

NIKOTİNİK ASİDİN AYRIŞMA SABİTİNİN TAYİNİ VE Cd(II), Zn(II)
Hg(II) İLE KOMPLEKS OLUŞUMUNUN İNCELENMESİ

İbrahim KANI

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

1999

T.C
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NİKOTİNİK ASİDİN AYRIŞMA SABİTİNİN TAYİNİ VE Cd(II), Zn(II)
Hg(II) İLE KOMPLEKS OLUŞUMUNUN İNCELENMESİ

İbrahim KANI

T 1058 / 1-1

DOKTORA TEZİ

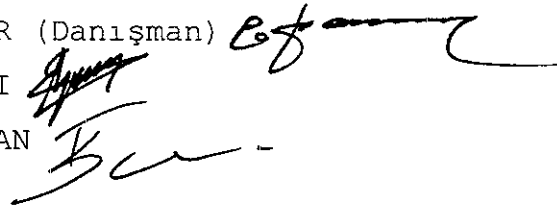
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez .../.../1999 tarihinde aşağıdaki juri tarafından
..(..) not takdir edilerek oybirliği/oyçokluğu ile kabul
edilmiştir.

Prof.Dr. Efraim AVŞAR (Danışman)

Prof.Dr. Erol AYRANCI

Prof.Dr. Betül BAŞARAN



ÖZ

NİKOTİNİK ASİDİN AYRIŞMA SABİTİNİN TAYİNİ VE Cd(II), Zn(II)
Hg(II) İLE KOMPLEKS OLUŞUMUNUN İNCELENMESİ

İbrahim KANİ

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Mayıs 1999, 145 Sayfa

Bu çalışmada ilk olarak nikotinic asidin (3-piridin karboksilik asit) ayrışma sabiti ve ardından Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) ile verdiği ardışık kompleksleri $I=1,0$ M'iyonik şiddetteki sulu bir ortamda $20,0^{\circ}\text{C}$, $25,0^{\circ}\text{C}$, $30,0^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda potansiyometrik yöntemle tayin edildi. Ölçümlerde Zn(II) ve Cd(II) sistemleri için amalgam elektrotlar, Hg(II) için ise cam elektrod kullanıldı. Nikotinic asidin çalışılan ortamda asit sabiti, sırasıyla pK_a : 4,95; 4,89; 4,87 olarak bulundu..

Çalışılan derişim aralığında, Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının nikotinat ligandı ile çok zayıf bir kompleks, Hg(II) ile tek çekirdekli ve çok kuvvetli bir kompleks verdiği görüldü. Oluşum sabitleri grafik yöntemle hesaplandı. $20,0^{\circ}\text{C}$, $25,0^{\circ}\text{C}$ ve $30,0^{\circ}\text{C}$ 'de tüm oluşum sabitleri olarak Zn(II) için 15 ± 2 M^{-1} , Cd(II) için 29 ± 2 ve, Hg(II) için sırasıyla; $2,8\times 10^4$ M^{-1} ; $4,1\times 10^4$ M^{-1} ; $7,7\times 10^4$ M^{-1} değerleri bulundu. Son olarak termodinamik fonksiyonlar hesaplandı.

ANAHTAR KELİMELER: Kompleksler, Oluşum Sabitleri, Nikotinic Asid

JÜRİ: Prof.Dr. Efraim AVŞAR
Prof.Dr. Erol AYRANCI
Prof.Dr. Betül BAŞARAN

ABSTRACT

DETERMINATION OF DISSOCIATION AND COMPLEX FORMATION CONSTANTS OF NICOTINIC ACID WITH Cd(II), Zn(II) AND Hg(II)

İbrahim KANI

Ph.D in Chemistry

Adviser: Prof.Dr. Efraim AVŞAR

May 1999, 145 pages

In this study, determination of the acid dissociation constant of nicotinic acid (3-pyridine carboxylic acid) has been made potentiometrically in an aqueous medium of unit ionic strength at 20.0 °C, 25.0 °C and 30.0 °C. Besides, the complex formation constants with Cd(II), Zn(II) and Hg(II) have been studied at the prevailing conditions. Only the first ionization constant of nicotinic acid could be determined in the range of concentrations studied. The pK_a values of the acid are found to be 4.95; 4.89 and 4.87 respectively.

The complex formation equilibria of the nicotinate with Cd(II) and Zn(II) have been carried out via the central ion measurements by using amalgam electrodes. The Hg(II)-nicotinate system has been studied with glass electrode measurements. Calculations were done by graphical method. Cd(II) and Zn(II) form very weak complexes, while Hg(II) forms one very strong mononuclear complex. The stability constants of Cd(II) and Zn(II) were found to be $29 \pm 2 \text{ M}^{-1}$ and $15 \pm 2 \text{ M}^{-1}$ respectively, at each studied temperature. On the other hand, in the Hg(II)-system, $2.8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$; $4.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$; $7.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ values were found for β_1 at 20.0, 25.0 and 30.0 °C. respectively.

KEY WORDS: Complexes, Stability Constant, Nicotinic Acid

COMMITTEE: Prof.Dr. Efraim AVŞAR
Prof.Dr. Erol AYRANCI
Prof.Dr. Betül BAŞARAN

ÖNSÖZ

Koordinasyon bileşikleri, diğer adıyla kompleks bileşikler, günlük hayatımızın her alanında çok değişik yapı ve kullanım biçimiyle karşımıza çıkmakta ve çok geniş bir uygulama alanı bularak önemleri gün geçtikçe daha da artmaktadır. 18. yy başlarında Diesbah tarafından sentezlenen bilinen ilk koordinasyon bileşiği olan Prusya mavisinden bugüne kompleks kimyasının alanı gittikçe genişlemiş ve önemi artmıştır. Bunun bir nedeni de koordinasyon bileşiklerinin biyolojik sistemlerde önemli roller oynamasıdır. Özellikle nikotinic asidin biyolojik canlılar üzerinde önemli etkileri vardır. Geniş kullanım alanlarında birisi de büyük ilerleme içinde olan polimerizasyon endüstrisindedir. Kompleks yapıların analitik kimya alanında da oldukça önemli bir yeri vardır.

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

Bu konuda çalışma olanağı veren danışmanım Prof.Dr. Efraim AVŞAR'a (Akdeniz Üniversitesi, Kimya Bölümü) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
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 hesaplanması	9
1.2.1.2. \bar{n} ve [L] verilerinden oluşum sabitlerinin hesaplanması	10
1.3. Kullanılan Denel Yöntemler	11
1.3.1. Potansiyometrik yöntemler	12
1.3.1.1. Serbest metal derişiminin ölçümü	12
1.3.1.2. Serbest ligand derişiminin ölçümü	17
1.4. Sulu Ortamlarda Kompleks Oluşumu	20
1.4.1. Çözücü-iyon etkisi	21
1.5. Ardışık Oluşum Sabitleri Arasındaki Kuramsal İlgi	25
2. MATERYAL VE METOD	29
2.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler	29
2.2. Araçlar ve Gereçler	31
2.2.1. Ag-AgCl elektrodun hazırlanması	31
2.2.2. Çinko amalgam elektrodun hazırlanması	32
2.2.3. Kadmiyum amalgam elektrodun hazırlanması	33

3. BULGULAR	34
3.1. Cam Elektrodun Nernst Denklemine Uygunluğunun ve Kalibrasyonunun Kontrol Edilmesi	34
3.1.a. Sıvı-temas potansiyellerinin belirlenmesi	42
3.2. Çinko Amalgam Elektrodun Kalibrasyonu	44
3.3. Kadmiyum Amalgam Elektrodun Kalibrasyonu	52
3.4. Nikotinic Asidinin Ayrışma Sabitinin Tayin Edilmesi	59
3.5. Zn(II) ve Cd(II) Sistemlerinin İncelenmesinde Denel Yöntemlerin Seçimi	72
3.6. Zn(II)-Nikotinat Sisteminde Kompleks Oluşumunun İncelenmesi	73
3.7. Cd(II)-Nikotinat Sisteminde Kompleks Oluşumunun İncelenmesi	88
3.8. Hg(II)-Nikotinat Sisteminde Kompleks Oluşumunun İncelenmesi	101
4. TARTIŞMA	122
5. SONUÇ	129
6. ÖZET	130
7. SUMMARY	136
8. KAYNAKLAR	141
9. ÖZGEÇMİŞ	145

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

\AA	Ångström uzunluk birimi
β	Tüm oluşum sabiti
C_M	Toplam metal derişimi
C_L	Toplam ligand derişimi
C_L'	Toplam ligand derişikliğinin toplam asit derişikliğinden çıkarımı ile elde edilen değer, $(C_L - C_H)$.
C_H	Toplam asit derişimi
Cd	Kadmiyum metali
E	Potansiyometrik ölçümlerde okunan potansiyel değerleri
E°	Standart indirgenme potansiyeli
E_{RE}	Referans yarı-hücresinin standart indirgenme potansiyeli
E_j	Sıvı-temas potansiyelleri
F	Faraday sabiti
$[H^+]$	Hidrojen iyonu derişimi
I	İyonik kuvvet (şiddet)
K	Ardışık denge (oluşum) sabiti
K_a	Asit sabiti
L	Ligand
$[L]$	Serbest ligand derişimi
M	Merkez iyonu
$[M]$	Serbest metal derişimi
$[ML]$	Birinci kompleks derişimi
mM	Milimolar, derişim birimi
mV	Milivolt cinsinden potansiyel birimi
\bar{n}	Oluşum fonksiyonu veya ligand sayısı
N	Maksimum koordinasyon sayısı
Q	Elektriksel yük

r	İyon yarıçapı
R	Gaz sabiti
S	Titrasyon kabındaki çözelti
T	Titrant çözeltisi
T	Sıcaklık
ϵ	Dielektrik sabiti
α	Oluşum derecesi
X	$C_M/[M]$ fonksiyonu
n	metal iyonun yükü

Kısaltmalar

Nik.	Nikotinat
t	°C biriminden sıcaklık
K	Sıcaklık birimi (Kelvin)
S.F	Seyreltme faktörü
AAS	Atomik absorpsiyon spektrofotometresi

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1	20,0 °C'de cam elektrodun Nernst denkleminde uygunluğunun kontrol edilmesi için elde edilen deney sonuçları	36
Çizelge 3.2	25,0 °C'de cam elektrodun Nernst denkleminde uygunluğunun kontrol edilmesi için elde edilen deney sonuçları	37
Çizelge 3.3	30,0 °C'de cam elektrodun Nernst denkleminde uygunluğunun kontrol edilmesi için elde edilen deney sonuçları	38
Çizelge 3.4	20,0 °C'de Zn(II)-amalgam elektrodun Nernst denkleminde uygunluğunun kontrol edilmesine ait deney sonuçları	45
Çizelge 3.5	25,0 °C'de Zn(II)-amalgam elektrodun Nernst denkleminde uygunluğunun kontrol edilmesine ait deney sonuçları	46
Çizelge 3.6	30,0 °C'de Zn(II)-amalgam elektrodun Nernst denkleminde uygunluğunun kontrol edilmesine ait deney sonuçları	47
Çizelge 3.7	20,0 °C'de Cd(II)-amalgam elektrodun Nernst denkleminde uygunluğunun kontrol edilmesine ait deney sonuçları	53
Çizelge 3.8	25,0 °C'de Cd(II)-amalgam elektrodun Nernst denkleminde uygunluğunun kontrol edilmesine ait deney sonuçları	54
Çizelge 3.9	30,0 °C'de Cd(II)-amalgam elektrodun Nernst denkleminde uygunluğunun kontrol edilmesine ait deney sonuçları	55
Çizelge 3.10	30,0 °C'de Nikotinic asidin ayrışma sabitinin tayini için elde edilen deney sonuçları	61
Çizelge 3.11	25,0 °C'de Nikotinic asidin ayrışma	

	sabitinin tayini için elde edilen deney sonuçları	66
Çizelge 3.12	20,0 °C'de Nikotinic asidin ayrışma sabitinin tayini için elde edilen deney sonuçları	69
Çizelge 3.13	20,0 °C Zn(II)-Nikotinat sistemi için potansiyometrik ölçümlerden elde edilen deney sonuçları	76
Çizelge 3.14	25,0 °C Zn(II)-Nikotinat sistemi için potansiyometrik ölçümlerden elde edilen deney sonuçları	79
Çizelge 3.15	30,0 °C Zn(II)-Nikotinat sistemi için potansiyometrik ölçümlerden elde edilen deney sonuçları	82
Çizelge 3.16	20,0 °C Cd(II)-Nikotinat sistemi için potansiyometrik ölçümlerden elde edilen deney sonuçları	89
Çizelge 3.17	25,0 °C Cd(II)-Nikotinat sistemi için potansiyometrik ölçümlerden elde edilen deney sonuçları	92
Çizelge 3.18	30,0 °C Cd(II)-Nikotinat sistemi için potansiyometrik ölçümlerden elde edilen deney sonuçları	95
Çizelge 3.19	20,0 °C Hg(II)-Nikotinat sistemi için potansiyometrik ölçümlerden elde edilen deney sonuçları	104
Çizelge 3.20	25,0 °C Hg(II)-Nikotinat sistemi için potansiyometrik ölçümlerden elde edilen deney sonuçları	108
Çizelge 3.21	30,0 °C Hg(II)-Nikotinat sistemi için potansiyometrik ölçümlerden elde edilen deney sonuçları	112
Çizelge 4.1	Nikotinic asidin iyonlaşma sabitleri ve	

termodinamik fonksiyonları	126
çizelge 4.2 Cd(II), Zn(II) ve Hg(II)-Nikotinat sistemleri için 20,0 °C, 25,0 °C ve 30,0 °C'de I=1,0 M iyonik şiddetteki oluşum sabitleri ve termodinamik fonksiyonların değerleri. Verilen hatalar grafik buluntulardaki belirsizliklerdir	127

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1	20,0 °C'de E_H° kuramsal değerinin bulunması	39
Şekil 3.2	25,0 °C'de E_H° kuramsal değerinin bulunması	40
Şekil 3.3	30,0 °C'de E_H° kuramsal değerinin bulunması	41
Şekil 3.4	Sıvı-temas potansiyellerinin belirlenmesi için örnek grafik	43
Şekil 3.5	20,0 °C'de E_{Zn}° kuramsal değerinin bulunması	49
Şekil 3.6	25,0 °C'de E_{Zn}° kuramsal değerinin bulunması	50
Şekil 3.7	30,0 °C'de E_{Zn}° kuramsal değerinin bulunması	51
Şekil 3.8	20,0 °C'de E_{Cd}° kuramsal değerinin bulunması	56
Şekil 3.9	25,0 °C'de E_{Cd}° kuramsal değerinin bulunması	57
Şekil 3.10	30,0 °C'de E_{Cd}° kuramsal değerinin bulunması	58
Şekil 3.11	20,0 °C'de Zn(II)-Nikotinat sisteminde β_1 değerinin grafiksel yoldan bulunması	85
Şekil 3.12	25,0 °C'de Zn(II)-Nikotinat sisteminde β_1 değerinin grafiksel yoldan bulunması	86
Şekil 3.13	30,0 °C'de Zn(II)-Nikotinat sisteminde β_1 değerinin grafiksel yoldan bulunması	87
Şekil 3.14	20,0 °C'de Cd(II)-Nikotinat sisteminde β_1 değerinin grafiksel yoldan bulunması	98
Şekil 3.15	25,0 °C'de Cd(II)-Nikotinat sisteminde β_1 değerinin grafiksel yoldan bulunması	99
Şekil 3.16	30,0 °C'de Cd(II)-Nikotinat sisteminde β_1 değerinin grafiksel yoldan bulunması	100
Şekil 3.17	20,0 °C'de Hg(II)-Nikotinat sisteminde $\bar{n}/[L]'$ in $[L]'$ e karşı grafiği	115
Şekil 3.18	25,0 °C'de Hg(II)-Nikotinat sisteminde $\bar{n}/[L]'$ in $[L]'$ e karşı grafiği	116
Şekil 3.19	30,0 °C'de Hg(II)-Nikotinat sisteminde $\bar{n}/[L]'$ in $[L]'$ e karşı grafiği	117

Şekil 3.20	20,0 °C'de Hg(II)-Nikotinat sisteminde β_1 değerinin grafiksel yoldan bulunması	118
Şekil 3.21	25,0 °C'de Hg(II)-Nikotinat sisteminde β_1 değerinin grafiksel yoldan bulunması	119
Şekil 3.22	30,0 °C'de Hg(II)-Nikotinat sisteminde β_1 değerinin grafiksel yoldan bulunması	120
Şekil 3.23	Nikotinic asidin ayrışma tepkimesinin ΔH değerinin grafiksel yoldan bulunması	121
Şekil 3.24	Hg(II)-nikotinat sisteminde ardışık oluşum tepkimesinin ΔH değerinin grafiksel olarak bulunması	121

1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası, koordinasyon bileşiklerinin oluşumları, çözelti içinde verdikleri tepkimeler ve davranışlarını araştıran kimyanın önemli çalışma alanlarından bir tanesidir. Kompleks oluşum dengelerinin incelenmesi, varlığının tespit edilmesi oldukça önemlidir ve başlıca sulu ortamlarda olmak üzere bu sabitleri tayin etmek koordinasyon kimyasının ilgi alanlarındandır. Bodländer, Storbeck, Luther, Abegge ve von Euler kompleks dengeleri üzerine çalışan ilk araştırmacılarıdır (Avşar 1979). Yapılan ilk çalışmalarda ligandın fazlası kullanılarak doymuş kompleksler incelenmekteydi. N. Bjerrum gerçekte kompleks oluşumunun ardışık bir düzen izlediğini ilk vurgulayan bilim adamıdır (Bjerrum 1915). Takip eden yıllarda elektrolitik çözeltiler üzerine yapılan araştırmalar genişletilmiş ve termodinamik denge sabitlerini tayin etme çalışmaları artırılmıştır. Ardışık oluşum sabitlerini belirlemek için her bir türün aktivite katsayılarının hesaplanması olanaksız olduğundan ortama yansız (inert) bir elektrolitin katılımı ile, iyonik şiddeti sabit tutarak, kompleks oluşumuna katılan türlerin aktivite katsayısının pratik olarak değişmemesi sağlandı. Bu durumda aktiviteler yerine doğrudan derişimler kullanılabilir. Ancak, bulunan sabitlerin çalışılan ortam için geçerli olduğu unutulmamalıdır. Bu konudaki araştırmaların hemen çoğunda bu yöntem emniyetle kullanılmaktadır. Seçilen destek elektrolitin, kullanılan çözücüdeki çözünürlüğünün yüksek olması yanında, metal iyonlarıyla da bir kompleks vermemesi gerekmektedir. Bu özellikleri nedeni ile sodyum perklorat, yansız tuz olarak, kompleks dengelerinin araştırılmasında kullanılan tuzların başında gelir.

101 Tanımlar ve Denklemler

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

Merkez atomu veya merkez iyonu: Koordinasyon bileşiğinin merkezinde yer alan ve kendisine diğer grupların bağlandığı atom veya iyon, 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.

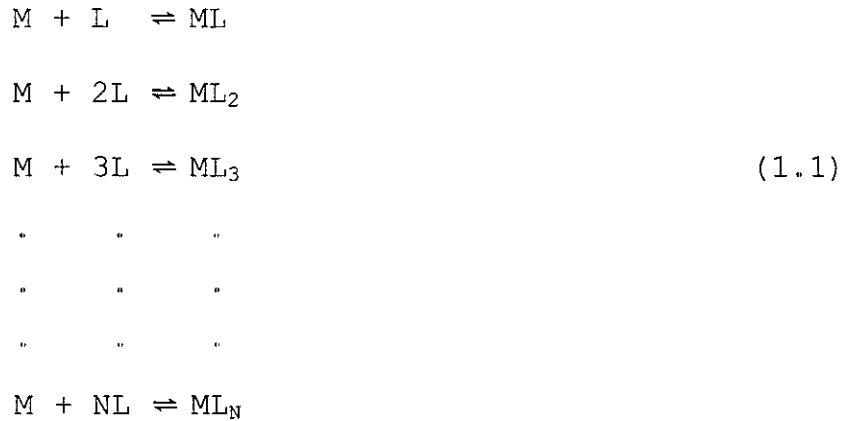
Birincil koordinasyon küresi: Merkez atomuna kimyasal olarak bağlanmış ligandların oluşturduğu bölgeye birincil koordinasyon küresi denir. Bu küre nötr, artı veya eksi yüklü olabilir. Bu koordinasyon küresinin dışında, çözücü moleküllerinin oluşturduğu ikincil ve üçüncül koordinasyon kürelerinin olabileceği 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

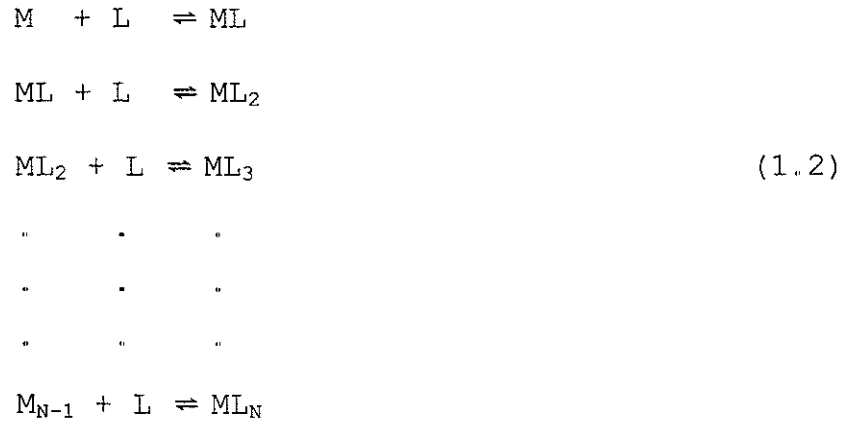
nedenle, metal iyonlarının tümü, az veya çok, koordinasyon bileşikleri oluşturma yetkinliğini göstermektedir. Bu istek, genellikle metal iyonunun elektron ilgisinin (afinitesinin) artmasıyla artmaktadır.

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, söz konusu edilmemektedir.

Sulu bir ortamda M metal iyonu, ile L ligandını (tek dişli) 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,



yazılabilir. (1.1) dengeleri için denge sabitleri

$$\beta_j = \frac{[ML_j]}{[M][L]^j} \tag{1.3}$$

ve (1.2) dengeleri için ise,

$$K_j = \frac{[ML_j]}{[ML_{j-1}][L]} \tag{1.4}$$

olur. Burada β_j 'e tüm oluşum (stabilite) sabiti veya kompleksite sabiti, K_j 'lere ise ardışık oluşum (veya ardışık stabilite) sabiti denir. Bu iki büyüklük arasında şöyle bir ilişki kurulabilir:

$$\begin{aligned}
\beta_3 &= \frac{[ML_3][ML][ML_2]}{[M][L]^3[ML][ML_2]} \\
&= \frac{[ML][ML_2][ML_3]}{[M][L][ML][L][ML_2][L]}
\end{aligned} \tag{1.5}$$

eşitliklerinden

$$\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \prod_{j=1}^{j=3} K_j \quad (1.6)$$

veya genel olarak

$$\beta_j = \prod_{j=1}^j K_j$$

olduğu görülür. Öte yandan, metal iyonunun toplam derişikliği C_M ve toplam ligand derişikliği de C_L ile gösterilirse, sadece tek-çekirdekli komplekslerin oluşumunda,

$$\begin{aligned} C_M &= [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N] \\ C_M &= [M] + \sum_{j=1}^N [ML_j] \end{aligned} \quad (1.7)$$

$$\begin{aligned} C_L &= [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N] \\ C_L &= [L] + \sum_{j=1}^N j[ML_j] \end{aligned} \quad (1.8)$$

yazılabilir. (1.3) bağıntısı, (1.7) ve (1.8) eşitliklerinde kullanılırsa,

$$C_M = [M] \left(1 + \sum_{j=1}^N \beta_j [L]^j \right) \quad (1.9)$$

$$C_L = [L] + [M] \sum_{j=1}^N j \beta_j [L]^j \quad (1.10)$$

bağıntıları bulunur. Yukarıdaki bağıntılardan çok önemli bir fonksiyon olan X ortaya çıkar :

$$X = \frac{C_M}{[M]} = 1 + \sum_{j=1}^N \beta_j [L]^j \quad (1.11)$$

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 β_j katsayıları (oluşum sabitleri), bu fonksiyon bilinirse, kolayca hesap edilebilir.

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

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} \quad (1.12)$$

C_M ve C_L 'in (1.9) ve (1.10) ile verilen karşılıkları (1.12)'de yerine konulursa,

$$\bar{n} = \frac{\sum_{j=1}^N j\beta_j [L]^j}{1 + \sum_{j=1}^N \beta_j [L]^j} \quad (1.13)$$

bağıntısı elde edilir. Denklemdede görüldüğü gibi, tek çekirdekli komplekslerin oluştuğu 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,

$$\bar{n} = \frac{[L]X'}{X} = \frac{[L]}{X} \frac{dX}{d[L]} = \frac{d \ln X}{d \ln [L]} \quad (1.14)$$

şeklinde yazılabilir. Denklemdе 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). (1.14) denklemi aşağıdaki gibi integre edilirse,

$$\ln X([L])_i = \int_0^{[L]_i} \frac{\bar{n}[L]}{[L]} \quad (1.15)$$

$[L]$ 'e bağlı X değerleri elde edilmiş olur. Bu bağıntıya Fronaeus İntegrali 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. Eğri $[L]=0$ 'a ekstrapole edilir ve $[L]=0$ 'dan başlayarak belirli aralıklarla eğri altında kalan alanlar hesaplanır. Bu işlem $[L]=[L]_i$ üst sınırına kadar sürdürülür.

Önemli diğer bir kavram da kompleksin oluşum derecesi olarak tanımlanır (J.Bjerrum, 1915). Kompleksin oluşum derecesi, α_j , $[ML_j]$ 'in toplam metal derişikliğine oranı biçiminde tanımlanır.

$$\alpha_j = \frac{[ML_j]}{C_M} \quad (1.16)$$

Önceki tanımlamalardan, $[ML_j] = \beta_j [M] [L]^j$ ve $C_M = [M] \cdot X$ olduğu hatırlanırsa oluşum derecesi için,

$$\alpha_j = \frac{\beta_j [L]^j}{X} \quad (1.17)$$

eşitliği bulunur. Denklemden görüleceği gibi $j < N$ iken α_j belirli bir $[L]$ değerinde bir maksimumdan geçmektedir. Bu maksimumu belirleyen değerler, söz konusu kompleksin en fazla bulunduğu aralığı gösterir. Gerçekten de denklem (1.17)'den $d\alpha_j/d[L]$ oluşturup sıfıra 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. 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 , α_j , veya \bar{n} gibi temel fonksiyonlardan yararlanan yöntemler, hem uygulanış hemde sonuçları değerlendirme bakımından kolaylık sağlamakta ve iyi sonuçlar vermektedir. Bu konuda sistemli bir sınıflandırma yapmak olasıdır.

- a) Grafik
- b) Sayısal (nümerik)
- c) Eğri-yakıştırma (Eğri-uydurma)

yöntemleri sıralanabilir. Burada sadece çalışmada kullanılan yöntem izah edilecektir.

1.2.1 Grafikselsel yöntemler

Bunlar genellikle, bazı temel fonksiyonların uygun grafik ekstrapolasyonu ile oluşum sabitlerinin belirlenmesini içeren yöntemlerden oluşmaktadır.

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 edilmiş ise, β_j sabitleri Leden yöntemine göre kolayca belirlenebilir (Leden 1943). Bu yöntemde, X ve [L] değerlerinden yararlanarak yeni temel bazı fonksiyonlar tanımlanır. Örneğin β_1 sabitinin belirlenmesi için,

$$X_1 = \frac{X - 1}{[L]} = \beta_1 + \beta_2 [L] + \dots + \beta_N [L]^{N-1}$$
$$X_1 = \sum_{j=1}^N \beta_j [L]^{j-1} \quad (1.18)$$

fonksiyonunun [L]'e göre çizilen eğrisi [L]=0'a ekstrapole edilirse eğrinin X_1 eksenini kestiği nokta (kayım) β_1 değerini verir. Böylece β_1 belirlendikten sonra, β_2 sabiti, oluşturulan

$$X_2 = \frac{(X_1 - \beta_1)}{[L]} = \beta_2 + \beta_3 [L] + \beta_4 [L]^2 + \dots \quad (1.19)$$

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

$$X_j = \frac{(X_{j-1} - \beta_{j-1})}{[L]} \quad (1.20)$$

fonksiyonu oluşturularak β_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 işlemi oldukça kolaylaştırmış olur. Sonuçta $j=N-1$ için,

$$X_{N-1} = \beta_{N-1} + \beta_N [L] \quad (1.21)$$

doğru denkleminde varılır. Doğrunun $[L]=0$ 'a uzatılması β_{N-1} 'i verirken eğimi de β_N değerini belirler. Bu işlemler yapılırken X_j fonksiyonlarının hesaplanmasında sadece $X_{j-1} - \beta_{j-1}$ farkının önemli bir büyüklükte olduğu $[L]$ değerleri göz önüne alınmalıdır. Aksi durumda, daha sonraki basamaklar için bulunan β_j sabitlerinin değerleri ilk basamaklara ait β_j değerlerinin belirlenmesindeki en küçük yanlışlıklardan oldukça büyük oranlarda etkilenirler. Bu son basamaklar için bulunan sabitlerin değerleri, $X/[L]^N$ fonksiyonu oluşturularak, ki bu fonksiyon $[L]^{-1}$ değişkeninin bir polinomudur, yukardaki işlemlerin benzeri uygulanarak bulunan sonuçlar kontrol edilebilirler (Leden 1943).

1.2.1.2 \bar{n} ve $[L]$ verilerinden oluşum sabitlerinin hesaplanması

Yapılan ölçümlerde \bar{n} ve $[L]$ 'in karşılıklı değerleri bulunmuş ise, örneğin ligand ölçmelerinde olduğu gibi, en uygun yol eldeki verilerden X fonksiyonunu hesaplamaktır. Bunun için de Fronaeus Integrali (1.15) kullanılır (Fronaeus 1953). Bu amaçla $\bar{n}/[L]$ oranları oluşturulur ve

[L] değerlerine göre eğrisi çizilir. Bu eğri pek çok sistemler için [L]'in artan değerleri ile düzgün bir biçimde azalır. Eğrinin [L]=0'a ekstrapolasyonu doğrudan doğruya β_1 değerini verir (denklem 1.15). Eğri altında kalan alan ise, yine aynı bağıntıya göre X fonksiyonlarını verir. X ve [L] verilerinden de β_j sabitleri, yukarda sözü edilen Leden yöntemi ile belirlenirler.

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 araştırmacının bilgi ve becerisine de bağlıdır. İyonik bir ortamın varlığında ardışık kompleks oluşumunun incelenmesi için uygulanabilecek yöntemlerin genellikle iki grupta toplandığı görülür. (Rossotti vd 1961, Fronaeus 1963, Yatsimirskıı vd 1960).

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 uygun özelliklerin izlenmesi ve ölçülmesi üzerine kurulmuş yöntemlerdir. Genellikle, ölçülen özellik veya büyüklük farklı derişikliklerin doğrusal bir fonksiyonu

olurlar. Böylece bir fonksiyon bir veya birden çok bilinmeyen katsayılar içerir. Anlaşılacağı gibi burada her bir gözlemden 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. Potansiyometrik yöntemler

Denel çalışmalarda iki teknik vardır. Bunlardan bir tanesi serbest ligand derişikliğinin diğeri de serbest metal derişikliğinin ölçülmesine dayanır. En ideal durum her ikisinin 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 duyarlılık yüksektir. Denel yöntemde ölçmeler titrasyon biçiminde düzenlenerek oldukça basit bir hale getirilir. Bu yöntemin en önemli noktası araştırılan sistem için uygun eletrotların olup olmamasıdır. Uygun bir eletrodun seçiminden sonra, kuramsal yönden, kompleks oluşumu çok kuvvetli veya orta derecede kuvvetli ise ($\beta_j > 50 M^{-1}$) ligand ölçümleri uygundur. Hem [L] ve hem de [M] değerlerinin doğrudan ölçülebileceği sistemlerde, oluşan komplekslerin bileşimi ve kuvveti hiç bir koşulda artık söz konusu edilemez.

1.3.1.1. Serbest metal derişiminin ölçümü

Ölçümlerde genellikle aşağıdaki gibi bir hücre kullanılır:

Referans Elektrot (+)	C_M, M	$Me(ClO_4)_n$	(Me-Hg) Elektrot (-)
	C_L, M	Ligand	
	C_H, M	$HClO_4$	
	M	$NaClO_4$	
	(İyonik şiddet =I)		

Burada, Me: metal iyonu, n: metal iyonun yükünü gösterir.

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,

$$E = E_{RE} - E^\circ - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln[M] \quad (1.22)$$

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

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

$$E_M^\circ = E_k - (RT/nF) \ln C_M \quad (1.23)$$

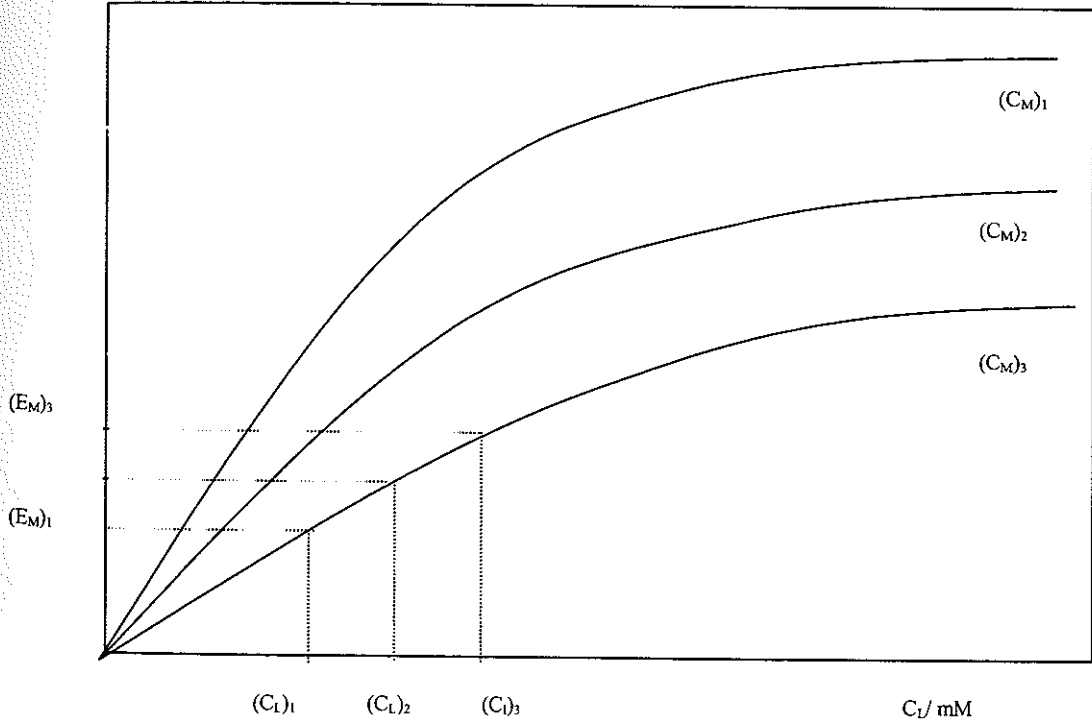
Bu son denklem, (1.22) denkleminde çıkartılırsa,

$$E_M = E - E_M^\circ = (RT/nF) \ln(C_M/[M]) \quad (1.24)$$

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

$$E_M = (RT/nF) \ln X \quad (1.25)$$

bağıntısına erişilir. 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.

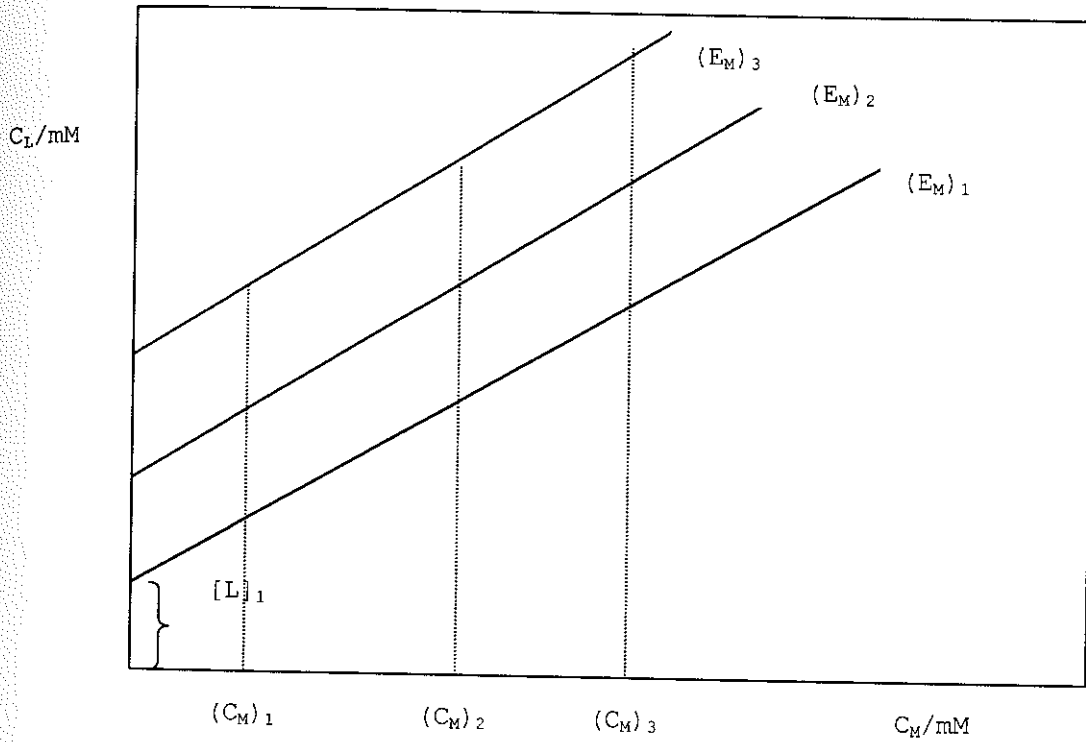


Şekil 1.1 Farklı C_M değerleri için E_M 'in

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_L 'e göre

çizilen doğruların eğimi $C_L = [L] + \bar{n}C_M$ denklemine göre (bakınız denklem (1.12)) ligand sayısını, bu doğruların $C_L=0$ 'a ekstrapolasyonu da serbest ligand derişikliğini verir, şekil (1.2). Bu yoldan elde edilen $X([L])$ ve karşıtı $[L]$ verilerinden yararlanarak sistemin oluşum sabitleri artık kolaylıkla belirlenebilirler, (bakınız, bölüm (1.2.1.1)).



Şekil 1.2 E_M parametresine göre ligand derişikliğinin metal derişikliğı ile değışimi

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 $[L]$ değıerleri C_L 'den çok küçük olacağından $[L]$ değıerlerinin ekstrapolasyon ile sağlıklı belirlenmesi olanaksızlaşır. Bu durumda, C_L 'in C_M 'e göre çizilen doğruları pratik olarak sıfırdan geçerler. Ancak, belirli

bir E_M değerindeki $C_L(C_M)$ doğrularının eğimi çok sağlıklı olarak belirlenebilir. Artan C_L değerleri için artış gösteren doğru eğimi, belirli bir değerden sonra, $C_L \geq NC_M$ olduğu zaman, sabit bir değere erişir ve bu bölgede tüm $C_L(C_M)$ doğruları artık birbirine paralel olurlar. Bu durumda maksimum koordinasyon sayısına erişilmiştir; yani $\bar{n}=N$ dir. Çok kuvvetli komplekslerin oluştuğu sistemler için \bar{n} değerleri bu yöntemle çok iyi belirlenirken, $[L]$ değerleri pratik olarak sıfır grnrlenir. Bu gibi durumlarda $[L]$ değerleri (1.14) bağıntısı yardımı ile duyarlıklılı olarak belirlenebilirler. Bunun için (1.14) bağıntısı

$$\log \left(\frac{[L]_0}{[L]_j} \right) = \int_{x([L]_j)}^{x([L]_0)} \frac{1}{n} d \log X \quad (1.26)$$

yazılarak $1/\bar{n}$ değerlerinin $\log X$ 'e göre çizilen eğrisinin altında kalan alanlar belirli bir $\log X([L]_0)$ st sınırı ile çeşitli $\log X([L]_j)$ alt sınırı arasında llrlenir. Sözü edilen grafik integrasyonda $X([L]_0)$ ile $[L]_0$ 'in karşılıklı değerleri, verilen C_L aralığında $[L]_0$ 'in C_L -ekseni üzerinde belirlenebilecek bir büyüklüğe eriştiği zaman seçilirler. Diğer bir deyişle, $C_L > NC_M$ olur iken $C_L(C_M)$ doğrularının eğimi bu aralıkta, biraz öncede belirtildiği gibi, sabit olup N 'e eşit olacaktır. Bu sabit eğimli doğrulardan birinin C_L eksenini kestiği nokta $[L]_0$ olarak seçilir. Buna karşı gelen $X([L]_0)$ değeri ise (1.25) denklemeden kolayca bulunur.

1.3.1.2. Serbest ligand derişiminin ölçülmesi

İyon seçici elektrotların gelişmesi oldukça hızlı olmaktadır. Ligandların büyük bir çoğunluğu zayıf asitlerin eşlenik bazları olduğundan başta cam , kinhidron veya hidrojen gazı elektrotları olmak üzere çeşitli pH elektrotları geniş kullanım alanı bulmaktadır (Durst 1969).

Ölçümlerde kullanılan düzenek genellikle aşağıdaki gibidir (Fronaeus 1963):

Referans Elektrot (-)	C_M, M	$Me(ClO_4)_n$	pH-Elektrot (+)
	C_L, M	Ligand	
	C_H, M	$HClO_4$	
	M	$NaClO_4$	
	(İyonik şiddet =I)		

Yukardaki pilin elektromotor kuvveti,

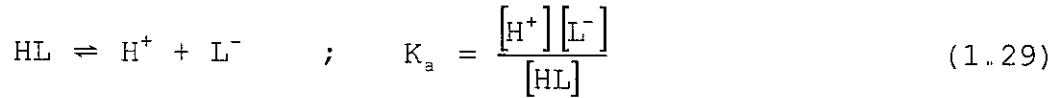
$$E_H = E_H^\circ + E_j + \frac{RT}{F} \ln[H^+] \quad (1.27)$$

olur. Burada aktivite katsayılarının sabit kaldığı varsayılmaktadır. Bu bağıntıda E_j sıvı-temas potansiyelini, E_H° 'da pil sabitini göstermektedir. E_H ise elektromotor kuvvetidir. Bir çok durumda uygun bir tuz köprüsü kullanılarak sıvı-temas potansiyelinin etkisi önemli ölçüde düşürülebilir. Bir A çözeltisi (negatif uç) ile bir B çözeltisi (pozitif uç) arasındaki sıvı-temas potansiyeli

$$E_j = -\left(\frac{RT}{F}\right) \int_A^B \sum \left(\frac{T_i}{z_i}\right) d \ln a_i \quad (1.28)$$

bağıntısı ile verilmiştir (Bates, 1954). Burada z_i yükü, T_i taşınma sayısını, a_i de aktiviteyi göstermektedir. Buna göre, birbirine temas eden iki çözeltinin derişiklikleri, iyon mobiliteleri veya iyonların yükleri birbirinden ne kadar farklı ise sıvı-temas potansiyeli de o derece büyük olur. Diğer taraftan yarı-pillerdeki çözeltiler aynı bileşimde olurlarsa bu durumda E_j yok varsayılabılır.

Bu çeşit ölçmelerde herşeyden önce, ortamadaki asidin HL'in 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 $E_H^\circ + E_j$ bulunur. Asidin tek bir ayrışma sabiti olduğu varsayılır ise,



Öte yandan, toplam asit derişimi C_H ,

$$C_H = [H^+] + [HL] + [OH^-] \quad (1.30)$$

olacaktır. Buna göre, (1.29)dan $[L]$ çekilirse

$$[L] = K_a \left(\frac{[HL]}{[H^+]} \right) \quad (1.31)$$

ve $[HL] = C_H - [H^+] - [OH^-]$ eşitliğide yerine konursa,

$$[L] = K_a \frac{C_H - [H^+] - [OH^-]}{[H^+]} \quad (1.32)$$

bulunur. Ligand sayısı, \bar{n} , ise

$$\bar{n} = \frac{C_L - C_H + [H^+] - [OH^-] - [L]}{C_M} \quad (1.33)$$

olur. Eğer çözeltinin $pH < 7$ ise bu durumda $[OH^-]$ genellikle ihmal edilebilir. $C_M \neq 0$ iken deneyde \bar{n} ve $[L]$ değerleri elde edilerek, bölüm (1.2.1.2) de anlatılan yöntemle göre β_j sabitleri kolaylıkla belirlenirler.

Eğer belirli $[L]$ değeri için ligand sayısı \bar{n} , $[H^+]$ dan bağımsız ise, bu durumda M metal iyonunun HL asidi ile kompleks oluşturması ölçülen $[H^+]$ aralığında yok sayılabilir (Rossotti 1961). Ligand sayısının C_M 'e bağlı olup olmadığı da araştırılmalıdır. Eğer \bar{n} in $[L]$ veya $\log[L]$ 'e göre çizilen eğrisinin, ki buna kompleks oluşumu fonksiyonu adı verilir, C_M den bağımsız olduğu görülür ise bu durumda kural olarak sadece tek çekirdekli kompleksler oluşmuştur, çok çekirdekli komplekslerin oluşumu söz konusu değildir. Eğer \bar{n} metal derişikliğine bağlı ise bu durumda büyük bir olasılıkla çok çekirdekli komplekslerde oluşmuştur. Böyle bir sonuçta, \bar{n} için aşağıdaki genel bağıntı geçerli olur. (Fronaeus 1962):

$$\frac{\bar{n}}{[L]} d[L] = \frac{dX + [M]dY + [M]^2 dZ + \dots}{X + 2[M]Y + 3[M]^2 Z + \dots} \quad (1.34)$$

Bu bağıntıdan da görüldüğü gibi, $\bar{n}/[L]$ yerine $(\bar{n}/[L])_{\lim C_M=0}$ kullanılırsa (1.14) integrali hala geçerliliğini korur. Bu nedenle, tek çekirdekli komplekslerin oluşum sabitleri yine bulunabilir.

Bu ana kadar anlatılan yöntemlere dikkat edilirse; uygun elektrotların bulunması koşulu ile herhangi bir sistemin oluşum sabitlerinin potansiyometrik yöntemle ligand veya merkez iyonu ölçümü biçiminde belirlenmesi olasıdır. Seçilen sistemdeki kompleks oluşumu kuvvetli ise ($\beta_1 > 10^3 \text{ M}^{-1}$) bu durumda serbest ligand derişikliğinin ölçülmesi daha geçerli sonuçlar verir. Ancak, sistemin özelliği nedeni ile, işler bir metal veya amalgam elektrot bulunmuyorsa, bu durumda kompleks oluşumu zayıf olsa bile geçerli ligand ölçümleri yapmak her zaman olasıdır. Ligand ölçümü yönteminde en büyük belirsizlik \bar{n} değerinin belirlenmesinde kendini gösterir. $\bar{n} = (C_L - [L]) / C_M$ bağıntısından da görüleceği gibi, $[L]$ değerleri, C_L değerlerine yakın ise (zayıf kompleks oluşumu), ligand sayısının belirlenmesindeki belirsizlik de artar. Ancak, C_M değerinin çok büyük tutulması durumunda ortamın iyonik şiddetinin sabit kalması güvence altına alınamaz. Bu durumda, özellikle M' 'in çok değerlikli bir iyon olması durumunda kendini gösterir. Bu nedenle, C_M değerlerinin seçimi önem kazanır. Öte yandan, merkez iyonu derişikliğinin ölçülmesi ile kompleks oluşum sabitlerinin belirlenmesi, zayıf ve orta kuvvetteki kompleks sistemleri için çok elverişlidir. Bu yöntemde C_M olanaklar ölçüsünde düşük tutulabilir.

1.4 Sulu Ortamlarda Kompleks Oluşumu

Elektrolit çözeltilerde denge durumunun incelenmesi dengeye katılan türler hakkında bize geniş bilgi verir. Tek atomlu basit iyonlar, çözeltili içerisinde kompleks oluştururken farklı yollardan tepkimeler verirler. Bazı durumlarda, bu tepkimeler o kadar kuvvetli olur ki çoğu

zaman 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-iyon etkisi

Metal iyonlar suda çözüldüğü zaman hemen su molekülleri ile bir kompleks 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 2×10^2 ile 4×10^3 kJ/mol arasında değiştiği görülür. Bu da metal iyonları ile su arasındaki etkinin oldukça kuvvetli olduğunu gösterir (Hunt 1963, Cotton 1972).

Bir iyonun solvasyon enerjisinin hesabı oldukça önemlidir. Bu konuda yapılan ilk başarılı çalışmalar Born tarafından yapılmıştır (Born 1920). Burada, iyon çözücü etkisinin tamamen elektrostatik kuvvetlerden kaynaklandığı varsayılır. Born modelinde iyon dielektrik sabiti ϵ olan bir ortamda yarı çapı r ve yükü Ze olan rijit bir iletken küre olarak kabul edilir. Bu kürenin boşluktan dielektrik sabiti ϵ 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,

$$\int_0^Q \int_{\infty}^r \frac{QdQ}{\epsilon r^2} dr = - \int_0^Q \frac{QdQ}{\epsilon r} = - \frac{Q^2}{2\epsilon r} \quad (1.35)$$

bağıntısı ile verilmiştir. Bu işleme "Born yükleme işlemi" adı verilir. Boşluğun dielektrik sabiti bir olduğundan

$$\Delta G_h(\text{bir küre için}) = - \frac{Q^2}{2r} + \frac{Q^2}{2\epsilon r} = - \frac{Q^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (1.36)$$

olur. Genel olarak yükü Ze olan n tane iyon için denklem

$$\Delta G_h = -\frac{nZ^2e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (1.37)$$

halini alır. Bu bağıntının sıcaklığa göre diferansiyeli ise entropi değişimini verir :

$$\Delta S_h = -\frac{nZ^2e^2}{2r} \frac{1}{\epsilon^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right) \quad (1.38)$$

Öte yandan, entalpi değişimi, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ bağıntısından kolaylıkla bulunabilir.

Born iyon modeli uygulamasında da bazı güçlükler vardır. Bunlardan birincisi, iyon yarı çaplarının (r) belirlenmesidir. Yukardaki hesapta, iyon çapı hem gaz hemde sıvı fazlarda aynı kabul edilmektedir. İyonun kristal yarıçapı alınırsa denel ve teorik veriler pek birbiri ile uyuşmaz. Buna rağmen, bir düzeltme faktörü olarak, kationlar için $0,85\text{\AA}$, anyonlar için $0,01\text{\AA}$ değerleri iyonların kristal yarı çap değerlerine ilave edilirse denklem 1.37'de bulunan ΔG_h değerleri denel verilerle çok daha iyi uyuştukları görülür . İkinci sorun, ϵ sabitlerinin tayinidir. ϵ değeri moleküller arası mesafeye çok bağlı olduğundan, iyonların çok yakınında dielektrik sabitinin değeri , çözeltili içindeki (bulk değerinden) değerinden daha da küçüktür . Ancak, hesaplanan ΔG_h değerlerinin ϵ değeri ile pek fazla etkilenmediği görülmektedir. Bu modelde hidratize olan türler ile suyun yapısı söz konusu edilmemektedir; ki bunlar çok büyük önem taşırlar. Buna rağmen, Born iyon modeli yinede çok yararlı nitel bilgiler vermektedir.

Metal iyonların suda çözüldüklerinde hemen sulu (aqua) iyonların, diğer bir deyişle aqua komplekslerinin $[M(H_2O)_x]^{n+1}$ 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 (Cotton 1972). 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 $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ veya $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ hidrate tuzlarının özelliklerine çok benzedikleri görülmüştür (Cotton 1972). Bunların yanında, Co(II)'in sulu ortamdaki komplekslerinin çok farklı

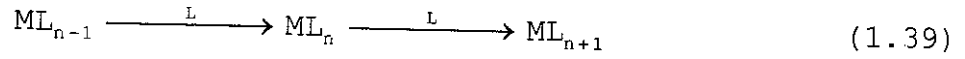
olduğu gözlenir, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ gibi tetrahedral yapıdaki bazı komplekslerinin spektral ve magnetik özellikleri farklıdır ve renkleri sırasıyla koyu yeşil, mavi veya mordur. Buna karşın, Co(II) iyonunun bilinen tetrahedral komplekslerinin magnetik ve spektral özellikleri iyonun sudaki özelliklerinden tamamen farklıdır (Cotton 1961). Sonuç olarak, bütün iki ve üç değerlikli pozitif birinci seri geçiş elementlerinin sulu iyonlarının oktahedral yapıda, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+n}$ olduğu gözlenmiştir (Jorgensen 1963). Ancak Cr(II), Mn(II) ve Cu(II) oktehdral yapıda bozunmalar (Jahn Teller etkisi sonucu) gözlenmiştir.

1.5 Ardışık Oluşum Sabitleri Arasındaki Kuramsal İlgisi

Metal iyonu bulunan bir çözeltiye ligand ilave edildiğinde tüm kompleksler oluşur. Ligand eklenişi devam ettikçe, ML_2 derişimi hızla artar ve bu arada ML derişimi düşer. ML_3 miktarı artıp dominant hale gelince ML ve ML_2 miktarları oldukça azalır ve önemsiz hale gelir, en sonunda maksimum koordinat sayısına (doymuş komplekse), 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 (Avşar 1979):

- 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 (Bjerrum, 1941). Olayın temelinde metal iyonuna bağlanan ligand sayısı artıkça bağlanma olasılığı olan bölgelerin sayısının giderek azalması yatar. 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. Sonuncu 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,

$$\frac{N}{1}, \frac{N-1}{2}, \dots, \frac{N-n+1}{n}, \frac{N-n}{n+1}, \dots, \frac{2}{N-1}, \frac{1}{N} \quad (1.40)$$

büyüklikleri ile orantılıdır. O halde statistiksel faktör

$$\frac{K_n}{K_{n+1}} = \frac{(N-n+1)(n+1)}{(N-n)n} \quad (1.41)$$

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

$$S_{n,n+1} = \log \frac{(N - n)(n + 1)}{(N - n)n} \quad (1.42)$$

ile tanımlanmaktadır (Bjerrum, 1941).

Yukarıda tüm anlatınlara rağmen, kompleks oluşumlarında statiksel oluşum olasılığı denel doğrulardan bazen sapmalar, farklılıklar gösterir. Bu sapmalara neden olabilecek etkiler şöyle sıralanabilir.

- 1) Koordinasyon sayısındaki ani değişmeler ve kompleks oluşumunun bazı basamaklarındaki hibritleşmeler, kompleks yapısındaki değişiklikler. Örneğin, oktahedral bir yapıdan tetrahedral bir yapıya geçiş olasılığında sp^3d^2 'den sp^3 melezleşmesine geçiş olmaktadır.
- 2) Bazı basamaklarda gözlenen özel sterik engellemeler ani sıçramalara neden olur.
- 3) Kompleks oluşumu sırasında metal iyonunun elektronik yapısındaki ani değişimler. Π -bağı oluşumu, ani entropi değişimleri (kelat oluşumu nedeni ile) ve özellikle kristal alan etkileri düzensizliklere neden olur.

Belirli bir ligand için ardışık oluşum sabitlerinin değerine etki eden özellik ve faktörlerin başında, metal iyonlarının yükleri, atom numaraları ve kristal alanı stabilizasyon enerjileri gelir. Periyodik grupları IA, IIA ve IIIA olan metal iyonları için yük/yarıçap oranının etkisi çok önemlidir (Pearson vd 1967). Belirli bir ligand söz konusu edildiği zaman, kompleks stabilitelelerin ilk

geçiş serisinin iki değerlikli iyonları için belirli bir düzene uyduğu görülür. Ligandın oksijen veya azot atomu üzerinden bağlanması durumunda logK değerlerinin $Mn^{+2} < Fe^{+2} < Co^{+2} < Cu^{+2} > Zn^{+2}$ sırasına uyduğu görülür. Buna, Irving-Williams düzeni (sıralaması) denir (Williams 1966, Sidgwick 1950).

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sodyum perklorat, Na_2CO_3 (Merck, p.a)'nın HClO_4 (Merck, p.a) 'da çözüldürülmesiyle elde edildi. Asidin biraz fazlası ilave edilerek karbonatın tamamının tepkimeye girmesi sağlandı. Asidin fazlası potansiyometrik yöntemle tayin edildi ve hesaplamalarda gözönünde bulunduruldu. Çözelti milipordan süzülerek $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik etüvde kurutuldu. NaClO_4 çözeltisinin standardizasyonu gravimetrik olarak yapıldı.

HClO_4 çözeltileri direkt olarak Merck(p.a)'den seyreltme ile hazırlandı ve standardize edildi.

Kadmiyum(II) perklorat ana çözeltisi, CdO (Merck, p.a) nın derişik HClO_4 ile muamelesi sonucu elde edildi. Kadmiyum $\text{pH}>6$ 'nın üzerindeki ortamlarda hidroliz olduğundan, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ oluşumunu önlemek için çözeltinin pH'sı standart bir HClO_4 ve NaOH ile yaklaşık $\text{pH}=3-4$ civarına ayarlandı. Ana çözeltideki kadmiyum miktarı, elektrogravimetrik olarak tayin edildi (Vogel 1989). Çözeltideki serbest asit miktarı da potansiyometrik olarak belirlendi.

Ligand olarak kullanılan nikotinat anyonunun sodyum tuzu (Merc p.a)dan hazırlandı. Saflaştırma işlemi; sodyum nikotinatın suda doygun çözeltisi hazırlanıp milipordan süzüldü ve üzerine aseton yavaş yavaş ilave edilerek nikotinatın çöktürülmesi sağlandı ve çöken nikotinatlar süzülerek ayrıldı ve önce oda sıcaklığında sonra $110\text{ }^\circ\text{C}$ lik

etüvde kurutuldu. Bu işlem iki kez tekrarlandı. Çözeltiler bu katıdan hazırlandı ve ana çözelti alev fotometresi ile standardize edildi.

Çinko perklorat çözeltisi ZnO (Merc p.a)nın HClO₄ içinde çözündürülmesiyle elde edildi. Hidrolizi önlemek için çözelti pH≈3 civarına ayarlandı. Bu ana çözeltinin standardizasyonu AAS ile yapıldı.

Hg(ClO₄)₂ ana çözeltisi, hassas olarak tartılan kırmızı renkli HgO (Merc p.a)nın (etüvde 110 °C de iki saat kurutuldu) HClO₄ ile muamelesinden elde edildi . Çözelti üzerine hidrolizi önlemek için ilave edilen derişik asidin fazlası potansiyometrik yöntemle tayin edildi.

Titrasyon kabında inert bir ortam sağlamak için N₂ gazı kullanıldı. Ticari olarak alınan azot gazı, amalgam elektrodun oksitlenmesini önlemek için, içinde safsızlık olarak bulunan oksijen gazı, Zn-amalgam bulunan tuzaktan geçirildi. Bu tuzağın hazırlanışı (Vogel 1961); biraz saf civa ve granül çinko tanecikleri bir behere konuldu ve üzerine 100,0 gr CrClO₃.H₂O (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. Hazırlanan reaktif absorblama şişesine konuldu. Yine titrasyon kabında ortamın buharlaşma yolu ile değişmemesi için azot gazı, içinde 1M NaClO₄ bulunan tuzak çözeltiden geçirildi.

Deneyde bütün çözeltiler için deiyonize su kullanıldı. Çifte destilasyondan geçirilen su anyon-katyon değiştiriciden geçirilerek deiyonize su elde edildi.

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 olarak kadmiyum ve çinko amalgam elektroduları ve cam elektrot kullanıldı. Titrasyonlar Metrohm E485 tipi piston büretleri ile yapıldı. Sıvı-temas potansiyelini minimuma indirmek için J-biçimli çifte tuz köprüsü kullanıldı. Titrasyon kabının ve tuz köprülerinin bulunduğu tüpler Heto DT Hethrem tipi sirkülasyonlu su banyosu ile çalışma ortamının sıcaklığı $\pm 0,1$ °C'de duyarlılıkla ayarlanarak ölçümler alındı. Karıştırma için magnetik karıştırıcıdan ve azot gazından yararlanıldı. Kullanılan tüm volumetrik kaplar, pipetler ve aletler kalibre edildi.

2.2.1 Ag-AgCl elektrodun yapılışı

a) Elektrotların hazırlanışı ve temizlenmesi: Yaklaşık 1mm çapında ve 2,0 cm uzunluklarında kesilen platin teller, 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.

b) Gümüş Kaplama Çözeltisinin Hazırlanışı: %20 potasyum siyanür içeren sıcak bir çözeltiye AgCN fazlası katılarak yarım saat kadar karıştırıldı. Çözünmeyen gümüş siyanür süzülerek çözelti soğumaya bırakıldı. Çöken $K[Ag(CN)_2]$ 'nin yaklaşık 10,0 gramı bir litre deiyonize suda çözündürülerek gümüş kaplama çözeltisi hazırlandı. Çözeltideki serbest siyanür miktarı, yeteri hacimdeki seyreltik $AgNO_3$ katkısı

ile en düşük seviyeye indirildi. Gümüş siyanürden doğan hafif bulanıklık durulduktan sonra çözelti aktarıldı. Bu işlem gümüş kaplamaya her başlamada tekrarlandı.

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 çözeltiden ayrıldı. Elektrotlar yaklaşık 5 saatlik bir süre ile, toplam 1,0 mA'lik bir akım geçecek biçimde gümüşle kaplandı. Gümüşlenen elektrotlar titizlikle yıkanarak bir gece damıtık suda tutuldu.

Bu basamaktan 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'lik bir akım geçirilir. Bu yoldan hazırlanan, Ag-AgCl elektrotları morumsu-kahverengi renge olurlar ve oda aydınlığında gerek renk ve gereksede elektriksel davranışlarından birşey kaybetmeden uzun süre kullanılabilirler (Ivves vd 1961).

2.2.2. Çinko-amalgam elektrodun hazırlanışı

Zn-Hg ikili faz diyagramının iki fazlı bölgelerine denk gelen oranlarda karışım hazırlandı. Bu oran 2,5-3%'lik çinko içermektedir. Çinko metalinin çabuk oksitlenmesi yapılan amalgam için titiz bir çalışma gerektirir. Metalden kesilen parçanın oksitlenmiş kısımları bir cam parçasının keskin kenarıyla temizlendi ve tartılarak daha önce hazırlanmış özel bir cam düzeneğe yerleştirildi. İki

bölümden oluşan bu özel düzeneğin diğer bölümünde saf civa (Merc p.a) konularak düzeneğin ağzı kapatıldı ve 40-60 dakika vakum pompası ile havası boşaltıldı. Daha sonra çinko metali parçası civa içine düşürülerek 130-140 °C'de, etüvde bir gece bekletildi. Yine özel olarak hazırlanmış cam bir düzenek, vakum pompası ile havası iyice boşaltılmış, hazırlandı ve etüvden çıkarılan diğer düzenek bu sisteme bağalandı ve tekrar bir süre daha vakumlanarak iki düzenek arasındaki musluk açılıp amalgam sıcak halde iken ikinci düzeneğe aktarıldı ve ağzı hemen kapatıldı. Bu düzenek titrasyon sistemine bağlanarak üzerinden azot gazı geçirildi ve daha sonrada sürekli azot ortamında tutularak amalgamın oksitlenmesi önlendi. Titrasyon için gerekli amalgam, özel cam düzeneğin musluğu açılarak, tabanında amalgamın konulması için özel bir yuva bulunan, çift cidarlı titrasyon kabına alındı. Temizlenmiş bir platin elektrot amalgama daldırılır ve potansiyometreye bağlanarak titrasyon işlemine devam edildi.

2.2.3 Kadmiyum-amalgam elektrodun hazırlanışı

Cd-Hg ikili faz diyagramının iki fazlı bölgelerine denk gelen oranlarda karışımı 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. Bundan sonra bölüm 2.2.2'de anlatılan şekilde çinko amalgamın titrasyona hazırlanmasında uygulanan işlemler aynen tekrarlandı.

3. BULGULAR

3.1. Cam Elektrodun Nernst Denklemine Uygunluğunun Kontrolü ve Kalibrasyonu

Çalışmalara başlamadan kullanılan cam elektrod bir gece 0,1 M HCl'de bekletilerek rejenere edildi ve sonra sürekli deiyonize suda muhazafa edildi. Hidrojen iyonunun değişiminin ölçülmesinde cam elektrod geniş bir derişiklik aralığında kolay ve güvenilir bir şekilde kullanılabilir. İndirgeyici ve oksitleyici türlerden etkilenmez, ağır metallere zehirlenmesi söz konusu değildir. Bu nedenle pH ölçümleri için ideal bir elektrottur. Cam elektrotla yapılan ölçümlerin temeli iki çözeltinin (biri özel ince bir cam zarın iç tarafında diğeri dış tarafında) hidrojen iyonu derişiminin (yük yoğunluğunun) farkından doğan potansiyeli ölçme esasına dayanır. Bu çözeltilerin potansiyelleri E_1 , E_2 ve hidrojen iyonu aktiviteleri $(a_H)_1$, $(a_H)_2$ ise

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_H)_1}{(a_H)_2} \quad (3.1)$$

bağıntısı geçerli olur. Ancak, hiç bir elektrodun işlerliği yüzde yüz reversible değildir. Elektrodun yapımında kullanılan camın yapısı, bileşimi, inceliği bazı hatalar getirir. En ideal koşullarda hazırlansa bile her iki taraftaki cam yüzeylerin farklı olmasından veya mekanik gerilimden doğan ve birkaç milivoltta olsa küçük bir asimetri potansiyeli oluşur. Bu potansiyel her iki yanında hidrojen derişimlerinin aynı olduğu $(a_H)_1 = (a_H)_2$ zaman ortaya çıkan potansiyeldir.

Asidin iyonlaşma sabitlerinin belirlenmesinde ve Hg-nikotinat sisteminin araştırılmasında cam elektrod kullanılmıştır. Bu nedenle çalışmaların güvenilirliği için kullanılan cam elektrod deneyler sırasında sık sık kontrol edilmiştir.

Çalışılan tüm sıcaklıklarda, $I=1,0$ M iyonik şiddette, cam elektrodun Nernst denklemine uygunluğu kontrol edilmiştir. Denemeler v_0 (ml) hacmindeki bilinen S çözeltilisine (1000 mM NaClO_4) iyonik şiddeti $I=1,0$ M'a ayarlanmış asit, **T**, çözeltilisinden (100,3 mM) v' ml ilave edilerek, potansiyel değişiminin ölçülmesi şeklinde yürütülmüştür. Ölçülen E_H potansiyellerinin Nernst denklemine göre $\log[H^+]$ 'a karşı çizilen grafiği düz bir doğru olur. ($E_H=E_H^\circ+E_j+(RT/F)2,303\log[H]$). Bu doğrunun eğimi $2,303(RT/F)$ değerini verir. Bu değer; $20,0\pm 0,1$ °C için 58,18 mV, $25,0\pm 0,1$ °C için 59,16 mV, $30,0\pm 0,1$ °C için 60,16 mV'dır. Çizelge 3.1, 3.2 ve 3.3'de çalışılan üç sıcaklık için örnek birer grafik ve deneysel veriler sunulmuştur.

çizelge 3.1 20,0 °C'de cam elektrodun Nernst Denklemine uygunluğunun kontrol edilmesi için elde edilen deney sonuçları

S : 1000 mM NaClO₄

T : C_H=100 mM HClO₄

C_H=0,31 mM HClO₄

900 mM NaClO₄

v₀= 15,0 ml

T =20,0 °C

v/ml	E _H /mV	log[H ⁺]/mM	[H ⁺]/mM	58,18log[H ⁺] /mV	(E _H ⁰ +E _j) /mV
1,0	196,7	0,8156	6,5406	47,45	149,2
1,5	206,8	0,9719	9,3727	56,54	150,3
2,0	213,2	1,0806	12,038	62,87	150,3
2,3	216,2	1,1324	13,564	65,88	150,3
2,6	218,6	1,1772	15,037	68,49	150,1
3,0	221,5	1,2285	16,925	71,48	150,0
3,5	224,5	1,2826	19,170	74,62	149,9
4,0	227,0	1,3283	21,297	77,28	149,7
4,5	229,2	1,3676	23,315	79,57	149,6
5,0	231,1	1,4020	25,233	81,57	149,5
5,5	232,8	1,4323	27,056	83,33	149,5
6,0	234,3	1,4593	28,793	84,90	149,4
6,7	236,1	1,4926	31,090	86,84	149,3
7,5	237,9	1,5256	33,540	88,76	149,1
8,5	239,8	1,5607	36,368	90,80	149,0
10,0	242,1	1,6041	40,186	93,33	148,8
12,0	244,6	1,6495	44,617	95,97	148,6
14,0	246,5	1,6852	48,436	98,04	148,5
16,0	248,1	1,7140	51,763	99,72	148,4
18,0	249,3	1,7379	54,686	101,1	148,2
21,0	250,8	1,7669	58,463	102,8	148,0
25,0	252,3	1,7967	62,616	104,5	147,8
30,0	253,8	1,8246	66,770	106,2	147,6
35,0	254,9	1,8457	70,093	107,4	147,5

Çizelge 3.2 25,0 °C'de cam elektrodun Nernst Denklemine uygunluğunun kontrol edilmesi için elde edilen deney sonuçları

S : 1000 mM NaClO₄

T : C_H=100,3 mM HClO₄

C_H=0,31 mM HClO₄

900 mM NaClO₄

v₀= 20,0 ml

T =25,0 °C

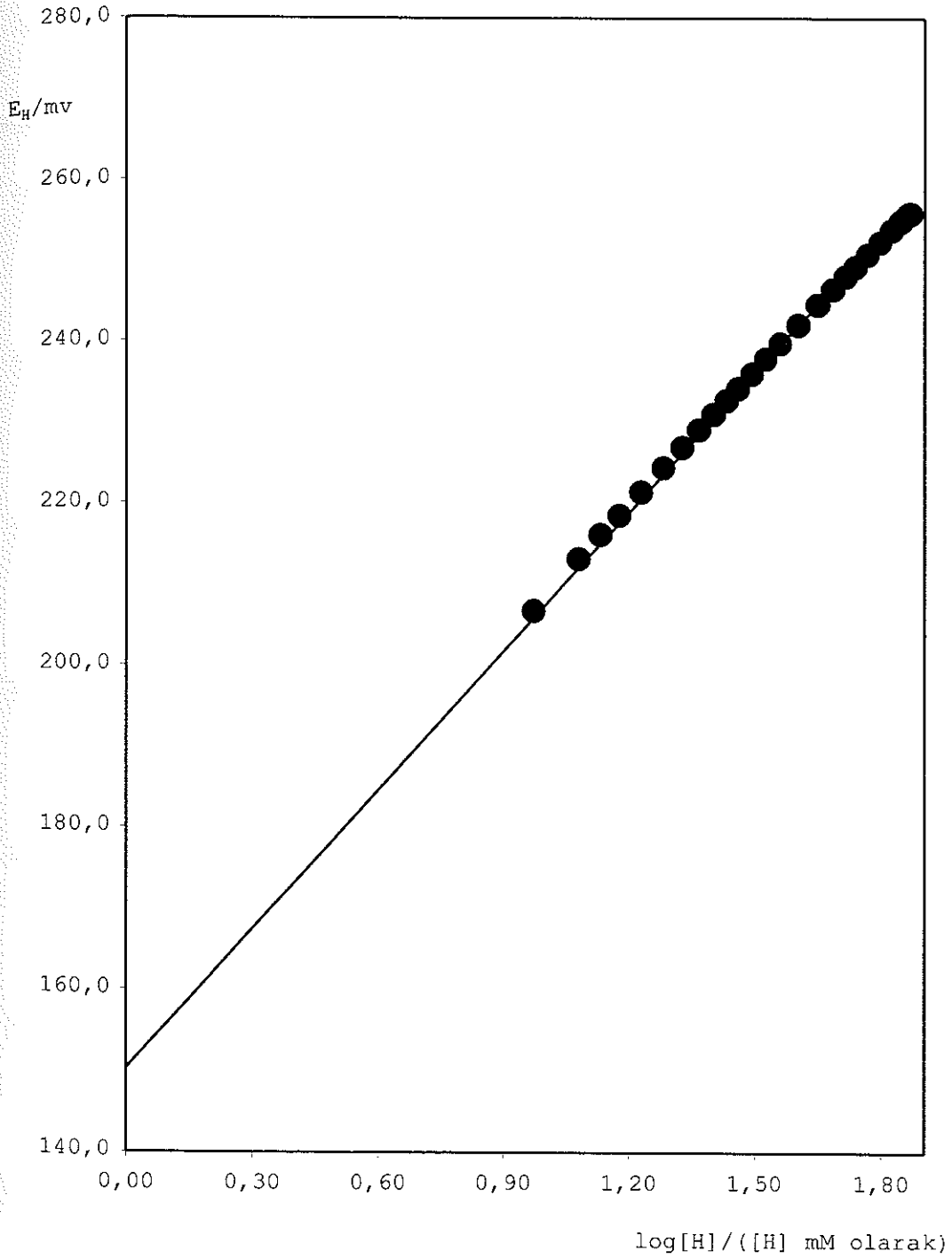
v/ml	E _H /mV	Log[H ⁺]/mM	[H ⁺]/mM	59,16log[H ⁺] /mV	(E _H ⁰ +E _j) /mV
1,0	194,2	0,7051	5,0714	41,72	152,5
1,5	203,9	0,8625	7,2860	51,03	152,9
2,0	210,6	0,9731	9,4000	57,57	153,0
2,5	215,6	1,0577	11,420	62,57	153,0
3,0	219,6	1,1256	13,352	66,59	153,0
3,5	222,8	1,1819	15,202	69,92	152,9
4,0	225,5	1,2298	16,975	72,76	152,7
4,5	227,8	1,2713	18,676	75,21	152,6
5,0	229,9	1,3077	20,308	77,36	152,5
5,7	232,4	1,3519	22,487	79,98	152,4
6,5	234,9	1,3951	24,836	82,53	152,4
7,5	237,4	1,4406	27,580	85,23	152,2
8,5	239,5	1,4790	30,132	87,50	152,0
10,0	242,2	1,5269	33,640	90,33	151,9
12,0	245,1	1,5776	37,806	93,33	151,8
14,0	247,3	1,6179	41,482	95,71	151,6
17,0	249,8	1,6651	46,251	98,51	151,3
20,0	251,7	1,7016	50,305	100,7	151,0
25,0	254,0	1,7471	55,860	103,4	150,6
30,0	255,8	1,7803	60,304	105,3	150,5
38,0	257,7	1,8184	65,821	107,6	150,1
50,0	259,6	1,8557	71,731	109,8	149,8
56,0	260,3	1,8692	73,987	110,6	149,7

Çizelge 3.3 30,0 °C'de cam elektrodun Nernst Denklemine uygunluğunun kontrol edilmesi için elde edilen deney sonuçları

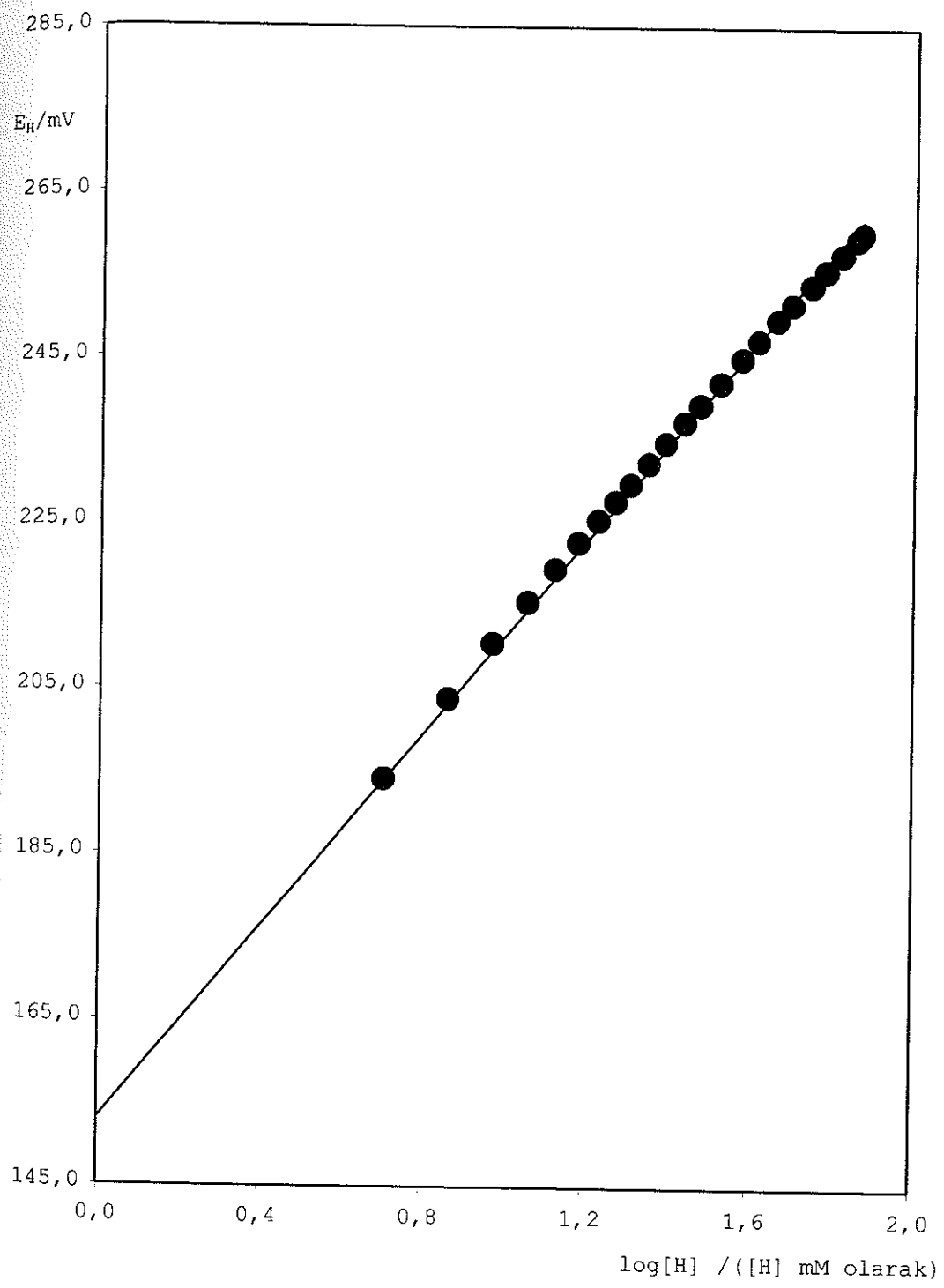
S : 1000 mM NaClO₄ T : C_H=100,4 mM HClO₄
 C_H=0,31 mM HClO₄ 900 mM NaClO₄

v_o= 20,0 ml
 T =30,0 °C

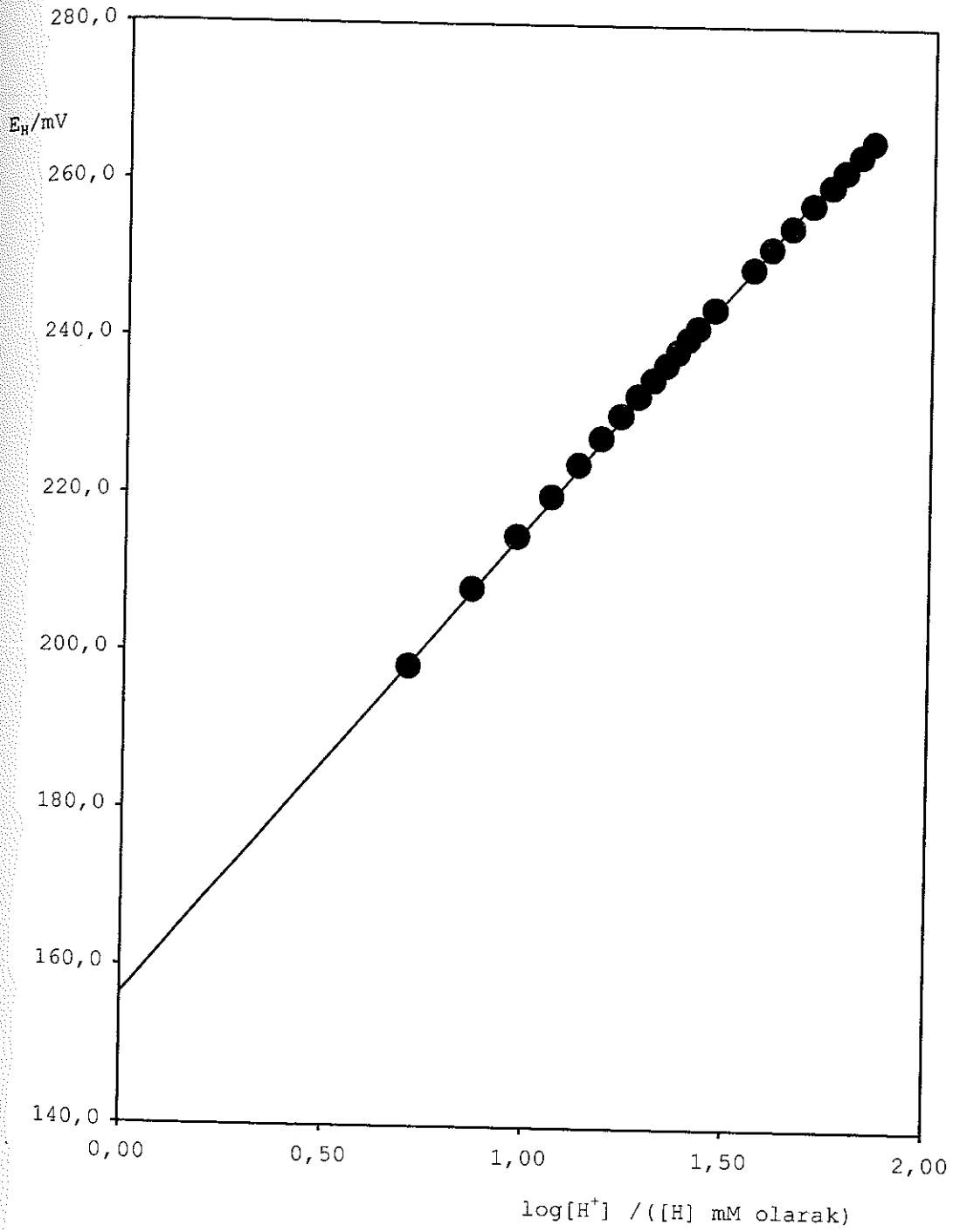
v/ml	E _H /mV	Log [H ⁺]/mM	[H ⁺]/mM	60,16 log [H ⁺] /mV	(E _H ^o +E _j) /mV
0,50	181,5	0,4395	2,7512	26,44	155,1
1,00	198,4	0,7055	5,0762	42,45	156,0
1,50	208,3	0,8629	7,2930	51,91	156,4
2,00	215,0	0,9735	9,4091	58,57	156,4
2,50	220,1	1,0581	11,431	63,65	156,4
3,00	224,2	1,1260	13,365	67,74	156,5
3,50	227,6	1,1823	15,217	71,13	156,5
4,00	230,5	1,2302	16,992	74,01	156,5
4,50	233,0	1,2717	18,694	76,51	156,5
5,00	235,1	1,3081	20,328	78,69	156,4
5,50	237,0	1,3404	21,898	80,64	156,4
6,00	238,7	1,3694	23,408	82,38	156,3
6,50	240,3	1,3955	24,860	83,95	156,3
7,00	241,7	1,4193	26,259	85,38	156,3
8,00	244,1	1,4610	28,907	87,89	156,2
11,00	249,3	1,5542	35,826	93,50	155,8
13,00	251,9	1,5992	39,739	96,21	155,7
16,00	254,6	1,6512	44,794	99,34	155,3
20,00	257,5	1,7020	50,355	102,4	155,1
25,00	259,9	1,7475	55,916	105,1	154,8
30,00	261,8	1,7808	60,364	107,1	154,7
38,00	263,8	1,8188	65,886	109,4	154,4



Şekil 3.1 20,0 °C'de E_H° kuramsal değerinin bulunması



Şekil 3.2 25,0 °C'de E_H° 'ın kuramsal değerinin bulunması



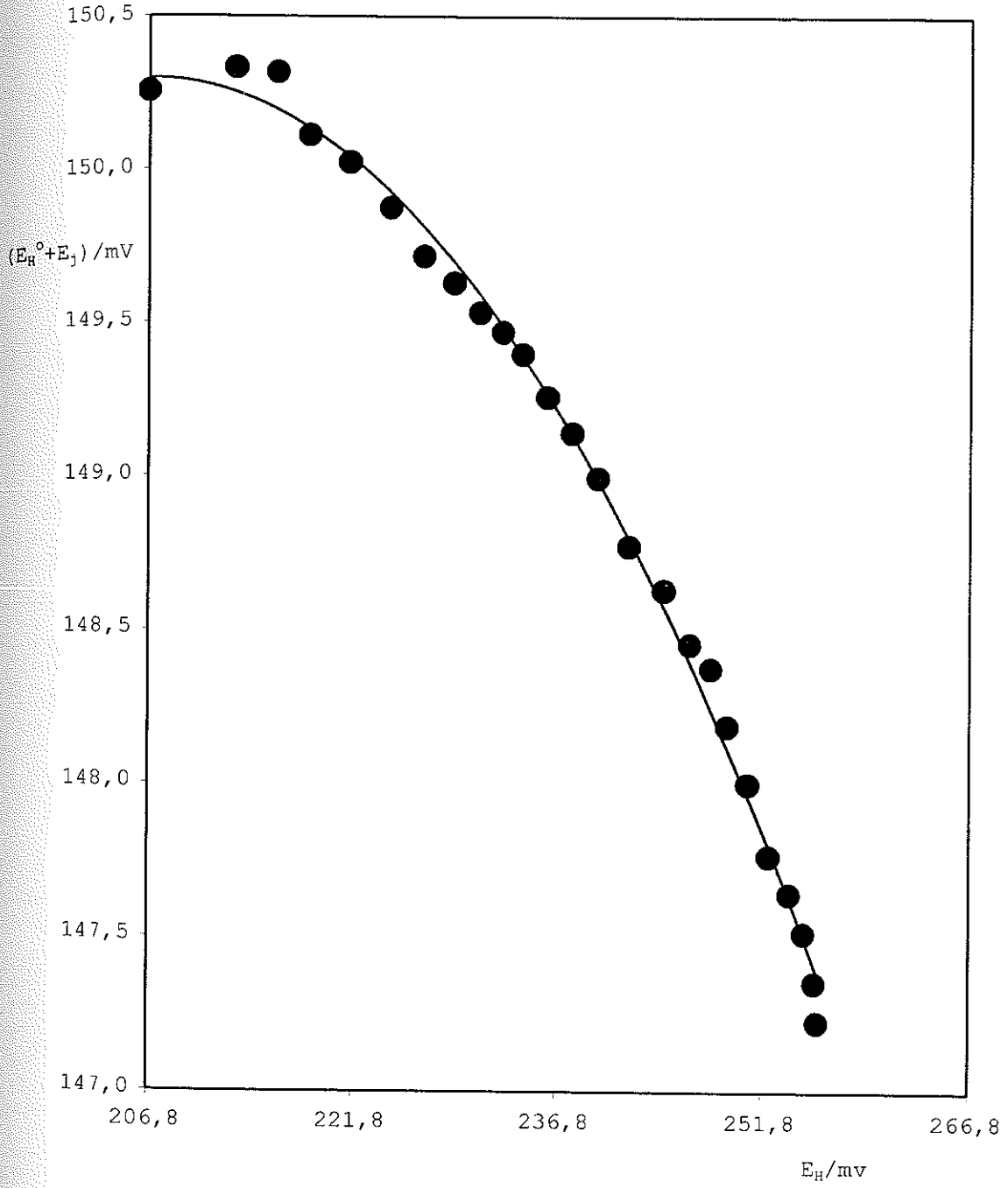
Şekil 3.3 30,0 °C'de E_H^0 'ın kuramsal eğiminin bulunması

Yapılan denemelerde kullanılan cam elektrodun çalışılan sıcaklıklarda Nernst denklemine uygun olduğu görülmüştür ve 20 °C, 25 °C ve 30 °C de grafiklerin eğimleri sırasıyla, $58,2 \pm 0,2$; $59,16 \pm 0,2$ ve $60,16 \pm 0,2$ olarak bulunmuştur.

3.1.a Sıvı-temas potansiyellerinin belirlenmesi

pH ölçümlerinde ortamdaki hidrojen iyonunun derişimine bağlı olan sıvı-temas potansiyellerinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu durum özellikle çok asitli ortamlarda gözlenir ve ölçülen potansiyelin önemli bir bölümü sıvı-temas potansiyelinden oluşur (denklem 1.28). Gerçek potansiyel değişiminin bulunması için bu değerler her ölçümde, belirlenmeli ve okunan potansiyel değişiminden çıkarılarak gerçek değişim bulunmalıdır. Bu işlem cam elektrodun kontrolü ile birlikte yapılmaktadır. Nernst denklemi gereği ($E_H - (RT/F) \ln[H^+]$) değerinin E_H potansiyeline veya $[H^+]$ değerine göre çizilen eğrisinin $[H^+]=0'$ a ekstrapolasyonu E_H^0 değerini verir.

Ölçümler sırasında aktivite katsayılarının sabit tutulduğu düşünülürse, $E_H - (RT/F) \ln[H^+]$ değerlerinden E_H^0 değerlerinin çıkarılmasıyla elde edilen büyüklük sıvı-temas potansiyelini verir. Çizilen büyük ölçekli bir grafik yardımıyla da pH ölçümlerinde okunan her potansiyel için sıvı-temas potansiyelleri bulunmuş ve hesaplamalara katılmıştır.



Şekil 3.4 Sıvı-temas potansiyellerinin belirlenmesi için örnek grafik

3.2 Çinko-amalgam Elektrodun Kalibrasyonu

Bölüm (2.2.2)'de Zn-amalgam elektrodun nasıl hazırlandığı izah edilmişti. Kullanılan özel cam düzeneğe hazırlanan amalgamın hava ile teması kesilmiş ve sürekli azot ortamında tutularak oksitlenmesi tamamen önlenmiştir. Ölçümlere başlamadan önce titrasyon kabından da bir süre (titrasyon süresince de) azot gazı geçirilerek tepkime ortamı inert hale getirilmiştir.

Kompleks sisteminin araştırıldığı koşullarda kullanılan amalgam elektrodun Nernst denklemine uygunluğu mutlaka kontrol edilmelidir. Bu işlem, v_0 hacmindeki 1000 mM NaClO_4 çözeltisine $I=1,0M$ 'a ayarlanmış belirli bir derişimdeki $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisi artan hacimlerde ilave edilerek potansiyel değişimlerinin ölçülmesi biçiminde yürütülmüştür. Bu ölçümler kompleks oluşumunun araştırıldığı her sıcaklıkta tekrarlanmış ve veriler aşağıdaki çizelgeler 3.4 ; 3.5 ve 3.6'de sunulmuştur.

Çizelge 3.4 20,0 °C'de Zn(II)-amalgam elektrodun Nernst denkleminde uygunluğunun kontrol edilmesine ait deney sonuçları

S :1000 mM NaClO₄ T :50,0 mM Zn(ClO₄)₂
850 mM NaClO₄

v₀=10,0 ml

T = 20,0 °C

V/ml	E _M /mV	29,09logC _M /mV	logC _M /mM	C _M /mM	E _M ⁰ /mV
1,00	1143,6	19,1	0,6576	4,5455	1162,8
1,30	1141,8	22,1	0,7598	5,7522	1163,9
1,50	1140,7	23,7	0,8144	6,5217	1164,4
2,00	1138,4	26,8	0,9208	8,3333	1165,2
2,50	1136,3	29,1	1,0000	10,000	1165,4
3,00	1134,8	30,9	1,0621	11,538	1165,7
3,50	1133,6	32,4	1,1127	12,963	1165,9
4,00	1132,5	33,6	1,1549	14,286	1166,1
5,00	1130,8	35,5	1,2218	16,667	1166,3
6,00	1129,4	37,0	1,2730	18,750	1166,5
7,00	1128,4	38,2	1,3136	20,588	1166,6
8,00	1127,5	39,2	1,3468	22,222	1166,7
9,50	1126,3	40,3	1,3867	24,359	1166,7
11,0	1125,5	41,3	1,4181	26,190	1166,7
13,0	1124,5	42,2	1,4512	28,261	1166,7
15,0	1123,8	43,0	1,4771	30,000	1166,7
18,0	1122,9	43,8	1,5071	32,143	1166,7

Çizelge 3.5 25 °C'de Zn(II)-amalgam elektrodun Nernst denkleminde uygunluğunun kontrol edilmesine ait deneysel veriler

S : 1000 mM NaClO₄

T : 50,0 mM Zn(ClO₄)₂

850 mM NaClO₄

v₀ = 10,0 ml

T = 25,0 °C

v/ml	E _M /mV	29,58 log C _M /mV	log C _M /mM	C _M /mM	E _M ⁰ /mV
0,50	1144,5	11,14	0,3768	2,3810	1155,6
1,00	1141,3	19,45	0,6576	4,5455	1160,7
1,50	1138,3	24,09	0,8144	6,5217	1162,4
2,00	1135,6	27,24	0,9208	8,3333	1162,8
2,50	1133,6	29,58	1,0000	10,000	1163,1
3,00	1132,0	31,42	1,0621	11,538	1163,4
3,50	1130,7	32,91	1,1127	12,963	1163,6
4,00	1129,5	34,16	1,1549	14,286	1163,7
5,00	1127,8	36,14	1,2218	16,667	1163,9
6,00	1126,4	37,66	1,2730	18,750	1164,0
7,00	1125,3	38,86	1,3136	20,588	1164,1
8,00	1124,4	39,84	1,3468	22,222	1164,2
9,50	1123,2	41,02	1,3867	24,359	1164,2
11,0	1122,3	41,95	1,4181	26,190	1164,2
13,0	1121,3	42,93	1,4512	28,261	1164,2
15,0	1120,5	43,69	1,4771	30,000	1164,2
18,0	1119,7	44,58	1,5071	32,143	1164,2
22,0	1118,8	45,44	1,5362	34,375	1164,2
27,0	1118,0	46,21	1,5621	36,486	1164,2

Çizelge 3.6 30,0 °C'de Zn(II)-amalgam elektrodun Nernst denkleminde uygunluğunun kontrol edilmesine ait deney sonuçları

S: 1000 mM NaClO₄

T : 50,0 mM Zn(ClO₄)₂

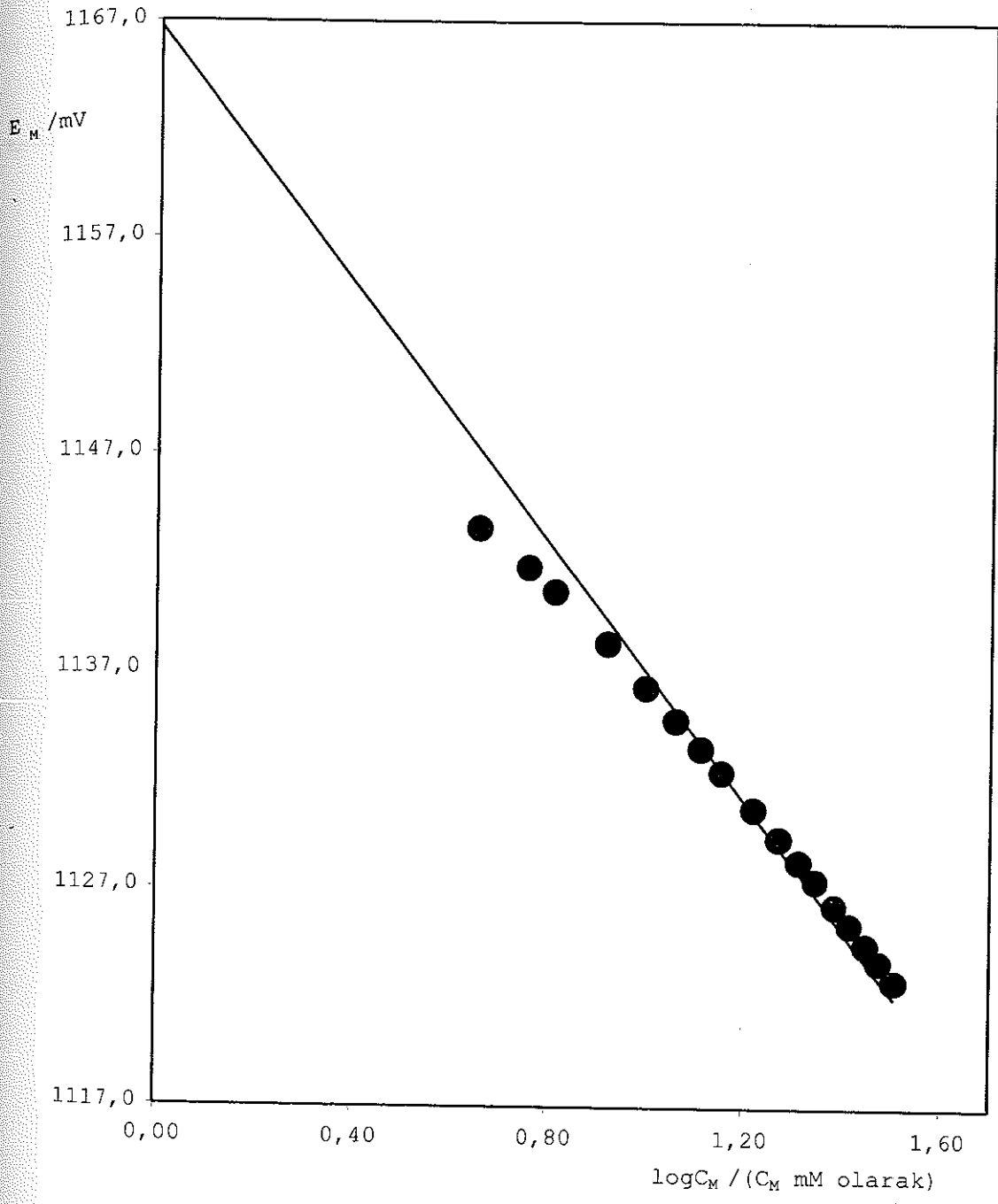
850 mM NaClO₄

v₀=10,0 ml

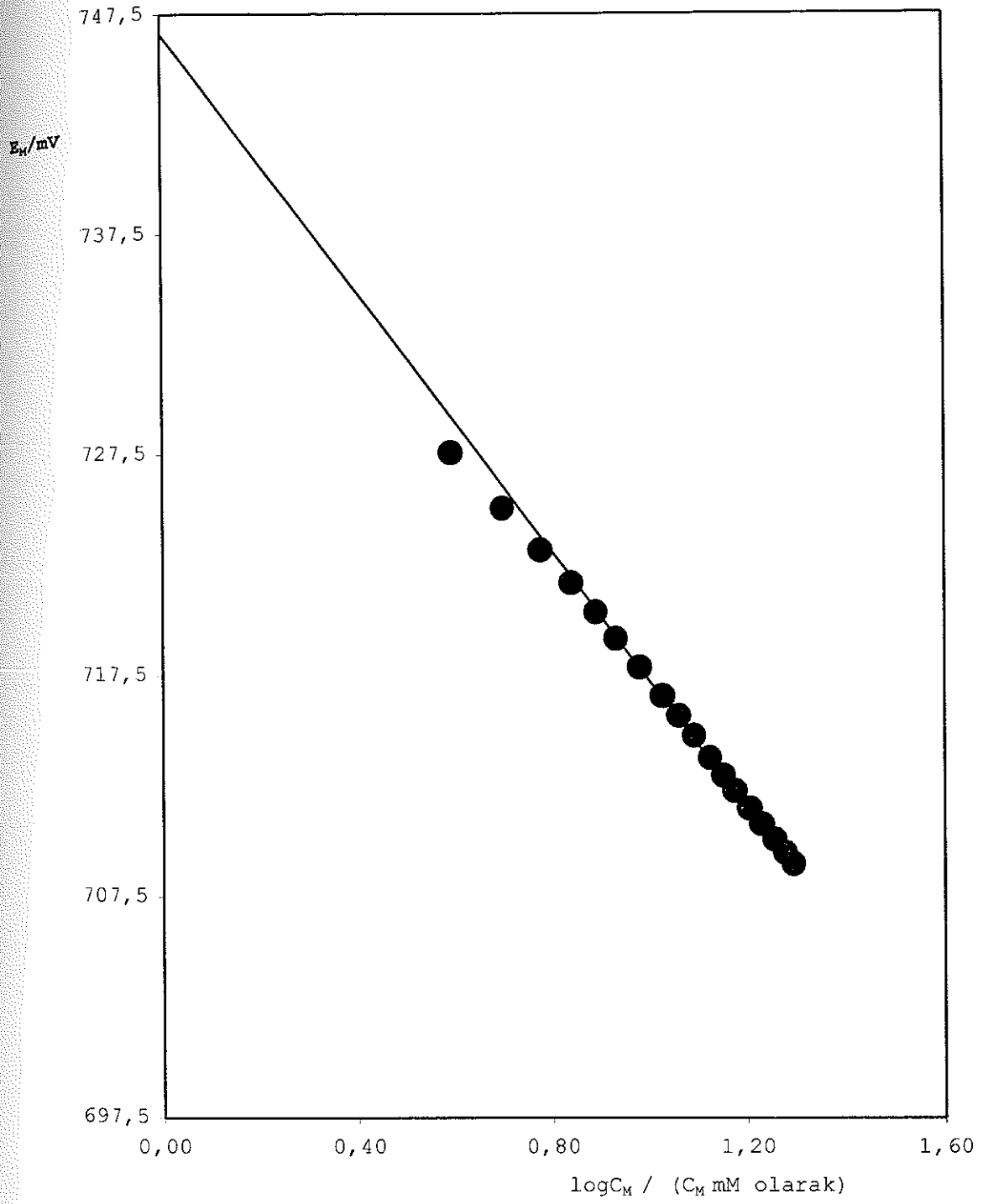
T =30,0°C

V/ml	E _M /mV	29,78logC _M /mV	LogC _M /mM	C _M /mM	E _M ⁰ /mV
0,50	1143,9	11,22	0,3768	2,3810	1155,1
1,00	1139,9	19,58	0,6576	4,5455	1159,5
1,20	1138,2	21,71	0,7289	5,3571	1159,9
1,50	1136,2	24,25	0,8144	6,5217	1160,5
2,00	1133,5	27,42	0,9208	8,3333	1160,9
2,50	1131,4	29,78	1,0000	10,000	1161,2
3,00	1129,8	31,63	1,0621	11,538	1161,4
3,50	1128,3	33,14	1,1127	12,963	1161,4
4,00	1127,1	34,39	1,1549	14,286	1161,5
5,00	1125,2	36,39	1,2218	16,667	1161,6
6,00	1123,7	37,91	1,2730	18,750	1161,6
7,00	1122,5	39,12	1,3136	20,588	1161,6
8,00	1121,5	40,11	1,3468	22,222	1161,6
10,0	1120,3	41,63	1,3979	25,000	1161,9
12,0	1119,1	42,76	1,4357	27,273	1161,9
14,0	1118,3	43,62	1,4649	29,167	1161,9
16,0	1117,3	44,32	1,4881	30,769	1161,6
18,0	1116,5	44,88	1,5071	32,143	1161,4
25,0	1115,0	46,24	1,5528	35,714	1161,2

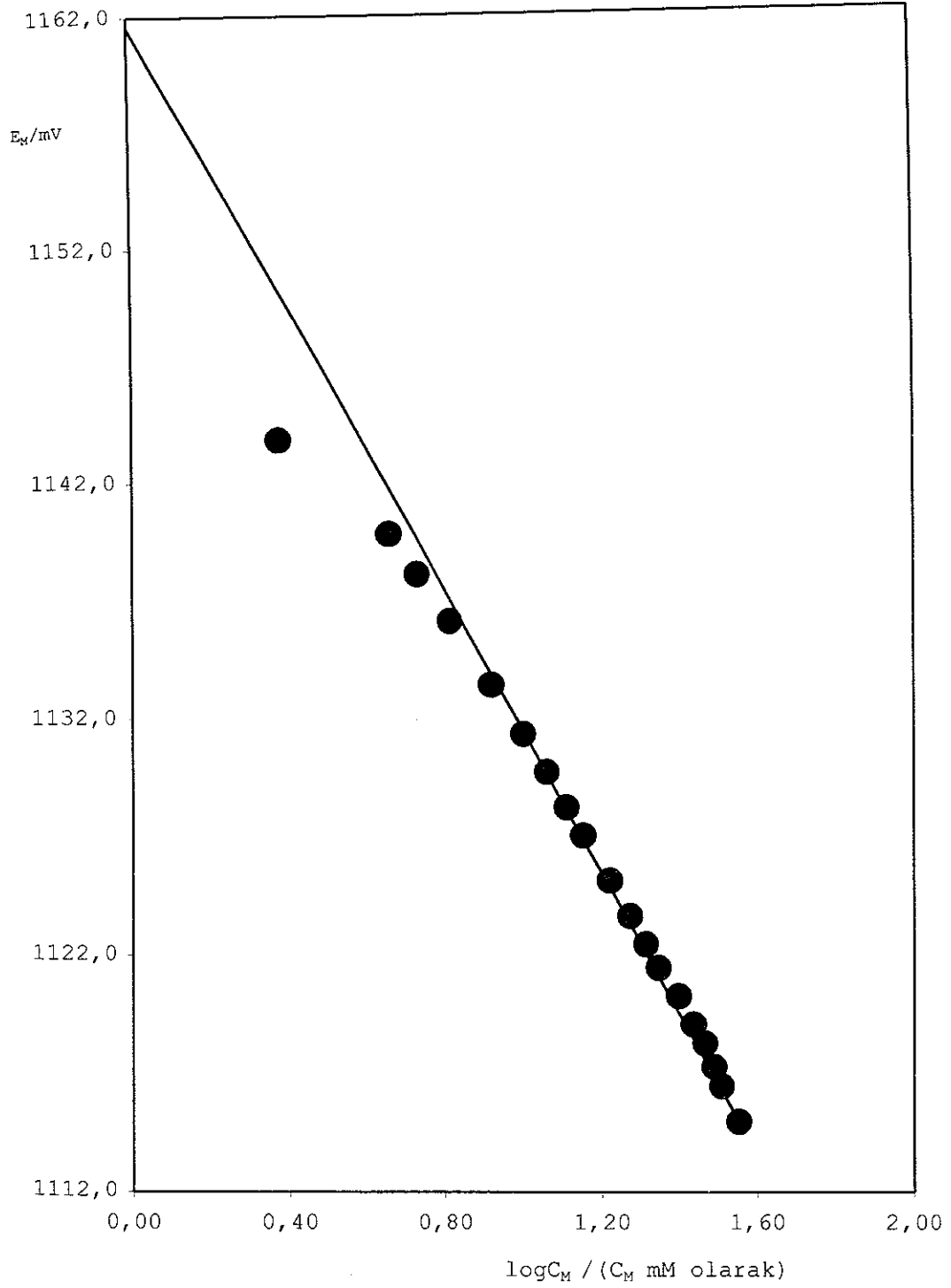
Ölçülen potansiyellerin, E_M , $\log C_M$ 'e karşı Nernst denkleminde göre çizilen grafiğinden bir doğru elde edilir. Bu doğrunun $C_M=0$ 'a ekstrapolasyonunda E_M° değeri ve doğrunun eğimide, RT/nF , değerini vermektedir. Yapılan denemelerde, hazırlanan amalgam elektrotların uygunluğu gözlemlendi. Farklı sıcaklıklar için çizilen doğruların eğimleri $20,0^\circ\text{C}$, $25,0^\circ\text{C}$ ve $30,0^\circ\text{C}$ için sırasıyla $1166,7\text{ mV}$, $1164,2\text{ mV}$ ve $1161,6\text{ mV}$ olarak bulunmuştur. Örnek grafikler şekil 3.5, 3.6 ve 3.7 de sunulmuştur.



Şekil 3.5 20,0 C'de E_{Zn}° kuramsal değerinin bulunması



Şekil 3.8 25,0 °C'de E_{Cd}° kuramsal değerinin bulunması



Şekil 3.7 30 °C'de E_{Zn}^0 kuramsal değerinin bulunması

3.3 Kadmiyum-amalgam Elektrodun Kalibrasyonu

Cd(II)-amalgam elektrodun hazırlanışı bölüm 2.2.3'de izah edilmiştir. Amalgam elektrodun oksitlenmesini önlemek için özel düzenek burada da kullanılmıştır. Tüm çalışmalar, $20,0 \pm 0,1$ °C, $25,0 \pm 0,1$ °C, $30,0 \pm 0,1$ °C'de ve $I=1,0$ M iyonik şiddet ortamında yapıldı. Titrasyonlar v_0 (ml) hacmindeki 1000 mM NaClO₄, S çözeltisi, $I=1,0M$ 'a ayarlanmış belirli bir derişimdeki T_1 Cd(ClO₄)₂ çözeltisinden, artan hacimlerde ilave edilerek potansiyel değişimleri ölçülmüştür. Aynı işlem çalışılan her sıcaklık için tekrarlanmış ve deneysel veriler aşağıdaki çizelgeler 3.7, 3.8 ve 3.9 da sunulmuştur.

Çizelge 3.7 20,0 °C'de Cd(II)-amalgam elektrodun Nernst denkleimine uygunluğunun kontrol edilmesine ait deney sonuçları

S: 1000 mM NaClO₄

T : 30,0 mM Cd(ClO₄)₂

910 mM NaClO₄

v_o=10,0 ml

T= 20,0 °C

v/ml	E _M /mV	29,09logC _M /mV	logC _M	C _M /mM	E _M ^o /mV
1,50	727,6	17,24	0,5925	3,9130	744,8
2,00	725,1	20,33	0,6990	5,0000	745,4
2,50	723,2	22,64	0,7782	6,0000	745,8
3,00	721,7	24,44	0,8403	6,9231	746,1
3,50	720,4	25,91	0,8909	7,7778	746,3
4,00	719,2	27,14	0,9331	8,5714	746,3
4,70	717,9	28,56	0,9819	9,5918	746,5
5,50	716,6	29,88	1,0272	10,645	746,5
6,20	715,7	30,84	1,0600	11,481	746,5
7,00	714,8	31,76	1,0918	12,353	746,6
8,00	713,8	32,72	1,1249	13,333	746,5
9,00	713,0	33,53	1,1526	14,211	746,5
10,00	712,3	34,21	1,1761	15,000	746,5
11,50	711,5	35,06	1,2054	16,047	746,6
13,00	710,8	35,76	1,2293	16,957	746,6
15,00	710,1	36,52	1,2553	18,000	746,6
17,00	709,5	37,12	1,2762	18,889	746,6
19,00	709,0	37,63	1,2935	19,655	746,6

Çizelge 3.8 25,0 °C'de Cd(II)-amalgam elektrodun Nernst denklemine uygunluğunun kontrol edilmesine ait deney sonuçları

S: 1000 mM NaClO₄

T: 30,0 mM Cd(ClO₄)₂

910 mM NaClO₄

v₀=10,0 ml

T= 25,0 °C

v/ml	E _M /mV	29,58logC _M /mV	C _M /mM	logC _M	E _M ⁰ /mV
1,00	731,2	80,670	2,7273	0,4357	744,1
1,50	726,9	115,75	3,9130	0,5925	744,4
2,00	724,2	147,90	5,0000	0,6990	744,9
2,50	722,2	177,48	6,0000	0,7782	745,2
3,00	720,6	204,78	6,9231	0,8403	745,5
3,50	719,2	230,07	7,7778	0,8909	745,6
4,00	718,1	253,54	8,5714	0,9331	745,7
4,50	717,3	275,40	9,3103	0,9690	746,0
5,00	716,4	295,80	10,000	1,0000	746,0
6,00	714,9	332,78	11,250	1,0512	746,0
7,00	713,8	365,40	12,353	1,0918	746,1
8,00	712,9	394,40	13,333	1,1249	746,2
9,50	711,8	432,32	14,615	1,1648	746,3
11,00	710,9	464,83	15,714	1,1963	746,3
13,00	709,9	501,57	16,957	1,2293	746,3
15,00	709,2	532,44	18,000	1,2553	746,3
18,00	708,3	570,47	19,286	1,2852	746,3

Çizelge 3.9 30,0 °C'de Cd(II)-amalgam elektrodun Nernst denkleimine uygunluğunun kontrol edilmesine ait deney sonuçları

S: 1000 mM NaClO₄

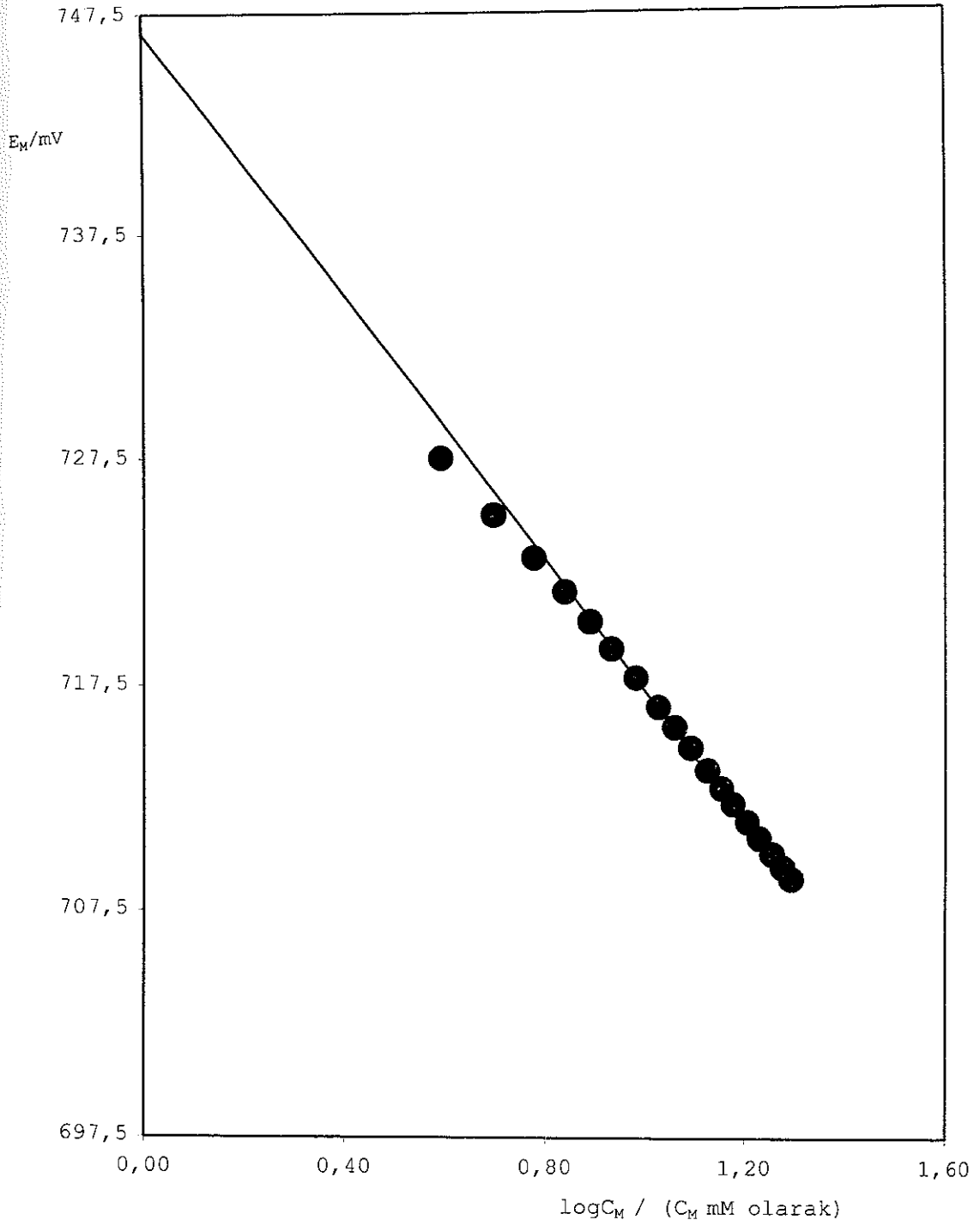
T: 30,0 mM Cd(ClO₄)₂

910 mM NaClO₄

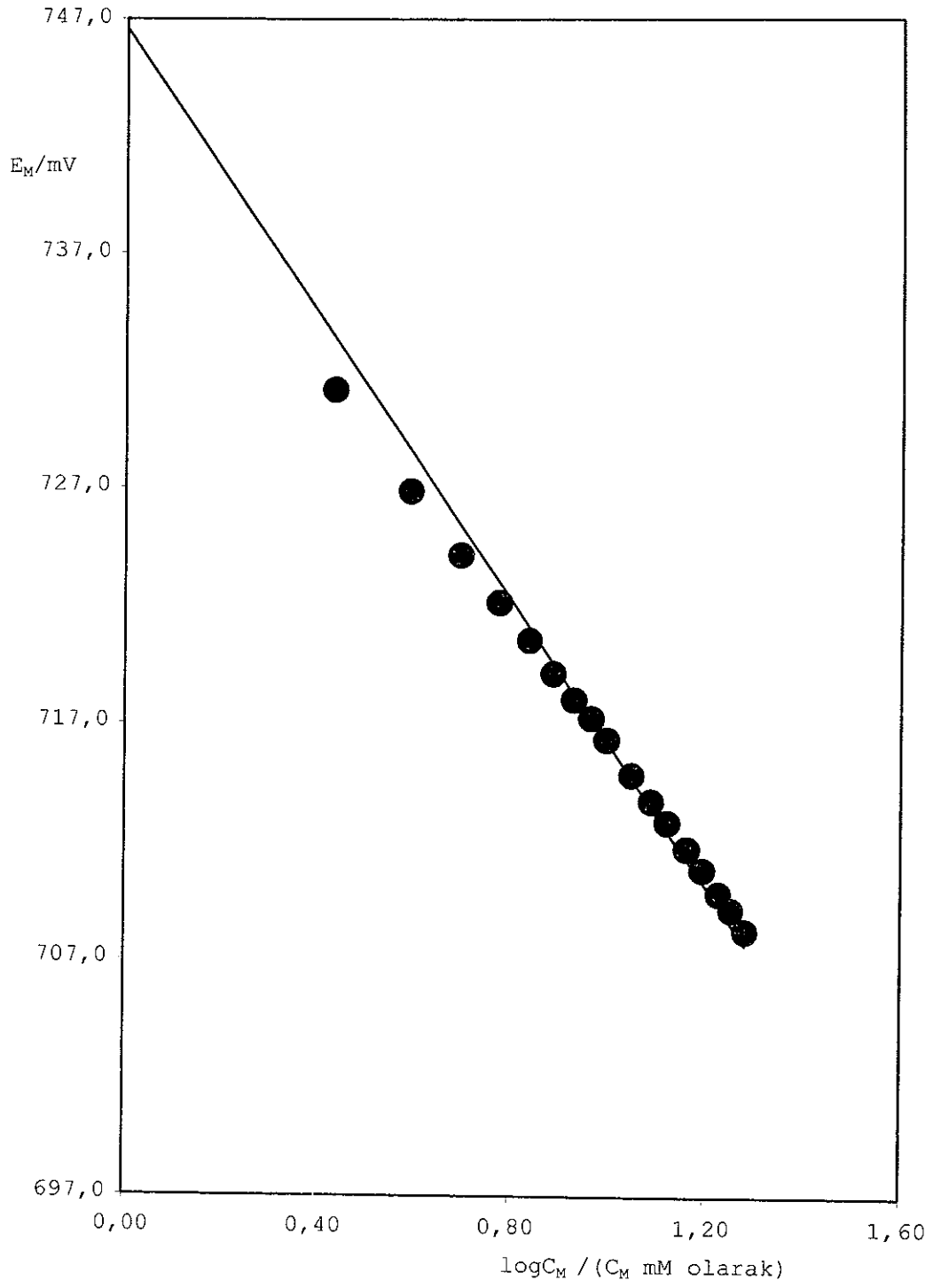
v₀=10,0 ml

T: 30,0 °C

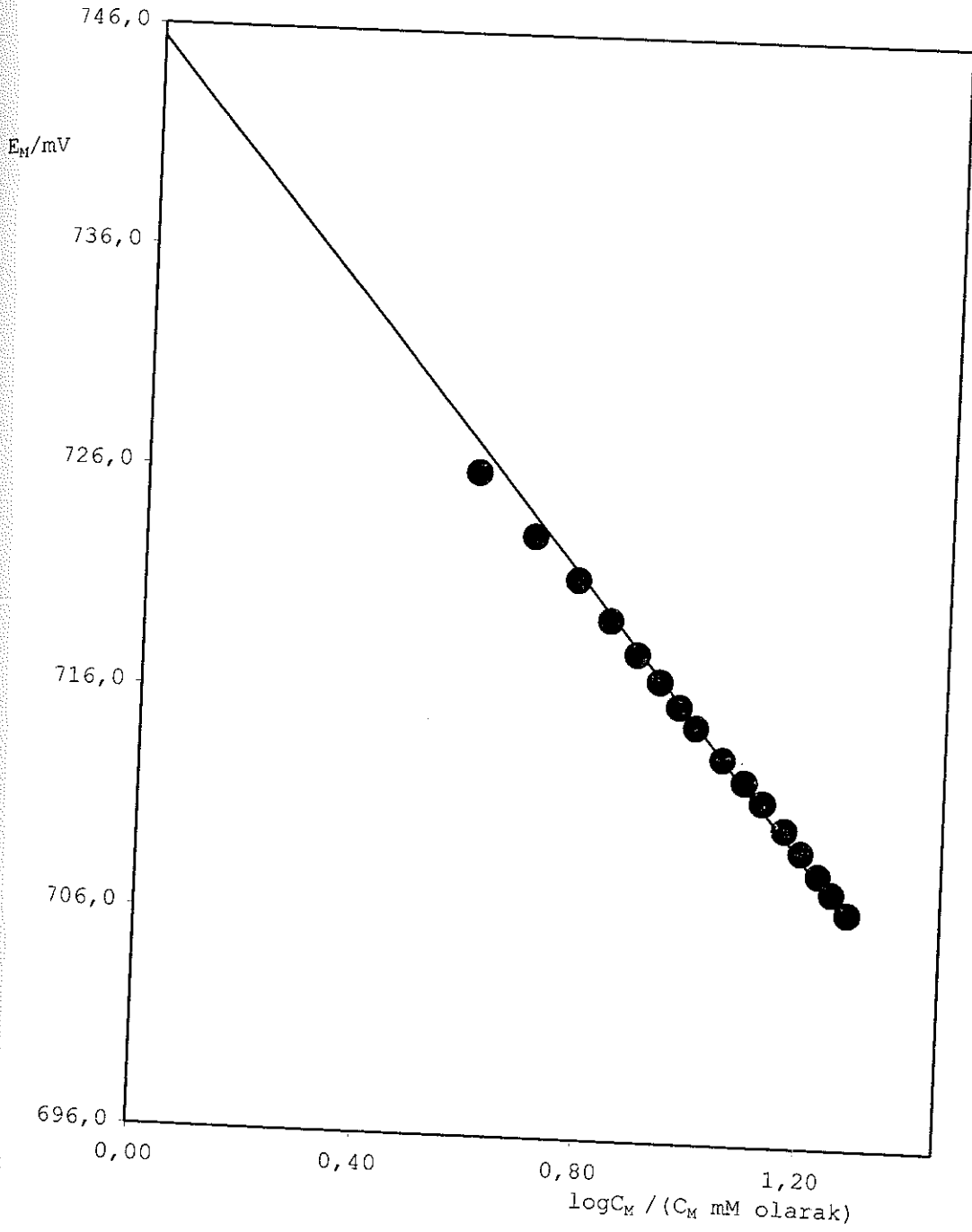
v/ml	E _M /mV	30,08logC _M /mV	LogC _M	C _M /mM	E _M ⁰ /mV
1,5	726,1	17,82	0,5925	3,9130	743,9
2,0	723,3	21,03	0,6990	5,0000	744,3
2,5	721,4	23,41	0,7782	6,0000	744,8
3,0	719,6	25,28	0,8403	6,9231	744,9
3,5	718,1	26,80	0,8909	7,7778	744,9
4,0	716,9	28,07	0,9331	8,5714	745,0
4,5	715,8	29,15	0,9690	9,3103	744,9
5,0	714,9	30,08	1,0000	10,000	745,0
6,0	713,5	31,62	1,0512	11,250	745,1
7,0	712,5	32,84	1,0918	12,353	745,3
8,0	711,6	33,84	1,1249	13,333	745,4
9,5	710,4	35,04	1,1648	14,615	745,4
11,0	709,4	35,98	1,1963	15,714	745,4
13,0	708,4	36,98	1,2293	16,957	745,4
15,0	707,6	37,76	1,2553	18,000	745,4
18,0	706,7	38,66	1,2852	19,286	745,4



Şekil 3.8 20,0 °C'de E_{Cd}° kuramsal değerinin bulunması



Şekil 3.9 25,0 °C'de E_{Cd}° kuramsal değerinin bulunması



Şekil 3.10 30,0 °C'de E_{Cd}^0 kuramsal değerinin bulunması

Yapılan denemelerde elde edilen sonuçlara göre çizilen grafiklerde doğruların eğimleri 20,0 °C, 25,0 °C ve 30,0 °C'de sırasıyla 746,6 mV, 746,3 mV ve 745,4 mV olarak bulunmuştur.

3.4 Nikotinic Asidin Ayrışma Sabitinin Tayin edilmesi

Ayrışma sabitinin belirlenmesi için yapılan bütün ölçümler sulu ortamda ve iyonik şiddet $I=1,0 M'$ da $20,0\pm 0,1$ °C; $25,0\pm 0,1$ °C; $30,0\pm 0,1$ °C'de yapıldı. Sensör elektrot olarak cam elektrodu kullanılıp potansiyometrik yöntemle çalışmalar yapıldı. Ölçümler, farklı derişimlerde iyonik şiddeti $I=1,0 M'$ a ayarlanmış bilinen v_0 (ml) hacmindeki S çözeltisine T çözeltisinin artan miktarlarda ilavesi ile yapılmıştır. S ve T çözeltilerinin derişimleri

S :C mM Sodyum Nikotinat C=10,0;8,0;5,0 mM
 (1000-C) mM NaClO₄
T :10,3 mM HClO₄
 990 mM NaClO₄

Nikotinic asidin iyonlaşma sabitini bulurken titrasyonda ilave edilen titrantın, 10,3 mM HClO₄, derişimi bilinen S çözeltisindeki sodyum nikotinat ile birebir dengenin oluşumuna kadar hesaplanan K_a değerleri birbirine oldukça yakındır. Ancak 1-1 oranını geçince potansiyel değerlerinde ani değişmeler gözlemlendi. Yapılan K_a hesaplamasında da değerler negatif büyüklüklere sahip olmaktadır. Bu verilere dayanarak asidin ancak birinci iyonlaşma sabitini güvenilir ve doğru olarak, sulu ortamda, tayin edilebileceği ancak ikinci iyonlaşma sabitinin, ki varsa, ölçülemeyeceği sonucuna varılmıştır. Nikotinic asidin sulu ortamda çözünürlüğü çok düşük olduğundan ve

ölçümlerdeki hassasiyeti artırmak için denemelerin başında yüksek tutulan ve titrant olarak kullanılan asidin derişimi düşürülerek 10 mM civarında tutulmuştur.

Sonuç olarak, nikotinic asidin iyonlaşma sabiti bölüm (1.3.1.2)'da izah edildiği gibi (1.32) denklemlerle hesaplanmıştır. $E_H^0 + E_j$ değerleri grafikten bulunmuş, serbest asit derişimi denklem (1.27) ile hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalarda asit sabitleri çalışılan üç sıcaklık için; $20,0 \pm 0,1$ °C'de $1,13(\pm 0,02) \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}$; $25,0 \pm 0,1$ °C'de $1,29(\pm 0,02) \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}$; $30,0 \pm 0,1$ °C'de $1,36(\pm 0,02) \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.10 30,0 °C'de Nikotinik asidin ayrışma sabitinin tayini için elde edilen deney sonuçları

S: 5,0 mM Sodyum Nikotinat
995 mM NaClO₄

T: 10,3 mM HClO₄
990 mM NaClO₄

v₀=15,0ml

T= 30,0 °C

E_H⁰=156,5 mV

v/ml	E _H /mV	[H ⁺]/mM	C _H /mM	C _I /mM	C _I '/mM	K _a ×10 ⁵ /M ⁻¹
0,10	-23,40	0,0010	0,3662	4,9669	4,6007	1,3
0,20	-18,20	0,0012	0,4316	4,9342	4,5026	1,3
0,50	-6,400	0,0020	0,6226	4,8387	4,2161	1,3
0,80	2,800	0,0028	0,8063	4,7468	3,9405	1,4
1,00	7,900	0,0034	0,9250	4,6875	3,7625	1,4
1,20	12,60	0,0041	1,0407	4,6296	3,5889	1,4
1,40	16,70	0,0047	1,1537	4,5732	3,4195	1,4
1,60	20,60	0,0055	1,2639	4,5181	3,2542	1,4
1,80	24,20	0,0063	1,3714	4,4643	3,0929	1,4
2,00	27,60	0,0072	1,4765	4,4118	2,9353	1,4
2,30	32,40	0,0087	1,6295	4,3353	2,7058	1,4
2,60	36,90	0,0103	1,7773	4,2614	2,4841	1,5
3,00	42,70	0,0128	1,9667	4,1667	2,2000	1,5
3,50	49,80	0,0168	2,1919	4,0541	1,8622	1,5
4,00	56,70	0,0219	2,4053	3,9474	1,5421	1,4
4,50	63,90	0,0289	2,6077	3,8462	1,2385	1,4
5,00	71,50	0,0386	2,8000	3,7500	0,9500	1,4
5,50	79,90	0,0533	2,9829	3,6585	0,6756	1,3
6,00	89,40	0,0767	3,1571	3,5714	0,4143	1,2
6,50	100,3	0,1164	3,3233	3,4884	0,1651	1,0
6,70	105,0	0,1393	3,3876	3,4562	0,0687	0,9
7,00	112,2	0,1835	3,4818	3,4091	-0,0727	0,6
7,30	119,3	0,2408	3,5735	3,3632	-0,2103	0,2

Çizelge 3.10'un devamı

S: 8,0 mM Sodyum Nikotinat
992 mM NaClO₄

T: 10,3 mM HClO₄
990 mM NaClO₄

v₀=15,0ml

T=30,0 °C

E_H⁰=156,5 mV

v/ml	E _H /mV	[H ⁺]/mM	C _H /mM	C _I /mM	C _I '/mM	K _a ×10 ⁵ /M ⁻¹
0,20	-35,60	0,0006	0,4316	7,8947	7,4632	1,1
0,30	-30,40	0,0008	0,4961	7,8431	7,3471	1,2
0,40	-26,40	0,0009	0,5597	7,7922	7,2325	1,2
0,50	-22,60	0,0011	0,6226	7,7419	7,1194	1,2
0,60	-19,20	0,0012	0,6846	7,6923	7,0077	1,2
0,70	-16,20	0,0013	0,7459	7,6433	6,8975	1,2
0,80	-13,40	0,0015	0,8063	7,5949	6,7886	1,3
0,90	-10,80	0,0017	0,8660	7,5472	6,6811	1,3
1,00	-8,500	0,0018	0,9250	7,5000	6,5750	1,3
1,20	-4,000	0,0021	1,0407	7,4074	6,3667	1,3
1,40	-0,100	0,0025	1,1537	7,3171	6,1634	1,3
1,60	3,500	0,0029	1,2639	7,2289	5,9651	1,4
1,80	6,600	0,0032	1,3714	7,1429	5,7714	1,4
2,00	9,600	0,0036	1,4765	7,0588	5,5824	1,4
2,30	13,80	0,0042	1,6295	6,9364	5,3069	1,4
2,60	17,60	0,0049	1,7773	6,8182	5,0409	1,4
3,00	22,20	0,0059	1,9667	6,6667	4,7000	1,4
3,50	27,60	0,0072	2,1919	6,4865	4,2946	1,4
4,00	32,60	0,0087	2,4053	6,3158	3,9105	1,4
4,50	37,30	0,0104	2,6077	6,1538	3,5462	1,4
5,00	41,90	0,0124	2,8000	6,0000	3,2000	1,4
5,50	46,40	0,0148	2,9829	5,8537	2,8707	1,4
6,00	50,80	0,0175	3,1571	5,7143	2,5571	1,4
6,50	55,20	0,0207	3,3233	5,5814	2,2581	1,4
7,00	59,80	0,0247	3,4818	5,4545	1,9727	1,4
8,00	69,40	0,0357	3,7783	5,2174	1,4391	1,4
9,00	80,20	0,0539	4,0500	5,0000	0,9500	1,4
10,00	93,40	0,0894	4,3000	4,8000	0,5000	1,3
10,50	100,8	0,1186	4,4176	4,7059	0,2882	1,1
11,00	108,9	0,1617	4,5308	4,6154	0,0846	0,9
11,50	117,1	0,2214	4,6396	4,5283	-0,1113	0,6

Çizelge 3.10'un devamı

S: 10,0 mM Sodyum Nikotinat
990 mM NaClO₄

T: 10,3 mM HClO₄
990 mM NaClO₄

v_o=15,0ml

T= 30,0 °C

E_H^o=156,5 mV

v/ml	E _H /mV	[H ⁺]/mM	C _H /mM	C _L /mM	C _L '/mM	K _a ×10 ⁵ /M ⁻¹
0,40	-31,6	0,0007	0,5597	9,7403	9,1805	1,2
0,50	-28,0	0,0009	0,6226	9,6774	9,0548	1,2
0,60	-24,8	0,0010	0,6846	9,6154	8,9308	1,3
0,80	-19,3	0,0012	0,8063	9,4937	8,6873	1,3
1,00	-14,5	0,0014	0,9250	9,3750	8,4500	1,3
1,30	-10,3	0,0017	1,0975	9,2025	8,1049	1,2
1,60	-3,3	0,0022	1,2639	9,0361	7,7723	1,4
2,00	2,7	0,0028	1,4765	8,8235	7,3471	1,4
2,30	6,7	0,0032	1,6295	8,6705	7,0410	1,4
2,60	10,2	0,0037	1,7773	8,5227	6,7455	1,4
3,00	14,6	0,0044	1,9667	8,3333	6,3667	1,4
3,50	19,5	0,0053	2,1919	8,1081	5,9162	1,4
4,00	24,0	0,0063	2,4053	7,8947	5,4895	1,4
4,50	28,2	0,0074	2,6077	7,6923	5,0846	1,4
5,00	32,2	0,0086	2,8000	7,5000	4,7000	1,4
6,00	39,7	0,0114	3,1571	7,1429	3,9857	1,5
7,00	46,9	0,0151	3,4818	6,8182	3,3364	1,5
8,00	54,0	0,0198	3,7783	6,5217	2,7435	1,5
9,00	61,3	0,0262	4,0500	6,2500	2,2000	1,4
9,50	65,2	0,0304	4,1776	6,1224	1,9449	1,4

Çizelge 3.11 25,0 °C'de Nikotinic asidin ayrışma sabitinin tayini için elde edilen deney sonuçları

S :2,0 mM Sodyum Nikotinat. T :10,3 mM HClO₄

998 mM NaClO₄

990 mM NaClO₄

v₀ = 20,0 ml

E_H⁰=153,0 mV

T = 25,0 °C

V/ml	E _H /mV	[H ⁺]/mM	C _H /mM	C _L /mM	C _L '/mM	K _a ×10 ⁵ /M ⁻¹
0,3	-4,8	0,0022	0,1537	1,9704	1,8167	2,6
0,4	-0,3	0,0026	0,2039	1,9608	1,7569	2,2
0,5	3,7	0,0030	0,2537	1,9512	1,6976	2,0
0,6	7,3	0,0034	0,3029	1,9417	1,6388	1,9
0,7	10,7	0,0039	0,3517	1,9324	1,5807	1,8
0,8	13,9	0,0045	0,4000	1,9231	1,5231	1,7
0,9	17,0	0,0050	0,4478	1,9139	1,4660	1,7
1,0	19,9	0,0056	0,4952	1,9048	1,4095	1,6
1,2	25,6	0,0070	0,5887	1,8868	1,2981	1,6
1,4	30,8	0,0086	0,6804	1,8692	1,1888	1,5
1,6	35,8	0,0104	0,7704	1,8519	1,0815	1,5
1,8	40,8	0,0127	0,8587	1,8349	0,9761	1,5
2,0	45,7	0,0154	0,9455	1,8182	0,8727	1,5
2,2	50,8	0,0187	1,0306	1,8018	0,7712	1,5
2,4	55,9	0,0228	1,1143	1,7857	0,6714	1,5
2,6	61,3	0,0282	1,1965	1,7699	0,5735	1,5
2,8	66,9	0,0350	1,2772	1,7544	0,4772	1,4
3,0	73,0	0,0444	1,3565	1,7391	0,3826	1,4
3,2	79,6	0,0575	1,4345	1,7241	0,2897	1,4
3,5	90,3	0,0871	1,5489	1,7021	0,1532	1,4

Çizelge 3.11'in devamı

S :5,0 mM Sodyum Nikotinat.
995 mM NaClO₄

T :10,3 mM HClO₄
990 mM NaClO₄

v₀ = 20,0 ml

T = 25,0 °C

E_H⁰=153,0 mV

v/ml	E _H /mV	[H ⁺]/mM	C _H /mM	C _L /mM	C _L '/mM	K _a ×10 ⁵ /M ⁻¹
0,3	-26,1	0,0009	0,1522	4,9261	4,7739	3,0
0,5	-20,1	0,0012	0,2512	4,8780	4,6268	2,2
0,7	-15,1	0,0014	0,3483	4,8309	4,4826	1,9
1,0	-8,5	0,0019	0,4905	4,7619	4,2714	1,6
1,5	0,6	0,0027	0,7186	4,6512	3,9326	1,5
1,7	3,7	0,0030	0,8069	4,6083	3,8014	1,4
2,0	7,9	0,0035	0,9364	4,5455	3,6091	1,4
2,3	11,9	0,0041	1,0623	4,4843	3,4220	1,3
2,6	15,6	0,0048	1,1850	4,4248	3,2398	1,3
3,0	20,1	0,0057	1,3435	4,3478	3,0043	1,3
3,5	25,6	0,0070	1,5340	4,2553	2,7213	1,3
4,0	30,6	0,0085	1,7167	4,1667	2,4500	1,2
4,5	35,4	0,0103	1,8918	4,0816	2,1898	1,2
5,0	40,1	0,0123	2,0600	4,0000	1,9400	1,2
5,5	45,0	0,0149	2,2216	3,9216	1,7000	1,2
6,0	49,8	0,0180	2,3769	3,8462	1,4692	1,1
6,5	54,8	0,0219	2,5264	3,7736	1,2472	1,1
7,0	59,8	0,0266	2,6704	3,7037	1,0333	1,1
7,5	65,4	0,0331	2,8091	3,6364	0,8273	1,0
8,0	71,3	0,0416	2,9429	3,5714	0,6286	1,0

Çizelge 3.11'in devamı

S :8,0 mM Sodyum Nikotinat.

T :10,3 mM HClO₄

992 mM NaClO₄

990 mM NaClO₄

v₀=20,0 ml

T=25,0 °C

E_H⁰=153,0 mV

V/ml	E _H /mV	[H ⁺]/mM	C _H /mM	C _L /mM	C _L '/mM	K _a ×10 ⁵ /M ⁻¹
0,5	-34,6	0,0007	0,2512	7,8049	7,5537	2,0
0,6	-31,4	0,0008	0,3000	7,7670	7,4670	1,9
0,8	-26,5	0,0009	0,3962	7,6923	7,2962	1,7
1,0	-22,3	0,0011	0,4905	7,6190	7,1286	1,6
1,3	-16,7	0,0014	0,6286	7,5117	6,8831	1,5
1,6	-12,1	0,0016	0,7630	7,4074	6,6444	1,4
2,0	-7,1	0,0020	0,9364	7,2727	6,3364	1,3
2,5	-1,1	0,0025	1,1444	7,1111	5,9667	1,3
3,0	4,1	0,0030	1,3435	6,9565	5,6130	1,3
3,5	8,7	0,0036	1,5340	6,8085	5,2745	1,3
4,0	12,8	0,0043	1,7167	6,6667	4,9500	1,2
4,5	16,7	0,0050	1,8918	6,5306	4,6388	1,2
5,0	20,2	0,0057	2,0600	6,4000	4,3400	1,2
5,7	25,1	0,0069	2,2844	6,2257	3,9412	1,2
6,5	30,4	0,0085	2,5264	6,0377	3,5113	1,2
7,5	36,5	0,0107	2,8091	5,8182	3,0091	1,2
8,5	42,7	0,0137	3,0719	5,6140	2,5421	1,1
9,5	48,8	0,0173	3,3169	5,4237	2,1068	1,1
10,5	55,1	0,0221	3,5459	5,2459	1,7000	1,1
11,5	61,8	0,0287	3,7603	5,0794	1,3190	1,0

Çizelge 3.11'in devamı

S :10,0 mM Sodyum Nikotinat.

T :10,3 mM HClO₄

990 mM NaClO₄

990 mM NaClO₄

v₀ = 20,0 ml

T = 25,0 °C

E_H⁰=153,0 mV

v/ml	E _H /mV	[H ⁺]/mM	C _H /mM	C _L /mM	C _I '/mM	K _a ×10 ⁵ /M ⁻¹
0,50	-40,6	0,0005	0,2512	9,7561	9,5049	2,0
0,60	-37,7	0,0006	0,3000	9,7087	9,4087	1,9
0,80	-32,9	0,0007	0,3962	9,6154	9,2192	1,7
1,00	-28,6	0,0009	0,4905	9,5238	9,0333	1,6
1,30	-23,2	0,0011	0,6286	9,3897	8,7610	1,5
1,60	-18,5	0,0013	0,7630	9,2593	8,4963	1,4
2,00	-13,2	0,0016	0,9364	9,0909	8,1545	1,4
2,50	-7,6	0,0019	1,1444	8,8889	7,7444	1,3
3,00	-2,8	0,0023	1,3435	8,6957	7,3522	1,3
3,50	1,7	0,0028	1,5340	8,5106	6,9766	1,3
4,00	5,6	0,0032	1,7167	8,3333	6,6167	1,2
4,70	10,5	0,0039	1,9599	8,0972	6,1372	1,2
5,50	15,7	0,0048	2,2216	7,8431	5,6216	1,2
6,50	21,4	0,0060	2,5264	7,5472	5,0208	1,2
7,50	26,8	0,0074	2,8091	7,2727	4,4636	1,2
8,50	31,9	0,0090	3,0719	7,0175	3,9456	1,2
9,50	37,2	0,0110	3,3169	6,7797	3,4627	1,2
10,50	41,9	0,0132	3,5459	6,5574	3,0115	1,1
12,00	49,3	0,0177	3,8625	6,2500	2,3875	1,1

Çizelge 3.11'in devamı

S :15,0 mM Sodyum Nikotinat.

T :10,3 mM HClO₄

985 mM NaClO₄

990 mM NaClO₄

v₀ = 20,0 ml

T = 25,0 °C

E_H⁰=153,0 mV

v/ml	E _H /mV	[H ⁺]/mM	C _H /mM	C _L /mM	C _L '/mM	K _a ×10 ⁵ /M ⁻¹
1,0	-39,5	0,0006	0,4952	14,286	13,790	1,6
1,3	-34,5	0,0007	0,6347	14,085	13,450	1,4
1,6	-30,2	0,0008	0,7704	13,889	13,119	1,4
2,0	-25,3	0,0010	0,9455	13,636	12,691	1,3
2,5	-19,9	0,0012	1,1556	13,333	12,178	1,3
3,0	-15,3	0,0014	1,3565	13,043	11,687	1,2
3,5	-11,2	0,0017	1,5489	12,766	11,217	1,2
4,0	-7,5	0,0019	1,7333	12,500	10,767	1,2
4,7	-2,8	0,0023	1,9789	12,146	10,167	1,2
5,5	1,9	0,0028	2,2431	11,765	9,5216	1,2
6,5	7,1	0,0034	2,5509	11,321	8,7698	1,2
7,5	11,7	0,0041	2,8364	10,909	8,0727	1,2
8,5	15,9	0,0048	3,1018	10,526	7,4246	1,2
10,0	21,9	0,0061	3,4667	10,000	6,5333	1,1
11,5	27,3	0,0075	3,7968	9,5238	5,7270	1,1
13,0	32,4	0,0092	4,0970	9,0909	4,9939	1,1
15,0	39,2	0,0119	4,4571	8,5714	4,1143	1,1
17,0	45,7	0,0154	4,7784	8,1081	3,3297	1,1
20,0	56,0	0,0229	5,2000	7,5000	2,3000	1,0
23,0	67,4	0,0357	5,5628	6,9767	1,4140	0,9

Çizelge 3.12 20,0 °C'de Nikotinic asidin ayrışma sabitinin tayini için elde edilen deney sonuçları

S :5,0 mM Sodyum Nikotinat
995 mM NaClO₄

T :10,3 mM HClO₄
990 mM NaClO₄

v₀=20,0 ml

T=20,0 °C

E_H⁰=150,3 mV

v/ml	E _H /mV	[H ⁺]/mM	C _H /mM	C _L /mM	C _I '/mM	K _a ×10 ⁵ /M ⁻¹
1,2	-7,2	0,0020	0,5830	4,7170	4,1340	1,4
1,4	-3,7	0,0023	0,6738	4,6729	3,9991	1,3
1,6	-0,5	0,0026	0,7630	4,6296	3,8667	1,3
1,8	2,5	0,0029	0,8505	4,5872	3,7367	1,3
2,0	5,4	0,0032	0,9364	4,5455	3,6091	1,3
2,3	9,3	0,0038	1,0623	4,4843	3,4220	1,2
2,6	12,9	0,0043	1,1850	4,4248	3,2398	1,2
3,0	17,3	0,0052	1,3435	4,3478	3,0043	1,2
3,5	22,6	0,0064	1,5340	4,2553	2,7213	1,1
4,0	27,6	0,0078	1,7167	4,1667	2,4500	1,1
4,5	32,5	0,0094	1,8918	4,0816	2,1898	1,1
5,0	37,1	0,0113	2,0600	4,0000	1,9400	1,1
5,5	41,9	0,0137	2,2216	3,9216	1,7000	1,1
6,0	46,7	0,0166	2,3769	3,8462	1,4692	1,0
6,7	53,7	0,0219	2,5846	3,7453	1,1607	1,0
7,5	62,2	0,0306	2,8091	3,6364	0,8273	0,9

Çizelge 3.12'nin devamı

S : 8,0 mM Sodyum Nikotinat
992 mM NaClO₄

T : 10,3 mM HClO₄
990 mM NaClO₄

v₀ = 20,0 ml

T = 20,0 °C

E_H⁰ = 150,3 mV

v/ml	E _H /mV	[H ⁺]/mM	C _H /mM	C _L /mM	C _L '/mM	K _a ×10 ⁵ /M ⁻¹
1,0	-24,4	0,0010	0,4905	7,6190	7,1286	1,4
1,3	-19,0	0,0012	0,6286	7,5117	6,8831	1,4
1,6	-14,5	0,0015	0,7630	7,4074	6,6444	1,3
2,0	-9,2	0,0018	0,9364	7,2727	6,3364	1,2
2,5	-3,4	0,0023	1,1444	7,1111	5,9667	1,2
3,0	1,6	0,0028	1,3435	6,9565	5,6130	1,2
3,5	6,1	0,0033	1,5340	6,8085	5,2745	1,1
4,0	10,2	0,0039	1,7167	6,6667	4,9500	1,1
4,5	13,9	0,0045	1,8918	6,5306	4,6388	1,1
5,0	17,5	0,0052	2,0600	6,4000	4,3400	1,1
5,7	22,3	0,0063	2,2844	6,2257	3,9412	1,1
6,5	27,4	0,0077	2,5264	6,0377	3,5113	1,1
7,5	33,4	0,0098	2,8091	5,8182	3,0091	1,1
8,5	39,5	0,0125	3,0719	5,6140	2,5421	1,0
9,5	46,1	0,0162	3,3169	5,4237	2,1068	1,0
10,5	52,1	0,0205	3,5459	5,2459	1,7000	1,0
11,5	58,9	0,0269	3,7603	5,0794	1,3190	1,0
12,5	66,2	0,0358	3,9615	4,9231	0,9615	0,9
12,5	66,2	0,0358	3,9615	4,9231	0,9615	0,9
12,5	66,2	0,0358	3,9615	4,9231	0,9615	0,9
12,5	66,2	0,0358	3,9615	4,9231	0,9615	0,9

Çizelge 3.12'nin devamı

S :10,0 mM Sodyum Nikotinat
990 mM NaClO₄

T :10,3 mM HClO₄
990 mM NaClO₄

v₀=20,0 ml

T =20,0 °C

E_H⁰=150,3 mV

v/ml	E _H /mV	[H ⁺]/mM	C _H /mM	C _L /mM	C _L '/mM	K _a ×10 ⁵ /M ⁻¹
1,0	-30,4	0,0008	0,4905	9,5238	9,0333	1,4
1,3	-25,1	0,0010	0,6286	9,3897	8,7610	1,3
1,6	-20,6	0,0012	0,7630	9,2593	8,4963	1,3
2,0	-15,5	0,0014	0,9364	9,0909	8,1545	1,2
2,5	-10,1	0,0018	1,1444	8,8889	7,7444	1,2
3,0	-5,3	0,0021	1,3435	8,6957	7,3522	1,2
3,5	-1,0	0,0025	1,5340	8,5106	6,9766	1,1
4,0	2,8	0,0029	1,7167	8,3333	6,6167	1,1
4,5	6,4	0,0034	1,8918	8,1633	6,2714	1,1
5,0	9,6	0,0038	2,0600	8,0000	5,9400	1,1
5,7	13,8	0,0045	2,2844	7,7821	5,4977	1,1
6,5	18,4	0,0054	2,5264	7,5472	5,0208	1,1
7,5	23,7	0,0067	2,8091	7,2727	4,4636	1,1
8,5	28,6	0,0081	3,0719	7,0175	3,9456	1,0
9,5	33,8	0,0099	3,3169	6,7797	3,4627	1,0
10,5	38,4	0,0119	3,5459	6,5574	3,0115	1,0
11,5	43,3	0,0145	3,7603	6,3492	2,5889	1,0
12,5	48,2	0,0176	3,9615	6,1538	2,1923	1,0

3.5. Zn(II) ve Cd(II)-Nikotinat Sistemlerinde Denel Yöntemin Seçimi

Potansiyometrik yöntemin ardışık kompleks oluşumlarının araştırılmasında en geçerli ve duyarlı yöntemlerin başında geldiği belirtilmişti. Bu tür çalışmalarda ilk olarak potansiyometrik yöntemin düşünülmesinin nedeni budur. Eğer araştırılacak sisteme uygun ve işler bir eletrot bulunmaz ise diğer yöntemlerden en uygun olanı seçilir. Deneyler de ya serbest ligand yada serbest metal derişiminin doğrudan ölçülmesi biçiminde yürütülür. Çinko ve kadmiyum sistemlerinde, ligand ölçümü için uygun bir elektrot bulunamadığından, amalgam elektrodu ile serbest metal ölçümü tekniği tercih edilmiştir. Ölçümler sulu ve iyonik şiddet, $I=1,0$ M, ortamında gerçekleştirilmiştir. İyonik şiddeti ayarlamak için NaClO_4 kullanılmıştır.

Çalışılan sistemlerde tüm ölçümler aşağıdaki düzenekle yapılmıştır:

Ag, AgCl (+)	C_M , mM	$\text{Me}(\text{ClO}_4)_n$	Amalgam Elektrot (-)
	C_L , mM	NaNikotinat	
	C_H , mM	HClO_4	
	NaClO_4	($I=1,0$ M)	

Burada, Me:kullanılan metali, n=metalın yükünü göstermektedir.

3.6 Zn(II)-Nikotinat Sistemindeki Ardışık Kompleks Oluşumunun İncelenmesi

Bu sistem için metal iyonu derişikliği 10,0;15,0;20,0 mM olarak üç farklı değer seçilmiştir. Bunun nedeni çalışılan sistemde çok çekirdekli komplekslerin olup olmadığını anlamaktır. $Zn(ClO_4)_2$ çözeltisi hazırlanırken pH değeri 4-5 arasında tutuldu, aksi halde ortamda $Zn(OH)_2$ kompleksleri oluşmaktadır. Kullanılan ligandın iyonik şiddetide yine $NaClO_4$ ile ayarlandı ve çözelti pH'sı 5 civarında tutuldu. Bu ayarlama işlemini standardize edilmiş $HClO_4$ ile yapıldı. 50,0 mM olarak hazırlanan ligand çözeltisinin pH'sını ayarlamak için ortama ilave edilen protonlar ligand ile ligand asidini (nikotinic asid) oluşturacağından kullanılan proton kadar asit oluşumu gözlenecektir. Daha önce yapılan çalışmada asidin ayrışma sabitini, örneğin $K_a=1,13 \times 10^{-5}$ M 20,0 °C'de, gibi küçük bir değer olarak bulmuştuk. Bu durumda oluşan asidin dissosyasyonu (ayrışımı) pratik olarak ihmal edilecek kadar düşük olacağından hazırlanan ligand çözeltisinin gerçek derişimi kullanılan asidin çıkarılmasıyla bulunmuştur.

Bunun yanında metal çözeltisinin pH'sı 4'ün üzerine çıktığı zaman kompleks oluşumunda kararsızlık gözleendiğinden metal çözeltisinin pH'sı 3 civarına ayarlanmıştır. Çalışmada bu pH aralığında kararlı ölçümler alındığından titrasyonlara metal çözeltisinin pH'sı 3-3,5 aralığında tutularak devam edilmiştir.

Ölçümlere her başlangıçta $C_L=0$ iken E_M^0 değeri dikkatlice kaydedilmiştir. E_M^0 değerinin hesaplamalarda önemli bir yeri vardır. Titrasyon işlemini sonunda, her ligand ilavesinde gerçek potansiyel değişimini bulmak için

okunan potansiyel değerlerinden ölçümün başında okunan E_M^0 değeri çıkarılmıştır. Bu E_M^0 değeri, gerçekte referans elektrot potansiyelini içermektedir. Çıkarma işlemi bu faktörü ortadan kaldırılmıştır ve ligand ilavesi ile kompleks oluşumundan doğan gerçek potansiyel değişimleri elde edilmiştir. Her seri için yapılan bütün denemelerin ortalaması bu işlemden sonra alınmıştır. Ayrıca, T ilavesi ile seyreltmeden kaynaklanan potansiyelin etkisinde, $S.F=2,303 \frac{(8,314j / K.mol) (273,15 + t)K}{96480j \times 2} \log\left(\frac{v_0 + v}{v}\right)$ faktörü hesap edilerek ölçülen değerlerden çıkarılıp net değişim, E_M' , bulunmuştur. Her ligand ilavesinden sonra potansiyelin denge değerine ulaşması bir kaç dakika almıştır. Her seri için ölçümler 0,2 mV'luk bir tekrarlanırlık ile en az beş kere yapılmıştır

Yapılan ölçümlerde, $C_M/[M]$ oranı, (denklem 1.24) yardımıyla kolaylıkla bulunabilir ve denklem (1.11) yardımıyla kararlılık sabitleri arasındaki bağıntı kurulabilir. Eğer, $[L]$ 'e karşılık gelen değerler bulunabilirse, oluşum sabitlerine rahatlıkla geçilebilir. Kompleks oluşumunun kuvvetine bağlı olarak $[L]$ 'in hesaplanmasında iki metod vardır. Eğer kompleks oluşumu çok zayıf ise, ki bizim sistemimizde bu durum geçerlidir, bir kural olarak $C_L \gg C_M$ durumu bütün deney süresince geçerliliğini korur. Bunun anlamı toplam ligand derişiminden metale bağlanan miktar çok düşük olduğundan serbest ligand derişimi ihmal edilerek $[L]=C_L$ kabul edilmesidir. Bu durumda denklem (1.11), $\frac{C_M}{[M]} = 1 + \beta_1[L]$ şeklini almaktadır.

Zayıf kompleks oluşumunun gözlemlendiği sistemlerde $\frac{C_M}{[M]}$ ve $[L]$ değerleri bilindiği zaman denklem (1.11) gereği $\frac{C_M}{[M]}$ 'in $[L]$ 'e göre çizilen eğrisinden tek çekirdekli bir kompleksin birinci oluşum sabiti doğrunun eğiminden rahatlıkla bulunabilir. Birçok durumda bu yolla elde edilen β_j sabitleri kararsızlık göstermektedir. Bu da bize ikinci ve üçüncü komplekslerin varlığını gösterir. Bu durumda denklem (1.11) yerine denklem (1.13) kullanılarak oluşum sabitleri bulunabilir. Yapılan çalışmalarda $C_M/[M]$ 'in $[L]$ karşı çizilen grafiğinde düzgün doğrular elde edildi ve $[L]=0$ 'a ekstrapole edilerek β_1 değerleri hesaplandı. Ölçümler geniş bir derişim aralığında yapıldı ve Zn(II)-nikotinat sisteminde tek çekirdekli ve çok zayıf bir kompleks oluşumunun varlığı tespit edildi. Deneylerin sonuçları çizelgeler 3.13, 3.14 ve 3.15'de çizilen grafikler şekil 3.11, 3.12 ve 3.13'de sunulmuştur. Yapılan hesaplamalarda oluşum sabitleri çalışılan her sıcaklık için $15 \pm 2 \text{ M}^{-1}$ olarak bulundu.

Çizelge 3.13 20,0 °C Zn(II)-nikotinat sistemi için
potansiyometrik ölçümlerden elde edilen deney
sonuçları

S: 10,0 mM Zn(ClO₄)₂
970 mM NaClO₄

T: 34,0 mM Sodyum Nik.
950 mM NaClO₄
C_H=16,0 mM HClO₄

v₀=10,0 ml

T =20,0 °C

v/ml	S.F	E _{M(ort)} /mV	E _M '=E _M -S.F /mV	C _L /mM	C _M / [M]
0,00	0,00	0,00	0,00	0,0000	1,0000
0,50	0,62	1,04	0,42	1,6190	1,0338
1,00	1,20	2,80	1,60	3,0909	1,1350
1,50	1,77	3,54	1,77	4,4348	1,1504
2,00	2,30	4,22	1,92	5,6667	1,1641
2,50	2,82	4,94	2,12	6,8000	1,1827
3,00	3,31	5,56	2,25	7,8462	1,1949
4,00	4,25	6,66	2,41	9,7143	1,2102
5,00	5,12	7,64	2,52	11,333	1,2208
6,00	5,94	8,52	2,58	12,750	1,2266
7,00	6,70	9,36	2,66	14,000	1,2344
8,50	7,77	10,45	2,68	15,622	1,2363
10,0	8,76	11,48	2,72	17,000	1,2402
12,0	9,96	12,65	2,69	18,545	1,2373

Çizelge 3.13'un devamı

S: 15,0 mM $Zn(ClO_4)_2$

955 mM $NaClO_4$

$v_0=10,0$ ml

T =20,0 °C

T: 34,0 mM Sodyum Nik.

950 mM $NaClO_4$

$C_H=16,0$ mM $HClO_4$

v/ml	S.F	$E_{M(ort)}/mV$	$E_M' = E_M - S.F$ /mV	C_L/mM	$C_M/[M]$
0,00	0,00	0,00	0,00	0,0000	1,0000
0,50	0,62	0,80	0,18	1,6190	1,0143
1,00	1,20	2,46	1,26	3,0909	1,1049
1,50	1,77	3,30	1,53	4,4348	1,1287
2,00	2,30	3,96	1,66	5,6667	1,1404
2,50	2,82	4,66	1,84	6,8000	1,1568
3,00	3,31	5,24	1,93	7,8462	1,1651
4,00	4,25	6,36	2,11	9,7143	1,1818
5,00	5,12	7,40	2,28	11,333	1,1978
6,00	5,94	8,38	2,44	12,750	1,2130
7,00	6,70	9,20	2,50	14,000	1,2188
8,50	7,77	10,4	2,65	15,622	1,2334
10,0	8,76	11,5	2,72	17,000	1,2402
12,0	9,96	12,7	2,72	18,545	1,2402
14,0	11,1	13,8	2,74	19,833	1,2422
16,0	12,1	14,8	2,77	20,923	1,2452

Çizelge 3.13'ün devamı

S: 20,0 mM $Zn(ClO_4)_2$

940 mM $NaClO_4$

$v_o=10,0$ ml

T =20,0 °C

T: 34,0 mM Sodyum Nik.

950 mM $NaClO_4$

$C_H=16,0$ mM $HClO_4$

v/ml	S.F	$E_{M(ort)}/mV$	$E_M' = E_M - S.F$ /mV	C_L/mM	$C_M/[M]$
0,00	0,00	0,00	0,00	0,0000	1,0000
0,05	0,62	0,86	0,24	1,6190	1,0192
1,00	1,20	2,20	1,00	3,0909	1,0824
1,50	1,77	2,94	1,17	4,4348	1,0970
2,00	2,30	3,66	1,36	5,6667	1,1137
2,50	2,82	4,30	1,48	6,8000	1,1243
3,00	3,31	4,94	1,63	7,8462	1,1377
4,00	4,25	6,08	1,83	9,7143	1,1559
5,00	5,12	7,16	2,04	11,333	1,1752
6,00	5,94	8,14	2,20	12,750	1,1902
7,00	6,70	9,06	2,36	14,000	1,2054
8,50	7,77	10,3	2,51	15,622	1,2198
10,0	8,76	11,4	2,64	17,000	1,2324
12,0	9,96	12,6	2,66	18,545	1,2344
14,0	11,1	13,7	2,64	19,833	1,2324
16,0	12,1	14,8	2,73	20,923	1,2412
18,0	13,0	15,7	2,73	21,857	1,2412

Çizelge 3.14 25,0 °C Zn(II)-nikotinat sistemi için
potansiyometrik ölçümlerden elde edilen deney
sonuçları

S: 10 mM Zn(ClO₄)₂
970 mM NaClO₄

T: 34 mM Sodyum Nik.
950 mM NaClO₄
C_H=16 mM HClO₄

v_o=10,0 ml

T =25 °C

V/ml	S.F	E _{M(ort)} /mV	E _{M'} /mV	C _L /mM	C _M / [M]
0,00	0,00	0,00	0,00	0,0000	1,0000
0,50	0,63	1,05	0,42	1,6190	1,0332
0,60	0,75	1,40	0,65	1,9245	1,0519
0,80	0,99	1,93	0,94	2,5185	1,0759
1,00	1,22	2,30	1,08	3,0909	1,0877
1,50	1,80	3,00	1,20	4,4348	1,0979
2,00	2,34	3,65	1,31	5,6667	1,1074
2,50	2,87	4,33	1,46	6,8000	1,1204
3,00	3,37	5,00	1,63	7,8462	1,1353
3,50	3,86	5,55	1,69	8,8148	1,1406
4,00	4,32	6,02	1,70	9,7143	1,1415
5,00	5,21	7,00	1,79	11,333	1,1495
6,00	6,04	8,08	2,04	12,750	1,1721
7,50	7,19	9,37	2,18	14,571	1,1849
9,00	8,25	10,4	2,13	16,105	1,1803
10,0	8,90	11,0	2,12	17,000	1,1794
12,0	10,1	12,4	2,25	18,545	1,1914

Çizelge 3.14'ün devamı

S: 15,0 mM $Zn(ClO_4)_2$
955 mM $NaClO_4$

T: 34,0 mM Sodyum Nik.
950 mM $NaClO_4$
 $C_H=16,0$ mM $HClO_4$

$v_o=10,0$ ml

T =25,0 °C

v/ml	S.F	$E_{M(ort)}/mV$	E_M'/mV	C_L/mM	$C_M/[M]$
0,00	0,00	0,00	0,00	0,0000	1,0000
0,60	0,75	1,24	0,49	1,9245	1,0389
1,00	1,22	1,88	0,66	3,0909	1,0527
1,50	1,80	2,86	1,06	4,4348	1,0860
2,00	2,34	3,51	1,17	5,6667	1,0954
2,50	2,87	4,15	1,28	6,8000	1,1048
3,00	3,37	4,87	1,50	7,8462	1,1239
4,00	4,32	6,07	1,75	9,7143	1,1459
5,00	5,21	6,99	1,78	11,333	1,1486
6,00	6,04	8,11	2,07	12,750	1,1748
7,00	6,82	8,90	2,08	14,000	1,1758
8,00	7,55	9,72	2,17	15,111	1,1840
9,00	8,25	10,5	2,23	16,105	1,1896
10,0	8,90	11,2	2,27	17,000	1,1933
12,0	10,1	12,5	2,33	18,545	1,1989
14,0	11,2	13,6	2,33	19,833	1,1989

Çizelge 3.14'ün devamı

S: 20,0 mM $Zn(ClO_4)_2$
940 mM $NaClO_4$

T: 34,0 mM Sodyum Nik.
950 mM $NaClO_4$
 $C_H=16,0$ mM $HClO_4$

$v_0=10,0$ ml
T=25,0 °C

V/ml	S.F	$E_{M(ort)}/mV$	E_M'/mV	C_I/mM	$C_M/[M]$
0,00	0,00	0,00	0,00	0,0000	1,0000
0,50	0,63	0,73	0,10	1,6190	1,0078
1,00	1,22	1,70	0,48	3,0909	1,0381
1,50	1,80	2,59	0,79	4,4348	1,0634
2,00	2,34	3,30	0,96	5,6667	1,0776
2,50	2,87	4,00	1,13	6,8000	1,0919
3,00	3,37	4,71	1,34	7,8462	1,1099
4,00	4,32	5,97	1,65	9,7143	1,1371
5,00	5,21	7,07	1,86	11,333	1,1558
6,00	6,04	8,17	2,13	12,750	1,1803
7,00	6,82	9,10	2,28	14,000	1,1942
8,00	7,55	9,94	2,39	15,111	1,2045
9,50	8,58	11,2	2,62	16,564	1,2262
11,0	9,53	12,3	2,74	17,810	1,2377
13,0	10,7	13,7	2,96	19,217	1,2591
15,0	11,8	14,8	3,03	20,400	1,2660
17,0	12,8	15,8	3,09	21,407	1,2719
20,0	14,1	17,3	3,20	22,667	1,2829

Çizelge 3.15 30,0 °C Zn(II)-nikotinat sistemi için
potansiyometrik ölçümlerden elde edilen deney
sonuçları

S: 10,0 mM Zn(ClO₄)₂
970 mM NaClO₄

T: 34,0 mM Sodyum Nik.
950 mM NaClO₄
C_H=16,0 mM HClO₄

v₀=10,0 ml

T =30,0 °C

v/ml	S.F	E _{M(ort)} /mV	E _M ' = E _M - S.F /mV	C _L /mM	C _M / [M]
0,00	0,00	0,00	0,00	0,0000	1,0000
0,50	0,64	1,66	1,02	1,6190	1,0812
1,00	1,25	2,59	1,34	3,0909	1,1080
1,50	1,83	3,53	1,70	4,4348	1,1390
2,00	2,38	4,19	1,81	5,6667	1,1486
2,50	2,92	4,98	2,06	6,8000	1,1708
3,00	3,43	5,52	2,09	7,8462	1,1735
3,50	3,92	6,17	2,25	8,8148	1,1880
4,00	4,40	6,69	2,29	9,7143	1,1916
4,50	4,85	7,35	2,50	10,552	1,2109
5,00	5,30	7,78	2,48	11,333	1,2091
5,50	5,73	8,30	2,57	12,065	1,2174
6,00	6,14	8,82	2,68	12,750	1,2277
7,00	6,93	9,74	2,81	14,000	1,2400
8,00	7,68	10,6	2,90	15,111	1,2486
9,00	8,38	11,2	2,85	16,105	1,2438
10,0	9,05	12,0	2,97	17,000	1,2553

Çizelge 3.15'in devamı

S: 15,0 mM $Zn(ClO_4)_2$

955 mM $NaClO_4$

$v_0=10,0$ ml

T =30,0 °C

T: 34,0 mM Sodyum Nik.

950 mM $NaClO_4$

$C_H=16,0$ mM $HClO_4$

v/ml	S.F	$E_{M(ort)}/mV$	$E_M' = E_M - S.F$ /mV	C_L/mM	$C_M/[M]$
0,00	0,00	0,00	0,00	0,0000	1,0000
0,50	0,64	1,47	0,83	1,6190	1,0656
1,00	1,25	2,26	1,01	3,0909	1,0804
1,50	1,83	3,13	1,30	4,4348	1,1046
2,00	2,38	4,01	1,63	5,6667	1,1329
2,50	2,92	4,73	1,81	6,8000	1,1486
3,00	3,43	5,33	1,90	7,8462	1,1566
4,00	4,40	6,48	2,08	9,7143	1,1726
5,00	5,30	7,63	2,33	11,333	1,1953
6,00	6,14	8,70	2,56	12,750	1,2165
7,00	6,93	9,68	2,75	14,000	1,2343
8,00	7,68	10,7	3,07	15,111	1,2649
10,0	9,05	12,1	3,06	17,000	1,2639
12,0	10,3	13,4	3,07	18,545	1,2649
14,0	11,4	14,6	3,13	19,833	1,2707
16,0	12,5	15,6	3,13	20,923	1,2707

Çizelge 3.15'in devamı

S: 20,0 mM $Zn(ClO_4)_2$

940 mM $NaClO_4$

$v_o=10,0$ ml

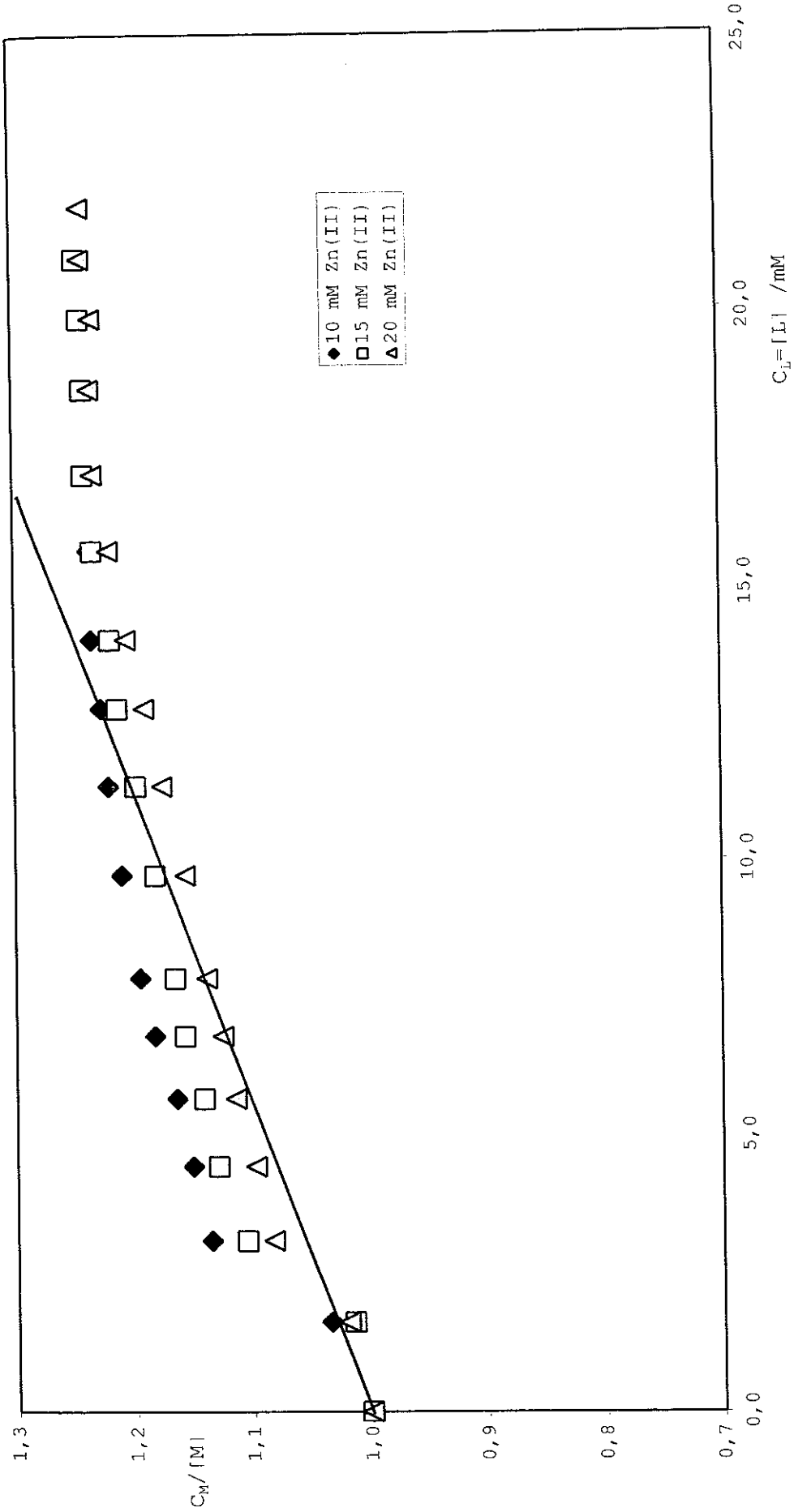
T =30,0 °C

T: 34,0 mM Sodyum Nik.

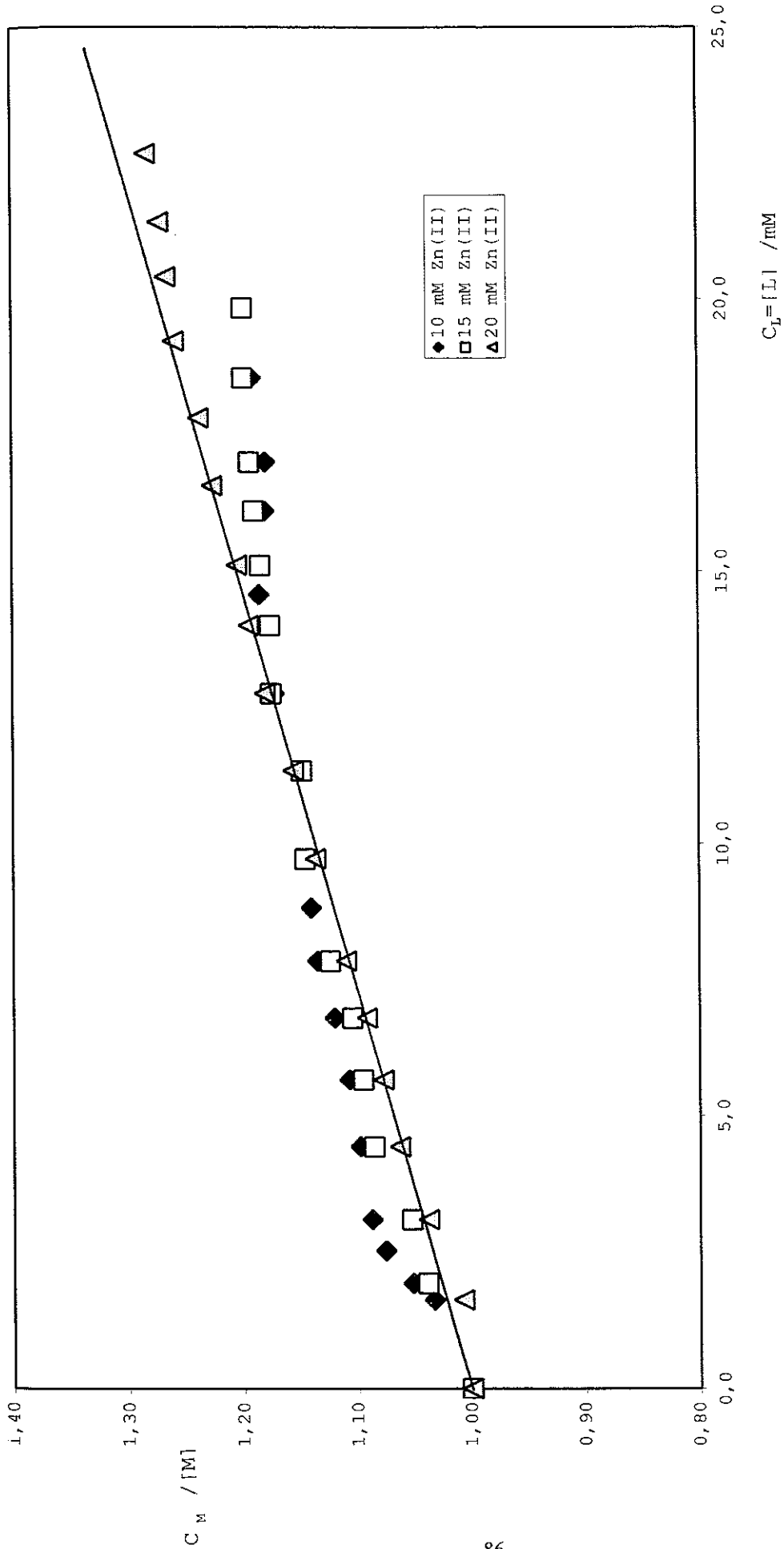
950 mM $NaClO_4$

$C_H=16,0$ mM $HClO_4$

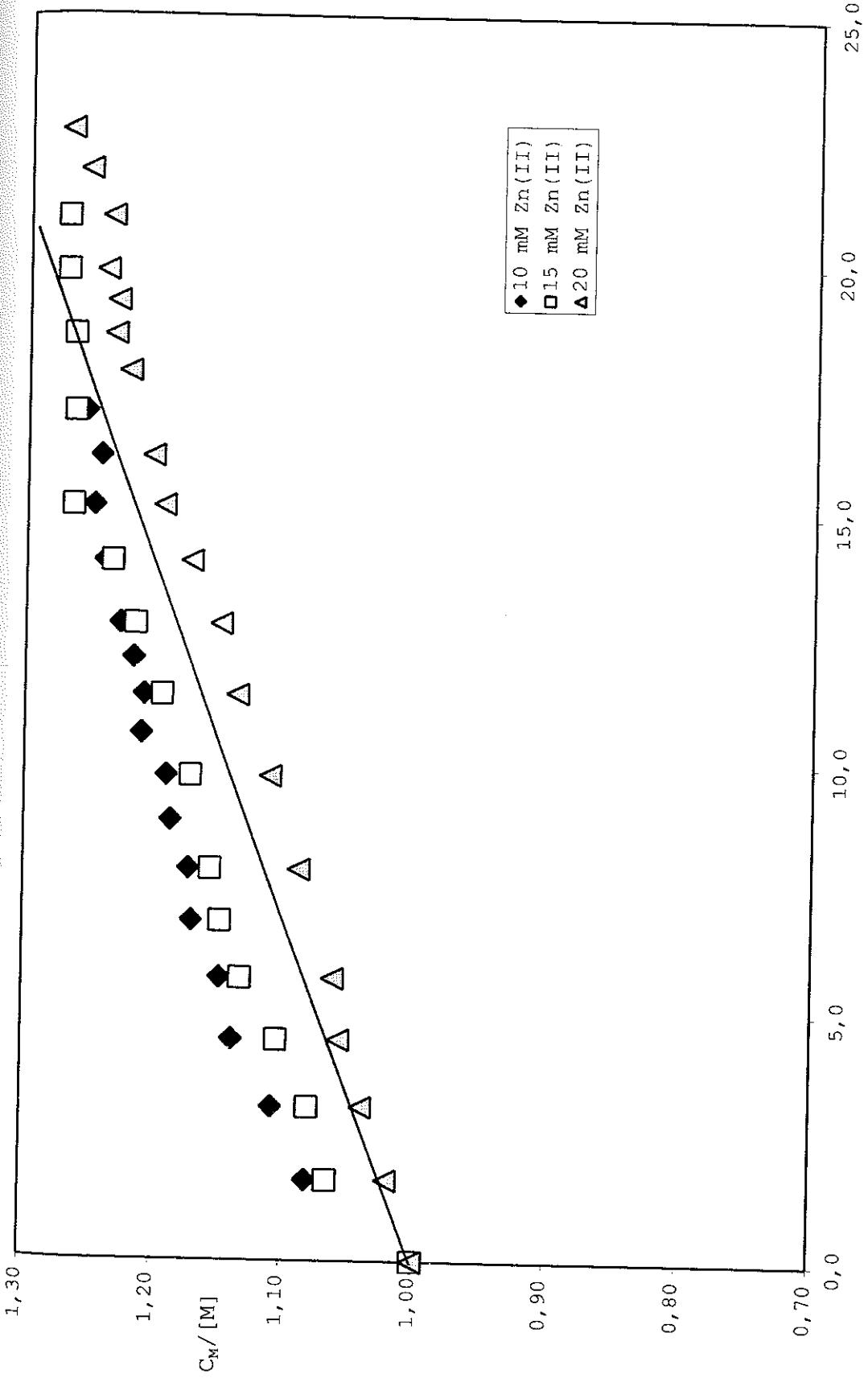
v/ml	S. F	$E_{M(ort)}/mV$	$E_M' = E_M - S \cdot F$ /mV	C_I/mM	$C_M/[M]$
0,00	0,00	0,00	0,00	0,0000	1,0000
0,50	0,64	0,90	0,26	1,6190	1,0201
1,00	1,25	1,76	0,51	3,0909	1,0398
1,50	1,83	2,56	0,73	4,4348	1,0575
2,00	2,38	3,17	0,79	5,6667	1,0623
3,00	3,43	4,54	1,11	7,8462	1,0887
4,00	4,40	5,78	1,38	9,7143	1,1114
5,00	5,30	6,98	1,68	11,333	1,1372
6,00	6,14	7,97	1,83	12,750	1,1504
7,00	6,93	9,02	2,09	14,000	1,1735
8,00	7,68	10,0	2,33	15,111	1,1953
9,00	8,38	10,8	2,43	16,105	1,2044
11,0	9,69	12,3	2,63	17,810	1,2230
12,0	10,3	13,1	2,75	18,545	1,2343
13,0	10,9	13,6	2,73	19,217	1,2324
14,0	11,4	14,3	2,82	19,833	1,2409
16,0	12,5	15,3	2,78	20,923	1,2371
18,0	13,5	16,4	2,96	21,857	1,2543
20,0	14,4	17,5	3,11	22,667	1,2688



Şekil 3.11 20,0 °C Zn(II)-Nikotinat sisteminde β_1 değerinin grafiksel yoldan bulunması



Şekil 3.12 25,0 °C Zn(II)-Nikotinat sisteminde β_1 değerinin grafiksel yoldan bulunması



Sekil 3.13 30,0 °C Zn(II)-Nikotinat sisteminde β_1 değerinin grafiksel yoldan bulunması

3.7. Cd(II)-Nikotinat Sisteminde Kompleks Oluşumunun İncelenmesi

Bu sistem içinde çinko sisteminde çalışılan pH aralığında ölçümler yapılmış ve metal derişimleri 5,0;10,0;15,0 mM olarak alınmıştır. Zn(II)-nikotinat sistemi için yukarda yapılan bütün çalışmalar bu sistem içinde tekrarlanmıştır. Ölçümlerde çökelti oluşumu gözlenmemiştir. Deney sonuçları, çizelgeler 3.16, 3.17 ve 3.18 de, çizilen grafikler şekil 3.8, 3.9 ve 3.10 da sunulmuştur. Zn(II) sisteminde olduğu gibi burada da tek çekirdekli ve çok zayıf bir kompleks oluşumu gözlenmiştir. Yapılan hesaplamalarda tüm sıcaklıklar için oluşum sabiti $29 \pm 2 \text{ M}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.16 20,0 °C Cd(II)-nikotinat sistemi için
potansiyometrik ölçümlerden elde edilen deney
sonuçları

S: 5,0 mM Cd(ClO₄)₂
985 mM NaClO₄

T: 34,0 mM Sodyum Nik.
950 mM NaClO₄
C_H=16,0 mM HClO₄

v₀=10,0 ml

T =20,0 °C

v/ml	S.F	E _{M(ort)} /mV	E _M ' = E _M - S.F /mV	C _L /mM	C _M / [M]
0,00	0,00	0,00	0,0	0,0000	1,0000
0,50	0,62	1,05	0,4	1,6190	1,0349
1,00	1,20	2,00	0,8	3,0909	1,0650
1,50	1,77	3,05	1,3	4,4348	1,1070
2,00	2,30	3,95	1,6	5,6667	1,1392
3,00	3,31	5,60	2,3	7,8462	1,1983
4,00	4,25	7,00	2,7	9,7143	1,2431
5,00	5,12	8,35	3,2	11,333	1,2911
6,00	5,94	9,55	3,6	12,750	1,3310
7,00	6,70	10,6	3,8	14,000	1,3559
8,00	7,43	11,6	4,1	15,111	1,3860
9,00	8,11	12,5	4,3	16,105	1,4100
10,0	8,76	13,4	4,6	17,000	1,4384
12,0	9,96	14,9	4,9	18,545	1,4725
14,0	11,1	16,2	5,1	19,833	1,5020

Çizelge 3.16'nin devamı

S: 10,0 mM Cd(ClO₄)₂
970 mM NaClO₄

T: 34,0 mM Sodyum Nik.
950 mM NaClO₄
C_H=16,0 mM HClO₄

v₀=10,0 ml
T =20,0 °C

v/ml	S. F	E _{M(ort)} /mV	E _M '=E _M -S. F /mV	C _L /mM	C _M / [M]
0,00	0,00	0,00	0,0	0,0000	1,0000
0,50	0,62	0,95	0,3	1,6190	1,0268
1,00	1,20	2,05	0,8	3,0909	1,0692
1,50	1,77	2,95	1,2	4,4348	1,0983
2,00	2,30	3,90	1,6	5,6667	1,1347
3,00	3,31	5,70	2,4	7,8462	1,2078
4,00	4,25	7,20	2,9	9,7143	1,2629
5,00	5,12	8,65	3,5	11,333	1,3221
6,00	5,94	9,90	4,0	12,750	1,3684
7,00	6,70	11,1	4,4	14,000	1,4162
8,50	7,77	12,7	4,9	15,622	1,4712
10,0	8,76	14,0	5,2	17,000	1,5144
12,0	9,96	15,7	5,7	18,545	1,5750
14,0	11,1	17,2	6,1	19,833	1,6193
16,0	12,1	18,4	6,3	20,923	1,6437

Çizelge 3.16'nin devamı

S: 15,0 mM Cd(ClO₄)₂

955 mM NaClO₄

v₀=10,0 ml

T =20,0 °C

T: 34,0 mM Sodyum Nik.

950 mM NaClO₄

C_H=16,0 mM HClO₄

v/ml	S.F	E _{M(ort)} /mV	E _M '=E _M -S.F /mV	C _L /mM	C _M /[M]
0,00	0,00	0,00	0,0	0,0000	1,0000
0,50	0,62	0,80	0,2	1,6190	1,0146
1,00	1,20	1,85	0,6	3,0909	1,0525
1,50	1,77	2,95	1,2	4,4348	1,0983
2,00	2,30	3,85	1,5	5,6667	1,1302
2,50	2,82	4,75	1,9	6,8000	1,1651
3,00	3,31	5,65	2,3	7,8462	1,2030
4,00	4,25	7,05	2,8	9,7143	1,2480
5,00	5,12	8,45	3,3	11,333	1,3013
6,00	5,94	9,70	3,8	12,750	1,3469
7,00	6,70	10,9	4,2	14,000	1,3940
8,50	7,77	12,6	4,8	15,622	1,4596
10,0	8,76	13,9	5,1	17,000	1,5024
12,0	9,96	15,6	5,6	18,545	1,5564
14,0	11,1	17,1	6,0	19,833	1,6066
16,0	12,1	18,4	6,3	20,923	1,6502
18,0	13,0	19,6	6,6	21,857	1,6851

Çizelge 3.17 25,0 °C Cd(II)-nikotinat sistemi için
potansiyometrik ölçümlerden elde edilen deney
sonuçları

S: 5,0 mM Cd(ClO₄)₂
985 mM NaClO₄

T: 34,0 mM Sodyum Nik.
950 mM NaClO₄
C_H=16,0 mM HClO₄

v₀=10,0 ml
T =25,0 °C

v/ml	S.F	E _{M(ort)} /mV	E _M '=E _M -S.F /mV	C _L /mM	C _M / [M]
0,00	0,00	0,00	0,00	0,0000	1,0000
0,50	0,63	1,18	0,55	1,6190	1,0437
1,00	1,22	1,96	0,74	3,0909	1,0593
1,50	1,80	2,96	1,16	4,4348	1,0945
2,00	2,34	3,88	1,54	5,6667	1,1274
3,00	3,37	5,40	2,03	7,8462	1,1712
4,00	4,32	6,90	2,58	9,7143	1,2224
5,00	5,21	8,22	3,01	11,333	1,2640
6,00	6,04	9,42	3,38	12,750	1,3010
7,50	7,19	11,0	3,77	14,571	1,3411
9,00	8,25	12,2	3,99	16,105	1,3642
11,0	9,53	13,9	4,35	17,810	1,4030
13,0	10,7	15,3	4,60	19,217	1,4306
15,0	11,8	16,5	4,76	20,400	1,4485

Çizelge 3.17'nin devamı

S: 10,0 mM Cd(ClO₄)₂

970 mM NaClO₄

v_o=10,0 ml

T =25,0 °C

T: 34,0 mM Sodyum Nik.

950 mM NaClO₄

C_H=16,0 mM HClO₄

v/ml	S.F	E _{M(ort)} /mV	E _M '=E _M -S.F /mV	C _L /mM	C _M / [M]
0,00	0,00	0,00	0,00	0,0000	1,0000
0,50	0,63	0,98	0,35	1,6190	1,0276
1,00	1,22	1,97	0,75	3,0909	1,0601
1,50	1,80	2,98	1,18	4,4348	1,0962
2,00	2,34	3,85	1,51	5,6667	1,1247
3,00	3,37	5,55	2,18	7,8462	1,1849
4,00	4,32	6,97	2,65	9,7143	1,2291
5,00	5,21	8,43	3,22	11,333	1,2849
6,00	6,04	9,58	3,54	12,750	1,3173
7,00	6,82	10,7	3,93	14,000	1,3579
8,50	7,90	12,3	4,35	15,622	1,4030
10,0	8,90	13,5	4,62	17,000	1,4328
12,0	10,1	15,2	5,05	18,545	1,4816
14,0	11,2	16,8	5,53	19,833	1,5380
16,0	12,3	18,5	6,23	20,923	1,6241

Çizelge 3.17'nin devamı

S: 15,0 mM Cd(ClO₄)₂

955 mM NaClO₄

v_o=10,0 ml

T =25,0 °C

T: 34,0 mM Sodyum Nik.

950 mM NaClO₄

C_H=16,0 mM HClO₄

v/ml	S. F	E _{M(ort)} /mV	E _M ' = E _M - S. F /mV	C _L /nM	C _M / [M]
0,00	0,00	0,00	0,00	0,0000	1,0000
0,50	0,63	0,85	0,22	1,6190	1,0173
1,00	1,22	1,90	0,68	3,0909	1,0544
1,50	1,80	2,95	1,15	4,4348	1,0936
2,00	2,34	3,85	1,51	5,6667	1,1247
3,00	3,37	5,65	2,28	7,8462	1,1942
4,00	4,32	7,15	2,83	9,7143	1,2464
5,00	5,21	8,55	3,34	11,333	1,2969
6,00	6,04	9,85	3,81	12,750	1,3453
7,00	6,82	11,0	4,23	14,000	1,3900
8,50	7,90	12,7	4,75	15,622	1,4474
10,0	8,90	14,1	5,20	17,000	1,4990
12,0	10,1	15,8	5,67	18,545	1,5548
14,0	11,2	17,3	6,05	19,833	1,6015
16,0	12,3	18,7	6,43	20,923	1,6496
18,0	13,2	19,8	6,62	21,857	1,6742
20,0	14,1	21,0	6,84	22,667	1,7031
23,0	15,3	22,4	7,06	23,697	1,7325
26,0	16,5	23,7	7,29	24,556	1,7638

Çizelge 3.18 30,0 °C Cd(II)-nikotinat sistemi için
potansiyometrik ölçümlerden elde edilen deney
sonuçları

S: 5,0 mM Cd(ClO₄)₂
985 mM NaClO₄

T: 34,0 mM Sodyum Nik.
950 mM NaClO₄
C_H=16,0 mM HClO₄

v₀=10,0 ml

T =30,0 °C

v/ml	S.F	E _{M(ort)} /mV	E _M '=E _M -S.F /mV	C _L /mM	C _M / [M]
0,00	0,00	0,00	0	0,0000	1,0000
0,50	0,64	0,90	0,26	1,6190	1,0203
1,00	1,25	2,00	0,75	3,0909	1,0595
1,50	1,83	3,00	1,17	4,4348	1,0940
2,00	2,38	3,90	1,52	5,6667	1,1232
3,00	3,43	5,60	2,17	7,8462	1,1809
4,00	4,40	7,00	2,60	9,7143	1,2206
5,00	5,30	8,40	3,10	11,333	1,2681
6,00	6,14	9,50	3,36	12,750	1,2933
7,00	6,93	10,6	3,67	14,000	1,3242
8,00	7,68	11,7	4,02	15,111	1,3605
9,50	8,72	13,1	4,38	16,564	1,3979
11,0	9,69	14,2	4,51	17,810	1,4121
13,0	10,9	15,7	4,82	19,217	1,4462

Çizelge 3.18'in devamı

S: 10,0 mM $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$
970 mM NaClO_4

T: 34,0 mM Sodyum Nik.

950 mM NaClO_4

$C_H=16,0$ mM HClO_4

$v_0=10,0$ ml

T =30,0 °C

v/ml	S. F	$E_{M(\text{ort})}$ /mV	$E_M' = E_M - S \cdot F$ /mV	C_L /mM	C_M / [M]
0,00	0,00	0,00	0,00	0,0000	1,0000
0,50	0,64	0,80	0,16	1,6190	1,0125
1,00	1,25	1,70	0,45	3,0909	1,0354
1,50	1,83	2,70	0,87	4,4348	1,0692
2,00	2,38	3,80	1,42	5,6667	1,1147
3,00	3,43	5,60	2,17	7,8462	1,1809
4,00	4,40	7,10	2,70	9,7143	1,2300
5,00	5,30	8,70	3,40	11,333	1,2976
6,00	6,14	9,90	3,76	12,750	1,3335
7,00	6,93	11,1	4,17	14,000	1,3758
8,00	7,68	12,2	4,52	15,111	1,4136
9,50	8,72	13,6	4,88	16,564	1,4524
11,0	9,69	14,9	5,21	17,810	1,4898
13,0	10,9	16,5	5,62	19,217	1,5375
15,0	12,0	17,9	5,93	20,400	1,5745
17,0	13,0	19,0	6,02	21,407	1,5859

Çizelge 3.18'in devamı

S: 15,0 mM Cd(ClO₄)₂

955 mM NaClO₄

v_o=10,0 ml

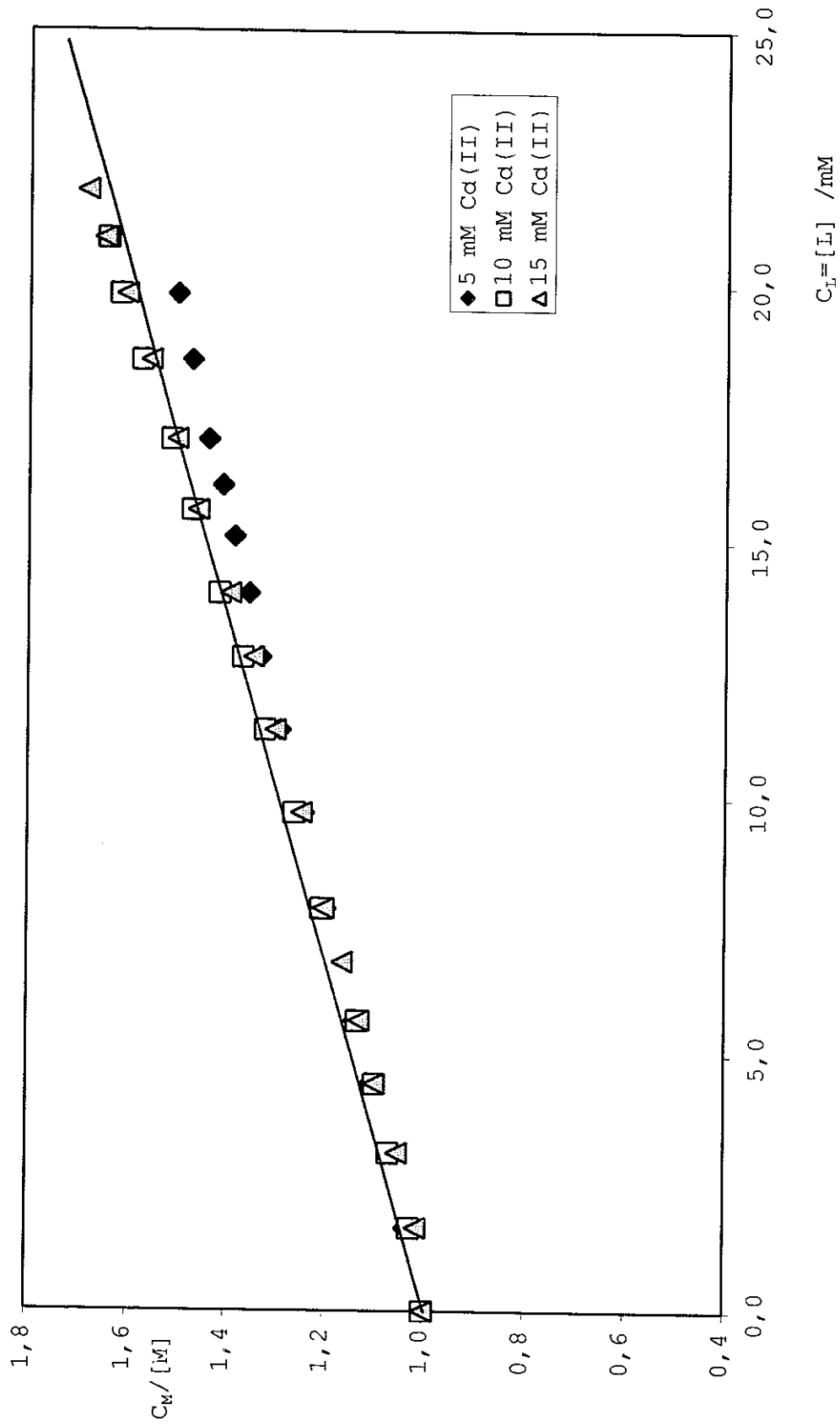
T =30,0 °C

T: 34,0 mM Sodyum Nik.

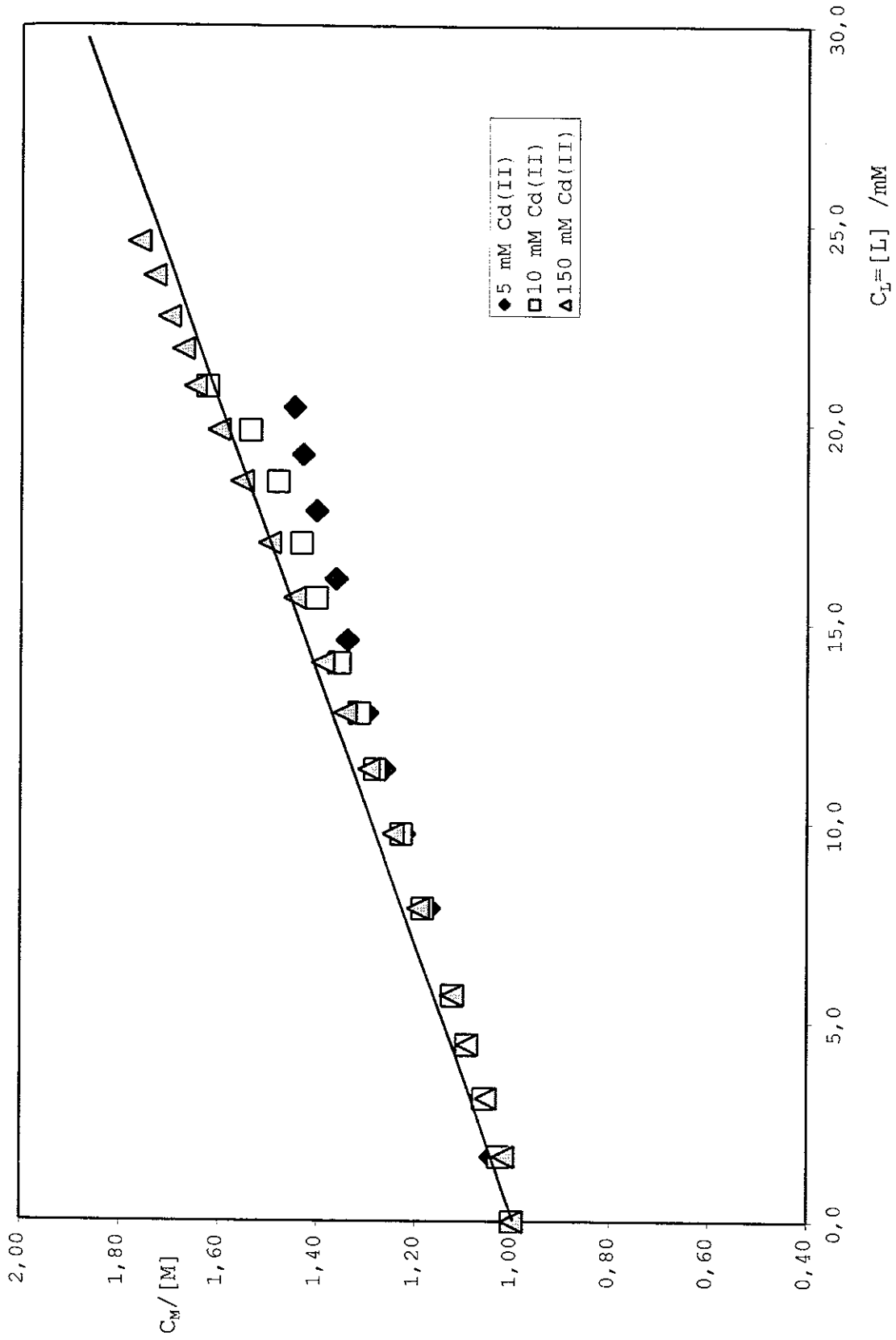
950 mM NaClO₄

C_H=16,0 mM HClO₄

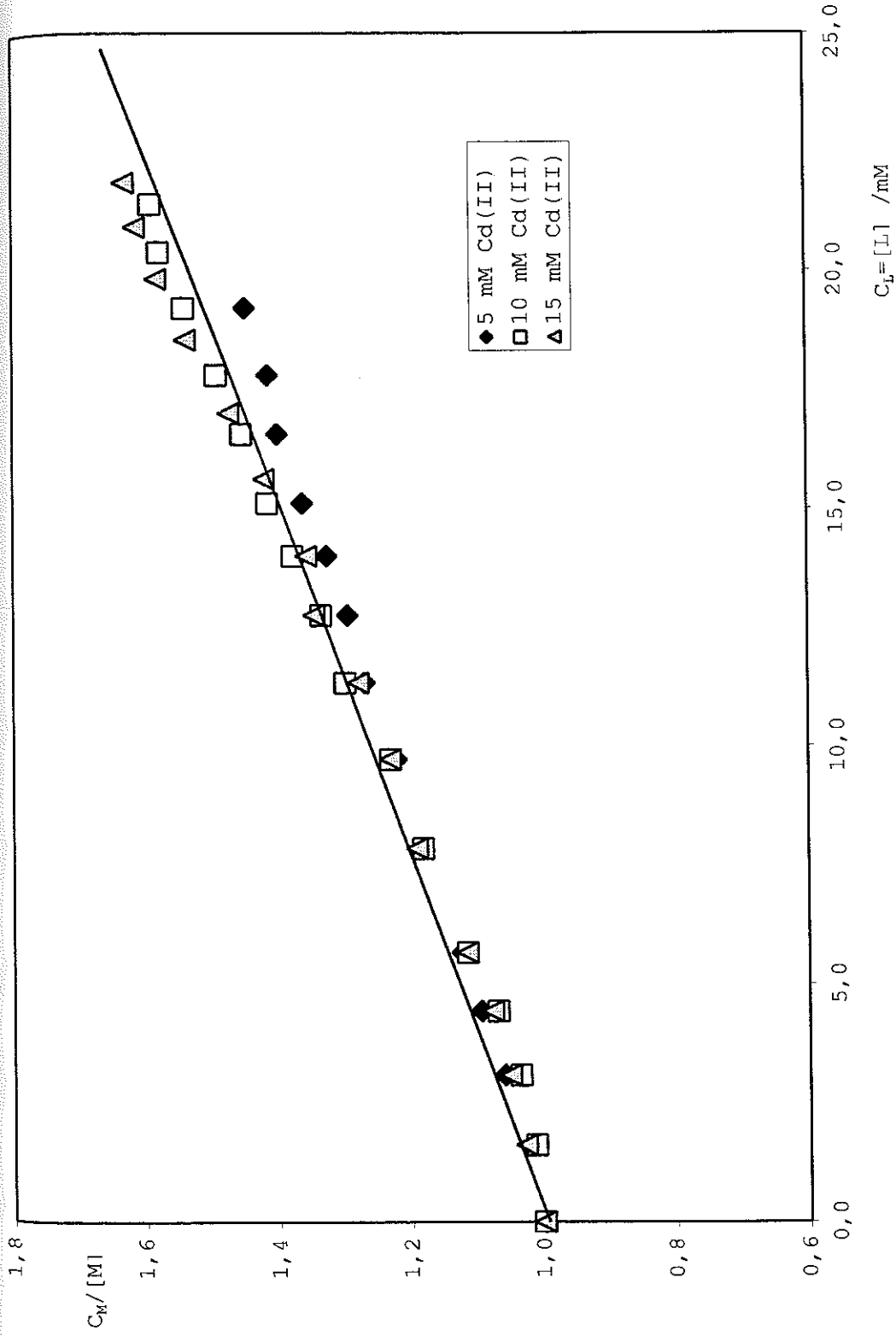
v/ml	S.F	E _{M(ort)} /mV	E _M '=E _M -S.F /mV	C _L /mM	C _M /[M]
0,00	0,00	0,00	0,00	0,0000	1,0000
0,50	0,64	1,00	0,36	1,6190	1,0281
1,00	1,25	1,90	0,65	3,0909	1,0514
1,50	1,83	2,80	0,97	4,4348	1,0774
2,00	2,38	3,80	1,42	5,6667	1,1147
3,00	3,43	5,70	2,27	7,8462	1,1900
4,00	4,40	7,10	2,70	9,7143	1,2300
5,00	5,30	8,50	3,20	11,333	1,2779
6,00	6,14	10,0	3,86	12,750	1,3438
7,00	6,93	10,9	3,97	14,000	1,3549
8,50	8,04	12,6	4,56	15,622	1,4181
10,0	9,05	14,1	5,05	17,000	1,4714
12,0	10,3	15,9	5,60	18,545	1,5352
14,0	11,4	17,4	5,96	19,833	1,5785
16,0	12,5	18,7	6,22	20,923	1,6095
18,0	13,5	19,8	6,35	21,857	1,6259



Şekil 3.14 20,0 °C Cd(II)-Nikotinat sisteminde β_1 değerinin grafiksel yoldan bulunması



Şekil 3.15 25,0 °C Cd(II)-Nikotinat sisteminde β_1 değerinin grafiksel yoldan bulunması



Şekil 3.16 30,0 °C Cd(II)-Nikotinat sisteminde β_1 değerinin grafiksel yoldan bulunması

3.8. Hg(II)-Nikotinat Sisteminde Kompleks Oluşumunun İncelenmesi

Bu sistemin incelenmesinde de potansiyometrik yöntem kullanılmıştır. Merkez iyonu ölçümü Hg(II) sistemi için, kuvvetli kompleks oluşturacağı göz önüne alınarak seçilmemiş, daha güvenilir ve pratik olduğu için cam elektrod yardımıyla serbest asit miktarı ölçülerek ligand derişikliğine oradan da oluşum sabitlerine geçilmiştir. Bu işlem, prensip olarak zayıf asitlerin anyonları olan pek çok ligand için uygulanabilir ve serbest ligand derişikliğinin belirlenmesinde çok genel bir yöntem olarak geniş bir uygulama alanı bulur (Ahrland 1975).

Bu sistem için ölçümler aşağıdaki düzenekle yapılmıştır:

Ag, AgCl (-)	C_M , mM	Hg(ClO ₄) ₂	Cam Elektrot (+)
	C_L , mM	Sodyum Nik.	
	C_H , mM	HClO ₄	
	NaClO ₄ (I=1,0 M)		

Ölçümlerdeki duyarlılığı artırmak için C_M derişimi ve ortamın asitliğini tamponlamak için iki ayrı piston büretten T_1 ve T_2 çözeltilerinin eşit hacimlerini S çözeltilisinin v_0 hacmine katmak suretiyle yapılmıştır. Kullanılan T_1 ve T_2 çözeltilerinin bileşimleri aşağıda sunulmuştur.

S : C_M , mM Hg(ClO ₄) ₂	T_1 : $C_L=82,66$ mM Sodyum Nik.
C_H , mM HClO ₄	(1000-82,66) mM NaClO ₄
(1000-3 C_M) mM NaClO ₄	
	T_2 : 2 C_M mM Hg(ClO ₄) ₂
	(1000-6 C_M) mM NaClO ₄

Görüldüğü gibi T_1 ve T_2 çözeltilerinin eşit hacimleri S çözeltilisine katıldığı zaman C_M değeri sabit kalmakta, ancak C_H değerinde az bir değişim olmaktadır. Burada T_1 çözeltisi hazırlanırken sodyum nikotinat suda çözündüğü zaman çözelti bazik olmaktadır, bunun nötrlenmesi için kullanılan perklorat asidinden ortamda yüksüz nikotinic asid oluşmasına karşın, serbest asit derişimi bakımından nötr olmaktadır. Toplam asit derişimini hesaplariken buradan gelen miktarda ilave edilince C_H sabit kalmamakta ve az bir miktar değişim gözlenmektedir.

Bu sistem için metal iyonu derişimleri 2,76 mM; 5,53 mM; 8,29 mM; 11,06 mM olarak seçilmiştir. Bu çalışmalara ait deneylerin sonuçları ve bu sonuçlardan hesaplanan \bar{n} , $[L]$, $[H^+]$, değerleri aşağıdaki çizelgeler 3.19, 3.20 ve 3.21'de sunulmuştur.

Serbest hidrojen derişimi (1.27) denklemi ile, serbest ligand derişimi (1.32) denklemiyle, toplam asit derişimi denklem (1.30), ligand sayısı, \bar{n} , denklem (1.33) ile, bulunmuştur. Asit sabiti K_a daha önceki çalışmalarda belirlenmişti. Oluşum sabitinin hesaplanması önce bölüm (1.2.1.2)'de izah edildiği gibi yapılmıştır. Çizilen grafik ve yapılan hesaplamalarda Hg(II)-nikotinat sisteminde sadece tek çekirdekli ve kuvvetli bir kompleksin varlığı gözlenmiştir. Bu durumda $\bar{n}/[L]$ 'nin $[L]=0$ 'a karşı çizilen grafiğinde $[L]$ 'a ekstrapolasyonu bize, denklem (1.13) gereği β_1 değerini vermektedir. Ancak, ekstrapolasyonda $[L]$ 'in küçük değerlerinde bu yöntemle duyarlı bir ekstrapolasyon yapılması zor olmaktadır. Bu yüzden, tek çekirdekli kompleks oluşumlarında izlenen yol yine (1.13) denklemine dayanarak $j=1$ iken denklem

$\frac{1}{n} = 1 + \frac{1}{\beta_1[L]}$ halini almakta ve burada $1/\bar{n}$ 'nin $1/[L]$ 'e karşı çizilen grafiğinde doğrunun eğimi $1/\beta_1$ değerini vermektedir. Bu yöntemle çizilen grafikler şekil 3.20, 3.21 ve 3.22 de sunulmuştur. Çalışılan sıcaklıklarda hesaplanan β_1 değeri: 20,0 °C'de $2,76 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$; 25,0 °C'de $4,11 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$; 30,0 °C'de $7,69 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.19 20,0 °C Hg(II)-Nikotinat sistemi için potansiyometrik ölçümlerden elde edilen deney sonuçları

$v_0=20,0$ ml $S : 2,765$ mM Hg(ClO₄)₂ $T_1 : 82,66$ mM Sodyum Nik. $T_2 : 5,53$ mM Hg(ClO₄)₂
 $T : 20,0$ °C $979,97$ mM NaClO₄ $917,3$ mM NaClO₄ $967,6$ mM NaClO₄

$C_H=11,74$ mM $C_H=4,0$ mM $C_H=19,22$ mM

T_2 v/ml	T_1 v/ml	$E_{H(ort.)}$ /mV	$E_H^0 + E_j$ /mV	[H]/mM	C_H /mM	C_N /mM	C_L /mM	C_L^i /mM	\bar{n}	[L]/M	$\bar{n}/[L]$ M ⁻¹	$1/[L]$ M ⁻¹	$1/\bar{n}$
0,0	0,0	212,5	150,26	11,743	11,743	2,7650	0,0000	-11,743	0,0000			2726210	69,06
0,1	0,1	211,7	150,27	11,373	11,742	2,7650	0,4092	-11,333	0,0145	3,7E-07	39478	1332731	34,85
0,2	0,2	210,9	150,29	11,009	11,741	2,7650	0,8104	-10,930	0,0287	7,5E-07	38243	843190	31,16
0,3	0,3	210,0	150,29	10,624	11,739	2,7650	1,2038	-10,535	0,0321	1,2E-06	27060	608827	27,66
0,4	0,4	209,1	150,30	10,248	11,738	2,7650	1,5896	-10,148	0,0362	1,6E-06	22011	473834	22,85
0,5	0,5	208,2	150,30	9,8898	11,737	2,7650	1,9681	-9,7688	0,0438	2,1E-06	20740	377297	25,19
0,6	0,6	207,2	150,30	9,5060	11,736	2,7650	2,3394	-9,3963	0,0397	2,7E-06	14980	322813	15,44
0,7	0,7	206,4	150,30	9,2098	11,735	2,7650	2,7038	-9,0307	0,0648	3,1E-06	20906	271919	15,32
0,8	0,8	205,4	150,30	8,8524	11,733	2,7650	3,0615	-8,6719	0,0653	3,7E-06	17749	237012	12,40
0,9	0,9	204,5	150,30	8,5426	11,732	2,7650	3,4126	-8,3197	0,0806	4,2E-06	19108	205528	12,21
1,0	1,0	203,5	150,30	8,2003	11,731	2,7650	3,7573	-7,9739	0,0819	4,9E-06	16828	182002	10,71
1,1	1,1	202,5	150,30	7,8925	11,730	2,7650	4,0958	-7,6344	0,0934	5,5E-06	16993	162052	9,688
1,2	1,2	201,5	150,30	7,5863	11,729	2,7650	4,4282	-7,3009	0,1032	6,2E-06	16727	145464	8,678
1,3	1,3	200,5	150,30	7,2919	11,728	2,7650	4,7548	-6,9733	0,1152	6,9E-06	16762	130181	8,383
1,4	1,4	199,4	150,30	6,9812	11,727	2,7650	5,0756	-6,6514	0,1193	7,7E-06	15529	118032	7,548
1,5	1,5	198,4	150,30	6,7015	11,726	2,7650	5,3909	-6,3351	0,1325	8,5E-06	15638	107260	6,910
1,6	1,6	197,3	150,30	6,4245	11,725	2,7650	5,7007	-6,0243	0,1447	9,3E-06	15522		

Cizelge 3.19'un devamı

$v_0=20,0$ ml S: 5,53 mM Hg(ClO₄)₂
 $T=20,0$ °C 964,2 mM NaClO₄
 $C_H=19,22$ mM

T_1 : 82,66 mM Sodyum Nik.
 917,3 mM NaClO₄
 $C_H=4,0$ mM

T_2 : 11,06 mM Hg(ClO₄)₂
 934,2 mM NaClO₄
 $C_H=32,6356$ mM

T_1 v/ml	T_2 v/ml	$E_{H(ore)}$ /mV	$E_H^0+E_j$ /mV	[H]/mM	C_H /mM	C_M /mM	C_L /mM	C_L^1 /mM	\bar{n}	[LJ]/M	$\bar{n}/[L]$ M ⁻¹	$1/[L]$ M ⁻¹	$1/\bar{n}$
0,0	0,0	224,6	149,92	19,224	19,224	5,5300	0,0000	-19,224	0,0000	3,1E-12	45688	2332460	51,05
0,2	0,2	223,7	149,97	18,504	19,206	5,5300	0,8104	-18,396	0,0196	4,3E-07	38375	1509442	39,33
0,3	0,3	223,2	149,98	18,135	19,198	5,5300	1,2038	-17,994	0,0254	6,6E-07	31464	1098075	34,90
0,4	0,4	222,7	150,01	17,758	19,189	5,5300	1,5896	-17,600	0,0287	9,1E-07	27664	710313	25,68
0,6	0,6	221,7	150,04	17,049	19,173	5,5300	2,3394	-16,833	0,0389	1,4E-06	24890	517904	20,81
0,8	0,8	220,7	150,08	16,361	19,157	5,5300	3,0615	-16,096	0,0481	1,9E-06	23664	404797	17,11
1,0	1,0	219,7	150,11	15,708	19,142	5,5300	3,7573	-15,385	0,0585	2,5E-06	23150	330402	14,27
1,2	1,2	218,7	150,13	15,086	19,127	5,5300	4,4282	-14,699	0,0701	3,0E-06	19622	273053	13,92
1,4	1,4	217,6	150,16	14,435	19,113	5,5300	5,0756	-14,037	0,0719	3,7E-06	21095	220097	10,43
1,7	1,7	216,2	150,19	13,617	19,093	5,5300	6,0052	-13,087	0,0958	4,5E-06	19194	179544	9,354
2,0	2,0	214,6	150,23	12,776	19,073	5,5300	6,8883	-12,185	0,1069	5,6E-06	20817	153195	7,359
2,3	2,3	213,2	150,25	12,078	19,055	5,5300	7,7284	-11,326	0,1359	6,5E-06	19256	130029	6,753
2,6	2,6	211,6	150,27	11,328	19,037	5,5300	8,5284	-10,509	0,1481	7,7E-06	19148	112990	5,901
2,9	2,9	210,1	150,29	10,666	19,020	5,5300	9,2912	-9,7292	0,1695	8,9E-06			

Gizelge 3.19'un devamı

$V_0=20,0$ ml S : $8,295$ mM Hg(ClO₄)₂ T_1 : $82,66$ mM Sodyum Nik. T_2 : $16,59$ mM Hg(ClO₄)₂
 $T = 20,0$ °C $948,5$ mM NaClO₄ $917,3$ mM NaClO₄ $901,9$ mM NaClO₄
 $C_H=26,589$ mM $C_H=4,0$ mM $C_H=48,3343$ mM

T_1 v/ml	T_2 v/ml	$E_{H(ort)}/mV$	$E_H^0+E_j/mV$	$[H]/mM$	C_H/mM	C_M/mM	C_L/mM	C_L'/mM	\bar{n}	$[L]/M$	$\bar{n}/[L]$ M ⁻¹	$1/[L]$ M ⁻¹	$1/\bar{n}$
0,0	0,0	232,4	149,51	26,590	26,589	8,2950	0,0000	-26,589	0,0001	-4,0E-10			
0,2	0,2	231,8	149,46	25,992	26,541	8,2950	0,8104	-25,731	0,0314	2,4E-07	131431	4183607	31,83
0,4	0,4	231,0	149,57	25,097	26,496	8,2950	1,5896	-24,906	0,0230	6,3E-07	36535	1587824	43,46
0,6	0,6	230,3	149,64	24,344	26,452	8,2950	2,3394	-24,112	0,0279	9,8E-07	28501	1021925	35,86
0,8	0,8	229,6	149,67	23,650	26,410	8,2950	3,0615	-23,348	0,0365	1,3E-06	27658	758584	27,43
1,0	1,0	228,9	149,70	22,977	26,369	8,2950	3,7573	-22,611	0,0441	1,7E-06	26415	599496	22,70
1,3	1,3	227,9	149,77	22,024	26,310	8,2950	4,7548	-21,556	0,0565	2,2E-06	25697	454745	17,70
1,6	1,6	226,9	149,82	21,128	26,255	8,2950	5,7007	-20,554	0,0692	2,7E-06	25217	364674	14,46
1,9	1,9	225,9	149,84	20,292	26,202	8,2950	6,5989	-19,603	0,0830	3,3E-06	25220	303829	12,05
2,2	2,2	225,0	149,89	19,543	26,152	8,2950	7,4530	-18,699	0,1017	3,8E-06	26621	261682	9,830
2,6	2,6	223,8	149,96	18,615	26,089	8,2950	8,5284	-17,561	0,1270	4,5E-06	27997	220386	7,872
3,0	3,0	222,6	150,01	17,716	26,030	8,2950	9,5377	-16,492	0,1475	5,3E-06	27819	188573	6,779
3,4	3,4	221,4	150,05	16,868	25,974	8,2950	10,487	-15,488	0,1664	6,1E-06	27267	163912	6,011
3,8	3,8	220,2	150,09	16,060	25,922	8,2950	11,381	-14,541	0,1831	6,9E-06	26381	144108	5,463

Cizege 3.19'un devamı

$v_0=20,0$ ml S : 11,06 mM Hg(ClO₄)₂

T = 20,0 °C 946,53 mM NaClO₄

$C_H=31,35$ mM

T₁ : 82,66 mM Sodyum Nik.

917,3 mM NaClO₄

$C_H=4,0$ mM

T₂ : 22,12 mM Hg(ClO₄)₂

877,12 mM NaClO₄

$C_H=56,52$ mM

T ₁ v/ml	T ₂ v/ml	E _{H(ort)} /mV	E _H ^o +E _j /mV	[H]/mM	C _H /mM	C _H /mM	C _L /mM	C _L /mM	\bar{n}	[LJ]/M	$\bar{n}/[L]$ M ⁻¹	1/[L] M ⁻¹	1/ \bar{n}
0,0	0,0	237,9	150,85	31,349	31,349	11,0600	0,0000	-31,349	0,0000	-1,3E-11	76928	4403455	57,24
0,2	0,2	237,4	150,87	30,710	31,327	11,0600	0,8104	-30,517	0,0175	2,3E-07	69317	2156457	31,11
0,4	0,4	236,9	150,90	30,073	31,307	11,0600	1,5896	-29,717	0,0321	4,6E-07	60389	1398584	23,16
0,6	0,6	236,4	150,95	29,425	31,287	11,0600	2,3394	-28,948	0,0432	7,2E-07	45423	994046	21,88
0,8	0,8	235,8	150,97	28,712	31,268	11,0600	3,0615	-28,206	0,0457	1,0E-06	42827	787761	18,39
1,0	1,0	235,3	151,02	28,094	31,250	11,0600	3,7573	-27,492	0,0544	1,3E-06	40045	599529	14,97
1,3	1,3	234,5	151,03	27,207	31,223	11,0600	4,7548	-26,469	0,0668	1,7E-06	39781	487023	12,24
1,6	1,6	233,8	151,09	26,401	31,198	11,0600	5,7007	-25,498	0,0817	2,1E-06	40251	391162	9,718
2,0	2,0	232,9	151,15	25,417	31,167	11,0600	6,8883	-24,279	0,1029	2,6E-06	36625	307880	8,406
2,5	2,5	231,7	151,21	24,180	31,131	11,0600	8,2660	-22,865	0,1190	3,2E-06	38445	259808	6,758
3,0	3,0	230,7	151,26	23,196	31,097	11,0600	9,5377	-21,560	0,1480	3,8E-06	38399	223412	5,818
3,5	3,5	229,7	151,31	22,252	31,066	11,0600	10,715	-20,351	0,1719	4,5E-06	35573	192723	5,418
4,0	4,0	228,6	151,35	21,270	31,037	11,0600	11,809	-19,229	0,1846	5,2E-06	34018	170057	4,999
4,5	4,5	227,6	151,41	20,397	31,011	11,0600	12,827	-18,184	0,2000	5,9E-06	33600	153109	4,557
5,0	5,0	226,7	151,47	19,636	30,986	11,0600	13,777	-17,209	0,2195	6,5E-06	31824	137757	4,329
5,5	5,5	225,7	151,50	18,852	30,962	11,0600	14,665	-16,297	0,2310	7,3E-06			

Cizege 3.20 25,0 °C Hg(II)-Nikotinat sistemi için potansiyometrik ölçümlerden elde edilen deney sonuçları

$V_0=20,0$ ml $S : 2,765$ mM Hg(ClO₄)₂ $T_1 : 82,66$ mM Sodyum Nik. $T_2 : 5,53$ mM Hg(ClO₄)₂

$T = 25,0$ °C $979,97$ mM NaClO₄ $917,3$ mM NaClO₄ $968,4$ mM NaClO₄

$C_H=11,61$ mM $C_H=4,0$ mM $C_H=14,98$ mM

T_2 v/ml	T_1 v/ml	$E_{H(ort)}/mV$	$E_H^0+E_j/mV$	$(H)/mM$	C_H/mM	C_W/mM	C_L/mM	C_L'/mM	\bar{n}	$ L /mM$	$\bar{n}/ L $ M ⁻¹	$1/ L $ M ⁻¹	$1/\bar{n}$
0,0	0,0	216,0	153,00	11,612	11,612	2,7650	0,0000	-11,612	0,0000	-5,0E-11			
0,1	0,1	215,0	153,00	11,169	11,591	2,7650	0,4092	-11,182	-0,0047	4,9E-07	-9663	2050494	
0,2	0,2	214,3	153,00	10,869	11,570	2,7650	0,8104	-10,760	0,0393	8,3E-07	47127	1200448	25,47
0,3	0,3	213,4	153,00	10,494	11,550	2,7650	1,2038	-10,346	0,0535	1,3E-06	41242	770535	18,68
0,4	0,4	212,5	153,00	10,133	11,530	2,7650	1,5896	-9,9408	0,0696	1,8E-06	39113	562191	14,37
0,5	0,5	211,6	153,00	9,7844	11,511	2,7650	1,9681	-9,5430	0,0873	2,3E-06	38359	439280	11,45
0,6	0,6	210,6	153,00	9,4109	11,492	2,7650	2,3394	-9,1526	0,0934	2,9E-06	32751	350548	10,70
0,7	0,7	209,6	153,00	9,0516	11,473	2,7650	2,7038	-8,7695	0,1021	3,5E-06	29569	289751	9,799
0,8	0,8	208,7	153,00	8,7401	11,455	2,7650	3,0615	-8,3935	0,1253	4,0E-06	31281	249558	7,978
0,9	0,9	207,7	153,00	8,4064	11,437	2,7650	3,4126	-8,0244	0,1382	4,7E-06	29711	215032	7,238
1,0	1,0	206,7	153,00	8,0855	11,419	2,7650	3,7573	-7,6620	0,1532	5,3E-06	28798	188012	6,529
1,1	1,1	205,7	153,00	7,7769	11,402	2,7650	4,0958	-7,3061	0,1702	6,0E-06	28312	166304	5,874
1,2	1,2	204,7	153,00	7,4800	11,385	2,7650	4,4282	-6,9566	0,1893	6,7E-06	28106	148493	5,283
1,3	1,3	203,7	153,00	7,1945	11,368	2,7650	4,7548	-6,6133	0,2102	7,5E-06	28085	133627	4,758
1,4	1,4	202,6	153,00	6,8929	11,352	2,7650	5,0756	-6,2760	0,2231	8,3E-06	26738	119841	4,482

Cizelge 3.20'nin devamı

$V_0=20,0$ ml S : 5,53 mM Hg(ClO₄)₂
 T= 25,0 °C 964,2 mM NaClO₄
 C_H=14,98 mM

T₁ : 82,66 mM Sodyum Nik.
 917,3 mM NaClO₄
 C_H=4,0 mM

T₂ : 11,06 mM Hg(ClO₄)₂
 934,2 mM NaClO₄
 C_H=32,6356 mM

T ₁ v/ml	T ₂ v/ml	E _{R(tort)} /mV	E _H ^o +E _j /mV	[H] /mM	C _H /mM	C _N /mM	C _L /mM	C _L ' /mM	\bar{n}	[L]/M	$\bar{n}/[L]$ M ⁻¹	1/[L] M ⁻¹	1/ \bar{n}
0,0	0,0	222,5	152,90	14,984	14,984	5,5300	0,0000	-14,984	0,0000				
0,2	0,2	221,5	152,93	14,423	15,049	5,5300	0,8104	-14,239	0,0333	5,6E-07	59504,5	1785722	30,01
0,3	0,3	221,0	152,96	14,129	15,081	5,5300	1,2038	-13,877	0,0455	8,7E-07	52295,2	1150071	21,99
0,4	0,4	220,5	152,98	13,846	15,112	5,5300	1,5896	-13,523	0,0584	1,2E-06	49510,6	847435	17,12
0,6	0,6	219,5	152,99	13,312	15,173	5,5300	2,3394	-12,833	0,0866	1,8E-06	48006,9	554582	11,55
0,8	0,8	218,5	153,00	12,799	15,231	5,5300	3,0615	-12,169	0,1138	2,5E-06	46426,3	407936	8,787
1,0	1,0	217,4	153,00	12,262	15,287	5,5300	3,7573	-11,530	0,1325	3,2E-06	41635,9	314275	7,548
1,2	1,2	216,4	153,00	11,783	15,341	5,5300	4,4282	-10,913	0,1573	3,9E-06	40378,0	256691	6,357
1,4	1,4	215,4	153,00	11,322	15,393	5,5300	5,0756	-10,318	0,1816	4,6E-06	39147,6	215572	5,507
1,6	1,6	214,4	153,00	10,890	15,444	5,5300	5,7007	-9,7431	0,2074	5,4E-06	38437,9	185369	4,823
1,8	1,8	213,3	153,00	10,464	15,492	5,5300	6,3046	-9,1879	0,2307	6,2E-06	37219,9	161308	4,334
2,0	2,0	212,2	153,00	10,025	15,540	5,5300	6,8883	-8,6512	0,2485	7,1E-06	35020,3	140937	4,024
2,2	2,2	211,1	153,00	9,6052	15,585	5,5300	7,4530	-8,1321	0,2664	8,0E-06	33166,7	124514	3,754

Cizelge 3.20'nin devamı

$V_0=20,0$ ml S : 8,295 mM Hg(ClO₄)₂ T_1 : 82,66 mM Sodyum Nik. T_2 : 16,59 mM Hg(ClO₄)₂
 $T=25,0$ °C 947,6 mM NaClO₄ 917,3 mM NaClO₄ 934,2 mM NaClO₄
 $C_H=27,54$ mM $C_H=4,0$ mM $C_H=45,81$ mM

T_1 v/ml	T_2 v/ml	$E_{H(ortt)}/mV$	$E_H^0+E_3/mV$	$ H /mM$	C_H/mM	C_W/mM	C_L/mM	C_L'/mM	\bar{n}	$[L]/M$	$\bar{n}/[L]$ M ⁻¹	$1/[L]$ M ⁻¹	$1/\bar{n}$
0,0	0,0	236,1	152,32	27,543	8,2950	0,0000	-27,543	0,0000	0,0000	1,9E-11	89169	3481502	39,04
0,2	0,2	235,5	152,36	26,854	8,2950	0,8104	-26,642	0,8104	0,0256	2,9E-07	51673	1540166	29,81
0,4	0,4	234,8	152,40	26,053	8,2950	1,5896	-25,775	1,5896	0,0336	6,5E-07	44491	996473	22,40
0,6	0,6	234,1	152,43	25,311	8,2950	2,3394	-24,941	2,3394	0,0446	1,0E-06	38857	727692	18,73
0,8	0,8	233,4	152,47	24,581	8,2950	3,0615	-24,138	3,0615	0,0534	1,4E-06	35595	571291	16,05
1,0	1,0	232,7	152,50	23,881	8,2950	3,7573	-23,364	3,7573	0,0623	1,8E-06	35008	434789	12,42
1,3	1,3	231,7	152,56	22,922	8,2950	4,7548	-22,255	4,7548	0,0805	2,3E-06	32911	346907	10,54
1,6	1,6	230,7	152,61	21,989	8,2950	5,7007	-21,202	5,7007	0,0949	2,9E-06	31465	287550	9,139
1,9	1,9	229,7	152,64	21,111	8,2950	6,5989	-20,203	6,5989	0,1094	3,5E-06	28989	242823	8,376
2,2	2,2	228,7	152,70	20,244	8,2950	7,4530	-19,253	7,4530	0,1194	4,1E-06	29616	212635	7,180
2,5	2,5	227,8	152,74	19,504	8,2950	8,2660	-18,349	8,2660	0,1393	4,7E-06	27363	185535	6,780
2,8	2,8	226,8	152,79	18,711	8,2950	9,0409	-17,487	9,0409	0,1475	5,4E-06	25526	163969	6,424
3,1	3,1	225,8	152,83	17,956	8,2950	9,7804	-16,665	9,7804	0,1557	6,1E-06	24297	146752	6,040
3,4	3,4	224,8	152,84	17,252	8,2950	10,4867	-15,879	10,4867	0,1656	6,8E-06	24147	133431	5,526
3,7	3,7	223,9	152,87	16,629	8,2950	11,1621	-15,128	11,1621	0,1810	7,5E-06			

Cizelge 3.20'nin devamı

$\sigma=20,0$ ml $S : 11,06$ mM Hg(ClO₄)₂
 $T = 25$ °C $934,2$ mM NaClO₄
 $C_H=32,64$ mM

$T_1 : 82,66$ mM Sodyum Nik.
 $917,3$ mM NaClO₄
 $C_H=4,0$ mM

$T_2 : 22,12$ mM Hg(ClO₄)₂
 $877,1$ mM NaClO₄
 $C_H=56,52$ mM

T_1 v/ml	T_2 v/ml	$E_{H(ort)}$ /mV	$E_H^0 + E_1$ /mV	$[H]$ /mM	C_H /mM	C_M /mM	C_L /mM	C_L' /mM	\bar{n}	$[L]/M$	$\bar{n}/[L]$ M ⁻¹	$1/[L]$ M ⁻¹	$1/\bar{n}$
0,0	0,0	241,5	151,95	32,636	32,636	11,060	0,0000	-32,636	0,0000				
0,3	0,3	240,8	152,01	31,684	32,566	11,060	1,2038	-31,363	0,0291	3,6E-07	81014	2784683	34,37
0,4	0,4	240,6	152,02	31,426	32,544	11,060	1,5896	-30,955	0,0427	4,6E-07	92985	2179504	23,44
0,5	0,5	240,4	152,03	31,171	32,522	11,060	1,9681	-30,554	0,0557	5,6E-07	99600	1787466	17,95
0,6	0,6	240,2	152,04	30,917	32,501	11,060	2,3394	-30,162	0,0683	6,6E-07	103304	1512847	14,64
0,7	0,7	239,9	152,07	30,522	32,480	11,060	2,7038	-29,776	0,0675	8,3E-07	81517	1208527	14,83
0,9	0,9	239,4	152,11	29,888	32,439	11,060	3,4126	-29,027	0,0778	1,1E-06	70653	907904	12,85
1,2	1,2	238,7	152,15	29,039	32,381	11,060	4,4282	-27,953	0,0982	1,5E-06	66150	673568	10,18
1,5	1,5	237,9	152,20	28,094	32,326	11,060	5,3909	-26,935	0,1048	1,9E-06	53940	514650	9,541
2,0	2,0	236,7	152,28	26,729	32,240	11,060	6,8883	-25,351	0,1245	2,7E-06	46824	375979	8,030
2,5	2,5	235,6	152,34	25,549	32,160	11,060	8,2660	-23,894	0,1496	3,3E-06	44806	299550	6,685
3,0	3,0	234,5	152,41	24,411	32,087	11,060	9,5377	-22,550	0,1683	4,1E-06	41500	246532	5,941
3,5	3,5	233,4	152,47	23,334	32,020	11,060	10,715	-21,304	0,1835	4,8E-06	38210	208249	5,450
4,0	4,0	232,4	152,52	22,399	31,957	11,060	11,809	-20,148	0,2035	5,5E-06	36980	181681	4,913
4,5	4,5	231,4	152,57	21,502	31,898	11,060	12,827	-19,072	0,2198	6,2E-06	35239	160340	4,550
5,0	5,0	230,3	152,62	20,561	31,844	11,060	13,777	-18,067	0,2255	7,1E-06	31860	141273	4,434
5,5	5,5	229,3	152,67	19,738	31,793	11,060	14,665	-17,127	0,2361	7,9E-06	29963	126928	4,236

Cizelge 3.21 30,0 °C Hg(II)-Nikotinat sistemi için potansiyometrik yöntemle elde edilen deney sonuçları

T_2 : 5,53 mM Hg(ClO₄)₂

T_1 : 82,66 mM Sodyum Nik.

S : 2,765 mM Hg(ClO₄)₂

968,4 mM NaClO₄

917,3 mM NaClO₄

984,3 mM NaClO₄

$C_H=14,98$ mM

$C_H=4,0$ mM

$C_H=7,37$ mM

T_2 v/ml	T_1 v/ml	$E_{H(ort)}/mV$	$E_H^0+E_3/mV$	[H]/mM	C_H/mM	C_M/mM	C_L/mM	C_L'/mM	\bar{n}	[L]/M	$\bar{n}/[L]$ M ⁻¹	1/[L] M ⁻¹	1/ \bar{n}
0,0	0,0	208,7	156,50	7,3737	2,7650	2,7650	0,0000	-7,3737	0,0000	-2,2E-11	97000	1935527	19,95
0,1	0,1	207,8	156,50	7,1240	2,7650	2,7650	0,4092	-6,9855	0,0501	5,2E-07	70022	858649	12,26
0,2	0,2	206,7	156,50	6,8303	2,7650	2,7650	0,8104	-6,6048	0,0815	1,2E-06	70681	564148	7,982
0,3	0,3	205,7	156,50	6,5780	2,7650	2,7650	1,2038	-6,2316	0,1253	1,8E-06	68815	412361	5,992
0,4	0,4	204,7	156,50	6,3270	2,7650	2,7650	1,5896	-5,8656	0,1669	2,4E-06	66780	321034	4,807
0,5	0,5	203,7	156,50	6,0816	2,7650	2,7650	1,9681	-5,5065	0,2080	3,1E-06	63111	257860	4,086
0,6	0,6	202,6	156,50	5,8309	2,7650	2,7650	2,3394	-5,1542	0,2447	3,9E-06	59230	212310	3,585
0,7	0,7	201,4	156,50	5,5798	2,7650	2,7650	2,7038	-4,8084	0,2790	4,7E-06	56408	179189	3,177
0,8	0,8	200,3	156,50	5,3395	2,7650	2,7650	3,0615	-4,4691	0,3148	5,6E-06	56290	156197	2,775
0,9	0,9	199,2	156,50	5,1325	2,7650	2,7650	3,4126	-4,1360	0,3604	6,4E-06	52740	134562	2,551
1,0	1,0	198,0	156,50	4,8927	2,7650	2,7650	3,7573	-3,8090	0,3919	7,4E-06	49807	117315	2,355
1,1	1,1	196,7	156,50	4,6618	2,7650	2,7650	4,0958	-3,4879	0,4246	8,5E-06	46856	102851	2,195
1,2	1,2	195,4	156,50	4,4321	2,7650	2,7650	4,4282	-3,1724	0,4556	9,7E-06	44436	90991	2,048
1,3	1,3	194,1	156,50	4,2129	2,7650	2,7650	4,7548	-2,8626	0,4884	1,1E-05	41269	80164	1,942
1,4	1,4	192,6	156,50	3,9817	2,7650	2,7650	5,0756	-2,5582	0,5148	1,2E-05			

Çizelge 3.21' in devamı

$V_0=20,0$ ml $S : 5,53$ mM Hg(ClO₄)₂ $T_1 : 82,66$ mM Sodyum Nik. $T_2 : 11,06$ mM Hg(ClO₄)₂
 $T=30,0$ °C $969,0$ mM NaClO₄ $917,3$ mM NaClO₄ $935,3$ mM NaClO₄
 $C_H=14,4$ mM $C_H=4,0$ mM $C_H=31,57$ mM

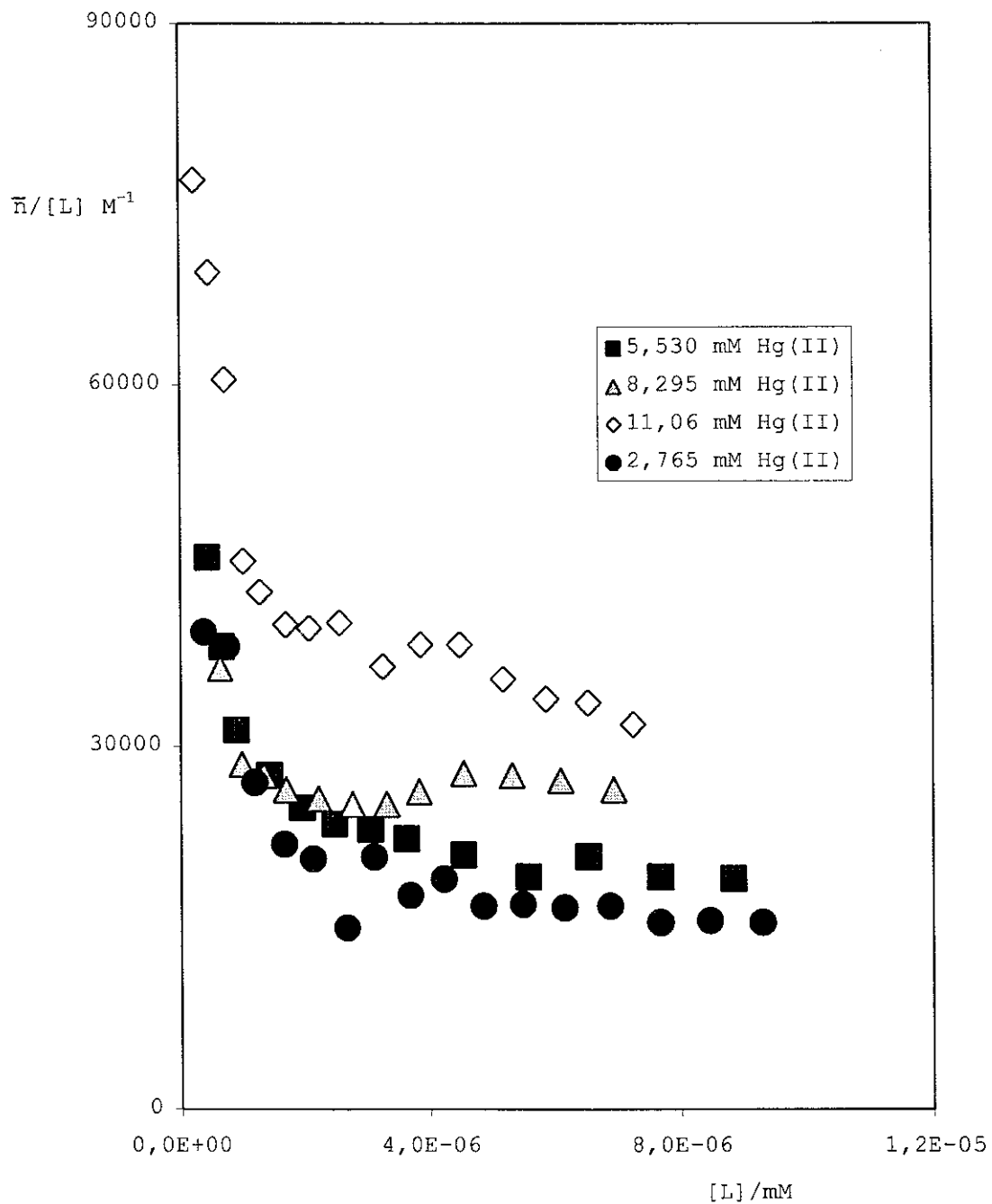
T ₂ v/ml	T ₁ v/ml	E _{H(tort)} /mV	E _H ^o +E _j /mV	[H]/mM	C _H /mM	C _M /mM	C _L /mM	C _L ^o /mM	\bar{n}	[L]/M	$\bar{n}/[L]$ M ⁻¹	1/[L] M ⁻¹	1/ \bar{n}
0,0	0,0	226,2	156,50	14,407	14,407	5,5300	0,0000	-14,407	0,0000	-1,7E-11	-191564		
0,2	0,2	224,8	156,50	14,272	14,473	5,5300	0,8104	-13,663	0,1102	1,9E-07	575350	5221082	9,07
0,3	0,3	224,4	156,50	14,052	14,506	5,5300	1,2038	-13,302	0,1356	4,4E-07	308948	2277575	7,37
0,4	0,4	223,8	156,50	13,728	14,537	5,5300	1,5896	-12,947	0,1411	8,0E-07	175877	1246830	7,09
0,6	0,6	222,9	156,50	13,255	14,598	5,5300	2,3394	-12,259	0,1801	1,4E-06	130668	725487	5,55
0,8	0,8	221,9	156,50	12,759	14,657	5,5300	3,0615	-11,596	0,2103	2,0E-06	103918	494149	4,76
1,0	1,0	220,8	156,50	12,234	14,714	5,5300	3,7573	-10,957	0,2309	2,8E-06	83713	362623	4,33
1,2	1,2	219,8	156,50	11,748	14,769	5,5300	4,4282	-10,341	0,2545	3,5E-06	72778	285966	3,93
1,4	1,4	218,7	156,50	11,274	14,822	5,5300	5,0756	-9,7466	0,2761	4,3E-06	64503	233596	3,62
1,6	1,6	217,7	156,50	10,810	14,873	5,5300	5,7007	-9,1726	0,2960	5,1E-06	57894	195585	3,38
1,8	1,8	216,5	156,50	10,340	14,923	5,5300	6,3046	-8,6181	0,3114	6,0E-06	51675	165925	3,21
2,0	2,0	215,4	156,50	9,9147	14,970	5,5300	6,8883	-8,0821	0,3314	6,9E-06	47787	144198	3,02
2,2	2,2	214,3	156,50	9,4844	15,017	5,5300	7,4530	-7,5637	0,3473	7,9E-06	43785	126059	2,88
2,4	2,4	213,1	156,50	9,0634	15,061	5,5300	7,9994	-7,0620	0,3619	9,0E-06	40213	111110	2,76

T_1 : 82,66 mM Sodyum Nik.
 T_2 : 22,12 mM Hg(ClO₄)₂
 917,3 mM NaClO₄
 877,1 mM NaClO₄
 $C_H=4,0$ mM
 $C_H=56,52$ mM

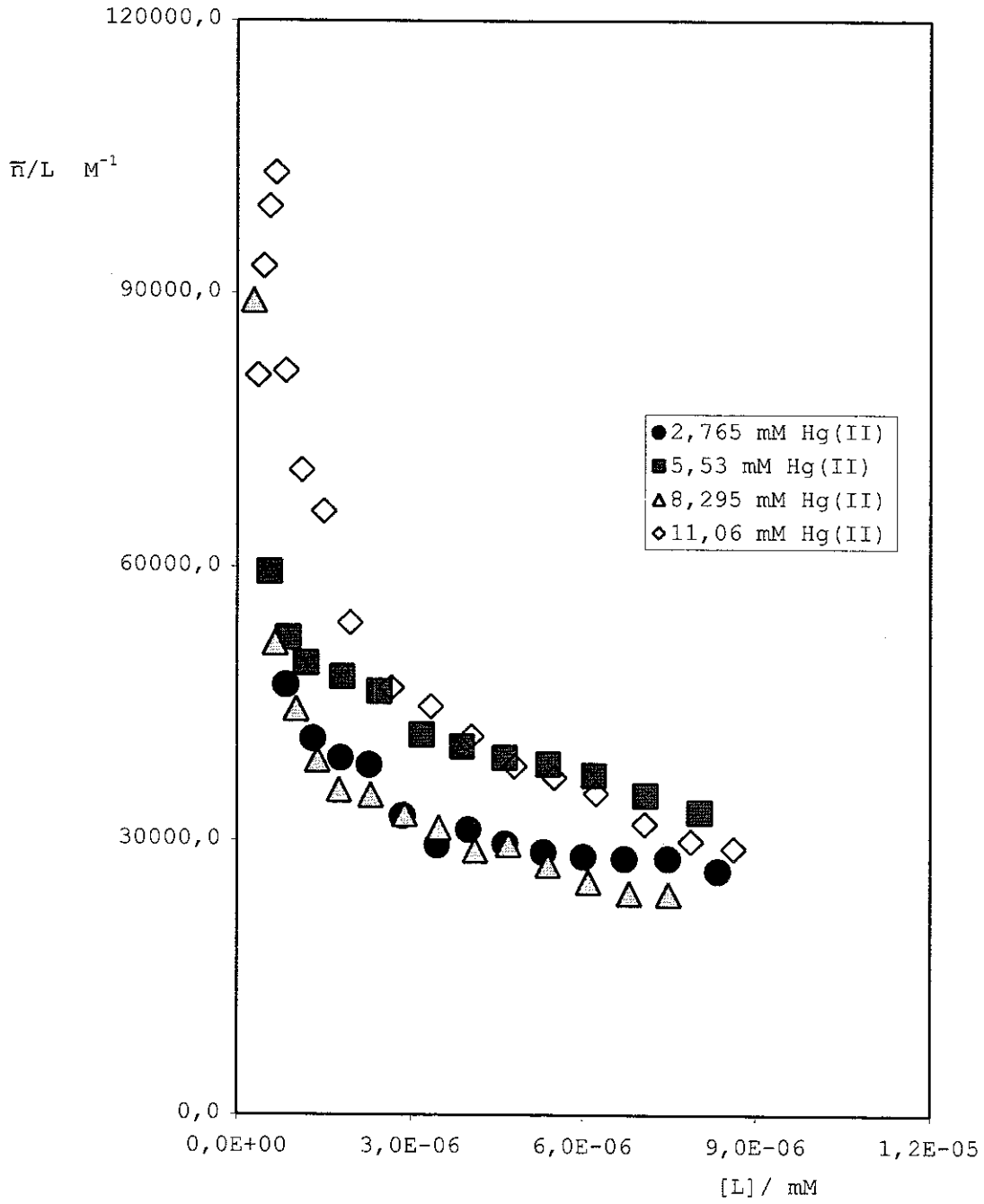
S : 11,06 mM Hg(ClO₄)₂
 934,2 mM NaClO₄
 $C_H=31,58$ mM

$V_0=20,0$ ml
 $T=30,0$ °C

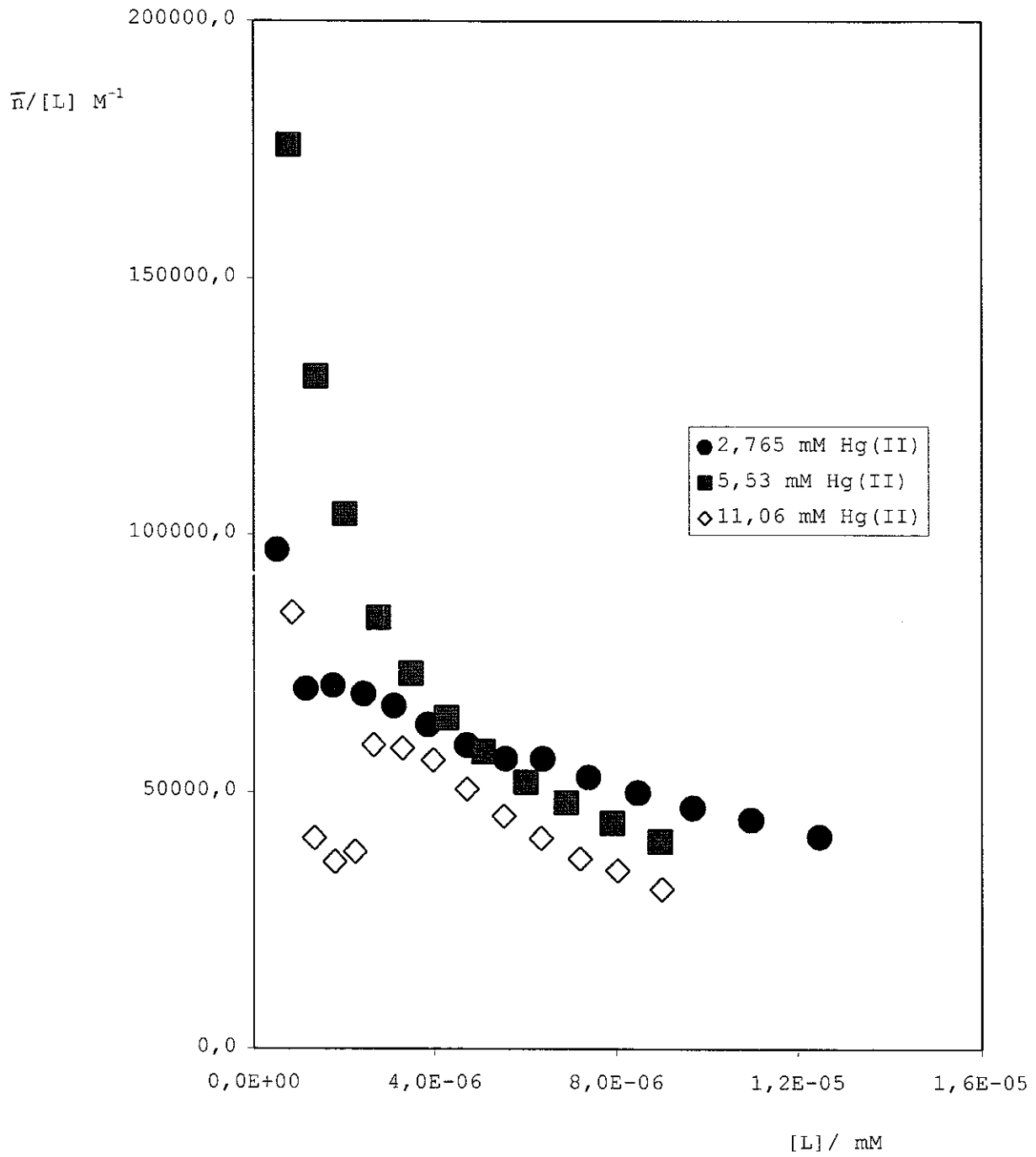
T_2 v/ml	T_1 v/ml	$E_{H(ort)}/mV$	$E_H^0+E_j/mV$	$ H /mM$	C_H/mM	C_N/mM	C_L/mM	C_L'/mM	\bar{n}	$[L]/M$	$\bar{n}/ L $ M ⁻¹	$1/ L $ M ⁻¹	$1/\bar{n}$
0,0	0,0	246,2	155,99	31,587	31,587	11,060	0,0000	-31,587	0,0000	5,5E-12	-209994	-2425467	5,05
0,3	0,3	245,5	156,03	32,534	31,548	11,060	1,2038	-30,344	0,1980	-4,1E-07	-480286	-11082480	6,14
0,4	0,4	244,9	156,06	31,746	31,535	11,060	1,5896	-29,946	0,1628	-9,0E-08	-1803902	4170259	7,78
0,5	0,5	244,3	156,09	30,977	31,523	11,060	1,9681	-29,555	0,1286	2,4E-07	536143	1713792	10,60
0,6	0,6	243,7	156,13	30,215	31,511	11,060	2,3394	-29,172	0,0943	5,8E-07	161628	1151922	13,59
0,7	0,7	243,2	156,15	29,610	31,500	11,060	2,7038	-28,796	0,0736	8,7E-07	84758	750559	18,31
0,9	0,9	242,4	156,18	28,668	31,477	11,060	3,4126	-28,064	0,0546	1,3E-06	40991	551687	15,15
1,2	1,2	241,6	156,22	27,746	31,444	11,060	4,4282	-27,016	0,0660	1,8E-06	36421	446183	11,69
1,5	1,5	240,9	156,25	26,969	31,413	11,060	5,3909	-26,023	0,0856	2,2E-06	38182	375023	6,33
2,0	2,0	240,2	156,27	26,224	31,365	11,060	6,8883	-24,477	0,1579	2,7E-06	59228	302299	5,17
2,5	2,5	239,2	156,30	25,193	31,321	11,060	8,2660	-23,055	0,1933	3,3E-06	58441	251902	4,48
3,0	3,0	238,2	156,32	24,213	31,280	11,060	9,5377	-21,743	0,2233	4,0E-06	56258	211078	4,18
3,5	3,5	237,1	156,35	23,171	31,243	11,060	10,715	-20,527	0,2390	4,7E-06	50451	180487	3,99
4,0	4,0	236	156,38	22,174	31,207	11,060	11,809	-19,399	0,2509	5,5E-06	45285	156925	3,84
4,5	4,5	234,9	156,40	21,228	31,175	11,060	12,827	-18,348	0,2604	6,4E-06	40861	138085	3,74
5,0	5,0	233,8	156,42	20,323	31,144	11,060	13,777	-17,368	0,2672	7,2E-06	36893	123975	3,59
5,5	5,5	232,8	156,44	19,532	31,116	11,060	14,665	-16,450	0,2786	8,1E-06	34540		



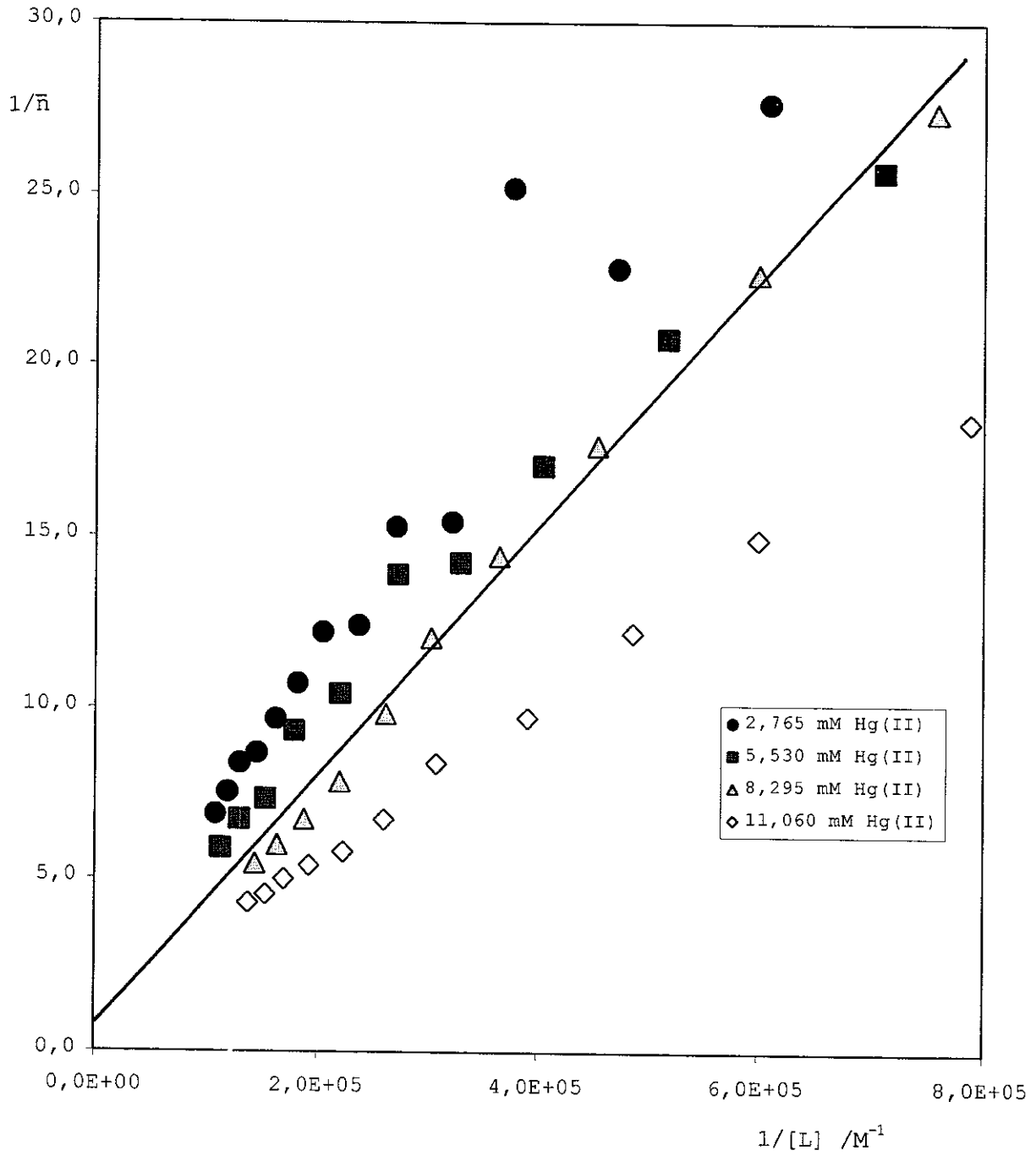
Şekil 3.17 20,0 °C'de Hg(II)-Nikotinat sisteminde $\bar{n}/[L]$ 'in $[L]$ 'e karşı grafiği



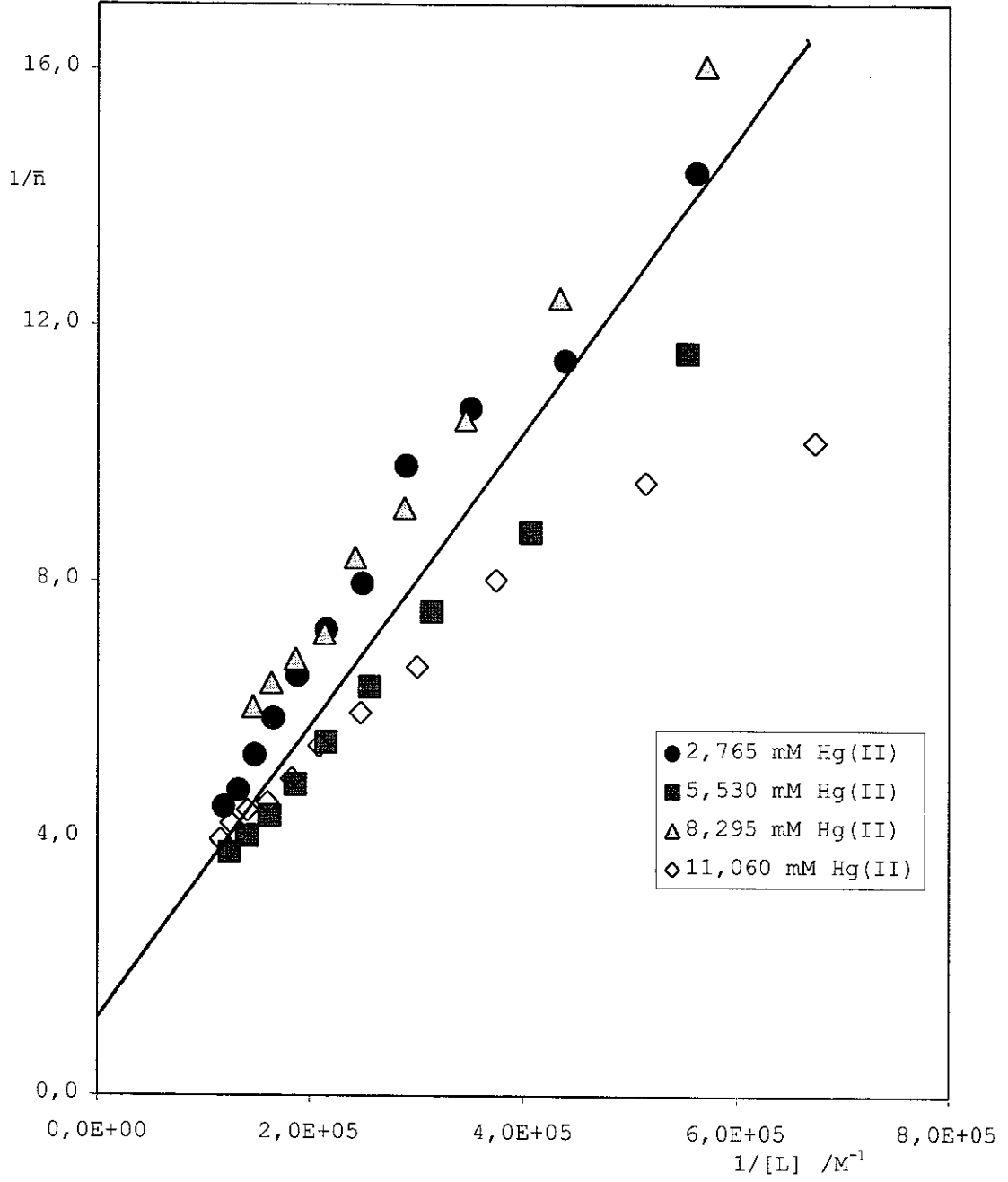
Şekil 3.18 25,0 °C Hg(II)-Nikotinat sisteminde $\bar{n}/[L]$ 'in $[L]$ 'e karşı grafiği



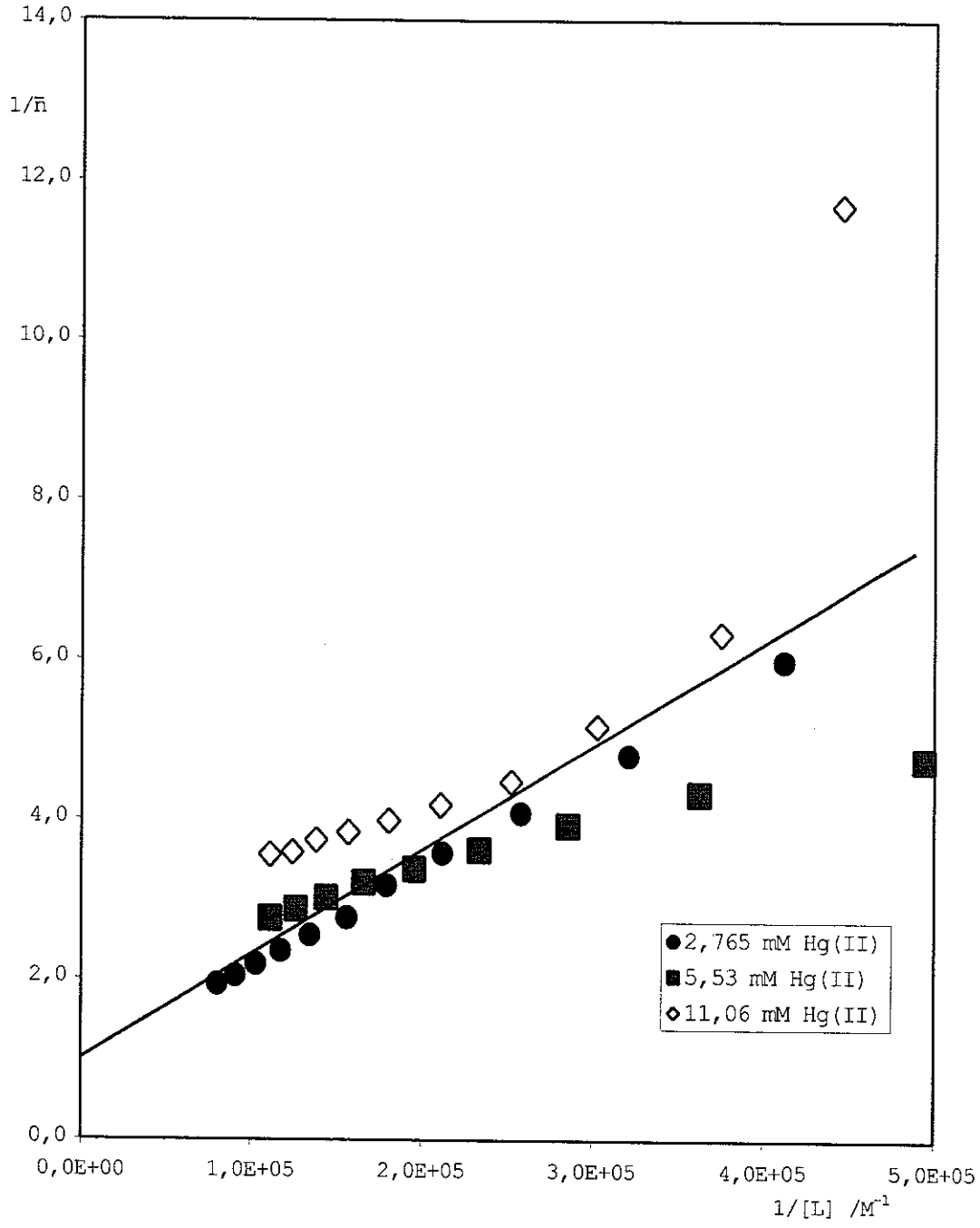
Şekil 3.19 30,0 °C'de Hg(II)-Nikotinat sisteminde $\bar{n}/[L]$ in $[L]$ karşı grafiği



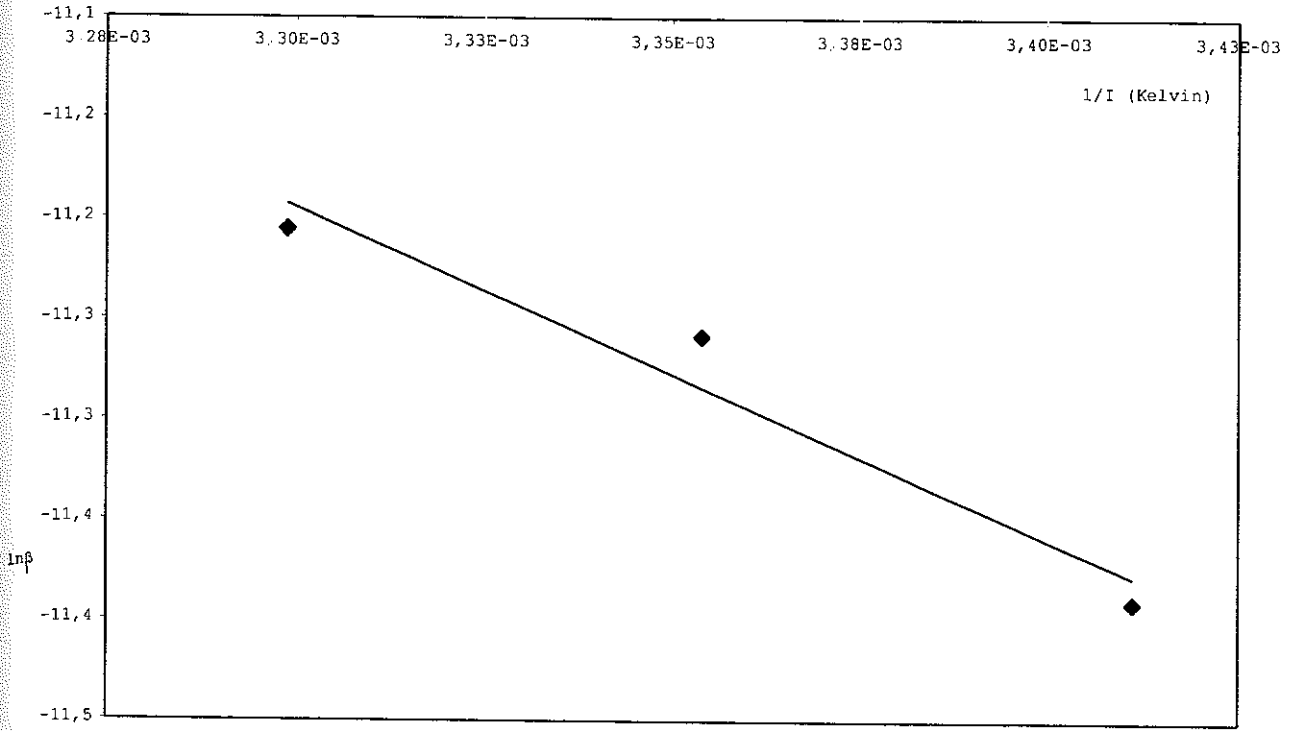
Şekil 3.20 20,0 °C Hg(II)-Nikotinat sisteminde β_1 değerinin grafiksel yoldan bulunması



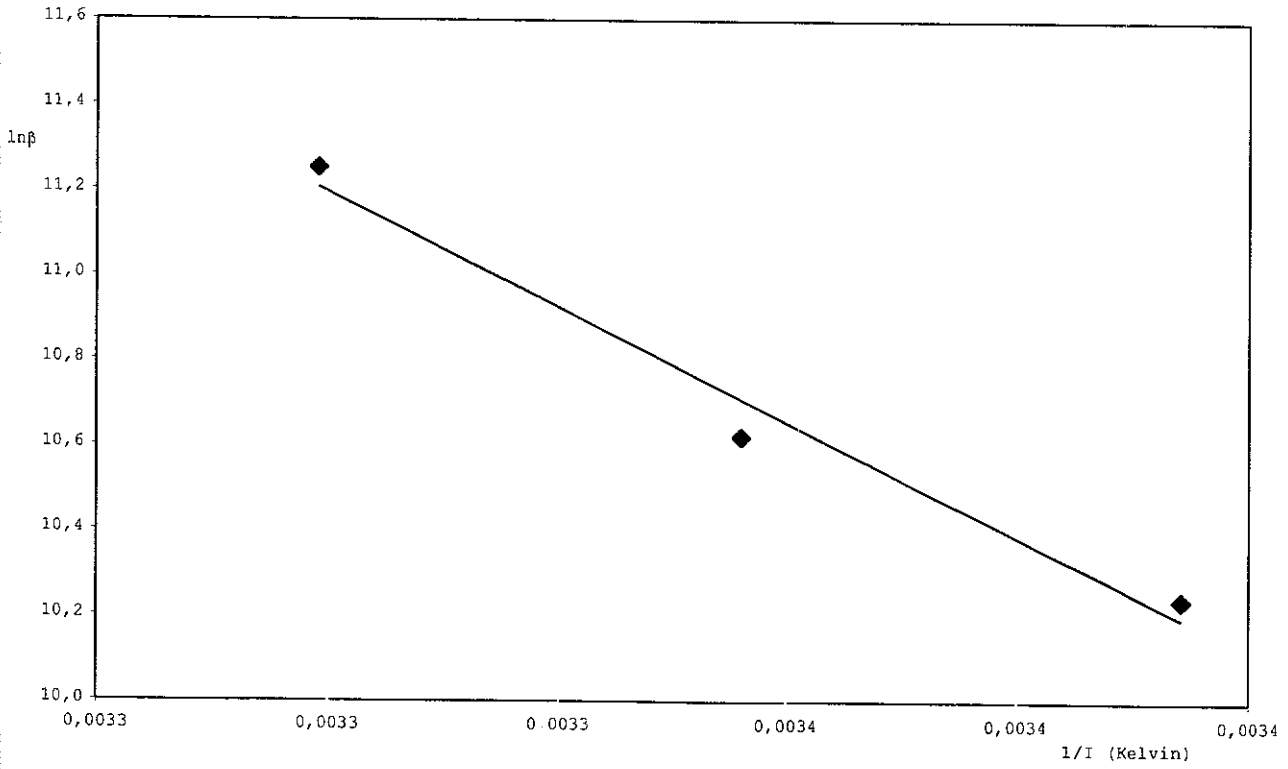
Şekil 3.21 25,0 °C Hg(II)-Nikotinat sisteminde β_1 değerinin grafiksel yoldan bulunması



Şekil 3.22 30,0 °C Hg(II)-Nikotinat sisteminde β_1 değerinin grafiksel yoldan bulunması



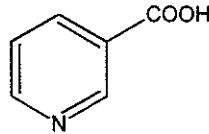
Şekil 3.23 Nikotinic asidin ayrışma tepkimesinin ΔH değerinin grafiksel yoldan bulunması



Şekil 3.24 Hg(II)-nikotinat sisteminde ardışık oluşum tepkimesinin ΔH değerinin grafiksel olarak bulunması.

TARTIŞMA

Nikotinic asidin ayrışma sabitini belirleme çalışmaları farklı ortamlarda yapılmıştır (Shin 1961, Thunus 1966, Christensen vd 1969, Chupakhina vd 1971, Chracchierini vd 1978, Lumme 1957, Mollin vd 1979, Tur'yan vd 1980, Niazi vd 1987). Chupakhina sulu ortamda potansiyometrik yöntemle 25 °C, I=0,2M'da $pK_a=4,60\pm 0,03$, Christensen 25 °C potansiyometrik ölçümlerle $pK_1= 2,07$ ve $pK_2=4,81$, Lumme farklı iyonik şiddetlerde 25 °C'de potansiyometrik yöntemle çalışmış ve I=1,0 M için $pK_1=2,168$ ve $pK_2=4,73$, Tur'yan I=0,5 M'da $pK_1= 3,37$ ve $pK_2=8,07$, Mollin %50 etanol ortamında, I=0,1 M ve 25 °C de $pK_a=2,07$, Chracchierini spektrofotometrik yöntemle, I=0,5 M, 25 °C de $pK_1=4,30$ ve $pK_2=1,6$, Shin 16 °C sulu ortamda $K_a=1,97\times 10^{-5}$ sonuçlarını bulmuşlardır. Görüldüğü gibi çalışmalar birbirinden çok farklı ortamlarda yapılmış, ve doğal olarak araştırmaların sonuçları biribiri ile uyuşmamaktadır. Bazı araştırmacılar asidin tek, bazıları da iki iyonizasyon sabitinin varlığını tespit etmiştir. İki iyonlaşma sabiti bulanlar birinin karboksilat anyonu, diğerinin ise azot üzerinden olduğunu düşünmektedirler. Asidin açık formülü



şeklindedir.

Yaptığımız çalışmada nikotinic asidin sulu ortamda sadece bir iyonizasyon sabiti ölçülebilmektedir. Deney sonuçlarında yapılan hesaplamalarda nikotinat anyonunun perklorik asit ile yapılan titrasyonunda geniş bir derişim aralığında hesaplanan K_a değerleri birbiriyle uyumludur,

ancak yüksek $[H^+]$ derişimlerinde K_a değeri negatif büyüklükler almaktadır. Farklı sıcaklıklarda ve derişimlerde yapılan çalışmaların tümünde aynı durum gözlenmiştir. Sonuç olarak, sadece ilk iyonlaşma sabiti tayin edilebilmekte ancak ikinci iyonlaşma sabiti, ki varsa, kullanılan ortamda ölçülememektedir.

Nikotinat ligandının kompleks oluşumunun incelenmesi nadir toprak elementleri (La^{+3} , Nd^{+3} , Sm^{+3} , Gd^{+3} , Dy^{+3} , Ho^{+3}) ile potansiyometrik yöntemle çalışılmış (Chupakhina vd 1971), Cr(III) metali ile $I=0,5$ M ortamında 25 °C'de Chracchierini 1978'de spektrofotometrik yöntemle çalışmış ve zayıf bir kompleksin varlığını tespit etmiştir. Polarografik yöntemle kurşun(II) ve kadmiyum(II) metalleriyle $I=1,0$ M 30 °C'de kompleks oluşumu Bhasin tarafından incelenmiş ve Cd(II) için β_1 , β_2 , ve β_3 değerleri olarak 20 M^{-1} , 40 M^{-1} , ve 876 M^{-1} , sonuçları bulunmuştur (Bhasin 1978). Yine Cd(II) metali ile Jain polarografik yöntemle 30 °C ve $I=1,0$ M'da oluşan kompleksleri incelemiş ve üç kompleksin varlığını tespit ederek oluşum sabitleri için $1,301$ M^{-1} , $2,176$ M^{-1} , ve $2,982$ M^{-1} , değerlerini bulmuştur (Jain 1979). Ag(I) metalinin 25 °C potansiyometrik yöntemle kompleks oluşumunu Lu araştırmış ve $2,5 \times 10^2$ M^{-1} , ve $1,38 \times 10^4$ M^{-1} olarak iki oluşum sabiti hesaplamıştır (Lu 1981). Tur'yan Ni(II) iyonu ile $I=0,5$ M'da $\beta_1=50 \pm 0,2$ M^{-1} olarak belirlemiş (Tur'yan vd 1980). Bist, Ni(II) ve Cu(II) ile $I=0,1$ M, 30 °C'de potansiyometrik yöntemle kompleks oluşumunu araştırmıştır, sırasıyla $2,03 \pm 0,05$ M^{-1} ve $2,52 \pm 0,02$ M^{-1} olarak bulmuştur. (Bist vd 1989). Chitale polarografik yöntemle 25 °C, $I=1,0$ M'da Pb(II) metali ile çalışmış ve oluşum sabitlerini $\beta_1=17,5$ M^{-1} ve $\beta_2=210$ M^{-2} olarak bulmuştur (Chitale vd 1983).

Cd(II) için yapılan iki çalışmada da şartlar aynı olmasına rağmen farklı sonuçlar bulunmuştur. Bu sistemin potansiyometrik yöntemle incelenmesi yapılmamıştır. Literatür taramasında Zn(II) ve Hg(II) için herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Periyodik çizelgenin d^{10} elektronik konfigürasyonunda olan divalent IIB grubunun katyonlarının kompleks oluşturma afiniteleri, grup üyeleri arasında önemli farklılıklar gösterir. Bunlardan Zn(II) açık bir biçimde sert bir akseptör gibi davranırken, Cd(II) ara-bölgede olma özellikleri taşır. Öte yandan Hg(II) kesinlikle yumuşak bir akseptör olarak davranır. Grup üyeleri arasındaki bu önemli davranış biçimi kompleks oluşumu dengeleri üzerinde açık bir biçimde gözlemlendiği gibi asıl önemli farklılık termodinamik özelliklerde kendini gösterir. Buna göre çinko komplekslerinin oluşumu endotermik (entropik) iken, civa kompleksleri ekzotermik (entalpik) özellik gösterirler. İncelenen sistemlerde, Zn(II) ve Cd(II)'nin nikotinat anyonu ile tek çekirdekli ve çok zayıf kompleksleri oluşmaktadır. Zayıf oluşan kompleks dengelerinin incelenmesinde potansiyometrik merkezi iyon ölçümleri en duyarlı ve sağlıklı sonuçlar verir. Bu iki sistem için de amalgam elektrotları çok iyi sonuç vermektedir. Ölçümler, geniş bir derişim aralığında ve farklı sıcaklık derecelerinde yapıldığında da aynı sonuçlar elde edilmektedir. Tüm oluşum sabitleri olarak, Cd(II) için $29 \pm 2 M^{-1}$ ve Zn(II) için ise $15 \pm 2 M^{-1}$ değerleri bulunmuştur.

Öte taraftan civa(II)-nikotinat sisteminde kompleks oluşumu oldukça kuvvetlidir. Çalışılan derişim aralığında yalnızca ilk mononükleer kompleks oluşmakta β_1 sabiti

duyarlılıkla saptanabilmektedir. Bu sistemin ardışık oluşum sabitini ölçebilmek için ligand derişimini artırmak gerekir. Ancak böyle bir durumda, nikotinic asit derişimi artacağından ve bu asidin sulu ortamdaki çözünürlüğüde az olduğundan kompleks oluşumundan çok nikotinic asidin çökmesi işin içine girmektedir. Bunu önlemenin bir yolu, kuşkusuz ortamın pH'sını yükseltmekle olası olabilir. Ancak bu durumda da civa(II)'nin hidroksil komplekslerinin oluşumu gerçekleşeceğinden ligand derişimi fazla artırılmamaktadır. Sonuç olarak, civa(II)-nikotinat sisteminin ilk tek-çekirdekli kompleksinin oluşumu duyarlılıkla saptanabilmektedir.

Su gibi dielektrik sabiti büyük olan polar çözücülerde sert-sert etkileşimlerde en azından birinci basamak, bir kural olarak, endotermiktir (Ahrland 1973). Bu nedenle kompleks oluşumunda büyük pozitif entropi değişimi gözlenir. Sert akseptör ve donörlerin kompleks oluşumunda metal-su bağı kırılmak için çok enerji gerekir. Metal-ligand bağı oluşumundan açığa çıkan enerji bu miktarı karşılamaz ve net tepkime endotermik olur. Ligandın metale bağlanması ile metal etrafındaki elektrostatik etki azalacağından ve hidrasyon yapısının kompleks oluşumu ile bozulması sonucu metale kuvvetli bağlanmış su molekülleri kompleks oluşumunda açığa çıkacağından sistemin entropisinde artma gözlenir (Ahrland 1973).

O atomu F'den sonra gelen en sert donördür. Karboksilat anyonundaki oksijen donörü ara bölgedeki metallere çok zayıf kompleks oluştururlar ve tepkime endotermik veya çok az ekzotermik olur (Avşar 1979, Avşar 1975).

Yumuşak-yumuşak etkileşimlerin çoğu kovalent karakterlidir (Pearson 1963). Yumuşak akseptör ve donörler sert olanlara göre daha az hidroliz olduklarından metal ile su molekülleri arasındaki hidrasyon bağı da zayıf olur; buna bağlı olarak dehidrasyon enerjisi düşüktür. ΔS° değeri genellikle, metal iyonu çapının büyümesi ve etkin yükünün azalmasıyla iç ve dış koordinasyon küresine bağlanan su moleküllerinin daha az düzenli olmasına neden olur. Sonuç olarak ligand ve su molekülleri yer değiştirdiğinde entropi artışı büyük olmaz. Kovalent bağ oluşumu sonucu açığa çıkan enerji dehidrasyon enerjisinden daha büyük olacağından net tepkime ekzotermik olur. Entalpi değişim değerinin katkısı kovalent bağ oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu durumda bağ enerjisine elektrostatik katkı oldukça düşük olur. Bu anlatılanların tamamı ilk kompleks oluşumu için geçerlidir.

Standart termodinamik fonksiyonların, ΔG° , ΔH° ve ΔS° , değerlerini belirlemek için, tepkime entropisini ya doğrudan kalorimetrik yöntemle ölçmek, ya da kararlılık sabitlerini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak tayin etmek gerekir. Bu çalışmada ikinci yöntemle tepkime ısısı tayin edilmiştir. Serbest enerji, ΔG° , değişimi $\Delta G^\circ = -RT \ln \beta_j$ denklemiyle kolaylıkla bulunur. Entropi değişimi, ΔS° , bilinen $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ifadesinden elde edilir. ΔH° değeri,

$$\frac{d \ln \beta_j}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{-\Delta H^\circ}{R}$$

eşitliğinden yararlanılarak bulundu. $\ln \beta_j$ 'e karşı $1/T$ grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğimi $-\Delta H^\circ/R$ 'yi verir, buradan ΔH° değerine geçildi.

Farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda, karboksilat anyonundaki oksijen üzerinden bağlanan Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının bir kompleks oluşumu yaptığı görülmektedir. Tamamen yumuşak karakterli Hg(II) ile çok kuvvetli tek çekirdekli bir kompleksin oluşumu duyarlıkla incelendi.

Bu araştırmanın sonuçları çizelge 4.1 ve 4.2'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1 Nikotinic asidinin iyonizasyon sabitleri ve termodinamik fonksiyonları

Sistem	T /°C	pK _a	ΔG° / kJ.mol ⁻¹	ΔH° / kJ.mol ⁻¹	ΔS° / J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Nikotinic Asit	20,0	4,95±0,01	27,8±0,1		
	25,0	4,89±0,01	27,9±0,1	14,0±0,1	-48±1
	30,0	4,87±0,01	28,2±0,1		

Çizelge 4.2 Cd(II), Zn(II) ve Hg(II)-Nikotinat sistemleri için 20,0 °C, 25,0 °C ve 30,0 °C'de I=1,0 M iyonik şiddetteki oluşum sabitleri ve termodinamik fonksiyonların değerleri. Verilen hatalar grafik buluntulardaki belirsizliklerdir

Sistem	T /°C	β_1/M^{-1}	$\Delta G^\circ/$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta H^\circ/$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta S^\circ/$ J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Cd(II)-Nik.	20,0	29±2			
	25,0	29±2	-8,3±0,1	~0	28±1
	30,0	29±2			
Zn(II)-Nik.	20,0	15±2			
	25,0	15±2	-6,7±0,1	~0	23±1
	30,0	15±2			
Hg(II)-Nik.	20,0	2,8±0,1x10 ⁴	-24,9±0,1		
	25,0	4,1±0,1x10 ⁴	-26,3±0,1	75,0±0,1	338±1
	30,0	7,7±0,1x10 ⁴	-28,4±0,1		

SONUÇ

- 1- Nikotinic asidin birinci ayrışma sabiti, sulu ortamda, birim iyonik şiddette, 20,0 °C, 25,0 °C ve 30,0 °C'de potansiyometrik yöntemle ölçüldü ve sırasıyla pK_a : 4,95; 4,89 ve 4,87 olarak bulundu.
- 2- Nikotinat ligandının Cd(II) ve Zn(II) ile yukarıda belirtilen ortam ve sıcaklıklarda kompleks oluşumu incelendi, tek çekirdekli ve çok zayıf bir kompleksin varlığı belirlenerek grafiksel yöntemle tüm oluşum sabitleri olarak çalışılan sıcaklıklarda sırasıyla 29 ± 2 ve $15 \pm 2 \text{ M}^{-1}$ sonuçları bulundu.
- 3- Nikotinat ligandının Hg(II) ile kompleks oluşumu incelendi ve tek çekirdekli kuvvetli bir kompleksin varlığı belirlenerek, grafiksel yöntemle 20,0, 25,0 ve 30,0 °C 'de tüm oluşum sabitleri olarak, sırasıyla $2,7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, $2,8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, $4,1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ değerleri bulundu.

ÖZET

Bu araştırmada ilk olarak, nikotinic asidin ayrışma sabiti ile Cd(II), Zn(II) ve Hg(II) metal iyonlarıyla oluşturduğu ardışık kompleks oluşum dengeleri sulu ortamda, sabit iyonik şiddette, I=1,0 M, potansiyometrik yöntemle araştırılmıştır.

Ayrışma sabitinin belirlenmesi için ölçümler farklı derişimlerde I=1,0 M'a ayarlanmış v₀(ml) hacmindeki S çözeltilisine, **T** çözeltilisinden artan hacimlerde ilave edilerek yapılmış ve potansiyel değerleri ölçülmüştür. S ve **T** çözeltililerinin derişimleri

S :C mM Sodyum Nikotinat C=10;8;5 mM
(1000-C) mM NaClO₄

T :10,3 mM HClO₄
990 mM NaClO₄

Deneysel verilerden, Nernst denklemi

$E_H = E_H^{\circ} + E_j + \frac{RT}{F} \ln[H^+]$, kullanılarak $[H^+]$ derişimi,

hidrojenin standart indirgenme potansiyeli ve sıvı-temas potansiyelleri bilinince (çizilen grafiklerden, örneğin 20,0 °C için şekil 3.4'den) duyarlılıkla bulunabilir. Burada,

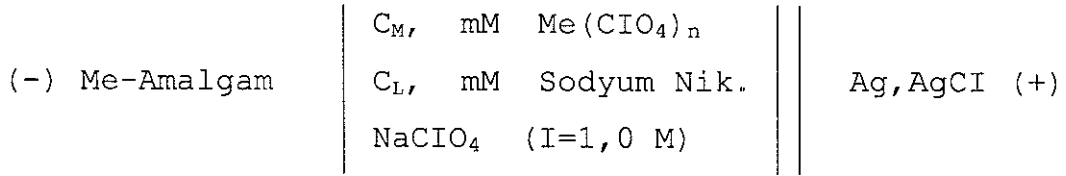
$K_a = \frac{[H^+](C_L - C_H + [H^+])}{C_H - [H^+]}$ eşitliğinden iyonlaşma sabiti

hesaplanır. Çalışılan sıcaklıklarda K_a için 20,0±0,1 °C; 25,0±0,1 °C; 30,0±0,1 °C'de sırasıyla 1,13x10⁻⁵ M⁻¹, 1,29x10⁻⁵ M⁻¹, 1,36x10⁻⁵ M⁻¹ sonuçları bulunmuştur.

Cd(II) ve Zn(II) katyonlarının nikotinat anyonu ile kompleks oluşumu metal iyonu ölçümü esasına dayalı olarak,

Hg(II) sistemi için ise cam eletrot kullanılarak potansiyometrik ölçümler $20,0 \pm 0,2$ °C; $25,0 \pm 0,2$ °C; $30,0 \pm 0,2$ °C'de yapılmıştır.

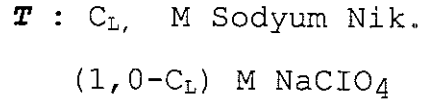
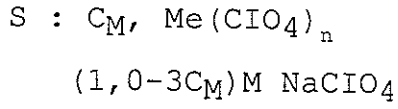
Potansiyometrik ölçümlerde metal derişimleri Cd(II) sistem için $5,0; 10,0; 15,0$ mM, Zn(II) sistemi için $10,0; 15,0; 20$ mM olarak alınmıştır. Burada, serbest metal derişimi, kadmiyum ve çinko amalgam elektrodlarıyla belirlenmiştir. Kullanılan galvanik hücre düzeneği aşağıdaki gibidir:



Me: metal iyonunu, n: metal iyonun yükünü göstermektedir.

Titrasyon işlemine başlamadan önce ve ölçme sırasında saflaştırılmış azot gazı ile tepkime ortamı inert hale getirilmiştir. Ortamın buharlaşma yolu ile değişmemesi için azot gazı $1,0$ M'lık NaClO_4 çözeltisinden geçirilmiştir. Bu koşullar altında ve çalışılan sıcaklıkta hazırlanan amalgam elektrodun Nernst denklemine uygunluğu da kontrol edilmiştir.

Öçümler titrasyon şeklinde düzenlenmiş olup, titrasyon v_0 (ml) hacmindeki S çözeltisine, **T** çözeltisinden bilinen hacimde, v (ml), ilave edilmiş ve her ilavede potansiyel değişimi dengeye gelene kadar beklenip ölçümler alınmıştır. S ve **T** çözeltilerinin bileşimi:



şeklindedir.

Denel verilerden oluşum sabitlerinin hesabı grafiksel metotla yapılmıştır. Ortama hiç ligand eklenmediğinde hücrenin elektromotor kuvveti,

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

denklemleri ile ifade edilir. Burada, C_M metal iyonu derişimi, E_{RE} referans yarı hücrenin potansiyeli, E_M° metal iyonunun standart indirgenme potansiyelidir.

Ortamda ligand var iken hücrenin potansiyeli,

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

şeklindedir. Burada, $[M]$ serbest metal iyonu derişimidir. E_2 değeri ve seyreltme faktörü,

$$S.F = 2,303 \frac{(8,314 \text{ J / K.mol}) (273,15 + t) \text{ K}}{96480 \text{ J x 2}} \log \left(\frac{v_0 + v}{v} \right), E_1 \text{ değerinden}$$

çıkarılarak ligand ilavesi ile oluşan gerçek potansiyel derişimi, E_M için

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

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

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

$$\frac{C_M}{[M]}=X=1 + \sum_{j=1}^N \beta_j [L]^j \quad \text{denklemini gereği, Cd(II) ve Zn(II)}$$

metalleri nikotinat anyonu ile çok zayıf bir kompleks oluşturduğundan, bu tür sistemlerde bütün titrasyon boyunca $C_L=[L]$ durumu geçerli olur. $j=1$ iken $C_M/[M]$ 'in $C_L=[L]$ karşı çizilen grafiğinden elde edilen doğrunun eğimi bize doğrudan β_1 değerini vermektedir. Bu yöntemle her iki metal için üç farklı sıcaklıkta oluşum sabitleri hesaplanmış ve $20,0 \pm 0,1$ °C, $25,0 \pm 0,1$ °C ve $30,0 \pm 0,1$ °C'de Cd(II) için 29 ± 2 M⁻¹ ve Zn(II) için 15 ± 2 M⁻¹ sonucu bulunmuştur.

Hg(II)-nikotinat sisteminde işler elektrot olarak cam elektrot kullanılmıştır. Potansiyometrik titrasyon şeklinde yürütülen deneyler de serbest asit miktarı ölçülerek ligand derişikliğine, oradan da oluşum sabitlerine geçilmiştir. Prensip olarak zayıf asitlerin anyonları olan pek çok ligand için bu yöntem uygulanır ve serbest ligand derişikliğinin belirlenmesinde çok genel bir yöntem olarak geniş bir uygulama alanı bulur. Bu sistemde ölçüm için aşağıdaki düzenek kullanılmıştır:

Ag, AgCl (-)	C_M , mM	Hg(ClO ₄) ₂	Cam Elektrot (+)
	C_L , mM	Sodyum Nik.	
	C_H , mM	HClO ₄	
		NaClO ₄ (I=1,0 M)	

Titrasyon biçiminde yapılan deneylerde iki büret kullanılmış, T_1 ve T_2 çözeltilerinin eşit hacimlerini bir S çözeltisinin v_0 hacmine katmak suretiyle yapılmıştır. Kullanılan T_1 ve T_2 çözeltilerinin bileşimleri aşağıda sunulmuştur.

S : C_M , mM Hg(ClO ₄) ₂	T_1 : $C_L=82,66$ mM Sodyum Nik.
C_H , mM HClO ₄	(1000-82,66) mM NaClO ₄
(1000-3 C_M) mM NaClO ₄	
	T_2 : 2 C_M mM Hg(ClO ₄) ₂
	(1000-6 C_M) mM NaClO ₄

Metal iyonu derişimleri 2,765 mM; 5,530 mM; 8,295 mM ve 11,060 mM olarak alınmıştır.

Serbest hidrojen derişimi (1.27) denkleminde, serbest ligand derişimi (1.32) denklemiyle, toplam asit derişimi denklem (1.30), ligand sayısı, \bar{n} , ise denklem (1.33) yardımı ile hesaplanmıştır. Asit sabiti K_a önceki çalışmalarda ölçülmüş ve oluşum sabitinin hesaplanması bölüm (1.2.1.2) de izah edildiği gibi yapılmıştır. Çizilen grafik ve yapılan hesaplamalarda Hg(II)-nikotinat sisteminde sadece tek-çekirdekli ve kuvvetli bir kompleksin varlığı gözlenmiştir. Tek çekirdekli kompleks oluşumlarında izlenen yol yine (1.13) denklemi ne dayanarak $j=1$ iken denklem $\frac{1}{n} = 1 + \frac{1}{\beta_1[L]}$ halini almakta ve burada $1/\bar{n}$ 'nin

1/[L]'e karşı çizilen grafiğinde doğrunun eğimi $1/\beta_1$ değerini vermektedir. Çalışılan derişim aralığında herhangi sistematik bir sapma gözlenmemiştir. Çalışılan sıcaklıklarda hesaplanan β_1 değeri: 20,0 °C'de $2,7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$; 25,0 °C'de $4,1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$; 30,0 °C'de $7,7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Çalışmanın son bölümünde termodinamik fonksiyonların, ΔG° , ΔH° ve ΔS° , değerleri hesaplandı. Serbest enerji, ΔG° , değışimi, $\Delta G^\circ = -RT \ln \beta_j$ denkleminle bulundu. Entropi değışimi, ΔS° , bilinen $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ifadesinden elde edildi. ΔH° değeri ise

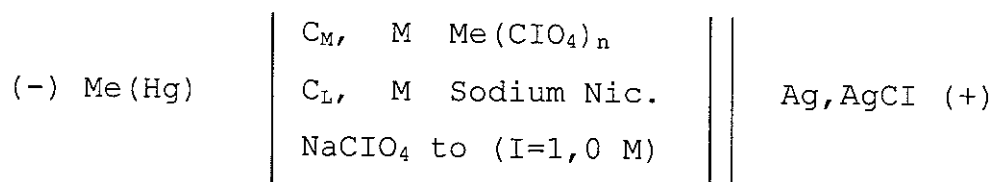
$$\frac{d \ln \beta_i}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-\Delta H^\circ}{R}$$

bağıntısından yararlanılarak grafiksel yöntemle belirlendi.

SUMMARY

In this study, the determination of dissociation constant of nicotinic acid has been made and the step-wise stability constants with Zn(II), Cd(II) and Hg(II) have been determined in an aqueous medium of unit ionic strength with sodium perchlorate as an inert electrolyte at 20.0 ± 0.1 °C, 25.0 ± 0.1 °C and 30.0 ± 0.1 °C. Potentiometry has been the main technique used for studying the complex formation in the medium stated.

The complex formation equilibria of nicotinic acid with Zn(II) and Cd(II) have been carried out via the central ion measurements by means of a cadmium and zinc amalgam electrodes. Potentiometric titrations were performed with three different values of C_M , i.e 5.0; 10.0 and 15.0 mM for Cd(II), 10.0; 15.0 and 20.0 mM for Zn(II). The e.m.f of the following galvanic cell was measured.

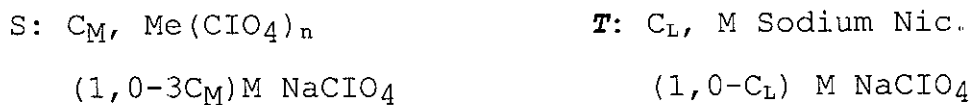


Here, Me: denotes the metal ion, n: the valence of metal ion.

Before and during the titrations the solutions were deaerated and mixed by a stream of purified nitrogen gas. To obtain the correct vapour pressure, the nitrogen gas first bubbled through a 1,0 M NaClO₄ solution. In the same manner it has been checked that the cadmium and zinc

amalgam electrodes obeys the Nernst's law at each studied temperature.

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:



The stability constants were evaluated by graphical method as described below:

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

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

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

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

Where $[M]$ is the free metal ion concentration. Here, E_{RE} is the potential of reference half-cell and E° the standard reduction potential of Cd(II) or Zn(II). After the addition of the ligand, E_1 and dilution effects, S.F = $2,303 \frac{(8,314j / K.mol) (273,15 + t)K}{96480j \times 2} \log \left(\frac{v_0 + v}{v} \right)$, must be subtracted from E_2 in order to find the real potential changes, i.e.

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

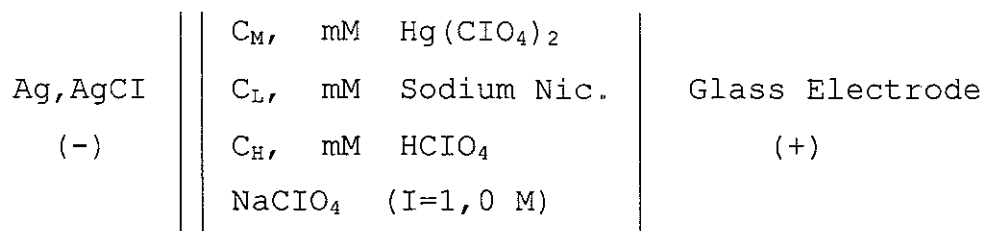
The function X , $X=C_M/[M]$, was obtained from this equation, as described before.

Here, it's assumed that only the mononuclear complexes exist and the activity coefficients do not vary during the measurements.

Cd(II) and Zn(II) ions form very complexes in studied concentrations. For these systems, $C_L=[L]$ is valid during the titrations. According to equation, $\frac{C_M}{[M]}=X=1 + \sum_{j=1}^N \beta_j [L]^j$, when $j=1$, the slope of $C_M/[M]$ vs. $[L]=C_L$ graph directly gives us the formation constant. The stability constants of Cd(II) and Zn(II) were found to be at 20.0 °C, 25.0 °C and 30.0 °C 29 ± 2 and $15 \pm 2 \text{ M}^{-1}$ respectively.

Glass electrode was used as working electrode for Hg(II)-nicotinate system. The potentiometric measurements were carried out with four titration series as $C_M=2.765 \text{ mM}$, 5.530 mM , 8.295 mM and 11.060 mM . Measurements were performed as titrations with constant metal ion and acid medium at 20.0 °C, 25.0 °C and 30.0 °C.

The emf of the following cell was measured:



Equal but increasing volumes of solutions T_1 and T_2 were added from piston burettes to v_0 (ml) of solution S. Solution S, T_1 and T_2 had the composition given below.

S : C_M , mM $Hg(ClO_4)_2$ T_1 : $C_L=82,66$ mM Sodium Nic.
 C_H , mM $HClO_4$ (1000-82,66) mM $NaClO_4$
(1000- $3C_M$) mM $NaClO_4$

T_2 : $2C_M$, mM $Hg(ClO_4)_2$
(1000- $6C_M$) mM $NaClO_4$

The emf of the above cell can be written as

$$E_H = E_j + E_M^\circ + \frac{RT}{nF} \ln[H^+]$$

where E_H° is the cell constant, E_j the liquid junction potential and $[H^+]$ the free hydrogen ion concentration. The liquid junction potential depends on $[H^+]$. In the calculation of constants, the free ligand concentration, $[L]$ and the ligand number \bar{n} were obtained from

$$[L] = K_a \frac{C_H - [H^+] - [OH^-]}{[H^+]} \quad \text{and} \quad \bar{n} = \frac{C_L - C_H + [H^+] - [OH^-] - [L]}{C_M}$$

where $[H^+]$ can be measured according to

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

Here, K_a , the acidity constant of nicotinic acid, under the prevailing condition was determined separately. Once the corresponding values of $[L]$ and \bar{n} are known, the constants can be evaluated easily. The graphical evaluation of the

constants indicates the formation of only one mononuclear complex. If only the first complex is formed, according to equation $\frac{1}{\bar{n}} = 1 + \frac{1}{\beta_1[L]}$, a plot of $1/\bar{n}$ against $1/[L]$ gives a straight line with slope of $1/\beta_1$. No systematic deviations were observed between the different titration series applied.

In conclusion, the thermodynamic functions, ΔG° , ΔH° and ΔS° , have been determined. The free energy changes ΔG° , was calculated from the stability constants β_1 according to equation, $\Delta G_j^\circ = -RT \ln \beta_j$ and the entropy changes ΔS° from the relationship $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. ΔH° values are estimated from the relationship

$$\frac{d \ln \beta_i}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-\Delta H^\circ}{R}$$

by determining the stability constants at 20.0 °C, 25.0 °C and 30.0 °C.

KAYNAKLAR

- AHRLAND, S. 1973. Thermodynamics of the Stepwise formation of Metal-Ion Complexes in Aqueous Solution. *Structure and Bonding*, 15, 167, Berlin.
- AVŞAR, E. 1975. Thermochemical Studies on the Formation of Some Pseudohalide Complexes in Aqueous Solution (Diss.). University of Lund, Lund, 29 pp.
- AVŞAR, E. 1979. Kobalt(II), Mangan(II) ve Demir(III) Azotür komplekslerinin Ardışık Oluşumunun Potansiyometrik Yöntemle İncelenmesi. Doçentlik Tezi, İ.T.Ü, İstanbul, 126 ss.
- BATES, R.G. 1958. Electrometric pH Determination, *John Wiley & Sons. Inc.*, New York, 380 pp.
- BHASİN, 1978. Polarographic Behaviour of the Complexes Formed by Pb(II) and Cd(II) with Nicotinate Ion. *Journal of Indian Chem. Soc.*, 55, 1307-08, India.
- BIST, J.P.S., N, P.S. BIST and SING S.P. 1989 Studies on Mixed Ligand Complexes of Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Cd(II) with 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid & anthranilic acid/nicotinic acid. *Indian J. of Chem.* Vo.28A, September, 810-812
- BJERRUM, N. 1915. Kgl. Danske Videnskab. Selskabs Skrifter, *Naturvidenskab. Math. afdel*, 12, 4, Sweden.
- BJERRUM, J. 1941. Metal Amine Formation Aqueous Solution (Diss.). P. Haase and son, Copenhagen, 24 pp.
- CHUPAKKHİNA, R.A., KOLOBREVA, E.N. AND SEREBRENNİKOV, V.V 1969 Comparison of the Spectroscopic Characteristics of the Crystal Hydrates of rare-earth Element Nicotinate with Their Stability Constants. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 14, 7, 515, Russian.
- CHRACCHIERİNİ, E., GIUSEPPO D., MARINO, A. and GIORGIO, A., 1978. The Reaction of Chromium(III) with Nicotinic Acid and Isonicotinic Acids. *Ann. Chim. (Rome)*, 67, (7-8), 547-56, Italy.
- CHRISTENSEN, J.J., IZATT, R.M., WRATHALL D.P. and HANSEN, L.D., 1969. Thermodynamics of Proton Ionization in Dilute Aqueous Solution. Part XI. pK , ΔH° and

- ΔS° Values for Proton Ionization from Protonated Amines at 25 °C. *J. Chem. Soc. (A)*, 1212. USA.
- CHITALE, V.K., PITRE, K.S., 1983. Ternary Complexes of Pb(II) with Itaconic and Nicotinic Acid: a Polarographic Study. *Can. J. Chem.* 61, 1941. Canada.
- COTTON, F.A. and WILKINSON, G., 1972. Advanced Inorganic Chemistry, Interscience-Wiley, 1399 pp.
- DURST, R.A., 1969. Ion Selective Electrodes, *National Bureau of Standards, Spec. Publ.*, 314. USA.
- FRONAEUS, S., in JONASSEN, H.B. and WEISSBERGER, A., 1963, *Technique of Inorg. Chem.*, Vol.1, Chap.1. Sweden, 580 pp.
- HANCOCK, R.D. 1996. Hard and Soft Acid-Base Behavior in Aqueous Solution. *J. of Chem. Educ.* 73, 7, 654-661, USA.
- HUNT, J.P. 1963. Metal Ions in Aqueous Solution, *Benjamin Inc.*, New York, 850 pp.
- IVES, D.J.G. and Janz, G.J., 1961. Reference Electrodes, Academic Press, New York&London, 320 pp.
- JAIN, D.S. 1979. Electrochemical Behaviour of Cadmium in the Combined Presence of Glucanate and Nicotinate at the Dropping Mercury Electrode. *J. Electrochem. Soc.*, India. 28(4), 227-8, India.
- JORGENSEN, C.K., 1963. Inorganic Complexes, Academic Press, London, 422 pp.
- LEDEN, I. 1943. Potentiometrisk undersökning av några kadmium salters komplexitet (Diss.), Gleerupska bokhandeln, Lund, 13 pp.
- LU, S., 1981. Determination of Stability Constants of Silver Nicotinic Acid Complexes by emf Method. *Hua Hseish Hsueh Pao*, 39(1), 13-16 China.
- LUMME, P.O., 1957 Ionization and Ultraviolet Absorption of 2-3 and 4-pyridine carboxylic acid. *Suomen Kem.*, B30, 168, Finland.

- MOLLIN, J. and KUCEROVA, T. 1979. Acid-base Properties and Isomerism of Nicotinic Acid. *Chem. Zvesti*, (1), 52-56.
- Niazi, M.S.K., and MOLLIN, J. 1987. Dissociation Constants of Some Amino Acids and Pyridinecarboxylic Acids in Ethanol-H₂O Mixtures. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 2605-2610, Japan.
- PEARSON, R.G. 1963. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85, 22, 3533, U.S.A.
- PEARSON, R.G. and MAWBY, R.J., 1967. *Halogen Chemistry*, Vol.3, 55, Academic Press, London.
- ROSSOTTI, F.J.C. and ROSSOTTI, H. 1961. The Determination of Stability Constants. *Mc Graw-Hill*, London.
- SHIN, S. 1964. Dissociation Constant of Some Photographic Addition Agents. *Bull. Soc. Sci. Photo. Japan*, 11, 5-10, Japan.
- SIDWICK, N.V. 1950. The Chemical Elements and Their Compounds. *Oxford University Press*, 1117, 4, Oxford.
- SMITH, R.M. and MARTELL, A.E., 1976. *Critical Stability Constants*, Vol.4, Plenum Press, London.
- THUNUS, J. 1966. Dissociation Constants of Pyridinemonocarboxylic Acids and Monosulfonic Acids. *J. Pharma. Belg.*, 21(9-10), 491-504, France.
- TUR'YAN, Y. I. And MOSKATOV, I.I., 1980. *Zh. Neorg. Khim.*, 25(10), 2742-50, Russian.
- VOGEL, A.I. 1961. A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis. Third Edition, 335, London.
- VOGEL, A.I. 1989. A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis, London.
- WILLIAMS, R.J.P. and HALE, J.D., 1966. The Classification of Acceptors and Donors in Inorganic Reactions. *Structure Bonding*, 1, 249, Oxford.

YATSIMIRRSKII, K.B. and VASIL'EV, V. P., 1960. Instability
Constnats of Complex Compounds, *Pergamon Press*,
Oxford.

YOUNG, T.F., et al, in Hamer, W. J., 1959. The Structure of
Electrolytic Solutions, *Wiley*, New York.

ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında Çorum'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Çorum'da tamamladı. 1985 yılında girdiği Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Eğitimi Kimya Bölümün'den 1990 yılında Kimya Öğretmeni ünvanı ile mezun oldu. 1990-1992 yılları arasında Eskişehir ve İzmit'te öğretmen olarak çalıştı. 1992 yılında Akdeniz Üniversitesi Kimya Anabilim Dalına Fiziksel-Kimya asistanı olarak girdi. Ekim 1992-Eylül 1994 yılları arasında, Akdeniz Üniveritesi Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. Yine aynı üniversitede, Şubat 1995'da doktora eğitimine başladı.

Halen aynı üniversitede araştırma görevlisi olarak görevine devam etmektedir.