

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI ORGANİK ASİTLERİN pK_a DEĞERLERİNİN TAYİNİ

Kimyager Zafer OCAK

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"Yüksek Lisans (Kimya)"
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 05.01.1996

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 26.01.1996

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Mustafa ÖZDEMİR

Jüri Üyesi : Prof.Dr. H.Basri ŞENTÜRK

Jüri Üyesi : Y.Doç.Dr. Mehmet TÜFEKÇİ

Enstitü Müdürü : Prof.Dr. Fazlı ARSLAN

OCAK - 1996

TRABZON

ÖNSÖZ

Organik asitlerden oktanoik asit, nonanoik asit, p-tolil nonanoik asit, dekanıoik asidin 2-propanollü ortamda TBAH ile potansiyometrik yöntem kullanılarak susuz ortamda pK_a değerleri araştırılmıştır. Bu çalışma KTÜ Kimya Bölümü Analitik Kimya Yüksek Lisans Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Bu konunun seçiminde ve çalışmalar boyunca benden değerli yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr.Mustafa ÖZDEMİR'e teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmamda bana değerli yardımlarını esirgemeyen Prof.Dr.H.Basri ŞENTÜRK ve Y.Doç.Dr.Mehmet TÜFEKÇİ'ye teşekkür ederim.

Tez çalışmalarında kullanmış olduğum organik asitlerin sentezini yapan değerli hocam sayın Prof.Dr.Baki HAZER'e teşekkür ederim.

Trabzon Ocak, 1996

Zafer OCAK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİL LİSTESİ	VIII
TABLO LİSTESİ	XI
SEMBOL LİSTESİ	XII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Susuz Ortam Titrasyonları	1
1.3. Susuz Ortamda Asit-Baz Titrasyonları	3
1.4. Susuz Ortamda Asitlerin Titrasyonu	3
1.5. Susuz Ortamda Bazların Titrasyonu	4
1.6. Susuz Ortam Çözücülerinin Seçimi	5
1.7. Susuz Ortam Çözücülerini ve Özellikleri	7
1.8. Susuz Ortam Çözücülerinin Sınıflandırılması	8
1.8.1. Amfiprotik Çözücüler	8
1.8.1.1. Nötral Amfiprotik Çözücüler	8
1.8.1.2. Asidik Amfiprotik Çözücüler	9
1.8.1.3. Bazik Amfiprotik Çözücüler	9
1.8.2. Aprotik Çözücüler	9
1.8.2.1. Asidik Aprotik Çözücüler	10
1.8.2.2. Bazik Aprotik Çözücüler	10
1.8.2.3. Nötral Aprotik Çözücüler	10
1.9. Susuz Ortam Çözücülerinin Seviyeleme ve Farklandırma Etkisi	10
1.9.1. Seviyeleme Etkisi	11
1.9.2. Farklandırma Etkisi	11

1.10. Amfiprotik Çözücülerde Nötralleşme Titrasyonları	12
1.11. Asitlik-Bazlık Üzerine Dielektrik Sabitinin Etkisi	14
1.12. Çözücünün Asitlik ve Bazlığının Çözünen Davranışına Etkisi	15
1.13. Aprotik (İnert) Çözücülerde Nötralleşme Titrasyonları	15
1.14. Bazık Fakat Asidik Olmayan Çözücülerde Nötralleşme Titrasyonları	16
1.15. Asitlerin Titrasyonunda Kullanılan Çözücü ve Titrantlar	16
1.15.1. Çözücüler	16
1.15.1.1. Dimetil Formamid (DMF)	16
1.15.1.2. Metil İzobutil Keton	17
1.15.1.3. t-Butil Alkol	17
1.15.2. Titrantlar	18
1.15.2.1. Tetrabutylamonyum Hidroksit (TBAH)	18
1.15.2.2. Sodyum Trifenil Metan	18
1.16. Bazların Titrasyonunda Kullanılan Çözücü ve Titrantlar	18
1.16.1. Çözücüler	18
1.16.1.1. Asetik Asit	18
1.16.1.2. Asetonitril	19
1.16.1.3. Glikol-Hidrokarbonlar	20
1.16.2. Titrantlar	21
1.16.2.1. Perklorik Asit	21
1.16.2.2. Sülfonik Asitler	21
1.17. Potansiyometrik Titrasyonlar	22
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	25
2.1. Deneyleerde Kullanılan Madde ve Aletler	25
2.1.1. Çalışılan Maddeler	25
2.1.2. Çözücüler	25
2.1.3. Titrantlar	25
2.1.4. Aletler	25
2.2. Hazırlanan Çözeltiler	26
2.3. Deneylein Yapılışı	26
2.4. Asitlik Sabitlerinin Tayini	27
3. BULGULAR	29
3.1. Oktanoik Asit	29
3.2. Nonanoik Asit	35
3.3. Dekanoik Asit	41
3.4. p-Tolil Nonanoik Asit	47

4. İRDELEME	53
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	54
6. KAYNAKLAR	55
7. ÖZGEÇMİŞ	58



ÖZET

Bu çalışmada organik asitlerden oktanoik asit, nonanoik asit, dekanoik asit, p-tolil nonanoik asit 2-propanoldeki çözeltilerinde Tetrabutylamonyum hidroksit ile titre edilmiştir. Titrasyonlar susuz ortamda ve potansiyometrik metod kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Organik asitlerin pK_a değerleri çizilen titrasyon grafiklerinden belirlenmiştir. Bulunan sonuçlar şunlardır: Oktanoik asit 9.78 ± 0.08 , nonanoik asit 9.87 ± 0.03 , dekanoik asit 9.92 ± 0.06 , p-tolil nonanoik asit 9.80 ± 0.02 .

Asitlerin molekül yapıları ile asitlik sabitlerinin büyüklükleri uyum içindedir. Bu asitlerden p-tolil nonanoik asit yeni sentezlenmiş olup pK_a değeri ilk kez tayin edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Susuz ortam titrasyonları, potansiyometrik titrasyonlar, organik asitler, pK_a değerleri.

SUMMARY

Determination of The pK_a Values of Some Organic Acids

In this study, organic acids such as decanoic acid, octanoic acid, nonanoic acid and p-tolil nonanoic acid were titrated with Tetrabutylammonium hydroxide in 2-propanol titrations were performed using potentiometric method in non-aqueous media. pK_a values of organic acids were determined with titrations curves. The results are following: Octanoic acid 9.78 ± 0.08 , nonanoic acid 9.87 ± 0.03 , decanoic acid 9.92 ± 0.06 , p-tolil nonanoic acid 9.80 ± 0.02 .

Molecular structures and pK_a values of acid were in accordance. Amongst these acids the synthesis of p-tolil nonanoic acid and the determination of its pK_a value were done first time in the study.

Key Words: Non-aqueous media, potentiometric titrations, organic acids, pK_a values.

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Kuvvetli ve zayıf asitlerin metil izobutil ketondaki çözeltilerinin TBAH ile titrasyonu	12
Şekil 2. a. Denel titrasyon eğrisi, b. Birinci türev eğrisi, c. İkinci türev eğrisi	24
Şekil 3. Deney düzeneği	26
Şekil 4. 10^{-3} M Oktanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen birinci türev eğrisi	28
Şekil 5. a. 10^{-3} M Oktanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği	30
Şekil 5. b. 10^{-3} M Oktanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği	30
Şekil 6. a. 10^{-3} M Oktanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği	31
Şekil 6. b. 10^{-3} M Oktanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği	31
Şekil 7. a. 10^{-3} M Oktanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği	32
Şekil 7. b. 10^{-3} M Oktanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği	32
Şekil 8. a. 10^{-3} M Oktanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği	33
Şekil 8. b. 10^{-3} M Oktanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği	33
Şekil 9. a. 10^{-3} M Oktanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği	34
Şekil 9. b. 10^{-3} M Oktanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği	34
Şekil 10. a. 10^{-3} M Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği	36
Şekil 10. b. 10^{-3} M Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği	36
Şekil 11. a. 10^{-3} M Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği	37

Şekil 11. b. 10^{-3} M Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği	37
Şekil 12. a. 10^{-3} M Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği	38
Şekil 12. b. 10^{-3} M Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği	38
Şekil 13. a. 10^{-3} M Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği	39
Şekil 13. b. 10^{-3} M Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği	39
Şekil 14. a. 10^{-3} M Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği	40
Şekil 14. b. 10^{-3} M Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği	40
Şekil 15. a. 10^{-3} M Dekanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği	42
Şekil 15. b. 10^{-3} M Dekanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği	42
Şekil 16. a. 10^{-3} M Dekanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği	43
Şekil 16. b. 10^{-3} M Dekanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği	43
Şekil 17. a. 10^{-3} M Dekanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği	44
Şekil 17. b. 10^{-3} M Dekanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği	44
Şekil 18. a. 10^{-3} M Dekanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği	45
Şekil 18. b. 10^{-3} M Dekanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği	45
Şekil 19. a. 10^{-3} M Dekanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği	46
Şekil 19. b. 10^{-3} M Dekanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği	46
Şekil 20. a. 10^{-3} M p-Tolil Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği	48
Şekil 20. b. 10^{-3} M p-Tolil Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği	48

Şekil 21. a. 10^{-3} M p-Tolil Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği	49
Şekil 21. b. 10^{-3} M p-Tolil Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği	49
Şekil 22. a. 10^{-3} M p-Tolil Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği	50
Şekil 22. b. 10^{-3} M p-Tolil Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği	50
Şekil 23. a. 10^{-3} M p-Tolil Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği	51
Şekil 23. b. 10^{-3} M p-Tolil Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği	51
Şekil 24. a. 10^{-3} M p-Tolil Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği	52
Şekil 24. b. 10^{-3} M p-Tolil Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği	52

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Titre Edilebilen Asidik ve Bazik Bileşikler	4
Tablo 2. Bazı Çözücülerin 25 °C deki Otoprotoliz Sabitleri	6
Tablo 3. Çözücülerin Dielektrik Sabitleri	7
Tablo 4. Asetik Asidin Seviyeleme ve Farklandırma Etkisi Yaptığı Bazlar	19
Tablo 5. Oktanoik Asidin 2-Propanoldeki 10 ⁻³ M'lık Çözeltisinin 0.05 N TBAH ile Titrasyonu Sonuçları	29
Tablo 6. Nonanoik Asidin 2-Propanoldeki 10 ⁻³ M'lık Çözeltisinin 0.05 N TBAH ile Titrasyonu Sonuçları	35
Tablo 7. Dekanoik Asidin 2-Propanoldeki 10 ⁻³ M'lık Çözeltisinin 0.05 N TBAH ile Titrasyonu Sonuçları	41
Tablo 8. p-Tolil Nonanoik Asidin 2-Propanoldeki 10 ⁻³ M'lık Çözeltisinin 0.05 N TBAH ile Titrasyonu Sonuçları	47

SEMBOL LİSTESİ

- pK_a = Asitlik sabitinin - logaritması
 pK_b = Bazlık sabitinin - logaritması
 pK = K sabitinin - logaritması
 pH = Hidrojen iyonları konsantrasyonunun - logaritması
 K_a = Asitlik sabiti
 K_b = Bazlık sabiti
 K_d = Denge sabiti
 K_s = Otoprotoliz sabiti
 K_{su} = Suyun otoprotoliz sabiti
DMSO= Dimetil sülfoksit
DMF = Dimetil formamid
TBAH= Tetrabutilamonyum hidroksit
HAc = Asetik asit
Bu = Butil
EMK = Elektro motor kuvvet
 ϵ = Dielektrik sabiti

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Susuz ortam reaksiyonları 1910 yılında Folin ve Wenworth tarafından yapılmıştır. İlk olarak yapılan bu çalışmada, bazı yağ asitleri kloroform ve karbontetraklorür içinde çözülerek fenolftalein indikatörü yanında sodyum etoksit ile titre edilmiştir. Fakat bu çalışma o yıllarda fazla ilgi görmemiştir. Buna rağmen susuz ortam reaksiyonlarıyla ilgili çalışmalar devam etmiştir.

1948 yılında Hall ve arkadaşları, etilendiaminin çözücüsü içinde fenolün sodyum etoksitle titrasyonunu gerçekleştirmişlerdir. 1950'li yıllarda Fritz ve arkadaşları susuz ortam ile ilgili çalışmalarına devam etmişlerdir. Bundan sonra yüzlerce çalışma yapılarak konu güncel hale getirilmiştir. 1950'li yıllardan sonra kimyasal bağlar üzerinde ortaya atılan görüşlerin değer kazanması, instrümental metodların geliştirilmesi ve çoğalması, atom pilleri ve roket yapımında çok saf maddelere ihtiyaç duyulması susuz ortam reaksiyonlarının önem kazanmasına neden olmuştur.

1973 yılında Fritz, o zamana kadar yapılan çalışmaları gözden geçirerek susuz ortam reaksiyonlarıyla ilgili ilk derlemeleri yayınladı. Bu çalışmalarla oluşan susuz ortam reaksiyonları günümüzde de büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmanın amacı ise birisi yeni sentezlenmiş bir organik asit olmak üzere bazı benzer asitlerin pK_a tayinlerini susuz ortamda yaparak karşılaştırmaktır.

1.2. Susuz Ortam Titrasyonları

Susuz ortam titrasyonları su dışındaki çözücü ortamında meydana gelen titrasyonlardır. Son zamanlara kadar asit-baz kimyasında çoğunlukla sulu çözeltiler kullanılmıştır. Bazı nedenlerden dolayı sulu ortamdaki kimyasal reaksiyonların incelenemediği gözlenmiştir. Örneğin nitrometanla sıvı N_2O_4 karıştırılıp bu karışıma bir bakır tel daldırılırsa, tel çözünür. Susuz bakır nitrat elde edilir. Aynı reaksiyon sadece nitrometan veya sıvı N_2O_4 ortamında meydana gelmez. Bazı kimyasal reaksiyonların sulu ortamda incelenememesinin sebepleri şöyle sıralanabilir:

1. Reaksiyona girenler yada ürünler suda çözünmeyebilir [1]. Birçok organik asit ve baz suda zor çözünürken uygun organik çözücülerde kolayca çözünür.

2. Su, reaksiyona giren maddelerle ya da ürünlerle reaksiyona girebilir.

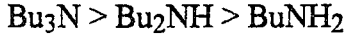
3. Madde suda titre edilemeyecek kadar zayıf asit veya baz olabilir [1]. Ancak uygun bir susuz çözücüde kolaylıkla titre edilebilir. Örneğin $K_b=10^{-7}$ den daha küçük bir baz sulu ortamda doğru olarak titre edilemezken sulu ortamdaki bazlık sabiti 10^{-11} olan bir baz buzlu asetik asit içinde mükemmel bir doğrulukla ($\pm 0.1- 0.2\%$) titre edilebilir. Benzer şekilde asitlik sabiti 10^{-7} den daha zayıf bir asit sulu ortamda titre edilemezken pridin, t-butil alkol veya aseton gibi bir çözücüde kuvvetli bir bazla kesin olarak titre edilebilir.

4. Maddeler sulu ortamda kararsız olabilir.

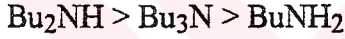
5. Asitlik veya bazlık sabitleri suya göre geliştirilmiş pH skalasının dışında olabilir.

Susuz ortam titrasyonlarıyla asit ve bazların asitlik ve bazlık kuvvetleri belirlenebilir [2]. Susuz ortamlarda yapılan titrasyonlarda bulunan sonuçlar sulu ortamlarda olduğu gibi kantitatif değil kalitatifdir. Çünkü bu titrasyonlarla elde edilen veriler kullanılan çözücüye göre değişmektedir [3]. Örnek olarak n-butilaminlerin Brönsted asitlerine karşı bazlık sırası çözücüye göre aşağıdaki gibi değişir.

Klorobenzen çözücüsünde:



Benzen çözücüsünde :



Sikloheksan çözücüsünde:



Burada çözücü değiştiğinde sıralama tamamen değişebilir [4]. Sulu ortamda HNO_3 ve HBr kuvvetli asitlerdir. Ancak HAc ortamında bu asitlerden HBr , HNO_3 den daha kuvvetli olur. Üre de sulu ortamda zayıf bir baz iken HAc de kuvvetli bir bazdır. Dolayısıyla çözücü seçimine dikkat edilmelidir.

Susuz ortam titrasyonları sulu ortamdaki titrasyonlardan çok farklı değildir. Sulu ortamdaki gibi dönüm noktası renk değişimiyle gözlenebilir. Örneğin asit veya baz özelliği gösteren, asidin konjuge bazına veya bazın konjuge asidine dönüşümü esnasında renk değiştiren organik boyar maddeler kullanılabilir [5].

Dönüm noktası tayininde potansiyometrik ve kondüktometrik metodlar kullanılır. Dikarboksilli asitlerin 1-propanoldeki TBAH ile titrasyonu, dikarboksilli asitlerin pridindeki çözeltisinin TBAH ile titrasyonu gibi kondüktometrik titrasyonların yanında farklı çözücülerdeki simetrik alifatik diaminler ve onların schiff bazlarının potansiyometrik titrasyonları [6], bazı fenolik ve naftolik asitlerin TBAH ve trietilamin ile pridin ortamında potansiyometrik ve kondüktometrik titrasyonları [7], karboksilik asitlerin 2-propanol ortamında kondüktometrik ve potansiyometrik titrasyonları [8] bu konuda yapılan çalışmalardan sadece birkaç tanesidir. Bu yöntemlere günümüzde termometrik ve redoksimetrik metodlarda ilave edilmiştir. Bu alandaki çalışmalardan birkaç tanesi şöyledir: Aminlerin asetonitril ortamında nitrozil perkloratla termometrik titrasyonları [9], aminlerin ve ürenin antimon pentaklorürle termometrik titrasyonları [10], aldehitlerin buzlu asetik asit

içindeki manganez (III) asetat ile redoksimetrik titrasyonu [11], hidrazin ve bazı hidrazin türevlerinin manganez (III) asetatın buzlu asetik asit içindeki çözeltisiyle redoksimetrik titrasyonu[12], antrasen ve antrasen türevlerinin buzlu asetik asit içindeki manganez (III) asetat ile redoksimetrik titrasyonu [13].

1.3. Susuz Ortamda Asit-Baz Titrasyonları

Asit-baz titrasyonları genelde sulu ortam titrasyonları ile sınırlandırılmıştır [5]. Titrimetrik reaksiyonların en önemli özelliklerinden birisi reaksiyonların tam olmasıdır. Asitlik ve bazlık sabitleri 10^{-8} ve daha küçük asit ve bazların titrasyonları bu şartı gerçekleştirmediğinden bu tür asitlerin titrasyonları susuz ortamda gerçekleştirilir [14].

Örnek olarak K_a ve K_b değerleri 10^{-7} den daha küçük ve 0.1M konsantrasyonundaki asit ve bazların titrasyonu için susuz ortam gereklidir. Çünkü bu asit ve bazların sulu ortamda yapılan titrasyonu sonucunda elde edilen titrasyon eğrisi yeterince keskin değildir [15].

Organik nötrelleşme reaksiyonları çok hızlı ve kantitatifdir. Dolayısıyla organik bileşiklerin nötrleşmesiyle ilgili bir çok metod bulunabilir. Bu metod, asidik yada bazik organik bileşiklerin standart bir organik asit veya bazla titrasyonunu içeren doğrudan titrasyonlar, ürünlerin veya reaktantların asidik veya bazik özelliğinin azaldığını gösteren doğrudan olmayan titrasyonlar olabilir.

1.4. Susuz Ortamda Asitlerin Titrasyonu

Bir çok organik bileşik uygun bir baz ile susuz çözücülerde titre edilebilecek kadar asidiktir. Susuz ortamda titre edilebilen bileşiklerden bazıları şunlardır: Sülfonik asitler ($ArSO_3H$), karboksilik asitler, fenoller ($Ar-OH$), enoller ($-COCH_2CO-$), imidler ($-CONHCOO$), bazı nitro bileşikleri ve sülfür ihtiva eden grupları içeren bileşikler titre edilebilir [15-16].

Titrasyon için kullanılacak çözücü titre edilen bileşiği kolayca çözmeli ve çözücü asidik özellik göstermemelidir. Karışım içindeki asitlerin başarılı şekilde titrasyonu için kullanılan çözücü karışımdaki asitleri seviyeleyecek derecede kuvvetli bazik olmamalıdır. Asitlerin titrasyonunda alkoller uygun çözücü olmasına rağmen bazı alkoller çözücü olarak çok asidiktir. Alkollerden t-butil alkol organik asitlerin titrasyonu için iyi bir çözücüdür. Bunun yanında çözücü olarak pridin, aseton, dimetil formamid, butilamin, metil izobutil keton örnek gösterilebilir [15].

Asitlerin titrasyonunda kullanılan titrantlar asidik özellik taşımayan bir çözücüde çözünen kuvvetli bir baz olmalıdır. Asitlerin titrasyonu için kullanılacak en iyi titrant TBAH'in izopropil alkol veya benzen-metil alkoldeki çözeltisidir [15]. Bunun yanında sodyum metoksidin benzen-metil alkol karışımındaki çözeltisinin titrasyonunda sodyum

trifenil metan da titrant olarak kullanılabilir. Asidik ve bazik bileşiklerin bazıları Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo.1. Titre Edilebilen Asidik ve Bazik Bileşikler

ASİTLER	BAZLAR
Alifatik karboksilik asitler	Alifatik aminler
Aromatik karboksilik asitler	Aromatik aminler
Fenoller	Alkoksitler
Enoller	Kuaterner amonyum hidroksit
İmidler	Poliaminler
Tiyöreler	Alkoloidler
Sülfonamidler	Aminoasitler
Sülfonikasıit	Antihistaminler
Fosfonikasıit	Ksantatlar
Arsenikasıitler	Fenotiazinler
Tiyofenoller	Schiff bazları
Barbitatlar	Hidrazitler
İnorganik asitler	N-, P- veya S- oksitleri

1.5. Susuz Ortamda Bazların Titrasyonu

Uygun şartlarda suda az iyonlaşan bazlar $pK_b = 10$ veya 11 (suda) susuz çözücülerde kolayca titre edilebilirler. Bir dereceye kadar da daha zayıf bazların titrasyonu özel teknikler kullanılarak gerçekleştirilebilir.

Titre edilebilen bileşikler alifatik aminler, aromatik aminler, azotlu heterosiklikler, bir çok asitlerin alkali metal ve amin tuzları ve bazı bazik bileşiklerdir.

Zayıf bazların titrasyonunda kullanılacak çözücü mümkün olduğu kadar az bazik özellik göstermelidir. Alkoller, alifatik aminler gibi orta kuvvetteki bazların titrasyonunda çözücü olarak kullanılır. Ancak anilin ve piridin gibi zayıf bazların titrasyonunda kullanılmazlar. Bazların titrasyonunda asetik asit mükemmel olarak geniş ölçüde kullanılır. Asetik asidin içerisinde, aminler, aminoasitler, karboksilli asitlerin Na^+ , K^+ , NH_4^+ tuzları, sodyum ve potasyumun Na_2SO_4 , $NaBr$, $NaCN$, Na_2CO_3 gibi anorganik tuzlar büyük başarıyla titre edilebilir.

Piridin ve anilin gibi zayıf bazların titrasyonunda nisbeten bazik özellik taşıyan su kullanılamaz. Piridin titrasyonu için çözücü olarak iyonlaşmayan ve dielektrik sabiti çok düşük olan dioksan kullanılır. Çok zayıf baz olan anilinin titrasyonunda ise çözücü olarak

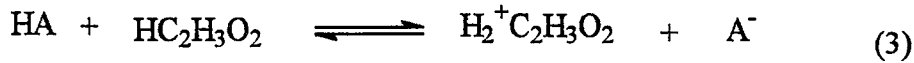
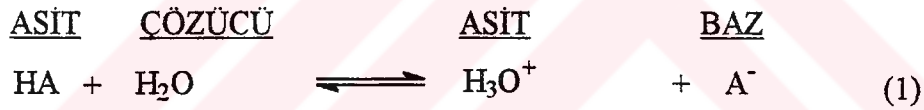
sadece buzlu asetik asit kullanılır. Bazların titrasyonunda buzlu asetik asit ve dioksan dışında asetonitril ve 1:1 oranında etilen glikol-izopropil alkol gibi çözücüler de kullanılabilir.

Bazların titrasyonunda kullanılacak titrant kuvvetli bir asit olmalıdır. HClO_4 bazların titrasyonunda çok yaygın olarak kullanılan kuvvetli bir titranttır [16]. Bunun yanında HCl , HBr , HNO_3 gibi mineral asitleri ve sülfonik asitler gibi asitler de titrant olarak kullanılabilir.

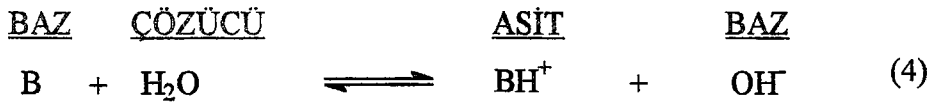
1.6. Susuz Ortam Çözücülerinin Seçimi

Susuz ortam titrasyonları incelenirse, pratik yönden titrasyon için uygun çözücü seçimi, teorik yönden çözücü içinde oluşan olayların bilinmesidir. Zayıf bir bazın titrasyonu incelenirse titrantın asitliği, maddenin bazlık özelliği çözücünün özelliğiyle belirlenir [17]. Bu nedenle maddeye ve titrantın özelliklerine göre uygun asit-baz özelliklerine sahip çözücüler seçilmelidir.

Kuvvetli asidik titrant H_2O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ çözücülerden birinde hazırlanabilir. HA asidi eğer HClO_4 veya HCl gibi kuvvetli bir anorganik asid ise çözücünün bazikliğindeki artış nedeniyle denge sağ tarafa doğru olur. Bu nedenle su kuvvetli baz olur. Asit olarak H_3O^+ oluşturur. Dolayısıyla asitler aynı kuvvete sahip olur. Sonuç olarak oluşan çözeltinin asitliği HA asidine bağlıdır. Bu durumda asetik asidin seviyeleme etkisi olmadığından HClO_4 , HCl 'den daha kuvvetli bir asittir.



B zayıf bazı üstteki üç çözücüde çözünürse aşağıdaki reaksiyonlar olabilir.



Oluşan BH^+ konjuge asidi ve OH^- , $CH_3CH_2O^-$ konjuge bazı CH_3CH_2OH veya H_2O asidi ve B bazından daha kuvvetli asidik ve bazik olduğundan (4) ve (5) nolu reaksiyonlar muhtemel değildir. Bu nedenle denge sola doğrudur, (6). reaksiyondaki BH^+ 'nin asitliği $HC_2H_3O_2$ 'ye ve $C_2H_3O_2^-$ nin bazikliği B'ye benzemesine rağmen sol tarafa doğru olmaz. Sonuç olarak üç çözücünden asetik asit çok iyi bir çözücüdür [17].

Kullanılacak çözücü pek çok maddeyi çözmelidir. Titrasyon sonunda oluşan maddeleri mümkün olduğu kadar iyi çözmelidir. Geniş potansiyel aralığı sağlamak için küçük otoprotoliz sabitine sahip olmalıdır. Bazı çözücülerin otoprotoliz sabitleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo.2. Bazı Çözücülerin 25°C deki Otoprotoliz Sabitleri

Çözücüler	K_s
Su	1.0×10^{-14}
Metanol	2.0×10^{-17}
Etanol	8.0×10^{-20}
Asetik asit	3.5×10^{-15}
Formik asit	6.3×10^{-7}
Sülfürik asit	1.4×10^{-4}
Amonyak	1.0×10^{-33}
Etilendiamin	5.0×10^{-16}
Piridin	—

Titrasyonlarda kararlı potansiyel okunabilmesi için çözücü yüksek dielektrik sabitine sahip olmalıdır. Çözücünün dielektrik sabiti yüksekse (polarlığı fazla) disosiasyon, düşükse assosiasyon eğilimi gösterir. Çözücünün dielektrik sabiti 6'dan az ise iyon çiftlerinin dissosiasyon sabitleri hızla azalır, pK değeri artar. Dielektrik sabiti 40'dan fazla ise iyon çifti oluşumu pratikte ihmal edilir [18].

Çözücü asidik veya bazik safsızlık içermemelidir. Yine çözücü titre edilebilen maddelerle reaksiyon vermemeli, uçucu ve viskoz olmamalı, iyi solvatize kabiliyetine sahip olmalıdır. Çözücü seçiminde titre edilecek bileşiğin çözünürlük ile ilgili özellikleri, ışığa duyarlılığı, asit-bazların sudaki sabitleri her zaman gerekli olmasa da bilinmesi gerekir [18]. Bazı çözücülerin dielektrik sabitleri Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo.3. Çözücülerin Dielektrik Sabitleri

Çözücüler	Karakteri	ϵ
1,4-Dioksan	inert	2.2
Benzen	inert	2.3
Kloroform	inert	4.8
n-Butilamin	bazik	5.3
Asetik asit	asidik	6.2
t-Butanol	amfiprotik	10.9
Piridin	bazik	12.5
Metil izobutil keton	inert	13.0
Etilendiamin	bazik	14.2
n-Butanol	amfiprotik	17.1
izo-Propanol	amfiprotik	18.3
Metanol	amfiprotik	32.6
Asetonitril	inert	37.5
Etilen glikol	amfiprotik	37.7
Su	amfiprotik	80.4

1.7. Susuz Ortam Çözücülerini ve Özellikleri

Çözücü denilince akla genelde su gelir. Bunun nedeni, suyun yakın zamanlara kadar kullanılan tek çözücü olması ve araştırmaların büyük bir kısmında sulu çözeltilerin kullanılmasıdır. Bunlara bakılarak su üniversal bir çözücü gibi görülse de, suda çözünmeyen maddeler de olduğundan üniversal bir çözücü değildir. Suda çözünmeyen maddeler genel olarak organik, daha az olarak anorganik maddelerdir. Sınırlı kalan böyle çalışmaları tamamlamak için yeni çözücülere ihtiyaç duyulmuş ve susuz (organik) çözücüler ön plâna çıkmıştır.

Su böyle maddeleri çözebilseydi bile, aynı sonuçlar alınamazdı. Zira çözücünden, başlıca asitlik, bazlık, hidrojen bağı donörlüğü ve akseptörlüğü gibi bir veya birkaç özelliği göstermesi istenir. Su tek çözücü olduğundan bu özellikleri sabittir. Ancak susuz çözücülerin sayısı çoktur ve bunlar karıştırılarak da kullanılabilir. İstenen özellikte çözücü elde edilebilir.

Susuz çözücülerin bütün özelliklerinin yanısıra özellikle elektron çifti donörlükleri ve akseptörlükleri çok önemlidir. Çünkü bunlardan yararlanılarak planlanan bir reaksiyonun sonucu hakkında önceden bir şeyler söylenebilir. Çözücülerin bu özellikleri çözünenin elektron yükü dağılımında önemli değişiklikler meydana getirmekte ve madde, özellikleri az çok farklı olan yeni bir madde gibi davranmaktadır [19].

1.8. Susuz Ortam Çözücülerinin Sınıflandırılması

Çözücüler genel olarak iki grup altında incelenir.

1. Organik çözücüler.
2. Anorganik çözücüler.

Çözücüler asidik ve bazik özelliğine göre iki grupta incelenebilir.

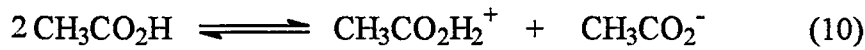
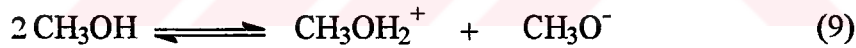
1.8.1. Amfiprotik Çözücüler

Amfiprotik çözücüler yapısında kısmen de olsa oynak proton ihtiva ederler. Bu çözücüler yarı iyonizasyon ve otoprotolize uğrarlar. Genel olarak otoprotoliz dengesi,



reaksiyonu ile karakterize edilir. Dengedeki SH_2^+ iyonuna liyonyum iyonu, S^- iyonuna liyat iyonu denir. Bu denge nedeniyle amfiprotik çözücüler hem asidik hemde bazik özellik gösterirler.

Amfiprotik çözücülere genel olarak su, etanol, metanol örnek olarak verilebilir. Bu çözücülerin otoprotoliz dengeleri şöyledir [20]:



Amfiprotik çözücülerde üç grupta incelenebilir.

1.8.1.1. Nötral Amfiprotik Çözücüler

Asidik ve bazik özellikleri karıştırılabilir derecede eşit olan çözücülerdir. Bu çözücüler hem hidrojen bağı akseptörü hemde donörüdür. Nötral amfiprotik çözücülere C_2H_5OH , CH_3OH [20], H_2O , $CH_3CHOHCH_3$, $HOCH_2CH_2OH$, $OHCH_2CH_2OCH_3$ gibi çözücüler örnek verilebilir.

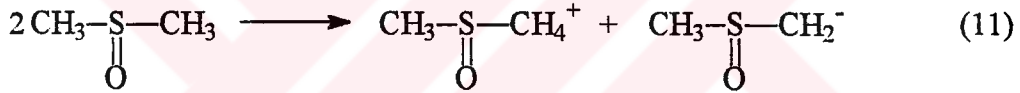
1.8.1.2. Asidik Amfiprotik Çözücüler

Bu tip çözücülere protojenik çözücüler de denir. Bu çözücüler sudan daha kuvvetli asidik ve daha zayıf baziktir. Bunlar iyi bir hidrojen bağı donörü ve çok kötü hidrojen bağı akseptörüdür. Asidik amfiprotik çözücülere CH_3COOH , CF_3COOH , HCOOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ ve susuz H_2SO_4 gibi çözücüler örnek olarak verilebilir.

1.8.1.3. Bazik Amfiprotik Çözücüler

Bu tip çözücülere protofilik çözücüler denir [20]. Bu çözücüler sudan çok daha kuvvetli bazik ve bundan dolayı sudan daha az asidiktir. Çok iyi hidrojen bağı akseptörü ve çok kötü hidrojen bağı donörüdür. Bazik amfiprotik çözücülere etilendiamin ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), sıvı amonyak, formamid gibi çözücüler örnek verilebilir.

DMSO sudan biraz daha bazik bir çözücü olmasına rağmen bunun liyat iyonu ($\text{CH}_3\text{SOCH}_2^-$) suyun hidroksit iyonundan daha kuvvetli bir baz olduğundan bazik amfiprotik çözücü içerisinde yer alır;



1.8.2. Aprotik Çözücüler

Aprotik çözücülerin diğer bir adı inert çözücülerdir. İntert çözücüler pratik olarak asit özelliği göstermeyen çözücülerdir. Ancak organik çözücüler genellikle asidik olduğundan bu tanımlama pek geçerli değildir.

Aprotik çözücüler çözdüğü maddenin asitlik ve bazlığını etkileyen ve kendi içlerinde bir dengeye varamayan çözücülerdir. Aprotik çözücülerin dipol momentleri genellikle büyüktür. Bu nedenle bu çözücüler analitik kimya yönünden çok önemlidir. Dipol momentlerinin büyük olması nedeniyle bu tip çözücülere dipolar aprotik çözücüler denir.

Sudan kuvvetli asitlerle titre edilemeyecek kadar zayıf olan bazlar, protejen veya amfiprotik çözücüler içinde, sudan daha kuvvetli bazlarla titre edilemeyecek kadar zayıf olan asitler ise, protofilik veya amfiprotik çözücüler içinde titre edilebilirler. Bu nedenle asitlerin ve bazların titrasyonunda kullanılabilen genel amaçlı "üniversal" çözücülerdir [18].

Aprotik çözücülere benzen, karbontetraklorür, toluen, petrol eteri gibi çözücüler örnek verilebilir.

Aprotik veya inert çözücülerini üç grupta incelemek mümkündür:

1.8.2.1. Asidik Aprotik Çözücüler

Örnek: CH_3NO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$

1.8.2.2. Bazik Aprotik Çözücüler

Örnek: DMF, DMSO, pridin

1.8.2.3. Nötral Aprotik Çözücüler

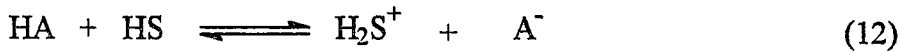
Örnek: Dioksan, benzen, ksilen, toluen, metil etil keton, kloroform, nitrobenzen

İyonlaşmayan çözücü türlerinden bir grubu bazik özelliğe sahiptirler, asidik özellikleri yoktur ve otoprotolize uğramazlar [21]. Bazik fakat asidik olmayan çözücülere eter, dioksan, ketonlar, pridin örnek verilebilir [20].

1.9. Susuz Ortam Çözücülerinin Seviyeleme ve Farklandırma Etkisi

Bir asidin protolizinin ne derecede olacağını iki faktör etkiler; birincisi, asidin kendi kuvvetidir. Bu kuvvet asidin proton verme eğilimidir. İkincisi, çözücünün baziklik özelliğidir. Bu özellik, bazın bir proton alma eğilimidir. Çözücünün bazikliği yüksek ise o zaman asidin proton verme kuvveti çok düşük olsa bile çözücüye protonlarını tamamen verebilir. Bunun sonucundada çözücü içerisinde kuvvetli asit olarak davranabilir [5].

Benzen gibi aprotik çözücülerde yük transferi madde ile çözücü arasında yer almayabilir. Bu nedenle bir maddenin asidik veya bazik özelliklerini bu tür bir çözücü etkilemez. Ancak amfiprotik çözücülerde çözücü moleküllerinin bir proton alması veya vermesi maddenin asidik veya bazik gücünü çokça değiştirir. Örneğin HA asidi HS çözücüsü içinde,



dengeğini oluşturur. HA asidi H_2S^+ 'dan daha kuvvetli asit ise HA protonunu kolayca çözücüye verir. Bu nedenle tamamen iyonlaşır. Çözücünden daha kuvvetli asitliğe sahip farklı asitler de tamamen iyonlaşacaklar ve benzer asitlik kuvvetine sahip olacaklardır. Buna da seviyeleme etkisi denir.

Suda perklorik asit, sülfürik asit, hidroklorik asit ve nitrik asit aynı derecede kuvvetli asitlerdir. Bu asitlerin gerçek asitlik kuvvetlerini ayırmak mümkün değildir. Fakat buzlu asetik asit içinde asitlik kuvvetleri farklı olacaktır. Buzlu asetik asit sudan daha zayıf bazik

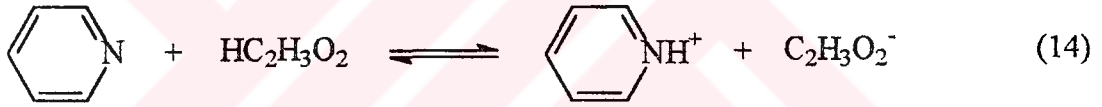
ve $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$, H_3O^+ 'dan daha kuvvetli asidiktir. Dolayısıyla mineral asitleri buzlu asetik asit içinde tamamen çözünmezler. Bu nedenle asitlik kuvvetleri bakımından farklılık gösterirler. Buna farklandırma etkisi denir. Mineral asitleri buzlu asetik asit içinde asitlik kuvvetindeki artışa göre şöyle sıralanır:

Perklorik asit > sülfürik asit > hidroklorik asit > nitrik asit.

Aynı düşünce bazlar ve diğer çözücüler içinde geçerlidir. Örneğin asetik asit suda zayıf asit iken sıvı amonyak içinde perklorik asit kadar kuvvetli bir asittir [16].

1.9.1. Seviyeleme Etkisi

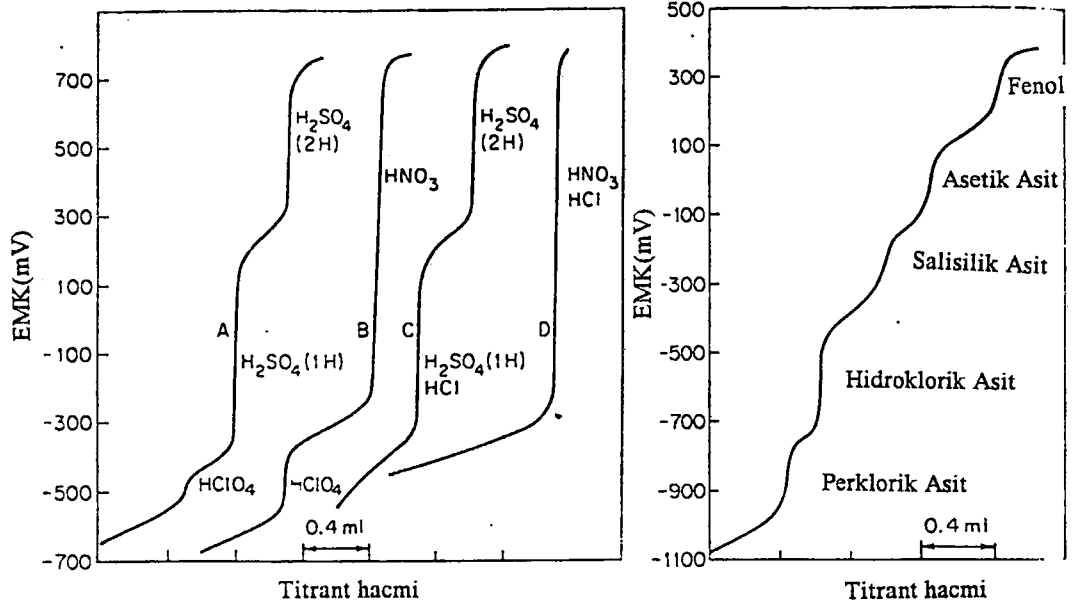
Asidik ve bazik çözücülerin bazıları seviyeleme etkisi gösterdiğinden asit veya baz karışımlarını farklandırmazlar. Bundan dolayı çözücülerin kullanılmasında güçlüklerle karşılaşılır. Örneğin butilamin ve pridinin toplam bazikliği titrasyon sırasında asetat iyonu olduğundan buzlu asetik asit kullanılarak belirlenir.



Butilamin veya etilendiamin gibi bazik çözücüler asitler için seviyeleyici çözücülerdir. Genel olarak çok asidik (veya bazik) çözücüler bazlar (veya asitler) için büyük ölçüde seviyeleme etkisi yapar. Bu tip çözücüler bir bileşiğin çok zayıf asidik (bazik çözücü) veya bazik (asidik çözücü) özelliklerini ortaya çıkarmada kullanılabilir [17].

1.9.2. Farklandırma Etkisi

Asidik veya bazik özelliği zayıf olan aprotik çözücüler seviyeleme sorununu giderebilirler. Kuvvetli asit karışımlarının analizi için uygun metod bulunabilir. Diğer önemli husus H_2SO_4 'ün her bir protonunun titrasyonla koparılmasında potansiyel fark büyüktür. HClO_4 için potansiyel aralığı 1400 mV (-700 den +700) dur. Ketonlar çözücü olarak farklandırma özelliğine sahiptirler. Farklandırma etkisi gösteren ketonlara örnek olarak gösterilebilecek çözücülerden diğer bir tanesi metil izobutil ketondur. Kuvvetli ve zayıf asitlerin metil izobutil keton çözücüsündeki TBAH ile titrasyonları Şekil 1'de gösterilmiştir [17].



Şekil 1. Kuvvetli ve zayıf asitlerin metil izobutil ketondaki çözeltilerinin TBAH ile titrasyonu.

1.10. Amfiprotik Çözücülerde Nötralleşme Titrasyonları

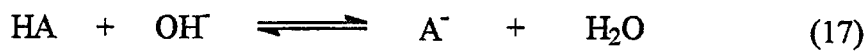
Suda zayıf bir baz olan B nin standart kuvvetli asit ile H_3O^+ titrasyonu şöyle gösterilebilir:



Bu tepkimenin denge sabiti,

$$K_d = \frac{[BH^+]}{[B][H_3O^+]} = \frac{K_b}{K_{su}} \quad \text{dir.} \quad (16)$$

Bu tepkimenin denge sabiti B'nin bazik ayrışma sabiti ile suyun iyonlar çarpımı sabitinin oranına eşittir [21]. Bunun tersini düşünerek HA zayıf asidinin kuvvetli bir bazla yani OH^- bazı ile titrasyonu şöyle gösterilebilir:

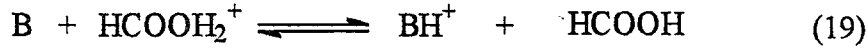


Bu reaksiyonun denge sabiti ise:

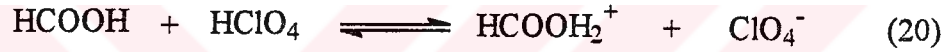
$$K_d = \frac{[A^-]}{[HA][OH^-]} = \frac{K_a}{K_{su}} \quad \text{olur.} \quad (18)$$

Yukarıda yazılan dengelerin her ikisinde sol tarafa doğru ilerler. Dengeyi sağ tarafa kaydırmak için çözücülerini değiştirmek yeterlidir. Örnek olarak su yerine formik asit alınırsa çok zayıf baz dengesi büyük ölçüde sağ tarafa doğru kayar [14].

Benzer bağıntılar susuz ortamdaki reaksiyonlar için çıkarılabilir. Zayıf olan B, susuz formik asitte çözünmüş kuvvetli bir asitle titre edilirse aşağıdaki denklem yazılabilir.



Denklemden HCOOH_2^+ sulu ortamdaki H_3O^+ 'un benzeri olan çözücülü protonu gösterir. Kuvvetli asit olarak HClO_4 'in formik asitte çözünmesi aşağıdaki şekilde olur.



(19) denkleminin için denge sabiti ,

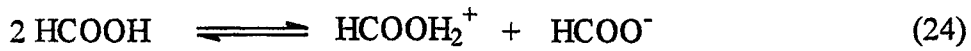
$$K_d = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}][\text{HCOOH}_2^+]} = \frac{K_b}{K_s} \quad \text{olur.} \quad (21)$$

Burada K_b bazın formik asitteki ayrışma sabitidir ve



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{B}]} \quad (23)$$

ifadeleri ile belirtilir. Diğer yandan K_s ise formik asidin otoprotoliz sabitidir ve

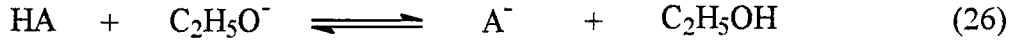


$$K_s = [\text{HCOOH}_2^+][\text{HCOO}^-] \quad (25)$$

şeklinde ifade edilir.

Suyun iyonlar çarpımında olduğu gibi çözücü derişimi HCOOH genellikle değişmez ve K_s değerinin içindedir.

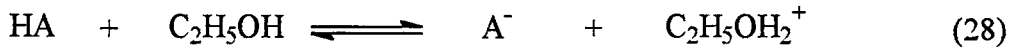
Zayıf HA asidinin sodyum etoksidin etanoldeki çözeltisi ile titrasyonu da şöyle gösterilebilir:



Bu tepkimenin denge sabiti şöyle yazılabilir.

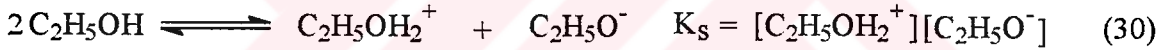
$$K_d = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]} = \frac{K_a}{K_s} \quad (27)$$

Asidin etanoldeki K_a ayrışma sabiti,



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+]}{[\text{HA}]} \quad (29)$$

şeklinde ve K_s etanolün otoprotoliz sabitide



şeklinde ifade edilir.

Verilen iki örnek tepkimelerin tamamlanması için, titre edilen maddenin ayrışma sabiti ile çözücünün otoprotoliz sabitine bağlı olduğunu gösterir. Ayrışma sabiti küçük olan çözücülerde titrasyon yapmak daha uygundur. Ayrıca asitlik veya bazlık sabitinin büyük olduğu çözücülerde asit-baz reaksiyonlarının olma ihtimali yüksektir. Bu iki sabitin birbirinden bağımsız olmaması susuz ortam titrasyonu için daha çok amfiprotik çözücülerin seçilmesine sebep olur [21].

1.11. Asitlik-Bazlık Üzerine Dielektrik Sabitinin Etkisi

Bir çözücünün dielektrik sabiti, onun zıt yüklü parçacıkları birbirinden ayırma yeteneğini ölçer. Suyun dielektrik sabiti, 78.5 iken asetik asitte 6.2 dir. Sudaki pozitif yüklü bir iyonu negatif yüklü bir iyondan, yani H^+ iyonunu OH^- iyonundan ayırmak için çok az miktarda enerjiye ihtiyaç vardır. Asetik asitte ise bu işlemi gerçekleştirmek için çok daha büyük enerjiye ihtiyaç vardır.

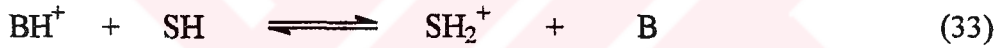
İyonlaşma işlemi zıt yüklü parçacıkları oluşturduğuna göre çözücünün dielektrik sabiti çözünen asit veya bazların kuvvetlerinin belirlenmesinde önemli rol oynar. Çözücünün dielektrik sabitinin büyümesi yüksüz asit veya bazın asitlik veya bazlık sabitini artırır. Örnek olarak yüksüz zayıf bir asit olan HA, amfoter (amfiprotik) çözücü olan SH da çözüldüğünde,



denge gereğince SH_2^+ , A^- yüklü parçacıkların ayrılmasını gerektirir. Aynı durum yüksüz B bazı içinde aşağıdaki denge gereğince geçerlidir.



Ancak asit veya baz iyonikse (BH^+ , A^- gibi) ve bir yük ayrışması gerektirmiyorsa dielektrik sabitinin asitlik veya bazlık üzerine herhangi bir etkisi olmaz. Örnek olarak denge, çözücünün (SH) dielektrik sabitindeki değişmelerle değişikliğe uğramaz[14-21]



1.12. Çözücünün Asitlik veya Bazlığının Çözünen Davranışına Etkisi

Formik asit, asetik asit ve sülfürik asit iyi birer proton vericidirler. Bundan dolayı asidik çözücülerdir. Bu çözücülerde çözünenin asidik özelliği azalırken bazik özelliği artar. Asidik bir çözücü bazların bazikliğini artırırken asitlerin asitliğini zayıflatır. HCl suda kuvvetli asit iken buzlu asetik asitte kısmen ayrıştığından zayıf asittir. Suda zayıf olan asit ise, asidik çözücüde çok daha zayıflar.

Etilendiamin, sıvı amonyak gibi çözücüler kuvvetli proton alıcıdır. Bu nedenle bazik olarak sınıflandırılırlar. Fenol suda zayıf bir asit iken (ayrışma sabiti yaklaşık 10^{-10}) etilendiamin içinde standart bir baz ile titre edilecek kadar kuvvetlenir. Bu tür çözücülerde de bazların kuvveti azalır [21].

1.13. Aprotik (İnert) Çözücülerde Nötralleşme Titrasyonları

Aprotik çözücüler ne proton alırlar ne de verirler. Bu nedenle titrasyonda bir proton için rekabete girmezler. Bu özellikleri uygulamada yararlıdır. İnert çözücülerin otoprotoliz

sabitleri sıfıra yakındır. Aprotik çözücülerde nötralleşme reaksiyonları hemen hemen tamdır. Reaktif ve örnekler aprotik çözücülerde çok az çözüldüğü için çok az kullanılır [14].

Örnek olarak etilen glikol ve piperidin glikolün hidrokarbon veya klorlanmış hidrokarbon ile yaptığı 1:1 karışımları organik asitlerin alkali tuzları için çok iyi bir çözücü iken aynı çözücülerdeki standart perklorik asit çözeltileri bu tuzların titrasyonu için kullanılır. Bu karışımlara örnek olarak benzen-metanol karışımı verilebilir. Karışım zayıf asitlerin titrasyonunda yaygın olarak kullanılır [21].

1.14. Bazik Fakat Asidik Olmayan Çözücülerde Nötralleşme Titrasyonları

Bazik susuz ortam olarak pirdin, etilendiamin, butilamin, DMF, aseton, metil izobutil keton, etilen glikol ile izopropil alkolün 1:1 karışımları kullanılabilir. Çeşitli kuvvetdeki bazik çözünenler bu çözücülerle birlikte kullanılır. Örneğin benzen-metanol karışımındaki standart sodyum metoksit çözeltisi, bu çözücülerin bazılarında çözünen, zayıf asitlerin titrasyonunda yararlı olduğu görülmüştür.

Etilendiaminde çözünmüş sodyum amino etoksit bazı fenollerin ve birçok zayıf karboksilli asitlerin tayininde kullanılmaktadır. Benzen-metanol karışımındaki TBAH'in ayarlı çözeltisi zayıf bazların titrasyonunda kullanılabilir.

Bütün karboksilli asitler bazik çözücülerde kolayca tayin edilebilir. Fenollerin çoğunda da bu durum geçerlidir. Ayrıca amonyum tuzları, alifatik ve aromatik amin tuzları dahil birçok zayıf bazların tuzları etilendiamin ve dimetil formamid içinde titre edilebilirler. Bazı enoller ve imidlerde bu çözücülerde titre edilebilirler [21].

1.15. Asitlerin Titrasyonunda Kullanılan Çözücü ve Titrantlar

1.15.1. Çözücüler

İnert çözücülere; benzen, toluen, klorobenzen, metil izobutil keton, metil etil keton, aseton, asetonitril gibi çözücüler örnek olarak verilebilir.

Bazik veya amfiprotik çözücülere ise; etilendiamin, n-butilamin, pirdin, dimetil formamid, 1,4-dioksan, etil eter, t-butanol, izopropanol, n-propanol, n-butanol, etanol, metanol, propilen glikol gibi çözücüler örnek olarak verilebilir [22].

1.15.1.1. Dimetil Formamid (DMF)

DMF oldukça bazik ve iyonlaşmayan bileşiklerin karışımları için mükemmel bir çözücüdür. DMF esasen kokusuz ve temizlenmeye ihtiyaç duyulmayacak kadar saftır [20]. Çözücü çok zayıf asidik özellik gösterir. Ancak, liyat iyonu dayanıksız olduğundan aprotik çözücüler arasında yer alır.

DMF asit, asit analogları ve asit karışımlarının titrasyonu için uygun bir çözücüdür. DMF bütün titrasyonlarda çözücü olarak tavsiye edilir. Ayrıca pek çok organik maddeyi ve birçok tuzu da içine alarak iyi bir şekilde çözer. Ancak çok zayıf organik asitler için oldukça bazik bir çözücüye ihtiyaç vardır. Titrasyonda titrant olarak sodyum metoksidin benzen-metanol içindeki çözeltisi kullanılır [20].

Dimetil formamidin en büyük dezavantajı, çözücü su içerdiği zaman içinde bulunan su ile hidrolize uğrayarak formik asit ve dimetil amin vermesidir.

1.15.1.2. Metil İzobutil Keton

Kuvvetli ve zayıf asit karışımlarının titrasyonu için geniş ölçüde kullanılan bir çözücüdür [20]. Bunun yanında azotlu bileşiklerin titrasyonunda da kullanılabilir. Yapılan çalışmalar onbeş farklı asit karışımını 2-propanoldeki TBAH çözeltisi kullanılarak başarıyla titre edilebildiğini göstermiştir. Bazılar ise dioksandaki HClO_4 ile titre edilir.

Asetik asit içinde perklorik asit, sülfürik asitten 200 kat daha kuvvetli olmasına rağmen bu durum perklorik asit ile sülfürik asidin titrasyonla kademeli olarak birbirinden ayrılması için yeterli değildir. Fakat metil izobutil keton içinde TBAH titrant olarak kullanılırsa üç kademe elde edilir. Birinci kademe perklorik asitten, diğer iki kademe sülfürik asidin iki protonunun kademeli olarak titrasyonundan elde edilir. Sülfürik asidin ikinci protonunu asetik asitte titre etmek için çok zayıftır [20].

1.15.1.3. t-Butil Alkol

t-Butil alkol zayıf asitlerin titrasyonunda yaygın olarak kullanılan bir çözücüdür. Çözücünün solvatize kabiliyeti asitlerin titrasyonu esnasında homokonjugasyonu önleyecek kadar iyidir. Bu özelliğinden dolayı karboksilli asit, fenol karışımlarının titrasyonunda kullanılabilir. Homokonjugasyon reaksiyonu dönüm noktalarının daha az belirgin olmasına neden olur. Bu durum çözücüler arasında t-butil alkole belirgin bir avantaj sağlar. Ayrıca t-butil alkolün büyük potansiyel aralığa sahip olması çok küçük otoprotoliz sabitine sahip olduğunu gösterir.

t-Butil alkol diğer alkollerden daha baziktir. Dolayısıyla fenoller gibi daha zayıf asitlerin titrasyonunda kullanılır. t-Butil alkolde asitler genel olarak 2-propanolde çözünmüş kuarterner amonyum hidroksitle titre edilirler.

t-Butil alkolde yapılan titrasyonlarda kararlı potansiyeller elde edilir. Buda sık sık kararsız bazik potansiyellerin okunduğu pridin, aseton gibi çözücülere ters bir durumdur. Sülfürik asit ve diğer kuvvetli asitler t-butil alkolde kantitatif olarak tayin edilebilirler.

1.15.2. Titrantlar

Bazik titrantlara; tetraalkil amonyum hidroksitler veya alkoksitler, tetrabutil amonyum hidroksit veya alkoksitler, potasyum metoksit, sodyum metoksit, sodyum amino etoksit, tetrametil guanidin, difenil guanidin gibi örnekler verilebilir [22].

1.15.2.1. Tetrabutilamonyum Hidroksit (TBAH)

TBAH çözücü karışımları veya izopropil alkolde çözünen ve çok kullanılan bir titranttır. Bunun nedeni bir çok çözücüde çözünebilmesi ve çok kuvvetli bir baz olmasıdır. Tetrabutil amonyum iyodat ile Ag_2O reaksiyonundan kolayca hazırlanır. Oluşan gümüş iyodat süzülür. Fazlalık Ag_2O dir.

1.15.2.2. Sodyum Trifenil Metan

Sodyum trifenil metan TBAH ve sodyum metoksitten çok daha kuvvetli bir titranttır. Avantajı, eter veya aromatik hidrokarbonlar içinde çözünebilir ve bu nedenle reaksiyonun sonunda alkolik safsızlıklar oluşmaz. Sodyum trifenil metan koyu kan kırmızısı renginde ve indikatör olarak kullanılır. Nem ve oksijen etkisiyle kendiliğinden bozunur ve kantitatif olarak kullanılması güçleşir [20].

1.16. Bazların Titrasyonunda Kullanılan Çözücü Ve Titrantlar

1.16.1. Çözücüler

İnert çözücülere; n-hekzan, siklohekzan, dioksan, karbon tetraklorür, benzen, kloroform, klorobenzen, metil izobutil keton, metil etil keton, aseton, asetonitril gibi çözücüler örnek verilebilir.

Asidik veya amfiprotik çözücülere ise; formik asit, asetik asit, propiyonik asit, asetik anhidrit, nitrometan, nitrobenzen, etilen glikol, propilen glikol, izopropanol gibi çözücüler örnek verilebilir [22].

1.16.1.1. Asetik Asit

Asetik asit kullanılan çözücüler içinde en önemlilerinden biridir. Asetik asidin dipol momenti 0.8 D, dielektrik sabiti 6, d.n. -16.6, k.n. 117.7°C gibi özellikleriyle geniş çalışma alanı sağlayan amfiprotik çözücüdür. Bu nedenle asetik asit birçok organik ve anorganik bileşikler için mükemmel bir çözücüdür. Asetik asit, su ve asetonitrilden çok daha asidik

olması ve çok daha düşük dielektrik sabitine sahip olması bakımından farklıdır. Asetik asit suya benzer bir çözücüdür. Kendiliğinden iyonlaşabilir, yapısından bir proton koparılmasıyla kendisiyle analog olan CH_3COO^- iyonu oluşur.

Dielektrik sabitinin çok küçük olmasından dolayı bu asit iyonik reaksiyonlar için iyi bir ortam değildir. Çünkü iyon çifti asetik asidi büyük ölçüde assosiye hale getirir. Lityum tuzları dışında öteki anorganik tuzları pek iyi çözmez. Çözme işlemi çoğunlukla tuzun katyonunun solvatlaştırılmasıyla gerçekleşir.

Asetik asit, zayıf bazların titrasyonunda çözücü olarak geniş bir aralıkta kullanılır. Pekçok bazı kolayca çözer ve indikatörle veya potansiyometrik yöntemle titrasyonlarda dönüm noktaları genellikle keskindir.

Asetik asit pek çok baz için dengeleme çözücüsüdür. Çok zayıf baz karışımları hariç bazları farklandırma titrasyonları asetonitril ve aseton gibi asidik çözücülerde yapılmalıdır. Bunu yanı sıra asetik asidin farklandırma etkisi de vardır. Suda kuvvetli olarak bilinen asitler asetik asitte farklandırılabilir. Özet olarak asetik asidin, kuvvetli ve orta kuvvetli bazlar üzerinde seviyeleme, zayıf ve çok zayıf bazlar üzerinde farklandırma etkisi vardır [22]. Asetik asidin seviyeleme ve farklandırma etkisi yaptığı bazı bazlar Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo.4. Asetik asidin Seviyeleme ve Farklandırma Etkisi Yaptığı Bazlar

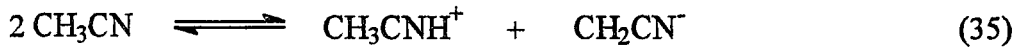
Baz	pK_a	Asetik Asidin Etkisi
Guanidin	0.5	Seviyeleme
Piperidin	2.8	Seviyeleme
Piridin	8.8	Seviyeleme
p-Kloroanilin	10.1	Geçiş durumu
m-Kloroanilin	10.5	Farklandırma
m-Nitroanilin	11.4	Farklandırma
o-Kloroanilin	11.4	Farklandırma
p-Nitroanilin	13.0	Farklandırma
Üre	13.5	Farklandırma
o-Nitroanilin	14.2	Farklandırma
Asetamid	14.5	Farklandırma

1.16.1.2. Asetonitril

Asetonitril kimyasal yapıdaki farklılıkların yanısıra çözücü olarak sudan kendisini ayıran şu özelliklere sahiptir. Asetonitril sudan daha zayıf asidik ve bazik, otoprotoliz sabiti, dielektrik sabiti daha küçüktür. Bu çözücü üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda otoprotoliz

sabitanın $K_s = 10^{-28.6}$ olduğu belirlenmiştir. Otoprotoliz sabitanın tam değeri şüpheli olabilir. Çünkü KOH gibi kuvvetli bazlar asetonitrilde hemen hemen hiç çözünmez. Na ve K metaliyle CH_2CN^- 'nin yeterli konsantrasyonda üretmek için herhangi bir deneme çözücünün polimerizasyonuna yol açar.

Otoprotoliz sabiti $10^{-28.6}$ olarak kabul edilirse, pH aralığı 0-28.6 ve pH 14.3 de nötral olarak kabul edilir. Bundan dolayı potansiyometrik titrasyonlarda geniş bir bölge verir. Asetonitril bu özelliği nedeniyle farklı kuvvetteki asit baz karışımlarının tayininde daha avantajlıdır. Asetonitril iyonlaşabilen amfiprotik bir çözücüdür. Asetonitrilin iyonlaşma denklemini aşağıdaki gibidir.



Çözücü sudan daha zayıf asidik ve bazik olduğundan kuvvetli asitleri dengelemez. Ancak asitlik kuvvetlerinde farklılık gösterir. Asetonitril içindeki bazı asitlerin asitlik kuvvetleri kuvvetlilik sırasına göre şöyledir:

Asetikasit < pikrik asit < perklorik asit

Hidrobromik asit > hidroklorik asit > sülfürik asit > okzalik asit > benzoik asit > asetik asit [22].

Perklorik asit, sülfürik asit gibi asitler asetonitril ortamında dayanıklı değildir. Ancak sülfürik asit ve daha zayıf asitler olursa bu asitlerin asetonitril içindeki çözeltileri oldukça dayanıklıdır. Asetonitril ortamında yapılan titrasyonlarda perklorik asidin asetik asit içindeki çözeltisi kullanılır. Titrasyon esnasında ortamda perklorik asit fazlası olduğunda sabit bir potansiyel okunamaz. Bunun nedeni asidin bozunmasıdır. Perklorik asidin asetonitrildeki çözeltisi dayanıklı olmasada, titrasyon eğrilerindeki dönüm noktası çok keskindir. Birçok halde dönüm noktası gözle izlenebilir. Bu nedenle asetonitril ortamında, kullanılabilecek birçok indikatör bulunmuştur.

HCl ve diğer kuvvetli asitler asetonitrilde çok fazla iyonize olurlar [23]. Asetonitrilin daha düşük dielektrik sabiti kısmen dissosiyeye olan iyon çiftlerinin oluşmasına sebep olur. İyon çiftindeki her bir tür tam bir negatif ve pozitif yük taşır. Ancak serbest iyonlar gibi hareketli olmasına rağmen esasta akım iletmez. Çözeltide molekül gibi davranır.

1.16.1.3. Glikol-Hidrokarbonlar

Karışık çözücülerden glikol-hidrokarbon çözücüsü Palit tarafından geliştirilmiştir. Çözücü eşit hacimde glikol ve hidrokarbondan oluşur. Glikol olarak etilen ve propilen glikol, hidrokarbonlardan 2-propanol veya kloroform kullanılır. Karışımdaki glikoller iyi solvatize kabiliyetine sahiptir. Örnek olarak karboksilik ve dikarboksilik asit tuzlarını iyi çözer. Hidrokarbonlar vizkoziteyi azaltır. Bu çözücü karışımında bazlar HClO_4 ve HCl ile

asitler ise NaOH ile titre edilir. Ayrıca anilin ve fenol gibi zayıf asit ve bazlarda bu çözücü karışımında titre edildiğinde çok keskin dönüm noktası vermezler.

1.16.2 Titrantlar

Asidik titrantlara; perklorik asidin dioksandaki veya buzlu asetik asitteki çözeltisi, alkil sülfonik asitler, p-toluen sülfonik asit, 2,4-dinitrobenzen sülfonik asit, 2,4,6-trinitro-benzen sülfonik asit, florosülfonik asit, triflorometan sülfonik asit gibi örnekler verilebilir [22].

1.16.2.1. Perklorik Asit

Perklorik asit, asetik asit ve bazik diğer çözücüler içindeki titrasyonlarda tercih edilir. Çünkü perklorik asit mineral asitleri içinde en kuvvetlisidir. Su ve diğer bazik çözücülerin seviyeleme etkisi nedeniyle perklorik asit diğer mineral asitleri içinde en kuvvetlisidir. Perklorik asidin asetik asit içinde verdiği potansiyel aralığı HCl'den büyük, HNO₃'den çok daha büyüktür.

Titrant olarak perklorik asidin çözeltisi titrasyona bağlı olarak çeşitli çözücülerde hazırlanabilir. Çözücülerden asetik asit, nitrometan, kloroform ve başka birçok çözücüdeki zayıf bazların titrasyonu için çoğunlukla kullanılır. Titrant olarak perklorik asidin (yaklaşık HClO₄.2H₂O) asetik asit içindeki (%70-72'lik) istenilen çözeltisi hazırlanır. Genellikle 0.01 - 0.05M'lık bir çözeltisi titrant olarak kullanılır. Eğer zayıf baz titre ediliyorsa perklorik asit ilavesiyle ortaya çıkan su, ilave edilen ayarlı miktarda asetik anhidrit ile birlikte uzaklaştırılır. Asetik anhidrit ile su arasındaki asit-katalizör reaksiyonu oldukça hızlıdır. Titre edilen primer veya sekonder amin olduğunda asetik anhidritle reaksiyona girebilir. Önemli olan asetik anhidritin fazlasından kaçınmaktır. Doğru olarak hazırlanan titrantlar uzun süre bozunmazlar.

Bazen perklorik asidin asetik asit içindeki çözeltisi bazı baz karışımları üzerindeki seviyeleme etkisinden dolayı istenmez. Bu durumlarda HClO₄ ün 1,4 dioksandaki çözeltisi iyi bir titrant olarak kullanılır [15].

1.16.2.2. Sülfonik Asitler

Sülfonik asitler bazların titrasyonunda başarıyla titrant olarak kullanılmışlardır. Sülfonik asitlerin asetik asit ve metil izobutil keton gibi çözücülerde çözünebilirler. Bu çözücülerde çözünen sülfonik asitler titrant olarak perklorik asitten daha zayıf ve kısa dönüm noktalı potansiyel eğrileri verirler. Sülfonik asitler 12 çeşittir. Bunlardan asetik anhidrit içeren çözücü karışımını titre etmekte kullanılan 2,4,6-trinitrobenzen sülfonik asit titrant olarak perklorik asidin kuvvetine eşittir. Diğer bir sülfonik asit olan 2,4-dinitrobenzen

sülfonik asidin asitlik kuvveti yine perklorik asidin kuvvetine yakındır. Aromatik sülfonik asitlerin perklorik aside göre avantajı birçok organik çözücüde çözünebilmesidir. Asetik asitteki perklorik asit titrantı kadar kuvvetli bir titrant da triflorometan sülfonik asidin buzlu asetik asitdeki çözeltisidir. Bu titrant da pahalı olması nedeniyle perklorik asitten avantajlı değildir [23].

1.17. Potansiyometrik Titrasyonlar

Potansiyometrik (elektrometrik) titrasyonların esası meydana gelen reaksiyon sonunun EMK değişmesinden yararlanılarak tayinidir [24]. pH'sı ölçülen bir çözelti asit veya baz ile titre edilirse pilin EMK, yani pH metreden okunacak pH değeri değişecektir. Böyle bir değişme grafik üzerinde gösterilerek asit-baz titrasyonu yapılabilir. Bu bir potansiyometrik titrasyondur. Şayet kullanılan pil belirli değerlikte bulunan herhangi bir iyonla karşı duyarlı ise ve çökme veya redoks yolu ile ortamdan çıkartılabiliyor ise, bu iyonu da potansiyometrik olarak tayin etmek mümkündür.

Asit-baz titrasyonlarında indikatör kullanılarak dönüm noktası belirlenir. Bu indikatörle dönüm noktası belirlenemeyen bulanık, renkli ve çok seyreltik çözeltilerde ve her türlü elektrolitlere potansiyometrik titrasyonlar uygulanabilir. Aynı zamanda titrasyon baştan sona kadar takip edilerek varsa yan reaksiyonlar ve bozucu reaksiyonlar tesbit edilebilir. Bunun yanı sıra elde edilen titrasyon eğrilerinden faydalanılarak o maddelerin çözünürlük ve ayrışma sabitleri de hesaplanabilir. Potansiyometrik titrasyonların en büyük dezavantajı diğer indikatörlü titrasyon metodlarına göre daha çok zaman almasıdır.

Potansiyometrik titrasyonlarda pH ölçümleri kullanılan elektrotlar yardımıyla yapılır. Kullanılan elektrotları şöyle sıralayabiliriz:

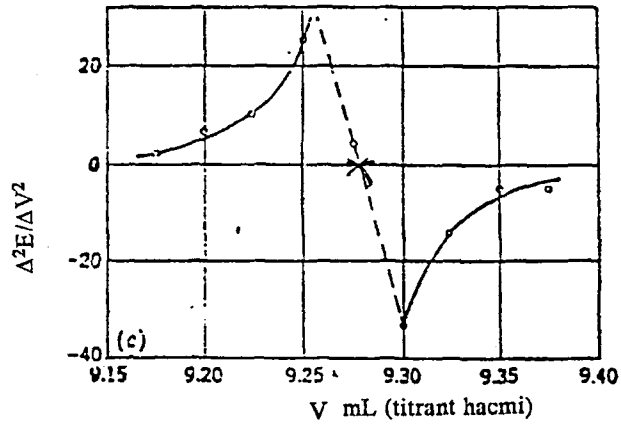
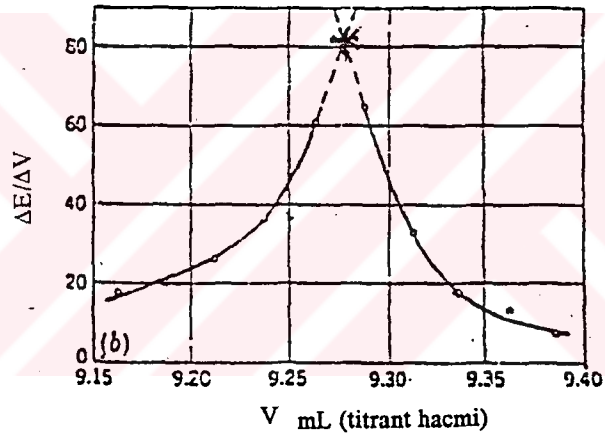
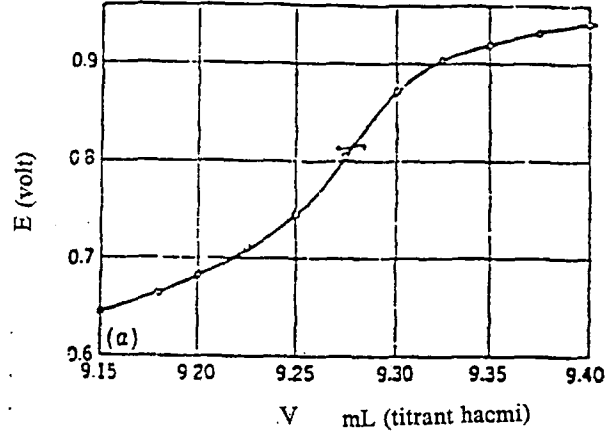
Cam elektrotlar, bir cam yüzeyle sulu çözelti arasında bir gerilim bulunmasına ve gerilimin çözeltinin pH'sı ile doğrusal değişmesine dayanır. Bu değişim için cam içinde suyun bulunmaması gerekir [25]. Cam elektrod sulu çözeltilerde kullanılır. Bu nedenle higroskopik H_2SO_4 , mutlak alkol gibi sıvılara daldırılmamalıdır. Elektrodun sakıncası ise kırılma olması, elektrik direncinin fazla olması ve sodyum hatasıdır.

Hidrojen elektrod, H_2 elektrodu ile pH belirlemek için esas standart elektroddur [24]. Elektrod pH belirlemek için karşılaştırma elektroduna bağlanarak bir pil düzenlenir [25]. H_2 elektrod platin süngeriyile kaplı bir platin tel veya levhayı pH'sı belirlenecek çözeltiye batırıp bunun belli bir P_{H_2} kısmi basıncında ve sıcaklıkta H_2 gazıyla doyurulmasıyla yapılır [24]. Bu elektrodun sakıncası ise özellikle alkali çözeltilerde elektrodun dengenin kurulması için çözeltilerden uzun süre H_2 gazı geçirmek gerekir. Bazı maddeler karşısında elektrod zehirlenir ve elektrod reaksiyonunun reversibilliği bozulur. Bunlara; CN^- , H_2S ve arsenik bileşikler örnek olarak verilebilir.

Kinhidron elektrod çok kullanışlıdır. Elektrod küçük bir basınçta, asidik, oksidan ve pH'ları 8'den küçük çözeltilerde kullanılır. Elektrod çok kısa zamanda dengeye gelir. Ölçüm yapmak için parlak platin levha elektrod olarak kullanılır. Kinhidron elektrod platin veya altın bir telin kinhidron ile doymuş pH'ı ölçülecek çözelti içine daldırmakla elde edilir. Bu elektrodun sakıncası hidrokinon zayıf asid olduğundan bazik ortamlarda (zayıf bazik) çözeltilerle tuz oluşturur. Bu nedenle pH'ı 8'den büyük olan çözeltilerde kullanılmaz. Bazı çözeltilerde ise hem hidrokinon hemde kinon hava oksijeni ile ayrışır [25].

Bu elektrotların yanısıra kalomel, AgCl, iyon seçimli elektrotlar kullanılabilir. Potansiyometrik titrasyonları asit-baz, redoks, çökme, kompleks oluşumu şeklinde dört grup altında inceleyebiliriz.

Potansiyometrik titrasyonlarda önemli noktalardan biri de dönüm noktasının yerini tam olarak belirleyebilmektir. Bunun için titrasyon eğrisi çizildikten sonra eğri üzerindeki maksimum eğime karşı olan eğrinin yön değiştirdiği nokta belirlenir (Şekil 2a). Ancak bu zor ve oldukça zaman alan bir yöntemdir. Bunun yerine ikinci bir grafikte; apsise V (reaktif hacmi), ordinata da $\Delta E/\Delta V$ (veya $\Delta pH/\Delta V$) konularak çizilir (Şekil 2b). Grafik ekivalens noktasında bir maksimum verir. Diğer metod analitik metoddur. Analitik metoddan: Apsise reaktif hacmi ordinata ise ikinci türev $\Delta^2 E/\Delta V^2$ yerleştirilerek grafik çizilir (Şekil 2c). Birinci türev eğrisinden maksimum eğime karşın olan noktada $\Delta^3 E/\Delta V^2=0$ 'dır. Bu nokta eşdeğerlik noktasıdır [24].



Şekil 2. a) Denel titrasyon eğrisi, b) Birinci türev eğrisi, c) İkinci türev eğrisi.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. DeneYlerde Kullanılan Madde ve Aletler

2.1.1. Çalışılan Maddeler

Bazı organik asitlerin asitlik sabitleri susuz ortamda potansiyometrik yöntemler kullanılarak tayin edildi. Asitlik sabiti tayin edilen organik asitler oktanoik, nonanoik, p-tollil nonanoik, dekanolik asit olarak sıralanabilir. Bu asitlerden nonanoik asit dışındaki diğer asitler KTÜ Kimya bölümünden Prof Dr. Baki Hazer tarafından sentezlenmiştir. Nonanoik asit Merck firmasından temin edilmiştir.

2.1.2. Çözücüler

Organik asitlerin asitlik sabitleri susuz ortamda belirleneceğinden çözücüler su dışındaki çözücülerden seçilmiştir. Organik asitlerin çözeltisini hazırlamak için 2-propanol seçilmiştir. Titrant olarak kullanılan TBAH çözeltisi için metanol tercih edilmiştir. Organik asitlerin ve titrantın çözücü içerisinde iyi çözünmeleri, çözücülerin sağladığı geniş potansiyel aralığı, ucuz olmaları, atmosfer şartlarında çalışma imkanı çözücülerin seçiminde önemli rol oynamıştır. Çözücülerden metanol Merck, 2-propanol Carlo Erba firmasından temin edilmiştir.

2.1.3. Titrantlar

Asitlerin titrasyonunda titrant olarak tetrabutilamonyum hidroksit (TBAH) kullanıldı. TBAH asitlerin titrasyonunda geniş ölçüde kullanılan bazik bir titrant olduğundan tercih edilmiştir. TBAH'in metanoldeki 0.05 N çözeltisi kullanılmıştır. Çözelti Merck firmasından temin edilen TBAH'in metanoldeki standart çözeltisinden seyreltilerek hazırlanmıştır.

2.1.4. Aletler

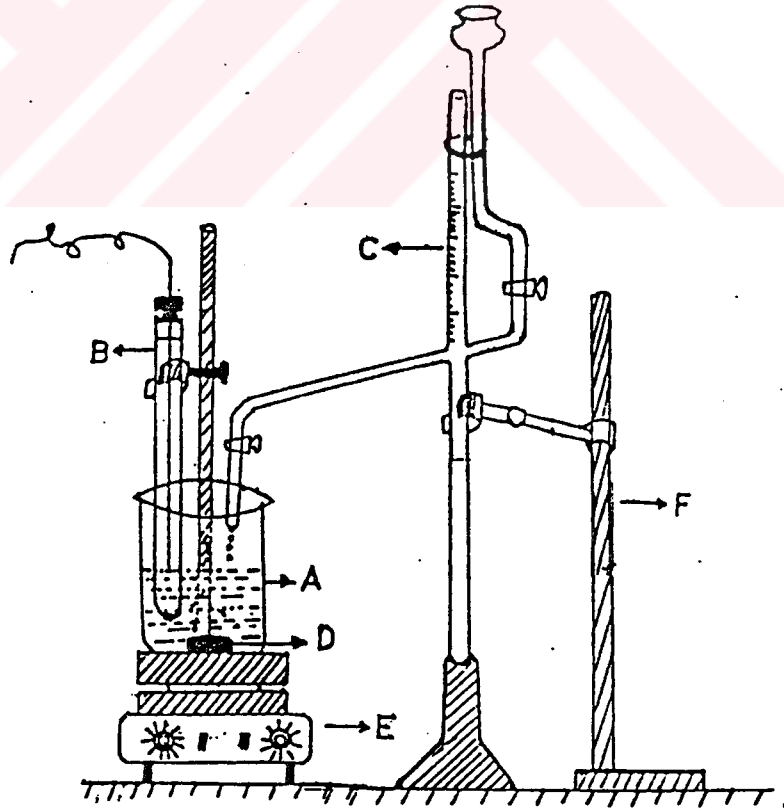
Yapılan çalışmada Cole Palmer 5983-01 model Digi-Sense Digital pH metre kullanılmıştır. Kullanılan pH metre, pH ölçümlerinde ± 0.01 , mV ölçümünde ± 1 'lik hassasiyettedir. Elektrot olarak sağladığı büyük avantajlar nedeniyle kombine pH elektrodu tercih edilmiştir. Titrasyonlarda 1.00 ± 0.01 hassasiyetteki mikrobüret kullanılmıştır.

2.2. Hazırlanan Çözeltiler

Asitlik sabiti tayin edilecek organik asitlerin 2-propanoldeki 10^{-3} M 100 mL'lik çözeltileri hazırlandı. Titrant olarak kullanılan TBAH'ın metanoldeki 0.4 N'lik standart çözeltilisinden seyreltilerek 0.05 N 250 mL'lik çözeltisi hazırlandı.

2.3. Deneyin Yapılışı

Asitlik sabitlerinin potansiyometrik titrasyonu için çalışma düzeneği kuruldu. Tampon tabletler yardımıyla pH'sı 6.98 ± 0.02 (25°C) ve 9.94 ± 0.05 (25°C) olan iki adet tampon çözelti hazırlandı. pH metre tamponlar yardımıyla ayarlandı. Bütün çalışmalar 25°C 'de yapıldı. Organik asitlerin hazırlanan 10^{-3} M'lık çözeltisinden 17 mL beher içine alındı. Çözelti magnetik karıştırıcıyla karıştırılarak homojen hale getirildi. Mikrobüretten karışmakta olan asit çözeltisine her defasında 0.05 mL 0.05 N'lik TBAH'ın metanoldeki çözeltisi ilave edildi. İlaveden sonra sabitleşen pH ve mV değerleri pH metreden okundu titrant hacmine (mL) karşı grafiğe geçirildi.



Şekil 3. Deney Düzeneği. A. Beher, B. Kombine pH elektrodu, C. Mikrobüret, D. Magnet, E. Magnetik karıştırıcı, F. Spor

2.4. Asitlik Sabitlerinin Tayini

Titrasyonlar sonucunda titrant hacmine karşılık olan pH ve mV değerleri okunarak bu değerlere göre titrasyon grafiği çizilmiştir. Çizilen grafiklerden dönüm noktaları bulunmuştur. Dönüm noktaları ilave edilen titrant hacmine (mL) karşılık mV değerindeki en büyük sıçramanın olduğu noktalarlardır. Bu değerlerden de yarı nötralizasyon noktaları belirlenmiştir. Zayıf asit ve bazların yarı nötralizasyon noktalarındaki pK_a değerleri pH değerlerine eşit olduğu için pH değerleri pK_a değerleri olarak alınmıştır. Zayıf asit ve onun tuzu bir tampon çözelti oluşturur. Tampon çözeltide:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (36)$$

eşitliğinden yarı nötralizasyonda,

$$[A^-] = [HA] \quad (37)$$

olduğundan $pH = pK_a$ elde edilir.

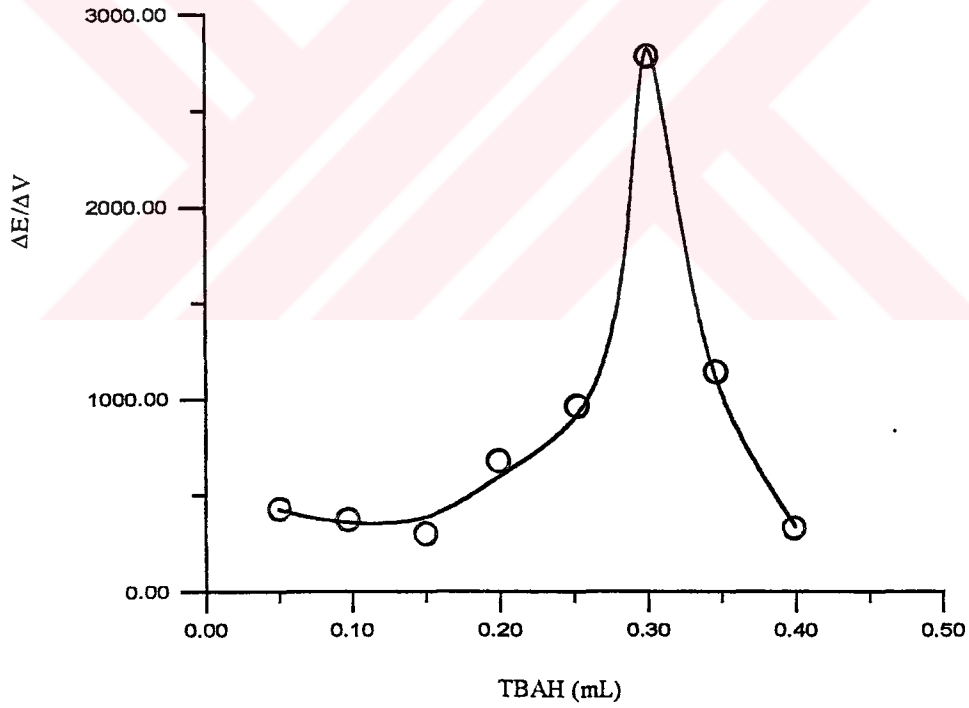
Aşağıda örnek olarak oktanoik asidin potansiyometrik metodla titrasyon sonuçları verilmiştir (1. deney için).

<u>TBAH (mL)</u>	<u>pH</u>	<u>mV</u>
0.05	8.94	-117
0.10	9.33	-138
0.15	9.67	-156
0.20	10.01	-174
0.25	10.45	-197
0.30	11.28	-242
0.35	13.89	-384
0.40	14.88	-436
0.45	15.18	-453

Bu değerlerden dönüm noktasını belirlemek güç olduğundan birinci türev eğrisi çizilmiştir (Şekil 4). Bunun için $\Delta E/\Delta V$ değeri hesaplanarak titrant hacmine karşılık grafiğe geçirilmiştir. $\Delta E/\Delta V$ değerleri titrant hacmine karşı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

<u>mL(titrant)</u>	<u>$\Delta E/\Delta V$</u>
0.05	430
0.10	360
0.15	360
0.20	660
0.25	900
0.30	2820
0.35	1040
0.40	340

Birinci türev eğrisinden elde edilen maksimum, titrasyonun dönüm noktasıdır. Bu değerlerden dönüm noktasının 0.30 mL titrant hacmine karşın olan -242 mV dur. Yarı nötralizasyondaki TBAH değeri 0.15 mL olup pH değeri ise 9.67 dir. Yarı nötralizasyondaki $pH = pK_a$ olduğundan oktanoik asidin pK_a değeri 9.67 olarak hesaplanmıştır.

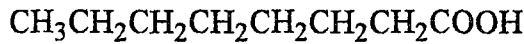


Şekil 4. 10^{-3} M Oktanoik Asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen 1. türev eğrisi.

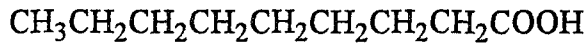
3. BULGULAR

Bu bölümde Oktanoik asit, Nonanoik asit, Dekanoik asit ve p-Tolil Nonanoik asidin 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonucu elde edilen değerler titrant hacmine (TBAH) karşı mV ve pH olarak Tablo 5, Tablo 6, Tablo 7 ve Tablo 8'de verilmiştir. Ayrıca asitlerin mL-pH ve mL-mV titrasyon grafikleri de Şekil 5'den Şekil 24'e kadar verilmiştir. Bu grafikler Grapher For Windows Version 1.0 programında çizilmiştir. Asitlerin formülleri aşağıdaki gibidir.

Oktanoik asit



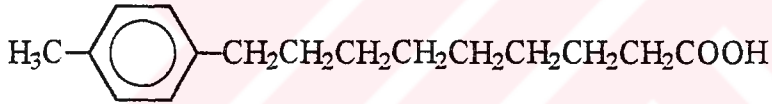
Nonanoik asit



Dekanoik asit



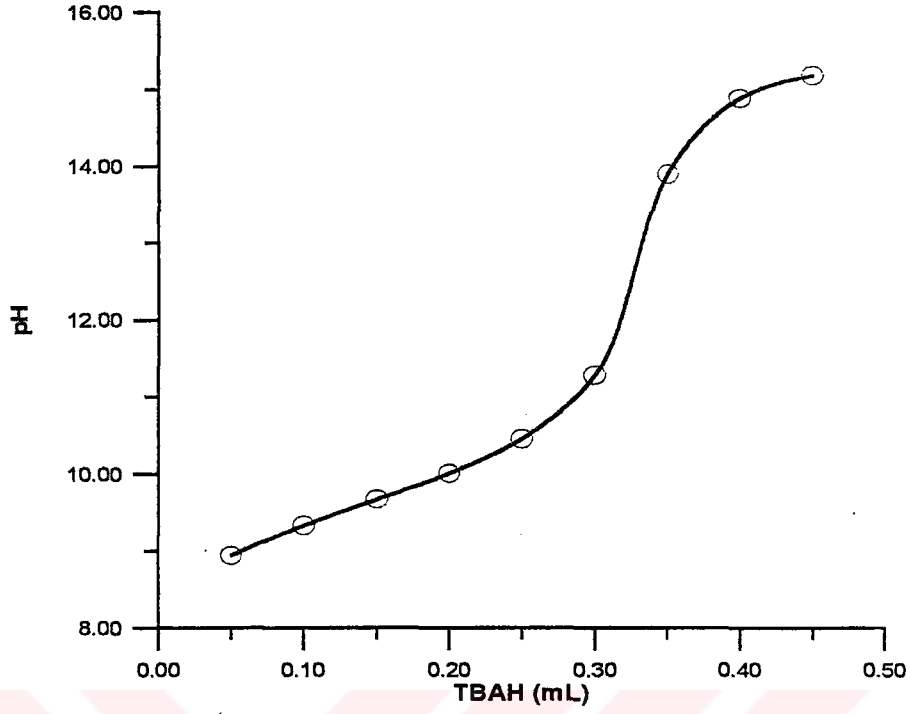
p-Tolil nonanoik asit



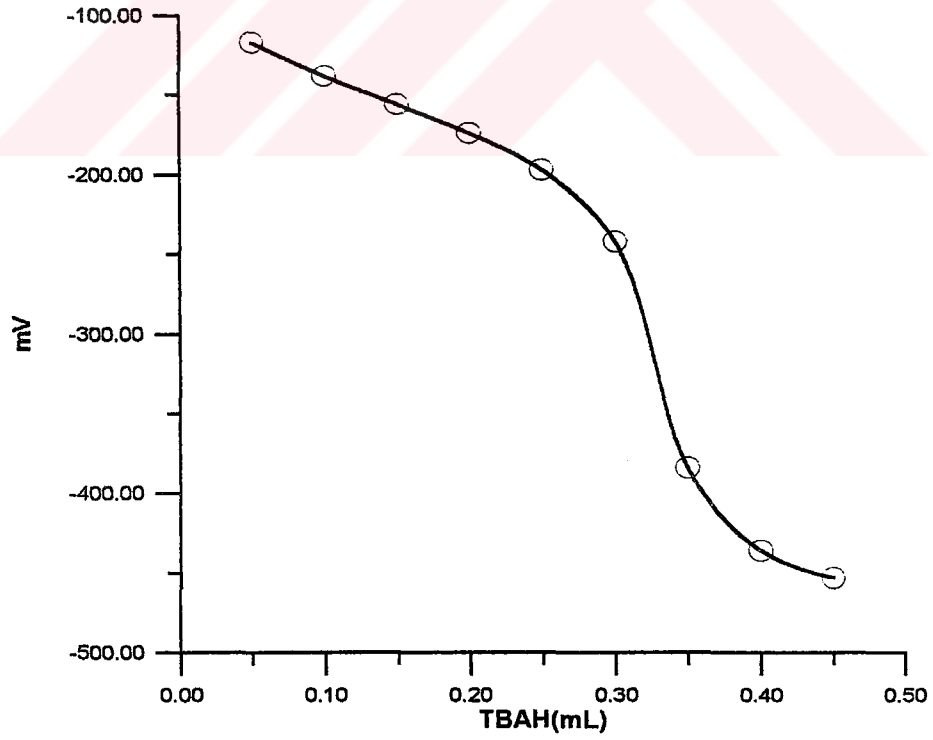
3.1. Oktanoik Asit

Tablo 5. Oktanoik Asidin 2-Propanoldeki 10^{-3} M'lık Çözeltisinin 0.05 N TBAH ile Titrasyonu Sonuçları (deney 5 kez yapılmıştır).

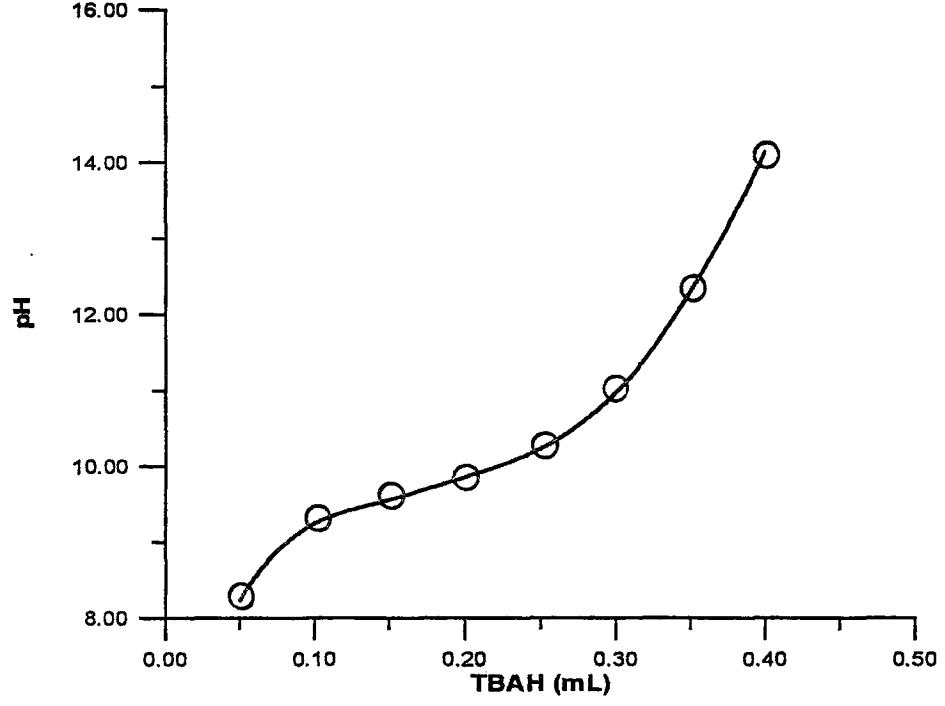
TBAH (mL)	1. DENEY		2. DENEY		3. DENEY		4. DENEY		5. DENEY	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	8.94	-117	8.23	-110	9.18	-128	9.05	-120	9.22	-131
0.10	9.33	-138	9.25	-133	9.51	-147	9.36	-136	9.59	-151
0.15	9.67	-156	9.56	-149	9.81	-163	9.62	-150	9.88	-167
0.20	10.01	-174	9.86	-166	10.14	-182	9.87	-164	10.18	-184
0.25	10.45	-197	10.23	-186	10.64	-209	10.12	-177	10.61	-207
0.30	11.28	-242	10.96	-225	11.69	-264	10.38	-197	11.61	-261
0.35	13.89	-384	12.29	-297	14.53	-417	11.05	-227	14.38	-411
0.40	14.88	-436	14.13	-423	15.19	-453	11.77	-266	15.14	-451
0.45	15.18	-453			15.36	-463	14.06	-388		



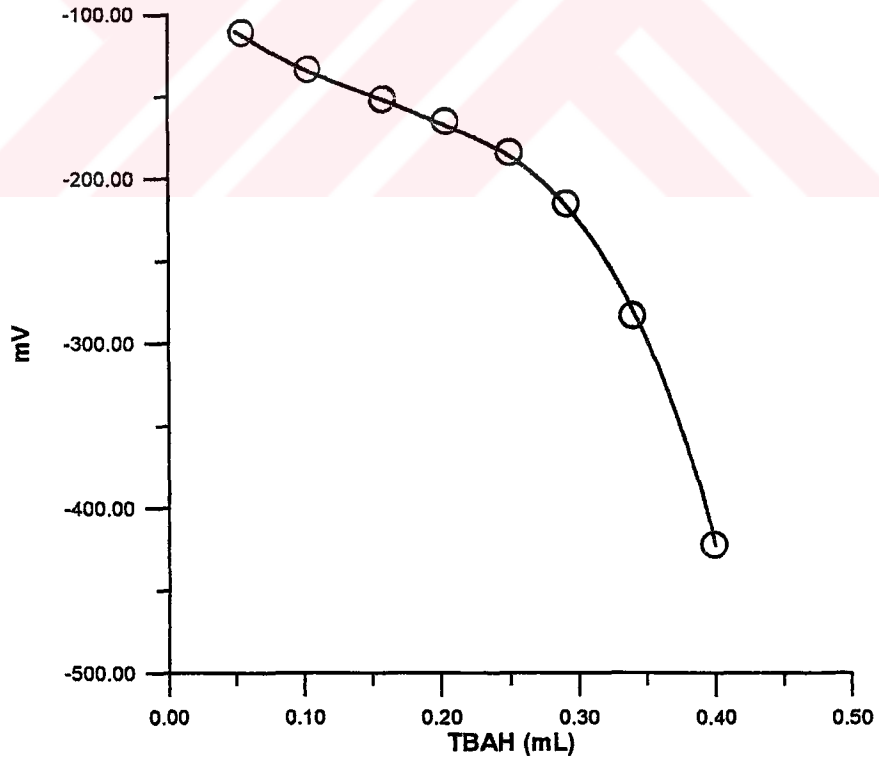
Şekil 5. a. 10^{-3} M Oktanoik asidin 0.05N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği.



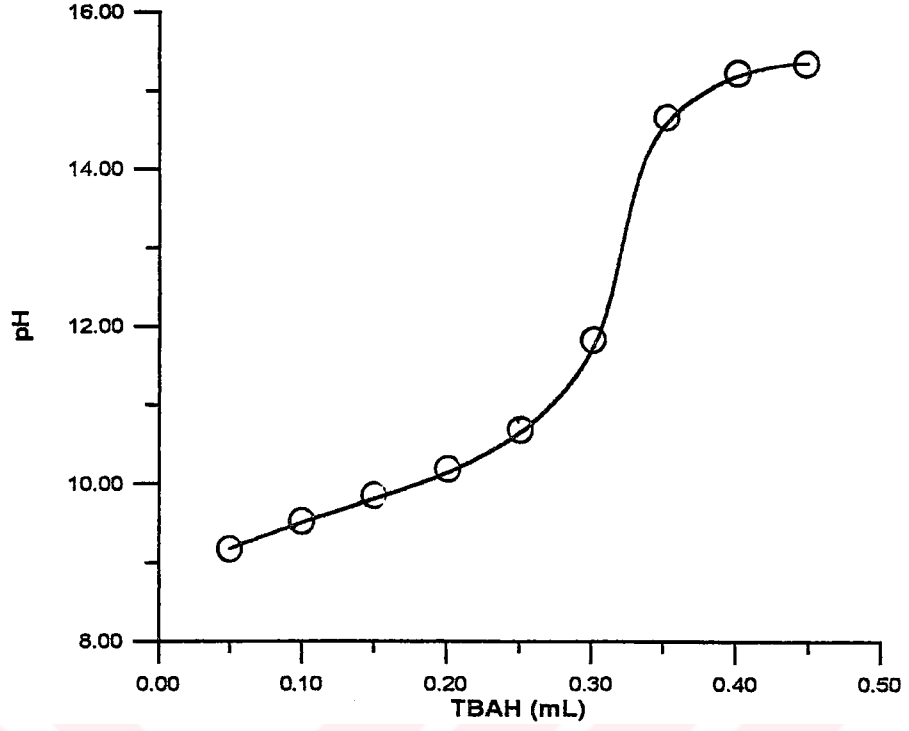
Şekil 5. b. 10^{-3} M Oktanoik asidin 0.05N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği.



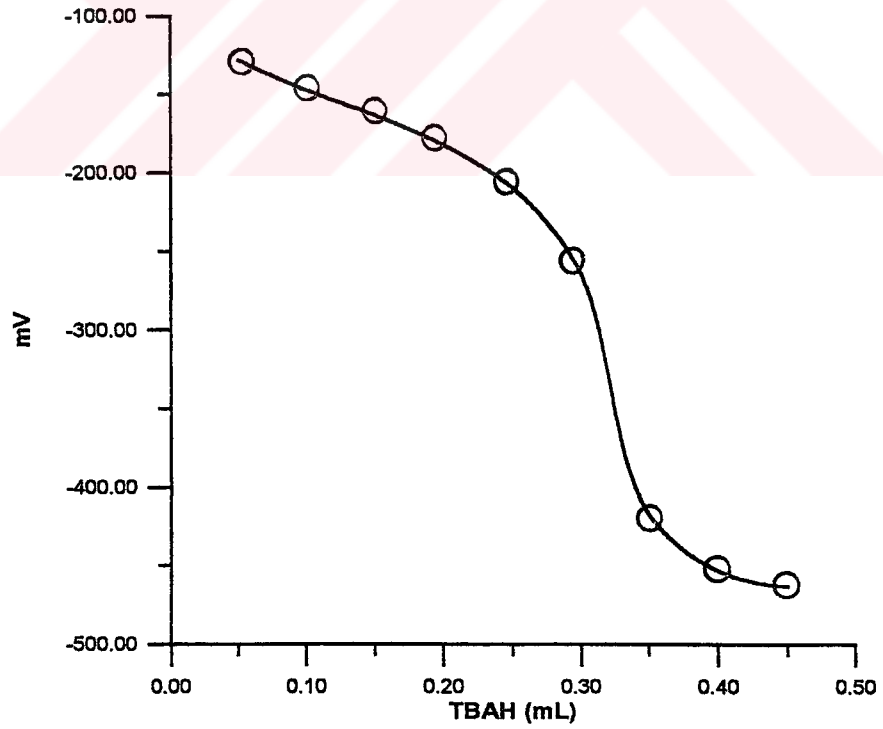
Şekil 6. a. 10^{-3} M Oktanoik asidin 0.05N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği.



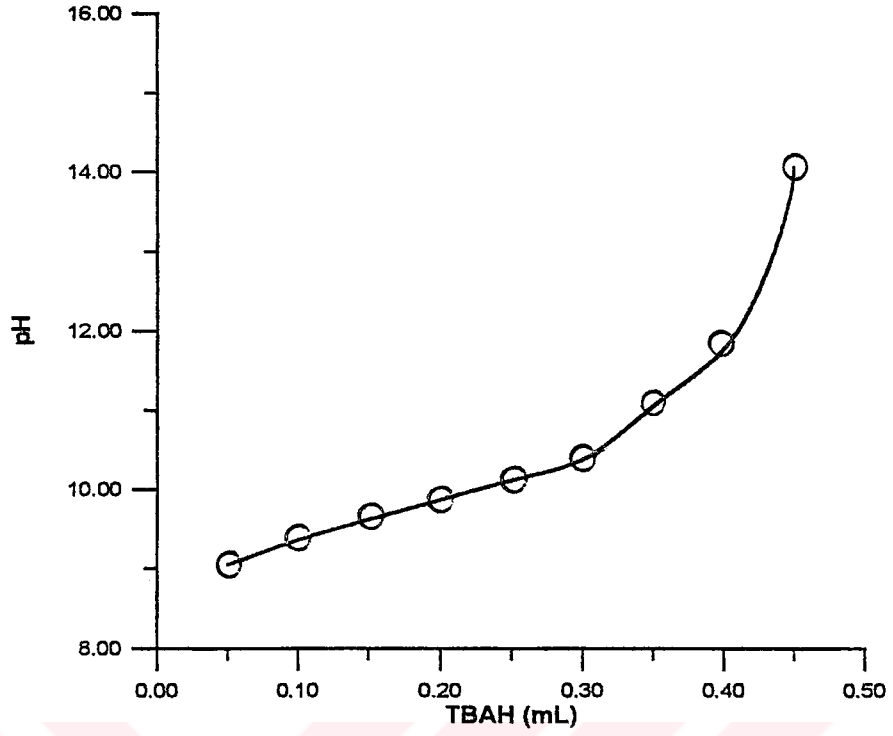
Şekil 6. b. 10^{-3} M Oktanoik asidin 0.05N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği.



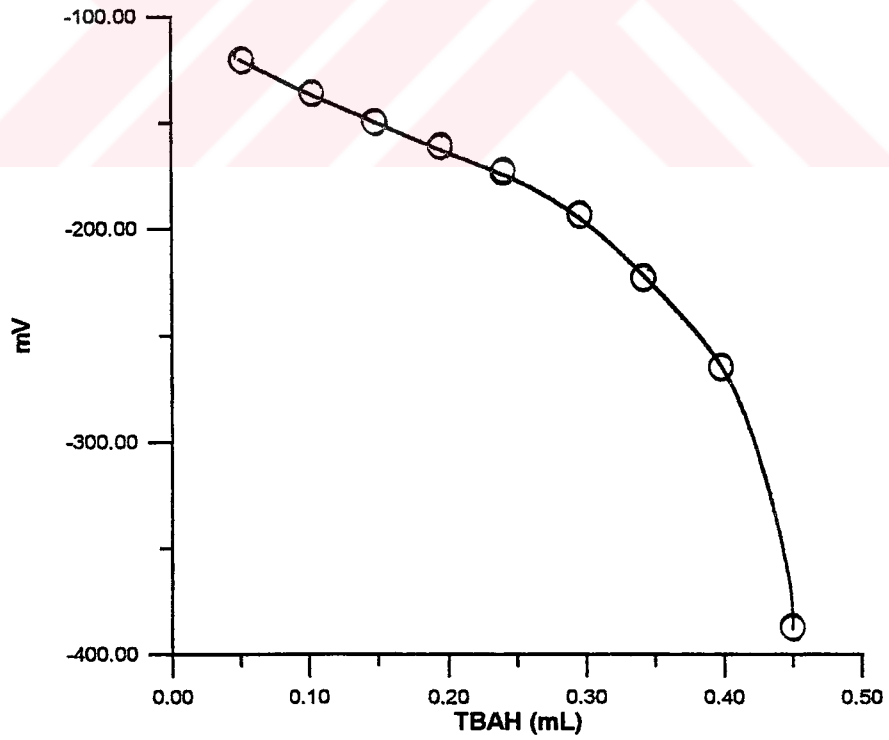
Şekil 7. a. 10^{-3} M Oktanoik asidin 0.05N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği.



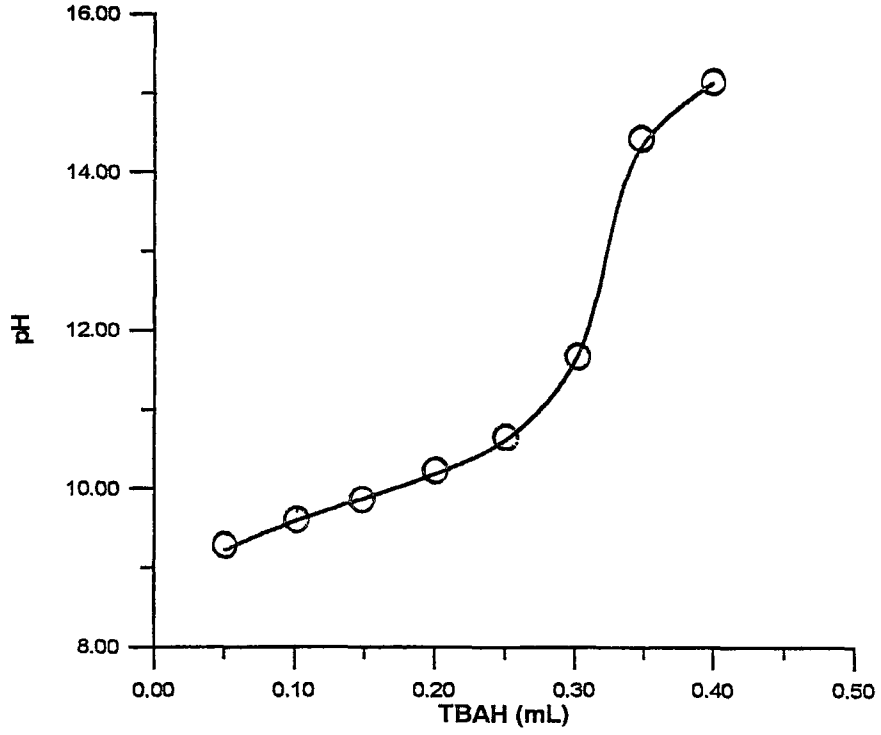
Şekil 7. b. 10^{-3} M Oktanoik asidin 0.05N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği.



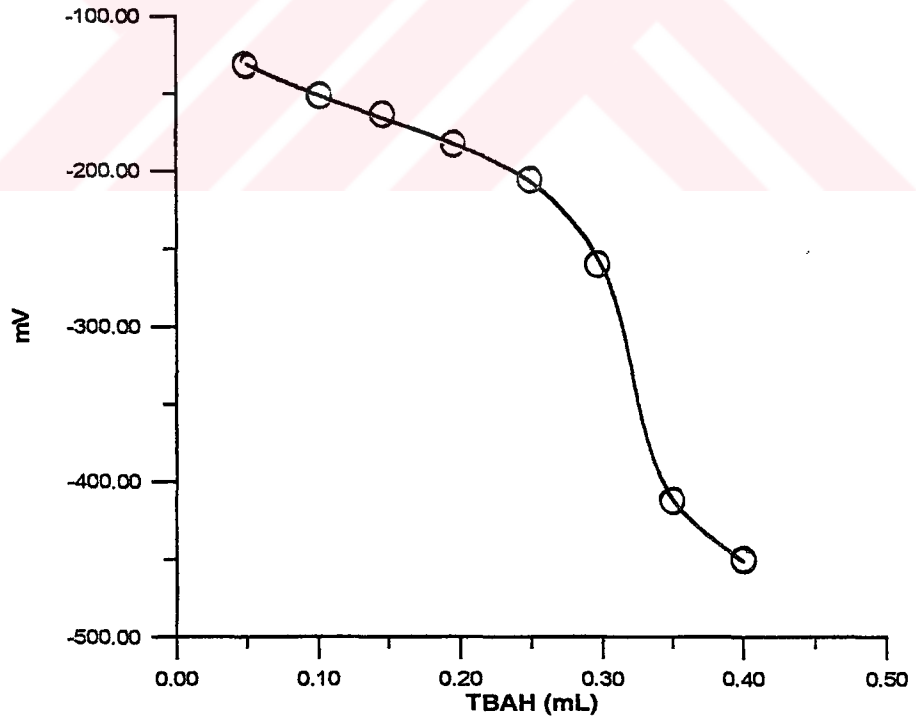
Şekil 8. a. 10^{-3} M Oktanoik asidin 0.05N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği.



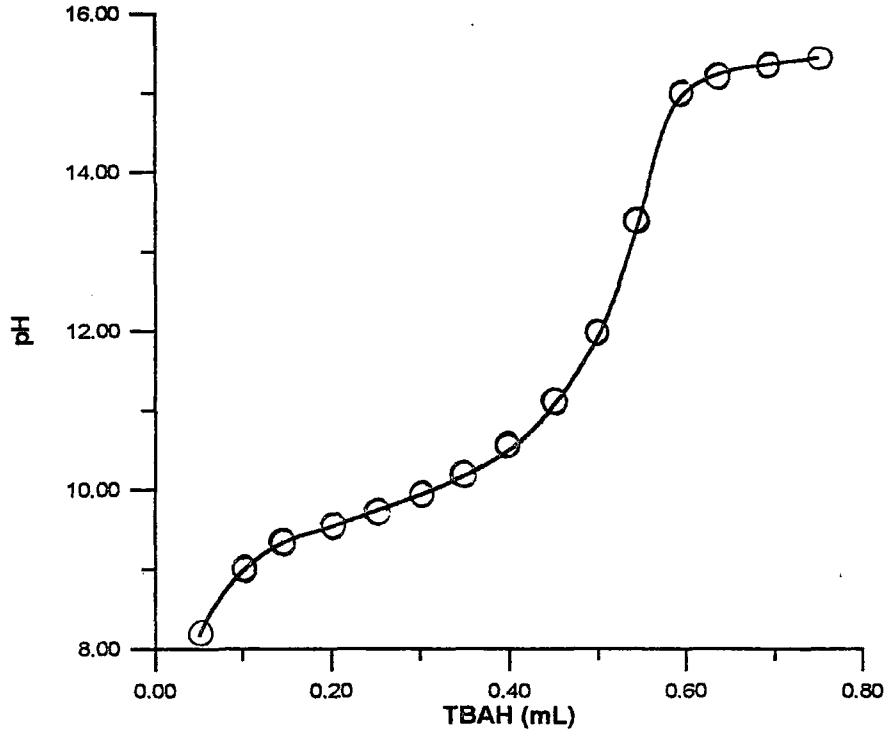
Şekil 8. b. 10^{-3} M Oktanoik asidin 0.05N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği.



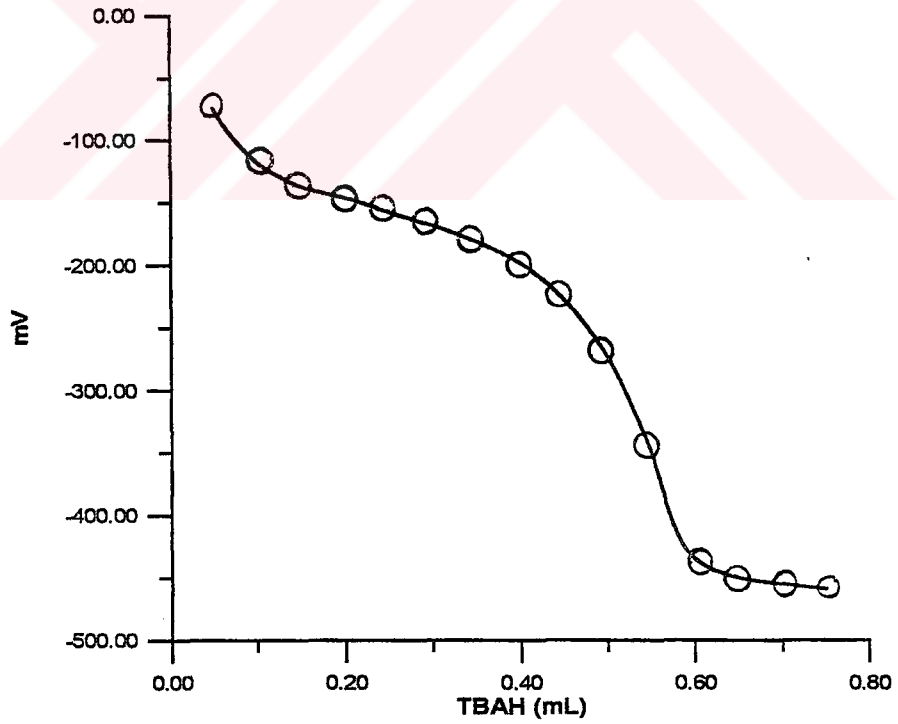
Şekil 9. a. 10^{-3} M Oktanoik asidin 0.05N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği.



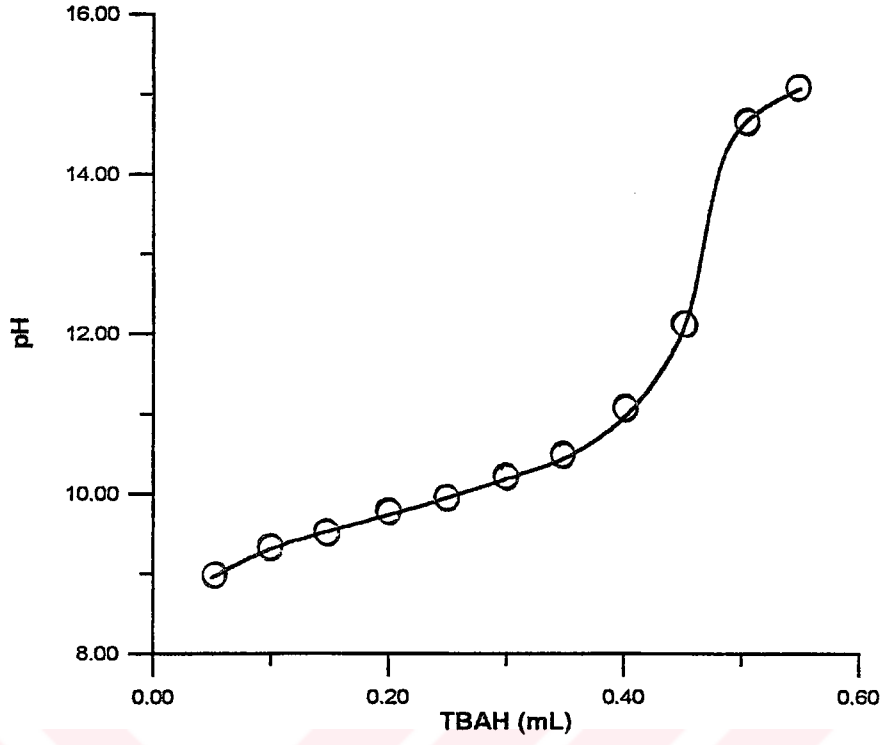
Şekil 9. b. 10^{-3} M Oktanoik asidin 0.05N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği.



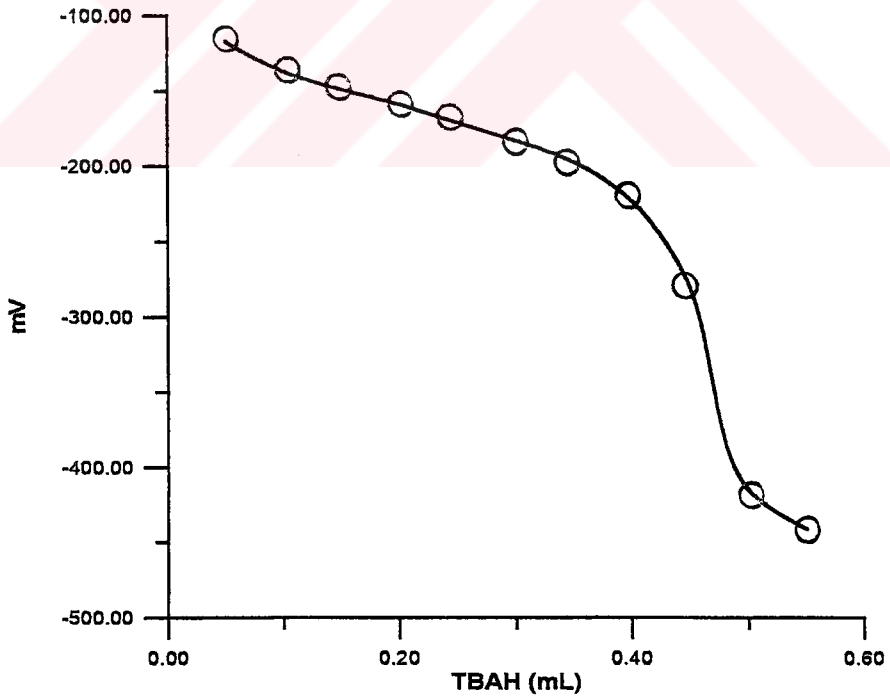
Şekil 10. a. 10^{-3} M Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği.



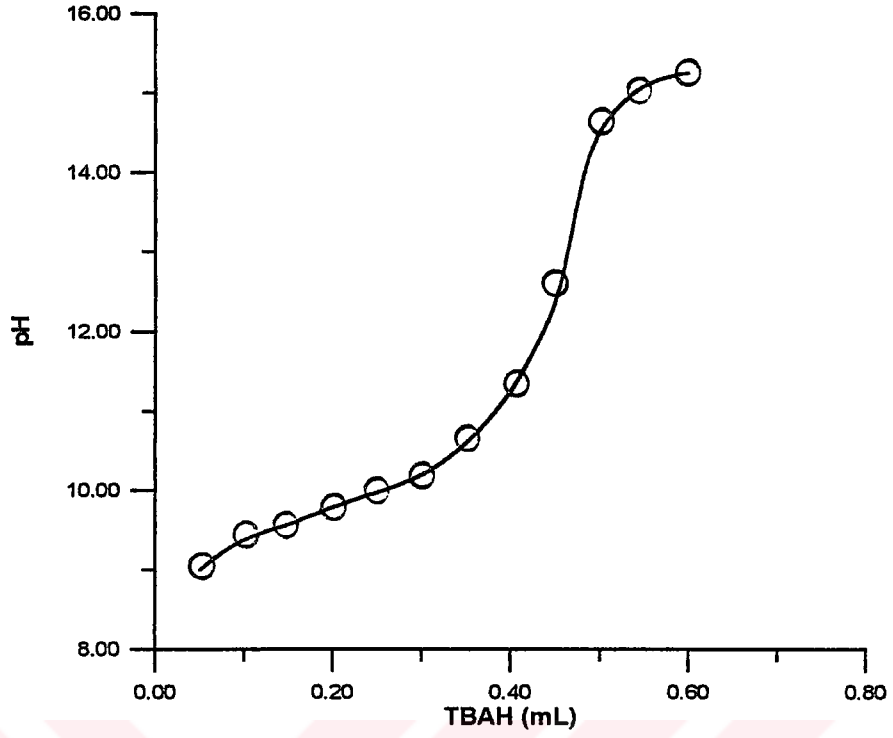
Şekil 10. b. 10^{-3} M Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği.



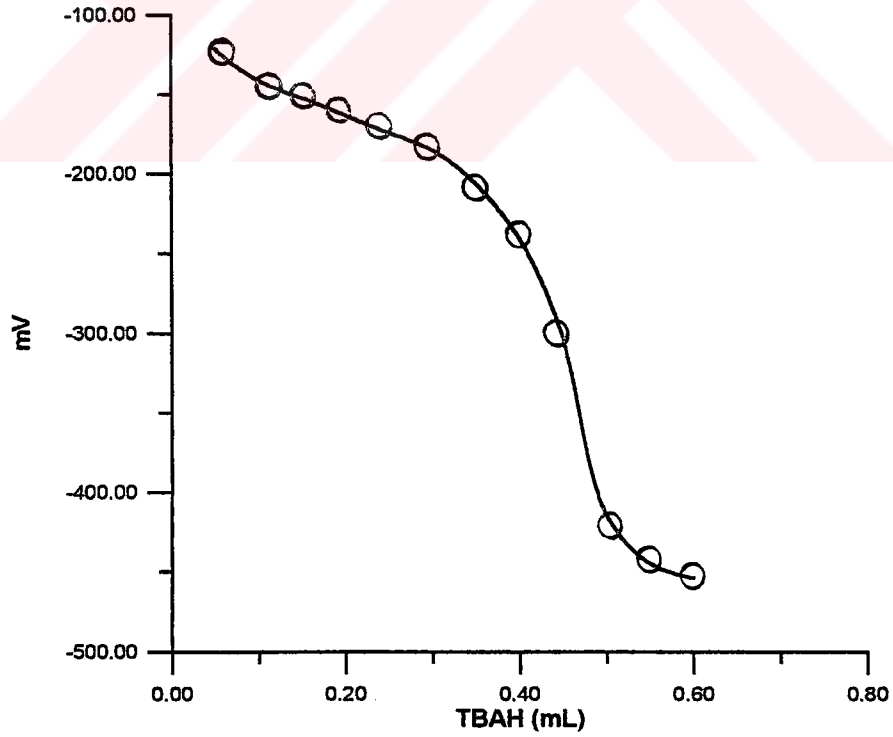
Şekil 11. a. 10^{-3} M Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği.



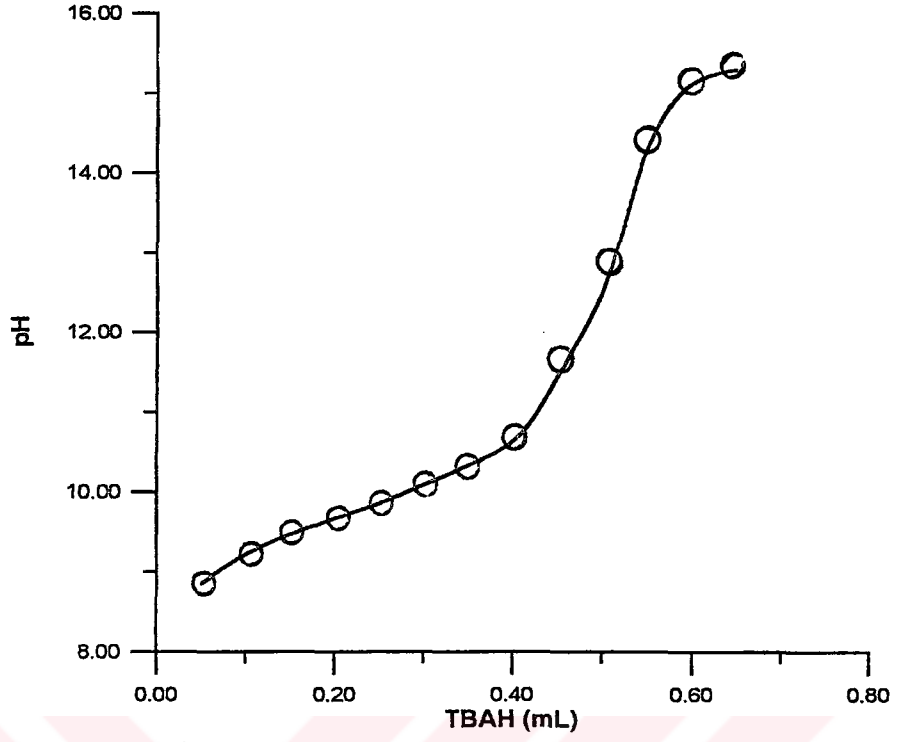
Şekil 11. b. 10^{-3} M Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği.



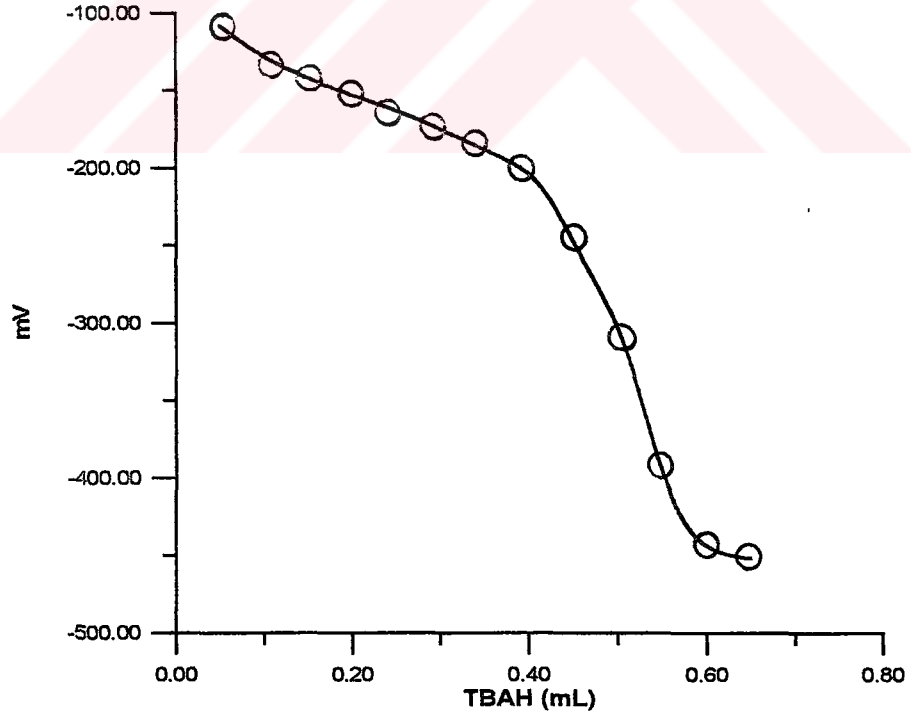
Şekil 12. a. 10^{-3} M Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği.



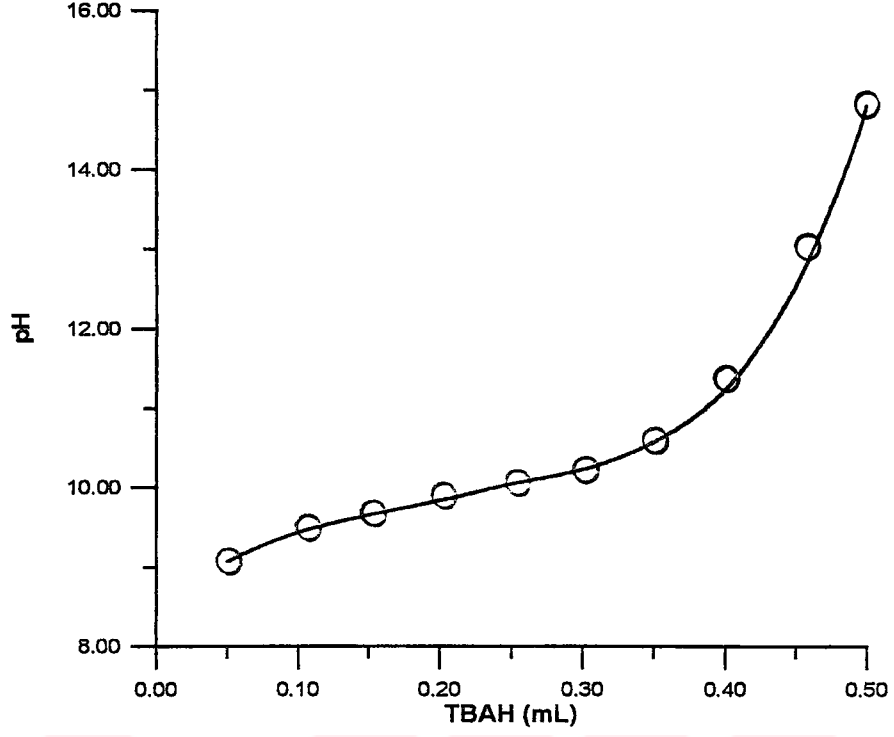
Şekil 12. b. 10^{-3} M Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği.



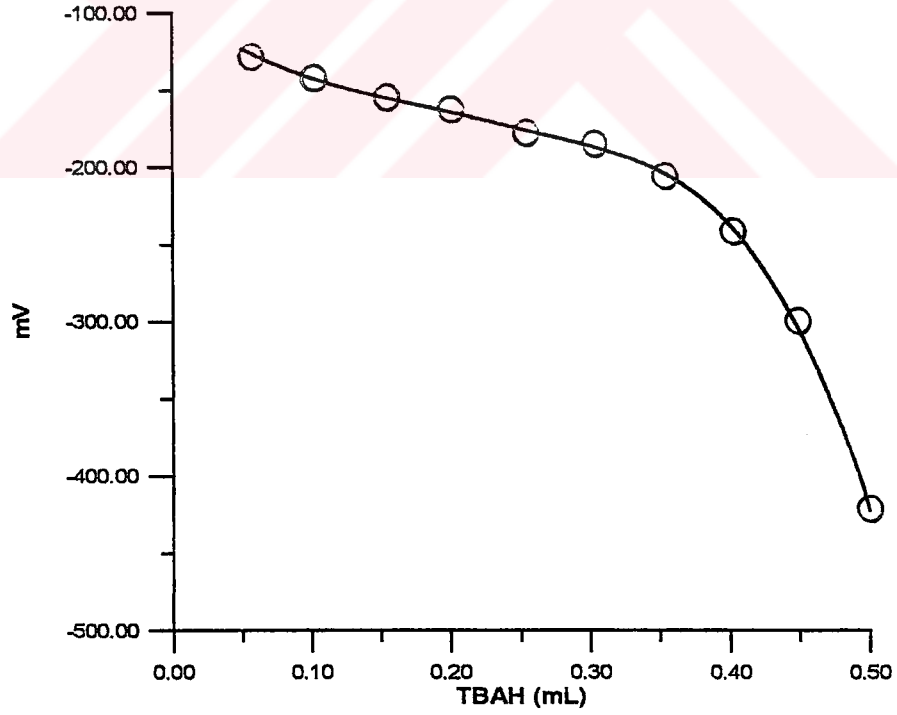
Şekil 13. a. 10^{-3} M Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği.



Şekil 13. b. 10^{-3} M Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği.



Şekil 14. a. 10^{-3} M Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği.

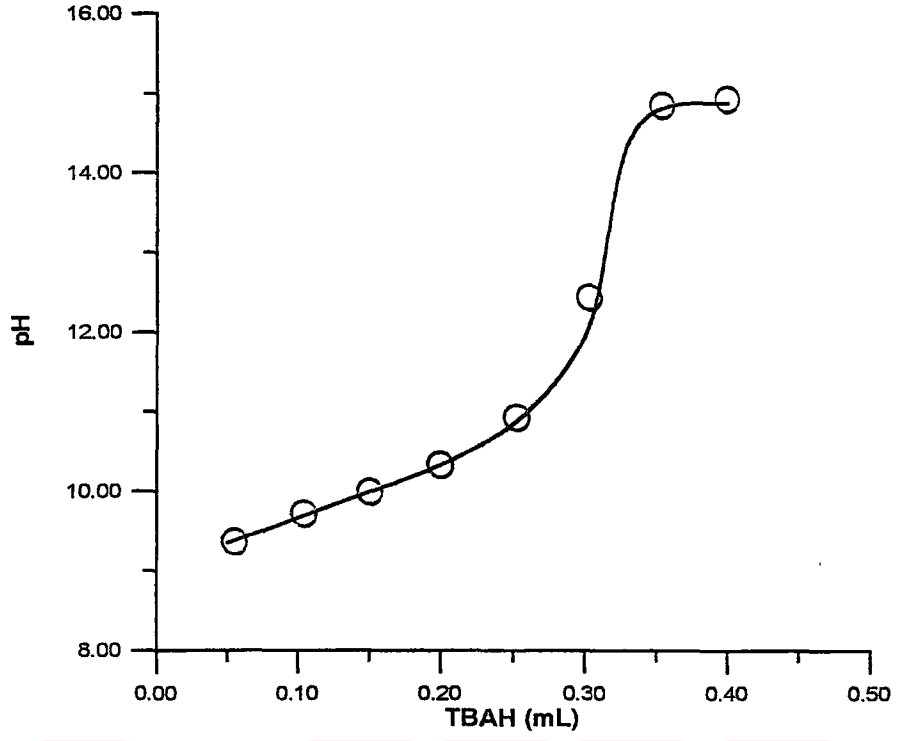


Şekil 14. b. 10^{-3} M Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği.

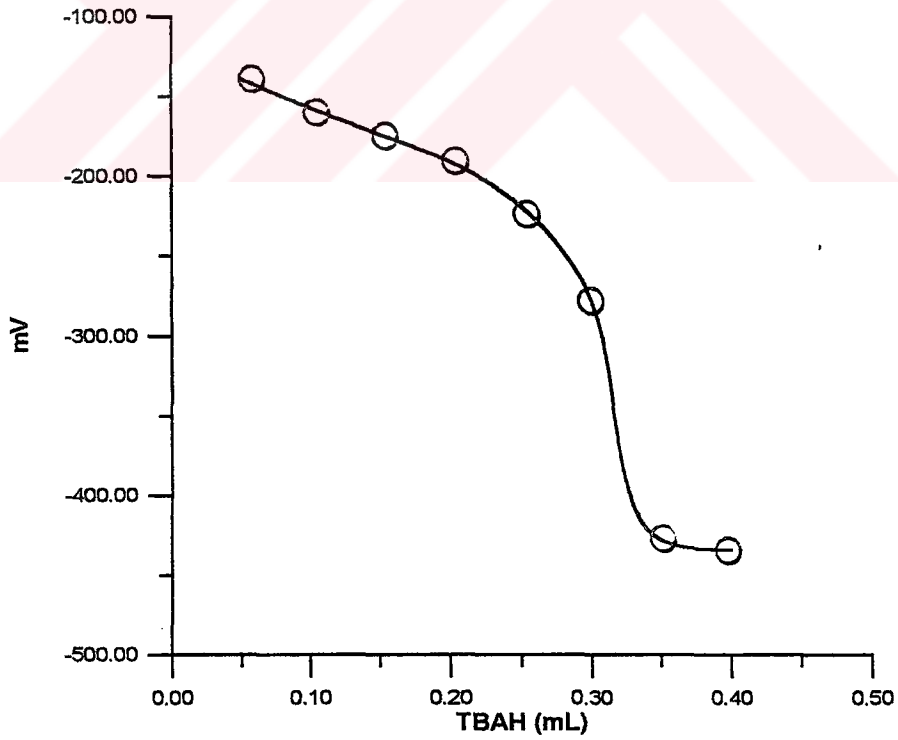
3.3 Dekaniok Asit

Tablo 7. Dekanoik Asidin 2-Propanoldeki 10^{-3} M'lık Çözeltisinin 0.05 N TBAH ile Titrasyonu Sonuçları (deney 5 kez yapılmıştır).

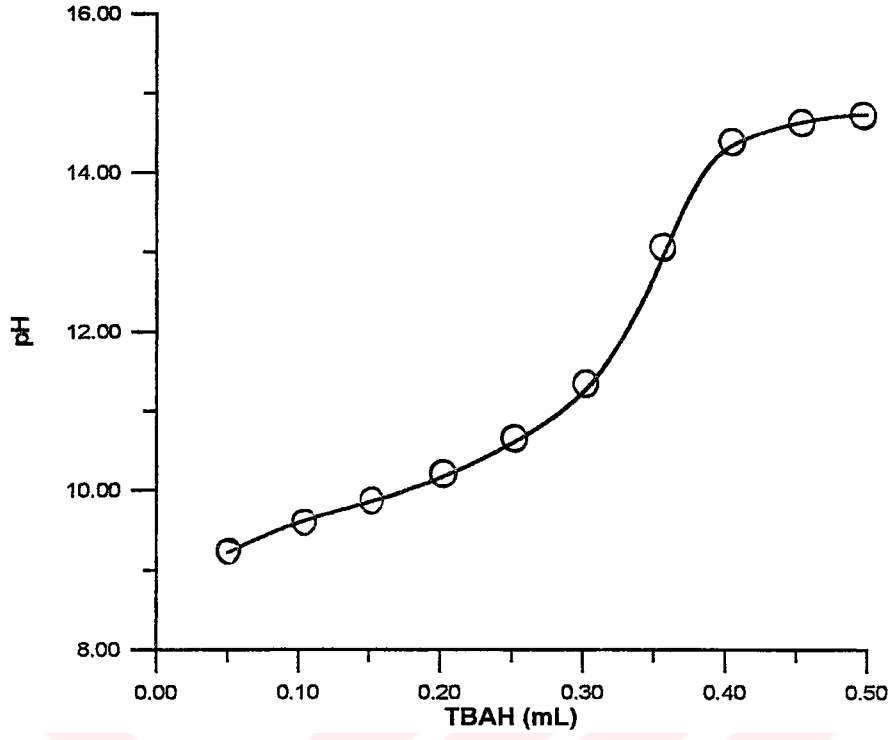
TBAH (mL)	1. DENEY		2.DENEY		3.DENEY		4.DENEY		5.DENEY	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	9.35	-139	9.22	-141	9.16	-125	9.19	-138	9.21	-140
0.10	9.67	-157	9.60	-162	9.62	-150	9.57	-160	9.56	-159
0.15	9.99	-174	9.86	-177	9.94	-168	9.86	-176	9.83	-179
0.20	10.33	-191	10.16	-194	10.26	-186	10.15	-193	10.11	-191
0.25	10.85	-219	10.59	-218	10.85	-217	10.58	-217	10.53	-214
0.30	11.96	-278	11.23	-260	11.91	-274	11.53	-271	11.34	-260
0.35	14.79	-428	12.66	-340	14.22	-399	13.94	-407	13.11	-361
0.40	14.88	-434	14.28	-426	15.12	-448	14.67	-448	14.77	-453
0.45			14.63	-446	15.46	-467	14.86	-459		
0.50			14.74	-453	15.53	-470				
0.55					15.59	-473				



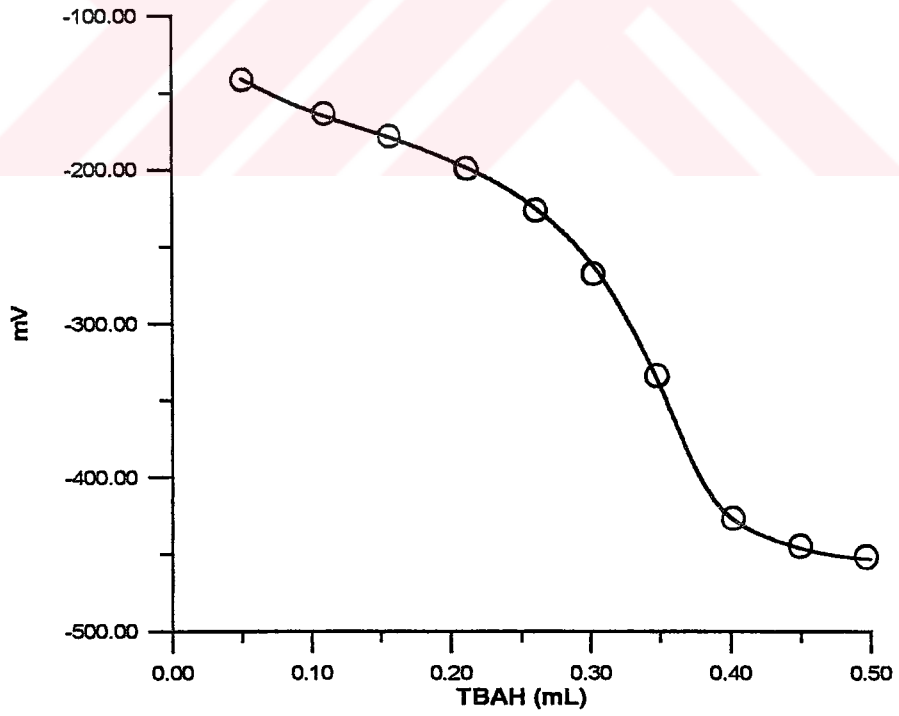
Şekil 15. a. 10^{-3} M Dekanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği.



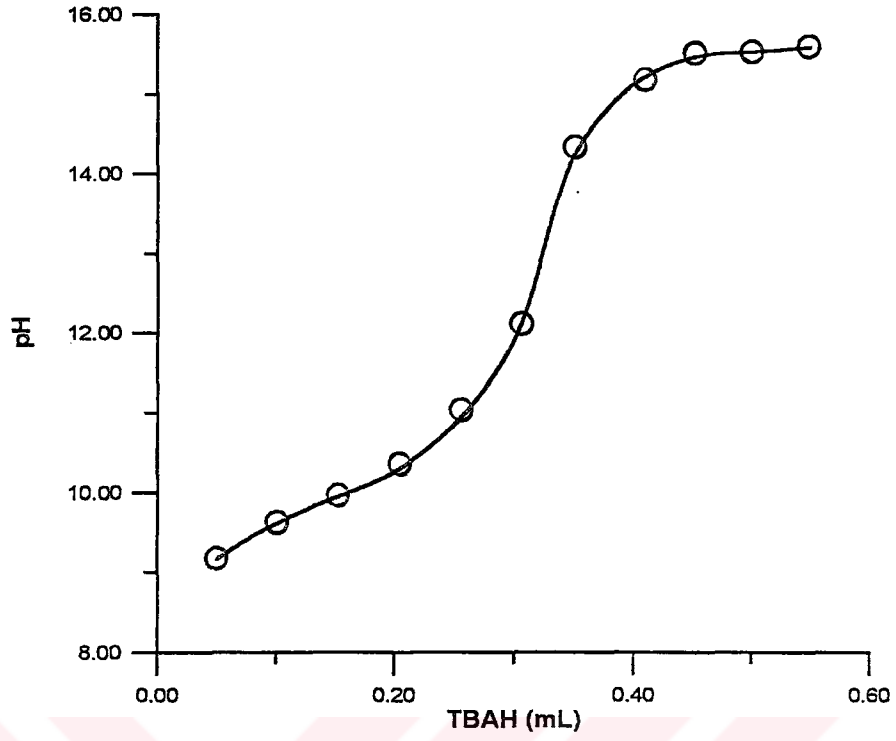
Şekil 15. b. 10^{-3} M Dekanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği.



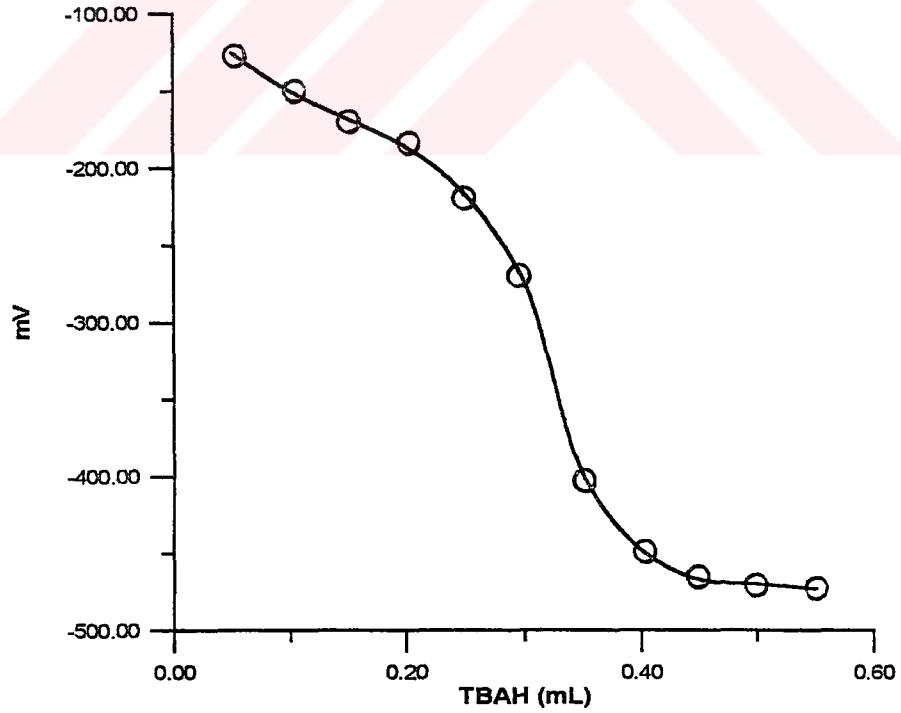
Şekil 16. a. 10^{-3} M Dekanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği.



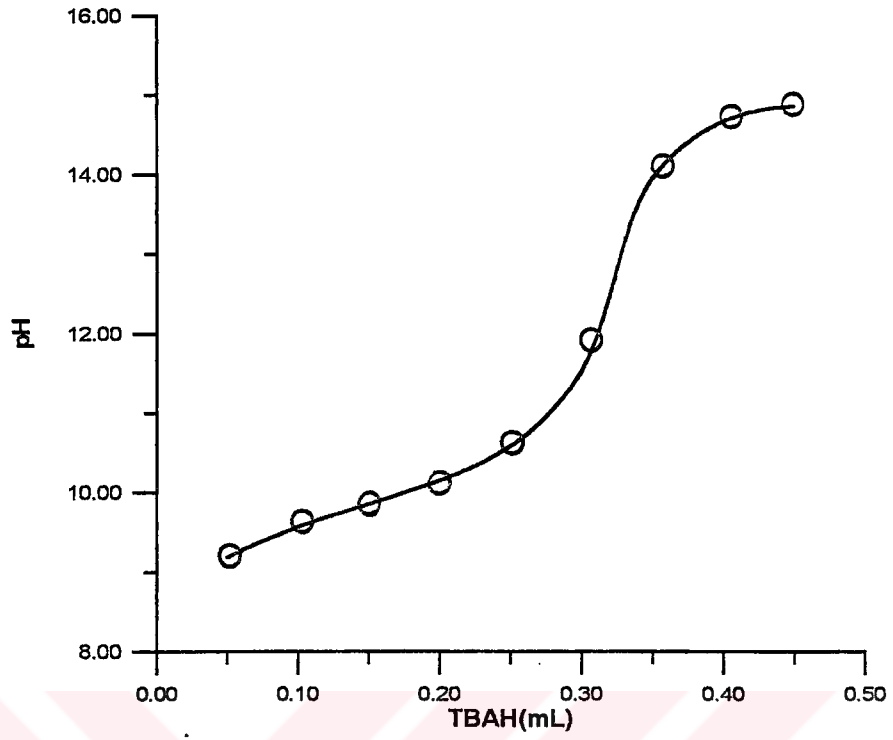
Şekil 16. b. 10^{-3} M Dekanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği.



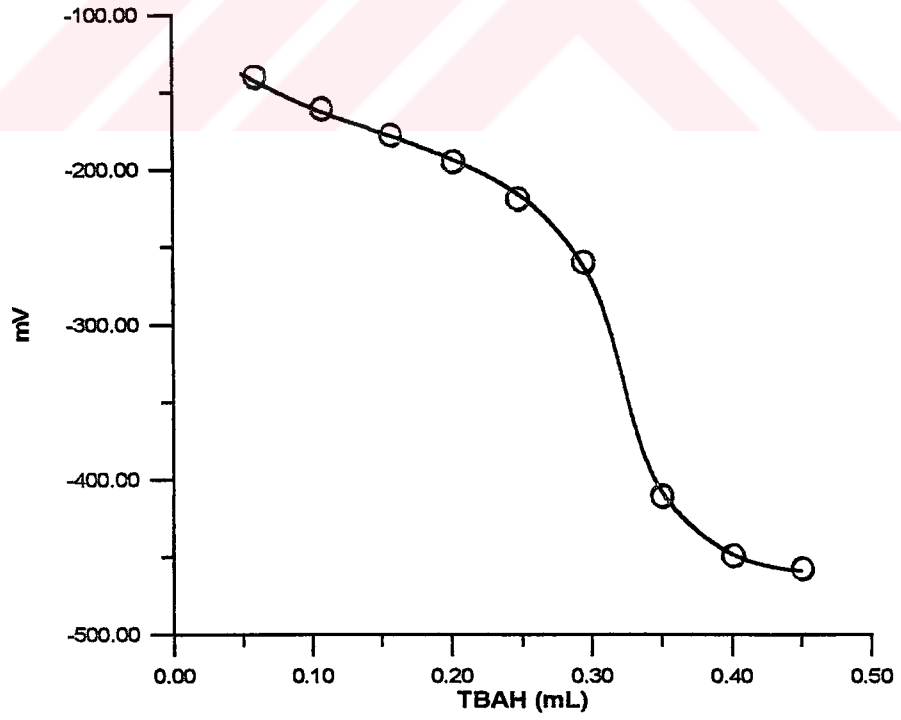
Şekil 17. a. 10^{-3} M Dekanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği.



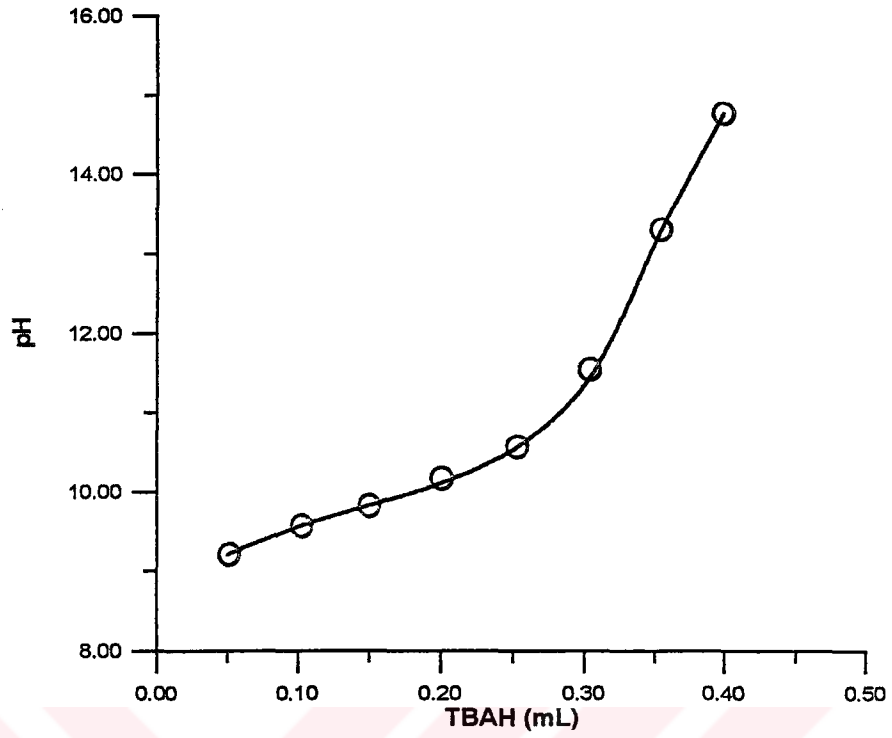
Şekil 17. b. 10^{-3} M Dekanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği.



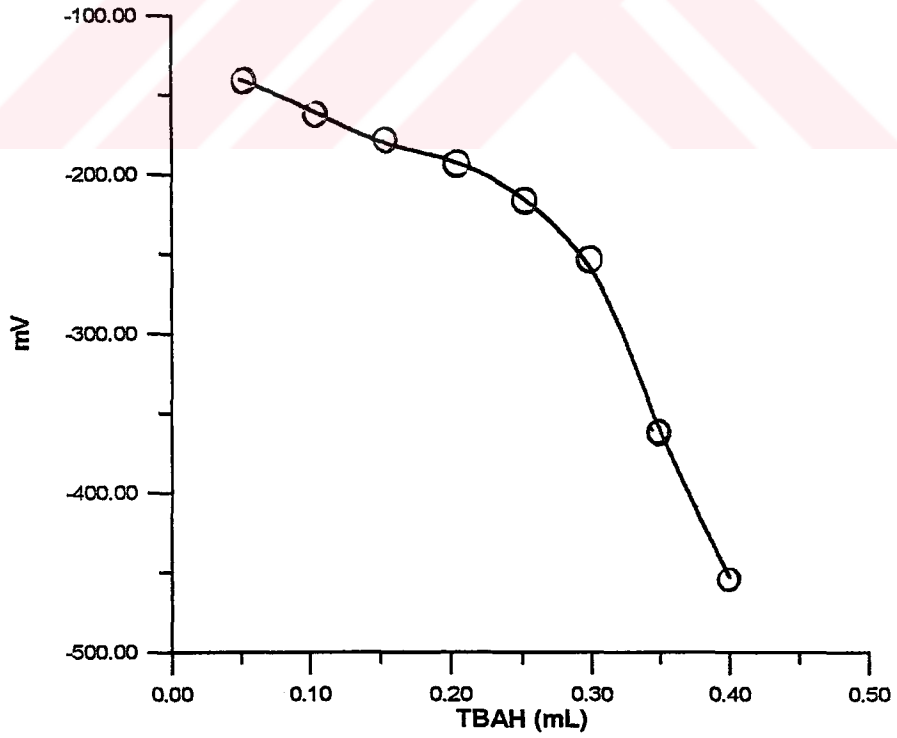
Şekil 18. a. 10^{-3} M Dekanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği.



Şekil 18. b. 10^{-3} M Dekanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği.



Şekil 19. a. 10^{-3} M Dekanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği.

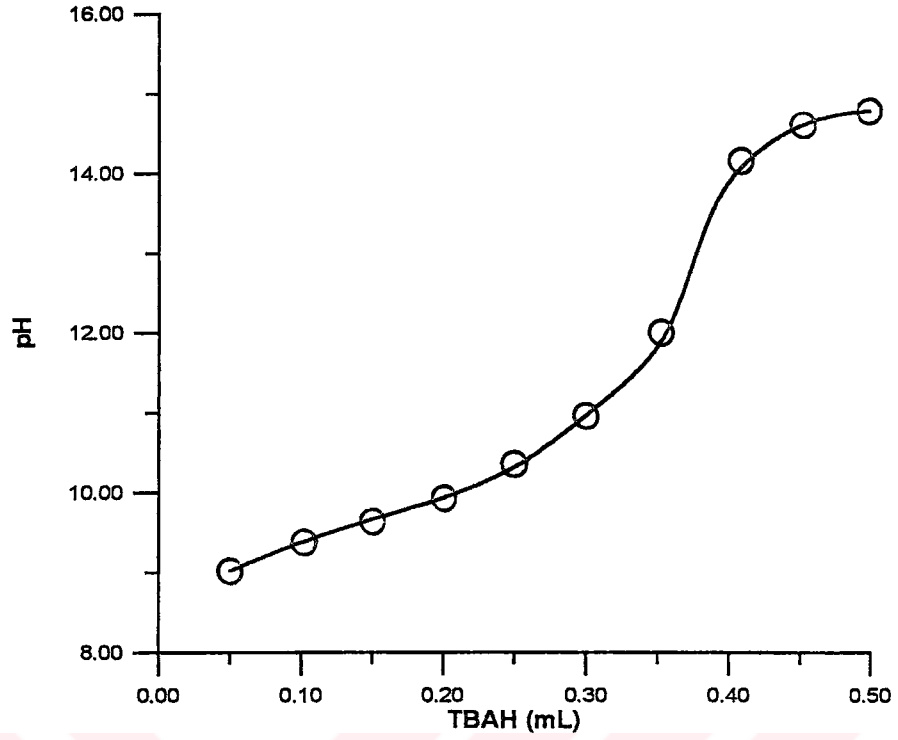


Şekil 19. b. 10^{-3} M Dekanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği.

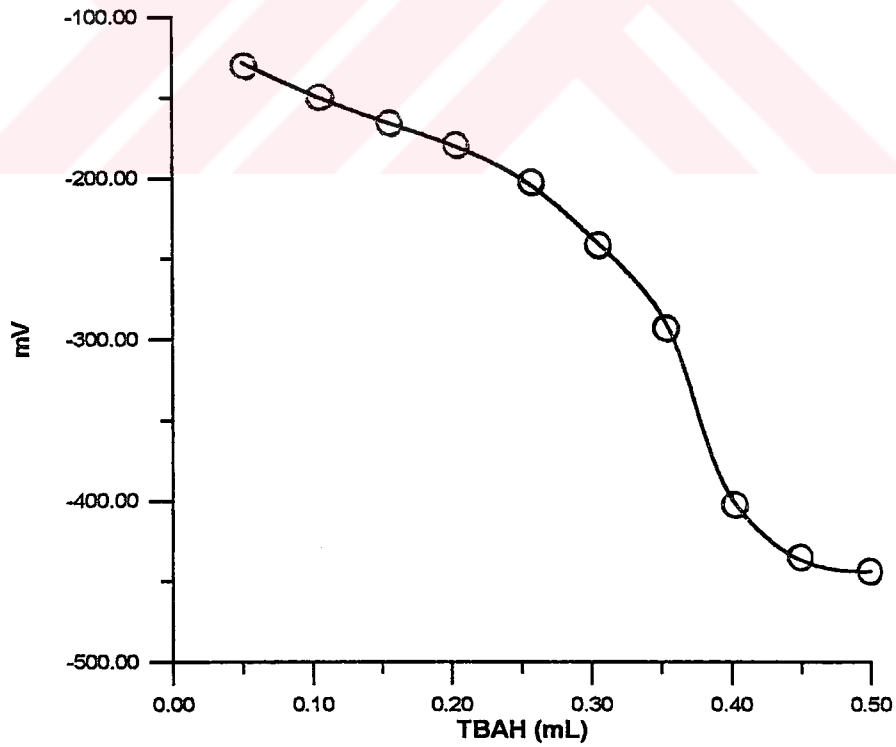
3.4 p-Tolil Nonanoik Asit

Tablo 8. p-Tolil Nonanoik Asidin 2-Propanoldeki 10^{-3} M'lık Çözeltisinin 0.05 N TBAH ile Titrasyonu Sonuçları (deney 5 kez yapılmıştır).

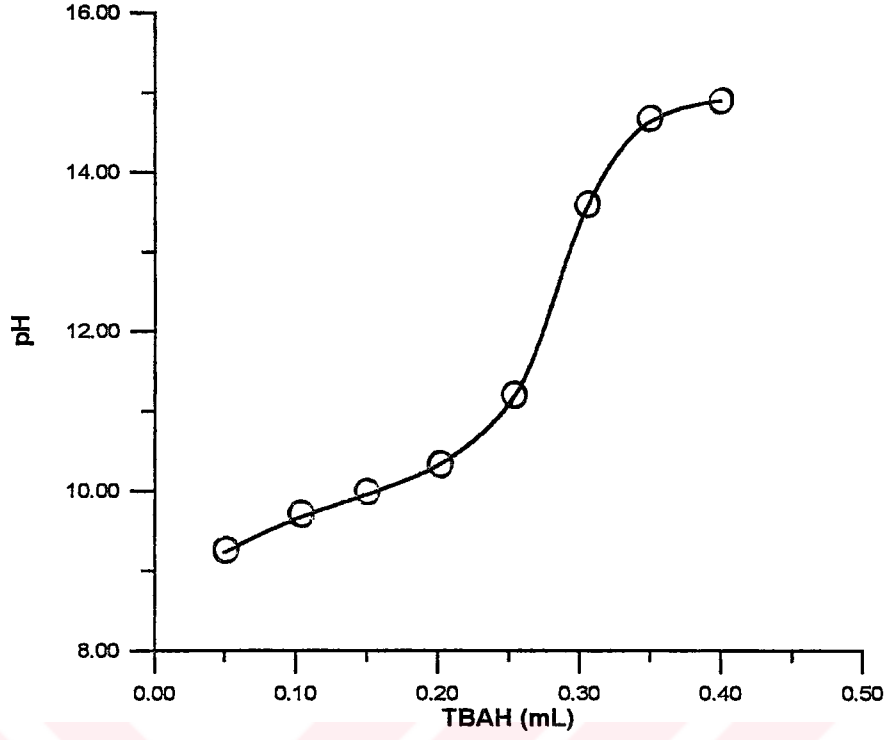
TBAH (mL)	1. DENEY		2.DENEY		3.DENEY		4.DENEY		5.DENEY	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	9.02	-128	9.23	-141	8.93	-123	9.01	-128	9.13	-135
0.10	9.38	-148	9.65	-164	9.39	-149	9.45	-152	9.46	-153
0.15	9.67	-164	9.96	-182	9.70	-166	9.69	-166	9.75	-169
0.20	9.94	-179	10.32	-201	9.96	-181	9.98	-183	10.07	-186
0.25	10.32	-200	11.09	-244	10.30	-200	10.19	-194	10.46	-209
0.30	10.97	-236	13.34	-370	11.01	-239	10.76	-225	11.27	-254
0.35	11.82	-284	14.63	-440	12.51	-323	11.81	-284	13.74	-391
0.40	13.88	-389	14.90	-456	14.75	-447	14.38	-429	14.76	-449
0.45	14.60	-437			15.01	-460	14.73	-448	14.96	-460
0.50	14.79	-444					14.85	-453		



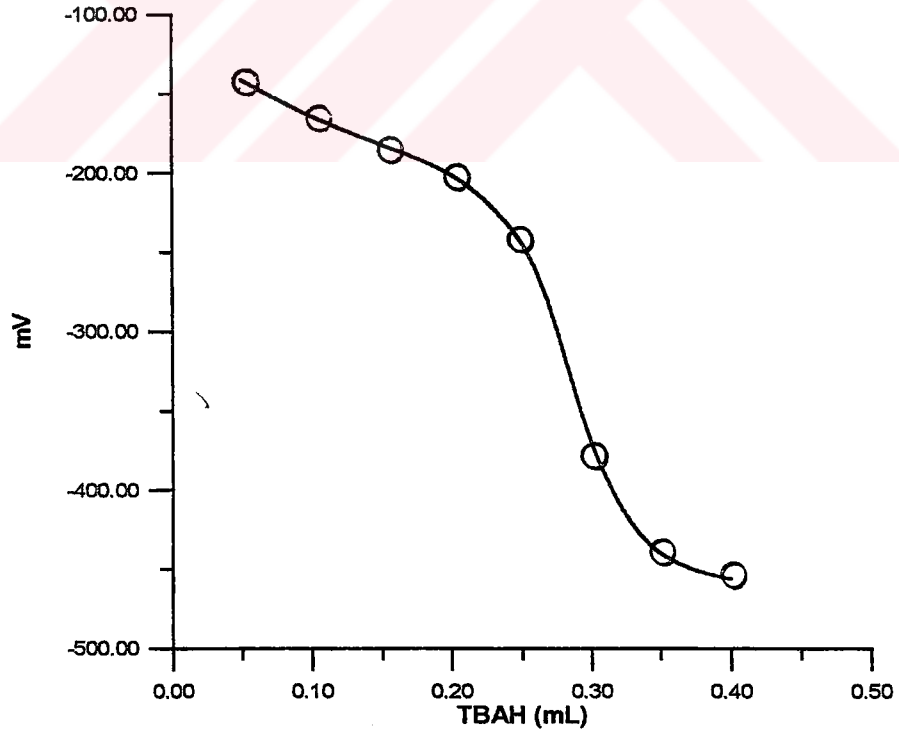
Şekil 20. a. 10^{-3} M p-Tolil Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği.



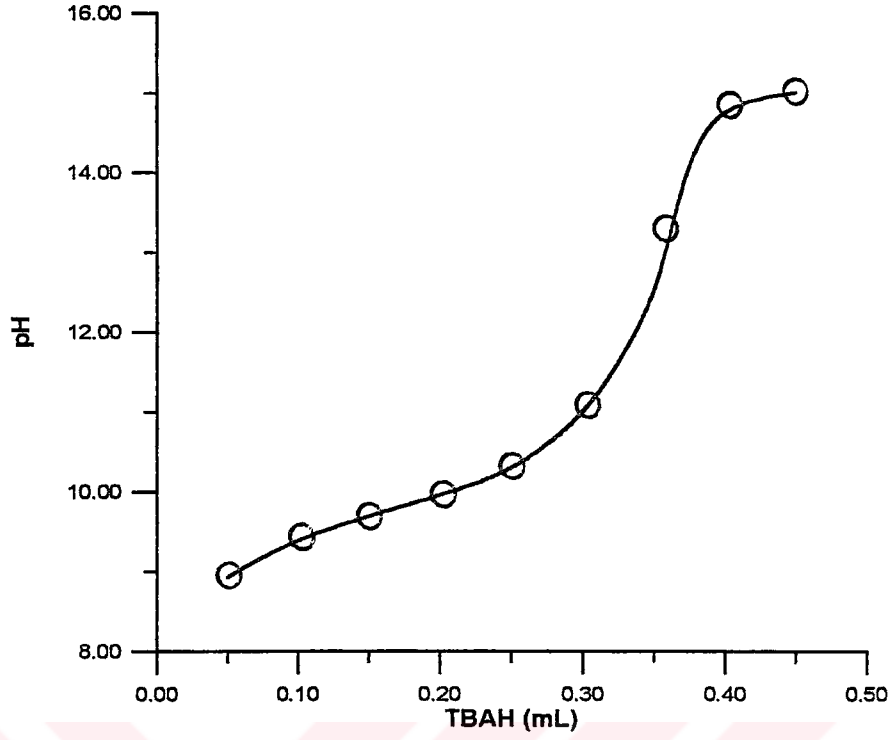
Şekil 20. b. 10^{-3} M p-Tolil Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği.



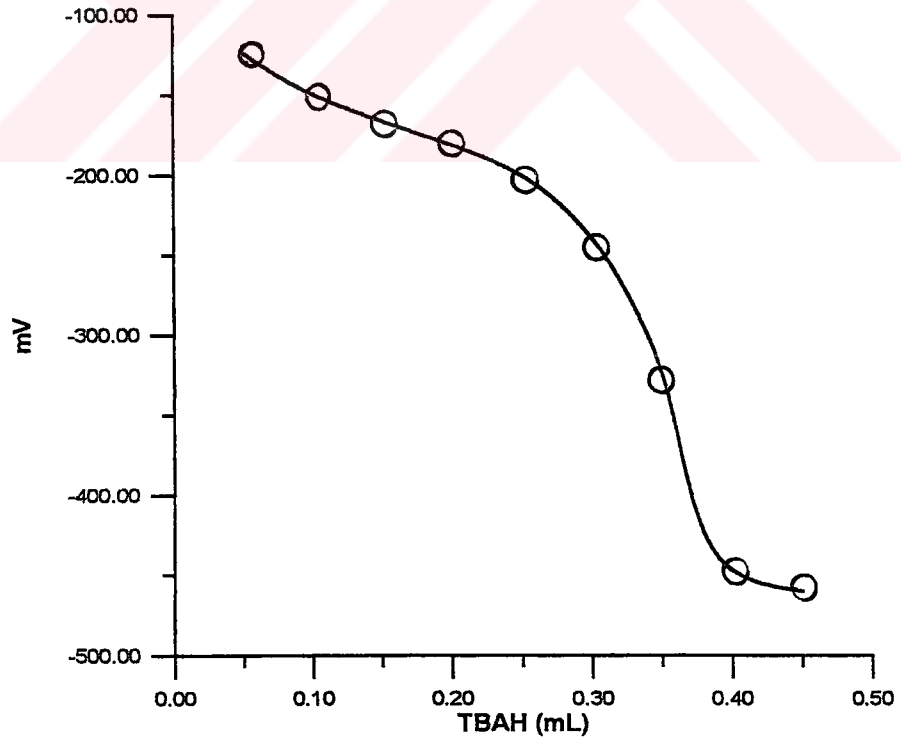
Şekil 21. a. 10⁻³ M p-Tolil Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği.



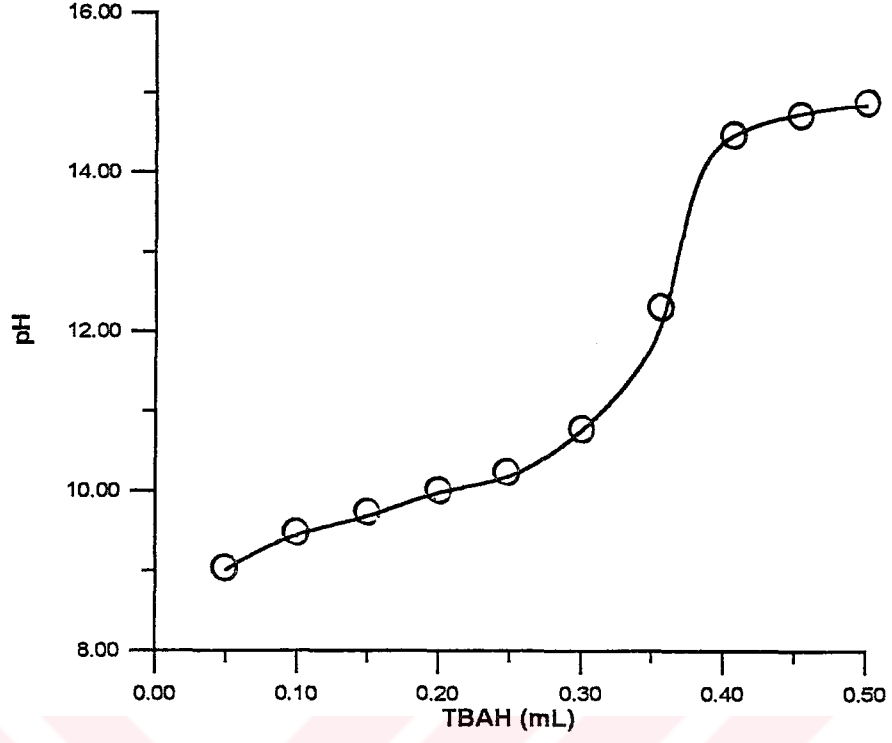
Şekil 21. b. 10⁻³ M p-Tolil Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği.



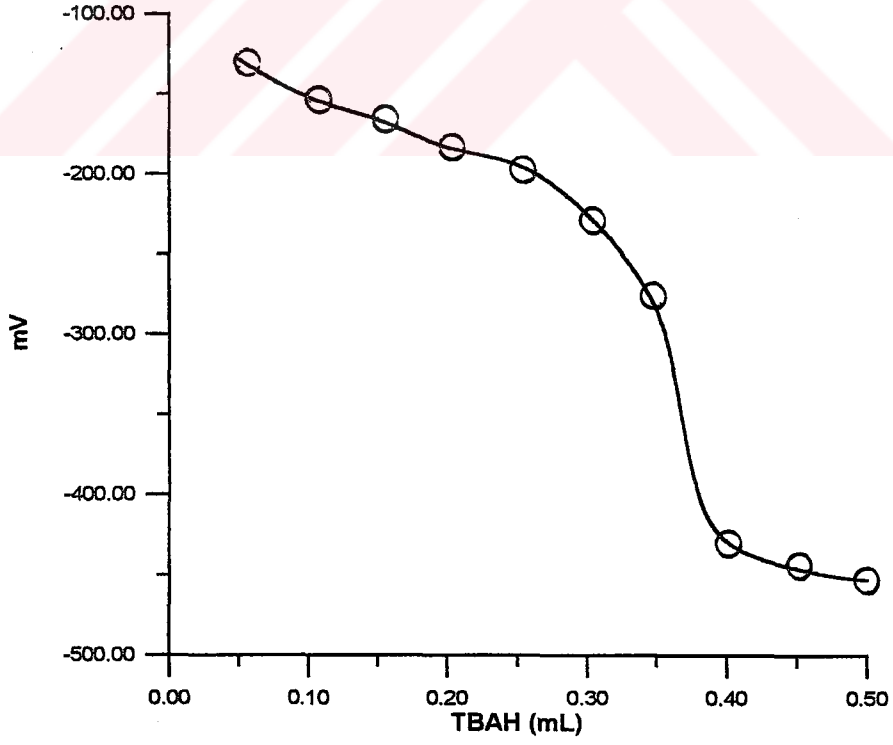
Şekil 22. a. 10^{-3} M p-Tolil Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği.



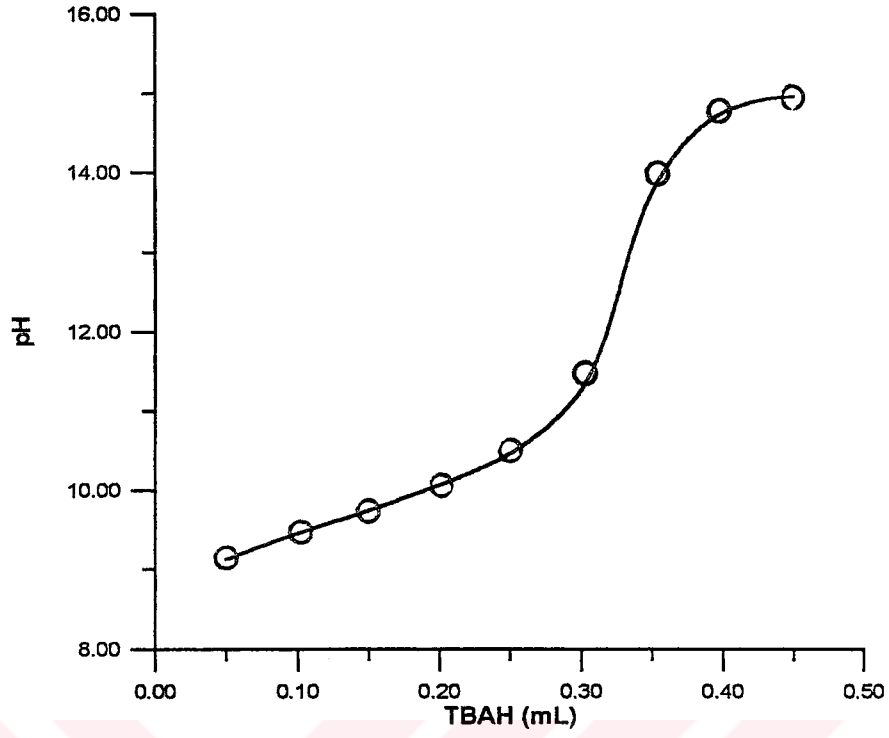
Şekil 22. b. 10^{-3} M p-Tolil Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği.



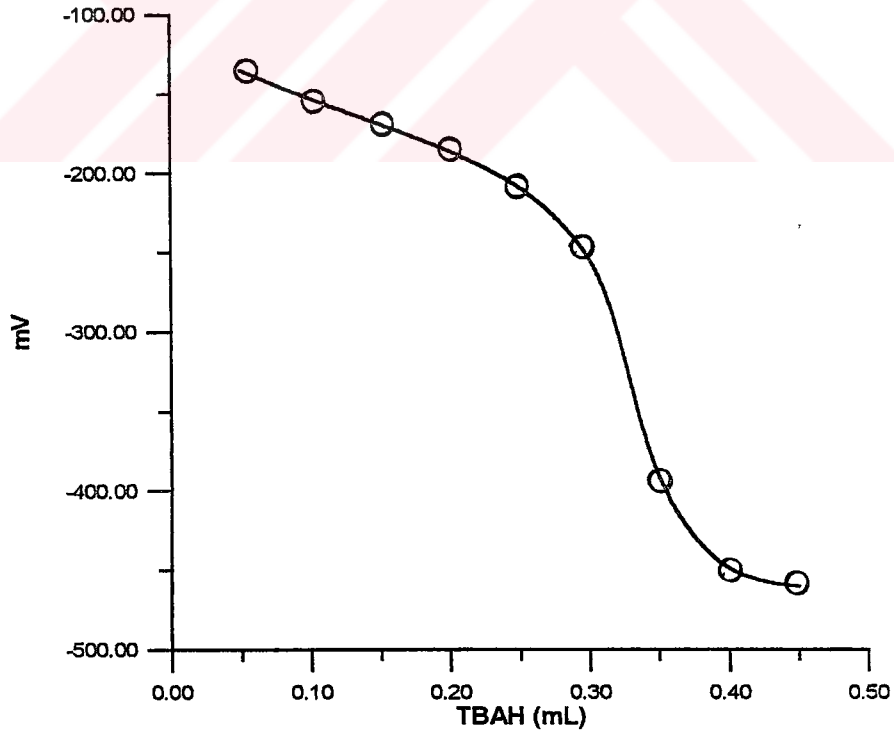
Şekil 23. a. 10^{-3} M p-Tolil Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği.



Şekil 23. b. 10^{-3} M p-Tolil Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği.



Şekil 24. a. 10^{-3} M p-Tolil Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-pH titrasyon grafiği.



Şekil 24. b. 10^{-3} M p-Tolil Nonanoik asidin 0.05 N TBAH ile titrasyonundan elde edilen mL-mV titrasyon grafiği.

4. İRDELEME

Yapılan çalışmalarda oktanoik, nonanoik, p-tolil nonanoik ve dekanolik asidin pKa değerleri susuz 2-propanollü ortamda potansiyometrik olarak tayin edilmiştir. Çalışmada her bir asit için beş adet deneme yapılmış ve bütün çalışmalar 25°C de gerçekleştirilmiştir. Bu organik asitlerden sulu ortamda nonanoik ve oktanoik asidin asitlik sabitleri literatürlerde sırasıyla 4.96, 4.89 olarak verilmiştir. Asitlerden dekanolik (kaprik asid) ve p-tolil nonanoik asid suda çözünmediğinden literatürde sulu ortamdaki asitlik sabitlerinerastlanamamıştır.

Susuz ortamda yapılan titrasyonlarda asitlerin asitlik sabitleri sırasıyla şöyle bulunmuştur. Oktanoik asit 9.78 ± 0.08 (%90 güven aralığı), nonanoik asid 9.87 ± 0.03 (%90 güven aralığı), dekanolik asid 9.92 ± 0.06 (%90 güven aralığı) dır. Organik asitler alifatik yapıda olduğundan elektron salıverme görevi yaparlar. Bu nedenle karboksil grubunun elektron yoğunluğunu artırır. Bu durumda karbon zinciri büyüdükçe de asitlerin asidliği azalacaktır. Çünkü karboksil grubundaki elektron yoğunluğu karboksil grubundan proton koparılmasını güçleştirecektir. Yapılan çalışmalar da bu durumu göstermektedir.

p-Tolil grubu içeren p-tolil nonanoik asidin susuz ortamda pKa değeri 9.80 ± 0.02 (%90 güven aralığı) olarak tespit edilmiştir. Tolil grubunun elektron çekici özelliği nedeniyle karboksil grubu üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltmaktadır. Böylece karboksilli asidden proton koparmak kolaylaşmakta ve asitlik kuvveti artmaktadır. Ancak bu artış tolil grubunun karboksil grubuna oldukça uzak olduğundan çok küçük kalmaktadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, organik asitlerden oktanoik asit, nonanoik asit, dekanoik asit ve p-tolil nonanoik asidin pK_a değerleri tayin edilmiştir. Titrasyonlar $25^{\circ}C$ 'de susuz ortamda ve potansiyometrik metodla yapılmıştır. Her asit için 5 deney yapılmıştır. Bulunan pK_a değerleri Tablo 5, Tablo 6, Tablo 7 ve Tablo 8'den hesaplanmış olup bu sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Oktanoik asit için pK_a değerleri; 9.67, 9.71, 9.81, 9.87, 9.88 olarak, nonanoik asit için pK_a değerleri; 9.84, 9.84, 9.88, 9.86, 9.94 olarak, dekanoik asit için pK_a değerleri; 9.99, 10.01, 9.94, 9.86, 9.83 olarak ve p-tolil nonanoik asit için pK_a değerleri; 9.81, 9.80, 9.83, 9.84, 9.75 olarak bulunmuştur.

Bu asitler için bulunan pK_a değerlerinden %90 güven aralığında ortalama değerler hesaplanarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Oktanoik Asit	: 9.78 ± 0.08
Nonanoik Asit	: 9.87 ± 0.03
Dekanoik Asit	: 9.92 ± 0.06
p-Tolil Nonanoik Asit	: 9.80 ± 0.02

Bu konuda yapılabilecek diğer bir çalışma şöyle olabilir: Oktanoik asit, nonanoik asit, dekanoik asit ve p-tolil nonanoik asidin değişik çözücülerdeki asitlik sabitleri bulunup karşılaştırılabilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Harris, D.C., Analitik Kimya, Somer,G., Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1994.
- [2] Gündüz, T., İnstrumental Analiz, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 1988.
- [3] İkizler, A.A., Şentürk, H.B. ve İkizler,A., pK_a Values of Some 1,2,4-Triazole Derivatives in Non-Aqueous Media, Doğa-Tr Journal of Chemistry, 15 (1991) 345-354.
- [4] Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E. ve Kenar, A., Titrations in Non-Aqueous Media Part III Basicity Order of Aniline, N-Alkyl and N-Aryl Substituted Anilines and Pyridine in Nitrobenzene solvent, Analyst, 111 (1986) 1103.
- [5] Flaschka, H.A., Barnard, A.J. ve Sturrock, P.E., Analitik Kimya Teori ve Problemleri, Bekaroğlu, Ö., Bursa Üniversitesi Basımevi, Bursa, 1980.
- [6] Gündüz, T., Kılıç, E., Atakol, O. ve Kenar, A., Titrations in Non-Aqueous Media Part IX Potentiometric Titrations of Symmetrical Aliphatic Diamines and Their Schiff Bases in Different Solvents, Analyst, 112 (1987) 1735-1738.
- [7] Gündüz, T, Özkan, G. ve Öztaş, S.G., Bazı Fenolik ve Naftalik Asitlerin Tetrabutyl Amonyum Hidroksit ve Trietilamin ile Piridin Ortamında Potansiyometrik ve Kondüktometrik Titrasyonları, Kimya 93 IX Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Eylül 1993, Trabzon, Bildiri Özetleri Kitabı, 194.
- [8] Gündüz, T., Özkan, G., Taştekin, M.T. ve Aktaş, H., Karboksilli Asitlerin 2-Propanol Ortamında Kondüktometrik ve Potansiyometrik Olarak Titrasyonu, Kimya 93 IX Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Eylül 1993, Trabzon, Bildiri Özetleri Kitabı, 197.

- [9] Gündüz, T., Kılıç, E. ve Çakırer, O., Susuz Ortam Titrasyonları Aminlerin Asetonitril Ortamında Nitrozil Perkloratla Termometrik Titrasyonları Kimya 93 IX Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Eylül 1993, Trabzon, Bildiri Özetleri Kitabı, 190.
- [10] Gündüz, T., Kılıç, E. ve Çakırer, O., Susuz Ortam titrasyonları Aminlerin ve Ürenin Antimon Pentaklorürle Termometrik Titrasyonları, Kimya 93 IX Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Eylül 1993, Trabzon, Bildiri Özetleri Kitabı, 191.
- [11] Gündüz, T. ve Kılıç, E., Titrations in Non-Aqueous Media Part XIV Redoksimetrik Titrations of Aldehydes with Manganese (III) Acetate in Glacial Acetic Acid, Analyst, 114 (1989) 221-224.
- [12] Gündüz, T., Kılıç, E. ve Kenar, A., Titrations in Non-Aqueous Media Part XVI Redoximetric Titrations of Hydrazine and Some Hydrazine Derivatives with Manganese (III) Acetate in Glacial Acetic Acid, Analyst, 114 (1989) 227-229.
- [13] Gündüz, T., Kılıç, E. ve Öztaş, S.G., Titrations in Non-Aqueous Media Part XV Redoximetric Titrations of Anthracene and Anthracene Derivatives with Manganese (III) Acetate in Glacial Acetic Acid, Analyst, 114 (1989) 225-226.
- [14] Gündüz, T., Kantitatif Analiz Ders Kitabı, İkinci Baskı, İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Malatya, 1983.
- [15] Fritz, J.S. ve Schenk, G.H., Quantitative Analytical Chemistry, Fourth Edition, Allyn and Bacon Inc., Boston, 1979.
- [16] Usanmaz, A., Quantitative Analytical Chemistry, ODTÜ Basım İşliği, Ankara, 1991.
- [17] Donald, J.P. ve Clyde, W.F., Analytical Chemistry, Second Edition, Academic Press Inc. LTD, London, 1979.
- [18] Baykut, F., Apak, R. ve Tor, İ., Analitik Kimyada Kavramlar ve Problemler, Acar Matbacılık Tesisleri, İstanbul, 1987.

- [19] Gündüz, T., Susuz Çözücüler ve Bazı Özellikleri, Kimya 93 IX Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Eylül 1993, Trabzon, Bildiri Özetleri Kitabı, 184.
- [20] Christion, G.D., Analytical Chemistry, Second Edition, John Wiley and Sons Inc., New York, 1977.
- [21] Skoog, D.A. ve West, D.M., Fundamental of Analytical Chemistry, Third Edition, 1, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.
- [22] Gyenes, I., Titration in Non-Aqueous Media, Cohen, D., Millar, I.T., Iliffe Books LTD, London, 1967.
- [23] Aslan, A., Bazı Organik Bileşiklerin Susuz Ortamda Potansiyometrik Titrasyonları, Yüksek Lisans Tezi, KTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Trabzon, 1992.
- [24] Berkem, A.R., Elektrokimya Laboratuar Uygulaması, 2, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1988.
- [25] Üneri, S., Elektrokimya, 1,2, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 1988.

7. ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında Trabzon'da doğdu. Lise öğrenimini Akçaabat'ta tamamladı. 1988 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümüne girdi. 1992 yılında Kimyager ünvanı ile mezun oldu. Aynı yıl K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı.

