

N,N DİETİLDİTİYO KARBAMİK ASİDİN AYRIŞMA SABİTİNİN TAYİNİ  
VE KOMPLEKS OLUŞUMUNUN İNCELENMESİ

İbrahim KANI

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

1994

AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

T.C  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

N,N DİETİLDİTİYO KARBAMİK ASİDİN AYRIŞMA SABİTİNİN TAYİNİ  
VE KOMPLEKS OLUŞUMUNUN İNCELENMESİ

İbrahim KANI

T718 / 1-1

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 19/10/1994 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından  
Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr.Efraim AVŞAR .....  
(Danışman)  
Prof.Dr.Erol AYRANCI .....  
(Jüri)  
Prof.Dr.Ertuğrul ARPAÇ .....  
(Jüri)

ÖZ

N,N DİETİLDİTİYO KARBAMİK ASİDİN AYRIŞMA SABİTİNİN TAYİNİ  
VE KOMPLEKS OLUŞUMUNUN İNCELENMESİ

İbrahim KANI

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Ekim 1994, 47 Sayfa

Bu çalışmada, N,N dietilditiyo karbamik asidin bozunma sabiti,  $I=1.0M$ 'da, sulu ortamda ve ardından Cd(II) iyonu ile verdiği ardışık kompleksleri %50 dioksan ortamında,  $I=0.1M$ 'da kadmiyum amalgam elektrodu ile potansiyometrik yöntemle araştırıldı. Bu yöntem, çok sağlıklı ve güvenilir sonuçlar vermesi nedeniyle özellikle tercih edildi. Ancak asit sulu ortamda kolayca parçalandığı için, böyle bir ortamda bozunma sabitini tayin etmek olası değildir.

Kullanılan derişiklik aralığında Cd(II) iyonunun N,N dietilditiyo karbamat anyonu ile tek çekirdekli iki kuvvetli kompleks verdiği gözlemlendi. Hesaplamalar Leden yöntemine göre grafiksel metotla yapıldı. Cd(II)-Et<sub>2</sub>DTK sisteminin tüm oluşum sabitleri olarak  $\beta_1=(1.0\pm0.3)\times10^4M^{-1}$ ,  $\beta_2=(14.0\pm0.5)\times10^6M^{-2}$ , değerleri bulundu. Yanılgılar, grafiksel hesaplamalardaki maksimum hatalara denk gelmektedir.

ANAHTAR KELİMELER: Kompleks, Oluşum sabiti, Dietilditiyo karbamat

JÜRİ: Prof.Dr.Efracim Avşar  
Prof.Dr.Erol Ayrancı  
Prof.Dr.Ertuğrul Arpaç

## ABSTRACT

### DETERMINATION OF DISSOCIATION AND COMPLEX FORMATION CONSTANTS OF N,N DIETHYLDITHIO CARBAMIC ACID

İbrahim KANI

M.S. in Chemistry

Adviser: Prof.Dr.Efraim AVŞAR

October 1994, 47 pages

In this study, determination of the acid dissociation constant of N,N diethyldithio carbamic acid was made in an aqueous medium of ionic strength  $I=1.0M$ . Besides, the step-wise complex formation equilibria with Cd(II) has been carried out potentiometrically. However, due to the decomposition of the acid in aqueous solution, an estimation of the acid constant is not possible.

The complex formation equilibria of Cd(II)-Et<sub>2</sub>DTC have been carried out via the central ion measurement by using cadmium amalgam electrode in %50 dioxane medium of ionic strength  $I=0.1M$  at 25°C. Potentiometry is the main technique used for studying the complex formation reaction.

The Cd(II) ion forms two strong mononuclear complexes with Et<sub>2</sub>DTC in the medium studied. Calculations were done by graphical method. The stability values were found to be  $\beta_1=(1.0\pm 0.3)\times 10^4 M^{-1}$ ,  $\beta_2=(14.0\pm 0.5)\times 10^6 M^{-2}$ .

KEY WORDS: Complexes, Stability constants, Diethldithio carbamates

COMMITTEE: Prof.Dr. Efraim AVŞAR  
Prof.Dr. Erol Ayrancı  
Prof.Dr. Ertuğrul Arpaç

## ÖNSÖZ

Koordinasyon bileşikleri, diğer adıyla kompleks bileşikler, günlük hayatımızın her alanında çok değişik yapı ve kullanım şekliyle karşımıza çıkmakta ve çok geniş uygulama alanına sahip olması nedeniyle önemleri gün geçtikçe artmaktadır. 18 yy başlarında Diesbach tarafından sentezlenen bilinen ilk koordinasyon bileşiği prusya mavisinden bugüne kompleks kimyasının alanı gittikçe genişlemiş ve önemi artmıştır. Bunun bir nedeni de koordinasyon bileşiklerinin biyolojik sistemlerde önemli roller oynamasıdır. Geniş kullanım alanlarından birisi de büyük ilerleme içinde olan polimerizasyon endüstrisindedir.

Yapılan bu çalışmanın, aynı konuda temel bilgi oluşumuna katkı sağlayacağına inanıyoruz.

Bana bu konuda çalışma olanağı veren danışmanım Prof.Dr.Efraim Avşar'a (Ak.Ün. Kimya Böl.) ve projemize mali destek sağlayan Ak.Ün. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Tanımlar ve Denklemler.....	2
1.2. Oluşum Sabitleri Belirleme Yöntemleri.....	8
1.2.1. Grafikselsel Yöntemler.....	8
1.2.1.1. X ve [L] Verilerinden Oluşum Sabitlerinin Hesablanması.....	8
1.3. Kullanılan Denel Yöntemler.....	10
1.3.1. Ölçümler.....	11
1.3.1.1. Metal Derişiminin Ölçülmesi.....	11
1.3.1.2. Ligand Derişiminin Ölçülmesi.....	14
1.4. Sulu Ortamlarda Kompleks Oluşumu.....	16
1.4.1. Çözücü İyon Etkileri.....	17
1.5. Ardışık Oluşum Sabitleri Arasındaki Kuramsal İlgi.....	19
1.6. Akseptör ve Donörlerin Sınıflandırılması.....	21
2. MATERYAL.....	26
2.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	26
2.2. Araçlar ve Gereçler.....	27
2.2.1. Kadmiyum Amalgam Elektrodun Hazırlanışı.....	28
2.2.2. Ag,AgCl Elektrodun Yapılışı.....	28
3. BULGULAR.....	30
3.1. N,N Dietilditiyo Karbamik Asidin Ayrışma Sabitinin Tayini.....	30
3.2. Kadmiyum Amalgam Elektrodun Kalibrasyonu.....	31
3.3. Kadmiyum(II)-N,N Dietilditiyo Karbamat Sistemindeki Ardışık Kompleks Oluşumunun	

İncelenmesi.....	32
4. TARTIŞMA.....	38
5. ÖZET.....	39
6. SUMMARY.....	42
7. KAYNAKLAR.....	45
9. ÖZGEÇMİŞ.....	47

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

$\text{\AA}$	Ångström uzunluk birimi
$\beta$	Oluşum sabiti
$C_M$	Toplam metal derişimi
$C_L$	Toplam ligand derişimi
$C_H$	Toplam asit derişimi
Cd	Kadmiyum metalı
E	Potansiyometrik ölçümlerde okunan potansiyel değeri
$E^\circ$	Standart indirgenme potansiyeli
$E_{RE}$	Referans yarı hücrenin standart potansiyeli
$E_j$	Sıvı-temas potansiyeli
F	Faraday sabiti
$[H^+]$	Hidrojen iyonu derişimi
I	İyonik şiddet
K	Denge sabiti
$K_a$	Asit sabiti
L	Ligand
$[L]$	Serbest ligand derişimi
M	Merkez iyonu
$[M^{+n}]$	Serbest metal derişimi
$[ML]$	Kompleks
mM	Milimolar, derişim birimi
mV	Milivolt cinsinden potansiyel birimi
$\bar{n}$	Oluşum fonksiyonu veya ligand sayısı
N	Koordinasyon sayısı
Q	Elektriksel yük
r	İyon yarıçapı
R	Gaz sabiti
S	Titrasyon kabındaki çözelti
T	Titrant çözeltisi
T	Sıcaklık
$\epsilon$	Dielektrik sabiti
$\alpha$	Oluşum derecesi



x  $C_M/[M]$  fonksiyonu

Kısaltmalar

Et<sub>2</sub>DTK N,N diethyldithiokarbamat  
Ak.Ün. Akdeniz Üniversitesi

## ŞEKİLLER DİZİNİ

- Şekil 1.3.1.1.1. Farklı  $C_M$  değerleri için  $E_M$ 'in  $C_L$  ile değişimi.....13
- Şekil 1.3.1.1.2.  $E_M$  parametresine göre ligand değişikliğinin metal derişikliğı değişimi.....14
- Şekil 3.3.1. Cd(II)-Et<sub>2</sub>DTK sistemi için farklı  $C_M$  değerleri için  $E_M$ 'in  $C_L$  ile değişimi...36
- Şekil 3.3.2. Cd(II)-Et<sub>2</sub>DTK sistemi için  $\beta_1$  ve  $\beta_2$  değerlerinin grafiksel yoldan bulunması.37

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.1. Et <sub>2</sub> DTK asidinin ayrışma sabitinin tayini için elde edilen deneysel sonuçlar.....	30
Çizelge 3.2.1. Amalgam elektrodun Nernst denklemine uyduğunun kontrol edilmesine ait değerler.	31
Çizelge 3.3.1. Cd(II)-Et <sub>2</sub> DTK sistemi için potansiyometrik ölçümlerden elde edilen değerler.....	33
Çizelge 3.2.2. Sabit E <sub>M</sub> 'de üç farklı C <sub>M</sub> değeri için belirli aralıklarla kestirilen doğrulara karşılık gelen C <sub>L</sub> değerleri.....	35
Çizelge 3.3.3. Cd(II)-Et <sub>2</sub> DTK sistemi için X ve X <sub>1</sub> değerleri.....	37

## 1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşikleri, oluşumları, çözelti içindeki davranışları ve verdikleri tepkimeler bakımından ilginç ve önemli özellikler gösterirler. Bir çözeltideki kompleks oluşumunu tanımlayan en önemli bulgu, oluşan komplekslerin denge veya oluşum sabitlerinin belirlenmesidir. Gerçektende, sıfırdan farkedilir ölçüde büyük olan bir oluşum sabitinin bulunuşu, çözelti içerişindeki kompleksin oluşumunu gösteren en sağlıklı kanıttır. Bu nedenle, başlıca sulu ortamlarda olmak üzere, çözeltideki komplekslerin oluşum sabitleri ile bileşimini belirlemek, koordinasyon kimyasının başta gelen uğraşısı olmuştur.

Kompleks dengeleri üzerinde ilk önemli çalışmaların Bödländer, Storbeck, Luther, Abegge ve von Euler gibi araştırmacılarca yürütüldüğü görülür. Ancak, bu araştırmacılar, çoklukla ligandın fazlasını kullanarak sadece son kompleks oluşumunu (doymuş kompleksi) inceleyebilmektedirler. Aslında kompleks oluşumunun ardışık bir düzen gösterdiğini ilk vurgulayan kişi N.Bjerrum'dır (Bjerrum 1915).

İzleyen yıllarda elektrolitik çözeltilerdeki denge çalışmalarını içeren çoğu araştırmalar, sadece bir basamağı göz önüne alınan basit sistemlerin termodinamik denge sabitlerinin belirlenmesine yönelik olmuştur. Özellikle birden fazla komplekslerin beraberce bulunduğu ve oluşum sabitleri de küçük olan sistemlerin termodinamik oluşum sabitlerini belirlemek o zamanki bilgilerle olanaksızdı. Böyle durumlarda ortama yansız (inert) bir tuz katarak o ortam için geçerli olan oluşum sabitlerini bulmak daha doğru olur. Ortamın iyonik şiddeti, destek bir elektrolitin katılmasıyla, kompleks tepkimesinde bulunan türlerin derişikliklerine oranla daha büyük bir düzeyde tutulur ise, aktivite katsayılarının pratik olarak değişmeyeceği kabul edilebilir.

Böylece, aktiviteler yerine doğrudan doğruya derişimler kullanılabilir. Oluşum sabitlerinin bu koşullarda kullanılan ortam için geçerli olmasına karşın, kompleks dengelerinin incelenmesinde bu yöntem, (iyonik kuvveti sabit tutmak yöntemi) çok uygulanır. Bu iş için kullanılan yansız tuz, merkez iyonu ile hiç bir kompleks oluşturmamalı ve kullanılan çözücüdeki çözünürlüğü ise fazla olmalıdır. Bu özellikleri taşıdığı için sulu ortamlarda genellikle sodyum perklorat yansız tuz olarak kullanılır.

#### 1-1 Tanımlar ve Denklemler :

Her bilim dalında olduğu gibi koordinasyon kimyasınında kendine özgü bir dili vardır. Açıklamalarımızda anlam birliğine varabilmek için çok kullanılan bazı kavramlar aşağıda verilmiştir:

**Merkez atomu veya merkez iyonu:** Koordinasyon bileşiğinin merkezinde yer alan ve kendisine diğer grupların bağlı olduğu atom veya iyona, merkez atomu veya merkez iyonu denir. Bunlar genellikle bir metal atomu veya onun katyonlarıdır. Koordinasyon bileşiğinin merkezinde eksi yüklü bir iyonun yer aldığı görülmez.

**ligand:** Merkez atomuna bağlı olan nötr molekül veya anyonlara denir. Ligand moleküllerinde merkez atomuna bağlanan atoma donör atomu denir. Donör sözcüğü verici anlamındadır. Bu sözcüğün kullanılmasının nedeni ligandların Lewis bazları olarak elektron çifti verdiklerinin düşünülmesidir.

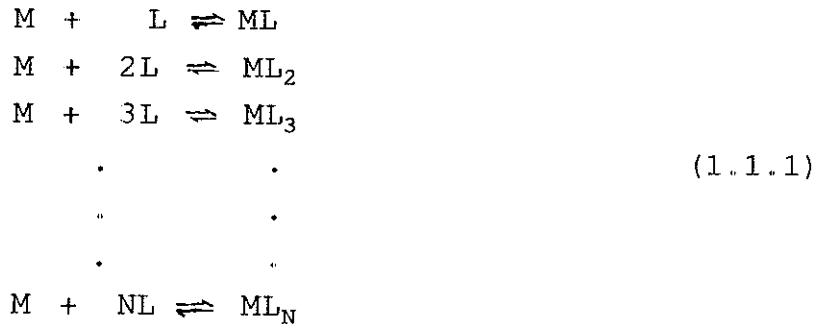
**Birincil koordinasyon küresi:** Merkez atomuna kimyasal olarak bağlanmış ligandların oluşturduğu bölgeye birincil koordinasyon küresi denir. Bu küre nötr, artı veya eksi yüklü olabilir. Bu koordinasyon küresinin dışında, çözücü

moleküllerinin oluşturduğu ikincil ve üçüncül koordinasyon kürelerinin olabileceği düşünülmelidir.

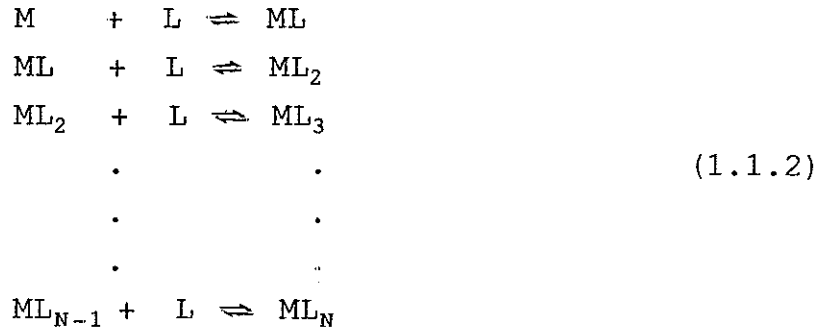
Koordinasyon bileşiklerinin elektronik yapıları, metal iyonunun (merkez iyonu) bir asit (veya akseptör) ve ligandın da baz (veya donör) olduğu Lewis asit-baz tepkimelerinin bir sonucu olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, metal iyonlarının tümü, az veya çok, koordinasyon bileşikleri oluşturma yetkinliğini göstermektedir. Bu istek, genellikle metal iyonunun elektron ilgisinin (afinitesinin) artmasıyla artmaktadır.

Stabilite veya oluşum sabitlerinin belirlenmesi ile kompleks dengelerine giren türlerin dağılımı ve oranları konusunda geniş bilgi elde edilebilir. Burada sözü edilen stabilite termodinamik anlamda olup denge durumundaki türlerin birbirine dönüşüm oranını gösterir. Tepkime hızı, dengeye erişme süresi, burada söz konusu edilmemektedir.

Sulu bir ortamda M metal iyonu, ile L ligandını (unıdantate) içeren bir çözeltide çözünebilir  $ML_j$  gibi ( $1 \leq j \leq N$  olmak üzere ) bir seri tek çekirdekli (mononükleer) komplekslerin oluştuğunu varsayalım. Bu durumda aşağıdaki dengeler yazılabilir. (Açıklık için yükler gösterilmemiştir)



veya ardışık oluşum basamakları göz önüne alınırsa,



(1.1.1) dengeleri için denge sabitleri

$$\beta_j = \frac{[ML_j]}{[M][L]^j}
\tag{1.1.3}$$

ve (1.1.2) dengeleri için ise,

$$K_j = \frac{[ML_j]}{[ML_{j-1}][L]}
\tag{1.1.4}$$

bur.  $\beta_j$ 'e tüm oluşum (stabilite) sabiti veya kompleksite sabiti,  $K_j$ 'lere ise ardışık oluşum (veya ardışık stabilite) sabiti denir.

$$\begin{aligned}
\beta_3 &= \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} \frac{[ML][ML_2]}{[ML][ML_2]} \\
&= \frac{[ML]}{[M][L]} \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]}
\end{aligned}
\tag{1.1.5}$$

eşitliklerinden

$$\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots = \prod_{j=1}^{j=3} K_j$$

veya genel olarak

$$\beta_j = \prod_{j=1}^j K_j \quad (1.1.6)$$

elde edilir. Öte yandan, metal iyonunun toplam derişikliği  $C_M$  ve toplam ligand derişikliği de  $C_L$  ile gösterilirse,

$$\begin{aligned} C_M &= [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N] \\ C_M &= [M] + \sum_{j=1}^N [ML_j] \end{aligned} \quad (1.1.7)$$

$$\begin{aligned} C_L &= [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N] \\ C_L &= [L] + \sum_{j=1}^N j[ML_j] \end{aligned} \quad (1.1.8)$$

(1.1.3) bağıntısı, (1.1.7) ve (1.1.8) eşitliklerinde kullanılırsa,

$$C_M = [M](1 + \sum_{j=1}^N \beta_j [L]^j) \quad (1.1.9)$$

$$C_L = [L] + [M] \sum_{j=1}^N j\beta_j [L]^j \quad (1.1.10)$$

bağıntıları bulunur. Yukarıdaki bağıntılar biraraya getirilirse çok önemli bir fonksiyon olan X ortaya çıkar :  
(Leden 1943, Fronaeus 1963)

$$\frac{C_M}{[M]} = X = 1 + \sum_{j=1}^N \beta_j [L]^j \quad (1.1.11)$$

Kompleks oluşumlarının araştırılmasında uygulanan denel yöntemlerin bir çoğunda X fonksiyonunun denel değerleri bulunarak oluşum sabitlerinin belirlenmesinde



kullanılır. Bir polinom olan X fonksiyonu, sadece [L]'in (serbest ligand derişikliğinin) bir fonksiyonu olduğundan  $\beta_j$  katsayıları (oluşum sabitleri) kolayca hesap edilebilir.

Herhangi bir sistemin kompleks dengeleri araştırılır iken hangi basamağın daha etkin olduğunun bilinmesinde yarar vardır. Bu amaçla  $\bar{n}$  ile gösterilen oluşum fonksiyonu veya ligand sayısı diye adlandırılan bir büyüklük tanımlanır. Bu büyüklük, M merkez iyonuna bağlanmış ligandların ortalama sayısını gösterir ve aşığıdaki bağıntı ile ifade edilir (Bjerrum 1941) :

$$\bar{n} = \frac{(C_L - [L])}{C_M} \quad (1.1.12)$$

$C_M$  ve  $C_L$ 'in (1.1.9) ve (1.1.10) ile verilen karşılıkları (1.1.12)'de yerine konulursa,

$$\bar{n} = \frac{\sum_{j=1}^N j \beta_j [L]^j}{1 + \sum_{j=1}^N \beta_j [L]^j} \quad (1.1.13)$$

bağıntısı elde edilir. Denklemdede görüldüğü gibi, tek çekirdekli komplekslerin oluştuğı sistemlerde  $\bar{n}$ , sadece serbest ligand derişikliğinin, ([L]'in) bir fonksiyonu olmaktadır. Yukarıdaki bağıntı X fonksiyonu cinsinden de yazılabilir. Eşitliğin payı, paydasının [L]'e göre alınmış türevinin [L] katı olduğundan,

$$\bar{n} = \frac{[L] X'}{X} = \frac{[L]}{X} \frac{dX}{d[L]} = \frac{d \ln X}{d \ln [L]} \quad (1.1.14)$$

denklemdede görüldüğü gibi  $\ln X$ 'in  $\ln [L]$ 'e göre çizilen eğrisinin belirli [L] değerlerindeki eğimleri  $\bar{n}$  değerlerini

vermektedir. Ancak bu bağıntıdan daha önemli olarak , X fonksiyonunun değerlerinin bulunmasında yararlanılır. (1.1.14)'denklemleri aşağıdaki gibi integre edilirse,

$$\ln X([L])_i = \int_0^{[L]_i} \frac{\bar{n} d[L]}{[L]} \quad (1.1.15)$$

[L]'e bağlı X değerleri elde edilmiş olur. Bu bağıntıya Fronaeus integrali (Fronaeus 1963) adı verilir ve denge sabitlerinin belirlenmesinde çok kullanılır. Bu integrasyon genellikle grafiksel yoldan yürütülür. Bunun için,  $\bar{n}/[L]$  değerlerinin [L]'e göre grafiği çizilir. Eğrinin [L]=0'a ekstrapole edilir ve [L]= 0'dan başlayarak belirli aralıklarla eğri altında kalan alanlar ölçülür. Bu işlem [L]=[L]<sub>i</sub> üst sınırına kadar sürdürülür.

Önemli diğer bir kavram da kompleksin oluşum derecesi olarak tanımlanır (Bjerrum 1915, J.Bjerrum 1941). Kompleksin oluşum derecesi,  $\alpha_j$ , [ML<sub>j</sub>]'in toplam derişikliğe oranı biçiminde tanımlanır.

$$\alpha_j = \frac{[ML_j]}{C_M} \quad (1.1.16)$$

Önceki tanımlamalardan, [ML<sub>j</sub>]= $\beta_j[M][L]^j$  ve  $C_M=[M]/X$  olduğu hatırlanırsa oluşum derecesi,

$$\alpha_j = \frac{\beta_j [L]^j}{X} \quad (1.1.17)$$

olur. Denklemlerde görüleceği gibi  $j < N$  iken  $\alpha_j$  belirli bir [L] değerinde bir maksimumdan geçmektedir. Bu maksimumu belirleyen değerler, söz konusu kompleksin en fazla bulunduğu aralığı gösterir. Gerçekten de (1.1.17)'den  $d\alpha_j/d[L]$  oluşturup sifıra eşitlenirse  $\bar{n}=j$  olduğu görülür.

## 1.2 Oluşum Sabitlerini Belirleme Yöntemleri:

Denel yöntemleri kullanarak ardışık oluşum sabitlerinin hesap edilmesi konusunda geniş bilgi bulmak mümkündür (Rossotti 1961, Fronaeus 1963). Seçilen yöntemlerin çoğu araştırılan veya incelenen sisteme göre geliştirilir. Örneğin, katyon değiştirici veya spektrofotometre yöntemlerinde olduğu gibi. Ancak, bunların yanında uygulama alanı çok daha geniş olan  $X$ ,  $\alpha_j$ , veya  $\bar{n}$  gibi temel fonksiyonlardan yararlanan yöntemler, hem uygulanış hemde sonuçları değerlendirme bakımından kolaylık sağlamakta ve iyi sonuçlar elde edilmektedir. Bu konuda sistemli bir sınıflandırma yapmak olasıdır (Fronaeus 1963):

- a) Grafik Yöntem
- b) Sayısal (nümerik) Yöntem
- c) Eğri yakıştırma Yöntemi

olarak sınıflandırılabilir.

### 1.2.1 Grafikselsel Yöntemler :

Bunlar genellikle, bazı temel fonksiyonların uygun grafik ekstrapolasyonu ile oluşum sabitlerinin belirlenmesini içeren yöntemlerden oluşmaktadır. Burada sadece çalışmada kullanılan yöntem izah edilecektir.

#### 1.2.1.1 $X$ ve $[L]$ Verilerinden Oluşum Sabitlerinin Hesap edilmesi:

$X$  polinomu daha önce tanımlandığı gibi kompleks oluşumlarının stabilite sabitlerinin hesaplanmasında kullanılabilir basit bir fonksiyondur. Denel ölçümler sonucu,  $[L]$  ve buna karşı gelen  $X$  değerleri elde edilmişse,  $\beta_j$  sabitleri Leden yöntemine göre kolayca belirlenebilirler. (Leden 1943) Bu yöntemde,  $X$  ve  $[L]$

değerlerinden yararlanarak yeni temel bazı fonksiyonlar tanımlanır. Örneğin  $\beta_1$  sabitinin belirlenmesi için,

$$X_1 = \frac{X - 1}{[L]} = \beta_1 + \beta_2 [L] + \dots + \beta_N [L]^{N-1} \quad (1.2.1.1.1)$$

$$X_1 = \sum_{j=1}^N \beta_j [L]^{j-1}$$

fonksiyonunun  $[L]$ 'e göre çizilen eğrisi  $[L]=0$ 'a ekstrapole edilirse eğrinin  $X_1$  eksenini kestiği nokta  $\beta_1$  değerini verir. Böylece  $\beta_1$  belirlendikten sonra,  $\beta_2$  sabiti, oluşturulan

$$X_2 = \frac{(X_1 - \beta_1)}{[L]} = \beta_2 + \beta_3 [L] + \beta_4 [L]^2 + \dots \quad (1.2.1.1.2)$$

fonksiyonunun  $[L]$ 'e göre çizilen eğrinin  $[L]=0$ 'a ekstrapolasyonu sonucu bulunur. Genellikle  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots, \beta_{j-1}$  belirlendiğinde

$$X_j = \frac{(X_{j-1} - \beta_{j-1})}{[L]} \quad (1.2.1.1.3)$$

fonksiyonu oluşturularak  $\beta_j$  sabitini verecek biçimde ekstrapolasyon işlemi yürütülür. Tanımlanan tüm bu fonksiyonlardan da kolayca görüleceği gibi  $j < N-1$  iken  $X_j$  eğrileri  $[L]$ 'in küçük değerleri için düz bir doğruya yaklaşırlar. Bu da ekstrapolasyon işlemini oldukça kolaylaştırmış olur. Sonuçta  $j=N-1$  için,

$$X_{N-1} = \beta_{N-1} + \beta_N [L] \quad (1.2.1.1.4)$$

doğru denkleminde varılır. Doğrunun  $[L]=0$ 'a uzatılması  $\beta_{N-1}$ 'i verirken eğimi de  $\beta_N$  değerini belirler. Bu işlemler yapılırken  $X_j$  fonksiyonlarının hesaplanmasında sadece

$X_{j-1} - \beta_{j-1}$  farkının önemli bir bir büyüklükte olduğu  $[L]$  değerleri göz önüne alınmalıdır. (Leden 1943). Aksi durumda, daha sonraki basamaklar için bulunan  $\beta_j$  sabitlerinin değerleri ilk basamaklara ait  $\beta_j$  değerlerinin belirlenmesindeki en küçük yanılğılardan oldukça büyük oranlarda etkilenirler. Bu son basamaklar için bulunan sabitlerin değerleri,  $X/[L]^N$  fonksiyonu oluşturarak, ki bu fonksiyon  $[L]^{-1}$  değişkeninin bir polinomudur, yukardaki işlemlerin benzeri uygulanarak bulunan sonuçlar kontrol edilebilirler.

### 1.3 Kullanılan Denel Yöntemler :

İncelenecek kompleks oluşum sistemlerinin, stabilite sabitlerinin belirlenmesi için çok sayıda denel yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden en uygun olanının seçimi, incelenecek sisteme olduğu kadar araştıracının bilgi ve becerisine bağlıdır. İyonik bir ortamın varlığında ardışık kompleks oluşumunun incelenmesi için uygulanabilecek yöntemlerin genellikle iki grupta toplandığı görülür. (Rossotti 1961, Fronaeus 1963)

1- Dolaysız Yöntemler : Bu gruptaki yöntemler, kompleks oluşumu tepkimelerine giren her bir türün denge derişikliğinin doğrudan doğruya ölçülmesine olanak veren ölçmeleri içerir. Bu yöntemlerin en önemlileri başta potansiyometrik yöntemler olmak üzere, çözünürlük ölçümleri, çözücü ekstraksiyonu ve bazı durumlarda iyon değişimi yöntemleri sayılabilir.

2- Dolaylı Yöntemler : Bu bölümdeki yöntemler, doğrudan ölçümler yerine, çözelti içindeki türlerin derişikliklerine bağlı özelliklerin izlenmesi ve ölçülmesi üzerine kurulmuş yöntemlerdir. Genellikle, ölçülen özellik veya büyüklük farklı derişikliklerin doğrusal bir fonksiyonu olarak tanımlanır. Böylece bir fonksiyon bir veya birden çok bilinmeyen katsayılar içerir. Anlaşılacağı gibi burada her

bir gözlemeden veya ölçümden giderek denge derişikliklerinden herhangi birini doğrudan doğruya belirlemek olanaksızdır. Bu gruptaki yöntemlerin en önemlileri, spektrofotometrik ve katyon-değişimi yöntemleri sayılabilir.

### 1.3.1 Ölçümler :

Denel çalışmalarda iki yol vardır. Bunlardan bir tanesi serbest ligand derişikliğinin diğeri de serbest metal derişikliğinin ölçülmesi esasıdır. En ideal durum her ikisinde birden ölçülmesidir. Ancak, çoğu kez çalışılacak sistem buna müsaade etmez. Sulu ortamlarda ardışık kompleks dengelerinin araştırılmasında potansiyometrik ölçümler çok önemli yer tutar ve en geçerli yöntem olarak geniş bir uygulama alanı bulur. Ölçmelerde duyarlık yüksektir. Denel yöntemde ölçmeler titrasyon biçiminde düzenlenerek oldukça basit bir hale getirilir. Bu yöntemin en önemli noktası çalışılacak sistem için uygun elektrotların seçilmesidir. Uygun elektrot seçiminden sonra, kuramsal yönden, kompleks oluşumu çok kuvvetli veya orta derecede kuvvetli ise ( $\beta_j > 50 M^{-1}$ ) ligand ölçümleri uygundur.

#### 1.3.1.1 Metal Derişiminin Ölçülmesi :

Ölçmelerde aşağıdaki gibi bir düzenek kullanıldı:

Referans (+) elektrot	$M(ClO_4)_v$ , $C_M$ Ligand , $C_L$ $NaClO_4$ (iyonik kuvvet = I )	Metal (M) veya amalgam (-) (M-Hg) elektrot
--------------------------	---	--

Amalgam elektrot yerine metal veya metal iyonun redoks bir çift oluşturması durumunda çözeltinin redoks potansiyelini ölçmekte söz konusu olabilir (Leden 1943). Yukarıdaki hücrenin elektromotor kuvveti

$$E = E_{RE} - E^{\circ} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln[M] \quad (1.3.1.1.1)$$

$$E = E_k - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln[M]$$

Burada,  $E_{RE}$ , sıvı temas potansiyelini de içeren referans yarı-pilin elektrot potansiyelini,  $E^{\circ}$  ise  $M^{+n}/M(Hg)$  elektrodunun standart (normal) potansiyelini göstermektedir.  $E_k$  farkı ise sabittir. Ölçmelerin başlangıcında  $C_L=0$  olduğundan,  $[M]=C_M$ 'dir. Bu durumda ölçülebilen potansiyel

$$E_O = E_k - (RT/nF) \ln C_M \quad (1.3.1.1.2)$$

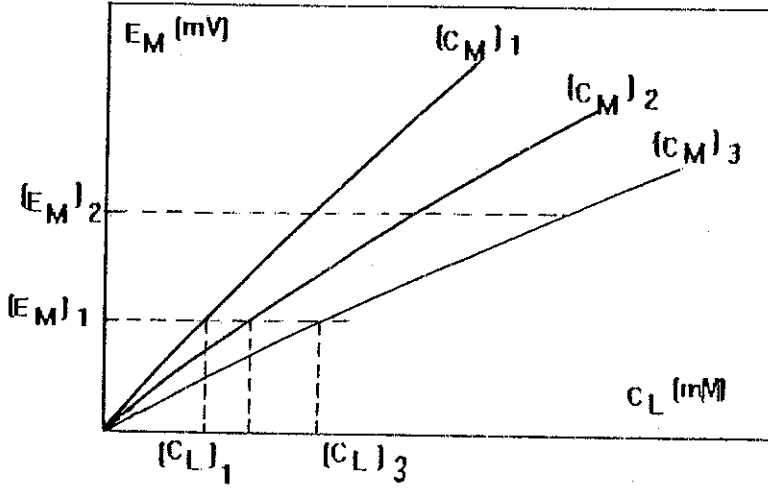
Bu son denklem, (1.3.1.1.1) denkleminde çıkartılırsa,

$$E_M = E - E_O = (RT/nF) \ln(C_M/[M]) \quad (1.3.1.1.3)$$

elde edilir. Sadece tek çekirdekli komplekslerin olduğu varsayılır ise  $C_M/[M]=X$  yazılarak

$$E_M = (RT/nF) \ln X \quad (1.3.1.1.4)$$

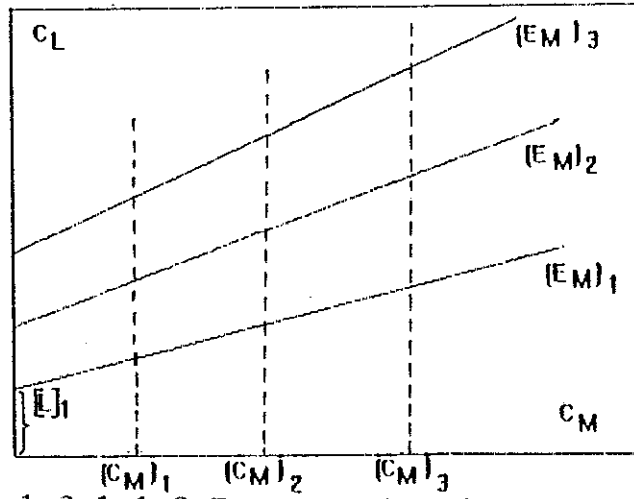
bağıntısı elde edilir. Çeşitli metal derişiklikleri (en azından farklı üç  $C_M$ ) için değişen  $C_L$  değerlerinin bir fonksiyonu olarak  $E_M$  değerleri ölçülür ise oradan  $X$  ve ona karşı gelen  $[L]$  değerlerine kolaylıkla geçilebilir. Bunun için, farklı  $C_M$  değerlerinde yapılan potansiyometrik titrasyonlardan elde edilen verilerden yararlanarak  $C_M$  parametre olmak üzere,  $E_M$ 'in  $C_L$ 'e göre grafiği çizilir, şekil (1.3.1.1.1).



Şekil 1.3.1.1.1. Farklı  $C_M$  değerleri için  $E_M$ 'in  $C_L$  ile değişimi.  $(C_M)_1 < (C_M)_2 < (C_M)_3$

Oluşturulan eğriler ailesi belirli aralıklarla  $E_M = (E_M)_1, (E_M)_2, \dots$  v.b yatay doğruları ile kestirilirler. Yatay doğruların (ki bu doğrular boyunca  $E_M$ 'ler sabittirler) eğrileri kestiği noktalara karşı gelen  $C_L$  değerlerinin seçilen sabit  $E_M$  değerleri için  $C_M$ 'e göre çizilen doğruların eğimi  $C_L = [L] + nC_M$  denklemine göre (bakınız denklem (1.1.12)) ligand sayısını, bu doğruların  $C_L=0$ 'a ekstrapolasyonu da serbest ligand derişikliğini verir, şekil (1.3.1.1.2). Bu yoldan elde edilen  $X([L])$  ve karşıtı  $[L]$  verilerinden yararlanarak sistemin oluşum sabitleri artık kolaylıkla belirlenebilir, (bakınız, bölüm (1.2.1.1)).





Şekil 1.3.1.1.2  $E_M$  parametresine göre ligand derişikliğinin metal derişikliği ile değişimi

Serbest metal iyonu derişikliğinin metal veya amalgam elektrotlarla belirlenmesi yöntemi, zayıf yada orta kuvvetteki sistemler için çok uygundur. Öte yandan, kompleks oluşumu çok kuvvetli olur ise,  $C_L < NC_M$  olduğu sürece  $[L]$  değerleri  $C_L$ 'den çok küçük olacağından  $[L]$  değerlerinin ekstrapolasyon ile sağlıklı belirlenmesi olanaksızlaşır. Bu durumda,  $C_L$ 'in  $C_M$ 'e göre çizilen doğruları pratik olarak sıfırdan geçerler.

### 1.3.1.2 Ligand Derişiminin Ölçülmesi :

Ölçmelerde kullanılan düzenek genellikle aşığıdaki gibidir (Fronaeus 1963):

Referans (-)elektrot	$M(ClO_4)_v$ , $C_M$ Ligand , $C_L$ $HClO_4$ , $C_H$ $NaClO_4$ (iyonik şiddet=1)	pH-elektrot (+)
-------------------------	---	--------------------

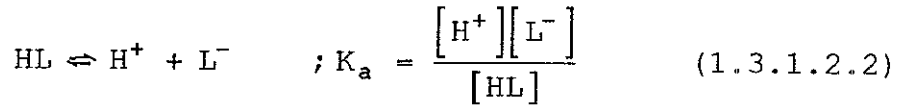
Yukardaki pilin elektromotor kuvveti,

$$E_H = E_H^{\circ} + E_j + \frac{RT}{F} \ln[H^+] \quad (1.3.1.2.1)$$

olur. Burada aktivite katsayılarının sabit kaldığı varsayılmaktadır. Bu bağıntıda  $E_j$  sıvı-temas potansiyelini,

$E_H^0$  'da pil sabitini göstermektedir.  $E_H$  ise elektromotor kuvvetidir. Bir çok durumlarda uygun bir tuz köprüsü kullanarak sıvı-temas potansiyelinin etkisi önemli ölçüde düşürülebilir.

Bu çeşit ölçümlerde herşeyden önce, ortamdaki asidin HL'nin  $K_a$  ayrışma sabitinin deney koşullarında belirlenmesi gerekir. Başlangıçta  $C_M=0$  iken yapılan titrasyonlarda  $K_a$  sabiti belirlenir;  $C_L=0$  iken yapılan titrasyonlarda da  $E_H^0+E_j$  bulunur. Asidin tek bir ayrışma sabitinin olduğu varsayılır ise,



toplam asit derişikliği  $C_H$ ,

$$C_H = [H^+] + [HL] + [OH^-] \quad (1.3.1.2.3)$$

toplam ligand derişikliği  $C_L$ ,

$$C_L = [L] + [HL] \quad (1.3.1.2.4)$$

olur. Buna göre  $K_a$  asit sabiti,

$$K_a = \frac{[H^+](C_L - C_H + [H^+])}{C_H - [H^+] - [OH^-]} \quad (1.3.1.2.5)$$

bağıntısından hesap edilir. pH değerinin 7'den küçük olduğu durumlarda  $[OH^-]$  miktarı ihmal edilir.  $C_M \neq 0$  iken, serbest ligand derişimi ve ligand sayısı  $\bar{n}$  sırasıyla,

$$[L] = K_a \left( \frac{C_H - [H^+] - [OH^-]}{[H^+]} \right) \quad (1.3.1.2.6)$$

$$\bar{n} = \frac{C_L - C_H + [H^+] - [OH^-] - [L]}{C_M} \quad (1.3.1.2.7)$$

olur. Deneyde elde edilen  $\bar{n}$  ve  $[L]$  verilerinden X fonksiyonu Fronaeus integrali kullanılarak bulunur. Bunun için,  $\bar{n}/[L]$  oranları oluşturulur ve  $[L]$  değerine göre eğrisi çizilir. Bu eğri pek çok sistem için  $[L]$ 'in artan değerleri ile düzgün bir biçimde azalır. Eğrinin  $[L]=0$ 'a ekstrapolasyonu doğrudan doğruya  $\beta_1$  değerini verir. Eğri altında kalan alan ise (1.1.15) bağıntısına göre X fonksiyonlarını verir. Elde edilen X ve  $[L]$  verilerinden de  $\beta_j$  sabitleri Leden yöntemiyle kolaylıkla belirlenebilir.

#### 1.4 Sulu Ortamlarda Kompleks Oluşumu:

Elektrolit çözeltilerde denge durumunun incelenmesi dengeye katılan türler hakkında bize geniş bilgi verir. Tek atomlu basit iyonlar, çözelti içerisinde kompleks oluştururken farklı yollardan tepkimeler verirler. Bazı durumlarda, bu tepkimeler okadar kuvvetli olur ki çoğu kez kompleksi veren temel yapıların izine denge konumunda rastlanmaz. Ancak, çok kere kompleks ile yapıları arasında bir denge her zaman vardır. Değişmez bir kural olarak, kompleks oluşumu söz konusu edildiği zaman sadece bu gibi dengelerin varlığından söz edilebilir. Duruma genel bir açıdan bakılırsa, herhangi ayrışmanın olmadığı durumlarda bile karmaşık iyonik veya moleküler türleri birer varlık veya oluş olarak varsaymak gerçekte en elverişli olanıdır. Belirli bir türün ayrışan bir kompleks olarak mı yoksa hiç ayrışmayan bir kompleks gibi mi göz önüne alınması gerektiğine karar vermek gerekir. Böyle bir ayırım oldukça

yarar sağlar. Gerçek anlamda çözelti içerisinde basit iyonların tek başına varlığından söz edilemez. Bunlar sulu ortamda az veya çok solvatize olarak veya çözücü moleküllerle yeni yapılar oluşturarak bulunurlar. Bir, çözeltide, çözücü moleküllerin sayısı diğer türlerin sayısından her zaman fazla olduğundan tepkime süresince veya sonunda sayılarında ölçülebilecek bir azalma gözlenmez. Bu nedenle kuramsal önemine karşılık, çözücü moleküller dengede yer almazlar.

#### 1.4.1 Çözücü İyon Etkileri:

Metal iyonlar suda çözündüğü zaman hemen su molekülleri ile kompleks,  $[M(H_2O)_x]^{n+}$ , oluştururlar. Metal iyonuna bağlanmış bu su moleküllerinin herhangi bir ligand ile yer değişimi kompleks oluşumunu ifade eder, buradan x sayısının belirlenmesi en önemli konulardan bir tanesidir. Bu nedenle, sulu ortamlarda kompleks oluşumunun araştırılması ve oluşan komplekslerin ardışık oluşum sabitlerinin belirlenmesi, gerçekte hidrate olmuş iyonlardan başlar. Uygun termodinamik çevirimler kullanılarak, gaz halindeki metal iyonların sulu ortama geçişlerindeki hesaplanan entalpi değerlerinin  $2 \times 10^2$  ile  $4 \times 10^3$  kJ/mol arasında değiştiği görülür. Bu da metal iyonları ile su arasındaki etkinin oldukça kuvvetli olduğunu gösterir (Cotton 1980).

Bir iyonun solvasyon enerjisinin hesabı oldukça önemlidir. Bu konuda yapılan ilk başarılı çalışmalar Born tarafından olmuştur. Burada, iyon çözücü etkisinin tamamen elektrostatik kuvvetlerden kaynaklandığı varsayılır. Born modelinde iyon dielektrik sabiti  $\epsilon$  olan bir ortamda yarı çapı  $r$  ve yüküde  $Ze$  olan rijit bir iletken küre olarak kabul edilir. Bu kürenin boşluktan dielektrik sabiti  $\epsilon$  olan bir ortama getirilmesi durumunda elektrostatik serbest enerjideki değişim sözkonusu iyonun göz önüne alınan çözücüdeki solvasyon serbest enerjisini verir. Klasik

elektrostatik kuramına göre bir  $dQ$  yükünün sonsuzdan yarı çapı  $r$  olan bir kürenin yüzeyine getirmek ve sonra bu yükü  $dQ$ 'dan  $Q$ 'ye çıkarmak (tüm yükün kürenin merkezinde toplandığı varsayılmaktadır) için yapılması gereken toplam iş,

$$\int_0^Q \int_{\infty}^r \frac{QdQ}{\epsilon r^2} dr = - \int_0^Q \frac{QdQ}{\epsilon r} = - \frac{Q^2}{2\epsilon r} \quad (1.4.1.1)$$

bağıntısı ile verilmiştir. bu işleme "Born yükleme işlemi" adı verilir.

Metal iyonların suda çözüldüklerinde hemen sulu (aqua) iyonların, diğer bir deyişle aqua komplekslerinin  $[M(H_2O)_x]^{n+}$  oluşturduğunu daha önce belirtmiştik. Sulu ortamda metal iyonların davranışlarını anlamak için hidratize olan bu iyonlara kaç tane su molekülünün doğrudan doğruya metal-oksijen bağları ile bağlı olduğu bilinmelidir. Hidratize metal kompleks iyonundaki  $x$  koordinasyon sayısı, metale bağlı su moleküllerinin  $M$  metal iyonu çevresinde nasıl bir yapı oluşturduğu oldukça önemlidir. İyon mobiliteleri, hidrasyon yarı çapları ve hidrasyon entropileri gibi klasik ölçümler merkez iyonuna doğrudan doğruya oksijen atomları ile bağlı su molekülleri ile (iç küre kompleksi), iç koordinasyon küresine hidrojen bağları ile daha zayıfça bağlanmış (dış küre kompleksi) su molekülleri arasında bir ayırım yapamazlar. Ancak, bu problemin çözümü diğer bazı yöntemlerle söz konusu olabilir. Geçiş metali iyonları için spektral ve bazı magnetik özellikler iyon yapısına ve çevre simetrisine bağlı olduğundan bu konuda yararlı bilgiler elde edilebilir. Örneğin,  $Co(II)$  iyonunun hem oktahedral hemde tetrahedral kompleksler oluşturduğu bilinmektedir. Buna göre,  $Co(II)$  iyonunun sudaki kompleksinin ya  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  gibi oktahedral veya da  $[Co(H_2O)_4]^{2+}$  biçiminde tetrahedral bir yapı göstereceği varsayılabilir. Yapılan araştırmalarda,  $Co(II)$  iyonunun  $ClO_4^-$  veya  $NO_3^-$  gibi

koordine olmayan anyonlarla yaptığı tuzların sulu pembe çözeltilerindeki magnetik ve spektral özellikleri ile X-ışınları kristalografisi ile yapıları kesin olarak oktehdral olduğu belirlenmiş  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  veya  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  hidrate tuzlarının özelliklerine çok benzedikleri görülmüştür (Cotton 1980). Bunların yanında,  $\text{Co}(\text{II})$ 'in sulu ortamdaki komplekslerinin çok farklı olduğu gözlenir,  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  gibi tetrahedral yapıdaki bazı komplekslerinin spektral ve magnetik özellikleri farklıdır ve renkleri sırasıyla koyu yeşil, mavi veya mordur. Buna karşın,  $\text{Co}(\text{II})$  iyonunun bilinen tetrahedral komplekslerinin magnetik ve spektral özellikleri iyonunun sudaki özelliklerinden tamamen farklıdır. Sonuç olarak, bütün iki ve üç değerlikli pozitif birinci seri geçiş elementlerinin sulu iyonlarının oktehdral yapıda,  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+m}$ , olduğu gözlenmiştir. Ancak  $\text{Cr}(\text{II})$ ,  $\text{Mn}(\text{II})$  ve  $\text{Cu}(\text{II})$  oktehdral yapıda bozunmalar (Jahn Teller etkisi sonucu) gözlenmiştir. İkinci ve üçüncü seri geçiş metal iyonlarının hidratize yapıları hakkında bilgiler oldukça azdır.

1-5 Ardışık Oluşum Sabitleri Arasındaki Kuramsal ilgi:

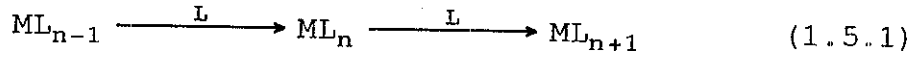
Metal iyonu bulunan bir çözeltiliye ligand ilave edildiğinde tüm kompleksler oluşur. Ligand eklenişi devam ettikçe,  $\text{ML}_2$  derişimi hızla artar ve bu arada  $\text{ML}$  derişimi düşer.  $\text{ML}_3$  miktarı artıp dominant hale gelince  $\text{ML}$  ve  $\text{ML}_2$  miktarları oldukça azalır ve önemsiz hale gelir, en sonunda maksimum koordinat sayısına (doymuş komplekse),  $\text{ML}_N$ , ulaşana kadar bu işlem sürer. Ardışık kompleks oluşum sabitlerinin  $K_1, K_2, \dots, K_N$ 'in bir basamaktan diğerine geçişte genelde azaldıkları görülür. Genel olarak, istisnai durumlar dışında  $K_1 > K_2 > \dots, K_N$  sırası çoklukla geçerlidir. Bu düzenli azalışının nedenlerini şöyle açıklayabiliriz:

i) Statistiksels etkiler

ii) Ligand etkisi (metale bağlı olan su moleküllerinin ve diğerlerinin sterik etkisi)

iii) Elektrostatik faktör

K değerlerindeki düzenli azalışın nedenini bir dereceye kadar statik yönden izah etmek mümkündür. Olayın temeli, metal iyonuna bağlanan ligand sayısı artıkça bağlanma olasılığı olan bölgelerin sayısının giderek azalmasıdır. Kompleks oluşumunun başında  $[M(H_2O)_N]$  de ligandın bağlanabileceği N tane serbest nokta var iken, ikinci ligand için bu sayı (N-1)'e düşmektedir. Sonunda ligand için ise bu sayı bir olmaktadır. Ara bölgede,  $ML_N$  kompleksi gözönüne alınırsa, bu kompleksin bir ligand vermesi veya kaybetmesi n ile orantılı iken yeni bir ligand alması N-n ile orantılıdır. Buna göre,



ardışık oluşumunda  $ML_{n-1}$  kompleksinden  $ML_n$  kompleksine geçiş olasılığı  $(N-n+1)/n$  ile orantılı olur iken  $ML_n$ 'den  $ML_{n+1}$  kompleksine geçiş,  $(N-n)/(n+1)$  ile orantılı olacaktır. N tane ardışık oluşum sabiti için sırasıyla,

$$\frac{N}{1}, \frac{N-1}{2}, \dots, \frac{N-n+1}{n}, \frac{N-n}{n+1}, \dots, \frac{2}{N-1}, \frac{1}{N} \quad (1.5.2)$$

büyüklikleri ile orantılıdır. O halde statistiksel faktör

$$\frac{K_n}{K_{n+1}} = \frac{(N-n+1)(n+1)}{(N-n)n} \quad (1.5.3)$$

bağıntısı ile ifade edilir. Yukarıda anlatıldığı gibi  $ML_n$  kompleksinden bir tek ligandın koparılması olasılığı n ile orantılı olurken yeni bir ligandın sokulması N-n ile orantılıdır. Buna göre saf statiksel etki

$$S_{n,n+1} = \log \frac{(N - n + 1)(n + 1)}{(N - n)n} \quad (1.5.4)$$

ile tanımlanmaktadır (Bjerrum 1941).

#### 1.6 Akseptör ve Donörlerin Sınıflandırılması:

Kompleks oluşumlarının ilk araştırılmasına başlanmasından bu yana, "neden bazı ligandlar bir kısım metal iyonları ile çok kuvvetli kompleksler oluştururken diğer bir bölümü ile çok zayıf kompleksler vermektedir ve bunların ortak olan yönleri nedir?" sorusu her zaman sorulmuştur. Daha 1941 yılında Sidwick (Sidgwick 1950), bilinen ligandların çeşitli akseptörlere olan bağlılgisini görmek üzere eldeki stabilite verilerini topladığı zaman bir çok metal halojenür bileşikleri için bağ kuvvetinin başlıca  $MF_V > MCl_V > MBr_V > MI_V$  sırasına uyduğuna dikkat çekti. Ancak bazı durumlarda da metal florürlerin metal klorürlerinden daha zayıf olduğunu gördü. Bu sıralamada, gerek akseptörlerin özelliklerini ve gereksede çözücünün etkisini içeren bir genelleştirmeye girişilmedi. 1954 yılında Williams, stabilitelerin sıralaması işleminde serbest enerjideki değişimden, yani oluşum sabitlerinden, çok entropi değişimlerinin kullanılması gerektiğini özellikle vurguladı. Yine aynı yıllarda, Carleson ve Irving indiyum halojenür komplekslerinin oluşum sabitlerini belirledikten sonra bu sabitleri periyodik cetvelde indiyum yanında yer alan diğer metal halojenür komplekslerinin sulu ortamdaki oluşum sabitleri ile birlikte göz önüne aldıkları zaman katyonların iki ayrı grup oluşturdukları görülür:

- 1-  $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$  sırasına uyan metal halojenürler,
- 2-  $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$  sırasına uyan metal halojenürler.



İkinci sıraya uyan katyonların Ag(I), Cu(I), Hg(I) ve Cd(II) olduğu görülür. Ancak, 1958 yılında Ahrland (Avşar 1979) ve arkadaşları sulu ortamda oluşan komplekslerin genel stabilite verilerini toplayarak sistemli bir sınıflandırma yaptılar. Akseptörleri iki geniş sınıfa ayırdılar:

(a) En kuvvetli komplekslerini periyodik cetveldeki her grubun ilk ligand atomu ile veren akseptörler,

(b) En kuvvetli komplekslerini gruptaki izleyen ligand atomları ile veren akseptörler.

Buna göre, (a) ve (b)-sınıfı akseptörlerin aşağıda belirtilen çeşitli gruplardaki donör atomlarının ilgi (afinitesi) sırasına göre kompleks oluşturdıkları görülür.

Donör Grubu	Oksidasyon derecesi	(a)- sınıfı akseptörler	(b)- sınıfı akseptörler
7B	-I	F>>Cl>Br>I	F<<Cl<Br<I
6B	-II	O>>S>Se>Te	O<<S-Se-Te
5B	-III	N>>P>As>Sb	N<<P<As>Sb

Sonraları, Pearson (Pearson 1963) (a)-sınıfı için sert, (b)-sınıfı için yumuşak sıfatlarının kullanılmasını önerdi. Sert ve yumuşak sıfatları akseptörlerin polarize olabilme yetenekleri belirleme yönünde kullanılmıştır. Bütün (b)-sınıfı metalleri dış orbitallerinde kolaylıkla delokalize olabilen çok sayıda d-elektronları bulundurlar. Yani polarize olma yetenekleri fazladır. Öte yandan, (a)-sınıfı akseptörlerin polarize olma yetenekleri azdır ve bunlar en az polarize olabilen ligandları seçerler. Buna göre, (a)-sınıfı akseptörleri serttir ve F, O gibi sert donör atomlarını, (b)-sınıfı akseptörleri

yumuşaktır ve her zaman Br, I, S, Se, P, As gibi yumuşak donör atomlarını tercih ederler.

Bu sınıflandırmada periyodik cetvel göz önüne alınırsa (b)-sınıfı (veya yumuşak) akseptörlerin kabaca bir üçgen oluşturdukları görülür (Williams 1966). Bu üçgenin tabanı Ir, Pt, Au ve Hg atomlarını içine alır; tepesi ise bakıra kadar uzanır.

Sadece d-orbitallerinde çok sayıda elektron bulunması akseptörün yumuşak olmasını gerektirmez. Eğer d-orbitallerin dışındaki diğer orbitaller dolu ise bu durum (b)-özelliğin oldukça büyük ölçüde azalmasına neden olur. Örneğin, (b)-özelligi,  $d^{10}$  konfigürasyonuna göre,  $d^{10}s^2$  için çok daha azdır.

Akseptörlerdekine benzer bir sınıflandırma ile donörleri de sert ve yumuşak olarak ikiye ayırmak olasıdır. Sert donörlerin elektronegativiteleri yüksek, polarize olma yetenekleri az ve okside olmaları zordur. Buna karşın yumuşak donörlerin elektronegativiteleri düşük, polarizabiliteleri yüksek ve okside olmaları kolaydır.

Yüksek polarize yeteneğine ek olarak ligandın, yumuşak akseptörlerle kuvvetli kovalant karakterde bir bağ oluşturması için akseptörden d-elektronlarını alabilecek uygun enerji seviyesinde boş orbitallerin olması gerekir. Akseptörün d-elektronlarının bu işe yatkın ligantlara geri-veriş (back-donating) işlemi, kuvvetli bağlar ve bunun sonucu kuvvetli kompleksler oluşturur. Bir çok durumlarda ligand, bu fazla elektronları alabilmesi için boş d-orbitallerini kullanır. Bu nedenledir ki yumuşak akseptörler için her grubun ilk donör atomları (F, O ve N) arasındaki ilgide ani bir sıçrama görülmektedir. Çünkü F, O, N atomlarının akseptörün d-elektronlarını alabilecek düşük seviyede uygun d-orbitalleri yoktur. (Avşar 1979, Pearson 1963)

Sert ve yumuşak olarak tanımlanan kimyasal davranışlar arasındaki fark, donör ile akseptör arasında oluşan kimyasal bağların yapısı arasındaki farktan doğmaktadır. Kimyasal davranışlardaki gözlemler, akseptör ve donör sert olduğu sürece oluşan bağların daha çok elektrostatik (iyonik) olduğunu ve donör ile akseptör yumuşak olduğu sürece de kovalent karakterde olduğunu göstermektedir. Gerçekte de, sert akseptörlerin daima yükleri büyük ve/veya yarı çapları küçüktür. Yani yük/yarıçap oranları büyüktür. Genellikle, akseptör ve donör üzerindeki yük yoğunlukları sert-sert interaksiyonlar için etkin olan en önemli faktör olur iken yumuşak-yumuşak interaksiyonlar için ise, uygun enerji seviyelerinde kolayca delokalize olan elektronların varlığı özellikle etkin olmaktadır.

Kullanılan ortamın akseptör ve donörlerin davranışları üzerine etkisi çok önemlidir. Akseptör ve donörlerin (a)-ve (b)-sınıfı, veya daha çok kullanılan tanımı ile, sert ve yumuşak olarak ayrımı bunların sulu çözeltilerdeki davranışları göz önünde bulundurarak yapılmıştır. Dielektrik sabiti daha düşük ortamlarda elektrostatik etkileşimler daha fazla olacağından akseptörün (a)-sınıfı özelliği daha da artacaktır. (b)-özelliği için geçerli olan kovalent bağ oluşumu isteği bu etkilerden bağımsız olarak varlığını korur. Çünkü bu özellik akseptörün elektronik konfigürasyonuna sıkı sıkıya bağlıdır. Bu nedenle, akseptörleri yumuşaklık derecesine, diğer bir deyişle, kovalent bağ oluşturma yeteneğine göre sıralamak söz konusu olabilir. Buna benzer olarak, donörleri de yumuşaklık derecesine göre sıralamak olasıdır. Pratikte kovalent derecesinin tanımlanması oldukça güçtür. Ancak, bir ligand sert bir akseptörle oluşturduğu komplekse göre, yumuşak bir akseptörle daha kuvvetli kompleksler oluşturuyorsa bu durumda ligand o derece daha yumuşak denebilir. Böylece donörler için kaba bir yumuşaklık sırası oluşturulabilir. Sıralama, nitel özellikte olmasına rağmen oldukça yarar sağlar. Yumuşak bir ligand şu özellikleri

gösterir: Polarize olma yeteneği yüksek ve uygun enerji seviyelerinde boş orbitaller bulundurur. Bu orbitallerden ne kadar fazlası var ise ligand da o derece yumuşak sayılır.

Buraya kadar anlatılanlardan şu sonuç çıkartılabilir: Sert akseptörler sert olan donörlerle kuvvetli kompleksler verir iken yumuşak akseptörler de yumuşak donörlerle kuvvetli kompleksler oluştururlar. Öte yandan, farklı sınıflarda bulunan akseptör ve donörler arasında oluşan kompleksler, genel bir kural olarak, zayıf olurlar. O halde, sert akseptörler sert donörleri, yumuşak akseptörler de yumuşak donörleri tercih ederler (Ahrland 1973).

Akseptör ve donörlerin bu sınıflandırılması tamamen denel gözlemlere göre yapılmış olup, sulu bir ortam için geçerlidir. Çok sayıdaki denel verileri sistematize ettiği için önemlidir. Hemen belirtmekte fayda var ki bu sınıflandırmanın sınırları kesin olmayıp geniş bir ara geçiş bölgesi söz konusudur (Williams 1966, Avşar 1975).

## 2. MATERYAL

### 2.1 Deneyde kullanılan Kimyasal Maddeler:

Sodyum perklorat,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Merck, p.a)'nın  $\text{HClO}_4$  (Merck, p.a) 'da çözündürülmesiyle elde edildi (Avşar 1979). Hazırlanan  $\text{NaClO}_4$ 'in derişik çözeltisinin pH'sı standart bir NaOH veya  $\text{HClO}_4$  ile yaklaşık 7'ye ayarlandı. Çözelti Buchner hunisinden mavi bandrollü süzgeç kağıdı kullanılarak süzöldü ve  $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik etüvde kurutuldu.  $\text{NaClO}_4$  çözeltisinin standardizasyonu gravimetrik olarak yapıldı. Standart çözeltiden 5.0; 10.0; 15.0 ve 20.0 ml alınarak sabit tartıma getirilmiş beherlere konup, etüvde iyice kurutuldu ve desikatörde soğutulup sabit tartıma getirildi. Alınan tartımlardan  $\text{NaClO}_4$  derişimi belirlendi.

Kadmiyum(II) perklorat ana çözeltisi,  $\text{CdO}$  (Merck, p.a) nın derişik  $\text{HClO}_4$  içinde çözündürülmesiyle elde edildi. Kadmiyumun  $\text{pH}>6$ 'nın üzerindeki ortamlarda hidroliz olduğundan,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  oluşumunu önlemek için çözeltinin pH'sı standart bir  $\text{HClO}_4$  ve NaOH ile yaklaşık  $\text{pH}=3-4$  civarına ayarlandı. Ana çözeltideki kadmiyum miktarı, belirli hacimdeki örneklerin kuvvetli asidik katyon değiştirici, Dowex 50w(Merck), içeren kolonlardan geçirilmesinden sonra standart NaOH çözeltisiyle titre edilerek belirlendi. Ana çözeltideki serbest asit miktarını belirlemek için, çözeltiden alınan çeşitli örnekler standart NaOH ile titre edilerek potansiyometrik yöntemle bulundu.

Ligand olarak kullanılan N,N dietil ditiyo karbamat ana çözeltisi (Merck)'den hazırlandı. Saflaştırma işlemi: ligand asetonda çözöndürölüp eterin fazlası ilave edilerek kristallendirilip vakum altında kurutuldu (Humphries 1969). Hazırlanan stok çözeltinin standardizasyonu alev fotometresinde sodyum tayini üzerinden yapıldı. Kalibrasyon çözeltileri absorbands aralığı 0.1-0.4 arasında olacak şekilde 1.0; 5.0; 7.0; 9.0; 10.0  $\mu\text{M}/\text{ml}$  hazırlandı. Daha

önce hazırlanmış olan referans grafikten yararlanarak örnek çözeltilerdeki sodyum miktarı tayin edilip, Et<sub>2</sub>DTK miktarına geçildi.

Titrasyon kabında inert bir ortam sağlamak için N<sub>2</sub> kullanıldı. Ticari olarak alınan azot gazı, amalgam elektrodun oksitlenmesini önlemek için, Zn amalgam bulunan tuzaktan geçirilerek içinde safsızlık olarak bulunan oksijen gazı alındı. Bu tuzağın hazırlanışı; biraz saf civa ve granül çinko tanecikleri bir behere konuldu ve üzerine 100.0 gr CrClO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O (Merck, p.a) ve 260.0 ml deiyonize su, 40.0 ml derişik HCl (Merck, p.a) ilave edilerek çözelti rengi mavi olana kadar iyice karıştırıldı. (Vogel 1961) Hazırlanan reaktif absorblama şişesine konuldu. Yine titrasyon kabında ortamın iyonik şiddetininin değışmemesi için azot gazı içinde 100.0 mM NaClO<sub>4</sub> bulunan tuzak çözeltiden geçirildi.

Deneyde deiyonize su kullanıldı. Çifte destilasyon uygulanan su, iyon değıştiriciden geçirilerek saflaştırıldı.

## 2.2 Araçlar ve Gereçler:

Potansiyometrik ölçümlerde  $\pm 0.1$  mV duyarlıklı Metrohm 654 Dijital pH metresi kullanıldı. Referans elektrot olarak Ag,AgCl elektrodu, çalışma elektrodu (indikatör elektrot) olarak kadmiyum amalgam elektrodu kullanıldı. Titrasyonlar Metrohm E485 tipi piston büretler ile yapıldı. Sıvı-temas potansiyelini minumuma indirmek için J-biçimli çifte tuz köprüsü kullanıldı. Deneysel çalışmalar, sıcaklığı  $25 \pm 2$  C° ayarlanan bir odada yapıldı. Titrasyon kabının ve tuz köprülerinin bulunduğu tüpler Heto DT Hethrem tipi sirkülasyonlu su banyosu ile çalışma ortamının sıcaklığı  $25.0 \pm 0.2$  C°'de tutularak ölçümler alındı. Karıştırma için magnetik karıştırıcıdan ve azot gazından yararlanıldı.

Kullanılan tüm volümetrik kaplar ve pipetler kalibre edildi.

#### 2.2.1 Kadmiyum Amalgam Elektrodun Hazırlanışı:

Cd-Hg ikili faz diyagramının iki fazlı bölgelerine denk gelen oranlarda karışım hazırlandı. Bu oran, 11-9%'lık Cd içermektedir. Cd metalinden bir miktar kesildi ve bir cam parçasıyla oksitlenen kısımlar iyice temizlenerek, daha önce hazırlanmış düzeneğin bir bölümüne Cd, diğer bölümüne Hg konularak düzeneğin ağzı sıkıca kapatılıp 40-60 dakika vakum pompası ile havası çekildi. Daha sonra, Cd metali parçası civa içine düşürülerek yaklaşık 100°C'lik etüvde bir gece bekletildi. Hazırlanan kadmiyum amalgamı soğutulurken asetik asitli su bulunan bir kab içerisine alındı ve çözeltiden 10-15 dakika N<sub>2</sub> geçirilerek oksitlenmesi önlenmiştir. Ölçümler sırasında buradan temiz bir spatülle bir miktar amalgam alınarak, kurutulup titrasyon kabına aktarıldı. Platin elektrot amalgama batırılıp potansiyometreye bağlandı.

#### 2.2.2 Ag,AgCl Elektrodun Yapılışı :

a) Elektrotların hazırlanışı ve temizlenmesi: Yaklaşık 1.0 mm çapında ve 2.0 cm uzunluklarında kesilen platin tel, 1.0 cm'si dışarda kalacak biçimde diğer ucu bir bakır tele lehimlenerek ince bir cam boruya konulup uçları ergitilerek kapatıldı. Bu biçimde hazırlanan 4 platin elektrot kaynar derişik nitrik asitte ve asetonda temizlendi (Avşar 1979).

b) Gümüş Kaplama Çözeltisinin Hazırlanışı: %20 potasyum siyanür içeren sıcak bir çözeltiye AgCN fazlası katılarak yarım saat kadar karıştırılır. Çözünmeyen gümüş siyanür süzülerek çözelti soğumaya bırakılır. Çöken K[Ag(CN)<sub>2</sub>]'nin yaklaşık 10.0 gramı bir litre deiyonize suda çözündürülerek gümüş kaplama çözeltisi hazırlanır. Çözeltideki serbest siyanür miktarı, yeteri hacimdeki seyreltik AgNO<sub>3</sub> katkısı

ile en düşük seviyeye indirilir. Gümüş siyanürden doğan hafif bulanıklık durulduktan sonra çözelti aktarılır. Bu işlem gümüş kaplama her başlamada tekrarlanır (Avşar 1979).

c) Platin Elektrotların Gümüşle Kaplanması: Gümüşlenecek platin elektrotlar uygun bir biçimde elektroliz kabına yerleştirildi. Anod olarak başka bir platin elektrot kullanıldı. Çözeltinin, anot tepkimesinden oluşan ürünlerden kirlenmesini önlemek için anodun kendisi gözenekli bir perdesi olan özel bir bölüme konularak çözültiden ayrıldı. Elektrotlar yaklaşık 5 saatlik bir süre ile, toplam 1.0 mA'lık bir akım geçecek biçimde gümüşle kaplanır. Gümüşlenen elektrotlar titizlikle yıkanarak bir gece damıtık suda tutuldu.

Bubasamaktan sonra, elektrotların elektroliz yolu ile klorürlenmesi gerekir. Bunun için, gümüşlenmiş elektrotlar anod olarak bağlanarak 0.1 M HCl çözeltisinde yarım saat süre ile 2 mA'lık bir akım geçirildi. Bu yoldan hazırlanan, Ag,AgCl elektrotları morumsu-kahverengi renge olurlar ve oda aydınlığında gerek renk ve gereksede elektriksel davranışlarından birşey kaybetmeden uzun süre kullanılabilirler (Avşar 1979).



### 3. BULGULAR

#### 3.1 N,N Diethyldithio Karbamik Asidin Ayrışma Sabitinin Tayini:

Ayrışma sabitinin belirlenmesi için tüm ölçümler sulu ortamda iyonik şiddet  $I=1.0M$ 'da  $25\pm 0.2C^{\circ}$ 'de yapıldı. Ölçme elektrodu olarak cam elektrot kullanıldı. Ölçümler, bilinen  $v(ml)$  hacimdeki S çözeltisine artan miktarlarda T çözeltisi ilave ederek potansiyometrik titrasyon biçiminde yapıldı. S ve T çözeltilerinin bileşenleri:

S: 4.08 mM  $HClO_4$                       T : 5.0 mM  $Et_2DTK$   
996.0 mM  $NaClO_4$                       995.0 mM  $NaClO_4$

Çizelge 3.1.1  $Et_2DTK$  asidin ayrışma sabitinin tayini için elde edilen deneysel sonuçlar

V/ml	$E_H/mV$	$[H^+]/mM$	$C_H/mM$	$C_L/mM$	$C'_L=C_L-C_H$	$K_a \times 10^{+3}/M$
0.3	35.3	3.9508	4.0305	0.0593	-3.9272	-1.01
0.6	34.5	3.8297	3.9833	0.1172	-3.8661	-0.91
0.8	33.9	3.7413	3.9524	0.1550	-3.7974	-0.99
1.2	32.7	3.5734	3.8921	0.2298	-3.6622	-0.99
1.4	32.1	3.4909	3.8626	0.2652	-3.5974	-1.00
1.8	30.8	3.3180	3.8049	0.3358	-3.4691	-1.03
2.3	30.1	3.1177	3.7353	0.4212	-3.3141	-0.99
2.6	28.2	2.9969	3.6947	0.4710	-3.2237	-0.97
2.9	27.2	2.8825	3.6549	0.5197	-3.1352	-0.94
3.4	25.0	2.6473	3.5906	0.5986	-2.9920	-0.97

### 3.2 Kadmiyum Amalgam Elektrodun Kalibrasyonu:

Kadmium amalgam hazırlanışı bölüm (2.2.1)'de izah edilmişti. Ölçümlerde kullanılan amalgam elektrodun oksitlenmesini önlemek için mümkün olduğunca günlük hazırlandı. Ölçümlere başlamadan önce titrasyon ortamı azot gazı ile inert hale getirildi.

Tüm çalışmalar  $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 'de  $I=0.1\text{M}$  iyonik ortamda yapıldığı için amalgam elektrodun Nernst denklemine uygunluğu belirtilen koşullarda kontrol edildi. Bu işlem,  $v_0$  hacimdeki  $100.0\text{mM NaClO}_4$ , %50 dioksan çözücünde, iyonik şiddeti  $I=0.1\text{M}$ 'a ayarlanmış belirli bir derişimdeki  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  çözeltisinden artan hacimlerde ilave edilerek, aynı ölçüm düzeneğinde, potansiyellerin ölçülmesi biçiminde yürütüldü.

Çizelge 3.2.1 Amalgamın Nernst denklemine uyduğunun kontrol edilmesine ait değerler

S:100.0 mM NaClO<sub>4</sub>  
 $v_0=10.0$  ml

T:20.0 mM Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
40.0 mM NaClO<sub>4</sub>

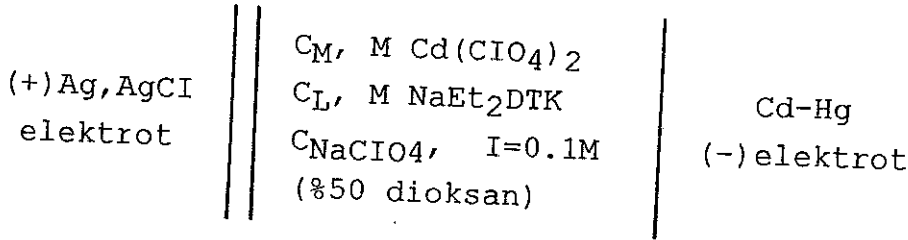
V/ml	$-E_M/\text{mV}$	$[\text{Cd}^{2+}]/\text{mM}$	$\log C_M$	$29.58 \log[\text{Cd}^{2+}]$	$E_M^\circ/\text{mV}$
2.00	666.7	3.31	0.52	15.38	682.1
2.30	665.5	3.72	0.57	16.86	682.4
2.60	664.4	4.17	0.62	18.84	682.7
2.90	663.6	4.47	0.65	19.23	682.8
3.20	662.5	4.90	0.69	20.41	682.9
3.50	661.9	5.13	0.71	21.00	682.9
4.00	660.5	6.75	0.76	22.48	682.9
4.50	659.5	6.17	0.79	23.37	682.9
5.00	658.6	6.61	0.82	24.26	682.9
5.50	657.8	7.08	0.85	25.14	682.9

Yapılan deneylerde hazırlanan amalgamın Nernst denkleminde uygunluğu görüldü. Çizilen eğrinin kuramsal eğimi  $29.6 \pm 0.2$  mV bulundu.

### 3.3 Kadmiyum (II)-N,N Dietilditiyo Karbamat Sistemindeki Ardışık Kompleks Oluşumunun İncelenmesi:

Kompleks oluşum sistemlerinin incelenmesinde en geçerli ve duyarlı yöntemlerin başında potansiyometrik yöntemlerin geldiğini söylemiştik. Bu tip çalışmalarda ilk başta potansiyometrik yöntem düşünülür. Eğer çalışılacak sisteme uygun ve işler bir elektrot bulunmazsa diğer yöntemlerden uygun olanı seçilir. Potansiyometrik yöntem bu araştırma için uygundur. Deneyler ya serbest ligand ya da serbest metal derişikliğinin ölçülmesi biçiminde olur. Ligand, sulu ortamda çabuk parçalandığı için Cd(II) iyonu ile kompleks oluşumunun incelenmesinde ligand ölçüm tekniğini kullanmak uygun olmadı. Bu nedenle, Cd-Hg elektrodu ile metal ölçümü tekniği bu kompleks oluşum sisteminin incelenmesi için en uygun olanıdır. Ligandın parçalanmasını önlemek ve sağlıklı ölçümler almak için ortama %50 oranında dioksan katılmıştır. Bu ortamda, inert tuz olarak kullanılan sodyum perkloratın çözünürlüğünün az olduğu için iyonik şiddet  $I=0.1M$ 'a ayarlandı. Ölçümlerin tamamı  $I=0.1M$ ,  $25 \pm 0.2^\circ C$ 'de ve %50 dioksan ortamında yapıldı.

Bu sistemde tüm ölçümler aşağıdaki düzenek ile yapıldı:



Bu sistem için metal iyonu derişikliği olarak 2,5; 5,0 ve 7,5 mM gibi farklı üç değer seçildi. Bunların dışında

metal derişiminin 10.0 ve 20.0 mM olarak denendi ancak bu seriler için potansiyel ölçümleri kararsız olduğu ve çok az ligand ilavesi ile çökelti oluştuğu için vazgeçildi.

Çalışılan sistemde çok çekirdekli komplekslerin oluşup oluşmadığını anlamak için farklı  $C_M$  değerleri kullanıldı. Ayrıca,  $Cd(ClO_4)_2$  çözeltisi hazırlanırken pH değeri 5-6'nın altında tutuldu, aksi takdirde kadmiyum hidroksit kompleksleri oluşmaktadır.

Ölçümlere her başlayışta  $C_L=0$  iken  $E^0$  değeri dikkatlice kaydedilmiştir.  $E^0$  değerinin çok büyük önemi vardır. Titrasyon işlemi sonunda, her ligand ilavesinde gerçek potansiyel değişimini bulmak için okunan potansiyel değerinden her ölçüm başlangıcında okunan  $E^0$  değeri çıkarılarak elde edilmiştir. Bu  $E^0$  değeri, referans elektrot potansiyeli ve sıvı-temas potansiyelini içermektedir. Bu çıkarma işlemi ile bu iki etki ortadan kaldırılmış ve gerçek potansiyel değişimleri elde edilmiştir. Her seri için yapılan bütün denemelerin ortalaması bu işlemden sonra alınmıştır. Ayrıca, T ilavesi ile seyreltmeden kaynaklanan potansiyelin etkisi de,  $29.58 \log(v_0+v)/v_0$  faktörü hesap edilerek ölçülen potansiyel değişiminden çıkarılmıştır. Genellikle, her ligand ilavesinden sonra potansiyelin denge değerine erişmesi bir kaç dakika almıştır. Her seri için ölçümler 0.4 mV'lik bir tekrarlanırlık ile en az beş kere yapıldı. Potansiyel ölçümlerine çökelti oluşana kadar devam edildi. Deneylerden elde edilen değerler çizelde (3.3.1)'de verilmiştir.

Çizelge 3.3.1  $Cd(II)$ - $Et_2DTK$  sistemi için potansiyometrik ölçümlerden elde edilen değerler. Semboller şekil 3.3.1'de kullanılmıştır

■S: 2.5 mM  $Cd(ClO_4)_2$   
92.5 mM  $NaClO_4$   
 $v_0=10.0$  ml

T: 2.0 mM  $NaEt_2DTK$   
98.0 mM  $NaClO_4$

Çizelge 3.3.1.'in devamı

$$S: (v_0+v)/v_0$$

v/ml	$E_M$ /mV	29.58logS	$E_M=E_M-29.58\log S$	$C_L$ /mM	$C_M$ /mM
0.10	1.40	0.13	1.27	0.02	2.475
0.20	2.40	0.25	2.15	0.04	2.451
0.30	3.53	0.38	3.15	0.06	2.427
0.40	4.50	0.50	4.00	0.08	2.404
0.50	5.40	0.63	4.80	0.10	2.381
0.60	5.97	0.75	5.22	0.11	2.358
0.70	6.43	0.87	5.56	0.13	2.336
0.80	6.83	0.99	5.84	0.15	2.315

□S: 5.0 mM  $Cd(ClO_4)_2$   
85.0 mM  $NaClO_4$

T: 2.0 mM  $NaEt_2DTK$   
98.0 mM  $NaClO_4$

v/ml	$E_M$ /mV	29.58logS	$E_M=E_M-29.58\log S$	$C_L$ /mM	$C_M$ /mM
0.10	0.85	0.13	0.70	0.02	4.950
0.20	1.70	0.25	1.45	0.04	4.902
0.30	2.60	0.38	2.22	0.06	4.854
0.40	3.20	0.50	2.70	0.08	4.808
0.50	4.12	0.63	3.49	0.10	4.762
0.60	4.50	0.75	3.75	0.11	4.717
0.80	5.48	0.99	4.49	0.15	4.630
1.00	6.20	1.22	4.98	0.18	4.545

Çizelge 3.3.1.'in devamı

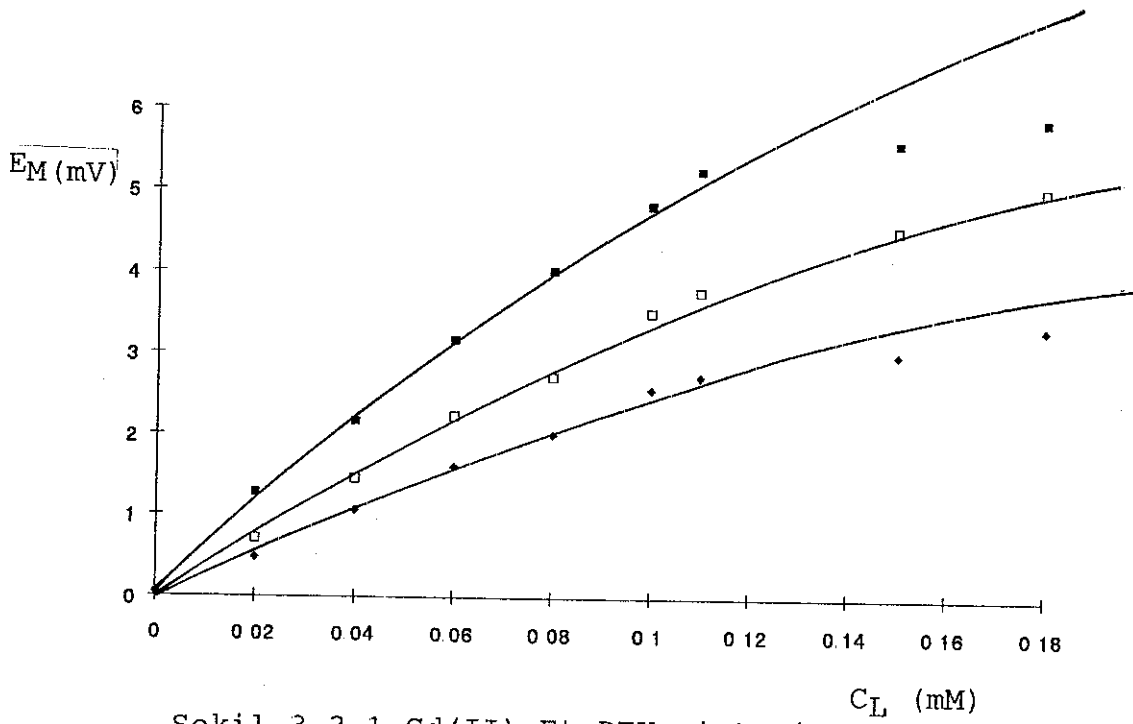
◆ S: 7.5 mM Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>                      T: 2.0 mM NaEt<sub>2</sub>DTK  
77.5 mM NaClO<sub>4</sub>                              98.0 mM NaClO<sub>4</sub>

v/ml	E <sub>M</sub> /mV	29.58logS	E <sub>M</sub> =E <sub>M</sub> -29.58logS	C <sub>L</sub> /mM	C <sub>M</sub> /mM
0.10	0.60	0.31	0.47	0.02	7.426
0.20	1.30	0.25	1.05	0.04	7.353
0.30	1.98	0.38	1.60	0.06	7.282
0.40	2.50	0.50	2.00	0.08	7.212
0.60	3.30	0.75	2.55	0.11	7.075
0.80	3.70	0.99	2.71	0.15	6.944
1.00	4.20	1.22	2.98	0.18	6.818
1.50	5.10	1.80	3.30	0.26	6.522

Bu sistem için E<sub>M</sub> vs C<sub>L</sub> eğrisi şekil 3.3.1'de ve bu eğrilerden sabit E<sub>M</sub> de düzgün aralıklarla paralel olarak kestirilen doğruların C<sub>L</sub> değerleri çizelge 3.3.2'de toplanmıştır.

Çizelge 3.3.2 Sabit E<sub>M</sub> de üç farklı C<sub>M</sub> derişimi için belirli aralıklarla kestirilen doğrulara karşılık gelen C<sub>L</sub> değerleri

E <sub>M</sub> /mV	(C <sub>L</sub> ) <sub>1</sub> /mM	(C <sub>L</sub> ) <sub>2</sub> /mM	(C <sub>L</sub> ) <sub>3</sub> /mM
0.50	0.0090	0.0132	0.0185
1.00	0.0181	0.0265	0.0380
1.50	0.0275	0.0405	0.0590
2.00	0.0375	0.0551	0.0811
2.50	0.0478	0.0707	0.1041
3.00	0.0585	0.0867	0.1295



Şekil 3.3.1 Cd(II)-Et<sub>2</sub>DTK sisteminde farklı  $C_M$  değerleri için  $E_M$ 'in  $C_L$  ile değişimi

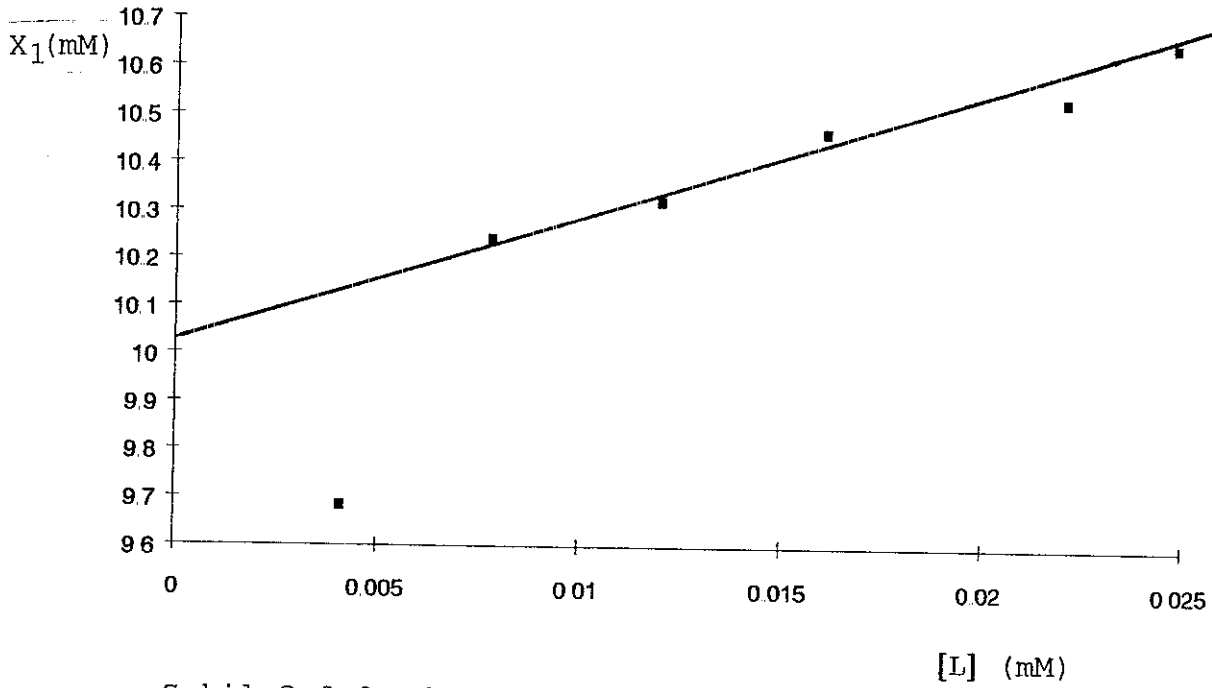
$C_M$  vs  $C_L$  eğrileri şekil 3.3.2 de çizilmiş ve bu eğrilerin grafik ekstrapolasyonu ile elde edilen  $[L]$  değerleri çizelge 3.3.3 de sunulmuştur. Aynı çizelgede Nernst denklemi ile hesaplanan  $X$  değerlerini kullanarak bulunan  $X_1$  değerleri gösterilmektedir.  $X_1$ 'in  $[L]$ 'e karşı çizilen eğrisi şekil 3.3.2'de olup düz bir doğru elde edilir. Bu doğrunun  $[L]=0$  uzantısı  $\beta_1$  değerini, eğimide  $\beta_2$  değerini verir. Buna göre, Cd(II)-Et<sub>2</sub>DTK sistemi için oluşum sabitlerinin değerleri aşağıda belirtilen, tek çekirdekli ve kuvvetli iki kompleks araştırılan derişiklik aralığında bulundu.

$$\beta_1 = (1.0 \pm 0.3) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$$

$$\beta_2 = (14.0 \pm 0.5) \times 10^6 \text{ M}^{-2}$$

Çizelge 3.3.3 Cd(II)-Et<sub>2</sub>DTK sistemi için X ve X<sub>1</sub> değerleri

[L]/mM	X/mM	X <sub>1</sub> ×10 <sup>-3</sup> /M <sup>-1</sup>
0.0041	1.0397	9.6829
0.0079	1.0809	10.2405
0.0120	1.1239	10.3208
0.0161	1.1685	10.4632
0.0204	1.2148	10.5301
0.0247	1.2631	10.6518



Şekil 3.3.2 Cd(II)-Et<sub>2</sub>DTK sistemi için β<sub>1</sub> ve β<sub>2</sub> değerlerinin grafiksel yoldan bulunması



#### 4. TARTIŞMA

Sodyum dietilditiyo karbamik asitin bozunma sabitini belirleme çalışmaları farklı ortamlarda ve iyonik şiddetlerde çalışılmıştır (Chakrabarti 1969, 1970, Aspila 1970, Sastri 1973). Ancak, bu çalışmalarda birbiri ile uyuşmayan sonuçlar görülmektedir. Potansiyometrik yöntemle sulu ortamda yapılan çalışmada bu durumu doğrulamaktadır.

NaEt<sub>2</sub>DTK'ın potansiyometrik yöntemle kompleks oluşumunun incelenmesi, Ag(I) katyonu dışında, yapılmamıştır (Bhatt, 1968). Ag-Et<sub>2</sub>DTK kompleks oluşum sistemi %75 dioksan, I=0.01M da potansiyometrik olarak çalışılmış ve kuvvetli bir kompleksin varlığı ( $2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}$ ) saptanmıştır. Literatür taramasında Cd metali ile bu ligandın kompleks oluşumunun herhangi bir metodla çalışılmasına rastlanmamıştır.

Kadmiyum(II), Pearson yumuşaklık sertlik tanımlamasında geçiş bölgesinde yer alan ama yumuşak özelliğine daha yakın olup  $d^{10}$  konfigürasyonundadır. Yumuşak akseptörlerin yumuşak donörlerle kuvvetli kompleksler oluşturduğu bilinmektedir. Bu sınıflamaya giren Cd(II), yumuşak bir donör olan kükürt ile kovalent bağ yaparak kuvvetli kompleksler oluşturmaktadır. Çalışmalarda elde edilen sonuçlar da bunu doğrulamaktadır.

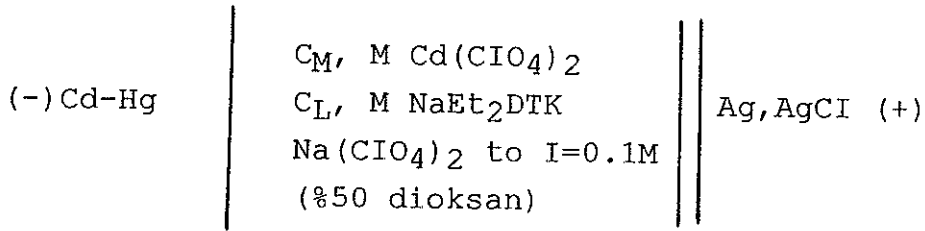
Cd(II)-Et<sub>2</sub>DTK sisteminin çalışılan derişiklik aralığında kararlılık sabitleri potansiyometrik yöntemle tayin edilmiş ve tüm oluşum sabitleri olarak  $\beta_1 = (1.0 \pm 0.3) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ,  $\beta_2 = (14.0 \pm 0.5) \times 10^6 \text{ M}^{-2}$ , değerleri bulunmuştur. Burada verilen hatalar, grafik hesaplamalardaki maksimum sapmaya karşı gelmektedir.

## ÖZET :

Bu araştırmada ilk olarak, N,N dietilditiyo karbamik asidin bozunma sabitini sulu ortamda, sabit iyonik şiddette,  $I=1.0M$ , potansiyometrik yöntemle belirlenmiş ve ardından Cd(II) iyonu ile ardışık kompleks oluşum dengeleri araştırılmıştır. Ancak, karbamik asit sulu ortamda kolayca parçalandığı için bozunma sabitini tayin etmenin mümkün olmadığı görülmüştür.

İkinci bölümde, Cd(II) katyonunun dietilditiyo karbamat ile kompleks oluşumu metal iyonu ölçümü esasına dayalı olarak potansiyometrik yöntemle  $25.0 \pm 0.2^\circ C$ 'de yapılmıştır. Çalışma ortamına %50 oranında dioksan ilave ederek asidin parçalanması önlenmiştir. Bu ortamda, inert tuz olarak kullanılan sodyum pekloratın çözünürlüğü düşük olduğu için iyonik şiddet  $I=0.1M$ 'a ayarlandı.

Potansiyometrik ölçümler üç farklı  $C_M$  'de, 2.5; 5.0 ve 7.5 mM, yapıldı. Burada, serbest metal derişimi, Cd(II), kadmiyum amalgam elektrodu ile belirlendi. Kullanılan galvanik hücre düzeneği aşağıdaki gibidir:



Titrasyon işlemine başlamadan önce ve tepkime sırasında saflaştırılmış azot gazı ile tepkime ortamı inert hale getirildi. Yine ortamın iyonik şiddetinin değişmemesi için azot gazı 0.1M'lık  $NaClO_4$  çözeltisinden geçirilmiştir. Bu koşullar altında kullanılan amalgam elektrodun Nernst denkleminde uygunluğuda kontrol edildi.

Ölçümler titrasyon şeklinde düzenlenmiş olup, titrasyon S çözeltisine çözeltisinden bilinen hacimde,

$v_0$ (ml), ilave edilmiş ve her ilavede potansiyel değişimi dengeye gelene kadar beklenip ölçümler alınmıştır. S ve T çözeltilerinin bileşenleri:

S :  $C_M$ ,  $Cd(ClO_4)_2$   
(0.1-3 $C_M$ )M  $NaClO_4$

T: 2.0 mM  $NaEt_2DTK$   
98.0 mM  $NaClO_4$

şeklindedir.

Alınan verilerden oluşum sabitlerinin hesabı Leden yöntemiyle grafiksel metod kullanılarak yapıldı. Ortama hiç ligand eklenmediğinde hücrenin elektromotor kuvveti,

$$E_1 = E_{RE} - E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln C_M$$

denklemini ile ifade edilir. Burada,  $C_M$  metal iyonu derişimi,  $E_{RE}$  referans yarı hücrenin potansiyeli,  $E^\circ$   $Cd(II)$  iyonunun standart indirgenme potansiyelidir.

Ortamda ligand var iken hücrede oluşan yeni potansiyel,

$$E_2 = E_{RE} - E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln [M]$$

şeklindedir. Burada,  $[M]$  serbest metal iyonu derişimidir. Ligand ilavesi ile oluşan gerçek potansiyel derişimini bulmak için  $E_1$  dereri  $E_2$  dererinden çıkarıldı.

$$E_M = E_1 - E_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_M}{[M]}$$

Daha öncede tanımlandığı gibi X fonksiyonu,  $X=C_M/[M]$ , bu denklemden elde edildi.

Burada sadece tek çekirdeki komplekslerin oluştuğu ve deney süresince aktivite katsayılarının değişmediği varsayılmaktadır.

Farklı metal derişiklikleri için değişen  $C_L$  değerlerinin bir fonksiyonu olarak  $E_M$  değeri ölçölüp X ve oradan ona karşılık gelen  $[L]$  değerlerine geçildi. Bunun için, farklı  $C_M$  değerlerinde yapılan potansiyometrik titrasyonlardan elde edilen verilerden yararlanarak,  $C_M$  parametre olmak üzere,  $E_M$ 'in  $C_L$ 'e göre grafiği çizilip sabit  $E_M$ 'lerde yatay doğrularla kestirilen grafikten, kesen noktalara denk gelen  $C_L$  değerleri  $C_M$ 'e göre grafiğe geçirildi. Bu doğrular,  $C_L=[L]+nC_M$  denklemine göre,  $C_L=0$ 'a ekstrapolasyonunda serbest ligand derişikliğini verir. Bu yoldan elde dedilen  $X([L])$  ve karşıtı  $[L]$  verilerinden yararlanarak  $\beta_j$  oluşum sabitleri

$$X_j = \frac{(X_{j-1} - \beta_{j-1})}{[L]} \quad (1 \leq j \leq N; X_0 = X; \beta_0 = 1)$$

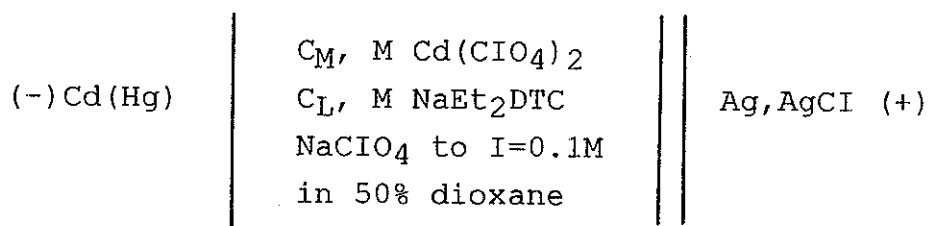
denklemini  $[L]=0$  ekstrapolasyon işleminde elde edildi.

Yapılan hesaplamalar sonunda Cd-Et<sub>2</sub>DTK sisteminde mononükleer iki kuvvetli kompleksin varlığı gözlemlendi. Sistemin tüm oluşum sabitleri olarak  $\beta_1=(1.0\pm0.3)\times 10^4 M^{-1}$ ,  $\beta_2=(14.0\pm0.5)\times 10^6 M^{-2}$ , değerleri bulundu. Yanılıgılar, grafiksel hesaplamalardaki maksimum hatalara denk gelmektedir.

## SUMMARY

In this study, first, the determination of the dissociation constant of N,N diethyldithio carbamic acid was made in an aqueous medium of ionic strength  $I=1.0M$  with sodium perchlorate as an inert electrolyte at  $25.0\pm 0.2C^{\circ}$  and second the step-wise stability constants with Cd(II) were determined. However, due to the decomposition of the acid in aqueous solution, an estimation of acid constant is not possible. Potentiometry has been the main technique used for studying the complex formation in the medium stated. Determination of the stability constants has been carried out at  $25.0\pm 0.2C^{\circ}$  in %50 dioxane-water medium of ionic strength  $I=0.1M$ .

The complex formation equilibria of N,N diethyldithio carbamate with Cd(II) have been carried out via the central ion measurements by means of a cadmium amalgam electrode. Potentiometric titrations were performed with four different values of  $C_M$  as 2.5; 5; 0 and 7.5 mM. The e.m.f of the following galvanic cell was measured.



Before and during the titrations the solutions were deaerated and mixed by a stream of purified nitrogen. To obtain the correct vapour pressure, the nitrogen gas first bubbled through 0.1M NaClO<sub>4</sub> solution. In the same manner it has been checked that the cadmium amalgam electrode obeys the Nernst's law.

Measurements were arranged as titration where the solutions in the left hand half-cell were obtained by

adding increasing volumes of a solution T in to a known volume  $v_0$  (ml) of solution S. The solutions S and T had the following compositions:

S:  $C_M$ ,  $Cd(ClO_4)_2$   
 (0.1- $3C_M$ )M  $NaClO_4$

T: 2.0mM  $NaEt_2DTC$   
 98.0mM  $NaClO_4$

The stability constant was evaluated by graphical method as described below:

When no ligand is added, the e.m.f of the cell is given:

$$E_1 = E_{RE} - E^{\circ} - (RT/nF) \ln C_M$$

Where  $C_M$  is the metal ion concentration. The e.m.f of the cell which contains  $NaEt_2DTC$  is given by

$$E_2 = E_{RE} - E^{\circ} - (RT/nF) \ln [M]$$

Where  $[M]$  is the free metal ion concentration. In the equation  $E_{RE}$  is the potential of reference half-cell.  $E^{\circ}$  is the standard reduction potential of  $Cd(II)$ . After the addition of the ligand,  $E_1$  values must be subtracted from  $E_2$  value to find the real potential changes:

$$E_M = E_1 - E_2 = (RT/nF) \ln (C_M/[M])$$

X function,  $X = C_M/[M]$ , was obtained by using above equation, as described before.

Here, it's assumed that only the mononuclear complexes exist and the activity coefficients do not vary during the experiment. The ligand number, defined as  $\bar{n} = (C_L - [L])/C_M$ , equal to the slopes of the  $C_L$  versus  $C_M$  lines of constant  $E_M$ , and  $[L]$  to the intercepts. From the corresponding values of  $[L]$  and  $X([L])$  obtained, the formation constant  $\beta_j$  value was

determined by successive extrapolation to  $[L]=0$  of the following function.

$$X_j = \frac{(X_{j-1} - \beta_{j-1})}{[L]} \quad (1 \leq j \leq N; X_0 = X; \beta_0 = 1)$$

Cd(II) ion forms two strong mononuclear complexes with Et<sub>2</sub>DTC in the medium used. The constants were found to be  $\beta_1 = (1.0 \pm 0.3) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ,  $\beta_2 = (14.0 \pm 0.5) \times 10^6 \text{ M}^{-2}$ . Errors given correspond to estimated errors from the graphical calculations.

## KAYNAKLAR

- AHRLAND, S. 1973. Thermodynamics of the Stepwise formation of Metal-Ion Complexes in Aqueous Solution. Structure and Bonding, 15, Berlin.
- ASPILA, K.I., JORIS, S.J. and CHAKRABARTI, C.L. 1970. On the Mechanism of Decomposition of Dithiocarbamates. The Journal of Physical Chemistry, 74, 4, U.S.A
- AVŞAR, E. 1975. Thermochemical Studies on the Formation of Some Pseudohalide Complexes in Aqueous Solution (Diss.). University of Lund, Lund.
- AVŞAR, E. 1979. Kobalt(II), Mangan(II) ve Demir(III) Azotür Komplekslerinin Ardışık Oluşumunun Potansiyometrik yöntemle İncelenmesi. Doçentlik Tezi, İ.T.Ü, İstanbul.
- BHATT, I. M. and SONI, K. P. 1968. Stability Constant of Silver diethyldithiocarbamate. Indian J. Chem, 6, 114, Indian.
- BJERRUM, J. 1941. Metal Amine Formation Aqueous Solution (Diss.). P. Haase and son, Copenhagen
- BJERRUM, N. 1915. Kgl. Danske Videskab. Selskabs Skrifter, Naturvidenskab. math. afdel, 12, 4, Swiden.
- CHAKRABARTI, C. L., ASPILA, K.I. and JORIS, J.S. 1969. On the Monobasic Character of Dithiocarbamic Acids. Analytical Chemistry, 41, 11, 1441, Ottawa.
- CHAKRABARTI, C. L., ASPILA, K.I. and JORIS, J.S. 1970. Determination of the Acid Dissociation Constant for Diethyldithiocarbamic Acid. The Journal of Physical Chemistry, 74, 20, 3625,
- COTTON, F.A. and WILKINSON, G. 1980. Advanced Inorganic Chemistry. Interscience-Wiley, Canada.



- FRONAEUS, S. 1963. In Techniques of Inorganic Chemistry. Vol.1, Wiley.
- HUMPHRIES, S. and BRISCOE, G. B. 1969. An Investigation of the Diethyldithiocarbamates of Palladium, Including the Determination of Their Stability Constants. Talanta, Pergamon Press, 16, 1403, Northern Ireland.
- LEDEN, I. 1943. Potentiometrisk undersökning av några kadmium-salters komplexitet (Diss.). Gleerupska bokhandeln, Lund.
- PEARSON, R.G. 1963. Hard and Soft Acids and Bases. Journal of the American Chemical Society, 85, 22, 3533, U.S.A.
- ROSSOTTI, F.J.C. and ROSSOTTI, H. 1961. The Determination of Stability Constants. Mc Graw-Hill, London.
- SASTRI, V. S., ASPILA, K. I. and CHAKRABARTI, C. L. 1973. Substituent effect on Acid Dissociation Constants of N,N-Substituted Dithiocarbamic Acid. Analytical Chemistry, 45, 2, 363, Canada.
- SIDGWICK, N.V. 1950. The Chemical Elements and Their Compunds. Oxford Universty Press, 1117, 4, Oxford.
- VOGEL, A.I. 1961. A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis. Third Edition, 335, London.
- WILLIAMS, R.J.P. and HALE, J.D. 1966. The Clasifications of Acceptors and Donors in Inorganic Reactions. Structure Bonding, 1, 249, Oxford.

## ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında Çorum'da doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini Çorum'da tamamladı. 1985 yılında girdiği Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Eğitimi Kimya Bölümünden 1990 yılında Kimya Öğretmeni olarak mezun oldu. 1990-1992 yılları arasında öğretmen olarak çalıştı. 1992 yılında Akdeniz Üniversitesi Kimya Anabilim Dalına Fizisel-Kimya asistanı olarak girdi. Ekim 1992-Eylül 1994 yılları arasında, Akdeniz Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek lisans öğrenimini tamamladı.

Halen aynı üniversitede araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.