



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ketonil-civa kloro komp. oluşum
sab. pot. olarak sapt.

Yüksek Lisans Tezi

Hüsnü Cankurtaran

R 361
78

AX

Kimya

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

361
78

65

KETONİL - CİVA KLORO KOMPLEKSLERİNİN OLUŞUM
SABİTLERİNİN POTANSİYOMETRİK OLARAK SAPTANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYAGER HÜSNÜ CANKURTARAN

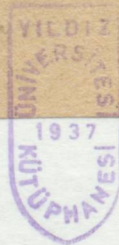
İSTANBUL 1990

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
GENEL KİTAPLIĞI

R 361

78

Kot :
Alındığı Yer : Fen Bil. Enst.
Tarih : 12.12.1990.....
Fatura :
Fiatı : 10.000 TL.....
Ayniyat No : 1/28.....
Kayıt No : 47401.....
UDC : 54 378.242.....
Ek :



YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



KETONİL - CİVA KLOORO KOMPLEKSLERİNİN OLUSUM
SABİTLERİNİN POTANSİYOMETRİK OLARAK SAPTANMASI

78

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYAGER HÜSNÜ CANKURTARAN

İSTANBUL 1990

İÇİNDEKİLER

ÖZET

SUMMARY

I. GİRİŞ

Konunun Özgeçmişi 1

II. TEORİ

Çalışmalarında bana yön veren, destekleyen yönetici

hocam sayın Doç.Dr. Şule Aycan'a teşekkürlerimi sunarım.

Yapılan Çalışmalar 4

Ocak 1990

II.3 Potansiyometrik Tepremler 7

II.4 Mikrobiyolojik Potansiyometrik

Yapılan Çalışmalar 9

III. DENEYİN TANIMLANMASI 14

IV. DENEYİN BÖLÜMÜ

IV.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Araçlar .. 16

IV.2 İşlem 17

IV.3 Deneysel Sonuçlara ve Değerlendirmelere 18

KAYNAKLAR 42

İÇİNDEKİLER

ÖZET

SUMMARY

I.	GİRİŞ	
	Konunun Özgeçmişi	1
II.	TEORİ	
II.1	Komplekslerle ilgili Dengeler	2
II.2	Kararsızlık Sabitlerinin Deneysel Tayin Yöntemleri	4
II.3	Potansiyometrik Titrasyonlar	7
II.4	Stabilite Sabitlerinin Potansiyometrik Metodla Tayini	9
III.	ELEKTRODUN TANITILMASI ??.....	14
IV.	DENEYSEL BÖLÜM	
IV.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Aygıtlar ..	16
IV.2	İşlem	17
IV.3	Deney Sonuçları ve Değerlendirilmesi.....	18
	KAYNAKLAR	42

ÖZET

Asidik sulu ortamda civa(II) iyonlarının alkil metil ketonlarla reaksiyona girerek, bir değerlikli katyonlar oluşturduğu bilinmektedir.

Çalışmamızda etil metil keton ile civa(II)'den oluşan katyonun, kloro kompleksine ilişkin oluşum sabitleri, gümüş-civa pasta elektrodu kullanılarak, potansiyometrik yöntemle saptanmıştır. Oluşum sabitlerine, çözücü dielektrik sabitinin etkisini araştırmak için, deneyler değişik etil alkol konsantrasyonlu ortamlarda gerçekleştirilmiştir.

In order to investigate the effect of the dielectric constant of the solvent on the formation constants, the experiments were carried out in solution with different ethyl alcohol concentrations.

SUMMARY

It has been known that mercuric ions react with alkyl methyl ketenes in aqueous media and form mono valent cations.

In our work, the formation constants for the chloro complex of the cation which is formed in the reaction of ethyl methyl ketene with mercuric ions were determined by means of the potentiometric method and by using a silver-mercury paste electrode. In order to investigate the effect of the dielectric constant of the solvent on the formation constants, the experiments were carried out in solution with different ethyl alcohol concentrations.

I. GİRİŞ

Konunun Özgeçmişi

Geçen yüzyılın sonlarından beri aseton ile civa (II) iyonları arasında bir reaksiyon olduğu bilinmektedir. Pasterneck/1/, Ni^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının aseton ile oluşturduğu kompleksleri, Friedman ve Plane/2/ de aseton-su karışımındaki Cu^{2+} iyonunun solvatasyonunu incelemişler ve bu metal iyonları ile aseton arasında bir reaksiyonun varolmadığını, ancak aseton moleküllerinin bu iyonları koordine ettiğini göstermişlerdir. Civa(II) iyonları olması durumunda ise koordinasyondan daha ileri bir reaksiyonun meydana geldiğini saptamışlardır.

Miano ve Plane/3/, nitrik asitli ortamda, civa (II) ve aseton karışımlarının Raman spektrumlarına dayanarak civa(II) ve aseton arasında 1:1 oranında bir reaksiyon olduğunu saptamışlardır.

Aseton ile civa(II) arasındaki reaksiyon üzerinde yapılan çalışmalardan sonra Fernandez ve arkadaşları /4/ civa(II) klorür çözeltisine eşit hacimde aseton katarak sodyum hidroksitle titre etmişler ve civa(II) klorüre eşdeğer oranda baz harcandığını bulmuşlardır. Buna dayanarak da reaksiyonda civa(II) klorüre eşdeğer proton olduğunu önermişlerdir.

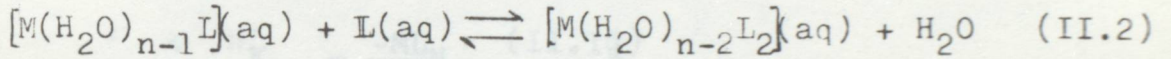
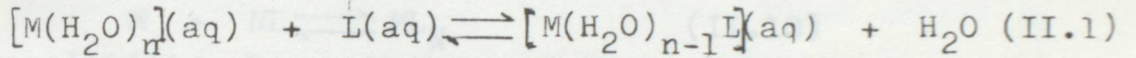
Tural/5/, civa(II), aseton ve $HClO_4$ içeren çözeltilerde civa(II) iyonuna ait difüzyon akımının, zamanla azalarak sifıra düştüğünü bulmuştur. Ürünün polarografik özelliklerini inceleyerek, ürünün organociva tuzları gibi davrandığını göstermiştir. pH ölçmelerinden giderek her civa(II) iyonu için bir iyon-gram proton oluştuğunu saptamıştır. Aynı çalışmalarını diğer bazı ketonlarla da tekrarlayarak asetonunkine benzer sonuçlar elde etmiştir.

Diğer bazı araştırmacılar da UV, IR ve Raman spektroskopik yöntemlerinden yararlanarak bu organociva bileşiklerinin yapısını aydınlatmışlardır./6,7/

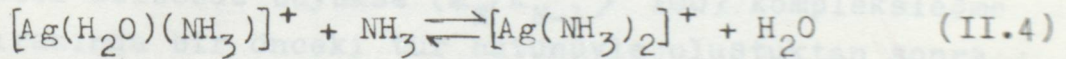
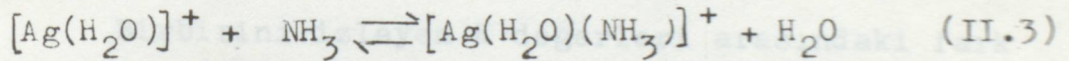
II. TEORİ

II.1 Komplekslerle ilgili Dengeler

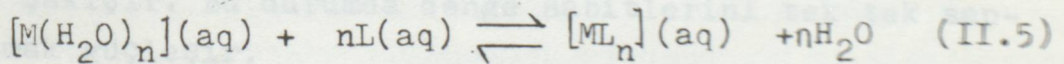
Koordinasyon bileşikleri, bir metal iyonunun ya da molekülün çevresinin, bunlara kovalent bağlarla bağlı molekül yada iyonlarla belirli bir düzene göre sarılmasıyla oluşan bileşiklerdir. Sulu çözeltide bulunan metal iyonları su molekülleri tarafından sarılmıştır ve metal iyonları hidrate durumdadır. Örneğin, Ag^+ iyonları sulu çözeltide başlıca $[Ag(H_2O)_2]^+$ biçiminde bulunur. ortamda başka donör atomlar varsa, metalin koordine ettiği su molekülleri bu gruplar ile basamaklı bir biçimde yer değiştirir ve sonuç olarak yeni bir kompleks oluşur. Genel olarak sulu çözeltideki kompleks oluşumu



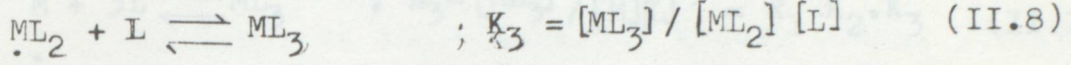
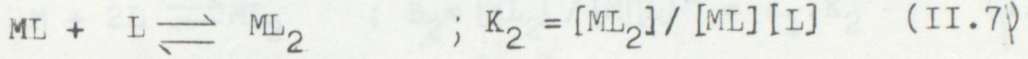
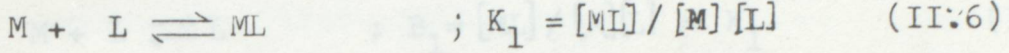
biçiminde yürür. Örneğin, Ag^+ iyonları içeren bir çözeltide amonyak konsantrasyonu arttırılırsa, su molekülleri basamak basamak amonyak molekülleri ile yer değiştirirler.



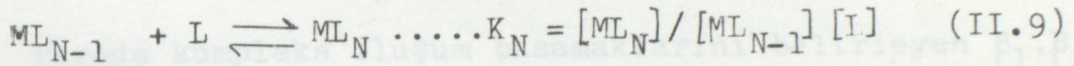
Basamaklı olarak ilerleyen kompleks oluşum reaksiyonu genel olarak,



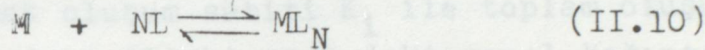
biçiminde yazılabilir. Su moleküllerini göz önüne almazsak maksimum koordinasyon sayısı N olan bir metal iyonunun bir L ligandı ile kompleks oluşturması aşağıdaki aşamalardan geçer.



·
·



$K_1, K_2, K_3, \dots, K_N$ denge sabitlerine ara basamak oluşum veya kararlılık sabitleri adı verilir. Eğer kompleks oluşumu tek bir basamak halinde düşünülürse;



yazılabilir. Bu reaksiyonun denge sabiti

$K_T = \frac{[ML_N]}{[M] [L]^N}$ (II.11)

olur. K_T 'ye toplam kararlılık sabiti adı verilir ve

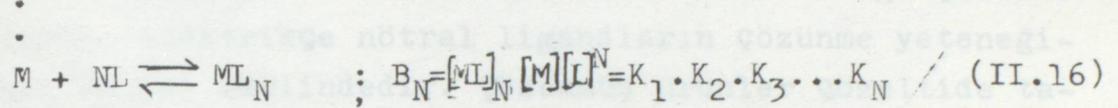
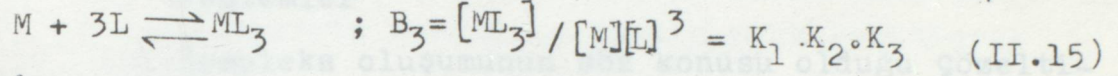
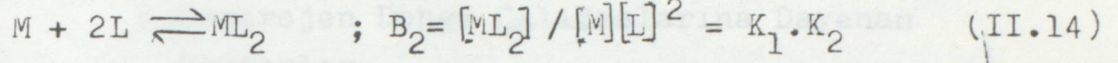
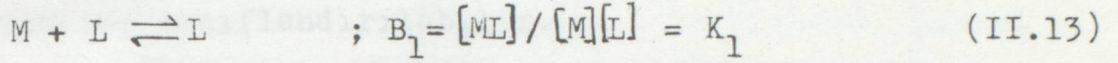
$K_T = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots\dots K_N$ (II.12)

yazılabilir.

Birbirini izleyen K degerleri arasındaki fark yeter derecede büyükse ($K_N / K_{N-1} > 100$) kompleksleşme sırasında bir önceki tür bütünüyle oluştuktan sonra bir sonraki tür ortaya çıkar. Eğer sabitler arasındaki fark küçükse çeşitli kompleks türlerin varoluşları çakışır. Bu durumda denge sabitlerini tek tek saptamak güçleşir.

Kararlılık sabitinin değeri, dengedeki türlerin bağıl konsantrasyonunu gösterir. Büyük kararlılık sabitleri, kompleks konsantrasyonunun kompleksi oluşturan bileşenlerin konsantrasyonuna oranla daha büyük olduğunu belirtir. Eğer denge sabiti kompleksin oluşumu lehinde ise kompleksin kararlı olduğu söylenebilir.

Kompleks oluşumundaki denge ilişkileri başka bir biçimde de gösterilebilir.



Burada kompleks oluşum basamaklarını belirleyen $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots, \beta_n$ denge sabitlerine toplam oluşum veya kararlılık sabitleri adı verilir. Bazı durumlarda dengenin bu biçimde belirtilmesi daha kullanışlı olmaktadır. Ara-basamak oluşum sabiti K_i ile toplam oluşum sabiti β_i arasındaki ilişki aşağıdaki genel bağıntı ile verilir.

$$\beta_k = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_k = \sum_{i=1}^{i=k} K_i \quad (II.17)$$

Kompleksin oluşum veya kararlılık sabitlerinin bilinmesi, belirli bir ortamda hangi tür kompleksin oluşabileceği konusunda bilgi verir./8/

II.2 Kararsızlık Sabitlerinin Deneysel Tayin Yöntemleri

Kompleks partiküllerinin kararsızlık sabitlerinin tayin yöntemleri iki gruba ayrılabilir. Kompleksleşme reaksiyonuna katılan partiküllerin birinin yada birden fazlasının denge konsantrasyonunun direkt olarak tayini yöntemleri (çözünürlük, potansiyometri, vs.) birinci, kompleks oluşumla meydana gelen sistemlerin fizikokimyasal özelliklerindeki (optik dansite ve elektriksel iletkenliklerdeki değişimler, vs.) değişimlere dayanan yöntemler de ikinci gruba girer. Kademeli kompleks oluşumu söz konusu olduğunda, denge konsantrasyonlarının direkt olarak hesaplanması için bu yöntemler kullanılamaz.

Birinci Grup Yöntemler

Birinci grubun kapsadığı yöntemler aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir.

A.Heterojen Denge Çalışmalarına Dayanan Yöntemler

1.Kompleks oluşumunun söz konusu olduğu çözeltilerde, elektrikçe nötral ligandların çözünme yeteneğinin tayini şeklindedir. Çözünmüş ürünler çözeltide tanecikler oluşturur ve bu tanecikler kompleks teşekkülüne katılırlar.

2.Birbiri ile karışmayan iki çözeltili (basit olarak su ve bazı organik çözücüler) arasındaki kompleks taneciğinin veya ligand-merkezi iyon dağılımının incelendiği dağılma yöntemidir.

3.İyon değiştirici reçine ve çözeltili arasındaki ligand veya merkezi iyon dağılımının incelendiği iyon değiştirici yöntemidir.

Bu yöntemler tarafından kararsızlık sabitlerinin tayini için uygun heterojen dengelerin merkezi iyonu, ligandı veya kompleksi kantitatif olarak incelenir ve heterojen sistemin denge sabiti tespit edilir. Herhangi bir fazdaki komponentlerin denge konsantrasyonları bu sabitin nümerik değerinden hesaplanır.

B.Elektrometrik Yöntemler

Çözeltideki partiküllerin denge konsantrasyonlarının tayini için aynı elementin farklı oksidasyon hallerindeki iyonları arası veya serbest metal ve çözeltideki metal iyonları arası denge çalışmalarını bu yöntemler içinde verebiliriz.

1.Potansiyometrik Yöntem

Seçilmiş uygun bir elektrod yardımıyla ligand veya merkezi iyonun denge konsantrasyonunu ölçmekten ibarettir. Yöntem ilerde ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

2. Polorografik yöntem.

Kompleks oluşum ürünlerinin varlığında ve yokluğunda polorografik eğrinin şekli tarafından, kararsızlık sabitlerinin tespit edilmesi mümkündür. Belli şartlar altında potansiyel ve konsantrasyon ölçülmesiyle, komplekslerin formül ve kararsızlık sabitleri tayin edilebilir.

C. Birinci Grubun Diğer Yöntemleri

1. Kinetik Yöntem

Kompleks ürünlerin varlığında ve yokluğunda kompleks partikülün denge dissosiasyonunun, komponentlerden birini içeren herhangi bir reaksiyonun hızının ölçülmesi esasına dayanır.

2. Donma Yöntemi

Yavaş kompleks oluşumu, reaksiyonların denge çalışmaları için kullanılabilir. Komplekslerin veya kompleks iyonların dissosiasyon ürünlerinin konsantrasyonlarının tayini için izleyiciler kullanmak çok yararlıdır.

3. Kolorimetrik Yöntem

Kompleks oluşumuna katılan partiküllerden biri ile dengedeki; renk veren bileşiği kapsayan çözeltinin optik dansitesi tayini yoluyla, reaksiyon ürünlerinin denge konsantrasyonları tayin edilebilir. Böylece, örneğin; SCN^- iyonları içeren çözeltinin optik dansitesi ile demir iyonlarının denge konsantrasyonu bulunabilir. veya renk veren indikatörlerin davranışlarına ait çalışmalarda, hidrojen iyonlarının denge konsantrasyonları bulunabilir.

4. Biyolojik Yöntem

Yaşayan organizmanın (örneğin kurbağa kalbi) belirli organlarının fonksiyonları üzerine, bazı iyonların denge konsantrasyonlarının etkisine ait çalışmalar

biyolojik yöntemin esasıdır. İyi incelenmiş iyonun denge konsantrasyonu, kompleks oluşumu ile sistemde meydana gelen değişimler yoluyla tayin edilebilir.

5. Radyoaktif İzleme Yöntemi

Çözeltideki kompleks iyonun ve basit hidrate katyonun izotop değişikliğinin hızının ölçümü radyoaktif izleme yöntemidir.

Bu yöntemlerden başka, buhar basıncı ölçülmesi, elektroforez, kalorimetri, ultrasonik absorpsiyon, ışık dağılım metodu, dielektrik polarizasyon, ultrasantrifügasyon, kaynama ve donma noktası, magnetik susseptibilite, optik ve magneto-optik rotasyon, nükleer magnetik rezonans, Raman ve infrared spektroskopisi yöntemleri ile de benzer çalışmalar yapılabilir./9,10/

II.3 Potansiyometrik Titrasyonlar

Potansiyometrik titrasyonda esas, reaksiyon sonunun elektromotor kuvvetindeki değişimlerden yararlanılarak tespit edilmesidir. Titre edilen sistemin gerilimini doğrudan tayin etmek mümkün değildir. Bu yüzden iki elektrodan oluşmuş bir pilin gerilimi ölçülür. Bu gerilim iki elektrodun gerilimleri arasındaki farktır. Titrasyonu yapılacak çözeltiye indikatör elektrod denilen uygun bir elektrod, referans elektrod ile birlikte daldırılır. Referans elektrod doğrudan veya bir tuz köprüsü ile birlikte kullanılabilir. Referans elektrodun gerilimi tayin edilen maddenin veya standart maddenin konsantrasyonundan bağımsız olduğu halde, indikatör elektrodun gerilimi bunlara bağlı olarak değişir. Referans elektrodun gerilimini E_R ile gösterirsek; oluşan pilin deneysel olarak ölçülen gerilimi (V) elektrodların E_I ve E_R gerilimleri arasındaki farka eşit olur.

$$V = |E_I - E_R| \quad \text{II (18)}$$

Referans elektrodun E_R gerilimi sabit olduğundan deneysel olarak ölçülen V geriliminin titrasyon çözelti-

sinin hacmine karşı değişimini gösteren eğri ile çalışma elektrodunun E_i geriliminin titrasyon çözeltisinin hacmine karşı değişimini gösteren eğri aynı biçimdedir ve titrasyon eğrisi olarak her ikisi de kullanılabilir.

Potansiyometrik titrasyon eğrileri hemen hemen S şeklindedir. Eğrinin dönüm noktası civarına gelinceye kadar potansiyel değişimleri ilave edilen standart hacmine oranla daha yavaş bir şekilde artar. Fakat titrasyon eğrisinin yeterince dik olmadığı durumlarda genellikle daha duyarlıdır. Son noktasına göre simetrik eğrilerde dönüm noktasına kadar yapılan titrasyon hatası rastlantısaldır. Simetrik olmayan eğrilerde ise eşdeğer nokta ile dönüm noktası arasında belirli bir fark vardır. Fakat yeterince dik olan eğrilerde, bu ihmal edilebilir. İndikatör elektrodun E_i gerilimi hesaplanarak eşdeğer nokta gerilimi yukarıda verilen formül yardımıyla bulunabilir. Ancak bu tür hesaplamalar genellikle aktiflik ve kompleksleşme etkileri ve ara yüzey temas gerilimleri nedeniyle gerçek değerlerden farklıdır. Bu yüzden uygulamada, eşdeğer nokta gerilimi, eşdeğer nokta bileşimine karşılık olan bir çözelti ile deneysel olarak tespit edilir. Potansiyometrik titrasyonlarda girişimler daha azdır ve geniş bir pH ve iyonik kuvvet aralığı içinde çalışmak mümkündür. /8,11/ Titrasyonun dönüm noktası bilindiği gibi $E-V$, $\Delta E/\Delta V$, $\Delta^2 E/V^2$ grafiklerinden olmak üzere üç yöntemle bulunabilir.

Potansiyometrik titrasyonlar nötralleşme, çökme, redoks ve kompleksleşme titrasyonları şeklinde sınıflandırılabilir. /12,13/

Kompleks oluşum titrasyonlarında, metal elektrod lar ve membran elektrod lar, çözünebilir kompleks oluşumu reaksiyonlarında dönüm noktasını tespit için kullanılmaktadır. /14,15/

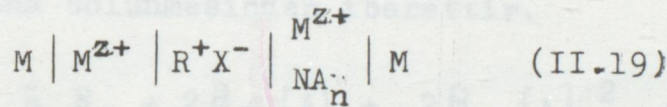
Potansiyometrik yöntem eski bir yöntem olmasına rağmen yeni elektrod ların /16,17,18,19/ önerilmesi ve

başarıyla kullanılmasıyla birlikte en çok başvurulan yöntemlerden biri olmaya devam etmektedir.

II.4 Stabilite Sabitlerinin Potansiyometrik Metodla Tayini

Bu yöntem her zaman başarıyla kullanılır. Metalik ve Amalgam elektrodlar, oksidasyon redüksiyon sistemleri, cam elektrodlar v.s. Potansiyometrik yöntemle kararsızlık sabitleri ölçülmesinde kullanılabilir. Yöntem, hidrojen iyonları konsantrasyonunun potansiyometrik olarak ölçülmesine uygun bütün çelat bileşiklerine uygulanabilir. Kompleks ve çelat yapıcılar asit yada baz olabildiği için, kompleks oluşumuyla pH da değişir. Bu tür tayinlerde incelenen sisteme uygun bir teknik kullanılır. Yani ligandın fazlasını kullanarak yapılan titrasyonlar olduğu gibi metal iyonlarının fazlasının kullanıldığı metodlarda vardır.

Aşağıdaki pil için Elektromotor kuvvetini yazarsak;



Bu pilin bölmelerinden biri metalin tuzunun çözeltilisini içerir. Elektromotor kuvveti eşitliği

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_M}{[M]} \quad (II.20)$$

şeklinde yazılabilir. C_M , metal tuzunun toplam konsantrasyonudur. $[M]$, kompleks oluşumu sonunda bölme-deki metal iyonlarının denge konsantrasyonudur (II.20) eşitliğinde logaritmali terim kompleks oluşum derecesi Φ dir. Sonuç olarak

$$\ln \Phi = \frac{nF}{RT} E \quad (II.21)$$

Kompleks oluşum derecesinin logaritması ve konsantrasyon pilinin elektromotor kuvveti orantılı ola-

rak bulunmuştur. Sonuç olarak, pH'nın veya elektromotor kuvvetinin, buna bağlı olarak ligandın denge konsantrasyonunun potansiyometrik olarak ölçülmesi mümkündür. Bu durumda potansiyometrik titrasyon çeşitli şekillerde yapılabilir. Ürünlerin titrasyonunda, örneğin asidik metal kompleks tuzu çözeltisine bazik ligand çözeltisi ilave edilirse pH değişir.

Bu bilgilerden, ligandın denge konsantrasyonunun ve oluşum fonksiyonunun hesaplanması mümkündür. Birbiri ardından gelen kararlılık sabitlerinin, bilinen oluşum fonksiyonlarından yararlanılarak hesaplanması ile ilgili olarak birçok çalışma yapılmıştır.

Oluşum fonksiyonlarından, kararlılık sabitlerinin hesabı için başka yöntemler de vardır. K.Paulsen, Bjerrum ve J.Poulsen, oluşum fonksiyonlarından kararlılık sabitlerinin bulunması için basit bir yöntem önerdiler. Bu, oluşum fonksiyonunun ligandın denge konsantrasyonuna bölünmesinden ibarettir.

$$\frac{\bar{n}}{A} = \frac{\beta_1 + 2\beta_2 [A] + 2\beta_3 [A]^2 + \dots}{1 + \beta_1 [A] + \beta_2 [A]^2 + \beta_3 [A]^3 + \dots} \quad (\text{II.22})$$

Eşitlik şu şekilde yazılabilir.

$$\frac{\bar{n}}{[A]} = f \quad (\text{II.23})$$

Ligand konsantrasyonu sıfıra gittiğinde f'de β_1 'e yaklaşır.

$$\lim_{[A] \rightarrow 0} f = \beta_1 \quad (\text{II.24})$$

f- [A] eğrisi üzerinde [A] = 0 ekstrapolasyonu yapılırsa β_1 değeri bulunabilir. (II.22) eşitliğini düzenleyerek,

$$\frac{f-\beta_1}{[A]} = \frac{2\beta_2+3\beta_3 [A] - \beta_1^2 - \beta_1\beta_2 [A] - \beta_1\beta_3 [A]^2 + \dots}{1+\beta_1 [A] + \beta_2 [A]^2 + \beta_3 [A]^3 + \dots} \quad (\text{II.25})$$

ve (II.23) eşitliğini göz önüne alırsak;

$$\lim_{[A] \rightarrow 0} \frac{f-\beta_1}{[A]} = 2\beta_2 - \beta_1^2 \quad (\text{II.26})$$

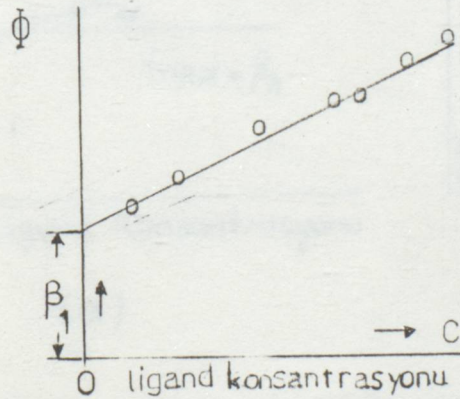
ifadesini elde edebiliriz. Böylece β_2 'nin aynı yöntemle hesaplanması mümkün olur.

En fazla kullanılan metodlardan biri de Leden meto-
dudur. Bu metod, denge sabitleri ya da miktarlar arasın-
da basit bağlantılar kurmak, ligandın sıfır konsantrasyonu
içinde yeni $\bar{\Phi}$ fonksiyonları elde etmekten ibarettir.

Aranan değerler grafiksel ekstrapolasyonla bulu-
nur. Bu fonksiyonlar şu şekilde oluşturulabilir.

$$\bar{\Phi}_1 = \frac{\bar{\Phi}-1}{[L]} = \beta_1 + \beta_2 [L] + \beta_3 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^{n-1} \quad (\text{II.27})$$

$\bar{\Phi}_1$ ordinat, $[L]$ apsis ekseninde gösterilerek elde edilen
doğrunun $[L] = 0$ noktasına ekstrapolasyonu ile β_1 değeri
bulunur. Şekil (1)



Şekil.(1) Leden metoduyla β_1 birinci denge sabitinin saptanması

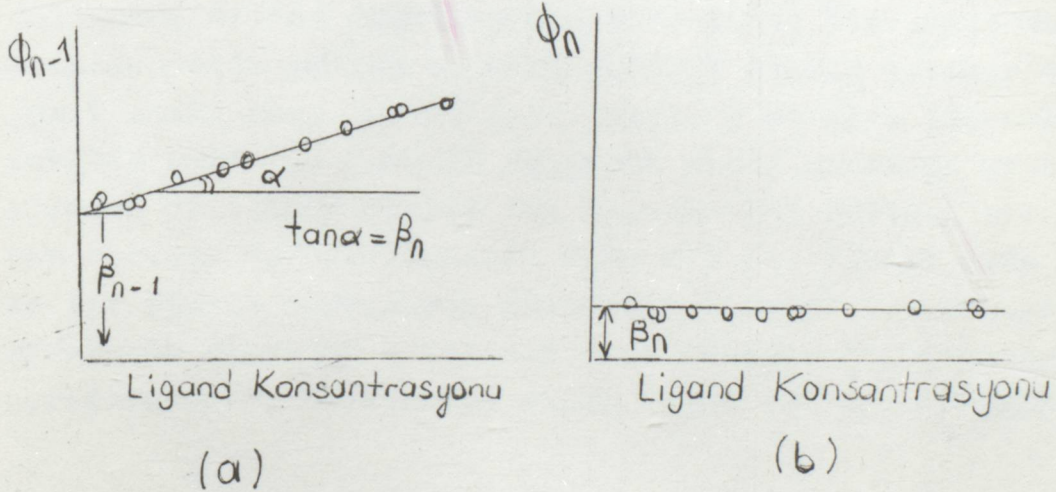
Şimdi yeni bir fonksiyon verilebilir,

$$\Psi_2 = \frac{\Psi_1 - \beta_1}{[L]} = \beta_2 + \beta_3 [L] + \dots + \beta_n [L]^{n-2} \quad (II.28)$$

Ψ_2 ile $[L]$ arasında çizilen grafikte ordinatı kesen nokta β_2 değerini verir. Aynı yöntemle değişik fonksiyonlar yazabiliriz.

$$\Psi_i = \frac{\Psi_{i-1} - \beta_{i-1}}{[L]} = \beta_i + \beta_{i+1} [L] + \dots + \beta_n [L]^{n-1} \quad (11.29)$$

Bu şekilde bütün denge sabitleri tespit edilebilir. Bu fonksiyonun sondan bir önceki fonksiyonu tanjantı β_n 'e eşit olan bir doğru verir ve fonksiyonun son değeri yatay bir doğru şeklindedir. Yani son olarak oluşturulan Ψ_n fonksiyonunu bir değişim göstermez. Bunun ordinatı kestiği nokta da β_n 'i verir. (Şekil 2)



Şekil.(2) Leden metoduyla son(β_n) ve sondan bir önceki (β_{n-1}) denge sabitlerinin saptanması

Lineer olmayan ekstrapolasyonla elde edilen fonksiyonların değerleriyle yapılan daha sonraki hesaplamalarda yetersizlik görülebilir. Her yeni β değeri önceki β değerinin hatalarını içerir. Bu yüzden en gerçek β değerleri β_1 ve β_2 , en gerçek dışı değerler son değerlerdir.

Sabitlerin bulunması için, çeşitli ekstrapolasyon yöntemleri kullanıldığında, ele geçirilen sabitlerin doğruluğunun kontrol edilmesi gerekir. Bunun için diğer yöntemlerle (çözünürlük gibi) elde edilen değerlerle karşılaştırılır. Hatalar istatistik özelliktedir. Bu yüzden bulunan sabitlerin kontrolü gerekir. /10,20/

III.ELEKTRODUN TANITILMASI

Amalgam elektrodlar bazı üstünlükleri nedeniyle metal elektrodlardan üstün tutulmaktadır. Çünkü bu tip elektrodlar, saf metal - metal iyonu elektrodlarına oranla, daha hızlı olarak dengeye ulaşırlar. Aynı zamanda aktiviteleri çok yüksek olduğundan saf metalik halde kullanılamayan bazı metallerin, civa ile amalgamlaştırılması sonucu aktiviteleri azaltılabilir ve böylece daha kullanışlı halde sokulabilirler. Buna ek olarak saf metal elektrodlarda çok düşük orandaki yabancı maddelerin elektrod potansiyelinde çok büyük değişmelere neden olmasına karşılık amalgam elektrodlarda bu hatalar minimum düzeyde olur. /21,30/

Skobets ve Kavetskii /22/ küresel bir Ag-Hg elektrodu, Cooke /23/ civaya batırılmış gümüş teli, Shapovah /24/ amalgamlaştırılmış gümüş tel elektrodu ile çalışmışlardır. Son yıllarda amalgam elektrodlarla ilgili birçok çalışma sürdürülmektedir. /25,26,27/

Denemelerde kullanılan gümüş-civa pasta elektrodu, gümüş nitrat çözeltisinin hidrokinon ile indirgenmesinden elde edilen metalik gümüşün eterle yıkanıp organik atıklardan ayrıldıktan sonra, % 60 civa içerecek şekilde civa ile havanda ezilerek pasta kıvamına getirilmesi ve içinde platin tel bulunan iki bölmeli bir cam boruyla doldurulmasıyla elde edildi. Yüzeyi daha sonra bir spatül yardımıyla düzeltildi. Şekil (3) Denemeler sırasında elektrod yüzeyinin aynı şekilde düzeltilmesi gerekmektedir. Elektrodun alanı 0.407 cm^2 dir. /28,29/

IV. DEKREYSEL MÖLÜM

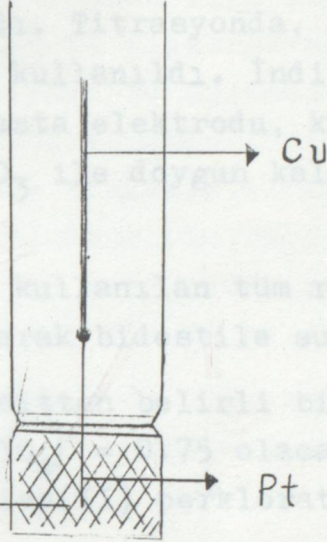
IV.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Aygatlar

Potansiyel ölçmeleri, Metrohm Heriseau E 510 pH metre ile yapıldı. Titrasyonda, Metrohm E 415 otomatik titratör kullanıldı. İndikatör elektrod olarak gümüş - cıva pasta elektrodu, karşılaştırmalı elektrodu olarak da ikt, ile doymuş kalomel elektrod kullanıldı.

Deneylerde kullanılan tüm reaktifler analitik saflıktadır. Su distile edilmiştir ve kullanılmıştır.

Cıvalı) cıvalı) belirli bir tartım alınıp, Hg^{2+} $(0.1M)$ $(0.1M)$ olarak şekilde perklorik asitli stok çözeltisi hazırlanır. saf $HgCl_2$ 'den belirli bir tartım alınarak $10^{-2}M$ olarak şekilde hazırlanır.

Ag-Hg
Pastası



Şekil (3) Ag - Hg Pasta Elektrodu

IV. DENEYSEL BÖLÜM

IV.1 Kullanılan Kimyasal maddeler ve Aygıtlar

Potansiyel ölçümleri, Metrohm Heriseau E 510 pH metre ile yapıldı. Titrasyonda, Metrohm E 415 otomatik titratörü kullanıldı. İndikatör elektrod olarak gümüş - civa pasta elektrodu, karşılaştırma elektrodu olarak da KNO_3 ile doymun kalomel elektrod kullanıldı.

Denemelerde kullanılan tüm reaktifler analitik saflıktadır. Su olarak bidestile su kullanılmıştır.

Civa(II) oksitten belirli bir tartım alınıp, $\text{Hg}^{2+} = [0.1]$, $[\text{HClO}_4] = 0.75$ olacak şekilde perklorik asitte çözülerek civa(II) perklorat stok çözeltisi hazırlanmıştır.

NaCl çözeltisi, saf NaCl 'den belirli bir tartım alınarak 10^{-2}M olacak şekilde hazırlandı.

Yukardaki çözeltiler hazırlanmadan önce, katı maddeler etüvde en az 1 gün bekletildi.

IV.2 İşlem

Titrasyondan önce civa(II) iyonları ile etil metil keton reaksiyona sokularak ketonil (RHg^+) katyonunun oluşması sağlandı. Bunun için stok civa (II) perklorat çözeltisinden 10 ml alınarak üzerine 5 ml etil metil keton ilave edildi. Bu durumda $[\text{keton}]/[\text{civa}] = 55$ olmaktadır. Reaksiyonun tamamen bittiğinden emin olmak için bu karışım 1 gece bekletildi. Çözeltinin deney hacmine (50 ml) tamamlanması bu süre sonunda yapılmıştır. Çünkü reaksiyon hızının keton ve asit konsantrasyonuna birinci mertebeden bağlı olduğu bilinmektedir. /5/

Bu çözeltilerden 5 ml alınarak 50 ml'ye tamamlandı. Son durumdan HClO_4 konsantrasyonu 1.5×10^{-2} olmaktadır.

Çalışmamızda alkol yüzdesi % 20, % 40, % 60 ve % 80 olan çözeltiler kullanılmıştır.

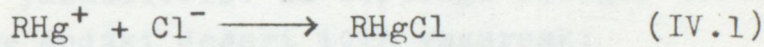
Titrant olarak kullanılan NaCl çözeltisi 10^{-2} M olduğundan, titrasyon süresince iyon şiddeti yaklaşık olarak sabit kabul edilebilir. Çünkü alınan civa (II) perklorat çözeltisi 2×10^{-3} M konsantrasyonundadır. Elde edilen potansiyel değerleri ilave edilen NaCl çözeltisinin hacmine karşı grafiğe geçirildi. Titrasyonun hızı, çözeltinin dengeye ulaşması amacıyla dakikada yaklaşık 1 ml olarak seçildi.

IV.3 DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Civa (II iyonlarıyla etil metil keton arasındaki reaksiyon oluşturulduktan sonra, NaCl çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır. Tablo 1,2,3,4,5 Potansiyel ve hacim değerlerini göstermektedir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesiyle karakteristik olan, "S" şeklinde eğriler elde edilmiştir. (Şekil 4,5,6,7,8) Grafiklerden görüldüğü gibi her civa (II) iyon gramı başına bir iyon-klorünün karşı geldiği anlaşılmaktadır. Dönüm noktalarının doğru bir şekilde bulunabilmesi için $\Delta E/\Delta V$ türev eğrileri çizilmiştir.

Titrasyon eğrilerinden giderek kompleksin kararlılık sabitlerini bulabiliriz.

Kompleksleşme reaksiyonunu



şeklinde yazabiliriz.

$$K = \frac{[\text{RHgCl}]}{[\text{RHg}^+][\text{Cl}^-]} \quad (\text{IV.2})$$

Eşdeğerlik noktasında;

$$[\text{RHg}^+] = [\text{Cl}^-]$$

olacağından,

$$K = \frac{[\text{RHgCl}]_{\text{esd}}}{[\text{RHg}^+]^2} \quad (\text{IV.3})$$

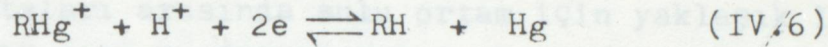
$$[\text{RHg}^+] = \sqrt{\frac{[\text{RHgCl}]_{\text{esd}}}{K}} \quad (\text{IV.4})$$

Eşdeğerlik noktasından sonra herhangi bir noktada;

$$[\text{RHg}^+]_x = \frac{[\text{RHgCl}]_x}{K [\text{Cl}^-]_x} \quad (\text{IV.5})$$

olarak alınabilir.

Öte yandan, indikatör elektrot olarak kullanılan pasta elektrot, ketonil-civa katyonunun bir elektrodu gibi davrandığından, potansiyel RHg^+ iyonunun konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. H. Tural /5/, bu katyonun polarografik indirgenme mekanizmasını incelediğinde, bu katyonun asitli sulu ortamda $\text{pH} \leq 2$ olduğunda iki elektronlu, tek basamaklı



reaksiyonuyla gösterilen bir indirgenmeye uğradığını saptamıştır. Buna dayanarak elektromotor kuvveti eşitliğini,

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \log [\text{RHg}^+] \quad (\text{IV.7})$$

şeklinde yazabiliriz. Bu eşitliği eşdeğer nokta ve herhangi bir andaki değeri için yazarsak;

$$E_{\text{eşd}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \log \frac{[\text{RHgCl}]_{\text{eşd}}}{K} \quad (\text{IV.8})$$

$$E_x = E^0 + \frac{RT}{2F} \log \frac{[\text{RHgCl}]_x}{K [\text{Cl}^-]_x} \quad (\text{IV.9})$$

ΔE potansiyel farkını elde edersek;

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \log K^{1/2} + \log [\text{RHgCl}]_{\text{eşd}}^{1/2} - \log [\text{RHgCl}]_x + \log [\text{Cl}^-]_x \quad (\text{IV.10})$$

Buradan,

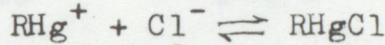
$$\log K^{1/2} = \frac{2F E}{RT} - \log [\text{RHgCl}]_{\text{eşd}}^{1/2} + \log [\text{RHgCl}]_x - \log [\text{Cl}^-]_x \quad (\text{IV.11})$$

ifadesini bulabiliriz. $[\text{RHgCl}]_x$, $[\text{Cl}^-]_x$, $[\text{RHgCl}]_{\text{eşd}}$ ve

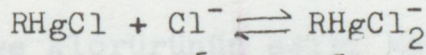
ΔE farkları grafik değerlerinden kolaylıkla hesaplanabilir. Eğrinin plato bölgesinden alınan 10 değerle hesaplanan log K değerleri Tablo (6) da verilmiştir.

Elde edilen değerler civa (II) ile etil metil ketonun asitli ortamdaki reaksiyonu sonucu bir değerkli bir katyon oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 2×10^{-3} M'lık civa (II) çözeltisinde % 99-% 101 lik titrasyon noktaları arasında sulu ortam için yaklaşık 180, % 80 alkollü ortamda 210 mV kadar olan potansiyel farkı sağlam bir kompleksin oluştuğunu göstermektedir.

Arabasamak oluşum sabitlerini hesaplamak amacıyla kompleks oluşum basamaklarını yazarak, uygun bir ψ fonksiyonu elde edebiliriz;



$$K_1 = \frac{[\text{RHgCl}]}{[\text{RHg}^+][\text{Cl}^-]} = \beta_1$$



$$K_2 = \frac{[\text{RHgCl}_2^-]}{[\text{RHgCl}][\text{Cl}^-]} = \beta_2 = K_1 \cdot K_2$$

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{RHgCl}_2^-]}{[\text{RHg}^+][\text{Cl}^-]^2}$$

$$K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \frac{[\text{RHgCl}_n^-]}{[\text{RHg}^+][\text{Cl}^-]^n} = \beta_n \quad (\text{IV.12})$$

Toplam RHg^+ konsantrasyonu,

$$\sum [\text{RHg}^+] = [\text{RHg}^+] + [\text{RHgCl}] + [\text{RHgCl}_2^-] + \dots + [\text{RHgCl}_n^-]$$

$$\psi = \frac{\sum [\text{RHg}^+]}{[\text{RHg}^+]} = 1 + \beta_1 [\text{Cl}^-] + \beta_2 [\text{Cl}^-]^2 + \dots + \beta_n [\text{Cl}^-]^n$$

$$\psi - 1 = \beta_1 [\text{Cl}^-] + \beta_2 [\text{Cl}^-]^2 + \dots + \beta_n [\text{Cl}^-]^n$$

$$\frac{\psi - 1}{[Cl^-]} = \beta_1 + \beta_2 [Cl^-] + \dots + \beta_n [Cl^-]^n \quad (IV.13)$$

(IV.7) eşitliğini göz önüne alarak herhangi bir andaki ve başlangıçtaki elektromotor kuvveti eşitliklerini 25°C için yazarsak;

$$E_B = E^0 + 29.58 \log \Sigma [RHg^+] \quad (IV.14)$$

$$E_x = E^0 + 29.58 \log [RHg^+] \quad (IV.15)$$

(IV.14) ile (IV.15) eşitlikleri birbirinden çıkarılırsa;

$$\frac{\Delta E}{29.58} = \log \frac{\Sigma [RHg^+]}{[RHg^+]} = \log \psi$$

$$\psi = 10^{\Delta E / 29.58}$$

elde edilir.

Denge klorürünün aşırı katılan klorür yanında ihmal edilmesiyle plato bölgesinden on değer alınarak $[Cl^-]$, ψ , $\psi - 1 / [Cl^-]$ hesaplandı. (Tablo.7,8,9,10,11) Daha sonra $\psi - 1 / [Cl^-] - [Cl^-]$ grafikleri çizildi. (Şekil 9, 10,11,12,13) Elde edilen doğruların $[Cl^-] = 0$ noktasındaki değerinden β_1 , eğiminden ise β_2 değerleri hesaplandı. (Tablo 12,13)

Tablo.(1) Etil metil keton için 10^{-2} M NaCl ile titrasyonda E - V değişimi(Alkolsüz)

NaCl(ml)	E(mV)	NaCl(ml)	E(mV)	NaCl(ml)	E(mV)
0.0	-162	10.0	-44	21.0	15.5
1.0	-152	11.0	-24	22.0	17
2.0	-143	12.0	-15	23.0	18.5
3.0	-134	13.0	- 9	24.0	19.5
4.0	-127	14.0	- 3	25.0	20.5
5.0	-119	15.0	2	30.0	25.5
6.0	-112	16.0	5		
7.0	-104	17.0	8.5		
8.0	- 92	18.0	11.5		
9.0	- 75	19.0	13		
9.5	- 61	20.0	14.5		

Tablo.(2) Etil metil keton için 10^{-2} M NaCl ile titrasyonda E - V değişimi(% 20 Alkollü)

NaCl(ml)	E(mV)	NaCl(ml)	E(mV)	NaCl(ml)	E(mV)
0.0	-142	10.0	-23	21	28
1.0	-137	11.0	- 8	22	29
2.0	-131.5	12.0	3	23	30
3.0	-124.5	13.0	9	24	31
4.0	-118.5	14.0	14	25	32
5.0	-111.5	15.0	17	30	37
6.0	-104	16.0	20		
7.0	- 94	17.0	22		
8.0	- 80	18.0	24		
9.0	- 54	19.0	26		
9.5	- 37	20.0	27		

Tablo.(3) Etil metil keton için $10^{-2}M$ NaCl ile titrasyonda E - V değişimi (% 40 Alkollü)

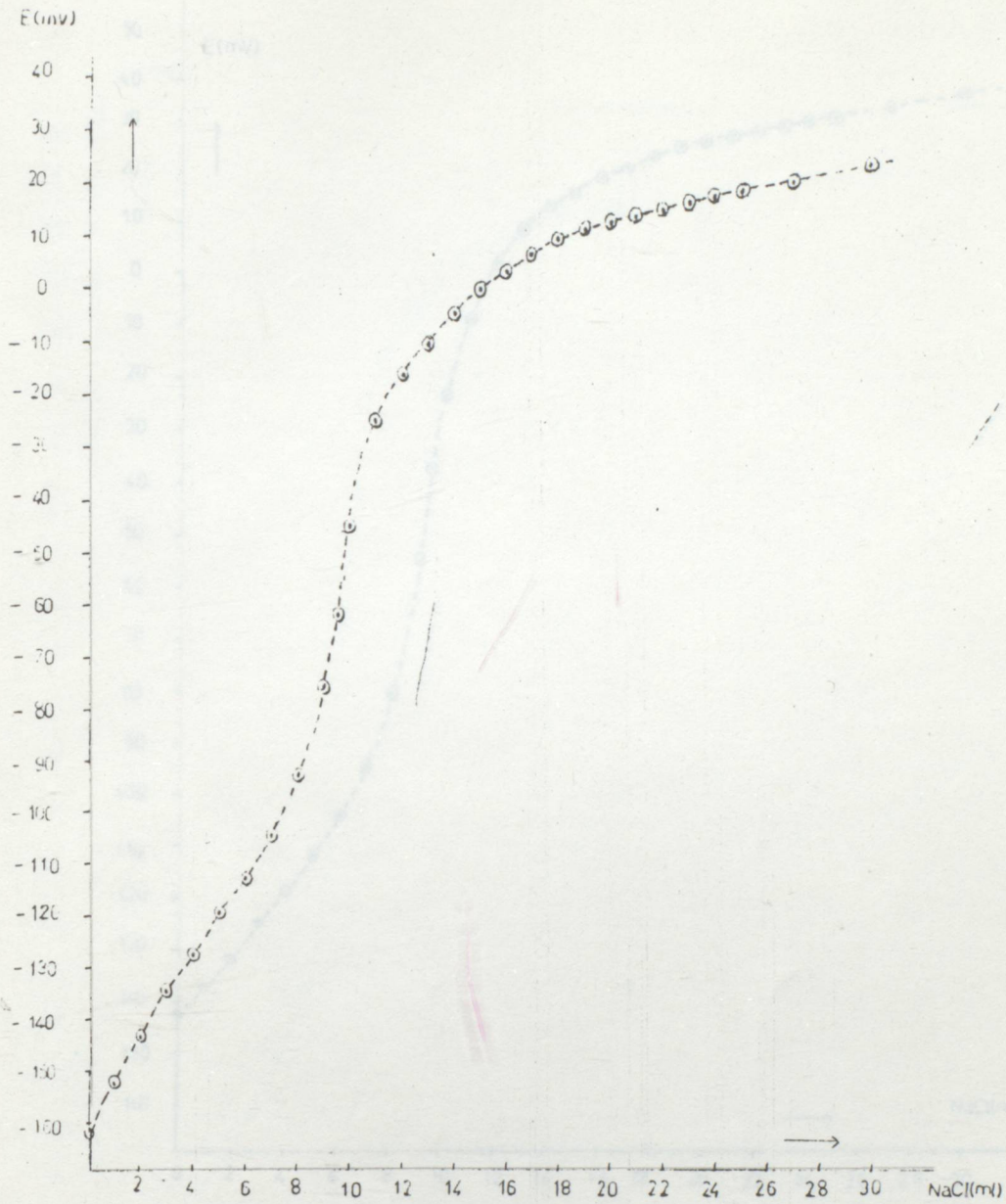
NaCl(ml)	E(mV)	NaCl(ml)	E(mV)	NaCl(ml)	E(mV)
0.0	-166	10.0	7	21	56.5
1.0	-158	11.0	24	22	57.5
2.0	-151	12.0	32	23	58.5
3.0	-144	13.0	37	24	59.5
4.0	-136	14.0	42	25	60.5
5.0	-126	15.0	46	30	63
6.0	-115.5	16.0	49		
7.0	-102	17.0	51		
8.0	-81	18.0	52.5		
9.0	-39	19.0	54		
9.5	-9	20.0	55.5		

Tablo.(4) Etil metil keton için $10^{-2}M$ NaCl ile titrasyonda E - V değişimi (% 60 Alkollü)

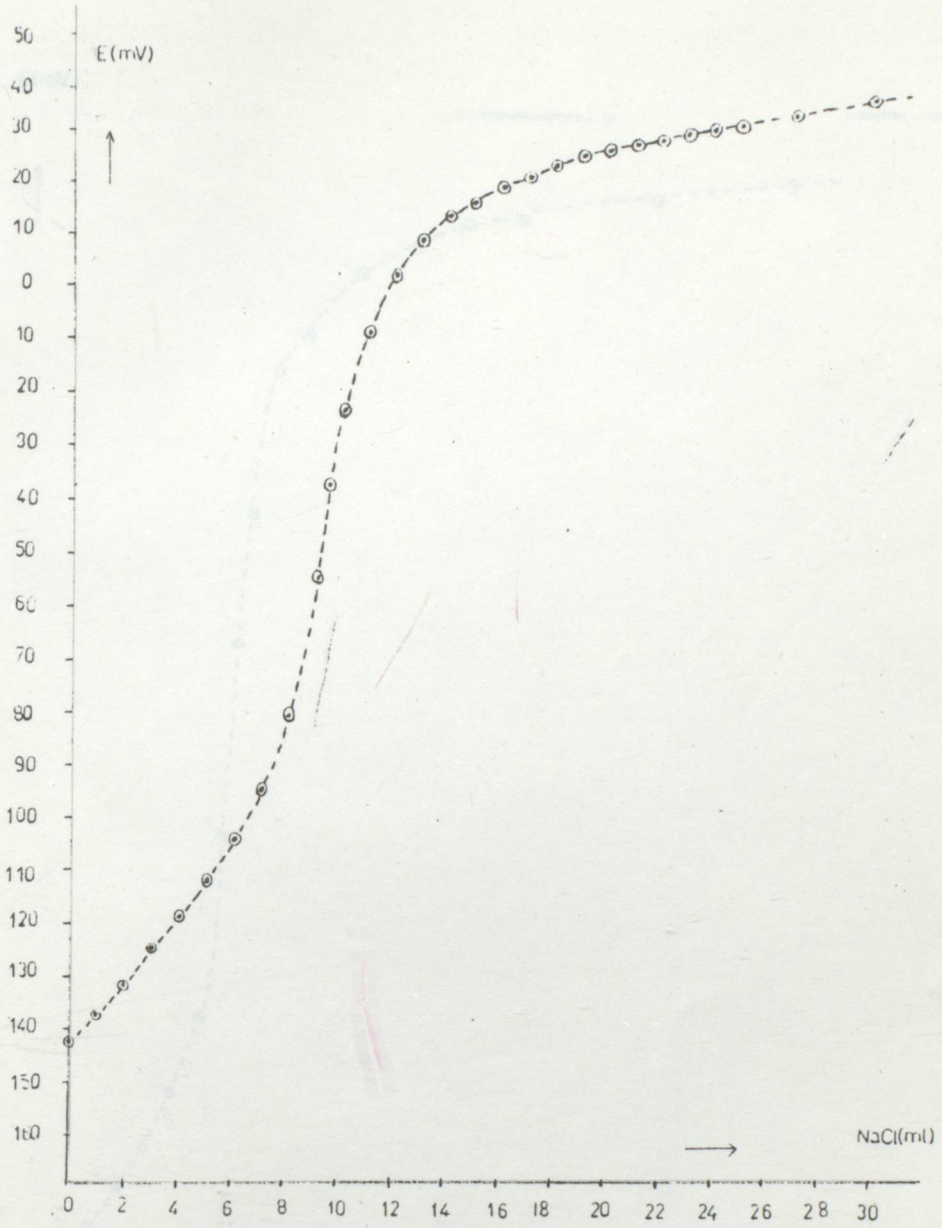
NaCl(ml)	E(mV)	NaCl(ml)	E(mV)	NaCl(ml)	E(mV)
0.0	-166	10.0	9	21.0	47.7
1.0	-161	11.0	17	22.0	48.7
2.0	-153	12.0	23	23.0	49.5
3.0	-147	13.0	30	24.0	50.5
4.0	-142	14.0	35	25.0	51
5.0	-135	15.0	38	30.0	53
6.0	-127	16.0	40		
7.0	-117	17.0	42		
8.0	-103	18.0	44		
9.0	-69	19.0	45.5		
9.5	-33	20.0	46.5		

Tablo.(5) Etil metil keton için 10^{-2} M NaCl ile titrasyonda E - V değişimi (% 80 Alkollü)

NaCl(ml)	E(mV)	NaCl(ml)	E(mV)	NaCl(ml)	E(mV)
0.0	-136.5	10.0	42	21.0	81.5
1.0	-132	11.0	55	22.0	82.5
2.0	-127	12.0	62	23.0	83
3.0	-121.5	13.0	67	24.0	84
4.0	-115	14.0	70	25.0	85
5.0	-107	15.0	72	30.0	
6.0	- 96	16.0	74		
7.0	- 80	17.0	76		
8.0	- 34	18.0	77.5		
9.0	- 21	19.0	79		
9.5	- 34	20.0	80.5		

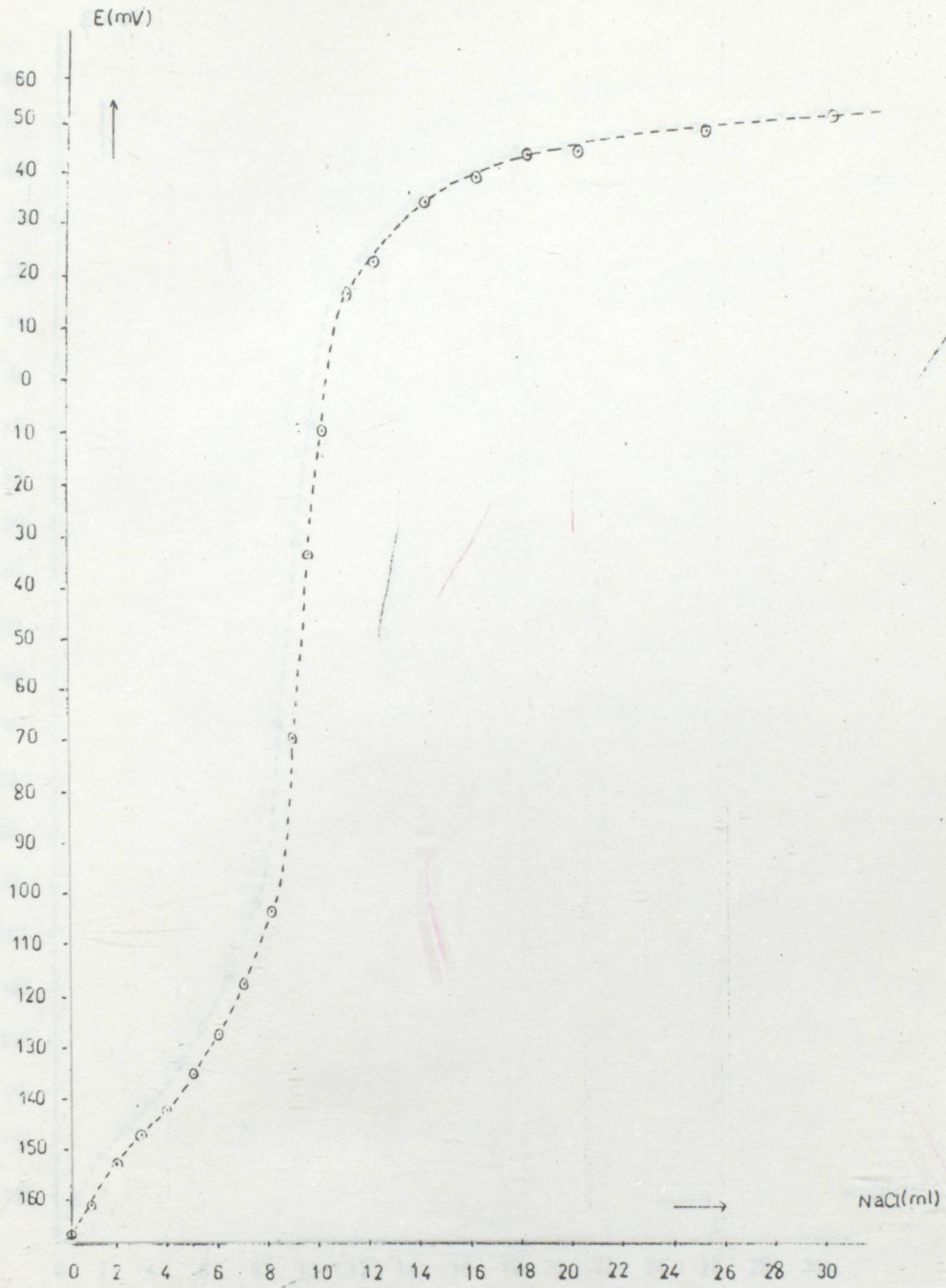


Şekil.(4) Alkol içermeyen 2×10^{-3} M civa(II) ve etil metil keton karışımının 10^{-2} M NaCl ile titrasyonu-na ait E - V Grafiği

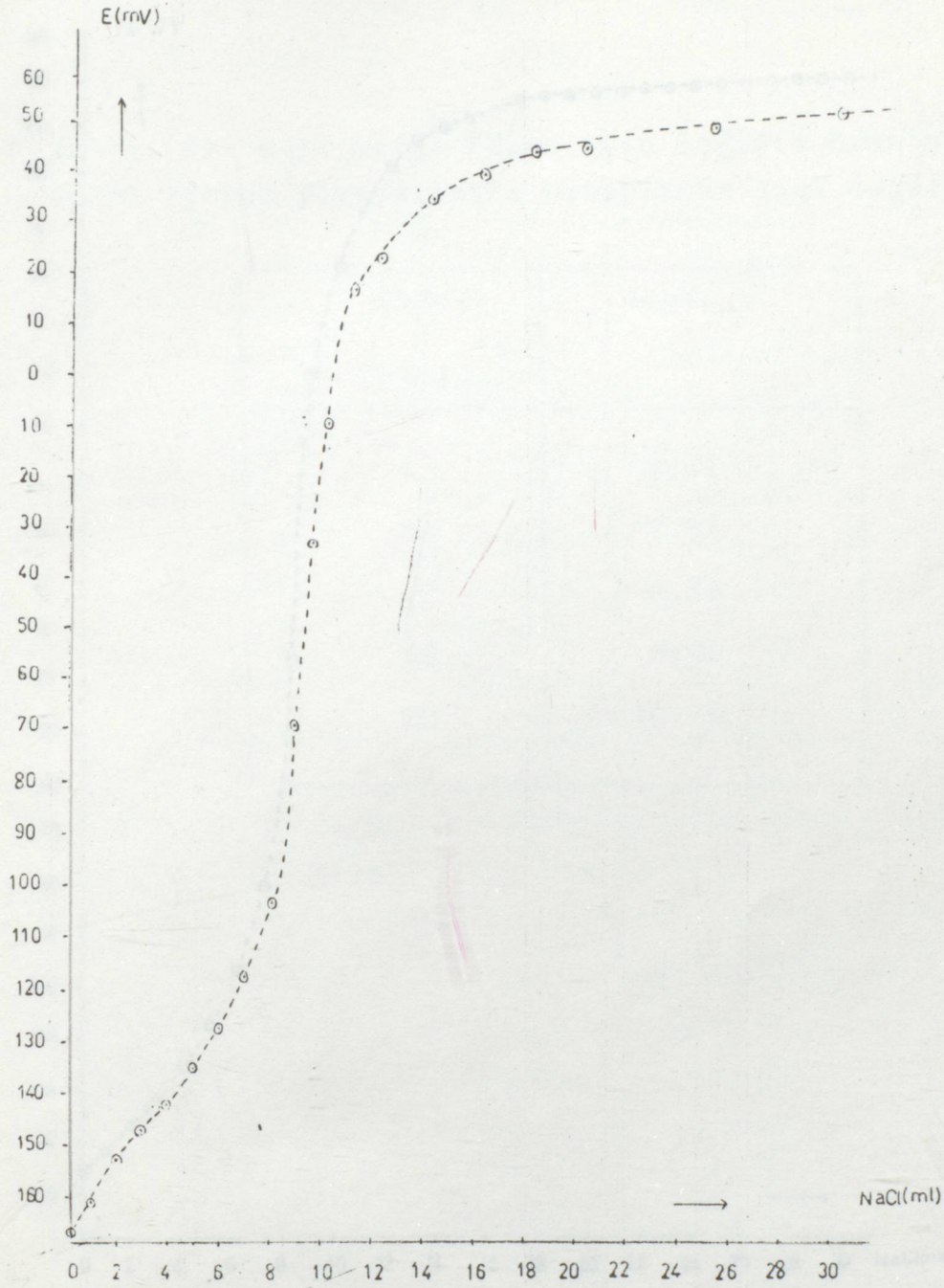


Şekil.(5) % 20 oranında alkol içeren 2×10^{-3} M civa(II) ve etil metil keton karışımının 10^{-2} M NaCl ile titrasyonuna ait E - V Grafiği

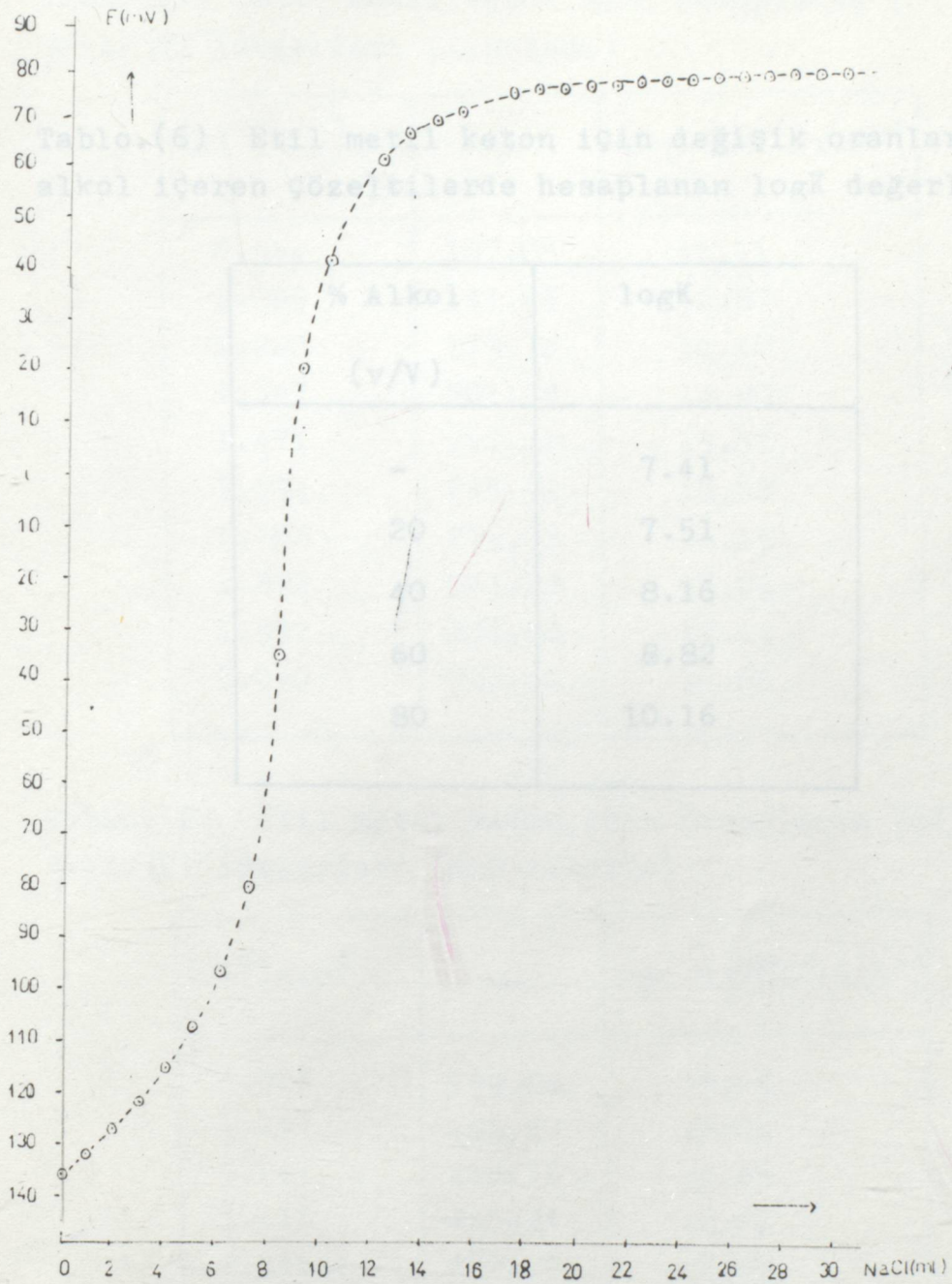
Şekil.(6) % 40 oranında alkol içeren 2×10^{-3} M civa(II) ve etil metil keton karışımının 10^{-2} M NaCl ile titrasyonuna ait E - V Grafiği



Şekil.(6) % 40 oranında alkol içeren 2×10^{-3} M civa(II) ve etil metil keton karışımının 10^{-2} M NaCl ile titrasyonuna ait E - V Grafiği



Şekil.(7) % 60 oranında alkol içeren 2×10^{-3} M civa(II) ve etil metil keton karışımının 10^{-2} M NaCl ile titrasyonuna ait E - V Grafiği



Şekil.(8) % 80 oranında alkol içeren 2×10^{-3} M civa(II) ve etil metil keton karışımının 10^{-2} M NaCl ile titrasyonuna ait E - V Grafiği

Tablo.(7) Etil metil keton için hesaplanan $[C_1]_1$, ψ
 $\psi-1/[C_1]$ değerleri (Alkolsüz)

Tablo.(6) Etil metil keton için değişik oranlarda
alkol içeren çözeltilerde hesaplanan $\log K$ değerleri

% Alkol (v/V)	$\log K$
0.089	2.87
1.220	14.60
3.47	14.90
1.471	15.37
-	7.41
1.591	15.38
1.708	7.51
1.822	8.16
1.932	8.82
2.040	17.86
80	10.16

Tablo.(8) etil metil keton için hesaplanan $[C_1]_1$, ψ
 $\psi-1/[C_1]$ değerleri (420 alkolü)

$[C_1]_1 \times 10^3$	ψ	$\psi-1/[C_1]_1 \times 10^{-4}$
1.023	159.06	15.45
1.157	186.37	16.03
1.267	218.36	16.89
1.413	255.84	18.04
1.535	276.97	17.98
1.659	292.76	18.05
1.770	324.47	18.27
1.863	351.22	18.80
1.993	380.19	19.03
2.1	411.53	19.54

Tablo.(7) Etil metil keton için hesaplanan $[Cl^-]$, ψ
 $\psi^{-1}/[Cl^-]$ değerleri (Alkolsüz)

$[Cl^-] \times 10^3$	ψ	$\psi^{-1}/[Cl^-] \times 10^{-4}$
0.954	107.05	11.11
1.089	141.25	12.87
1.220	179.13	14.60
1.347	201.73	14.90
1.471	227.18	15.37
1.591	245.91	15.38
1.708	276.93	16.15
1.822	311.87	17.06
1.932	337.58	17.41
2.040	365.40	17.86

Tablo.(8) etil metil keton için hesaplanan $[Cl^-]$, ψ
 $\psi^{-1}/[Cl^-]$ değerleri (%20 Alkollü)

$[Cl^-] \times 10^3$	ψ	$\psi^{-1}/[Cl^-] \times 10^{-4}$
1.023	159.06	15.45
1.157	186.37	16.03
1.287	218.36	16.89
1.413	255.84	18.04
1.535	276.93	17.98
1.655	299.76	18.05
1.770	324.47	18.27
1.883	351.22	18.60
1.993	380.17	19.03
2.1	411.50	19.54

Tablo.(9) Etil metil keton için hesaplanan $[Cl^-]$, ψ , $\psi^{-1}/[Cl^-]$ değerleri (% 40 Alkollü)

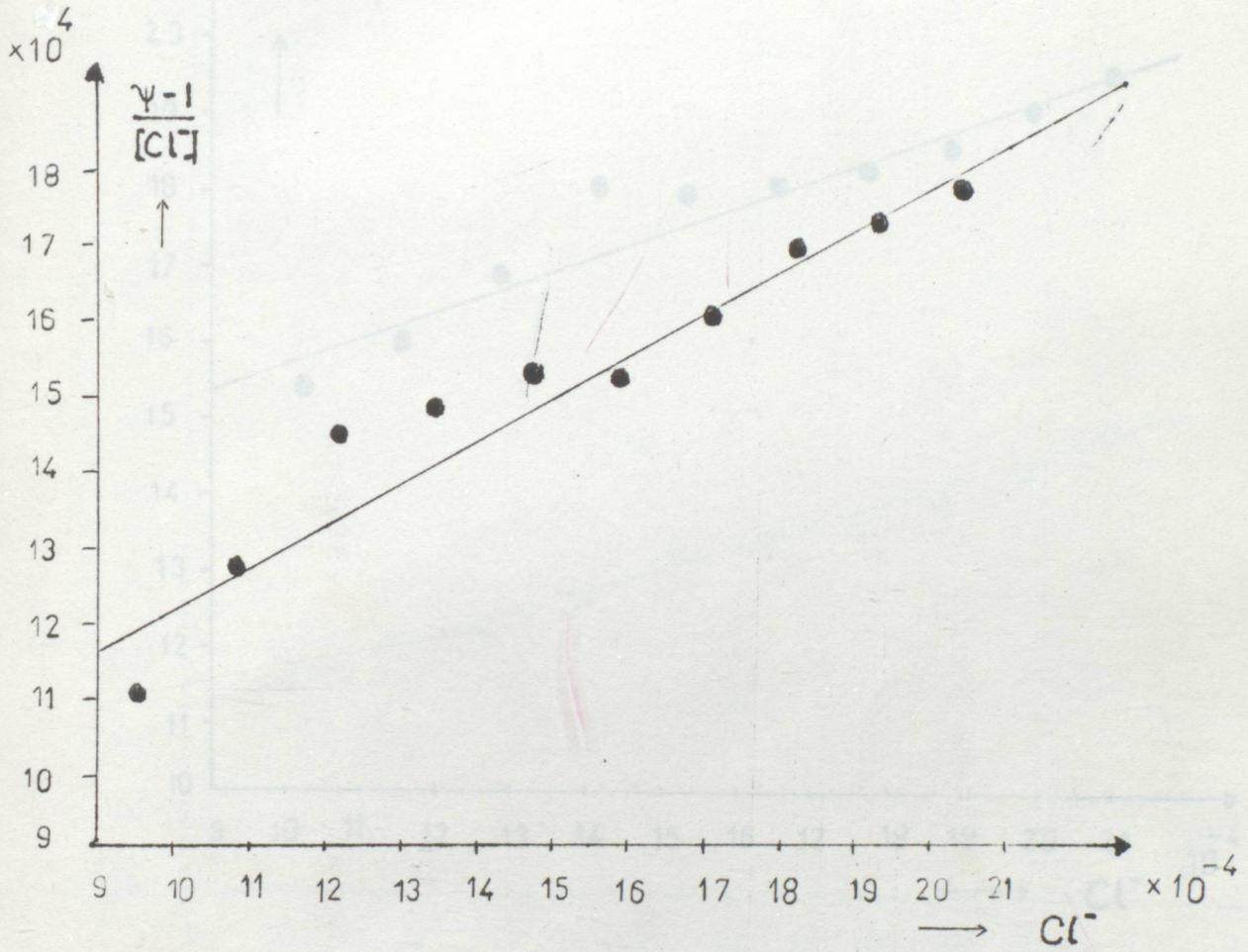
$[Cl^-] \times 10^3$	ψ	$\psi^{-1}/[Cl^-] \times 10^{-4}$
1.023	324.47	31.63
1.157	380.17	32.78
1.287	428.13	33.19
1.413	482.14	34.05
1.535	542.97	35.30
1.655	587.72	35.45
1.770	636.17	35.88
1.883	688.61	36.52
1.993	745.37	37.34
2.1	806.82	38.37

Tablo.(10) Etil metil keton için hesaplanan $[Cl^-]$, ψ , $\psi^{-1}/[Cl^-]$ değerleri (% 60 Alkollü)

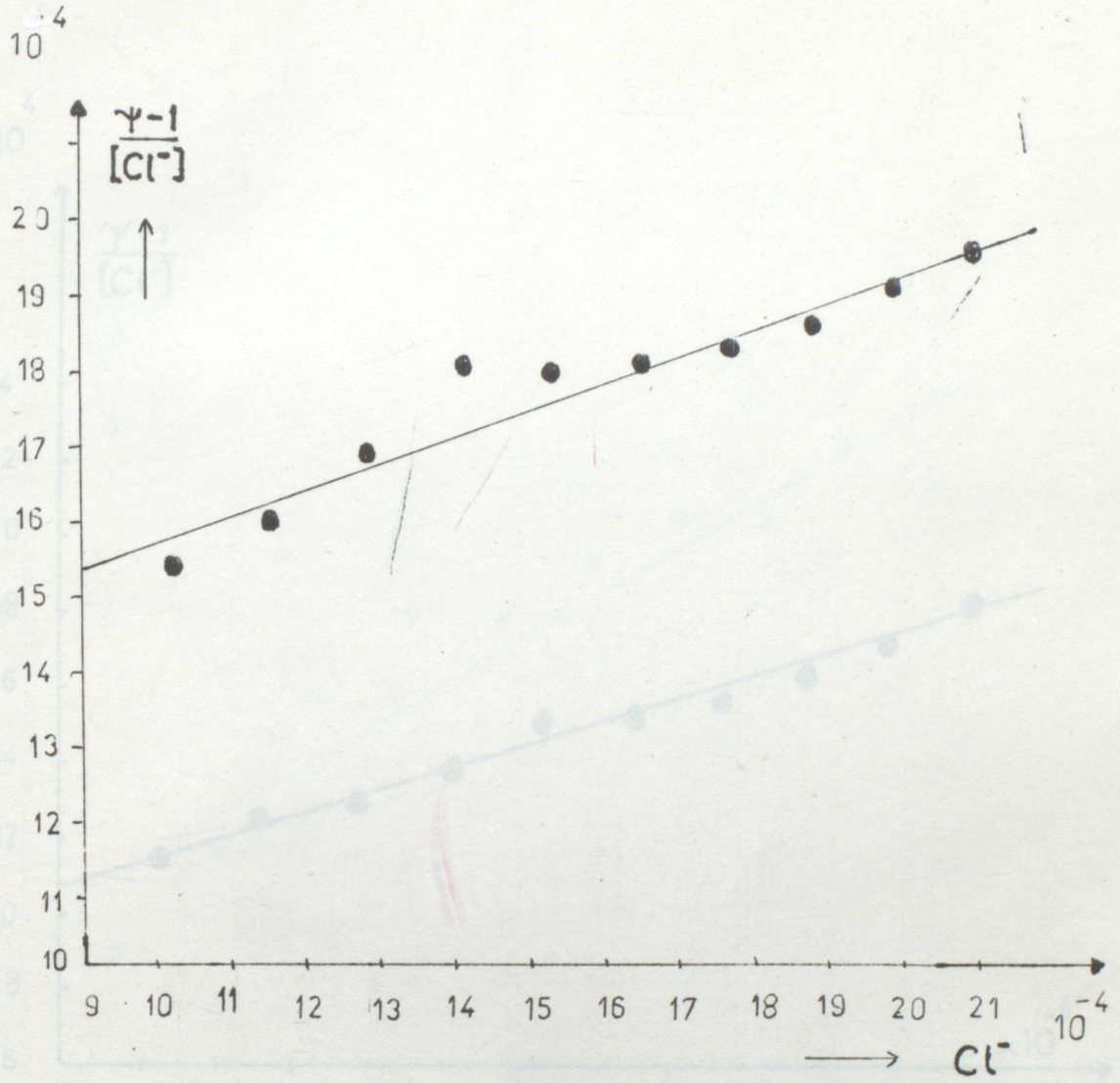
$[Cl^-] \times 10^3$	ψ	$\psi^{-1}/[Cl^-] \times 10^{-4}$
1.023	775.49	75.73
1.157	908.60	78.46
1.287	1064.57	82.66
1.413	1198.87	84.77
1.535	1297.70	84.47
1.655	1427.10	86.16
1.770	1544.73	87.24
1.883	1645.78	87.34
1.993	1781.45	89.33
2.1	1853.42	88.21

Tablo.(11) Etil metil keton için hesaplanan $[Cl^-]$, ψ ,
 $\psi^{-1}/[Cl^-]$ değerleri (% 80 Alkollü)

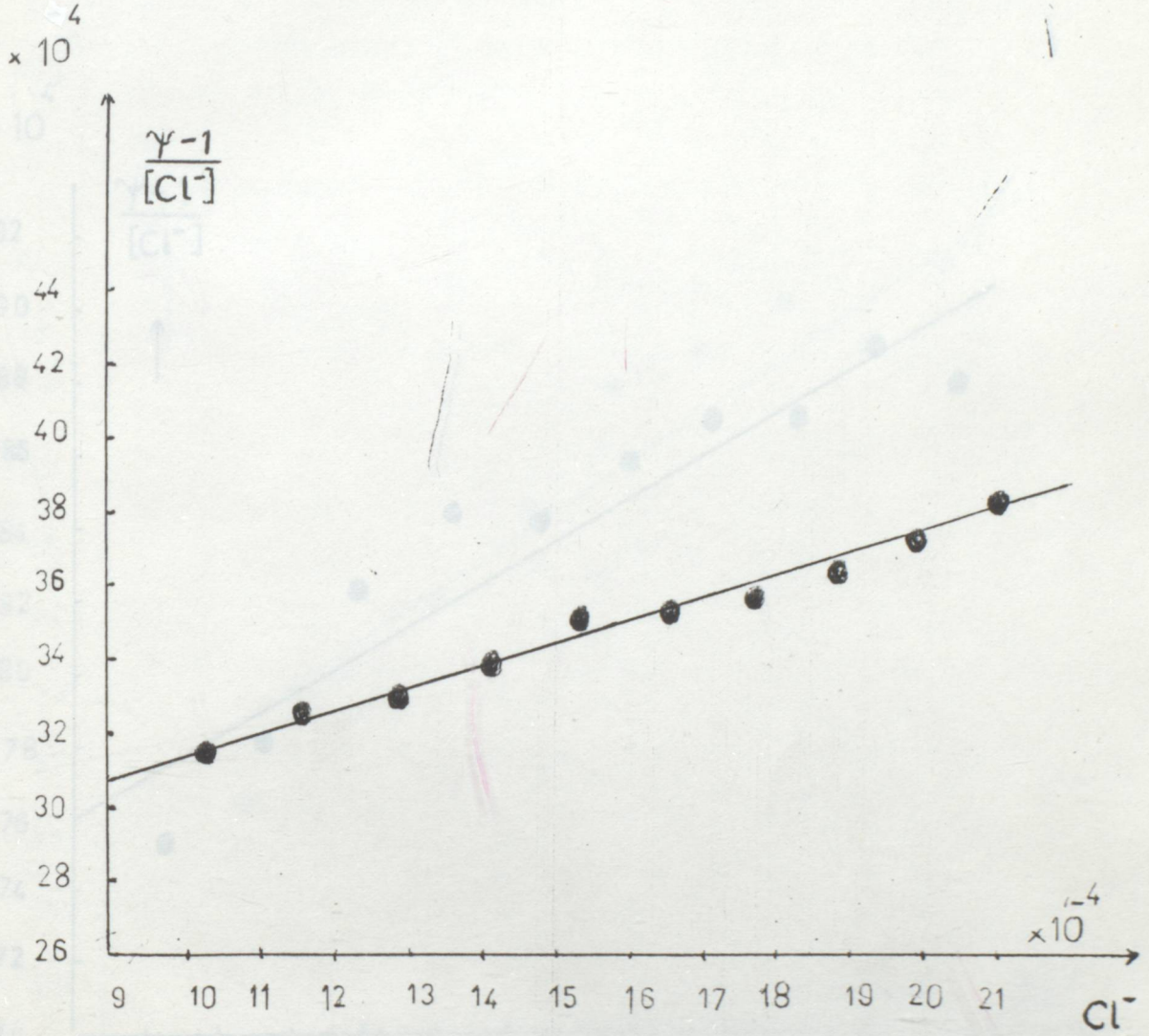
$[Cl^-] \times 10^3$	ψ	$\psi^{-1}/[Cl^-] \times 10^{-4}$
1.193	3780.69	316.82
1.324	4429.66	334.50
1.452	4988.50	343.50
1.576	5617.84	356.39
1.696	6326.98	372.97
1.813	6848.08	377.66
1.927	7412.57	384.61
2.037	7712.03	378.54
2.145	8347.73	389.12
2.25	8684.97	385.95



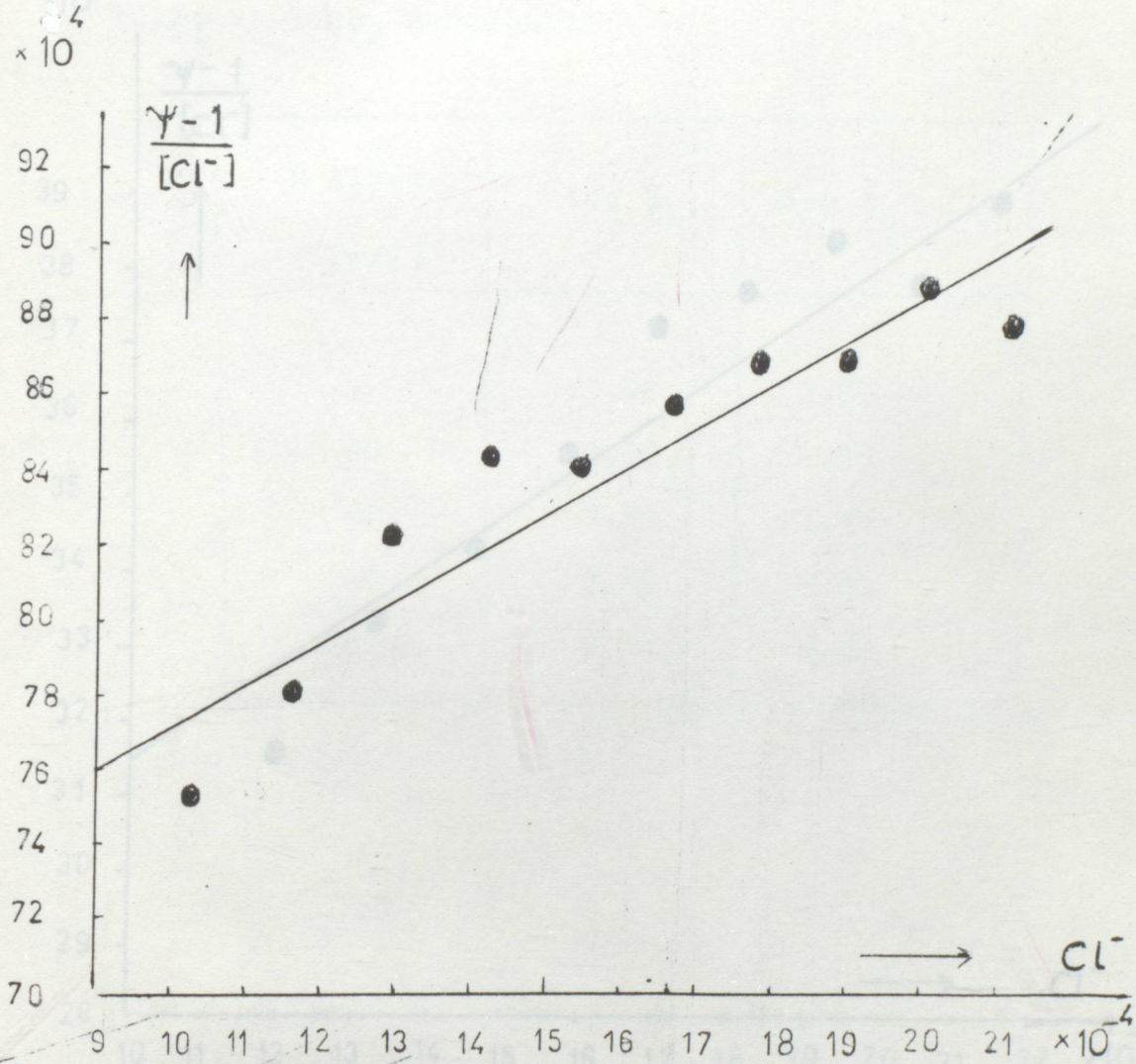
Şekil.(9) Etil metil keton için Alkolsüz ortamda $[Cl^-] - \frac{\psi-1}{[Cl]}$ Grafiği



Şekil.(10) etil metil ketonun % 20 Alkollü ortamda $[Cl^-] - \frac{\gamma-1}{[Cl^-]}$ Grafiği

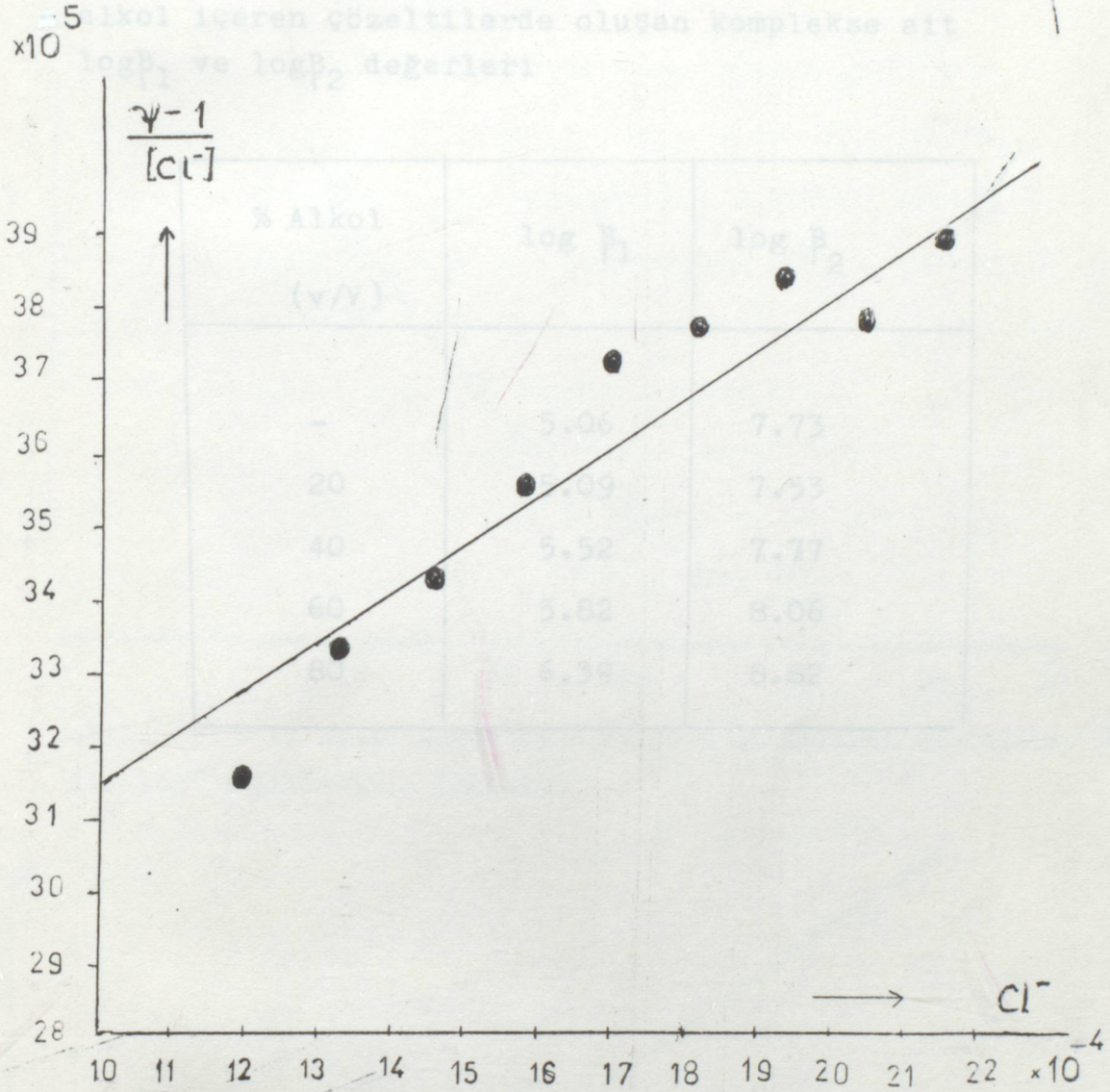


Şekil.(11) Etil metil keton için % 40 Alkollü ortamda $[Cl^-] - \psi - 1/[Cl^-]$ Grafiği



Şekil.(12) Etil metil keton için % 60 Alkollü ortamda $[Cl^-] - \psi - 1/[Cl^-]$ Grafiği

Tablo.(12) Etil metil keton için değişik oranlarda % Alkol içeren çözeltilerde oluşan komplekse ait $\log \beta_1$ ve $\log \beta_2$ değerleri



Sekil.(13) Etil metil keton için % 80 Alkollü ortamda $[Cl^-]-\psi-1/[Cl^-]$ Grafiği

Tablo.(12) Etil metil keton için değişik oranlarda alkol içeren çözeltilerde oluşan komplekse ait $\log\beta_1$ ve $\log\beta_2$ değerleri

% Alkol (v/V)	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
-	5.06	7.73
20	5.09	7.53
40	5.52	7.77
60	5.82	8.06
80	6.39	8.82

$\log K$
10

7

8

7

6

5

4

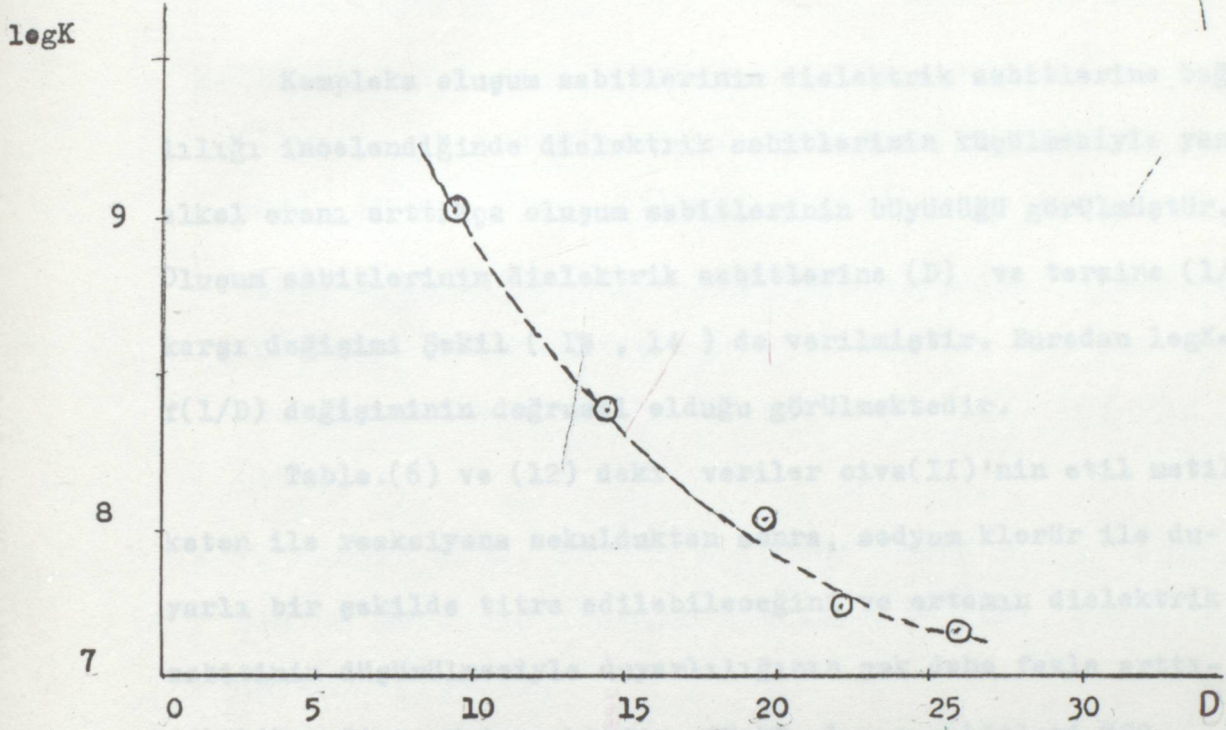
3

2

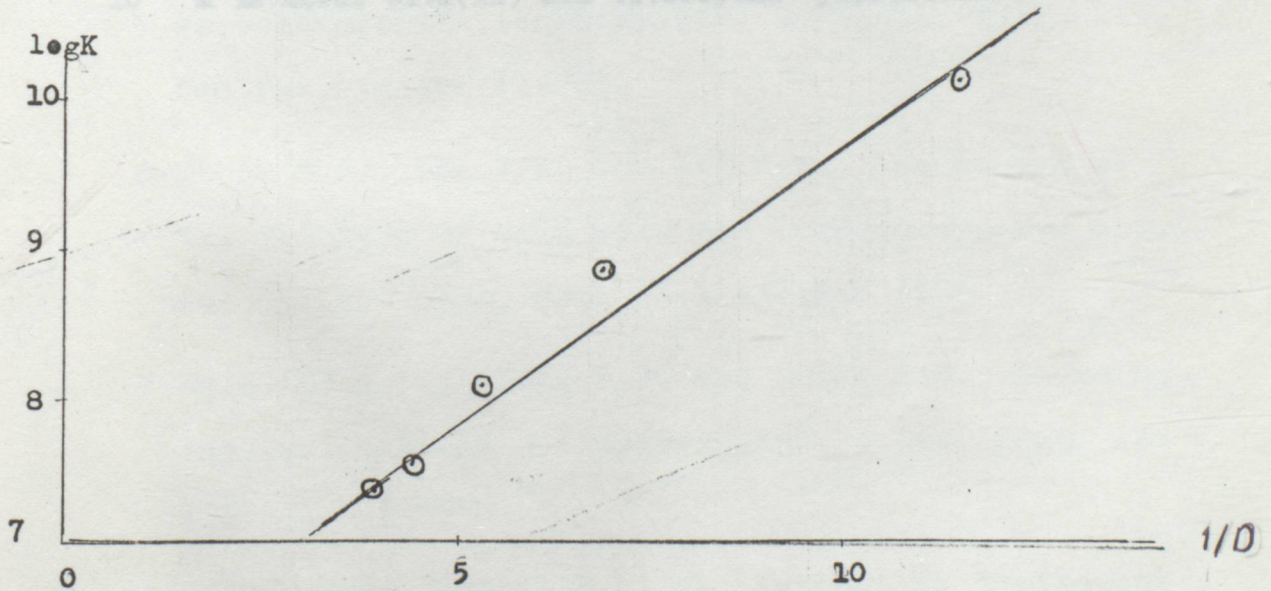
1

0

Şekil.(14) Etil metil keton için oluşan komplekslerin $\log K$ değerlerinin alkol oranı (v/V) ile $\log K$ değerlerinin değeri



Şekil.(13) Etil metil keton için ortamın dielektrik sabitleri /31/ ile logK değerlerinin değişimi



Şekil.(14) Etil metil keton için ortamın dielektrik sabitlerinin tersi (1/D) ile logK değerlerinin değişimi

KAYNAKLAR

1-PASTERNAK R.F.; "The zinc in yeast alcohol dehydrogenase' chelation complexes of nickel (II) and cobalt (II) with acetone and ethanol" Thesis, Cornell Univ. (1963).

2- Kompleks oluşum sabitlerinin dielektrik sabitlerine bağımlılığı incelendiğinde dielektrik sabitlerinin küçülmesiyle yani, alkol oranı arttıkça oluşum sabitlerinin büyüdüğü görülmüştür. Oluşum sabitlerinin dielektrik sabitlerine (D) ve tersine (1/D) karşı değişimi Şekil (13 , 14) de verilmiştir. Buradan $\log K = f(1/D)$ değişiminin doğrusal olduğu görülmektedir.

Table.(6) ve (12) deki veriler civa(II)'nin etil metil keten ile reaksiyona sokulduktan sonra, sodyum klorür ile duyarlı bir şekilde titre edilebileceğini ve ortamın dielektrik sabitinin düşürülmesiyle duyarlılığının çok daha fazla arttırılabileceğini göstermektedir. Çünkü oluşum sabitleri %80 alkol varlığında 10^3 mertebesinde artmaktadır. Böylece 10^{-5} M kadar civa(II) nin titrasyonu yapılabilir.

Fen Fak. Arşivi (1976).

6-DESSY R.E., LEE Y.K. and KIM J.Y.; "Mechanism of the reaction of HgI_2 with bis (organomercury) compounds" J. Am. Chem. Soc. 83:1163-1167 (1961).

7-REYNOLDS G.P., DESSY R.E. and JAFFE M.H.; "Dicyclopropylmercury and divinylmercury", J. Org. Chem. 23: 1217-1218 (1958).

8-DÖLEN, EMRE; Analitik Kimya "Volta Elektrik Yöntemleri" Materneta (nt. No:455 S:226-248 (1963)

KAYNAKLAR

- 1-PASTERNAK R.F.;, "The zinc in yeast alcohol dehydrogenase chelation complexes of nickel (II) and cobalt (II) with acetone and ethanol" Thesis, Cornell Univ. (1963).
- 2-FRIEDMAN N.J. and PLANE R.A.; "Solvation of copper (II) ion in acetone-water and ethanol-water solutions". Inorg. Chem. 2:11-14 (1963).
- 3-MIANO R.R. and PLANE R.A.; "Raman study of complex formation of mercuric ion with acetone and nitrate ion aqueous solution". Inorg. Chem. 3(7):987-989 (1964).
- 4-FERNANDEZ J.B., SNIDER L.T. and RIETZ E.G.; "Analysis of mercuric ion-anion mixtures" Anal. Chem. 23: 899-900 (1951).
- 5-TURAL H.; RCOCH_3 ketonlarıyla Hg^{2+} arasında asidik sulu ortamda oluşan reaksiyonun spektrofotometrik ve polarografik incelenmesi". Doçentlik Tezi. E.Ü. Fen Fak. Arşivi (1976).
- 6-DESSY R.E., LEE Y.K. and KIM J.Y.; "Mechanism of the reaction of HgI_2 with bis (organomercury) compounds" J.Am. Chem. Soc. 83:1163-1167 (1961).
- 7-REYNOLDS G.F., DESSY R.E. and JAFFE H.H.; Dicyclop-ropylmercury and divinylmercury". J.Org. Chem. 23: 1217-1218 (1958).
- 8-DÖLEN, EMRE: Analitik Kimya "Volumetrik Yöntemler" Marmara Üni. No:455 S:446-448 (1983)

- 9-BEKAROĞLU, Ö.; Koordinasyon Kimyası, İst.Üni.Yayınları, S:230-86 (1972).
- 10-YATSİMİRSKİİ K.B. and VASİL'EV V.P.; Instability constants of complex compounds, const. Bureau N.Y. (1960).
- 11-ÜNERİ, SAADET, Elektrokimya. Cilt I. Ankara Üni. (1978).
- 12-GÜNDÜZ, TURGUT. Instrumental Analiz. Ankara Üni. (1988).
- 13-SKOOG, D.A., WEST, D.M.; Fundamentals of Analytical Chemistry, Third Edition (1976).
- 14-SKOOG, D.A., WEST, D.M.; Principles of instrumental Analysis (1971).
- 15-BERKEM, A.R.; Elektrokimya Laboratuvar Uygulaması, I.Ü. (1978).
- 16-CLYSTER S.H., ADAMS, F.; "Potentiometric Determinations with the silver sulfide Membrane Electrode" Anal. Chim. Acta. 92; 251-260 (1977).
- 17-LAZAROU, L.A., HADJIOANNOU, T.P.; "Kinetic Potentiometric Determination of citric acid with Perbromate-Selective Electrode" Anal. Chim. Acta 108:357-377 (1979).
- 18-SHEINA, N.M., IZVEKOV, V.P., M.K.; et all., "Potentiometric Studies of Dithiooxamide with a sulphide-Membrane Elektrode". Anal. Chim Acta 92:261-265 (1977).

- 19-EAST G.A., SILVA, A.D., "Direct Potentiometry and Potentiometric Titration of Mercury (II) with solid-state ion-selective electrodes". Anal. Chim. Acta, 148:41-50 (1983).
- 20-YATSIMIRSKII, K.B.; "Kinetic Methods of Analysis". Pergamon Press (1966).
- 21-ADAMS R.N.: "Elektrochemistry at Solid Electrodes" Marcel Dekker Inc., New York (1969).
- 22-SKOBETS, E.M., KAVETSKII, N.S. "Determination of Diffusion Coefficient with solid electrodes". Zhur. fiz. khim., 24:1486-1493, (1950).
- 23-COOKE, W.D.; "Extension of Sensivity of Polarographic analysis with rotating amalgam electrodes". Anal. Chem. 25: 215-218 (1953).
- 24-SNABOVAL, V.I.; "Use of solid electrodes in oscilographic polarography". Akad. Nauk Moldavsky, 191-197 (1962).
- 25-TAMAMUSHI, REITA: A note on the rate of aquometal ion/metal amalgam electrode reaction". J. Electroanal. Chem. Interfacial electrochem, 109 (1-3), 353-356, (1980).
- 26-EFRON, C., ARIEL, M.; "Lead Dioxide-Coated Carbon Paste Electrodes". Anal. Chim. Acta, 108: 395-399 (1979).
- 27-BAG, B., DAS, M.; "Behaviour of Tl(Hg)-Tl(I) Electrode in Tetraalkylammonium iodide solutions". Ind.

Chem. , 23A, 639-641 (1984).

28- TURAL,H., AYCAN,Ş.; "Yeni bir gümüş-civa pasta elektrodunun elektrokimyasal niteliklerinin incelenmesi" Doğa Bilim Dergisi, Seri A₁, 8,1, 42-46 (1984).

29- AYCAN,Ş., DEMİRYÜREK,B., " Gümüş-civa pasta elektrodu ile ortalama aktiflik katsayılarının saptanması" Kimya-88, V.Kimya ve Kimya Mühendisleri Simpozyumu, Ankara,(1988).

30- PEKİN, BURHAN, Fizikokimya Deneşleri, Cilt:3, " Elektrokimya, Kimyasal Kinetik ve Katsız", Ege Ü. No:27, (1970)

31- International Critical Tables of Numerical Dates V:29

Araştırma Görevlisi olarak bulunmaktayım.

ÖZGEÇMİŞ

1966 İstanbul doğumluyum. İlk, orta ve lise öğrenimimi İstanbulda tamamladım. 1987 yılında Yıldız Üniversitesi kimya lisans bölümünden mezun oldum. Aynı yıl, Anorganik kimya anabilim dalında Yüksek Lisans öğrenimime başladım. Halen aynı Üniversitenin Analitik kimya anabilim dalında Araştırma Görevlisi olarak bulunmaktayım.

