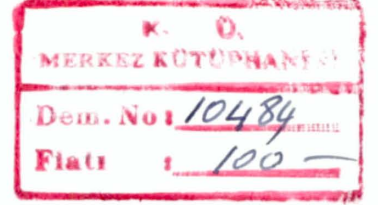


KARADENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI  
ANALİTİK KİMYA DALI YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

TEZ NUMARASI

Genel :  
Anabilim dalı :  
Program :



vic-DİOKSİMLERLE POTANSİYOMETRİK  
BAKIR VE NİKEL TAYİNİ

SERDAR KARABÖCEK

Yönetici : Doç.Dr.Nurbay GÜLTEKİN

TRABZON  
Mayıs-1986

\*

## TEŞEKKÜR

Çalışmamı yöneten, çalışmalarım sırasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen K.Ü. Fen-Ed.Fakültesi, Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Ana Bilim Dalı Öğretim üyesi, Hocam Sayın Doç.Dr. Nurbay GÜLTEKİN'e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım sırasında bana her konuda yardımcı olan Hocam, Sayın Y.Doç.Dr. Selahattin SERİN ve Y.Doç.Dr. Yaşar GÖK'e teşekkür ederim.

Yine çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Hocam Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK'e ve ayrıca tezimin yazımında yardımlarını gördüğüm Arş.Gör. Sadettin GÜNER'e teşekkür ederim.

Serdar KARABÖCEK

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No.</u>
GİRİŞ .....	1
1- GENEL BİLGİ .....	2
1.1- Potansiyometrik Metodlar .....	2
1.1.1- Sulu Ortam Titrasyonları .....	4
1.1.2- Susuz Ortam Titrasyonları .....	5
1.1.3- Çözücü Seçiminde Dikkat Edilecek Hususlar .....	8
1.1.4- Çözücü Olarak Kullanılan Alkoller .....	8
1.1.5- Potansiyometrik Metodla pH Tayini .....	9
1.1.6- Nötralleşme Titrasyonları ve pKa Tayini .	10
1.1.7- Potansiyometrik Titrasyonlar .....	12
1.1.8- Titrasyon Eğrilerinin Diferansiyel Analizi .....	12
1.1.9- Potansiyometrik Titrasyonların Uygulama Alanları .....	14
1.2- Oksimler .....	15
1.2.1- Oksimler ve Reaksiyonları .....	15
1.2.2- Oksimlerin Kompleksleri .....	17
2- DENEL KISIM .....	20
2.1- Ligandların Sentezi .....	20
2.1.1- Klor-amphi-Glioksim .....	20
2.1.2- Klor-anti-Glioksim .....	21
2.1.3- Diklor-anti-Glioksim .....	21
2.1.4- Siyanogen-di-N-Oksit ( Disiyan-di-N- Oksit ) .....	22
2.1.5- 1,3-Difenil-2-tiokso-4,5-anti-bis ( hidroksimino ) imidazolin, DTIH <sub>2</sub> .....	23
2.1.6- 1,3-Di ( m-bromofenil ) -2-tiokso-4,5- anti-bis ( hidroksimino ) imidazolin, m-DBTIH <sub>2</sub> .....	23
2.1.7- 1,3-Di ( m-tolil ) -2-tiokso-4,5-anti-bis ( hidroksimino ) imidazolin, m-DTIH <sub>2</sub> ...	24

2.1.8-	1,4-Difenil-2,3-anti-bis ( hidroksimino ) piperazin, DBPH <sub>2</sub> .....	25
2.1.9-	1,4-Di ( p-tolil ) -2,3-anti-bis ( hidroksimino ) piperazin, p-DTBPH <sub>2</sub> ....	25
2.1.10-	1,4-Di ( m-tolil ) -2,3-anti-bis ( hidroksimino ) piperazin, m-DTBPH <sub>2</sub> ...	26
2.1.11-	1,4-Dibenzil-2,3-anti-bis ( hidroksimino ) piperazin, DBBPH <sub>2</sub> .....	27
2.2-	Potansiyometrik Titrasyonlar .....	28
2.2.1-	Metanollü Ortamda Yapılan Titrasyonlar ..	28
2.2.2-	Sulu Ortamda Yapılan Titrasyonlar .....	30
3-	SONUÇ .....	31
4-	GRAFİKLER ve TABLOLAR .....	36
5-	LİTERATÜR .....	49

## GİRİŞ

Analitik Kimya 'nın konularını kalitatif ve kantitatif analizler oluşturmaktadır. Bir maddenin özelliklerini aydınlatabilmek için çeşitli analitik metodlar geliştirilmiştir. Bir metod maddenin hangi özelliğini aydınlatmak için kullanılırsa, onun adıyla anılır. Örneğin, metod maddenin kütlesini ölçmek için kullanılırsa gravimetri, ışın absorblamasını ölçmek için kullanılırsa absorptimetri, elektrik potansiyelini ölçmek için kullanılırsa potansiyometri adını alır.

Maddenin cins ve miktar tayini kolay değildir. Bu iş çoğu kez uzun zaman, emek, bilgi ve sabır ister. Bir analizde genellikle nümune alma, tartma, çözme, ayırma ve tamponlama gibi çeşitli temel işlemlere başvurulur.

Gravimetrik ve volumetrik metodlara klasik analiz metodlar, aletlerle yapılan analizlere ise instrumental metodlar denir. Instrumental metodlar klasik metodlardan daha hassastırlar. Bir analizde, laboratuvar imkânları, zaman, istenen doğruluk derecesi gibi faktörler dikkate alınarak metod seçilir.

Bu çalışmada Ni ve Cu metallerinin son yıllarda sentezlenmiş olan vic-dioksimlerle kantitatif tayinlerinin yapılıp, yapılamayacağı araştırıldı. Aynı zamanda bu vic-dioksimlerin metalli ortamda pKa değerleri tesbit edildi. Çalışmada potansiyometrik titrasyon metodu tercih edildi.

## 1- GENEL BİLGİ

### 1.1- Potansiyometrik Metodlar

Bir elektrodun potansiyeli, daldırıldığı çözeltide bulunan iyonların aktivitesine bağlıdır. Bu iyonlar elektrot elementlerinin tuzlarından olabileceği gibi, elektrot elementleriyle ilgisi olmayan başka elementlerin tuzlarından da ileri gelebilir. Potansiyometrik metodlar, bir elektrodun elektrod potansiyelinin, daldırıldığı çözeltilinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak ölçülmesi esasına dayanır. Potansiyometrik metodlarla yapılan tayinler iki gruba ayrılır.

- 1- Direkt potansiyometrik tayinler,
- 2- Potansiyometrik tayinler.

Direkt potansiyometrik tayinlerde, çözeltide bulunan aktif iyonların konsantrasyonları (aktiviteleri) tayin edilir. Potansiyometrik titrasyonlarda ise çözeltideki iyonların tümünün konsantrasyonları tayin edilir. Bu iki metod arasındaki farkı daha iyi belirtebilmek amacıyla bir örnek verelim. Birisi kuvvetli bir asidin, diğeri zayıf bir asidin olmak üzere konsantrasyonları ve hacimleri aynı iki çözeltilinin, her iki metodla da **titre** edildiğini kabul edelim. Direkt potansiyometrik metodla her iki çözeltili için farklı sarfiyatlar bulunur. Kuvvetli asid için sarfiyatın daha fazla olduğu görülür. Halbuki potansiyometrik metodla her iki çözeltili için de aynı sarfiyat değerleri bulunur. Direkt potansiyometrik metodla, bir çözeltide bulunan iyonların aktiviteleri **tayin edildiğinden** metod gerek sadece aktivite ve gerekse buna bağlı denge sabitlerinin tayininde çok önemlidir.

Potansiyometrik titrasyon metodu her tip çözeltiye (renkli, renksiz, tamamen dissosiyeye olan maddelerin çözeltilerine) uygulanabilir. Bu metodun en büyük dezavantajı, diğer indikatörlü metodlara göre daha fazla zaman almasıdır.

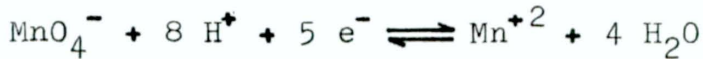
Her iki metotta da söz konusu çözeltiliye daldırılan iki elektrodla meydana getirilen pilin E.M.K. 'i ölçülür. Elektrodlardan birisi referans elektrot, diğeri ise indikatör elektrodur. Referans elektrot potansiyeli, daldırıldığı çözeltiden etkilenmez. Potansiyeli sıcaklık değişmediği sürece sabit kalır ( sıcaklık yükselmesi potansiyelin düşmesine neden olur. ). İndikatör elektrot, daldırıldığı çözeltide bulunan elektroaktif iyonların konsantrasyonuna bağlı olarak bir potansiyel gösterir. Bu potansiyel Nernst denklemiyle aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{a_i}{a_y}$$

Burada n; alınan veya verilen elektron sayısı,  $E^{\circ}$ ; standart elektrot potansiyeli E; ise pil potansiyelidir.  $a_i$  söz konusu iyonun indirgenmiş,  $a_y$  ise yükseltgenmiş halinin aktivitesini gösterir (1).

Görüldüğü gibi Nernst eşitliği; bir pil potansiyelinin, pili oluşturan iyonların konsantrasyonlarına veya aktivitelerine bağlı olarak değişmektedir (2).

Örneğin:



25°C deki bu yarı pil reaksiyonunun potansiyeli, Nernst denklemiyle şu şekilde hesaplanır:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Mn}^{+2}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

Eşitlikte görüldüğü gibi, **yarı** pilin potansiyeli hidrojen iyonları molar konsantrasyonunun sekizinci kuvvetiyle değiştiğinden, hidrojen iyonları molar konsantrasyonundaki küçük bir değişme **yarı-pil** potansiyeli üzerinde büyük bir değişmeye neden olur. Bir pil potansiyelinin pildeki iyonların konsantrasyonuna bağlı olduğu Stock ve Purdy 'nin denel çalışmalarıyla ispatlanmıştır (3).

Potansiyometrik titrasyonların uygulanabileceği kimyasal reaksiyonlar şunlardır :

- a) Redoks reaksiyonları,
- b) Çöktürme reaksiyonları,
- c) Nötralizasyon reaksiyonlarıdır.

Diğer taraftan, titrasyonun yapıldığı ortama göre,

- a) Sulu ortam titrasyonları,
- b) Susuz ortam titrasyonları olmak üzere iki gruba ayırmak mümkündür (4).

#### 1.1.1- Sulu Ortam Titrasyonları

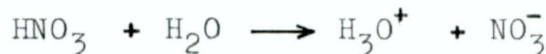
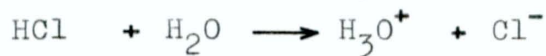
Su dielektrik sabitinin büyük olması ( 78.5 D ), toksik etkisinin olmaması, bol ve ucuz olması bakımından volumetrik analiz için ideal bir çözücüdür. Bu nedenle titrimetrik analizlerde sulu ortam titrasyonları her zaman ön planda gelir. Ancak aşağıdaki durumlarda su çözücü olarak kullanılmamalıdır.

- a) Su ile reaksiyona girebilen maddelerin titrasyonunda,
- b) Aynı molekülde farklı iki asid veya baz grubunu ihtiva eden maddelerin titrasyonunda,
- c) Suda çözünmeyen maddelerin titrasyonunda.

25°C de suyun dissosiyasyon sabiti  $K_s = 10^{-14}$  dür.

$K_s = [H_3O^+] [OH^-] = 10^{-14}$  olduğundan, pH skalası 0-14 aralığındadır.

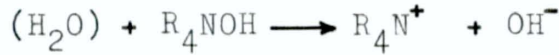
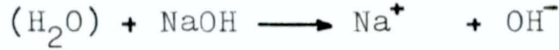
Su aynı zamanda hem zayıf asid ve hem de zayıf baz özelliğine sahiptir. Bir asid,  $H_3O^+$  konsantrasyonunu arttırmak, bir baz ise  $OH^-$  konsantrasyonunu arttırmak üzere çözücüyle reaksiyona girer. Kuvvetli asidlerin sudaki dissosiyasyonları yüksektir (4).





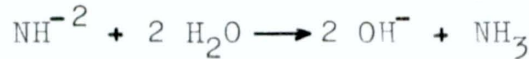
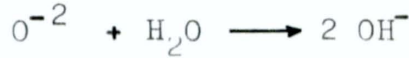
Burada gösterilen asid<sub>1</sub>-baz<sub>1</sub> ve asid<sub>2</sub>-baz<sub>2</sub> konjuge asid-baz çiftleridir. Yukarıdaki reaksiyonlarda su zayıf baz olarak hareket etmiştir.

Kuvvetli bazlarda benzer şekilde reaksiyona girerler.



Ancak burada iyonlar solvatize olmuşlardır. Su içinde bulunabilen en kuvvetli baz OH<sup>-</sup> iyonudur. Daha kuvvetli bazlar, ( O<sup>-2</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sup>-2</sup> gibi iyonlar hidroksil iyonundan daha kuvvetli baz olmalarına rağmen ) sulu ortamlarda bulunamazlar.

Suyun bu iyonlar üzerindeki dengeleme etkisi aşağıdaki reaksiyonlarda görülmektedir (4).



### 1.1.2- Susuz Ortam Titrasyonları

Sulu ortamda titre edilemeyen çok zayıf asid ve bazlar, susuz ortamda titre edilirler. Örneğin fenol çok zayıf bir asid olduğundan sulu ortamda titre edilemez. Su fenol için oldukça asidik bir çözücüdür. Sulu ortamda fenolden oluşacak hidrojen iyonlarını hidroksil iyonu kadar fenolat iyonu da tutar. Başka bir deyimle sulu ortamda fenolat iyonu hidroksil iyonu kadar baziktir. Yani herhangi bir anda ortamda "N" tane hidrojen iyonu varsa bunun yaklaşık yarısı fenolat iyonları, yarısı da hidroksil iyonları tarafından bağlanır.

Bu nedenle titrasyon sudan daha bazik bir ortamda ve hidroksil iyonundan daha bazik bir iyonla yapılması gerekir. Bunun için fenol sudan daha bazik olan dimetil formamidde ( veya pridinde ) çözülür ve hidroksil iyonun-

dan daha bazik olan sodyum alkoksidin dimetil formamiddeki ayarlı çözeltisi ile titre edilir.



Susuz ortam titrasyonları çeşitli asit ve bazların kuvvetlilik derecelerinin belirtilmesinde de kullanılabilir. Ancak, bu gibi hallerde çözücü seçiminde çok dikkatli olunması gerekir. Örneğin, bir sulfonik asitle bir karboksilik asidin kuvvetlilikleri söz konusu olduğu zaman, çözücü olarak etilendiamin alınmışsa, bir sonuca varılamaz. Etilendiamin kuvvetli bir baz olduğundan, içinde hem sulfonik asit ve hemde karboksilik asit sonuna kadar iyonlaşırlar. Nasılki suyun dengeleme etkisi sonucu perklorik asitle hidroklorik asit arasında kuvvetlilik bakımından bir fark kalmazsa, etilendiaminin dengeleme etkisi sonucu da sulfonik asitle karboksilik asit arasında bir fark kalmaz.

Böyle titrasyonlarda, bir cam elektrod ve standart kalomel elektrod kullanılır. Ölçme işlemlerinde bir pH-metre kullanılırsa, pH-metrenin potansiyel değerleri esas alınır. Bu tip titrasyonlarda pH değerleri sulu ortamdaki değerlerden çok farklı olduğundan, pH değerleri verilecekse, sulu ortam pH değerlerinden farklı pH değerleriyle karşılaştırılır. Bunun bilinmesinde büyük yarar vardır (1).

Suyun söz konusu edilen sakıncalarından dolayı bazı hallerde suyun haricindeki çözücüler tercih edilirler. Böyle hallerde çözücünün (1.1.3 deki) özellikleri dikkate alınarak seçilmelidir. Kullanılan çözücüler iki gruba ayrılabilir (4).

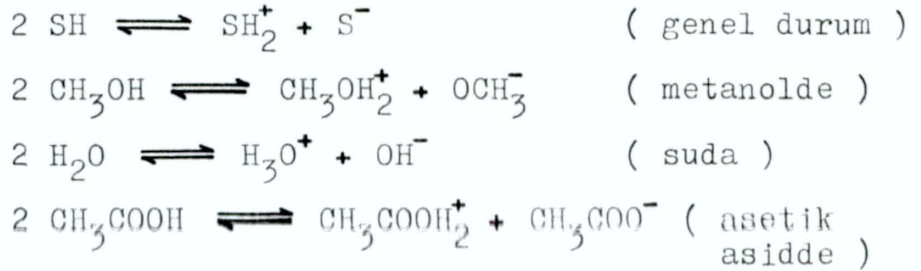
1- Amfiprotik çözücüler : Bunlar yarı iyonizasyon veya dissosyasyona uğrarlar. Kendi aralarında üç gruba ayrılırlar.

a) Asidik olanlar : Bunların en önemlileri; triflor asetik asit (  $\text{CF}_3\text{COOH}$  ), asetik asit (  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ), fenol (  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  ), butanoik asit (  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$  ) ve susuz sülfat asidi (  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ) dir.

b) Bazik olanlar : Bunlar; etilendiamin (  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$  ), butil amin (  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  ) ve amonyak (  $\text{NH}_3$  ) dir.

c) Nötral olanlar : Bunlar; etanol (  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ) su (  $\text{H}_2\text{O}$  ), izo-propil alkol (  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$  ), etilen glikol (  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  ), 2-hidroksi etil metil eter (  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  ) dir.

Bunların dissosyasyon dengeleri şu şekilde gösterilir (4);



Her bir durumda ayrışma ürünleri solvatize proton ve çözücü anyonudur. Bu iyon bazen "lyte" iyon şeklinde adlandırılır. Dissosyasyon sabiti (  $K_s$  ) genel olarak şu şekilde gösterilir.

$$K_s = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-]$$

2- Aprotik çözücüler : Bunlar son derece inerttirler. Fakat çözdüğü maddenin asidik ve bazikliğini etkileyen, ancak kendi içlerinde bir dengeye varamayan çözücülerdir. Bunlarda üç sınıf altında toplanabilir.

a) Asidik olanlar : Nitrometan (  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  ), nitroetan (  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  ).

b) Bazik olanlar : Dimetil formamid ( DMF ), dimetil sülfoksit ( DMSO ), pridin (  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  ).

c) Nötral olanlar : Dioksan (  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$  ), benzen (  $\text{C}_6\text{H}_6$  ), ksilen (  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  ), toluen (  $\text{C}_7\text{H}_8$  ), metil etil keton (  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$  ), kloroform (  $\text{CHCl}_3$  ), nitrobenzen (  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$  ) v.s. dir.

### 1.1.3- Çözücü Seçiminde Dikkat Edilecek Hususlar

- 1) Çözücü zayıf bazların titrasyonunda mümkün olduğu kadar zayıf asidik, zayıf asidlerin titrasyonunda ise zayıf bazik olmalıdır.
- 2) Dissosyasyon sabiti küçük olmalıdır. Böylece geniş potansiyel bölgesi sağlanır.
- 3) Kararlı potansiyel okumaları için yüksek dielektrik sabitine sahip olmalıdır.
- 4) Titre edilecek maddeyi ve reaksiyon sonunda oluşacak ürünü kolaylıkla çözmelidir.
- 5) Yüksek saflıkta olması gerekir.
- 6) Hidrolize uğramamalı ve titre edilecek madde ile reaksiyona girmemelidir.
- 7) Kolayca temin edilmeli ve ucuz olmalıdır.
- 8) Uçuculuğu ve viskozitesi düşük olmalıdır.

### 1.1.4- Çözücü Olarak Kullanılan Alkoller

Çözücü olarak titrimetrik analizlerde kullanılan alkoller metanol, etanol ve 2-propanoldür. Çalışmalarımızda kullandığımız alkol metanoldür. Dioksimlerin titrimetrik analizi için metanol çok uygun bir çözücüdür. Bunların bazı fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir.

Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )	k.n.64.7°C, D:33, $K_s = 10^{-16.7}$
Etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )	k.n.78.4°C, D:24, $K_s = 10^{-19.5}$
2-propanol ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ )	k.n.82.4°C, D:18.3, $K_s = 10^{-20.8}$

Bunlardan 2-propanol en geniş potansiyel aralığına sahip bir çözücüdür. Dolayısıyla dissosyasyon sabiti en küçük olanıdır. 2-propanol, uçuculuğunun az olması, yüksek saflıkta olması, daha düşük asidliği, yüksek dielektrik sabitine sahip olması nedeniyle asidlerin ve bazların pekçoğunun titrasyonu için mükemmel bir çözücüdür.  
(4).

2-propanol, asidlerin pek çoğunun titre edilmesinde kullanılmasına rağmen diğer alkoller daha çok zayıf asidlerin titrasyonu için uygundur. 2-propanolün bazı özelliği nedeniyle, aromatik aminlerin ve diğer zayıf bazların titrasyonunda kullanılamaz.

### 1.1.5- Potansiyometrik Metodla pH Tayini

Potansiyometrik metodla bir çözeltinin pH 'ını tayin etmek için, standart kalomel elektrod ve indikatör cam elektrod kullanılır.

Konsantrasyonları farklı iki asid çözeltisi özel olarak yapılmış ince bir cam levhayla ayrılırsa, cam levhanın iki yüzü arasında bir potansiyel farkı meydana gelir. Bu potansiyel farkı, ( 5.1 ) eşitliğiyle hesaplanır.

$$E = k - 0,059 \log \frac{a_1}{a_2} \quad ( 5.1 )$$

Burada  $a_1$  ve  $a_2$  çözeltilerin hidrojen iyonu aktiviteleri,  $k$  da bir sabittir. Bu eşitlikten yararlanılarak potansiyometrik olarak pH tayini yapılır. Bu amaçla çözeltilerden birinin aktivitesi örneğin, (  $a_2 = 1$  ) sabit tutulur. Böylece,

$E = k - 0,059 \log a_1$  eşitliği elde edilir. Diğer taraftan  $a_1$  'in eksi ( - ) logaritması alınır,

$E = k + 0,059 \text{ pH}$  eşitliği yazılabilir. Bir elektrod için  $k$  sabiti, aktivitesi bilinen belli bir çözelti kullanılarak bu çözeltinin potansiyelinin ölçülmesinden hesaplanır.

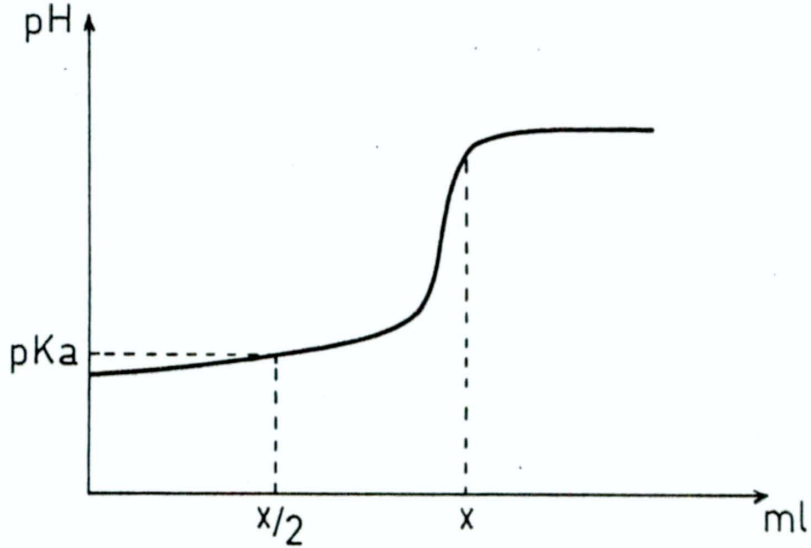
Birçok cam elektrod 1-10 pH aralığında kullanılır. pH 10 un ötesinde, cam alkali iyonlarına özellikle sodyum iyonuna hassas bir hale gelir. pH ölçülmesinde hatalı sonuçlar verir. Böyle bir hataya alkali hatası denir (1).

### 1.1.6- Nötralleşme Titrasyonları ve pKa Tayini

Potansiyometrik nötralleşme titrasyonlarında bir pH, metre kullanılır. Bu metodla aşağıdaki çözeltiler titre edilebilir.

- 1- Asidik ve bazik renkli çözeltiler,
- 2- Asidik ve bazik bulanık çözeltiler ( jeller dahil ),
- 3- Asid ve baz karışımları,
- 4- Poli asidler ve poli bazlar.

Sözünü ettiğimiz bu çözeltilerin titrasyonları, klasik titrimetriyle ya imkânsız veya çok hatalı sonuçlar verir. Bundan başka bu metodla, zayıf asid ve bazların dissosiyasyon sabitleri ve eşdeğer gramları tayin edilebilir (1). Bu amaçla zayıf asid, ayarlı kuvvetli bir bazla potansiyometrik olarak titre edilir. Titrasyon için sarfedilen çözeltilerin ml sayısının yarısından çizilen dikmenin pH eğrisini kestiği nokta söz konusu asidin pKa değerini verir.



Şekil 1.1 Potansiyometrik pKa Tayini

Zayıf bir asid için dissosyasyon sabiti,

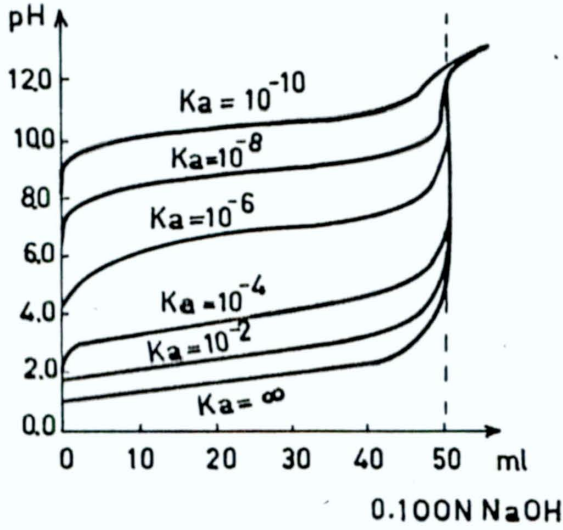
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{şeklinde yazılabilir.}$$

Yarı titrasyonda  $[A^-] = [HA]$  olacağından

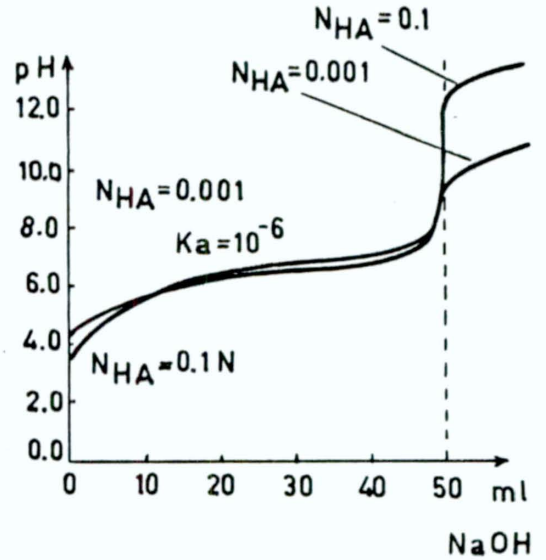
$$K_a = [H^+] \quad \text{ve}$$

$$pK_a = pH \quad \text{olur (1).}$$

Bazı zayıf asidlerin kuvvetli bazlarla titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrileri, değişik kuvvetteki asidler için şekil 1.2 de görüldüğü gibidir. Konsantrasyonun etkisi de şekil 1.3 de görülmektedir (5).



Şekil 1.2 Değişik Kuvvetteki Zayıf Asidlerin Kuvvetli Bazlarla Titrasyon Eğrileri



Şekil 1.3 Konsantrasyonun Etkisini Gösteren Titrasyon Eğrisi

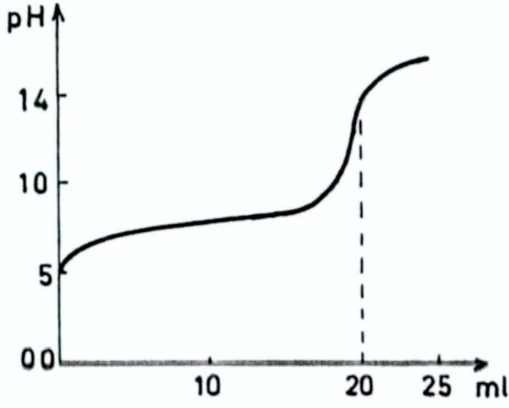
### 1.1.7- Potansiyometrik Titrasyonlar

Potansiyometrik titrasyonlar, titrantın her ilavesinden sonra çözeltili potansiyelinin ölçülmesi esasına dayanır. Magnetik karıştırıcı ile karıştırılan çözeltiliye prensip olarak titrant başlangıçta fazlasıyla ilave edilir ve dönüm noktasına doğru azaltılır. Dönüm noktasına yaklaşıldığı, her ilaveden sonra ölçülen potansiyelin değişme miktarından anlaşılır. Dönüm noktasını kesin olarak bulabilmek için, titrasyona dönüm noktasının ötesinde de bir süre daha devam edilir. Çöktürme reaksiyonlarında denge yavaş kurulduğundan, çökelek iyice karıştırılır ve bir süre bekledikten sonra ölçü yapılır. Titrasyon hangi reaksiyona dayanırsa dayansın, titrant özellikle dönüm noktası civarında azar azar ilave edilir ve ölçüler birkaç defa tekrarlanır. Titrantın ilave edilen ml sayısına karşılık okunan potansiyel değerleri bir milimetrik kağıda çizilirse  $\int$  şeklinde bir eğri elde edilir. Bu eğriden yararlanılarak, dönüm noktası bulunabileceği gibi, eğrinin birinci ve ikinci türev eğrilerinden de dönüm noktası bulunabilir (1).

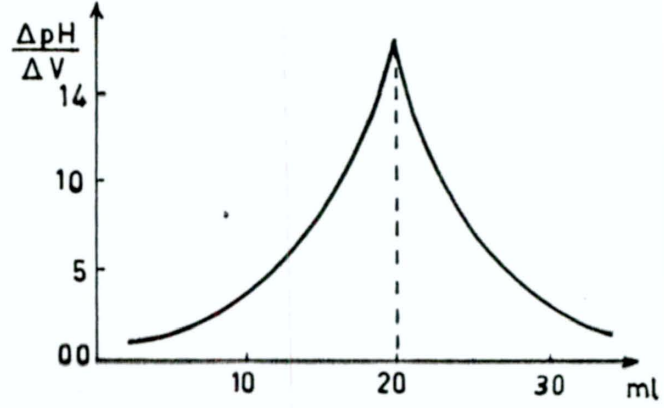
### 1.1.8- Titrasyon Eğrilerinin Diferansiyel Analizi

Simetrik titrasyon eğrileri için, ekivalens noktası verilerin diferansiyel analizinden tayin edilebilir. Analitik geometriden  $\int$  şeklindeki eğrinin I. türev eğrisi dönüm noktasında maksimum değeri vereceği bilinir, yine II. türevi dönüm noktasında sıfır değerine sahiptir. I. türev eğrisinin maksimumunun karşılık geldiği sarfiyat dönüm noktası sarfiyatıdır. Bu sarfiyatta II. türev eğrisi sıfır noktasından geçer. Bu durumlar şekil 1.4 de görülmektedir (6).

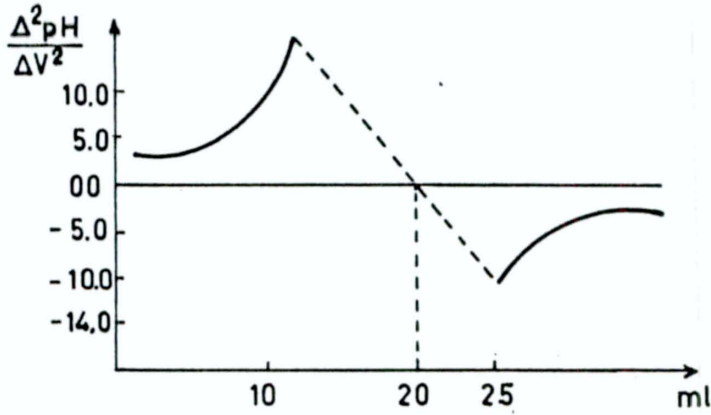




a) Titrasyon eğrisi



b) I. türev eğrisi



c) II. türev eğrisi

Şekil 1.4

Titrasyon son noktasının tayini için en basit metod titrantın bir damlasının ilavesiyle potansiyeldeki hızlı ( ani ) artış durumundaki sarfiyat söz konusudur. Nitekim çoğu durumlarda bu metod ile bulunan son nokta daha hassas metodlarla elde edilen değerlerin  $\pm 2$  hata sınırları içinde tayin edilebilmektedir.

### 1.1.9- Potansiyometrik Titrasyonların Uygulama Alanları

Potansiyometrik titrasyonlar çok fazla hassasiyet isteyen düşük miktardaki maddelerin tayininde kullanılabilen uygun bir metoddur. Bundan dolayıdır ki biyokimya, analitik kimya ve gıda sanayinde geniş uygulama alanı bulmuştur.

Potansiyometrik titrasyonla kompleks iyonların stabilite sabitlerinin tesbiti önemli bir uygulamadır (2,7).

Ligandların pKa değerleri potansiyometrik olarak tayin edilebilmektedir. Benzer şekilde metal mevcudiyetinde de ligandın pKa değeri tayin edilebilmektedir (7).

## 1.2- Oksimler

### 1.2.1- Oksimler ve Reaksiyonları



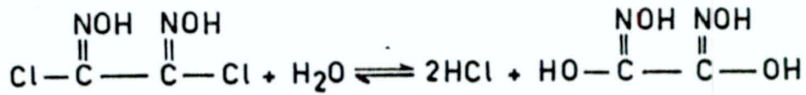
taşıdıkları azometin ( C=N ) grubu nedeniyle zayıf bazik, hidroksil ( O-H ) grubundan dolayı zayıf asidik özellik taşıyan amfoter maddelerdir. Amidoksimlerde R gruplarından birinin yerini NH aldığında molekülün bazikliği hafifçe artmasına rağmen, bu oksimlerde amfoterdir (8,9).

Keton ve aldehitlerin oksim türevlerine dönüştürülmesi genellikle bir baz yanında bunların hidroksilamin tuzları ile reaksiyona sokulmasıyla gerçekleştirilir. Aldehitler ve asimetric ketonlar bu şartlar altında iki farklı izomer ( syn ve anti ) yapıda ürün verirler. Bu izomerler fraksiyonlu kristalizasyon yoluyla birbirinden ayrılabilir. Çogu zaman birbirlerine dönüştürülebilir (10). oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği büyük önem taşır. Reaksiyon hızının çözelti pH ına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, nötral noktaya yakın bir yerde hızın maksimum olduğu gözlenir (9). Hidroksilamin hidroklorüre veya sülfata uygun bir bazın ilavesi bir tampon etkisi yaratır. Güç çözünen ketonların veya steroidel ketonların oksimlenmesinde hem çözücü, hem de baz görevini pridin yapar (11,12). Hidroksilaminin nitritlere ve hidrokşamik asid klorürlerinin ( **kloroksimler** ) amonyak ve çeşitli amin türevlerine katılması amidoksimlerin elde edilmesinde en önemli yöntemlerdir. Örneğin, diaminogliksim dinitril ve hidroksilaminin kolayca elde edilebilir (13).

Bir vic-dioksim olan anti-diklorogliksim apolar bir çözücü ( diklormetan, kloroform, benzen, eter gibi ) içinde süspansiyon haline getirilip  $-10^{\circ}\text{C}$  civarında sulu bir alkali çözeltisi ile muamele edilirse oluşan siyano-

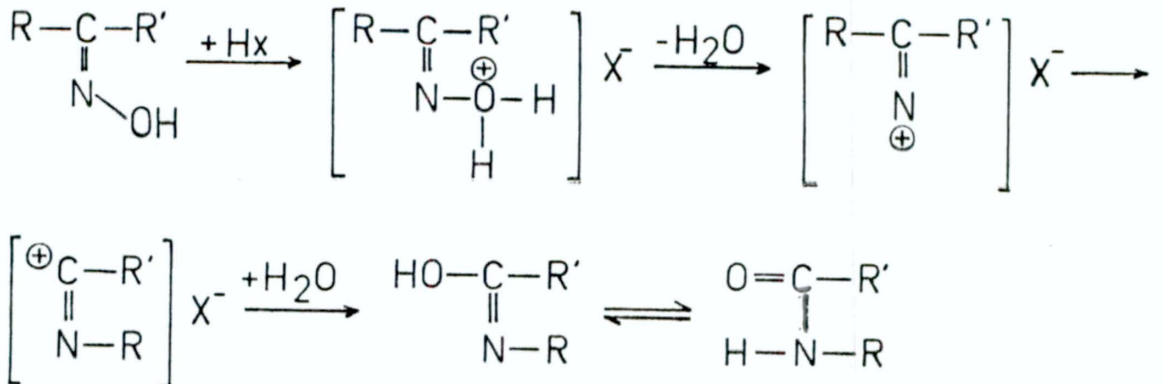
gen-di-N-oksit ( $\text{O}^--\text{N}=\text{C}^+=\text{C}^+=\text{N}-\text{O}^-$ ) organik faza geçer. Bu reaktifin özellikle amin ve 1,2-diaminlerle kolayca substitue amidoksimler verdiği ilk defa Grundmann ve çalışma arkadaşları (14) tarafından incelenmiş ve birçok vic-di-oksimin sentezi gerçekleştirilmiştir (15).

Oksimler üzerine yapılan çalışmalar göstermektedir ki (15) diklor türevleri hariç dioksim çözeltileri en fazla üç aya kadar kararlı kalabilmektedir. Potansiyometrik ve spektrofotometrik ölçmeler dikloroksim bileşiklerinin aşağıdaki tarzda hidroliz olduklarını göstermiştir.



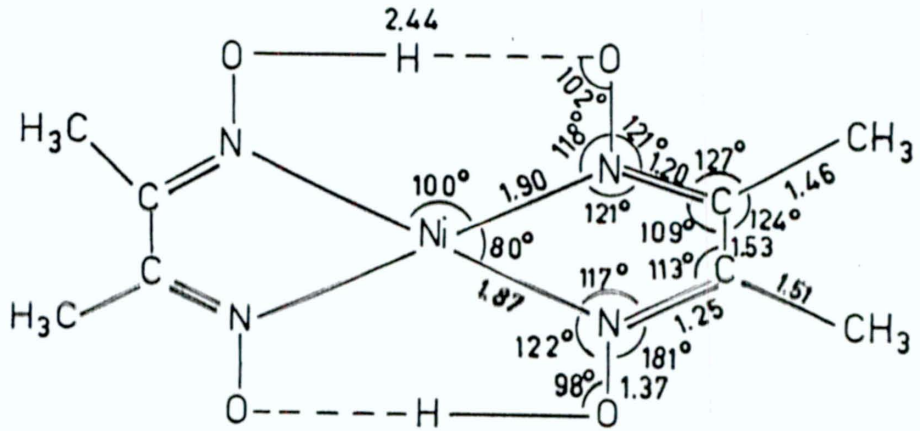
Bazlara karşı davranışları açısından da oksimler farklılıklar gösterirler ve bazı vic-di-oksimler kuvvetli bazlarla tuz oluşturarak çözünecek kadar dayanıklı iken klor-amphi-glioksim, klor-anti-glioksim ve dikloroglioksim gibi örnekler bazlara karşı son derece hassastır. Grundmann ve arkadaşları (14) bu hassasiyetten yararlanılarak yukarıda adı geçen disiyan-di-N-oksit 'i elde etmişlerdir.

Oksimlerin en çok bilinen reaksiyonlarından biri, Beckman dönüşümüdür. Burada ketoksimler asidler ile muamele edildiğinde tekabül eden amid veya anilid 'e dönüşür (10).



### 1.2.2- Oksimlerin Kompleksleri

Oksimlerin özellikle  $\alpha$ -dioksimlerin transisyon metalleriyle vermiş oldukları şelat bileşikleri hakkında oldukça fazla çalışma yapılmıştır. Analitik kimyada ve bilhassa biyokimyada bazı reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında kullanılmak üzere dimetilglioksimle yapılmış pek çok çalışma göze çarpmaktadır. İlk defa 1905 de Tschugaeff (17) tarafından Nikel dimetilglioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra çalışmalar başlamış ve günümüze kadar artarak sürmüştür. Yine Tschugaeff tarafından 1907 de dimetilglioksimin Co (III) ile verdiği kompleksin izole edilmesi (18), biyokimyasal bazı mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından önemli bir olay olmuştur. Nikel dimetilglioksimin x-Ray analizi ile kesin yapısı I. E. Godycki ve R. E. Rundle tarafından aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (19).



Şekil A

Pfeiffer ve Richarz (20), oksimlerin iç kompleks oluşturduğunu iddia etmişlerdir. Nikel dimetilglioksim komplekslerinin suda çözünmeyip, kloroformda bir miktar çözünmesine hidrojen köprülerinin varlığının sebep olduğu belirtilmiştir. Godycki ve Rundle (21) köprü oluşturan hidrojenin iki oksijen atomuna uzaklığının eşit olduğunu öne sürmüşler ve iki oksijen arasındaki uzaklığı x-Ray analizi ile bulmuşlardır. İç kompleks oluşumu sırasında oksim gruplarından birisi asid, diğeri baz olarak davranırlar.

$\alpha$ -dioksimlerin Nikel (II) ile verdikleri kompleksler bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni (II) nin, dimetilglioksimle kantitatif tayini bu ilginin büyük sebebi olmuştur.  $\alpha$ -dioksimler Nikel(II) ile farklı konfigürasyonda, farklı renk ve özellikte kompleksler vermektelerdir. Genellikle  $\alpha$ -dioksimlerin anti-formlarıyla kiremit kırmızısı-sarımsı kompleksler oluştururlar (8). Fakat kompleksler bu iki formlarının dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle birbirine dönüşebilirler. Düşük enerjili olan anti-formuna dönüşüm genellikle hakimse de bunun istisnaları da vardır (22).

Şelatlar genellikle beşli ve altılı halkalardan oluşurlar. Beş halkalı şelatlar genellikle glikoller, oksal asidi ve  $\alpha, \beta$ -di-oksi bileşikler vasıtasıyla oluşurlar. Yalnız şelat halkasının ne zaman beşli, ne zaman altılı olabileceği genellikle söylenebilir. Genel olarak halka doymuş ise, beş üyeli şelatlar, bir veya daha fazla çifte bağ var ise, bu takdirde altılı şelatlar daha kararlı olurlar.  $\alpha$ -dioksimler bu kuralın dışına çıkarlar.  $\alpha$ -dioksimlerin bazı tranzisyon metalleriyle verdikleri komplekslerde iki çifte bağ bulunmasına rağmen, örneğin;  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Co^{+3}$  ile beş üyeli şelat halkası oluşturarak çok sağlam yapılar meydana getirirler (şekil A).

Verilen şekilden anlaşılacağı gibi iki mol vic-dioksim 'e karşılık bir mol geçiş metali reaksiyona girmektedir. Reaksiyonda her bir vic-dioksim molekülüne karşılık

bir proton açığa çıkmakta, oksim molekülleri metalle N arasında koordine kovalent bir bağ oluşturmakta, bu aradada iki oksim molekülü arasında hidrojen köprüleri meydana gelmektedir. Oksim molekülleri ile metal aynı düzlemde olup kare düzlem bir geometridedir.

## 2- DENEL KISIM

Denel bölüm iki ana kısımda mutaala edilebilir.

1- Potansiyometrik titrasyonlarda kullanılacak olan ligandların sentezi.

2- Eser miktardaki metallerin susuz ve sulu ortamda potansiyometrik titrasyonları.

### 2.1- Ligandların Sentezi

Potansiyometrik titrasyonda kullanılan dioksim ligandları, DMG 'in haricindekiler elde mevcut olmadıklarından, literatüre göre aşağıdaki gibi elde edilmiştir. Sentezi yapılan bütün dioksim ligandları, siyanogen-di-N-oksit katılma reaksiyonu ile elde edilmiştir. Literatürde mevcut olan, siyanogen-di-N-oksit, klor-amphi-glioksim klor-anti-glioksim siyanogen-di-N-oksit basamaklarından geçilerek elde edilmiştir.

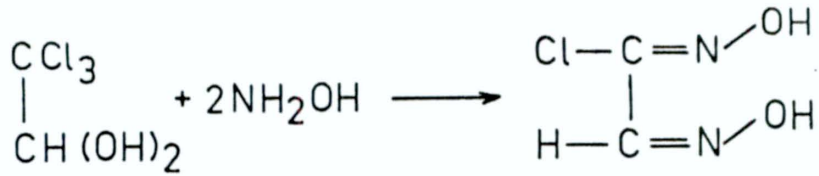
#### 2.1.1- Klor-amphi-Glioksim

Literatürde (24,25,26,27) bulunan bu madde aşağıdaki şekilde elde edilmiştir.

63 g ( 0,9 mol )  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  200 ml suda çözülür ve 48 g ( 0,45 mol )  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile nötralleştirilir. Bu çözeltiliye 50 g kloralhidrat katılarak bir gece kendi haline bırakılır. Derişik çözeltide tabakalar halinde kristaller oluşur. Buz-tuz karışımı ile soğutulan çözeltiye 54 g NaOH in 100 ml sudaki çözeltisi damla damla çözelti sıcaklığı  $-5^\circ\text{C}$  'ı aşmayacak şekilde ilave edilir. Soğutulan çözeltiye 32 ml % 98 lik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  damla damla ilave edilir.  $\text{pH}=3,5$  civarında lapamsı kristal bir kütle oluşur. Oluşan madde süzülür, kurutulur, eterle muamele edildikten sonra klor-amphi-glioksim, eter fazına alınır. Eter buharlaştırıldığında iğnecikler halinde renksiz kristaller oluşur.  $60^\circ\text{C}$  civarında sudan kristallendirilen madde uzun parlak kristaller verir. Bir mol kristal suyu taşıyan madde vakum desikatöründe kurutulur. Madde (2.1)  $150^\circ\text{C}$  de gaz çıkararak



bozunur.



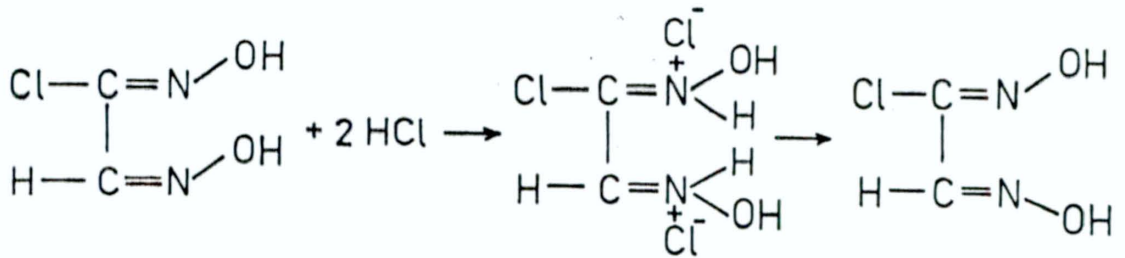
Kloralhidrat

( 2.1 )

### 2.1.2- Klor-anti-Gliksim

Literatürde (24-27) bulunan bu madde aşağıda belirtildiği gibi yapılmıştır.

29,5 g klor-amphi-gliksim 190 ml % 36,5 luk HCl de çözülür. Çözünen madde biraz sonra çökmeye başlar. Soğuk ortamda tamamen çöken madde süzülür ve kurutulur. Bu madde (2.2) 169-171°C de bozunmaktadır.



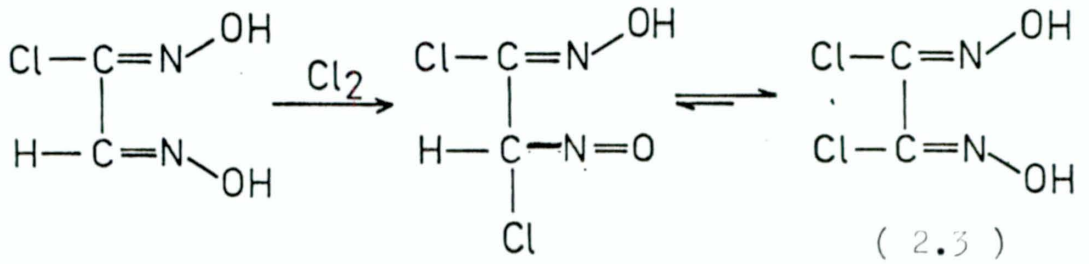
( 2.2 )

### 2.1.3- Diklor-anti-Gliksim

Literatürde (24-27) bulunan bu madde aşağıda belirtildiği gibi yapılmıştır.

22 g klor-anti-gliksim 80 ml % 5 lik HCl çözeltisinde biraz ısıtılarak çözülür. Buz ile soğutulan çözeltiden klor gazı geçirilir. 20-30 dk sonra beyaz bir ürün çökmeye

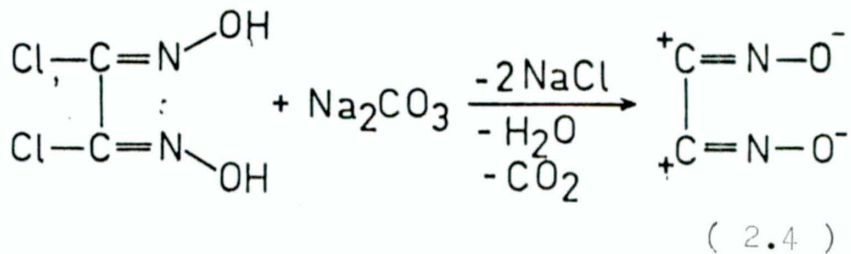
başlar.  $\text{Cl}_2$  fazlasını almak için çözeltiden bir dk hava geçirilir, süzülür ve su ile yıkanır. Süzüntü eterle ekstrakte edilir, eter uçurulur.  $210^\circ\text{C}$  de bozunan madde (2.3) ele geçer.



#### 2.1.4- Siyanogen-di-N-Oksit ( Disiyan-di-N-Oksit)

Bu madde literatürde (27) de belirtildiği gibi elde edilmiştir.

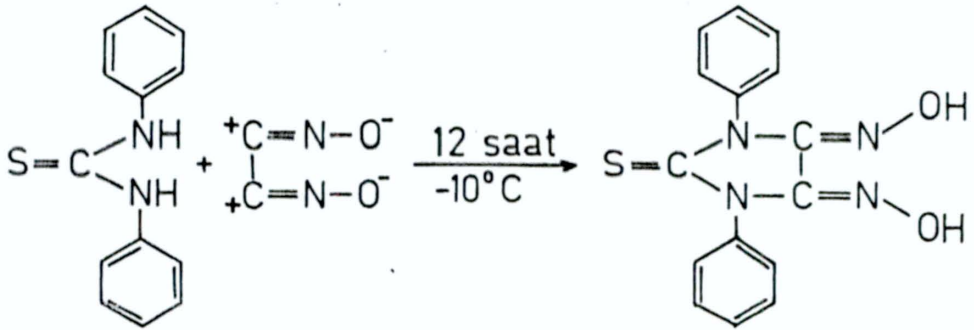
3,14 g ( 0,02 mol ) diklor-anti-glioksim  $-5^\circ\text{C}$  de 100 ml metilenklorürde süspansiyon yapılır. Bu süspansiyona  $0^\circ\text{C}$  deki 100 ml 1 N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi ilave edilir. Karışımın su fazı önce sararır. Bir dk lık karıştırmanın sonunda su fazı gül kırmızısı rengini alır. Derhal bir ayırma hunisine alınıp alttaki metilenklorür fazı üstteki sulu fazdan ayrılır. Disiyan-di-N-oksit (2.4) ihtiva eden metilenklorür fazı katılma reaksiyonları için ( $-5^\circ\text{C}$  de) muhafaza edilir.



2.1.5- 1,3-Difenil-2-tiokso-4,5-anti-bis (hidroksimino) imidazolin, DTIH<sub>2</sub>

Literatürde (34) bulunan bu madde aşağıda belirtildiği gibi elde edilmiştir.

Literatürde (32) gösterildiği gibi elde edilen, difenil tioüre 'den 2,28 g ( 0.01 mol ) alınarak 100 ml metilenklorürde çözülmüş, bu çözeltiye 1.57 g ( 0.01 mol ) diklor-anti-glioksim den çıkılarak elde edilen siyanogen-di-N-oksit in -10<sup>0</sup>C deki çözeltisi ilave edilmiştir. Oniki saat süren karıştırmadan sonra oluşan çökelek süzölmüş, metilenklorür ve eterle yıkanmış, vakumda kurutulmuştur. Madde (2.5) alkolden kristallenmekte olup 180<sup>0</sup>C de bozunmaktadır.



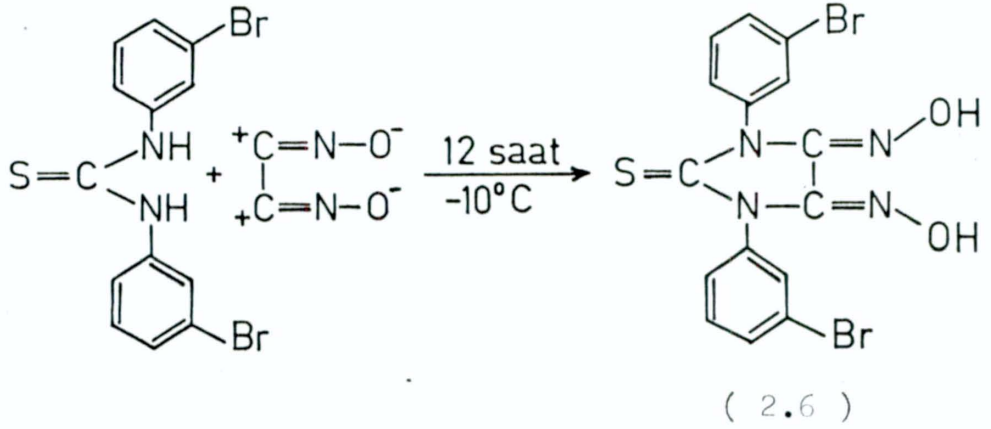
( 2.5 )

2.1.6- 1,3-Di (m-bromofenil)-2-tiokso-4,5-anti-bis (hidroksimino) imidazolin, m-DBTIH<sub>2</sub>

Literatürde bulunmayan bu madde (35) 'e göre aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

Literatürde (31) verildiği şekilde elde edilen, N,N'-di (m-bromo fenil) tioüre 'den 3,86 g ( 0.01 mol ) alınarak 100 ml metilenklorürde çözülmüş ve üzerine 1.57 g ( 0.01 mol ) diklor-anti-glioksimden çıkılarak elde edilen siyanogen-di-N-oksit çözeltisi, -10<sup>0</sup>C de ilave edilmiştir. Yaklaşık oniki saat süren bir karıştırmadan sonra oluşan

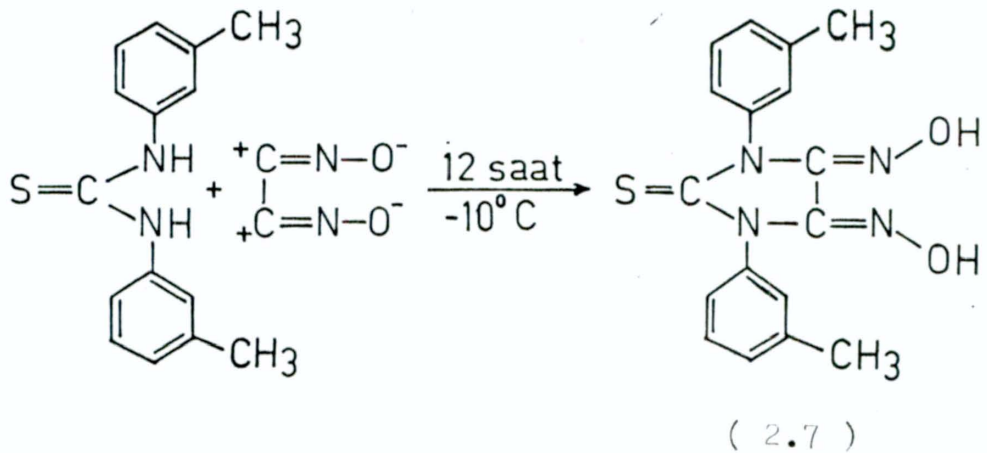
ürün süzölmüş, metilenklorür ve eterle yıkanmış, vakumda kurutulmuştur. Pridin-su karışımından kristallendirilen madde (2.6) 160°C de bozunmaktadır.



2.1.7- 1,3-Di (m-tolil)-2-tiokso-4,5-anti-bis (hidroksimino) imidazolin, m-DTTH<sub>2</sub>

Literatürde bulunmayan bu madde (35) e göre aşağıda belirtildiği şekilde elde edilmiştir.

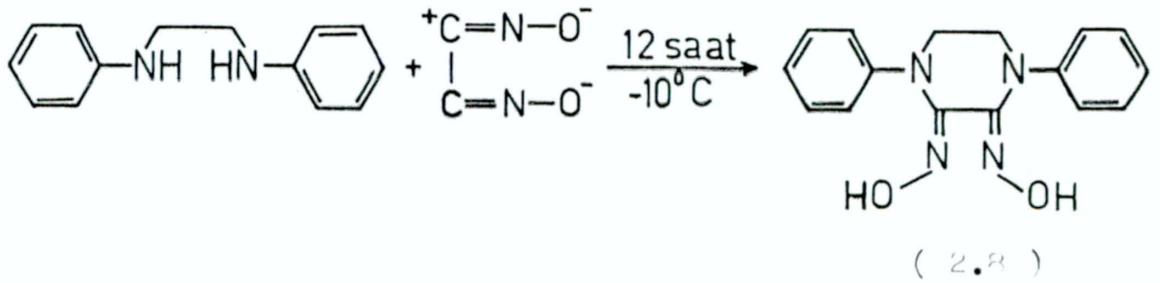
Literatürde (30) verildiği gibi elde edilen, N,N'-di (m-tolil) tioüre 'den 2,56 g ( 0,01 mol ) alınarak 100 ml metilenklorürde çözülmüş ve üzerine 1,57 g ( 0,01 mol ) diklor-anti-glioksimden çıkılarak elde edilen siyanogen-din-oksit çözeltisi -10°C de ilave edilmiştir. Oniki saatlik karıştırmadan sonra oluşan çökelek süzölmüş, metilenklorür ve eterle yıkanmış, vakumda kurutulmuştur. Madde (2.7) al-kolden iğnecikler halinde kristallenmekte olup 186°C de bozunmaktadır.



2.1.8- 1,4-Difenil-2,3-anti-bis (hidroksimino) piperazin,  
DBPH<sub>2</sub>

Literatür (36) de bulunan bu madde aşağıdaki şekilde elde edilmiştir.

Literatürde (33) gösterildiği gibi elde edilen, N,N'-difenil etilendiaminden 2,12 g ( 0,01 mol ) alınarak 100 ml metilenklorürde çözülmüş, bu çözeltiye 1,57 g ( 0,01 mol ) diklor-anti-glioksim 'den çıkılarak elde edilen siyanogen-di-N-oksit çözeltisi -10<sup>0</sup>C de ilave edilmiştir. Yaklaşık oniki saat süren bir karıştırmadan sonra oluşan ürün süzül-müş, metilenklorür ve eterle yıkanmış, vakumda kurutulmuş-tur. Su-alkol karışımından kristallendirilen madde (2.8) 205<sup>0</sup>C de bozunmaktadır.

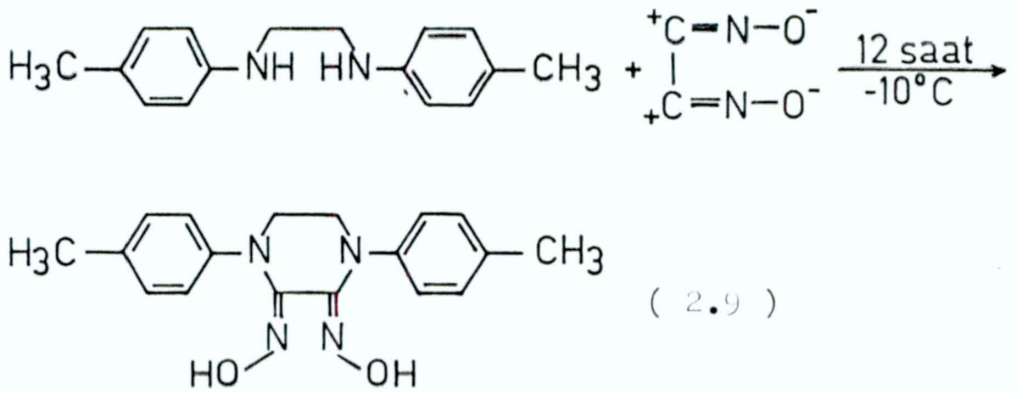


2.1.9- 1,4-Di (p-tolil)-2,3-anti-bis (hidroksimino)  
piperazin, p-DTBPH<sub>2</sub>

Literatürde bulunmayan bu madde (35) 'e göre aşağıda belirtildiği şekilde elde edilmiştir.

Literatüre (23) göre elde edilen, N,N'-di (p-tolil) etilendiaminden 2,4 g ( 0,01 mol ) alınarak 50 ml metilenklorürde çözülmüştür. Bu çözeltiye 1,57 g ( 0,01 mol ) diklor-anti-glioksim 'den çıkılarak elde edilen (24,25,26,27) siyanogen-di-N-oksit çözeltisi -10<sup>0</sup>C de sürekli karıştırarak ilave edilmiş, oniki saatlik bir karıştırmadan sonra beyaz katı ürün elde edilmiştir. Ürün süzül-müş, metilenklorür ve eterle yıkanmış, vakumda kurutulmuştur. Su-alkol karışımından kristallendirilen madde (29) 178<sup>0</sup>C de bozun-

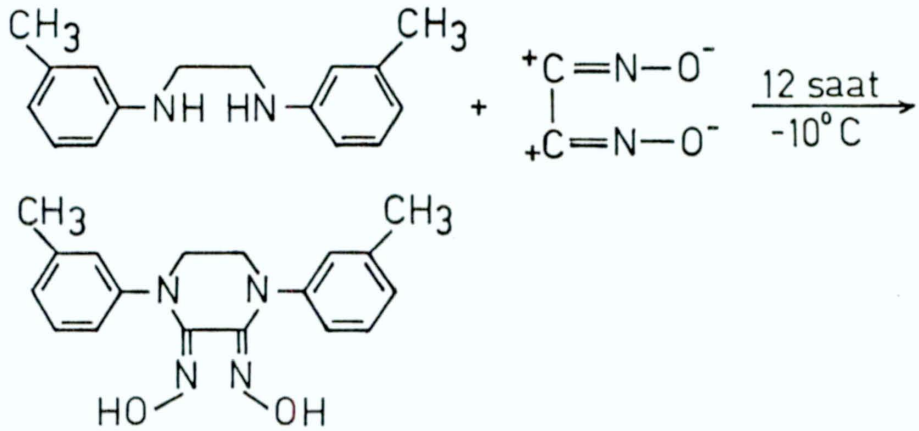
maktadır.



2.1.10- 1,4-Di (m-tolil)-2,3-anti-bis (hidroksimino) piperazin, m-DTBPH<sub>2</sub>

Literatürde bulunmayan bu madde (35) é göre aşağıdaki şekilde elde edilmiştir.

Literatüre (28) göre elde edilen, N,N'-di (m-tolil) etilendiaminden 2,4 g ( 0,01 mol ) alınarak 50 ml metilenklorürde çözülmüştür. Bu çözeltiye 1,57 g ( 0,01 mol ) diklor-anti-glioksimden çıkılarak elde edilen siyanogen-di-N-oksit çözeltisi -10°C de sürekli karıştırarak ilave edilmiş, oniki saat süren bir karıştırmadan sonra beyaz katı ürün elde edilmiştir. Ürün süzülmüş, metilenklorür ve eterle yıkanmış, vakumda kurutulmuştur. Su-alkol karışımından kristallendirilen madde (2.10) 197°C de bozunmaktadır.

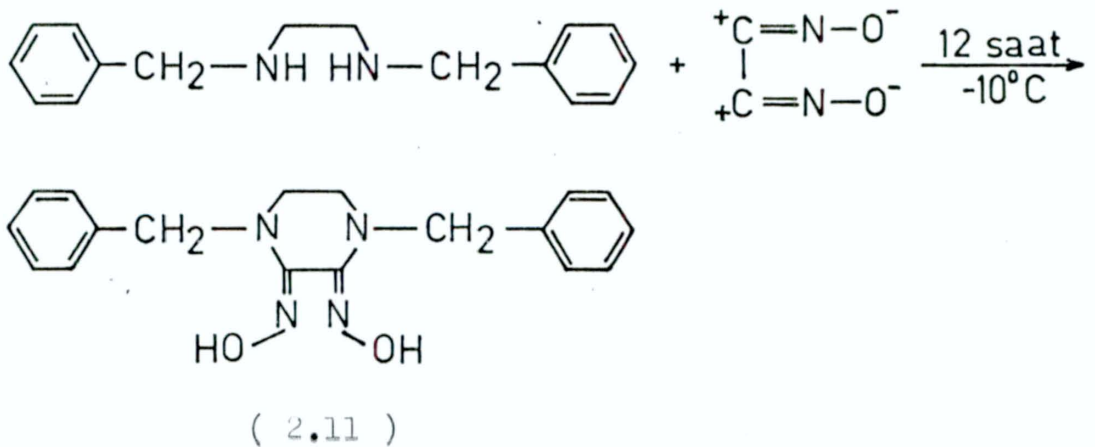


( 2.10 )

2.1.11- 1,4-Dibenzil-2,3-anti-bis (hidroksimino)  
piperazin, DBBPH<sub>2</sub>

Literatürde bulunmayan bu madde (35) é göre aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

Literatüre (29) göre elde edilen, N,N'-di-benzil etilendiaminden 2,4 g ( 0,01 mol ) alınarak 25 ml metilenklorürde seyreltilmiştir. Bu çözeltiye 1,57 g ( 0,01 mol ) diklor-anti-glioksimden çıkılarak elde edilen siyanogen-di-N-oksit çözeltisi, -10°C de karıştırarak ilave edilmiştir. Oniki saat süren bir karıştırmadan sonra beyaz katı ürün elde edilmiştir. Ürün süzölmüş, metilenklorür ve eterle yıkanmış, vakumda kurutulmuştur. Pridin-su karışımından kristallendirilen madde (2.11) 162-163°C de bozunmaktadır.



## 2.2- Potansiyometrik Titrasyonlar

### 2.2.1- Metanollü Ortamda Yapılan Titrasyonlar

Çözücü olarak metanol kullanıldı. Tayini yapılacak olan  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Ni}^{+2}$  'nin 5 ml sinde 1/8 , 1/12 , 1/20 ve 1/40 mmol metal ihtiva edecek şekilde standart çözeltileri hazırlandı.

Bundan sonra bir mol metale karşılık iki mol ligand alınarak, 50 ml lik bir behere kondu. Üzerine 25 ml metanol ilave edilerek, beher bir magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. pH-metre\* nin elektrodu çözeltiliye daldırıldı. Daldırma yapılırken elektrod, kabın dibinden bir cm kadar yukarıda kalacak şekilde yerleştirildi. Böylece meydana gelen düzeneğin üzerine, ayarlı 0.01 N  $\text{CH}_3\text{ONa}$  çözeltisi ihtiva eden bir büret yerleştirildi. Titrasyona başlamadan önce, ligand çözüldü. Çözeltinin üzerine 5.0 ml standart metal çözeltisinden ilave edildi. Ligandın alkoldeki çözeltisinin hazırlanmasından, titrasyon işleminin sonuçlanmasına kadar devamlı olarak çözelti magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Metal çözeltisinin ilavesinden sonra pH 'ın düştüğü görüldü. pH sabit bir değere gelince, bu değer kaydedildi.

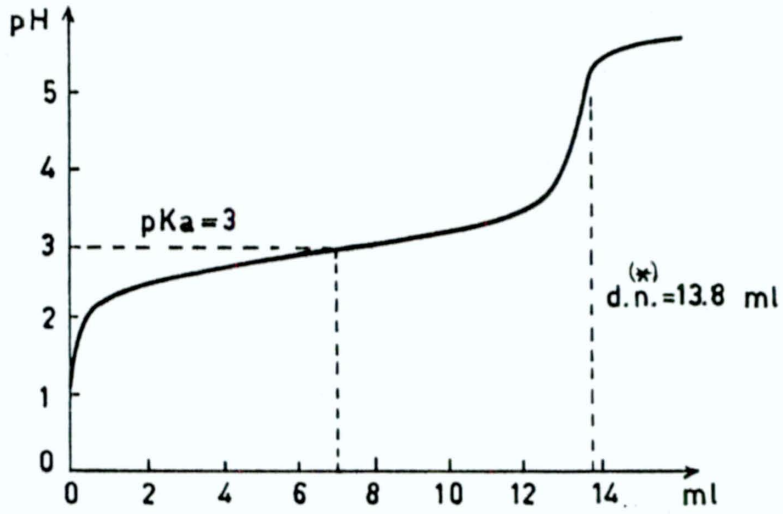
Bu şekilde çözelti hazırlandıktan sonra birer ml lik kısımlar halinde 0.01 N  $\text{CH}_3\text{ONa}$  çözeltisi ilave edildi. Sarfedilen ml lere karşılık pH değerleri kaydedildi. Dönüm noktasına yaklaşıldığında  $\text{CH}_3\text{ONa}$  çözeltisinden 0,1 er ml lik kısımlar halinde ilaveler yapıldı. Böylece **nümuneye** dönüm noktasının ötesinde 3-5 ml daha fazla titrant çözeltisi ilave edildi. Bundan sonra pH ın önemli ölçüde değişmediği görüldü.

İlave edilen ml lere karşı okunan pH değerleri, bir milimetrik grafik kağıdına geçirildi ve bir titrasyon eğrisi çizildi.

---

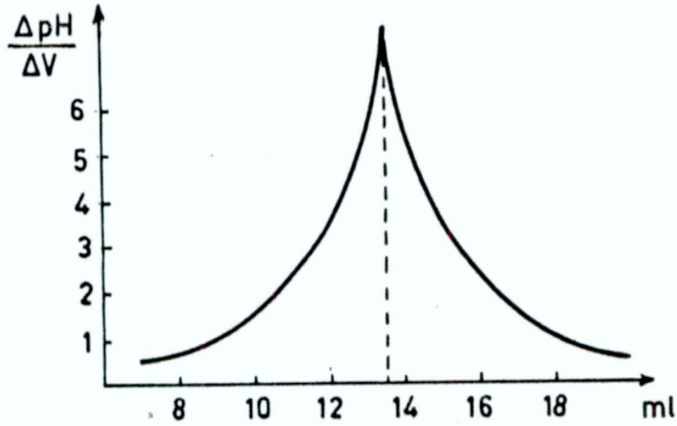
\* Bu çalışmada Orion Research marka, 601/A Model pH-metre ve INGOLD marka cam elektrod kullanıldı.





Şekil 2.1

Titrasyonun dönüm noktası olarak, eğrinin ani büküm noktasının kullanılması hassas olmayacağından, bunun yerine ardarda tesbit edilen iki pH farkı ( $\Delta pH/\Delta V$ ) ile, ilave edilen ml ler arasında bir grafik çizildi. Şekil 2.2 de görüldüğü gibi, dönüm noktasında bir maksimum değer elde edildi. Bu maksimum noktaya tekabül eden sarfiyat, dönüm noktası sarfiyatı olarak alındı.



Şekil 2.2

(\*) d.n. : Titrasyonun dönüm noktasını ml olarak göstermektedir.

Bütün grafikler ( Grafik 1-17 ) bu yöntemle çizildi ve dönüm noktasındaki sarfiyatlar bulundu. Çizilen titrasyon eğrilerinin eşdeğer noktasının yarısına tekabül eden sarfiyattaki pH değerleri, pKa değerleri olarak alındı ve grafiklerde gösterildi ( Şekil 2.1).

Tesbit edilen dönüm noktasındaki sarfiyatlar ile metal ( bakır, nikel ) miktarları hesaplandı. Sonuçlar tablo 1-7 de verildi.

$$\text{Metal miktarı (g)} = N \cdot \text{ml} \cdot \text{meg}$$

N:  $\text{CH}_3\text{ONa}$  'ın normalitesi  
 ml: dönüm noktası sarfiyatı  
 meg: metalin miliekivalent gramıdır.

Bu metaller için tesir değeri iki alındı.

### 2.2.2- Sulu Ortamda Yapılan Titrasyonlar

Çözücü olarak titrasyonun her kademesinde su kullanıldı. Yine metanollü ortamda yapılan titrasyonlarda olduğu gibi, aynı konsantrasyonlarda standart metal çözeltileri hazırlandı.

Bundan sonra diğer kademelerdeki titrasyon işlemi tamamen metanollü ortamda olduğu gibi yapıldı. Ancak farklı olarak sulu ortamda ligand çözünmediği için çözelti  $40^\circ\text{C}$  ye kadar ısıtıldı. Titrasyon işlemi bittikten sonra, grafikler ve hesaplar metanollü ortamda olduğu gibi yapıldı.

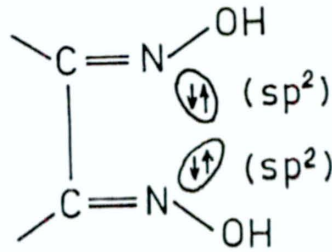
### 3- SONUÇ

vic- dioksimler iki dişli ligandlardır. Dimetil ve di-amino glioksim vs. gibi, dioksimler çok önceden beri bilinen ve üzerinde değişik çalışmalar yapılan ligandlardır. Daha sonraları yeni dioksimlerin sentezleri ve bunlarla ilgili çalışmalar yapılmıştır.

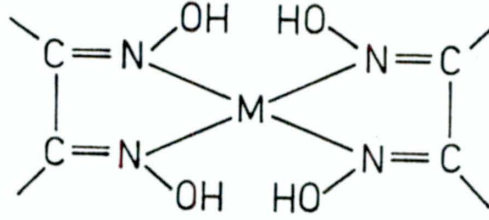
Oksim ve dioksim sentezi için çok sayıda yol bilinmektedir. Türkiye 'de son yıllarda yeni vic- dioksim sentezleri ve bunlarla ilgili çok sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Bu çalışmalarda genellikle dioksim sentezleri, siyanogen-di-N-oksit katılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada kullandığımız ligandlar, imidazolin türevi dioksim (2.5, 2.6, 2.7) ve piperazin türevi dioksim (2.8, 2.9, 2.10, 2.11) lerdir. Bu dioksimlerin, hidrojen köprüsü vermek suretiyle kompleks oluşturan anti- konfigürasyonları kullanılmıştır.

anti- konfigürasyonundaki vic- dioksimlerde metalle koordinatif bağ veren donör-atom oksim azotudur. Azot atomu  $sp^2$  hibridleşmesi yapmıştır ve bir  $sp^2$  hibrid orbitalindeki iki elektronu metale vererek azot-metal koordine kovalent bağı oluşturur.

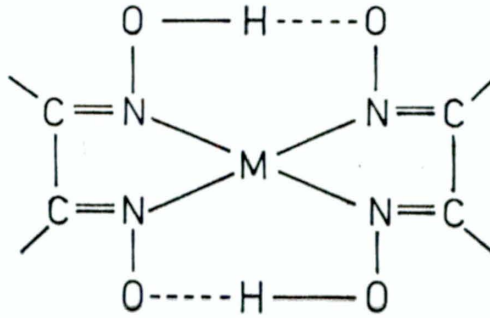


$Ni^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  metalleri dioksimlerle, ligand metal oranı, 2/1 olan kompleks bileşik verirler. Düşük pH larda renkli çözelti halinde olan kompleks (3.2) bileşik verirler.



( 3.2 )

pH uygun şekilde artırılacak olursa daha sağlam kompleks teşekkül eder. Stabilitayı, oksim molü başına bir hidrojen atarak oksimler arası hidrojen köprüsü oluşumu (3.3) sağlamaktadır.



( 3.3 )

Dolayısıyla her bir metal atomuna karşı iki hidrojen atomu atılmaktadır.

Yukarıda izah edildiği gibi oluşan kompleks bileşik oluşumunda,  $Ni^{+2}$  metali ile dimetilgliksim ligandı kullanıldığında kırmızı renkli ve kantitatif miktarda kompleks çöker. Dimetilgliksim gravimetrik olarak  $Ni^{+2}$  tayininde kullanılmaktadır. Ancak  $Ni^{+2}$  nin miktarı 20 mg civarında olduğunda iyi netice elde edilmektedir. Miktar azaldıkça hata artmaktadır. Dimetilgliksim ile  $Cu^{+2}$  nin gravimetrik tayinine rastlanılmamaktadır.

Bu çalışmada, yukarıda izah edildiği şekilde dioksimlerin- metal kompleksleri oluşumu sırasında proton atma özelliğinden faydalanılarak,  $Ni^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  nin potansiyometrik tayinlerinin yapılıp yapılamayacağı ve hangi şartlarda uygun olarak yapılabileceği incelendi. Yapılan çalışmalar sonucunda, sulu ve susuz ortamlarda potansiyometrik olarak  $Ni^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  nin tayin edilebileceği görüldü. Ancak sulu ortamda ligandlar iyi çözünmediğinden miktar tayinleri sıhhatli bir şekilde yapılamamıştır. Fakat çok iyi bilinen dimetilglioksim ligandıyla, sulu ortamda çok iyi netice veren, potansiyometrik titrasyonla tayinler yapılabilmektedir.

Tablo 3 de görüldüğü gibi çok az hata ile 1,40-1,50 mg mertebesindeki  $Ni^{+2}$  nin tayini gerçekleştirilebilmiştir. Yine  $Cu^{+2}$  nin duyarlı olarak aynı şekilde tayini yapılabilmektedir ( Tablo 4 ). Bu tarzda çalışma ilk defa yapılmasının yanında, kullanışlı olmasıyla da ilgi çekicidir.

(  $Ni^{+2} + Cu^{+2}$  ) nin bir arada bulunması durumunda sulu ortam titrasyonu iyi netice vermemiştir. Fakat metanollü ortamda potansiyometrik titrasyon doğru ve tekrarlanabilir netice vermiştir.

Tablo 1 ve tablo 2 de görüldüğü gibi DMG ve diğer yeni ligandlar  $Ni^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  nin metanollü ortamda potansiyometrik titrasyonla tayininde  $Ni^{+2}$  için p-DTBPH<sub>2</sub> ve  $Cu^{+2}$  için m-DBTII<sub>2</sub> dışında gayet doğru ve tekrarlanabilir neticeler vermişlerdir.

Tablo 6 da görüldüğü gibi  $Ni^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  nin gravimetrik olarak söz konusu olan ligandlarla tayini doğrudan uzak neticeler vermektedir.

Tablo 8 de açıkça görülmektedir ki yaklaşık 4-8 mg miktarlardaki  $Ni^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  metallерinin miktarları, doğru olarak, incelediğimiz ligandlar kullanılmak suretiyle potansiyometrik titrasyonla gerçekleştirilebilmektedir. Gravimetrik tayin, potansiyometrik tayinin doğruluğundan çok uzak kalmaktadır.

Bu neticelere göre, incelediğimiz ligandları kullanmak suretiyle  $Ni^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  nin potansiyometrik titrasyonla

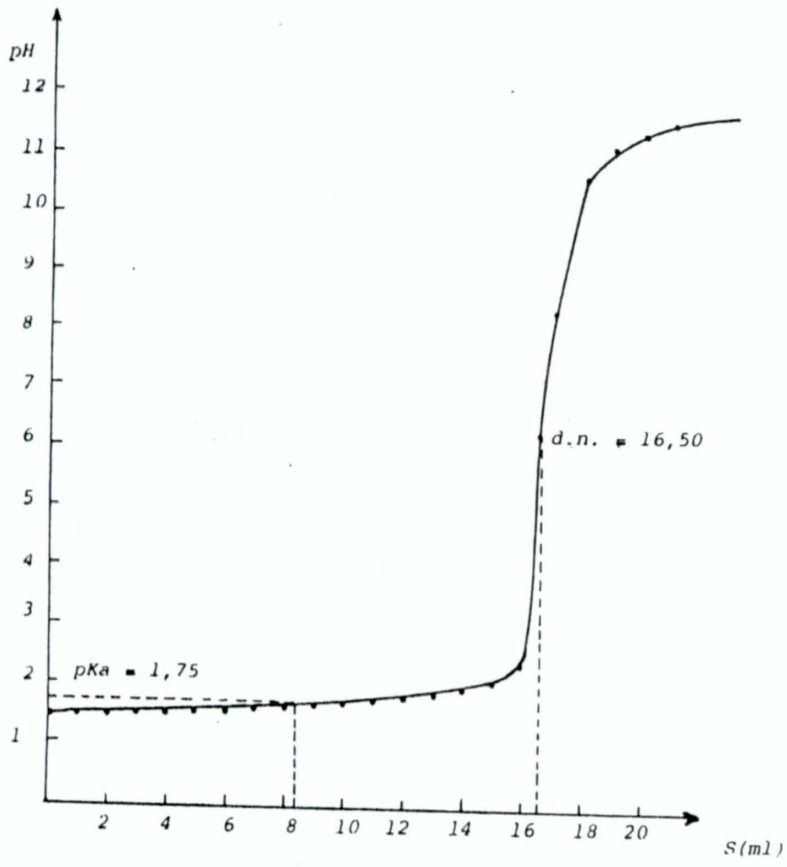
güvenilir doğrulukta tayinleri yapmak mümkündür.

İlave olarak, tayin-titrasyon eğrilerinden faydalanılarak yarı-nötralizasyon sarfiyatından, metalli ortamda pKa değerleri tayin edilmiştir.(Tablo 7).

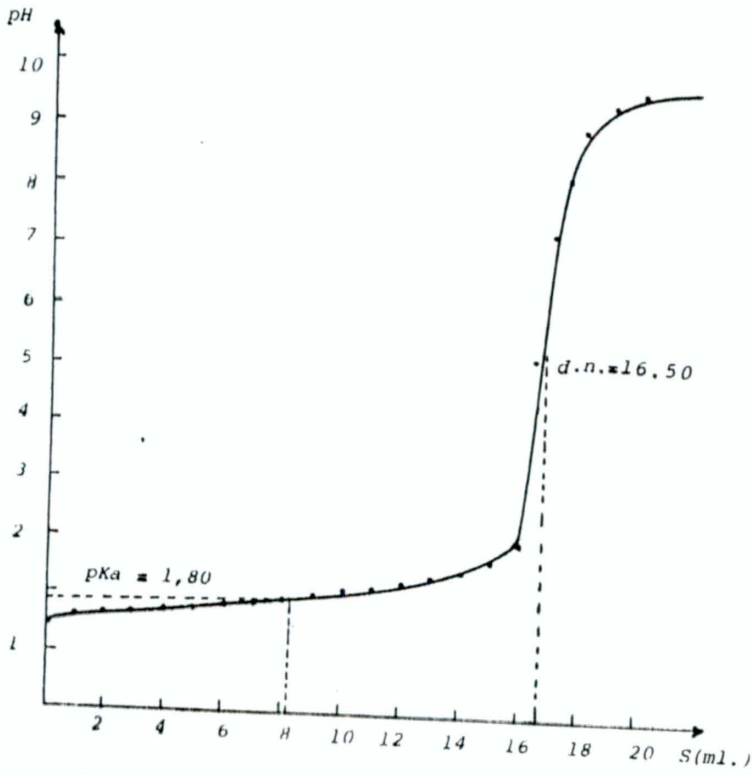
4- GRAFİK VE TABLOLAR

Ek-1 Grafikler

Ek-2 Tablolar

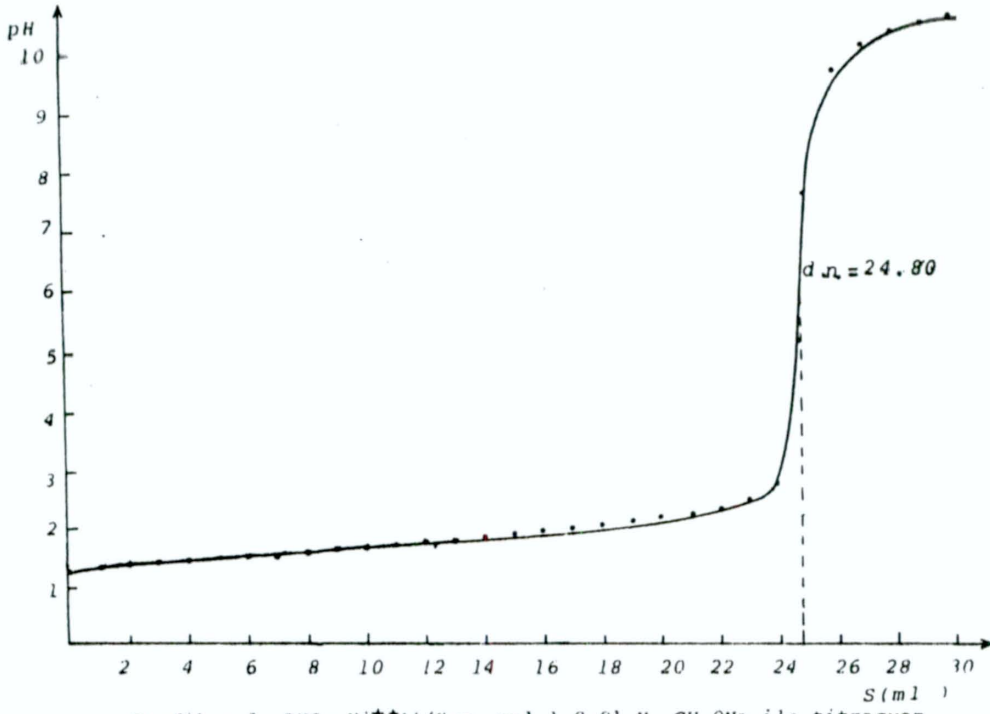


Grafik : 1. DMG +  $Ni^{++}$  (1/12 m.mol) 0,01 N. TBAOH ile titrasyon eğrisi

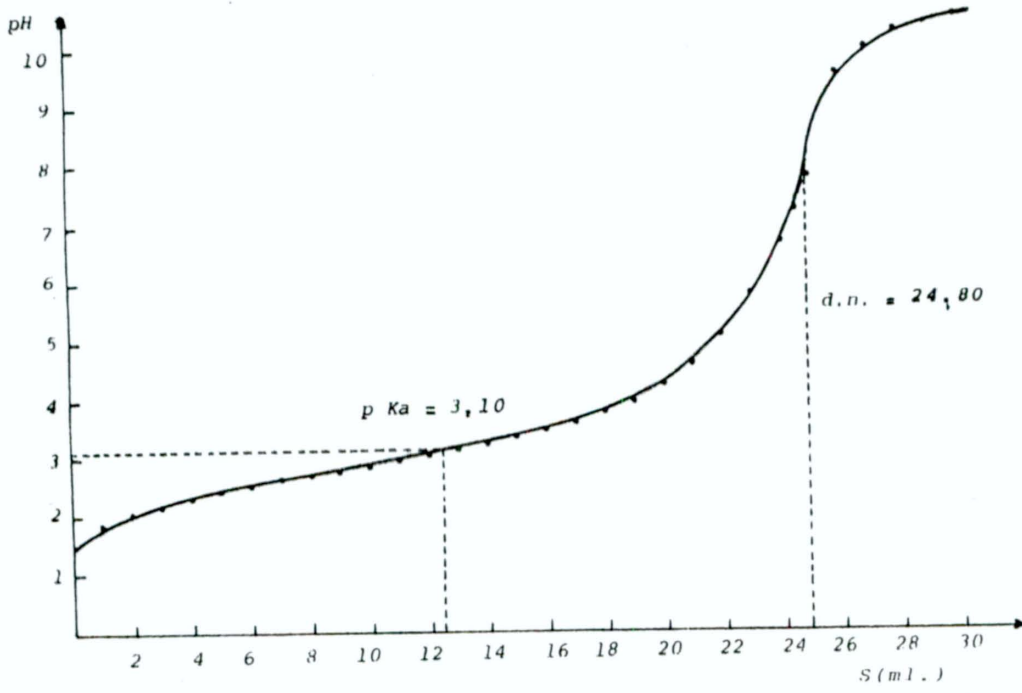


Grafik : 2. DMG +  $Ni^{++}$  (1/12 m mol) 0.01 N  $CH_3ONa$  ile titrasyon eğrisi

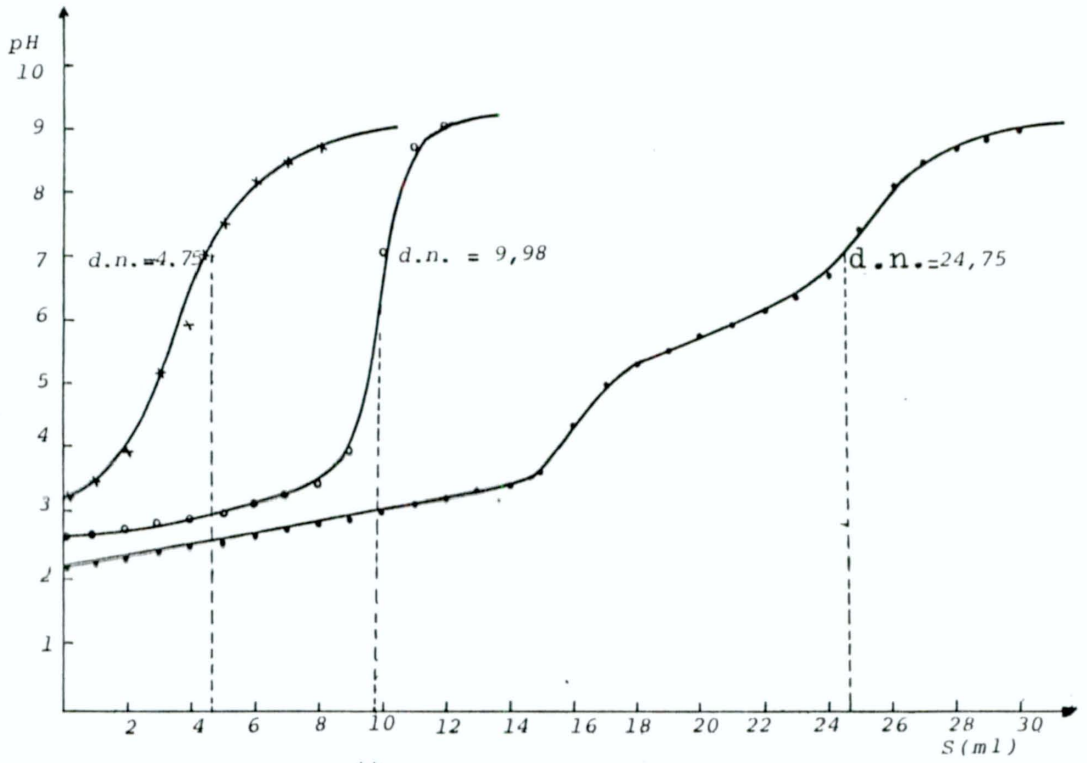




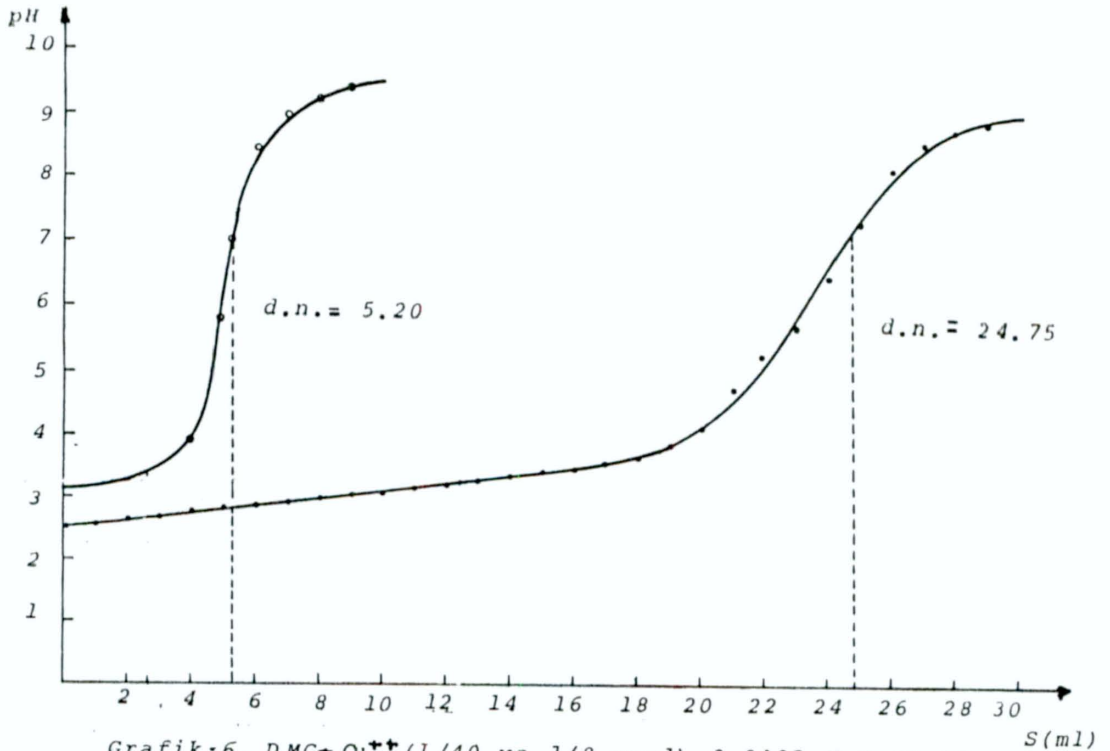
Grafik : 3. DMG + Ni<sup>++</sup> (1/8 m. mol ) 0.01 N. CH<sub>3</sub>ONa ile titrasyon eğrisi



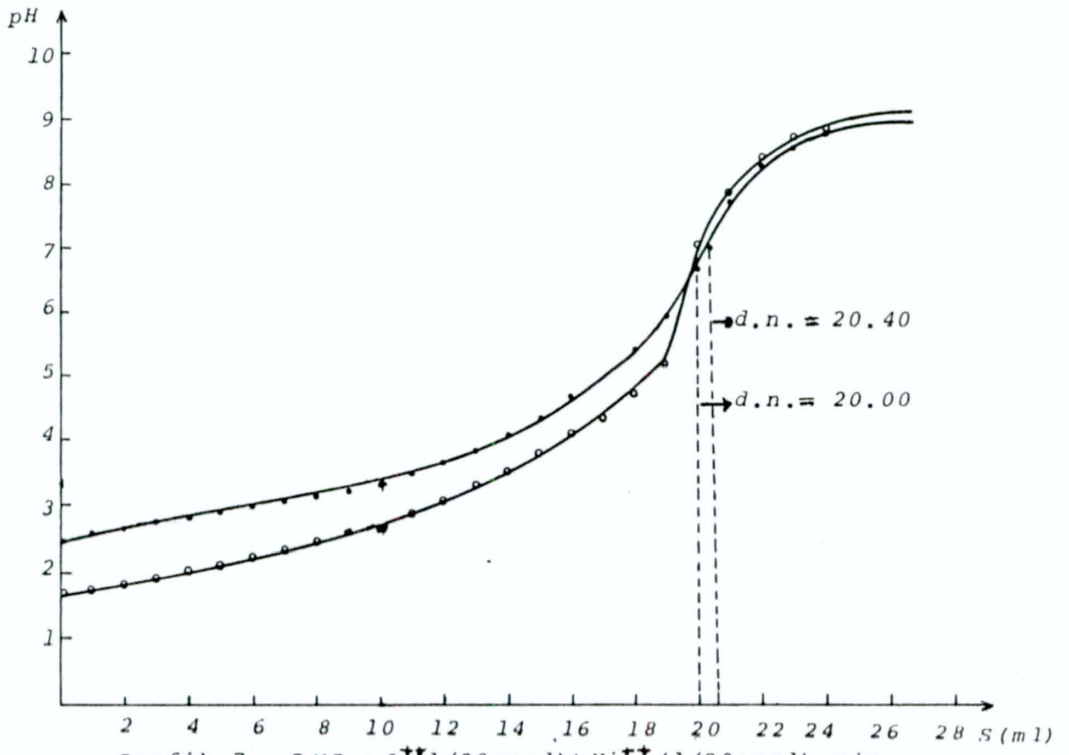
Grafik : 4. DMG + Cu<sup>++</sup> (1/8 m mol) 0.01N Na<sub>3</sub>ONa ile titrasyon eğrisi



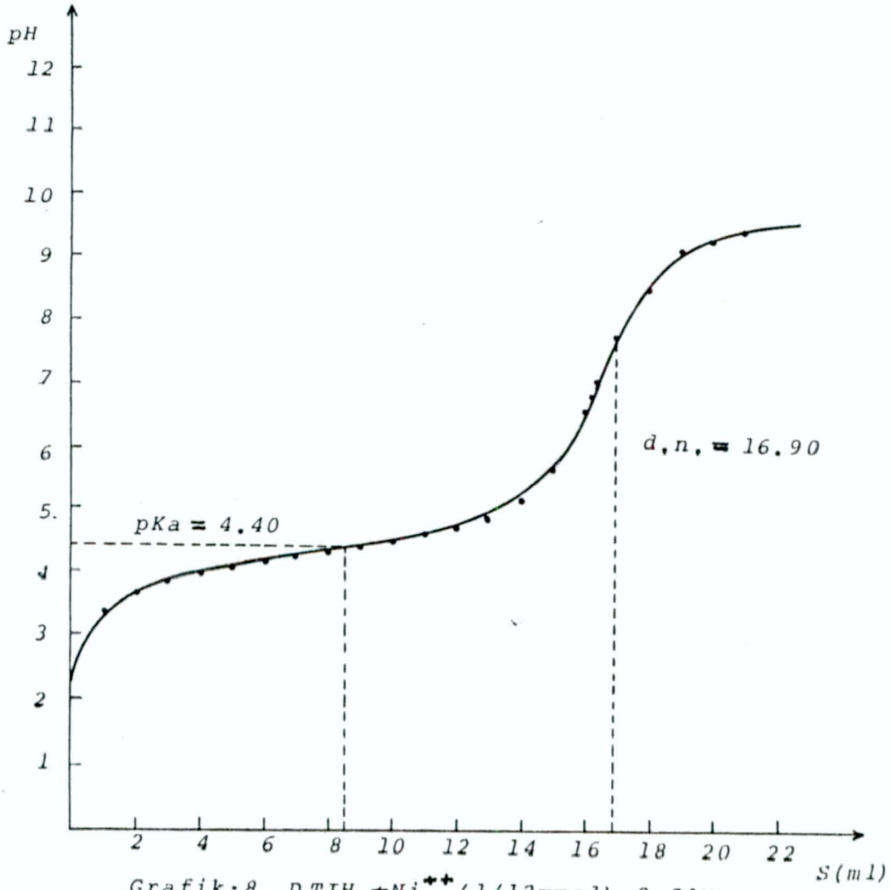
Grafik : 5. DMG+Ni<sup>++</sup> (1/40, 1/20 ve 1/8 m mol) 0,0102 N NaOH ile titrasyon eğrisi



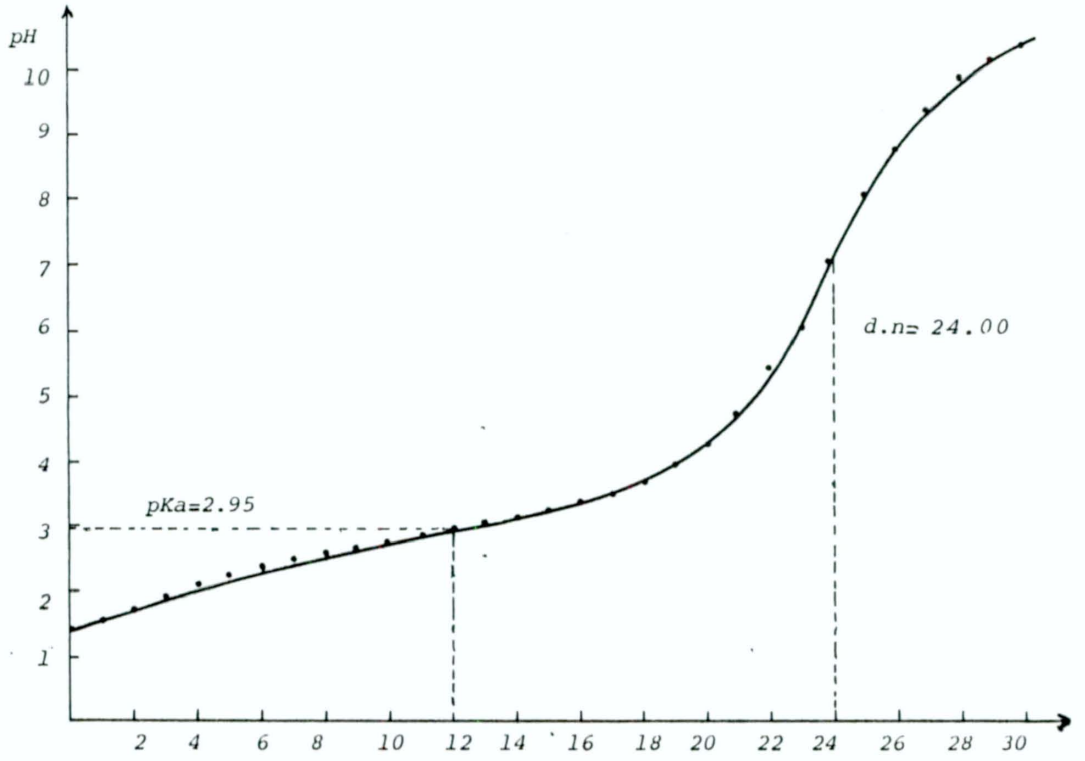
Grafik:6. DMG+Cu<sup>++</sup> (1/40 ve 1/8 mmol) 0.0102 N NaOH ile titrasyon eğrisi,



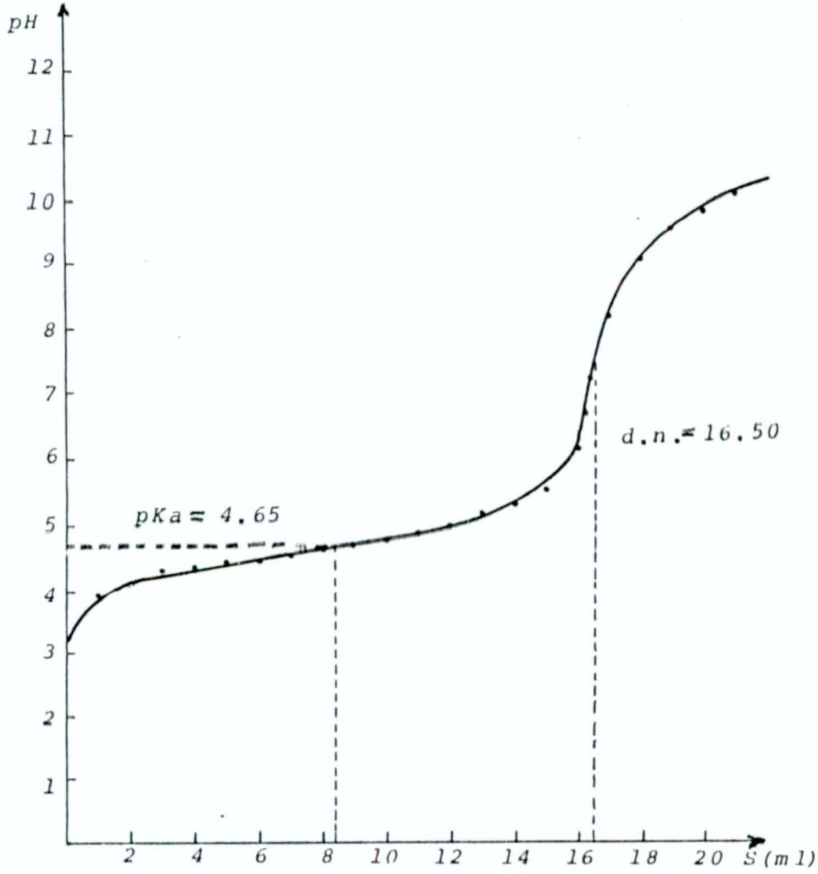
Grafik:7.. DMG +  $Cu^{++}$  (1/20mmol) +  $Ni^{++}$  (1/20mmol) nin  
 ●●●● 0.01N  $CH_3ONa$  ile,  
 ..... 0.0102N NaOH ile titrasyon eğrisi.



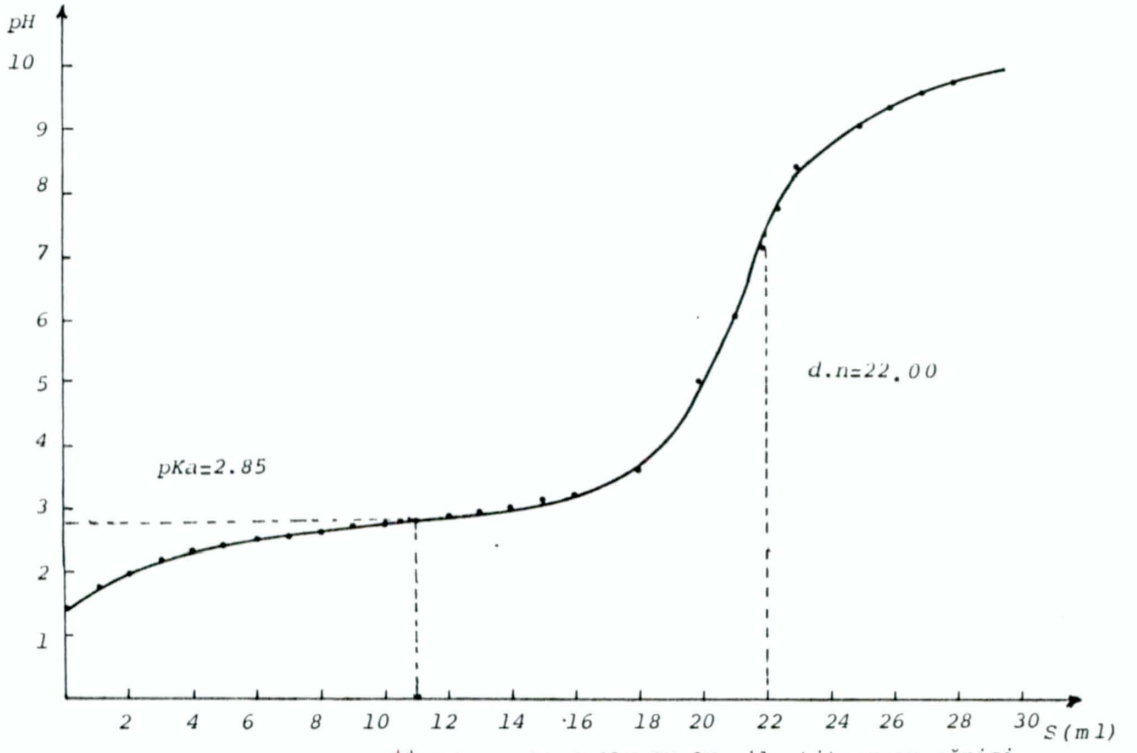
Grafik:8. DTIH<sub>2</sub> +  $Ni^{++}$  (1/12mmol) 0.01N,  
 $CH_3ONa$  ile titrasyon eğrisi.



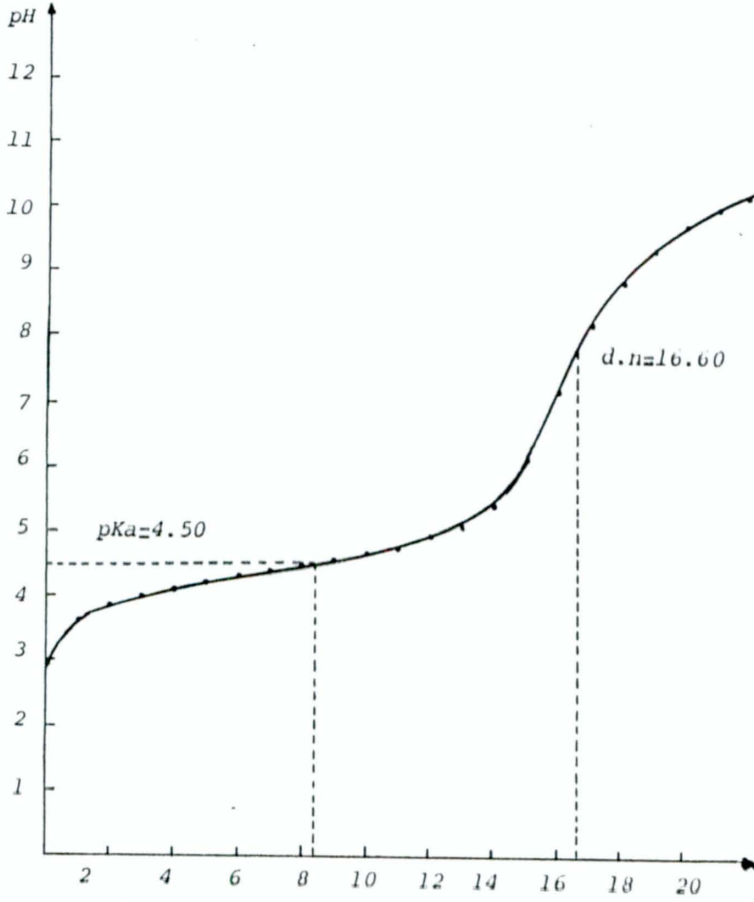
Grafik: 9  $DTIH_2 + Cu^{2+}$  (1/8 mmol)  $0.01N CH_3ONa$  ile titrasyon eğrisi  $S(ml)$



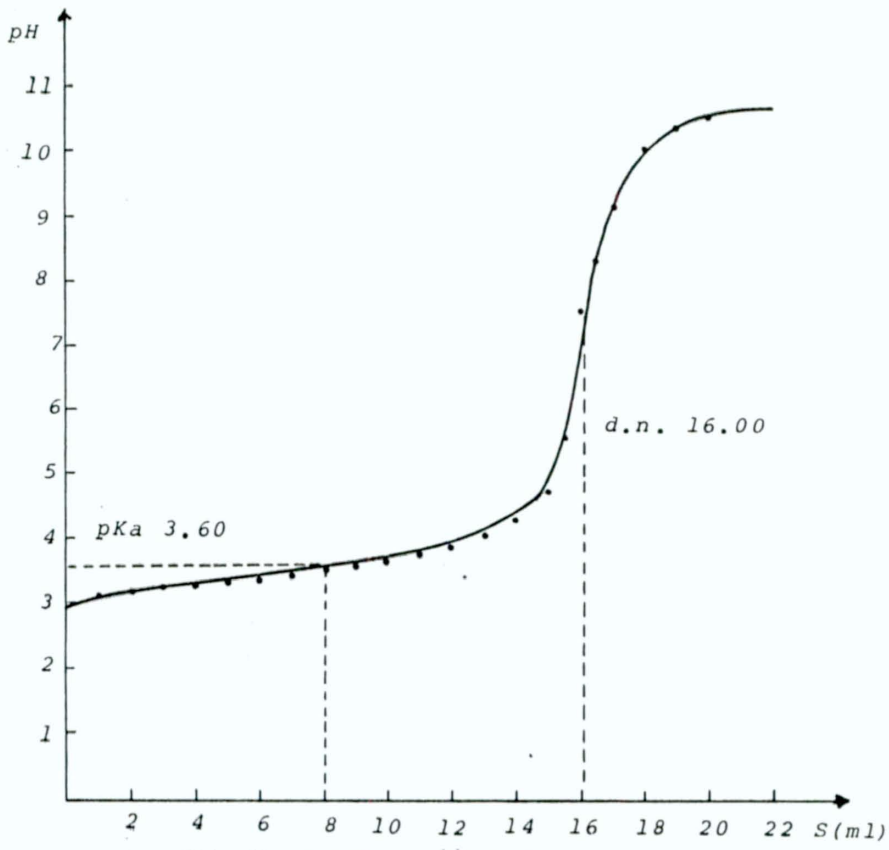
Grafik: 10.  $m-DBTIH_2 + Ni^{2+}$  (1/12mmol) in  $0.01N CH_3ONa$  ile titrasyon eğrisi.



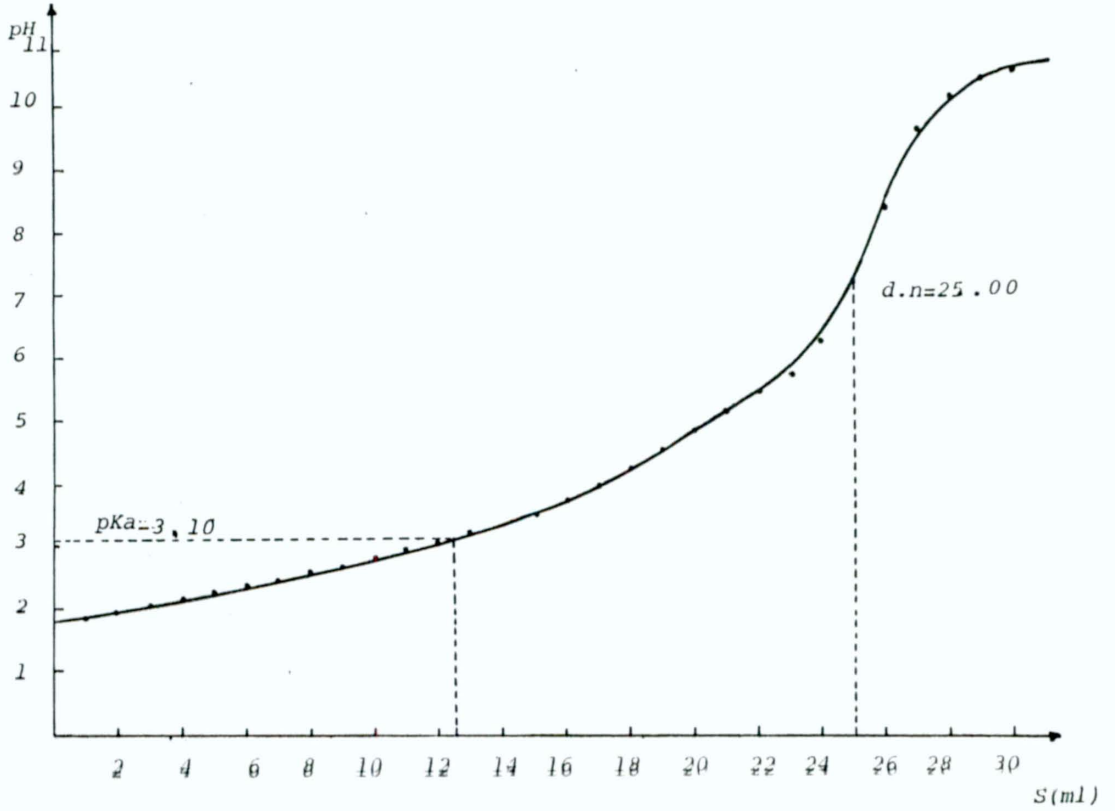
Grafik: 11  $m\text{-DBTlH}_2 + \text{Cu}^{2+}$  (1/8 mmol) 0.01N  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile titrasyon eğrisi.



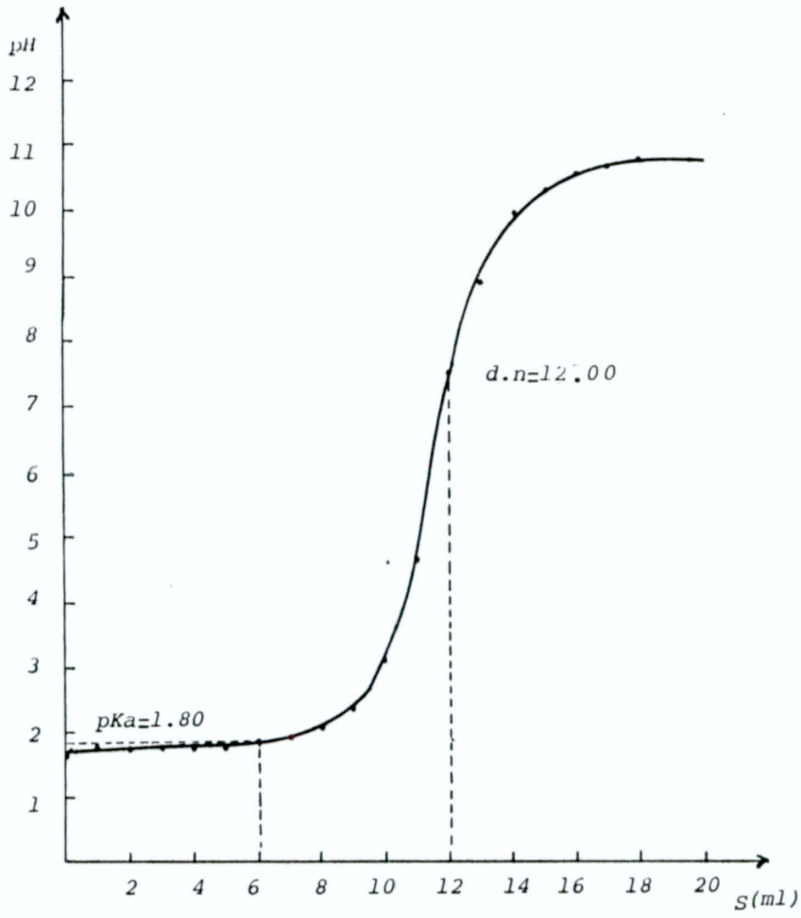
Grafik: 12.  $m\text{-DTlH}_2 + \text{Ni}^{2+}$  (1/12 mmol) in  $S$  (ml) 0.01N  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile titrasyon eğrisi.



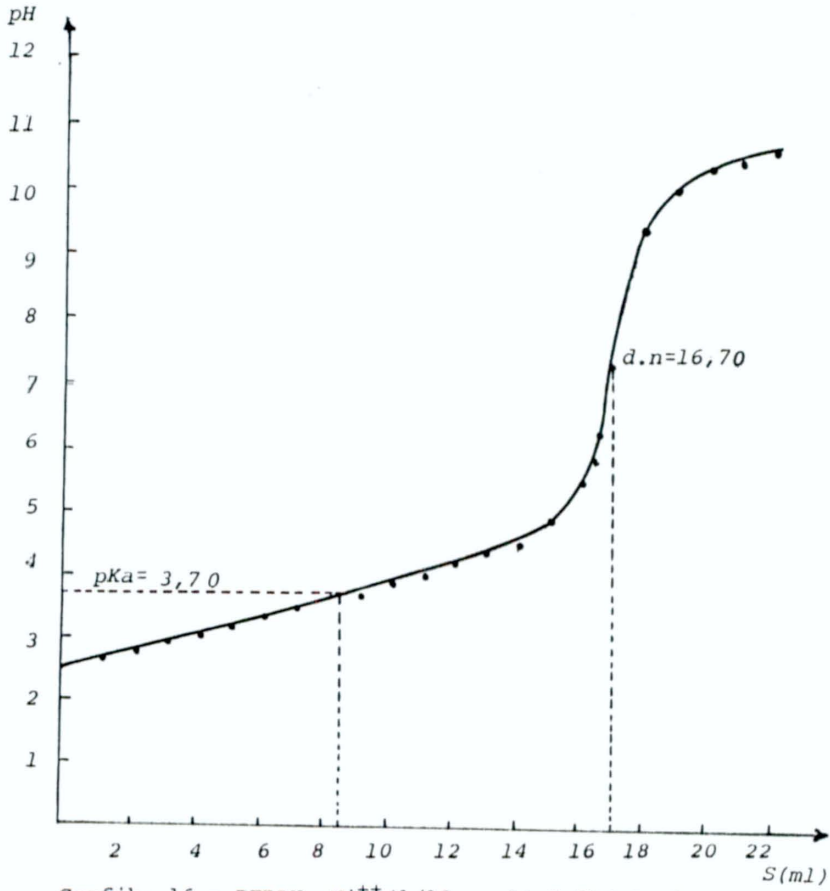
Grafik: 13.  $DBPH_2 + Ni^{2+}$  (1/12 mmol) in 0.01N  $CH_3ONa$  ile titrasyon eğrisi.



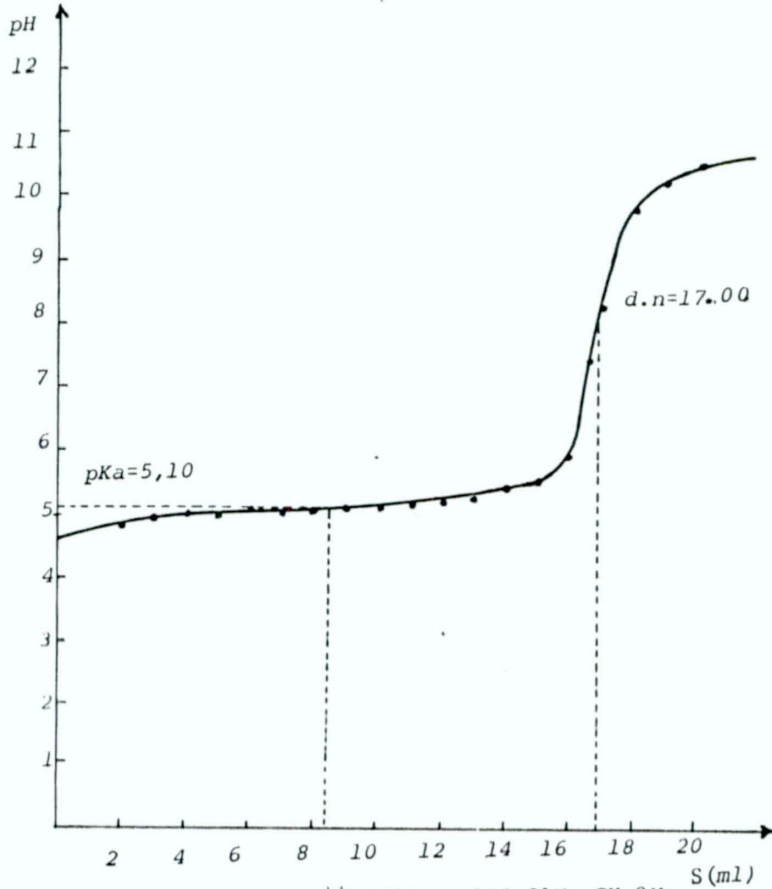
Grafik: 14.  $DBPH_2 + Cu^{2+}$  (1/8 mmol) in 0.01N  $CH_3ONa$  ile titrasyon eğrisi.



Grafik: 15. p-D TBPH<sub>2</sub> + Ni<sup>2+</sup> (1/12mmol) 0.01 N CH<sub>3</sub>ONa ile titrasyon eğrisi



Grafik: 16. m-DTBPH<sub>2</sub> + Ni<sup>2+</sup> (1/12 mmol) 0.01N CH<sub>3</sub>ONa ile titrasyon eğrisi



Grafik:17 DBBPH<sub>2</sub>+Ni<sup>++</sup> (1/12 mmol) 0.01N CH<sub>3</sub>ONa ile titrasyon eğrisi



<u>Kullanılan ligandlar</u>	<u>0.01N CH<sub>3</sub>ONa'ın sarfiyatı(ml)</u>	<u>Alınan Ni miktarı(mg)</u>	<u>Bulunan Ni miktarı(mg)</u>
DMG	16.50(TBAOH) (1)	4.89	4.84
DMG	16.70	4.89	4.90
DMG	24.80	7.34	7.28
DTIH <sub>2</sub>	16.90	4.89	4.96
m-DBTIH <sub>2</sub>	16.50	4.89	4.84
m-DTTIH <sub>2</sub>	16.60	4.89	4.87
DBPH <sub>2</sub>	16.00	4.89	4.70
p-DTBPH <sub>2</sub>	12.00	4.89	3.52
m-DTBPH <sub>2</sub>	17.00	4.89	4.99
DBBPH <sub>2</sub>	16.70	4.89	4.90

Tablo:1. (ligand+Ni<sup>++</sup>)-metanollü ortamda potansiyometrik titrasyon ile nikel tayini.

(1) TBAOH 0.01N dir.

<u>Kullanılan ligandlar</u>	<u>0.01N CH<sub>3</sub>ONa'ın sarfiyatı(ml)</u>	<u>Alınan Cu miktarı(mg)</u>	<u>Bulunan Cu miktarı(mg)</u>
DMG	24.80	7.94	7.85
DBPH <sub>2</sub>	25.00	7.94	7.94
DTIH <sub>2</sub>	24.00	7.94	7.62
m-DBTIH <sub>2</sub>	22.00	7.94	6.99

Tablo:2. (ligand+Cu<sup>++</sup>)-metanollü ortamda potansiyometrik titrasyon ile bakır miktarı tayini.

<u>Kullanılan ligandlar</u>	<u>0.0102N NaOH'in sarfiyatı(ml)</u>	<u>Alınan Ni miktarı(mg)</u>	<u>Bulunan Ni miktarı(mg)</u>
DMG	24.75	7.34	7.40
DMG	9.98	2.94	2.99
DMG	4.75	1.47	1.42

Tablo:3. (DMG+Ni<sup>++</sup>)-sulu ortamda potansiyometrik titrasyon ile nikel tayini.

<u>Kullanılan ligandlar</u>	<u>0.0102N NaOH'in sarfiyatı(ml)</u>	<u>Alınan Cu miktarı(mg)</u>	<u>Bulunan Cu miktarı(mg)</u>
DMG	24.80	7.94	8.02
DMG	5.20	1.59	1.68

Tablo:4. (DMG+Cu<sup>++</sup>)-sulu ortamda potansiyometrik titrasyon ile bakır miktarı tayini.

<u>Kullanılan ligandlar</u>	<u>Alınan Ni-Cu miktarı(mg)</u>	<u>Hesaplanan sarfiyat(ml)</u>	<u>Bulunan sarfiyat(ml)</u>
DMG	2.94-3.18	19.64	24.40 (1)
DMG	2.94-3.18	19.64	20.00 (2)

Tablo:5. (DMG+Ni<sup>++</sup>+Cu<sup>++</sup>)-su ve metanollü ortamda potansiyometrik titrasyonu.

(1) 0.0102N NaOH ile sulu ortamdaki titrasyonu,

(2) 0.01N CH<sub>3</sub>ONa ile metanollü ortamdaki titrasyonu gösterir

<u>Kullanılan ligandlar</u>	<u>Alınan metal miktarı(mg)</u>	<u>Bulunan metal miktarı(mg)</u>	<u>Metal</u>
DMG	4.89	5.10	Ni
DTIH <sub>2</sub>	4.89	3.90	Ni
DBBPH <sub>2</sub>	4.89	4.50	Ni
m-DTTIH <sub>2</sub>	4.89	4.10	Ni
DBPH <sub>2</sub>	4.89	4.70	Ni
m-DBTIH <sub>2</sub>	4.89	4.00	Ni
m-DTBPH <sub>2</sub>	4.89	4.40	Ni
p-DTBPH <sub>2</sub>	4.89	4.40	Ni
DTIH <sub>2</sub>	5.29	4.10	Cu
DBPH <sub>2</sub>	7.94	8.40	Cu

Tablo:6. ligandlar ile nikel ve bakırın gravimetrik tayini.

<u>Ligandlar</u>	<u>Ni<sup>++</sup> li ortamda pKa değeri</u>	<u>Cu<sup>++</sup> li ortamda pKa değeri</u>
DMG	1.80	3.10
DTIH <sub>2</sub>	4.40	2.95
m-DBTIH <sub>2</sub>	4.65	2.85
m-DTTIH <sub>2</sub>	4.50	-
DBI H <sub>2</sub>	3.60	3.10
p-DTBPH <sub>2</sub>	1.80	-
m-DTBPH <sub>2</sub>	3.70	-
DBBPH <sub>2</sub>	5.10	-

Tablo:7. Ligandların-metalli ortamdaki pKa değerleri.

<u>Kullanılan</u> <u>ligandlar</u>	<u>Alınan metal</u> <u>miktarı(mg)</u>	<u>Vol. bulunan</u> <u>metal mik.(mg)</u>	<u>Gravimet. bulunan</u> <u>metal mikt.(mg)</u>
DMG	4.89	4.90	5.10 (Ni)
DTIH <sub>2</sub>	4.89	4.96	3.90 (Ni)
DBBPH <sub>2</sub>	4.89	4.90	4.50 (Ni)
m-DTTH <sub>2</sub>	4.89	4.87	4.10 (Ni)
DBPH <sub>2</sub>	4.89	4.70	4.70 (Ni)
m-DBTH <sub>2</sub>	4.89	4.84	4.00 (Ni)
m-DTEPH <sub>2</sub>	4.89	4.99	4.40 (Ni)
p-DTBPH <sub>2</sub>	4.89	3.52	4.40 (Ni)
DTIH <sub>2</sub>	5.29	-	4.10 (Cu)
DTIH <sub>2</sub>	7.94	7.62	- (Cu)
DBPH <sub>2</sub>	7.94	7.94	8.40 (Cu)

Tablo:8. Alkollü(metanol) ortamda, volumetrik ve gravimetrik olarak yapılan metal (nikel-bakır) miktarlarınınin mukayesesi.

## LİTERATÜR

- 1- GÜNDÜZ, T., İnrümentel Analiz Ders Notları, A. Ü. Fen Fak. Yay. Ankara, 1983, 373-407.
- 2- EVING, G. W., Instrumental Methods of Chemical Analysis Mc. Graw-Hill Book Company INC. New York, 1960, 172.
- 3- PURDY, W. C., Electro Analytical Methods in Biochemistry Mc. Graw-Hill Book Company New York, 36-85.
- 4- FRITZ, S. J., Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents Ally and Bacon, INC. Boston, 1973, 9-59.
- 5- SKOOQ, A. D., WEST, M. D., Principles of Instrumental Analysis, 1980, 569.
- 6- FLASHKA, H. A., BARNARD, Jr. A. J., STURROCK, P. E., (Çeviri, BEKAROĞLU, Ö.,) Analitik Kimya Teori ve Problemleri, Bursa Üniversitesi Yayını, Bursa, 1980, 259-319.
- 7- BEKAROĞLU, Ö., Chim. Acta Turc., 3, No. 1, 23-29, 1975.
- 8- SMITH, P. A. S., "The Chemistry of Open Chain Organic Nitrogen Compounds, Vol. II"., New York, Benjamin, 1966, 29.
- 9- ELOY, F., LEAVERS, R., Chem. Rev., 62, 1962, 165.
- 10- PATAI, S., "The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Band" London, Interscience Publishers, 1970, 383.
- 11- WEYL, H., "Methoden der Organischer Chemie", Band 10/IV, Stuttgart, George Thieme Verlag, 1968, 335.
- 12- GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synth. React, Inorg. Met. Org. Chem., 12, 1982, 889.
- 13- FISHER, E., Berr. Dtsch. Chem. Gess., 22, 1889, 1930.
- 14- GRUNDMANN, C., MINI, V., DEAN, J. M., FROMMELD, H. D., Liebigs Ann. Chem., 87, 1965, 191.
- 15- ALEXANDROU, N. E., NICOLAIDES, D. N., J. Chem. Soc. C. 1969, 2319.
- 16- BANBENEK, M. A., PELAUM, R. T., Inorg. Chemistry, Vol. 2, Nr. 2, April, 1963.
- 17- TSCGAEFF, L., Ber Dtsch. Chem. Ges., 40, 3498, 1907.
- 18- SCHRAUZER, G. N., KOHNLE, J., Chem. Ber., 97, 3056, 1964.
- 19- NAKOMATO, K., Infrared Spectra of Inorg. and Coordination Compound, Wiley-Interscience, New York, 1970.

- 20- FEIGL, F., Chemistry of Specific Selective on Sensitive Reactions, P. 408, Academic Press, New York, 1949.
- 21- GODYCKI, L. E., RUNDLE, R. E., Acta Cryst., 6, 487, 1953.
- 22- SERİN, S., Doktora tezi, KTÜ, 1982.
- 23- MILLS, H., J. Chem. Soc., 71, 1022.
- 24- BRITZINGER, H., TITZMANN, R., Notizüber Einige Halogenierte Aliphatische Oxime., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 84, 346, 1952.
- 25- STEINKOPI, W., JURGENS, B., Über Hydroxamsäurechloride, J. für Pc. Chem., 83, 346, 1911.
- 26- PONZIO, G., BALDRACCO, F., Ricerche Sulle Diossime, Gazz. Chim. Ital., 60, 415-431, 1930.
- 27- GRUNDMANN, C., MINI, V., DEAN, J. M., Dicyan-di-N-oxyd, Leibigs Ann. Chem., 687, 191-214, 1965.
- 28- FRANCIS, S., J. Chem. Soc., 71, 426.
- 29- BLEIR, A., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 32, 1829.
- 30- WEITH, I., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 8, 718.
- 31- KJELLIN, A., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 35, 197.
- 32- GATTERMANN- WIELAND, (Çeviri, DİKMEN, C., ERGENER, L.,) Organik Kimya Laboratuvarı, 141, Çağlayan Kitabevi, 1971.
- 33- BENNETT, G. M., Jour. Chem. Soc., 115, 577, 1913.
- 34- SERİN, S., BEKAROĞLU, Ö., Z. Anorg. Allg. Chem. 496, 197-204, 1983.
- 35- SERİN, S., GÖK, Y., Yayına Kabul Edilmiş Çalışma, KÜ, Kimya Böl., 1986.
- 36- GÖK, Y., BEKAROĞLU, Ö., Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 11 (7), 621-631, 1981.