadır. Bu metot Rydberg ve Sullivan tarafından geliştirilmiş ve potansiyometrik titrasyon verilerinden kararlılık sabitlerinin hesaplanması için kullanılmıştır.

Günümüzde kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında değişik prensiplere dayanan bilgisayar programları kullanılmakta ve düzenli olarak yeni programlar geliştirilmektedir. Programlar ancak bazı detaylar yönünden farklıdır. Bu programlar arasında potansiyometrik verilerden kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında en fazla kullanılanı Martell ve Motekaitis tarafından geliştirilen BEST bilgisayar programıdır (1988).

Potansiyometrik titrasyon verilerinden denge sabitlerinin hesaplanmasını sağlayan bu programın algoritması kütle denkliklerinin hesabına dayanmaktadır ve kütle denklığı 4-1 eşitliği ile edilebilir.

$$T_i = \sum_{j=1}^{NS} e_{ij} \beta_j \prod_{k=1}^i [C_k]^{e_{ij}} \quad (4-1)$$

Varolan türler içinde i bileşenini içeren bütün türlerin toplamını ifade eden bu eşitlikte  $e_{ij}$  stokiyometri katsayısını,  $\beta_j$  toplam denge sabitini,  $[C_k]$  ise denge sabiti ifadesinde yer alan türlerin konsantrasyonunu ifade etmektedir. Bu eşitlik kullanılarak,  $ML_3$  türünde kompleks oluşturan bir sistem için kütle denklikleri aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

$$H_t = [H] + \beta_1^H [H][L] + 2 \beta_2^H [H]^2 [L] \quad (4-2)$$

$$L_t = [L] + \beta_1^H [H][L] + \beta_2^H [H]^2 [L] + \beta_1 [L][M] + 2 \beta_2 [L]^2 [M] + 3 \beta_3 [L]^3 [M] \quad (4-3)$$

$$M_t = [L] + \beta_1 [L][M] + \beta_2 [L]^2 [M] + \beta_3 [L]^3 [M] \quad (4-4)$$

Bu eşitliklerde H protonu, L ligandı, M ise metali ifade etmektedir.



Bu kütle denkliklerinden faydalanılarak denge sabiti değerlerinin BEST'te hesaplanması aşağıdaki şekilde olmaktadır.

- I. Bilinen ve tahmin edilen toplam denge sabiti ifadeleri ( $\beta_1$ ) ve kütle denklikleri kullanılarak titrasyonun her bir noktası için pH hesaplanır.
- II. Hesaplanan pH'lar ile gözlenen pH'lar arasındaki sapmaların ağırlıklı karelerinin toplamı hesaplanır. Bunun için 4-5 eşitliği kullanılır.

$$U = \sum w (p[H]_{\text{gözlenen}} - p[H]_{\text{hesaplanan}})^2 \quad (4-5)$$

Burada w hesaplamada pH profilinin eğim bölgelerindeki daha az doğru olan pH değerlerinin etkisini azaltmak için kullanılan ağırlık faktörüdür ve 4-6 eşitliği ile ifade edilebilir.

$$w = 1 / (p[H]_{i+1} - p[H]_{i-1})^2 \quad (4-6)$$

Sigma fit minimize edilinceye kadar bilinmeyen denge sabiti ifadelerinin yerine yeni değerler yazılarak hesaplamalar tekrarlanır. pH'daki standart sapmayı ifade eden sigma fit 4-7 eşitliği ile ifade edilir.

$$\sigma_{\text{fit}} = (U / N)^{1/2} \quad (4-7)$$

Burada N ağırlık faktörlerinin toplamını göstermektedir.

$$N = \sum w \quad (4-8)$$

Bu hesaplamalar sonucunda sigma fit'in minimum olduğu kararlılık sabiti değeri sonuç olarak verilir.

**TEŐEKKÖR**

Çalıőmam sırasında her türlü yardımlarından dolayı danıőmam hocam Prof. Dr. Ulviye ÖZER'e , Dr. M. Suat AKSOY'a, Yrd. Doç. Dr. Rahmiye AYDIN'a, Yrd. Doç. Dr. Naciye TÜRKEL'e ve anorganik grubu asistanlarına teşekkür ederim.

Her zaman destek olduklarından dolayı eőime, aileme ve yüksek lisans yapmakta olan arkadaşlarıma sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

## **ÖZGEÇMİŞ**

15.09.1980 yılında Bursa'da doğdu. İlkokulu Bahar İlköğretim Okulunda, orta ve lise öğrenimini Bursa Kız Lisesi'nde tamamladı. 1999 yılında Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans eğitimine başlayıp 2003 yılında aynı bölümden mezun oldu. Eylül 2003 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.