

**T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SKANDİYUM(III) İYONUNUN BAZI OKSİJEN VERİCİ
UÇLARI OLAN LİGANDLARA İLGİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Emel GÜNEY

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

BURSA 2006

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SKANDİYUM(III) İYONUNUN BAZI OKSİJEN VERİCİ
UÇLARI OLAN LİGANDLARA İLGİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Emel GÜNEY

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 16 / 06 / 2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ulviye ÖZER
(Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Naciye TÜRKEL

Prof. Dr. Sezai TÜRKEL

ÖZET

Skandiyum(III)'ün 3,4-dihidroksibenzaldehit (3,4-DHBAL, H₂L) ve 4,5-dihidroksinaftalen-2,7-disodyum sülfonat (CTA, H₂L²⁻) ile oluşturduğu koordinasyon türleri ve bu türlerin kararlılık sabitleri , 25 ± 0.1 °C 'ta 0.1 M KCl iyonik ortamında potansiyometri ve spektroskopi yöntemleri ile belirlendi. Sc(III)'ün bu iki ligand ile ScL, ScL(OH) ve ScL(OH)₂ türü kompleksleri oluşturduğu saptanmıştır. Bu kararlılık sabitleri Best programı ile hesaplanmıştır. CTA ve 3,4-DHBAL'ın oluşturduğu ScL türü komplekslerin kararlılıkları CTA > 3,4-DHBAL sırasında azalmaktadır.

Anahtar Kelimeler :Skandiyum(III), 3,4-dihidroksibenzaldehit, 4,5-dihidroksinaftalen-2,7-disodyum sülfonat, potansiyometri, kararlılık sabitleri

ABSTRACT

The complex species formed between scandium(III) and 3,4-dihidroksibenzaldehyt (3,4-DHBAL, H_2L) and 4,5-dihidroksinaftalen-2,7-disodyum sülfonat (CTA, H_2L^{2-}) and their stability constants are defined, at 25.0 ± 0.1 °C, by potentiometry and spectroscopy in 0.1 M KCl ionic media. The formations of ScL, ScL(OH) and ScL(OH)₂ type complexes of these ligands were verified. These stability constants were calculated with Best programme. The stabilities of ScL type complexes of CTA and 3,4-DHBAL decrease in the following order: CTA > 3,4-DHBAL.

Key Words: Scandium(III), 3,4-dihidroksibenzaldehyt, 4,5-dihidroksinaftalen-2,7-disodyum sülfonat, potentiometry, stability constants

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
1 - GİRİŞ	
1.1 Araştırmanın Amacı	1
2 - KAYNAK ARAŞTIRMASI VE KURAMSAL BİLGİLER	
2.1 Koordinasyon Bileşikleri	2
2.2 Sulu Ortamdaki Koordinasyon Türleri ve Oluşum Dengeleri	2
2.3 Koordinasyon Türlerinde Kararlılık Sabitleri	6
2.4 Skandiyumun Genel Kimyasal Özellikleri	9
2.5 Skandiyum(III)'ün Sulu Çözeltideki Özellikleri	10
2.6 Skandiyum(III)'ün Koordinasyon Özellikleri	12
2.7 Skandiyum(III)'ün Sulu Çözeltide Fenolik Ligandlara İlgisi ve Bu Ligandlar ile Oluşturduğu Koordinasyon Türleri	13
2.8 3,4-DHBAL ve CTA'in Bazı Metal İyonları ile Oluşturduğu Koordinasyon Türleri	16
3 - MATERYAL VE YÖNTEM	
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltilerin Hazırlanması	18
3.1.1 Ligandlar	18
3.1.2 Skandiyum(III) Stok Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması	19
3.1.3 Sodyum Hidroksit Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması	20
3.1.4 Sabit İyonik Ortam İçin Gerekli Kimyasallar	21
3.1.5 Azot Gazı	21
3.2 Deneysel Yöntemler ve Kullanılan Aletler	21
3.2.1 Potansiyometrik Yöntem	21
A) Genel Özellikleri	21
B) Kombine Cam Elektrot	23
C) Cam Membranın Bileşimi ve Alkali Hatası	25
D) Hidrojen İyonu Derişiminin Ölçümü	26
E) pH-Metre	27

3.2.2 Spektroskopik Yöntem	28
A) Genel Özellikler	28
B) Spektrofotometre	30
C) Job Diyagramları	30
4 - DENEY SONUÇLARI	
4.1 3,4-DHBAL'ın Konjuge Bazının Protonlanma Sabitlerinin Belirlenmesi	31
4.2 Skandiyum(III)'ün 3,4-DHBAL ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi	32
A) Potansiyometrik Yöntem	32
B) Spektroskopik Yöntem	36
C) Oluşum Eğrileri	37
D) Dağılım Eğrileri	38
4.3 CTA'in Konjuge Bazının Protonlanma Sabitlerinin Belirlenmesi	39
4.4 Skandiyum(III)'ün CTA ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi	41
A) Potansiyometrik Yöntem	41
B) Spektroskopik Yöntem	44
C) Oluşum Eğrileri	46
D) Dağılım Eğrileri	47
5 - TARTIŞMA	48
KAYNAKLAR	53
EKLER	
Ek-1 Kombine Cam Elektrodun Ayarlanması (HCl ve CH₃COOH ile Ayarlama)	58
Ek-2 NaOH ile Kombine Cam Elektrodun Ayarlanması	60
Ek-3 Oluşum Eğrilerinin Çizilmesi İçin Gerekli Matematiksel Eşitlikler	61

Ek-4 Dağılım Eğrilerinin Çizilmesi İçin Gerekli Matematiksel Eşitlikler	64
Ek-5 BEST Bilgisayar Programı	69
TEŞEKKÜR	71
ÖZGEÇMİŞ	72

SİMGELER DİZİNİ

CH₃COOH	- Asetik asit
3,4-DHBAL	- 3,4-Dihidroksibenzaldehit
CTA	- 4,5-dihidroksinaftalen-2,7-disodyum sülfonat
DHN	- 2,3-dihidroksinaftalen-6-sülfonik asit
2,4-DHBA	- 2,4 dihidroksibenzoik asit
2,5-DHBA	- 2,5-dihidroksibenzoik asit
2,6-DHBA	- 2,6-dihidroksibenzoik asit
TİRON	- 1,2-dihidroksibenzen-3,5-disodyum sülfonat
DTPA	- Dietilentriamin pentaasetik asit
EDTA	- Etilendiamin tetraasetik asit
3,2-HNA	- 3-Hidoksi-2-Naftoik asit
CAT	- Katekol
4-NCAT	- 4-Nitro-1,2-dihidroksibenzen, 4-Nitrokatekol
5-NSA	- 5-Nitrosalisilik asit
SA	- Salisilik asit
5-SSA	- 5-Sülfosalisilik asit

ŞEKİLLER DİZİNİ	Sayfa No
Şekil 2.6-1 : Bazı metal iyonlarının Shannon etkin yarıçapına karşı hidrasyon sayısının grafiği (David T. Richens,1997)	12
Şekil 3.1.1-1 : 3,4-Dihidroksibenzaldehit (3,4-DHBAL)	18
Şekil 3.1.1-2 : 4,5-dihidroksinaftalen-2,7-disodyum sülfonat (CTA)	18
Şekil 3.1.1-3 : Etilendiamintetraasetikasit (EDTA)	18
Şekil 3.1.1-4 : Dietilentrinitrilopentaasetikasit (DTPA)	19
Şekil 3.2.1-1 : Tirasyon hücresi	27
Şekil 4.2-1 : 3,4-DHBAL ve çeşitli mol oranlarında Sc(III):3,4-DHBAL içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri	33
Şekil 4.2-2 : 3,4-DHBAL ve (1:1) mol oranında Sc(III)-3,4-DHBAL içeren çözeltilerin absorpsiyon spektrumu (pH=4)	36
Şekil 4.2-3 : Farklı mol oranlarında Sc(III):3,4-DHBAL içeren çözeltilerin pH=4 'de ve $\lambda=390$ nm'de Job diyagramı	37
Şekil 4.2-4 : (1:1) mol oranında Sc(III) ve 3,4-DHBAL içeren çözeltide oluşan koordinasyon türlerinin oluşum eğrisi ($T_{Sc}=T_L=1,994.10^{-3}$ M)	37
Şekil 4.2-5 : (1:1) Mol Oranında Sc(III):3,4-DHBAL Sisteminin Dağılım Eğrileri	38
Şekil 4.3-1 : CTA'te ilk protonun ayrılması ile molekül içi hidrojen bağının oluşumu	39
Şekil 4.4-1 : CTA ve çeşitli mol oranlarında Sc(III):CTA içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri	41
Şekil 4.4-2 : CTA ve (1:1) mol oranında Sc(III)-CTA içeren çözeltilerin absorpsiyon spektrumu (pH=4)	44
Şekil 4.4-3 : Farklı mol oranlarında Sc(III):CTA içeren çözeltilerin pH=4 ve $\lambda= 365$ nm'de Job diyagramı	45
Şekil 4.4-4 : (1:1) mol oranında Sc(III) ve CTA içeren çözeltide oluşan koordinasyon türlerinin oluşum eğrisi ($T_{Sc} = T_L = 1,995.10^{-3}$ M)	46

Şekil 4.4-5 : (1:1) Mol Oranında Sc(III):CTA Sisteminin Dağılım Eğrileri	47
Şekil 5-1 : CAT, 3,4-DHBAL ve 4-NCAT yapısı	50

ÇİZELGELER DİZİNİ	Sayfa No
Çizelge 2.5-1 Sc(III)'ün sulu çözeltide hidroliz ürünlerinin denge sabitleri	11
Çizelge 2.6-1 Sc(III)'ün F ⁻ ve Cl ⁻ ile oluşturduğu koordinasyon türleri ve oluşum sabiti (logK) değerleri	13
Çizelge 2.7-1 Sc(III) ile bazı fenolik ligandların oluşturduğu koordinasyon türlerinin potansiyometrik yöntem ile belirlenen kararlılık sabitleri	15
Çizelge 2.8-1 3,4-DHBAL ile bazı metal iyonlarının oluşturduğu koordinasyon türlerinin kararlılık sabitleri	16
Çizelge 2.8-2 CTA ile bazı metal iyonlarının oluşturduğu koordinasyon türlerinin kararlılık sabitleri	17
Çizelge 4.2-1 Sc(III) ve 3,4-DHBAL içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri (T=25 ⁰ C , I=0,1M KCl)	35
Çizelge 4.4-1 Sc(III) ve CTA içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri (T=25 ⁰ C , I=0,1M KCl)	44
Çizelge 5 -1 Sc(III) ve 3,4-DHBAL içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri (t=25 ⁰ C , I=0,1M KCl)	48
Çizelge 5-2 Sc(III) ve CTA içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri (t=25 ⁰ C , I=0,1M KCl)	49
Çizelge 5-3 CAT, 4-NCAT ve 3,4-DHBAL'ın protonlanma sabitleri ve Sc(III) ile oluşturdukları ScL ⁺ koordinasyon iyonlarının kararlılık sabitleri	50
Çizelge 5-4 Sc(III) ve Y(III)'ün 3,4-DHBAL ile oluşturdukları koordinasyon türlerinin kararlılık sabitleri	51
Çizelge 5-5 Sc(III) , Al(III) ve Y(III)'ün CTA ile oluşturdukları koordinasyon türlerinin kararlılık sabitleri	52

1 - GİRİŞ

1.1 Araştırmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, Sc(III)'ün 3,4-dihidroksibenzaldehit (3,4-DHBAL, H₂L) ve 4,5-dihidroksinaftalen-2,7-disodyum sülfonat (CTA, H₂L²⁻) ile sulu çözeltide oluşturduğu koordinasyon türlerine ait denge tepkimelerini incelemek ve oluşan koordinasyon türlerinin kararlılık sabitlerini potansiyometrik ve spektroskopik yöntem ile belirlemektir.

Sc(III)'ün sulu çözeltide hidroliz yatkınlığı fazla olan bir metal iyonu olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla oksijen verici uçları olan fenolik ligandlar ile iyonik potansiyeli (yük/yarıçap oranı) büyük olan Sc(III)'ün kararlı koordinasyon türleri oluşturacağı düşünülerek bu çalışmaya başlandı. Bu amaçla Sc(III)'ün sulu çözeltide çeşitli fenolik ligandlarla oluşturduğu koordinasyon türlerinin özelliklerini ve kararlılık sabitlerini belirleyen literatür çalışmaları karşılaştırmalı olarak incelendi.

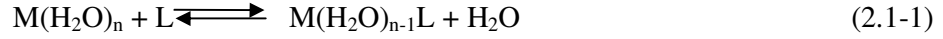
Yapılan deneysel çalışmanın ve hesaplamaların sonucunda Sc(III)'ün 3,4-DHBAL ve CTA ile sulu çözeltide oluşturduğu koordinasyon türlerinin kararlılık sabitleri belirlendi. Sc(III)'ün benzer bazı fenolik ligandlarla oluşturduğu koordinasyon türlerinin literatürde yer alan kararlılık sabitleri ile bu çalışmanın sonuçları karşılaştırıldı. Aynı zamanda Sc(III)'ün kimyasal yönden benzerlik gösterdiği Al(III) ve Y(III)'ün 3,4-DHBAL ve CTA ile oluşturduğu koordinasyon türlerinin literatürde yer alan kararlılık sabitleri incelenerek, bu üç metal iyonunun sulu çözeltide fenolik uçlu ligandlara olan ilgisi karşılaştırıldı.

2 – KAYNAK ARAŞTIRMASI VE KURAMSAL BİLGİLER

2.1 Koordinasyon Bileşikleri

Koordinasyon bileşikleri, elektron çifti verebilen Lewis bazları ile elektron çifti alabilen Lewis asitlerinin oluşturduğu bileşiklerdir (Miessler ve Tarr, Karacan ve Gürkan (editörler) 2002). Lewis asidi merkez metal atomu veya iyonu, Lewis bazı ise merkez metal atomu veya iyonuna elektron çifti verebilen molekül veya iyonlardır ve birden fazla verici atomlara sahip olabilirler. Lewis bazı ligand olarak da isimlendirilir. İki veya daha çok sayıda ucu ile metal atomu veya iyonuna bağlanabilen ligand çok dişli ligand, oluşan koordinasyon türü ise şelat olarak isimlendirilir (Tunalı, Özkar 1999).

Eğer çözücü molekülleri Lewis bazı olarak davranabilecek özelliklerde ise çözültideki metal iyonları ile koordinasyon bileşiği oluştururlar. Aslında sulu çözültide koordinasyon türünün oluşum dengesi koordine su moleküllerinin ligand ile yer değiştirme denge tepkimesidir (2.1-1).



(2.1-1) denge tepkimesinde yer alan M merkez metal iyonu, L ise ligandır.

Genellikle bir metal atomu veya iyonu bazen de bir proton Lewis asidi olabilir. Organik veya inorganik iyon veya moleküller ise ligand olarak davranırlar. Sulu çözültide koordinasyon türünün oluşumunda merkez iyonun çevresindeki su molekülleri ancak sudan daha kuvvetli bağlanabilen bir ligand molekülü veya iyonu ile yer değiştirebilir. Çoğunlukla sulu çözültideki su molekülleri tarafından sarılmış metal iyonları basitçe serbest metal iyonları (M^{n+}) olarak gösterilir (Inczedy 1976).

2.2 Sulu Ortamdaki Koordinasyon Türleri ve Oluşum Dengeleri

M metal iyonu L ligandı ile ML koordinasyon türünü (2.2-1) denge tepkimesi ile oluşturuyor ise (basitleştirmek için metal yüksüz gösterilmiştir).



(2.2-1) denge tepkimesinde ürünlerin ve girenlerin derişimleri arasında kütleinin tesiri kuramının tanımladığı denge sabiti K, (2.2-2) eşitliği ile gösterilir.

$$K = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} \quad (2.2-2)$$

Koordinasyon türlerinin denge çalışmalarında çoğunlukla derişim birimi olarak molarite kullanılır.

M metal iyonu, L ligandı ile birbirini izleyen birden fazla basamakta koordinasyon türü oluşturduğunda ilgili denge tepkimeleri ve denge sabitleri (2.2-3) ile (2.2-8) arasındaki tepkimeler ve eşitlikler ile tanımlanırlar.



$$K_1 = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} \quad (2.2-4)$$



$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML] \cdot [L]} \quad (2.2-6)$$



$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}] \cdot [L]} \quad (2.2-8)$$

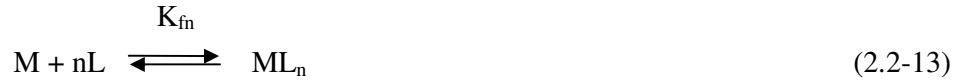
(2.2-3 , 2.2-5 , 2.2-7) denge tepkimeleri oluşan koordinasyon türlerinin oluşum dengelerini, (2.2-4 , 2.2-6 , 2.2-8) eşitlikleri ise koordinasyon türlerinin basamak oluşum denge sabitlerini göstermektedir. K_1 , K_2 , ..., K_n denge sabitleri, koordinasyon türlerinin kararlılıklarını belirten “basamak kararlılık sabitleri”, n ise metal iyonunun maksimum koordinasyon sayısıdır.



$$K_{f1} = K_1 = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} \quad (2.2-10)$$



$$K_{f2} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[ML_2]}{[M] \cdot [L]^2} \quad (2.2-12)$$



$$K_{fn} = K_1 \cdot K_2 \dots K_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} \quad (2.2-14)$$

(2.2-9 , 2.2-11 , 2.2-13) denge tepkimelerinin “toplam kararlılık sabitleri”, K_{fn} , (2.2-14) eşitliği ile belirtilir. Toplam kararlılık sabiti (2.2-15) eşitliğinde gösterildiği gibi basamak kararlılık sabitlerinin çarpımına eşittir (Cotton, Wilkinson 1987).

$$K_{fn} = \prod_{i=1}^n K_i \quad (2.2-15)$$

Metal iyonları, konjuge asidi (H_nL) ayrışabilen protonlara sahip ligandlar (L^{n-}) ile (2.2-16) ve (2.2-17) denge tepkimeleri ile $n=1,2,3,\dots$ olmak üzere ML_n^{n-} tipi koordinasyon türlerini oluştururlar.



(2.2-16) ve (2.2-17) denge tepkimelerinin gerçekleşmesi sonucu çözeltinin hidrojen iyonu derişimi artar. Bu nedenle metal iyonu ile konjuge asidi ayrışabilen protonlara sahip olan ligandların oluşturduğu koordinasyon türleri ile yapılan çalışmalarda

gerçekleşen denge tepkimelerinin denge sabitleri ortamın pH' ı ölçülerek belirlenebilir. Çünkü,

$$K_1 = \frac{[ML^{n-}] \cdot [H^+]^n}{[M] \cdot [H_nL]} \quad (2.2-18)$$

$$K_2 = \frac{[ML_2^{2n-}] \cdot [H^+]^n}{[ML^{n-}] \cdot [H_nL]} \quad (2.2-19)$$

(2.2-16) ve (2.2-17) denge tepkimelerine ait K_1 ve K_2 denge sabitleri (2.2-18) ve (2.2-19) eşitlikleri ile tanımlanırlar.



$$K_{H_{n-1}L^-} = \frac{[H_nL]}{[H_{n-1}L^-] \cdot [H^+]} \quad (2.2-22)$$

$$K_{H_{n-2}L^{2-}} = \frac{[H_{n-1}L^-]}{[H_{n-2}L^{2-}] \cdot [H^+]} \quad (2.2-23)$$

(2.2-20) ve (2.2-21) ile gösterilen denge tepkimeleri ise (2.2-16) ve (2.2-17) denge tepkimelerine katılan ligandın kademeli protonlanma dengelerini, (2.2-22) ve (2.2-23) eşitlikleri ise ligandın kademeli protonlanma sabitlerini göstermektedir.

Yukarıda açıklanan (2.2-16) ve (2.2-17) dengelerinde oluşan ML^{n-} ve ML_2^{2n-} koordinasyon türlerinin kararlılık sabitleri (K_{f1} ve K_{f2}), (2.2-25) ve (2.2-27) eşitlikleri ile tanımlanırlar. Dolayısıyla (2.2-18) ve (2.2-19) eşitlikleri ile tanımlanan K_1 ve K_2 denge sabitleri (2.2-22) ve (2.2-23) ile, tanımlanan ligandın protonlanma sabitlerinin çarpımına eşittir.



$$K_{f1} = K_1 \cdot K_{H_{n-1}L^-} \cdot K_{H_{n-2}L^{2-}} \quad (2.2-25)$$



$$K_{f2} = K_1 \cdot K_2 \cdot (K_{H_{n-1}L})^2 \cdot (K_{H_{n-2}L^2})^2 \quad (2.2-27)$$

2.3 Koordinasyon Türlerinde Kararlılık Sabitleri

Koordinasyon türleri için iki farklı kararlılık sabiti tanımlanır. Stokiyometrik kararlılık sabiti (K_n), dengedeki türlerin derişimlerinin fonksiyonu olarak kütlelerin tesiri kuramının tanımladığı denge sabitidir. Bu sabit, türlerin bileşimi belirli iyonik ortam için tanımlanan türlerin bileşimi için geçerlidir; dolayısıyla türlerin derişimlerinin ölçüldüğü iyonik ortama bağlıdır. Termodinamik kararlılık sabiti (K_n^θ) ise, dengedeki türlerin aktifliklerinin fonksiyonu olarak kütlelerin tesiri kuramına göre tanımlanan denge sabitidir ve iyonik ortama bağlı olmayan denge sabitidir.

Bir iyon veya molekülün aktifliği onun derişimi ile aktiflik katsayısının çarpımına eşittir (2.3-1) (Skoog ve West 1992).

$$a = f \cdot c \quad (2.3-1)$$

(2.3-1) eşitliğinde yer alan a = aktiflik , f = aktiflik katsayısıdır. Yukarıda (2.2-2)'den itibaren tanımlanan denge sabitleri derişimlerin fonksiyonu olarak tanımlandı. K_n ve K_n^θ 'nin denge derişimleri yerine aktiflikleri ile tanımlanması gerektiğinden (2.3-2) bağıntısı yardımı ile termodinamik kararlılık sabiti hesaplanabilir.

$$K_n^\theta = \frac{a_{ML_n}}{a_{ML_{n-1}} \cdot a_L} = K_n \cdot \frac{f_{ML_n}}{f_{ML_{n-1}} \cdot f_L} \quad (2.3-2)$$

(2.3-2) eşitliğine göre denge hesaplarında termodinamik kararlılık sabiti (K_n^θ) yerine stokiyometrik kararlılık sabitinin (K_n) kullanılabilmesi için derişimlerin aktifliğe eşit olduğu, yani aktiflik katsayısının "1"e eşit olduğu koşullarda çalışılması gerekir. Aslında aktiflik katsayısı, termodinamik bir büyüklük değildir. Çünkü moleküller ve iyonlar arası etkileşimin ölçüsüdür. İdeal olmayan koşullarda derişim sıfıra yaklaşırken

aktiflik katsayısı “1”e yaklaşır ve termodinamik kararlılık sabiti stokiyometrik kararlılık sabitine eşit olur (2.3-3).

$$\lim_c \frac{f_{ML_n}}{f_{ML_{n-1}} \cdot f_L} = 1 \quad (2.3-3)$$

Çeşitli deneysel yöntemler ile derişim ve aktiflikler belirlenebilir. Genellikle elektrokimyasal yöntemler ile aktiflikler, optik yöntemler ile derişimler belirlenir. Dolayısı ile denge sabitleri eşitliklerinde aktiflik yerine derişimlerin yazılabilmesi için aktiflik katsayılarının bilinmesi gerekir.

Her iki kararlılık sabiti tanımlamasında denge tepkimelerine katılan tüm türlerin derişimleri yerine aktifliklerinin yer alması gerekir (Beck ve Nagypal 1990). Çünkü iyonlar arasındaki elektrostatik itim ve çekimlerden dolayı iyonların etkin derişimleri değişir. Sabit iyonik ortamda standart aktiflik uygulaması yöntemi ilk kez Bodländer tarafından kullanılmıştır ve bu yöntemin temeli, Brønsted’in “sabit iyonik çevre” ilkesidir. Sabit iyonik çevre ilkesine göre, çok düşük düzeylerde derişimi olan maddelerin aktiflik katsayıları, ancak toplam elektrolit derişiminin sabit olduğu ortamlarda sabittir. Bu ilkenin gelişimi daha sonraki yıllarda Biedermann ve Sillen tarafından açıklanmış ve uygulanmıştır (Beck ve Nagypal 1990).

Termodinamik kararlılık sabitlerinin belirlenebilmesi için aktiflik katsayılarının bilinmesi veya sabit kalması gerekir. Aktiflik katsayılarının değişmediği ortamda derişim ölçümleri gerçekleşir ise termodinamik ve stokiyometrik kararlılık sabitleri arasındaki oran (2.3-2) sabit kalır. Standart aktiflik değerlerine göre yukarıda tanımlanan termodinamik kararlılık sabitlerinin belirlenmesinde başlıca şu yöntemler uygulanır:

- 1) Toplam elektrolit derişimi 10^{-3} M’ dan daha küçük olan çok seyreltik çözeltilere uygulanan yöntem.
- 2) Aktiflik katsayılarının teorik veya yarı deneysel olarak bulunabileceği oldukça seyreltik çözeltilere uygulanan yöntem.
- 3) Denge sabitlerinin farklı iyonik şiddeti olan ortamlarda belirlendiği ve sonra sonuçların sonsuz seyreltik konuma ekstrapole edildiği yöntem.

Çok kararlı koordinasyon türleri için 1. yöntem uygulanabilir. 2. ve 3. yöntemlerin temeli Lewis – Randall ilkesidir (Lewis ve Randall, 1921). Bu ilkeye göre, seyreltik çözeltide bulunan bir türün aktiflik katsayısı bu türü içeren aynı iyonik şiddetteki tüm çözeltilerde eşittir. (2.3-4) eşitliği ile iyonik şiddet tanımlanır.

$$I = \frac{1}{2} (C_1 \cdot Z_1^2 + C_2 \cdot Z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_i C_i \cdot Z_i^2 \quad (2.3-4)$$

(2.3-4) eşitliğinde iyonik şiddeti (I) tanımlayan C_i , “i” türünün derişimini Z_i ise “i” türünün yükünü göstermektedir. Debye – Hückel iyonik şiddet ve aktiflik katsayıları arasındaki çeşitli ilişkileri tanımlayan bir kuram geliştirmişlerdir. Debye – Hückel’ in orijinal olan bu eşitlikleri oldukça sınırlı koşullar için geçerlidir. Şöyleki Debye – Hückel kuramına göre seyreltik çözeltilerde aktiflik katsayıları iyonik şiddete bağlıdır ve bu kurama göre iyonik şiddetin sabit olduğu ortamlarda aktiflik katsayısı (2.3-5) eşitliği ile gösterilmektedir.

$$-\log f_{\pm} = A \cdot |Z_+ \cdot Z_-| \sqrt{I} \quad (2.3-5)$$

Aktiflik katsayısı dengede mevcut olan türlerin derişimlerine bağlı değildir. Ayrıca Debye – Hückel, dengedeki iyonların aktiflik katsayılarını hesaplamak için yardımcı olabilecek, çözeltide bulunan iyonların yükleri ve iyonik şiddetin fonksiyonu olarak çeşitli eşitlikler türetmişlerdir.

Asal elektrolitin çok derişik çözeltilerinde çalışıldığında, Debye – Hückel eşitliği ile tanımlanan iyonik şiddet sabit kalacaktır ve ilgilenilen koordinasyon bileşik veya iyonlarının derişimleri asal elektrolite göre çok seyreltik olacaktır. İyonik şiddetin sabit olması için kullanılan “asal elektrolit” şu özelliklere sahip olmalıdır:

- 1) Asal elektrolit kuvvetli bir elektrolit olmalıdır.
- 2) Asal elektrolitin katyonu, ligand ve koordinasyon iyon veya bileşikleri ile tepkime vermemelidir.
- 3) Asal elektrolitin anyonu, merkez metal iyonu ve koordinasyon iyon veya bileşikleri ile tepkime vermemelidir.
- 4) Asal elektrolitin iyonları ile merkez metal iyonu veya ligand arasında redoks tepkimesi olmamalıdır.
- 5) Asal elektrolitin çözünürlüğü çok fazla olmalıdır.

6) İlgilenilen dengede ölçülen fiziksel veya kimyasal özelliğe asal elektrolitin katkısı ihmal edilebilir derecede olmalıdır (Beck ve Nagypal 1990).

Asal elektrolit olarak en fazla (+1) ve (-1) değerlikli iyonların tuzları kullanılmaktadır. Çünkü iyon yükü, iyonik şiddeti ve buna bağlı olarak aktiflik katsayısını etkilemektedir. Ayrıca (+1) değerlikli alkali metal grubu katyonları koordinasyon iyon veya bileşiklerini oluşturmazlar. Bu yüzden bu iyonların tuzları asal elektrolit olarak kullanmak için uygundur. Sodyum perklorat (NaClO_4) , potasyum nitrat (KNO_3) ve potasyum klorür (KCl) en çok tercih edilen asal elektrolitlerdir.

2.4 Skandiyumun Genel Kimyasal Özellikleri

Atom numarası	: 21
Atom kütlesi	: 51,9961 g/mol
Erime noktası	: 1541 $^{\circ}\text{C}$
Yoğunluk	: 3,0 g/cm ³
Elektronegativite	: 1,3
Elektronik yapısı $_{21}\text{Sc}$: $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$
Oksidasyon basamağı	: +3

Skandiyum IIIB (3.grup) elementidir. Skandiyum çözeltide sadece +3 oksidasyon basamağında bulunabilir. Sc(III), skandiyumun d orbitalinden bir, s orbitalinden iki elektronun uzaklaşması ile oluşur (Sc(III): $[\text{Ar}] 3d^0$). Bu nedenle Sc(III) bileşikleri renksiz ve diamanyetikdir.

Skandiyum IIIB grubunun ilk üyesidir (Sc, Y, La, Ac). Genelde Sc(III)'ün kimyasal özellikleri bakımından IIIA grubu elementi olan Al(III)'e benzediği düşünülür, fakat Sc(III) daha çok Y(III) ve lantanitlere $[\text{Ln(III)}]$ benzemektedir.

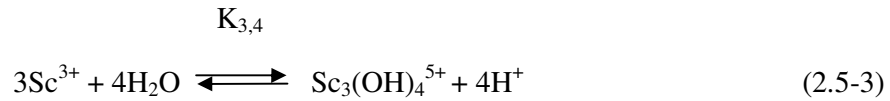
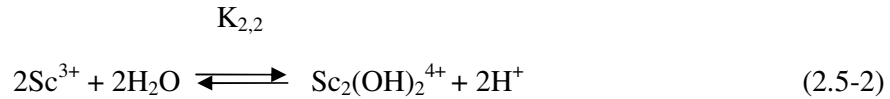
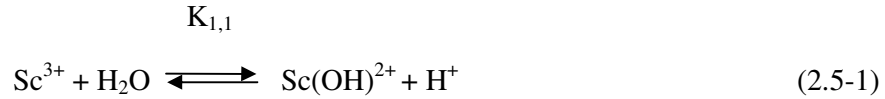
Skandiyum doğada Sc_2O_3 halinde bulunur, ancak çok bulunan bir element olmasına rağmen, diğer metallere ayırmadaki zorlukları nedeniyle kolayca elde edilemez (Cotton , Wilkinson 1980).

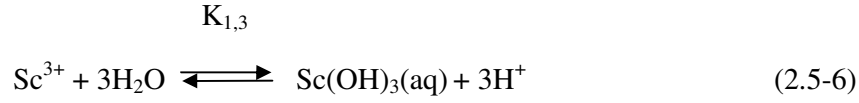
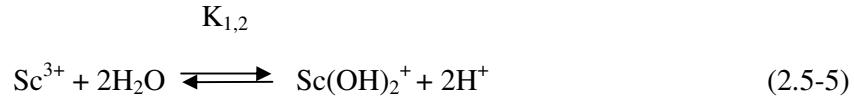
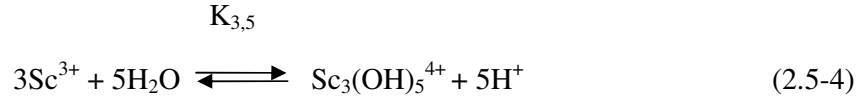
2.5 Skandiyum(III)'ün Sulu Çözeltideki Özellikleri

Skandiyum bir nadir toprak elementi olmadığı halde, nadir toprak elementlerine benzer özellikler gösterir. Skandiyum ile aynı grupta bulunan nadir toprak elementlerinin iyonlarının yarıçapları 0,85-1,06 Å⁰ arasındadır. Sc(III)'ün yarıçapı ise 0,82 Å⁰'dur. Sc(III) daha küçük yarıçapa sahip olduğundan, sulu çözeltideki hidroliz tepkimelerine yatkınlığı nadir toprak elementlerinin iyonlarından daha büyüktür (Akalin ve Özer 1971, Cotton ve Wilkinson 1980).

Skandiyum(III)'ün sulu çözeltideki özellikleri ile ilgili en kapsamlı ilk araştırma 1953 ve 1954 yıllarında Killpatrick ve Pokras tarafından yapılmıştır. Daha sonra Biedermann ve arkadaşları 1956 yılında, Killpatrick ve Pokras'ın araştırmalarının ışığında Sc(III)'ün sulu çözeltisinde ScOH²⁺ ve Sc(OH)₂⁺ mononükleer iyonlarının yanısıra Sc₂(OH)₂⁴⁺, Sc₃(OH)₄⁵⁺, Sc₄(OH)₆⁶⁺ şeklinde olan ve 'core+links' adı verilen polimerik hidrokso bileşik türlerinin oluştuğunu açıklamışlardır. Daha sonra Aveston, 1966'da ScOH²⁺, Sc₂(OH)₂⁴⁺, Sc₃(OH)₄⁵⁺, Sc₃(OH)₅⁴⁺ iyonlarının, Akalin ve Özer, 1971'de ScOH²⁺, Sc₂(OH)₂⁴⁺ iyonlarının, Brown ve Ellis, 1983'te ScOH²⁺, Sc₂(OH)₂⁴⁺, Sc₃(OH)₅⁴⁺ iyonlarının Sc(III) içeren sulu çözeltide oluştuğunu yaptıkları denge çalışmaları ile belirlemişler ve bu hidrokso bileşiklerinin denge sabitlerini saptamışlardır. 1968 yılında Antonovich ve Nazarenko seyreltik Sc(III) perklorat çözeltisinde Sc(OH)₂⁺ ve Sc(OH)₃ hidrokso bileşiklerinin varlığını ve denge sabitlerini belirlemiştir.

Sc(III)'ün sulu çözeltisindeki bu polimerik hidrokso bileşik türleri pH=4.5-5.0 aralığında meydana gelmektedir (Türkel N., 1997). Sc(III)'ün hidroliz denge tepkimeleri ve bu tepkimelerin denge sabitleri aşağıda gösterilmektedir (Baes ve Mesmer, 1976).



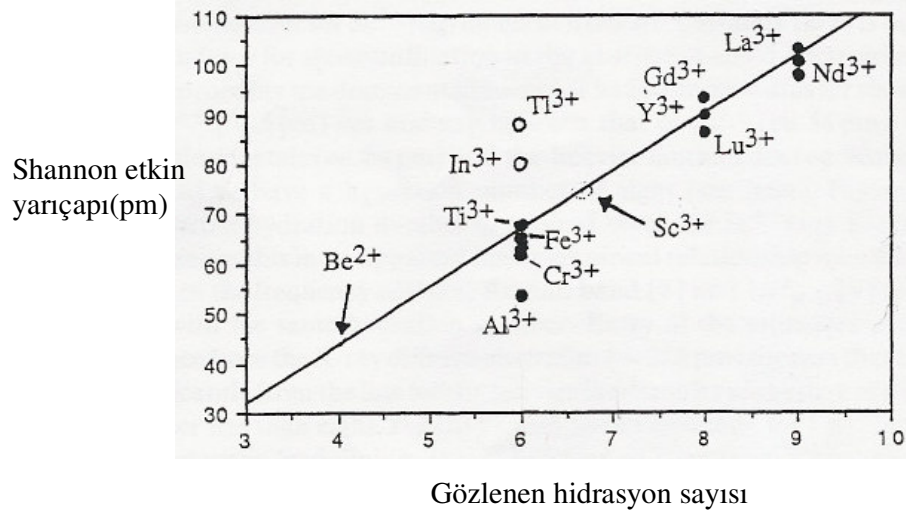


Çizelge 2.5-1: Sc(III)'ün sulu çözeltide hidroliz ürünlerinin denge sabitleri

İyonik Ortam	Sıcaklık (°C)	LogK _{x,y}			Kaynak
		Sc(OH) ²⁺	Sc ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	Sc ₃ (OH) ₅ ⁴⁺	
1 M NaClO ₄	25	-5,15	-6,11	-17,47	Aveston, 1966
	10	-5,6	-6,63	-18,77	Killpatrick ve Pokras, 1954
	40	-4,53	-5,54	-15,87	Killpatrick ve Pokras, 1954
0,5 M NaClO ₄	25	-4,68	-6,08	-17,26	Killpatrick ve Pokras, 1954
0,1 M NaClO ₄	25	-4,47	-6,03	-17,02	Killpatrick ve Pokras, 1954
0,01 M NaClO ₄	25	-4,48	-5,45	-16,02	Killpatrick ve Pokras, 1954
0,1 M KNO ₃	25	-5,18	-6,06	-17,33	Aveston, 1966
	25	-4,47	-5,8	-	Akalın ve Özer, 1971
		Sc(OH) ²⁺	Sc(OH) ₂ ⁺	Sc(OH) ₃	
1 M NaClO ₄	20	-4,9	-10,7	-17,3	Antonovich ve Nazarenko, 1968 (Baes ve Mesmer)

2.6 Skandiyum(III)'ün Koordinasyon Özellikleri

Sc(III)'ün oksijen verici ligandlarla oluşturduğu komplekslerde koordinasyon sayısı üçten dokuza kadar olan geniş bir aralıkta değişirken, Sc(III)'ün yarıçapı altılı ve yedili koordinasyon sayısına sahip iyonların yarıçapı aralığındadır. Şekil 2.6.1 $Sc^{3+}(aq)$ 'ün hidrasyon sayısının yedi civarında olduğunu gösteriyor (Richens, D.T., 1997).



Şekil 2.6-1 Bazı metal iyonlarının Shannon etkin yarıçapına karşı hidrasyon sayısının grafiği (Richens, D.T., 1997)

Literatürde Sc(III)'e sulu çözeltide altı su molekülünün koordine olduğu belirtilmektedir, fakat doğruluğu tam kanıtlanmamıştır (Cotton, Wilkinson, Murillo ve Bochman, 1999). Rudolph ve arkadaşları $Sc^{3+}(aq)$ 'ün birinci hidrasyon küresindeki su moleküllerinin ikinci hidrasyon küresindeki bir yada daha fazla su molekülü ile güçlü hidrojen bağlarıyla bağlı olduğunu ileri sürmüşler ve $Sc^{3+}(OH_2)_6(OH_2)$ ile $Sc^{3+}(OH_2)_7$ 'ün termodinamik kararlılıklarını karşılaştırmışlardır. Bu karşılaştırma sonucunda Sc(III) için altılı koordinasyonun yedili koordinasyona göre daha kararlı olduğu belirlenmiştir (Rudolph ve Pye, 2000).

2.7 Skandiyum(III)'ün Sulu Çözeltilerde Fenolik Ligandlara İlgisi ve Bu Ligandlar ile Oluşturduğu Koordinasyon Türleri

Skandiyum(III)'ün sulu çözeltide asidik özellik göstermesi oksijene olan ilgisinin sonucudur; dolayısıyla Sc(III)'ün sulu çözeltide fenolik ligandlar ile kararlı koordinasyon türleri oluşturması beklenir.

Katekol (CAT) ile Sc(III)'ün oluşturduğu 1:1 stokiyometrisindeki koordinasyon bileşiğinin kararlılık sabiti $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I=0,1$ iyonik ortamında Usherenko ve ark. tarafından belirlenmiştir (1971). Makhjani ve Sangal (1978b) ise Sc(III)'ün yanı sıra Y(III), La(III), Pr(III), Nd(III) ve Sm(III) ile CAT'ün 1:1 stokiyometrisinde oluşturdukları koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitlerini $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I=0,2$ iyonik ortamında belirlemişlerdir.

Makhjani ve Sangal (1978a) aynı zamanda Sc(III), Y(III), La(III), Pr(III), Nd(III) ve Sm(III) ile 2,3-dihidroksinaftalen-6-sülfonik asitin (DHN) 1:1 stokiyometrisinde oluşturdukları koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitlerini $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I=0,2$ iyonik ortamında belirlemişlerdir.

Akalın ve Özer (1971) Sc(III)'ün TIRON ile oluşturduğu ML ve MHL türündeki bileşiklerin kararlılık sabitlerini $T=25^{\circ}\text{C}$, $I=0,1$ iyonik ortamında potansiyometrik yöntem ile belirlemişler ve ayrıca ML koordinasyon bileşiğinin oluştuğunu spektroskopik yöntem ile de ispatlamışlardır.

Yine Sc(III) ile TIRON'ın oluşturduğu ML ve MHL türü bileşiklerin kararlılık sabitleri Guseva ve Kumak (1972) tarafından $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I=0,1$ iyonik ortamında potansiyometrik yöntem ile belirlemişler.

Aydın ve Türkel 0,1 M KNO_3 iyonik ortamında Sc(III) ve 0,1 M NaClO_4 iyonik ortamında Y(III)'ün Tiron ile oluşturdukları koordinasyon türlerinin kararlılık sabitlerini $T=25^{\circ}\text{C}$ de potansiyometrik yöntem ile belirlemişlerdir. Sc(III) ile Tiron ML ve ML_2 türü koordinasyon bileşikleri oluştururken, Y(III) ile Tiron ML ve M_2L_3 koordinasyon türlerini oluşturmuştur. Sc(III)'ün yarıçapı ($0,82\text{ } \text{Å}$) Y(III)'ün yarıçapından ($0,9\text{ } \text{Å}$) daha küçük olduğu için, Sc(III) ve Y(III)'ün Tiron ile oluşturduğu koordinasyon türlerinin kararlılıkları $\text{Sc(III)} > \text{Y(III)}$ sırasında azalmaktadır (Aydın, Türkel ve Özer, 2005).

Türkel, Aydın ve Özer, Katekol (CAT) , 4-nitrokatekol (4-NCAT), 2,3-dihidroksinaftalen-6-sülfonik asit (DHN) (Türkel, Aydın ve Özer,1999), salisilik asit (SA) (Türkel, Aydın ve Özer,1999) , 2,4-dihidroksobenzoik asit (2,4-DHBA), 2,5-dihidroksobenzoik asit (2,5-DHBA), 2,6-dihidroksobenzoik asit (2,6-DHBA) (Türkel, Aydın ve Özer,2004) ligandları ile Sc(III) ve Y(III) iyonlarının oluşturduğu koordinasyon bileşiklerini potansiyometrik ve spektroskopik yöntem ile incelemişlerdir. Oluşan koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitlerini belirlemişlerdir.

Türkel ve Özer, 5-Nitrosalisilik asit (5-NSA) ve 5-sülfosalisilik asit (5-SSA) ligandları ile Sc(III)'ün oluşturduğu ML ve ML₂ türü koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitlerini T=25 °C, I=0,1 iyonik ortamında potansiyometrik yöntem ile belirlemişler, oluşan komplekslerin stokiometrisini spektroskopik yöntem ile ispatlamışlardır. Her iki ligand –COOH ve –OH gruplarını içermektedirler, fakat 5-SSA ligandında –SO₃⁻ , 5-NSA ligandında ise –NO₂ grupları benzen halkasına 5 konumunda bağlanmıştır. Kükürt ve azotun elektronegatiflik değerleri sırası ile 2,5 ve 3,0' tür . Elektronegatiflik değerlerine bakıldığında, -NO₂ grubunun –SO₃⁻ grubuna göre daha fazla elektron çekici grup olduğu görülmektedir. –NO₂ grubu 5-NSA' da benzen halkasına dağılan elektronları daha fazla çektiğinden –OH ve –COOH uçlarının elektron çifti verebilme gücünü azaltır. Bu nedenle Sc(III)'ün 5-SSA ile oluşturduğu koordinasyon türü daha kararlıdır. 5-SSA ligandının Sc(III) ile oluşturacağı koordinasyon bileşiğinin daha kararlı olmasının diğer bir nedeni de (-1) yüklü 5-SSA ligandının Sc(III) ile elektrostatik etkileşiminin, yüksüz 5-NSA ligandı ile Sc(III) arasındaki etkileşimden daha kuvvetli olmasıdır. Sc(III)'ün bu ligandlarla oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin kararlılığının 5-SSA > 5-NSA sırasında azaldığı gözlenmiştir (Türkel ve Özer, 2000).

Çizelge 2.7-1 Sc(III) ile bazı fenolik ligandların oluşturduğu koordinasyon türlerinin potansiyometrik yöntem ile belirlenen kararlılık sabitleri

Ligand	Kararlılık Sabiti Eşitlikleri	Kararlılık Sabitlerinin Logaritmik Değerleri	Kaynak
CAT (H ₂ L)	$K_{f1} = ScL / Sc \cdot L$	$\text{Log } K_{f1} = 16,54 \pm 0,05$	Türkel, Aydın ve Özer, 2000
4-NCAT (H ₂ L)	$K_{f1} = ScL / Sc \cdot L$ $K_{f2} = ScL_2 / Sc \cdot L^2$ $K_{f3} = ScL_3 / Sc \cdot L^3$	$\text{Log } K_{f1} = 13,58 \pm 0,01$ $\text{Log } K_{f2} = 27,35 \pm 0,03$ $\text{Log } K_{f3} = 40,14 \pm 0,05$	Türkel, Aydın ve Özer, 2000
DHN (H ₂ L ⁻)	$K_{f1} = ScL / Sc \cdot L$ $K_{f2} = ScL_2 / Sc \cdot L^2$ $K_{f3} = ScL_3 / Sc \cdot L^3$	$\text{Log } K_{f1} = 15,92 \pm 0,03$ $\text{Log } K_{f2} = 29,48 \pm 0,04$ $\text{Log } K_{f3} = 34,65 \pm 0,05$	Türkel, Aydın ve Özer, 2000
SA (H ₂ L)	$K_{f1} = ScL / Sc \cdot L$ $K_{f2} = Sc(HL)L / Sc \cdot HL \cdot L$	$\text{Log } K_{f1} = 13,27 \pm 0,06$ $\text{Log } K_{f2} = 15,23 \pm 0,07$	Türkel, Aydın ve Özer, 2000
5-NSA (H ₂ L)	$K_{f1} = ScL / Sc \cdot L$ $K_{f2} = ScL_2 / Sc \cdot L^2$	$\text{Log } K_{f1} = 8,94 \pm 0,06$ $\text{Log } K_{f2} = 10,87 \pm 0,04$	Türkel ve Özer, 2000
5-SSA (H ₂ L ⁻)	$K_{f1} = ScL / Sc \cdot L$ $K_{f2} = ScL_2 / Sc \cdot L^2$	$\text{Log } K_{f1} = 13,07 \pm 0,04$ $\text{Log } K_{f2} = 14,91 \pm 0,07$	Türkel ve Özer, 2000
TIRON (H ₂ L ⁻²)	$K_{f1} = ScL / Sc \cdot L$ $K_{f2} = Sc(HL) / Sc \cdot HL$	$\text{Log } K_{f1} = 18,05$ $\text{Log } K_{f2} = 1,92$	Akalın ve Özer 1971
TIRON (H ₂ L ⁻²)	$K_{f1} = ScL / Sc \cdot L$	$\text{Log } K_{f1} = 18,96$	Guseva ve Kumak, 1972
TIRON (H ₂ L ⁻²)	$K_{f1} = ScL / Sc \cdot L$ $K_{f2} = ScL_2 / ScL \cdot L$	$\text{Log } K_{f1} = 18,73$ $\text{Log } K_{f2} = 28,88$	Aydın, Türkel ve Özer, 2005
2,4-DHBA (H ₃ L)	$K_{f1} = Sc(HL) / Sc \cdot HL$ $K_{f2} = Sc(HL)(H_2L) / Sc \cdot HL \cdot H_2L$	$\text{Log } K_{f1} = 13,43 \pm 0,03$ $\text{Log } K_{f2} = 15,85 \pm 0,02$	Türkel, Aydın ve Özer, 2004
2,5-DHBA (H ₃ L)	$K_{f1} = Sc(HL) / Sc \cdot HL$ $K_{f2} = Sc(HL)(H_2L) / Sc \cdot HL \cdot H_2L$	$\text{Log } K_{f1} = 12,37 \pm 0,04$ $\text{Log } K_{f2} = 15,73 \pm 0,05$	Türkel, Aydın ve Özer, 2004
2,6-DHBA (H ₃ L)	$K_{f1} = Sc(HL) / Sc \cdot HL$ $K_{f2} = Sc(HL)(H_2L) / Sc \cdot HL \cdot H_2L$	$\text{Log } K_{f1} = 11,78 \pm 0,04$ $\text{Log } K_{f2} = 13,15 \pm 0,03$	Türkel, Aydın ve Özer, 2004

2.8 3,4-DHBAL ve CTA'in Bazı Metal İyonları ile Oluşturduğu Koordinasyon Türleri

3,4-DHBAL ile As(III), B(III) ve Ge(IV)'ün oluşturduğu koordinasyon türlerinin kararlılık sabitlerini 0,1 M KCl iyonik ortamında ve 25⁰C de hesaplanmıştır (Antikainen ve ark.,1968). 3,4-DHBAL ve CTA ile Sc(III)'ün oluşturduğu koordinasyon türlerinin kararlılık sabitleri 0,1 M KNO₃ iyonik ortamında ve 25⁰C de belirlenmiştir (Türkel, N. ve Özer U., 1997). 3,4-DHBAL ve CTA ile bazı metal iyonlarının oluşturduğu koordinasyon türlerinin kararlılık sabitleri Çizelge 2.8-1 ve 2.8-2'de görülmektedir.

Çizelge 2.8-1 3,4-DHBAL ile bazı metal iyonlarının oluşturduğu koordinasyon türlerinin kararlılık sabitleri

Metal İyonu	Denge Sabiti Eşitlikleri	Log K	Sıcaklık ve İyonik Ortam	Kaynak
Sc(III)	ML/M.L	14,62	25 ⁰ C 0,1M KNO ₃	Türkel N., 1997
B(III)	M(OH) ₂ L.H / M(OH) ₃ .H ₂ L	-3,95	25 ⁰ C 0,1M KCl	Robert ve Martell, 1989
As(III)	M(OH) ₂ L.H / M(OH) ₃ .H ₂ L	-6,18	25 ⁰ C 0,1M KCl	Robert ve Martell, 1989
Ge(IV)	ML ₃ .H ² / M(OH) ₄ . (H ₂ L) ³	2,78	25 ⁰ C 0,1M KCl	Robert ve Martell, 1989

Çizelge 2.8-2 CTA ile bazı metal iyonlarının oluşturduğu koordinasyon türlerinin kararlılık sabitleri

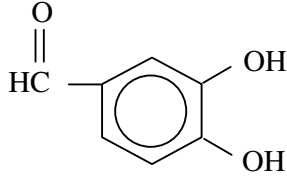
Metal İyonu	Denge Sabiti Eşitlikleri	Log K	Kaynak
Sc(III)	ML/M.L	17,27	Türkel N., 1997
Al(III)	ML /M.L	17,18	Schwarzenbach,1952
	ML ₂ /ML.L	12,92	Corey, E.J., Bailar, J.C.,1984
Fe(III)	ML /M.L	20,6	Corey, E.J., Bailar, J.C.,1984
	ML ₂ /ML.L	12,9	Thom, V.J., Hancock, R.D., 1985
La(III)	ML /M.L	9,82	Thom, V.J., Hancock, R.D., 1985
Ni(II)	ML /M.L	9,55	Corey, E.J., 1984
Zn(II)	ML /M.L	10,03	Corey, E.J., 1984
Cd(II)	ML /M.L	8,9	Thom, V.J., Hosken, G.D., Hancock, R.D., 1985

3 - MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltilerin Hazırlanması

3.1.1 Ligandlar

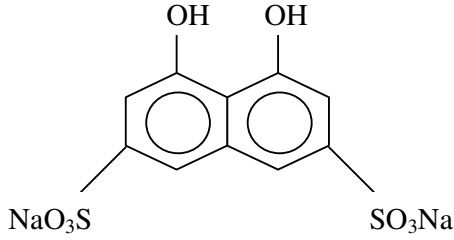
a) 3,4-DHBAL



(3.1.1-1) 3,4-Dihidroksibenzaldehit (3,4-DHBAL)

(3.1.1-1) formülü ile açık yapısı gösterilen %97 saflıktaki ligand 3,4-dihidroksibenzaldehit (3,4-DHBAL) (basit olarak H_2L ile gösterilecektir) etüvde $50^{\circ}C$ 'de iki saat bekletildikten sonra kullanıldı.

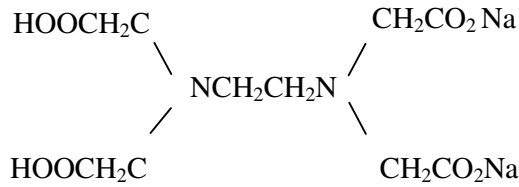
b) CTA



(3.1.1-2) 4,5-dihidroksinaftalen-2,7-disodyum sülfonat (CTA)

(3.1.1-2) formülü ile açık yapısı gösterilen %98 saflıktaki ligand 4,5-dihidroksinaftalen-2,7-disodyum sülfonat (CTA) (basit olarak H_2L^{2-} ile gösterilecektir) ışığa karşı duyarlı olduğu için kurutulmadan kullanıldı.

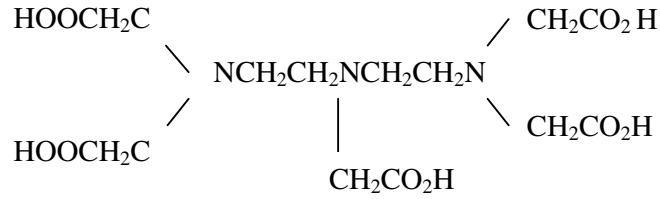
c) Etilendiamintetraasetikasit'in Disodyum Tuzu



(3.1.1-3) Etilendiamintetraasetikasit'in disodyum tuzu

(3.1.1-3) fomülü ile açık yapısı gösterilen %99 saflıktaki etilendiamintetraasetik asidin disodyum tuzunun dihidratı (Merck) (Titriplex(III) ticari ismidir), etüvde 50⁰C'de iki saat bekletildikten sonra kullanıldı. Sc(III) stok çözeltisinin ayarlanmasında kullanıldı. Ayrıca Sc(III) stok çözeltisindeki aşırı asit derişimini belirlemek için (1:1) mol oranında Sc(III):EDTA sisteminin potansiyometrik titrasyonu yapıldı (Schwarzenbach, G., 1969).

d) Dietilentriaminpentaasetik asit (DTPA)

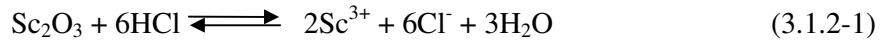


(3.1.1-4) Dietilentriaminpentaasetik asit (DTPA)

(3.1.1-4) fomülü ile açık yapısı gösterilen %99 saflıktaki Dietilentriaminpentaasetik asit (Merck), etüvde 105⁰C'de iki saat bekletildikten sonra kullanıldı. Sc(III) stok çözeltisindeki aşırı asit derişimini belirlemek için (1:1) mol oranında Sc(III):DTPA sisteminin potansiyometrik titrasyonu yapıldı.

3.1.2 Skandiyum(III) Stok Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması

Potansiyometrik ve spektroskopik yöntemler için 10⁻² M Sc(III) stok çözeltisi Sc₂O₃ (Merck-analitik saflıkta)'in derişik HCl (%36, d=1,19, Merck)'de çözülmesi ile hazırlandı.



Hidrolizi önlemek için HCl'in çok az aşırısı ilave edildi. 10⁻²M Sc(III) stok çözeltisi olacak şekilde deiyonize su ile seyreltildi. Deiyonize su destilasyon yöntemi ile elde edilen saf suyun, içindeki çözünmüş olan gazları uzaklaştırmak için kaynatılması ile elde edildi.

Sc(III) stok çözeltisinin derişimi, ayarlı EDTA ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ile geri titrasyonun da yer aldığı kompleksometrik titrasyon yöntemi ile belirlendi (Schwarzenbach ve Flaschka 1969). $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ çözeltisi ayarlı EDTA ile kompleksometrik titrasyonu sonucu ayarlandı. 2 damla Eriochrome Black T indikatörü ve Mg(II)'nin EDTA ile (1:1) mol oranında kompleks oluşumu için uygun pH'ı sağlamak amacıyla 1mL pH-10 tamponu ilave edilen belirli miktardaki $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ çözeltisi ayarlı EDTA ile titre edilerek, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ çözeltisinin derişimi belirlendi. Sc(III) çözeltisini ayarlamak için belirli miktardaki Sc(III) stok çözeltisine EDTA'nın aşırısı, 1-2 damla Eriochrome Black T indikatörü (pH=7,5-8,0) ve kompleks oluşumu için uygun pH'ı sağlamak amacıyla 1mL pH-10 tamponu ilave edildi. Sc(III) ile EDTA'nın (1:1) mol oranında kompleks oluşturması sonucunda kompleks oluşturmadan kalan EDTA'nın aşırısı ayarlı $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ile geri titre edilerek, Sc(III) stok çözeltisinin derişimi belirlendi.

Sc(III) stok çözeltisinde bulunan asidin aşırısı, Sc(III) ile DTPA'nın 1:1 mol oranındaki çözeltisinin potansiyometrik titrasyonu ile belirlendi. (1:1) mol oranındaki Sc(III)-DTPA koordinasyon iyonunun oluşumunda tepkime stokiyometrisinden teorik baz mol sayısı ile deneysel olarak bulunan baz mol sayısının farkından Sc(III) stok çözeltisindeki aşırı asit miktarı bulundu. Sc(III) çözeltisinde bulunan aşırı asit miktarı, Sc(III) ile EDTA'nın 1:1 mol oranındaki çözeltisinin potansiyometrik titrasyonu ile kontrol edildi (Schwarzenbach ve Anderegg 1954).

3.1.3 Sodyum Hidroksit Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması

Sodyum hidroksit çözeltisi (%97, Merck) 0,1M derişiminde hazırlandı. Çözelti hazırlanırken deiyonize su kullanıldı. Potasyum hidrojen ftalat (%99,9, Merck) (KHFt olarak gösterilmiştir) etüvde $110^{\circ}C$ 'de bir gece bekletildikten sonra sodyum hidroksit çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edilerek standart sodyum hidroksit çözeltisi ayarlandı. Potansiyometrik titrasyonlarda kullanılan sodyum hidroksit çözeltileri havanın CO_2 'inden etkilenmemesi için kalsiyum klorür içeren tüp takılı şişelerde saklandı.

3.1.4 Sabit İyonik Ortam İçin Gerekli Kimyasallar

Potansiyometrik titrasyonlarda ve spektroskopik yöntemde iyonik ortamı sabit tutmak için potasyum klorür (KCl) (%99 , Merck) kullanıldı.

3.1.5 Azot Gazı

Tüm potansiyometrik titrasyonlarda, titrasyonların asal gaz ortamında gerçekleşmesi için Habaş üretimi ve saflığı %99,99 olan azot gazı kullanıldı.

3.2 Deneysel Yöntemler ve Kullanılan Aletler

3.2.1 Potansiyometrik Yöntem

A) Genel Özellikleri

Potansiyometrik yöntem, bir karşılaştırma elektrodu (referans) ve indikatör elektrodun oluşturduğu elektrokimyasal hücrenin potansiyel farkı ölçümü esasına dayanır. Bu yöntem ile çözeltildeki iyonların nicel analizi gerçekleştirilebilir ve iyonik denge araştırmalarına uygulanabilir (Yıldız, Genç ve Bektaş, 1997). Potansiyometrik yöntemin uygulandığı bir hücrenin basit olarak şöyle gösterilebilir.

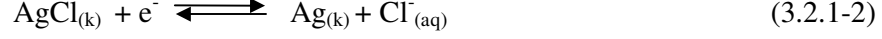
Referans elektrot / tuz köprüsü /örnek çözeltisi /indikatör elektrot
 $E_{ref.}$ E_j $E_{ind.}$

Bu hücrenin potansiyeli (3.2.1-1) eşitliği ile tanımlanır.

$$E_{hücre} = E_{ind.} - E_{ref.} + E_j \quad (3.2.1-1)$$

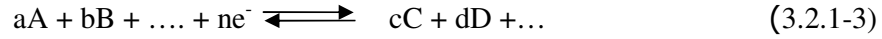
Referans elektrot ($E_{ref.}$) ile, elektrot potansiyeli tam olarak bilinen yarı hücre oluşturulur ve bu yarı hücrenin potansiyeli incelenecek çözeltilde bulunan iyonların derişiminden bağımsızdır. Referans elektrot ($E_{ref.}$) olarak kullanılan gümüş/gümüş klorür elektrot, hem gümüş klorür hem de potasyum klorür yönünden doygun bir çözeltilye

daldırılmış bir gümüş elektrottan ibarettir. Referans elektrotta gerçekleşen yarı tepkime aşağıda (3.2.1-2)'de gösterilmiştir.



İndikatör elektrot ($E_{\text{ind.}}$) ise, incelenen çözeltideki iyonların aktivitesine bağlı olarak potansiyel farkı oluşturan diğer yarı hücreyi oluşturur. Potansiyometrik hücrenin üçüncü bileşeni tuz köprüsüdür ve incelenen çözelti ile referans elektrodun daldırıldığı çözeltinin bileşenlerinin karışmasını önler. Tuz köprüsünün her iki ucunda çözeltilerin temasından dolayı bir potansiyel ortaya çıkar ve bu potansiyel temas potansiyeli (E_j) olarak adlandırılır, (Skoog ve ark. 1992).

Çözeltideki iyon derişimi ve elektrot potansiyeli arasındaki ilişki (3.2.1-3) tersinir tepkimesinin incelenmesi ile açıklanabilir.



Bu tersinir tepkimede büyük harfler tepkimeye katılan türlerin (atomlar, moleküller veya iyonlar) formüllerini, e^- tersinir redoks tepkimesine katılan elektronu ve küçük harfler tepkimede yer alan türlerin mol sayılarını belirtir. A , B , C , D'nin denge karışımı ile temastaki elektrot ve çözelti arasında oluşan potansiyel farkı, Nernst eşitliği (3.2.1-4) eşitliği ile verilir.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d} \quad (3.2.1-4)$$

E_0 = standart elektrot potansiyeli

R = gaz sabiti, 8,314 J.K⁻¹. mol⁻¹

T = sıcaklık, Kelvin

n = yarı pil tepkimesindeki elektronların mol sayısı

F = Faraday, 96485 C(coulomb)

ln = doğal logaritma, 2,303log

25°C için bu sabitlerin sayısal değerleri yerine konulduğunda (3.2.1-5) eşitliği elde edilir.

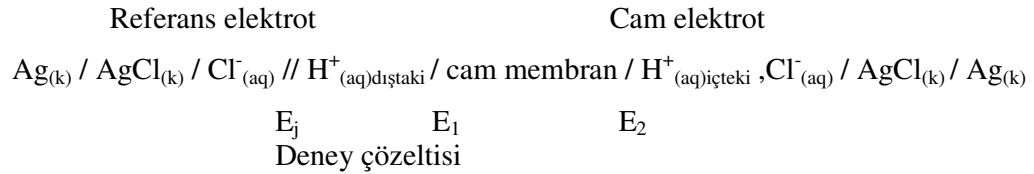
$$E = E_0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \log \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d} \quad (3.2.1-5)$$

Sabit iyonik ortamda aktiflik katsayıları f_A , f_B , f_C , f_D sabit olacağından (3.2.1-5) eşitliğinde aktiflik yerine derişim değerleri yazılabilir (3.2.1-6).

$$E = E_0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \log \frac{C_A^a \cdot C_B^b}{C_C^c \cdot C_D^d} \quad (3.2.1-6)$$

B) Kombine Cam Elektrot

Cam elektrot, pH ölçümlerinde en yaygın olarak kullanılan elektrottur. Cam elektrot ve uygun bir referans elektrodun (Ag/AgCl) birleştirilmesi ile kombine cam elektrot oluşturulur.



Yukarıdaki hücrenin potansiyeli (3.2.1-7) ile verilmektedir.

$$E = E_{cam} - E_{ref.} + E_j \quad (3.2.1-7)$$

Kombine cam elektrodun indikatör elektrodu cam elektrot, referans elektrodu gümüş/gümüş klorür elektrottur. Gümüş/gümüş klorür referans elektrot hem gümüş klorür hem de potasyum klorür yönünden doygun bir çözeltiye daldırılmış bir gümüş telden oluşmaktadır. Bu yarı hücrede gerçekleşen tepkime (3.2.1-2) tepkimesinde gösterilmektedir.

E_{cam} , cam elektrodun potansiyelidir. Cam elektrodun potansiyeli, cam membranın iki yüzeyi arasındaki potansiyel farkını yani sınır potansiyeli E_s ile içteki referans elektrodun potansiyellerinin ($E_{Ag/AgCl}$) toplamından oluşur(3.2.1-8)

$$E_{cam} = E_s + E_{Ag/AgCl} \quad (3.2.1-8)$$

Bir cam membranın katyonlara karşı indikatör elektrot olarak işlev görebilmesi için elektriği iletmesi gerekmektedir. İletkenlik (3.2.1-9) , (3.2.1-10) tepkimelerine göre hidrojen iyonlarının hareketi ile ilgilidir.



(3.2.1-9 ve 3.2.1-10) denge tepkimelerinde alt indis(1), cam ile örnek çözeltisi arasındaki yüzey, alt indis(2) ise içteki çözelti ile cam arasındaki yüzeydir. Bu iki denge, membranın iki tarafında bulunan çözeltilerdeki hidrojen iyonu aktiflikleri ile belirlenir. Denge durumları birbirinden farklı ise, daha büyük iyonlaşmanın meydana geldiği yüzey diğer yüzeye göre negatiftir. Böylece membranın iki yüzeyi arasında bir sınır potansiyeli (E_s) oluşur. E_s , sınır potansiyeli cam membranın iki yüzeyi arasındaki E_1 ve E_2 potansiyellerinin farkına eşittir ve (3.2.1-11) eşitliği ile gösterilir. Bu potansiyel farkı ince aktif cam membranın iki yüzeyindeki hidrojen iyonlarının taşınımı nedeni ile gözlenir, (Skoog ve ark. 1992).

$$E_s = E_1 - E_2 \quad (3.2.1-11)$$

Kombine cam elektrot potansiyeli; aktifliğin fonksiyonu olarak (3.2.1-12) eşitliği ile veya pH'ın fonksiyonu olarak (3.2.1-13) eşitliği ile belirtilir.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \log a_{H^+} \quad (3.2.1-12)$$

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \cdot pH \quad (3.2.1-13)$$

Hidrojen iyonu aktifliği cam membranın iki tarafında aynı olduğunda bile küçük bir potansiyel oluşur; buna asimetri potansiyeli denir. pH'ı bilinen çözeltilerle elektrot ayarlanması ile asimetri potansiyeli düzeltilmesi yapılır (Skoog ve ark. 1992).

C) Cam Membranın Bileşimi ve Alkali Hatası

Kombine cam elektrod ile pH ölçümü, cam elektrodun yüzeyindeki ince aktif cam membrandan hidrojen iyonlarının taşınımı nedeni ile potansiyel farkı oluştuğu için yapılabilmektedir. Çünkü ince bir camdan oluşan membran, yapısındaki oksitlerin türüne ve bağıl miktarlarına bağlı olarak çeşitli iyonlara karşı seçicilik gösterir. Membranlar yapısında yaklaşık %22 Na₂O , %6 CaO ve %72 SiO₂ içeren Corning 015 camıdır (Harris 1982, Skoog ve ark. 1992). Bu membran pH = 9'a kadar hidrojen iyonuna karşı seçicidir, daha yüksek pH değerlerinde diğer tek yüklü katyonlara da seçicidir. Kombine cam elektrotlar, bazik çözeltilerde hidrojen iyonu yanında alkali metal katyonlarına da seçici olduğundan, çözeltilerin pH ölçümünde hata gözlenir. Buna alkali hatası denir. Çünkü, cam yüzeyindeki hidrojen iyonları ile çözeltideki katyonlar (B⁺ : (+1) yüklü katyondur) arasında (3.2.1-14) denge tepkimesine göre değişim dengesi oluşur (Skoog ve ark. 1992).



D) Hidrojen İyonu Değişiminin Ölçümü

Lewis bazı olarak davranan ligand ile Lewis asidi olarak davranan metal iyonu arasındaki bir tepkime sonucu koordinasyon bileşiği oluşur (Cotton ve Wilkinson 1983). Hidrojen iyonu içeren protik bir asidin konjuge bazı olan bir ligand (3.2.1-15) denge tepkimesi ile M^{n+} 'nin koordinasyonu sonucu $ML^{(m-n)+}$ bileşiği oluşturduğunda hidrojen iyonu ortama geçer (Beck ve Nagypal 1990).



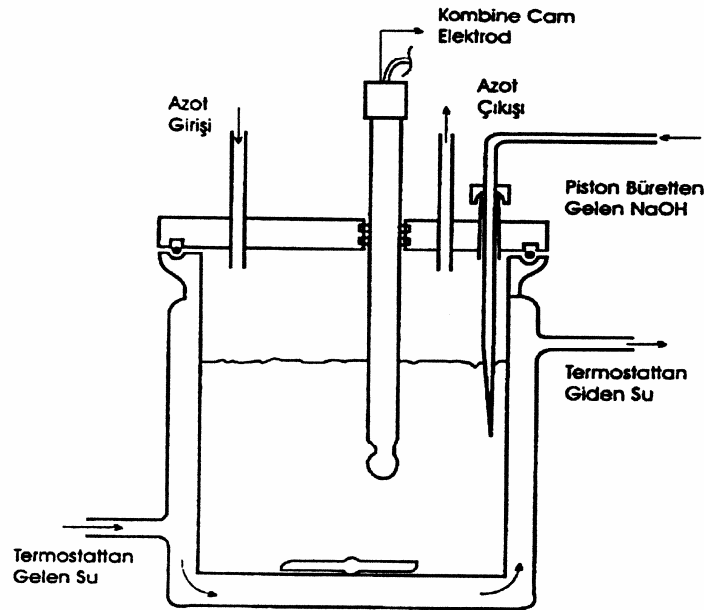
Demek ki,(3.2.1-15) denge tepkimesinin gerçekleşmesiyle hidrojen iyonu derişimi artar yani pH'da düşme gözlenir. Protik bir asidin konjuge bazı olan bir ligand ile metal iyonu arasındaki tepkime sonucu gözlenen pH'daki düşmeler koordinasyon bileşiği oluşumunun kalitatif ölçüsü, pH'daki düşmelerin büyüklükleri ise koordinasyon bileşiğinin kararlılığının kantitatif ölçüsüdür (Beck ve Nagypal 1990). O halde (3.2.1-15) denge tepkimesi ortamın pH'ının ölçülmesi ile izlenebilir. Yalnızca ligandın ayarlı baz çözeltisi ile potansiyometrik titrasyonu sonucunda elde edilen pH değerlerinin, hesaplanan "m" (mmol baz / mmol ligand) değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile ligandın potansiyometrik titrasyon eğrisi elde edilir. Benzer şekilde belirli oranlardaki metal : ligand sistemlerinin ayarlı baz çözeltisi ile potansiyometrik titrasyonu sonucunda pH değerlerinin, "m" (mmol baz / mmol metal) değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile metal : ligand sistemlerine ait potansiyometrik titrasyon eğrileri elde edilir. Ligandın ve belirli oranlardaki metal : ligand sistemlerinin potansiyometrik titrasyon eğrileri karşılaştırıldığında gözlenen pH düşmeleri ve titrasyon eğrilerindeki dönüm noktalarından, metal ligand etkileşimi ile oluşan türler belirlenebilir. Dönüm noktalarına karşılık gelen "m" değerleri, potansiyometrik olarak titre edilen hidrojen iyonlarının mol sayısını verir. Dönüm noktalarından ve bu eğrilerin tampon bölgelerindeki pH değerlerinden, oluşan koordinasyon türlerinin denge sabitleri ve ligandın protonlanma sabitleri belirlenebilir; çünkü tampon bölgeler izlenen dengelerin gerçekleştiği pH bölgeleridir (Beck ve Nagypal 1990).

E) pH Metre

Bu çalışmada, potansiyometrik titrasyonlar için $\pm 0,001$ pH ölçümüne elverişli Schott marka pH metre, kombine cam elektrot ve piston büret sistemi kullanıldı. pH ölçümleri çift cidarlı, 100ml hacimli, çevresinde termostattan (B.Braun,termomix UB) gelen $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'deki su dolaştırılan titrasyon hücresinde yapıldı. Cam kapağı olan bu titrasyon hücresinde deneyler azot atmosferinde gerçekleştirildi (Şekil 3.2.1-1)

Potansiyometrik çalışmalar, iyonik ortamı sabit tutmak için 0,1M KCl iyonik ortamında gerçekleştirildi. Titrasyon hücresindeki çözeltinin homojenliği manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak sağlandı.

Tüm potansiyometrik titrasyonlar ayarlı 0,1M NaOH çözeltisinin otomatik büretten titrasyon hücresine ilavesi ile yapıldı. pH metrenin ayarlanması, her titrasyondan önce pH = 4.000 (NaOH – $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ (Potasyum hidrojen ftalat)) ve pH = 7.000 (KH_2PO_4 (potasyum dihidrojen fosfat) – Na_2HPO_4 (sodyum monohidrojen fosfat)) tamponları ile yapıldı. Elektrot ayarlanması ise değişik pH bölgeleri için seyreltik hidroklorik asit ve seyreltik asetik asitin ayarlı NaOH ile potansiyometrik titrasyonu ile gerçekleştirildi (Aydın ve Türkel 1997).



Şekil 3.2.1-1 Titrasyon hücresi

3.2.2 Spektroskopik Yöntem

A) Genel Özellikler

Bir örnekteki atom, molekül veya iyonlardaki elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan elektromanyetik ışımının şiddetinin ölçülmesine spektroskopi denir. Maddenin temel halinde bulunan elektronların elektromanyetik ışını absorplayarak daha yüksek enerji düzeylerine geçmeleri sonucunda elektronik yapıdaki değişimleri inceleyen spektroskopi dalına elektronik spektroskopi denir. Elektronların bir üst enerji düzeyine uyarılmaları için gerekli enerji 50-150 kcal/mol civarındadır. Bu büyüklükteki enerjiye ise elektromanyetik ışınların ancak UV (190 - 380 nm) ve görünür (380 – 990 nm) bölgesindeki ışınlar sahiptir.

I_0 şiddetinde monokromatik ışın, b uzunluğunda ve n sayıda absorpsiyon yapabilen tanecik içeren bir ortamdan geçtikten sonra ortamı I şiddetinde terk eder. Kabın çeperinden kaynaklanan yansımalar ve çözültide asılı halde bulunabilecek taneciklerin neden olduğu saçılmalar sonucu ortaya çıkan şiddet azalmaları dikkate alınmaz ise, I_0 şiddetindeki ışının şiddetinin azalmasının nedeni sadece ortamdaki türlerin ışını absorplamasıdır. Absorplanan fotonların sayısı, ortamdaki absorpsiyon yapan türlerin sayısı ile doğru orantılıdır (Yıldız ve ark. 1997). Gelen ışın demetinin şiddetinin çıkan ışın demetinin şiddetine oranının logaritması absorpsiyon olarak ifade edilir ve A ile gösterilir ((3.2.2-2) eşitliği, $A = \log I_0/I$) (Skoog ve ark. 1992).

Polikromatik olan görünür bölgedeki ışın, elektronik yapısı onu absorplamaya elverişli bir cisimden geçerken absorbe edilirse o cisim renkli görünür. Çünkü absorpsiyon sonucu görünen renk, absorplanan ışının dalga boyunun tamamlayıcısı olan renktir. Yani absorplanan ışının dalga boyu ile maddeden geçen ışınların dalga boyları toplamı maddenin üzerine düşen polikromatik ışının dalga boyuna eşittir.

Bir çözelti elektromanyetik ışını absorpladığında ölçülen absorpsiyon ile çözeltinin derişimi arasındaki ilişki (3.2.2-1) eşitliği ile gösterilen Lambert – Beer kuramı ile belirtilir.

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (3.2.2-1)$$

(3.2.2-1) eşitliğinde a : absorptivite her madde için karakteristik bir sabittir ve birimi, ışının katettiği yol (b) ile absorplayıcı türün derişiminin (c) birimine bağlıdır. Işının katettiği yol b (cm), absorplayıcı türün derişimi c (g/L) ise absorptivitenin birimi L/g.cm olur. Absorplayıcı türün derişimi c (mol/L), ışının katettiği yol b (cm) ise birimi L/mol.cm olan absorptivite yerine molar absorptivite ϵ terimi kullanılır. Absorbans (3.2.2-2) eşitliği ile gösterilir (Skoog ve ark. 1992).

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (3.2.2-2)$$

Elektromanyetik ışınların absorpsiyonu esasına dayanan tüm spektroskopik yöntemlerin uygulanması için temel koşul, absorbansı ölçülecek bileşenlerin Lambert-Beer kuramına uymasdır (Gündüz 1999).

Koordinasyon türünün maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu, genellikle bu türü oluşturan iyon veya moleküllerin tek başına, maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyundan farklılık gösterir. Çünkü merkez metal iyonu ile ligand arasında gerçekleşen tepkime sonucu merkez metal iyonu ve/veya ligandın elektronik yapısında değişiklikler meydana gelir. Elektronik yapıdaki değişiklik, farklı dalga boyundaki elektromanyetik ışının absorplanmasına neden olur (Beck ve Nagypal 1990).

Sürekli Değişmeler Yöntemi: UV-Görünür bölgede absorpsiyon yapan koordinasyon türünün (metal iyonu/ligand) oranı, yani stokiyometrisi “sürekli değişmeler yöntemi” ile belirlenir. Bu yöntem, Job tarafından geliştirildiği için çoğu kez “Job yöntemi” adını alır (Skoog ve ark. 1992). Oluşan koordinasyon türünün spektrumunda maksimum absorpsiyonun gözleendiği dalga boyu belirlenir ve bu dalga boyunda çalışılır. Çünkü Lambert – Beer kuramına göre ölçüm için absorbans ile derişim arasında doğrusal ilişkinin gözlenebileceği dalga boyu belirlenmelidir. Seçilen bu dalga boyunda derişim değerlerindeki küçük değişmelerden absorbans pek fazla etkilenmemelidir ve sadece oluşan koordinasyon türünün ışını absorplaması gerekir. Dolayısıyla UV-Gör. bölgede alınan absorpsiyon spektrumundaki maksimum dalga boyu deneysel olarak saptanır ve absorbans ölçümleri bu dalga boyunda gerçekleştirilir (Yıldız ve Genç 1997).

B) Spektrofotometre

Spektroskopik ölçümler, SHIMADZU marka UV-2100 model ultraviyole-görünür spektrofotometre ile yapıldı. Çift ışın yollu olan bu spektrofotometrede dalga boyu 190-800 nm aralığındadır. Spektrofotometre Shimadzu marka GDU-20C model bir bilgisayar ile birlikte çalışmaktadır. Tüm spektroskopik ölçümler, oda sıcaklığında 1cm'lik kuvars hücreler ile 0,1M KCl iyonik ortamında yapıldı.

C) Job Diyagramları

Job yönteminin uygulanmasında ligand derişimi (C_L) ile metal iyonu derişimi (C_M) toplamının ($C_T = C_L + C_M$) sabit tutulduğu bir dizi çözelti hazırlanır. Seçilen dalga boyunda koordinasyon bileşiminin olduğu pH'da hazırlanan çözeltilerin her birinde absorbans ölçülür. Bu absorbans değerleri, metal iyonunun veya ligandın mol oranına (X) karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen eğrinin yükselen ve alçalan kısımları uzatılır ve eğrilere asimptotlar çizilir ve kesim noktası belirlenir. Bu kesim noktasına karşılık gelen mol oranlarından (m/n) (3.2.2-3) koordinasyon türünün stokiyometrisi spektroskopik olarak Job yöntemi ile belirlenir (Yıldız ve Genç 1993).

$$m/n = X_{\max.} / (1 - X_{\max.}) \quad (3.2.2-3)$$

Job diyagramını çizebilmek için, önce potansiyometrik titrasyon eğrisinden koordinasyon bileşiminin olduğu tampon bölgenin pH değerleri belirlendi. Bu pH ortamlarında yalnızca ligand ile (1:1) mol oranında Sc(III):ligand çözeltilerinin spektrumları alındı. Sc(III)-Ligand'ın absorpsiyon yaptığı, ligandın ise hiç absorpsiyon yapmadığı veya çok az absorpsiyon yaptığı dalga boyu seçildi. Seçilen pH'da ve dalga boyunda değişik mol oranlarında ($X_M = 0-1$) bir dizi Sc(III):ligand çözeltileri hazırlandı ve absorbansları ölçülerek Job diyagramları çizildi.

4 DENEY SONUÇLARI

4.1 3,4-DHBAL'ın Konjuge Bazının Protonlanma Sabitlerinin Belirlenmesi

3,4-DHBAL, diprotik bir asit olduğundan konjuge bazının protonlanma sabitlerinin belirlenmesinde potansiyometrik yöntem uygulandı. 3,4-DHBAL tüm tepkime dengelerinin denklemlerinde ve ilgili eşitliklerde, H_2L kısaltması ile gösterildi. L^{2-} ligandının kademeli protonlanma denge tepkimeleri (4.1-1 ve 4.1-3) ve bu denge tepkimelerine ait denge sabitleri (4.1-2 ve 4.1-4) eşitlikleri ile gösterildi.



$$K_{L^{2-}} = \frac{[HL^-]}{[L^{2-}] \cdot [H^+]} \quad (4.1-2)$$



$$K_{HL^-} = \frac{[H_2L]}{[H^+] \cdot [HL^-]} \quad (4.1-4)$$

L^{2-} ligandının birinci protonlanma sabiti (4.1-2) eşitliği ile, ikinci protonlanma sabiti (HL^- iyonunun protonlanma sabiti) ise (4.1-4) eşitliği ile gösterilmektedir. Protonlanma sabitlerini belirlemek için, 3,4-DHBAL'ın $25^{\circ}C$ 'de ve 0,1M KCl iyonik ortamında farklı derişimlerdeki ($1,98 \cdot 10^{-3}$ - $5,18 \cdot 10^{-3}$ M) çözeltilerinin potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirildi. 3,4-DHBAL'ın potansiyometrik titrasyon eğrisinde (Şekil 4.2-1) $a = 1.0$ (mmol baz/mmol ligand)'de dönüm noktası gözlenir. Çünkü, $a = 0.0$ - 1.0 aralığında (4.1-5) denge tepkimesi ile ayrışan H^+ 'un NaOH ile nötralleşmesi gerçekleşir.



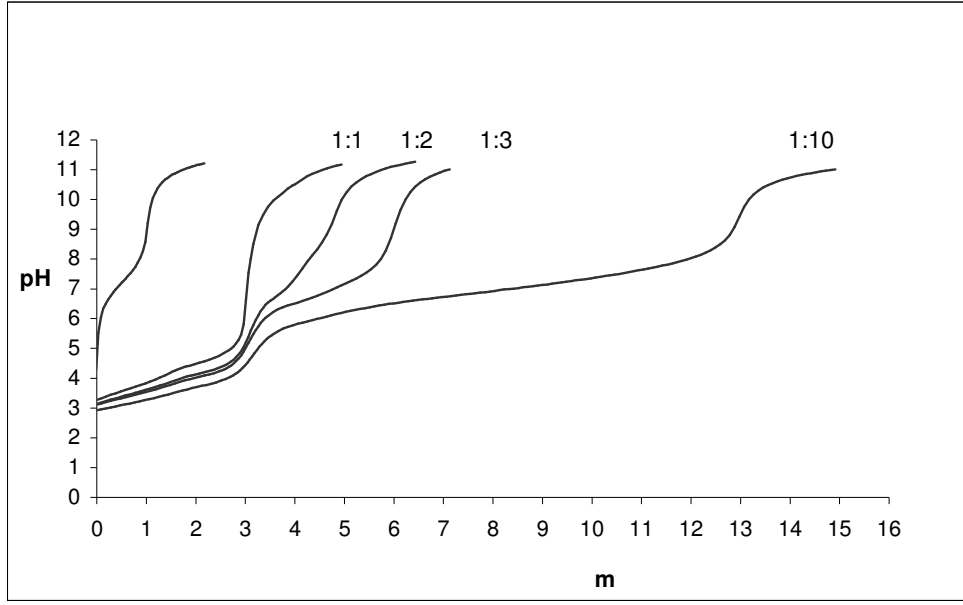
3,4-DHBAL'ın potansiyometrik titrasyonlarında ölçülen pH değerlerinde Ek-1 ve Ek-2'de açıklanan gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra, birinci ve ikinci protonlanma sabitleri BEST bilgisayar programı (Ek-5) kullanılarak hesaplandı. L^{2-} ligandının birinci protonlanma sabiti ($\log K_{L^2}$ değeri) 11,61, ikinci protonlanma sabiti ($\log K_{HL^-}$ değeri) 7,20 olarak bulundu (Çizelge 4.2-1).

Hazırlanan 3,4-DHBAL çözeltilerinin hangi pH'da spektrumunun alınacağı, 3,4-DHBAL'ın NaOH ile potansiyometrik titrasyon eğrileri (Şekil 4.4-1) yardımı ile belirlendi (Şekil 4.2-2).

4.2 Skandiyum(III)'ün 3,4-DHBAL ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

A) Potansiyometrik Yöntem

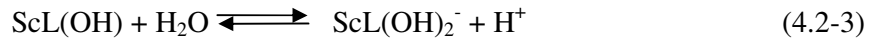
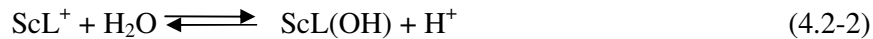
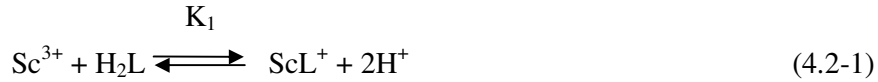
Sc(III):3,4-DHBAL'ın 1:1, 1:2, 1:3, 1:10 mol oranlarındaki çözeltileri potansiyometrik yöntem ile titre edildi. $0,997 \cdot 10^{-3}$ M, $1,995 \cdot 10^{-3}$ M ve $2,992 \cdot 10^{-3}$ M derişimlerdeki Sc(III) çözeltilerine 0,09 M 2ml HCl ilave edildi ve bu potansiyometrik titrasyonlar $25^{\circ}C$ 'de 0,1M KCl iyonik ortamında ayarlı NaOH çözeltisi ile gerçekleştirildi (Şekil 4.2-1). pH okumaları her NaOH ilavesinden sonra 90 s. bekleyerek yapıldı.



Şekil 4.2-1 3,4-DHBAL ve çeşitli mol oranlarında Sc(III) : 3,4-DHBAL içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri

- I. 3,4-DHBAL ($T_L = 1,983 \cdot 10^{-3} M$)
- II. 1:1 Sc(III):3,4-DHBAL ($T_{Sc} = T_L = 1,983 \cdot 10^{-3} M$)
- III. 1:2 Sc(III):3,4-DHBAL ($T_{Sc} = 1,983 \cdot 10^{-3} M$, $T_L = 3,966 \cdot 10^{-3} M$)
- IV. 1:3 Sc(III):3,4-DHBAL ($T_{Sc} = 1,983 \cdot 10^{-3} M$, $T_L = 5,949 \cdot 10^{-3} M$)
- V. 1:10 Sc(III):3,4-DHBAL ($T_{Sc} = 1,983 \cdot 10^{-3} M$, $T_L = 1,983 \cdot 10^{-2} M$)

(1:1) mol oranında Sc(III):3,4-DHBAL içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda $m=3.0$ 'te dönüm noktası gözlemlendi. Titrasyonlarda yaklaşık $m=2.0$ 'den itibaren pH değerlerinde düşmelerin gözlenmesi ve çözeltinin bulanıklaşması hidrolizin başladığına işaret etmektedir. Bu nedenle $m=0.0-2.0$ aralığında (4.2-1) denge tepkimesine göre ScL^+ koordinasyon iyonunun oluşumu, $m=2.0$ 'den itibaren ise (4.2-2) ve (4.2-3) denge tepkimelerine göre ScL^+ koordinasyon iyonunun $ScL(OH)$ ve $ScL(OH)_2^-$ karışık hidroks komplekslerini oluşturduğu düşünüldü.



(1:2) mol oranında Sc(III)-3,4-DHBAL içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda dönüm noktası $m=3.0$ 'te gözlemlendi. Titrasyonlarda yaklaşık $m=2.0$ 'den itibaren pH değerlerinde düşmelerin gözlenmesi ve çözeltinin bulanıklaşması $m=2$ 'den itibaren hidrolizin gerçekleştiğini göstermektedir. Bu nedenle $m=0.0-2.0$ aralığında (4.2-1) denge tepkimesine göre ScL^+ koordinasyon iyonunun varlığı önerilebilir. $m=2.0$ civarında hidroliz başladığından $m=2.0$ 'de dönüm noktası gözlenmemektedir. $m=2.0-3.0$ aralığında ScL^+ koordinasyon iyonunun hidrolizi sonucunda (4.2-2) ve (4.2-3) denge tepkimelerine göre karışık hidrokso komplekslerinin oluştuğu düşünüldü. Potansiyometrik titrasyon eğrisinde $m=4$ civarında ikinci bir dönüm noktası gözlenmektedir. Başlangıçtaki 2 mol ligandan 1 molü ile Sc(III) arasında 1:1 mol oranında koordinasyon türünün oluşması sonucu geriye kalan aşırı bir mol ligandın tek protonunun titre edildiğini, ikinci protonun titre edilemediğini düşündürmektedir. Çünkü ilk protonunun ayrılması ile oluşan molekül içi hidrojen bağından dolayı ligandın birinci protonlanma sabiti çok yüksektir.

(1:3) mol oranında Sc(III)-3,4-DHBAL içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda dönüm noktası $m=3.0$ 'te gözlenmiştir. Titrasyonlarda yaklaşık $m=2.0$ 'den itibaren pH değerlerinde düşmelerin gözlenmesi ve çözeltinin bulanıklaşması $m=2.0$ civarında hidrolizin gerçekleştiğini göstermektedir, bu nedenle $m=2.0$ 'de dönüm noktası gözlenmemektedir. (1:1) ve (1:2) mol oranlarındaki Sc(III)-3,4-DHBAL sistemlerinde gerçekleşen benzer tepkimeler sonucu $m=0.0-2.0$ aralığında ScL^+ koordinasyon türünün, $m=2.0-3.0$ aralığında ise ScL^+ 'nin hidrolizi sonucunda karışık hidrokso komplekslerinin oluştuğu düşünüldü. $m=5$ civarında gözlenen dönüm noktası, başlangıçtaki 3 mol ligandan 1 molünün Sc(III) ile 1:1 mol oranında koordinasyon türü oluşturduktan sonra geri kalan 2 mol ligandın birer mol protonunun titre edildiğini göstermektedir. Ligandın ilk protonunun ayrılması ile oluşan molekül içi hidrojen bağından dolayı birinci protonlanma sabiti çok yüksektir, dolayısıyla ikinci protonu titre edilememektedir.

(1:10) mol oranında Sc(III)-3,4-DHBAL içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda dönüm noktası $m=3.0$ 'te gözlemlendiğinden (1:1) , (1:2) ve (1:3) mol oranlarındaki Sc(III)-3,4-DHBAL sistemlerinde gerçekleşen benzer tepkimeler sonucu $m=0.0-2.0$ aralığında ScL^+ koordinasyon türünün oluşumu, $m=2.0-3.0$ aralığında ise ScL^+ 'nin hidrolizi sonucunda karışık hidrokso kompleksinin oluşumu düşünülebilir.

İkinci dönüm noktası $m=12.0$ civarında gözlemlendiğinden, $m=3.0-12.0$ aralığında 10 mol ligandan 1 molü Sc(III) ile koordinasyon türü oluşturduktan sonra kalan 9 mol ligandın birer mol protonunun titre edildiği düşünülebilir. Ligandın ilk protonunun ayrılması ile oluşan molekül içi hidrojen bağından dolayı ikinci protonlar titre edilememektedir. Sonuç olarak her dört mol oranında da $m=2$ civarında pH değerlerinde düşmeler gözlemlendiğinden ve dönüm noktası $m=3.0$ 'de gözlemlendiğinden; oluşan koordinasyon türünün 1:1 stokiyometrisinde ScL^+ türü olduğunu ve $m=2.0$ 'den itibaren başlayan hidroliz nedeniyle karışık hidrokso komplekslerinin oluştuğunu söyleyebiliriz.

ScL^+ koordinasyon türünün kararlılık sabiti (K_{fl}) ve $ScL(OH)_2^-$ hidrokso kompleksinin denge sabiti (K_{h1}); (1:1), (1:2), (1:3) ve (1:10) mol oranlarındaki Sc(III)-3,4-DHBAL sistemlerinin potansiyometrik titrasyonlarında ölçülen toplam 396 pH değerinde Ek-1 ve Ek-2'de açıklanan gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra, BEST bilgisayar programı (Ek-5) ile hesaplandı (Çizelge 4.2-1). Böylece ScL^+ türünün varlığı potansiyometrik ölçüm sonuçları ile kanıtlandı. Sc(III)-3,4-DHBAL sistemlerinde $m=2.0-3.0$ aralığında oluştuğu düşünülen $ScL(OH)$ koordinasyon türü yüksüz olduğundan, $ScL(OH)$ koordinasyon türünün denge sabiti hesaplanamadı.

Bulunan sonuçlar çizelge 4.2 -1'de verilmiştir.

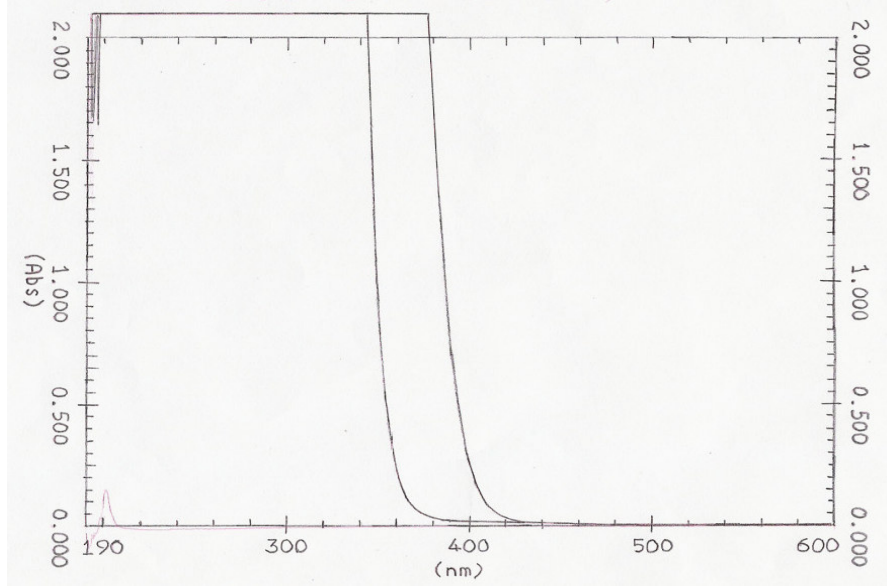
Çizelge 4.2-1 Sc(III) ve 3,4-DHBAL içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri ($t=25^{\circ}C$, $I=0,1M$ KCl)

Denge Sabitleri	Denge Sabitlerinin Logaritmik Değerleri
$K_{HL^-} = [H_2L] / [HL^-] \cdot [H^+]$	$\log K_{HL^-} = 7,20 \pm 0,07$
$K_{L^{2-}} = [HL^-] / [L^{2-}] \cdot [H^+]$	$\log K_{L^{2-}} = 11,61 \pm 0,07$
$K_{fl} = [ScL^+] / [Sc^{3+}] \cdot [L^{2-}]$	$\log K_{fl} = 14,38 \pm 0,29$
$K_{h1} = [ScL(OH)_2^-] / [ScL^+] \cdot [OH^-]^2$	$\log K_{h1} = 4,90 \pm 0,29$

Çizelge 4.2-1'de BEST bilgisayar programı ile hesaplanan K_{HL^-} , $K_{L^{2-}}$, K_{fl} , K_{h1} değerleri yer almaktadır.

B) Spektroskopik Yöntem

Ortamın pH'ına bağlı olarak 3,4-DHBAL'ın Sc(III)'e nasıl bağlandığını spektroskopik yöntem ile belirlemek için 3,4-DHBAL ve (1:1) mol oranında Sc(III)-3,4-DHBAL içeren çözeltilerin spektrumu pH=4.0'te alındı (Şekil 4.2-2).

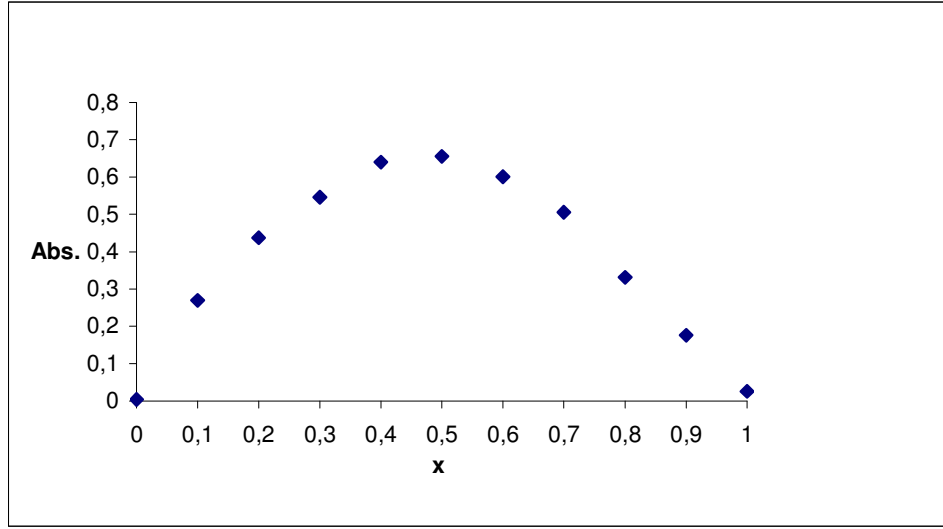


Şekil 4.2-2 3,4-DHBAL ve (1:1) mol oranında Sc(III)-3,4-DHBAL içeren çözeltilerin absorpsiyon spektrumu (pH=4)

I. 3,4-DHBAL ($T_L = 2.10^{-3}M$)

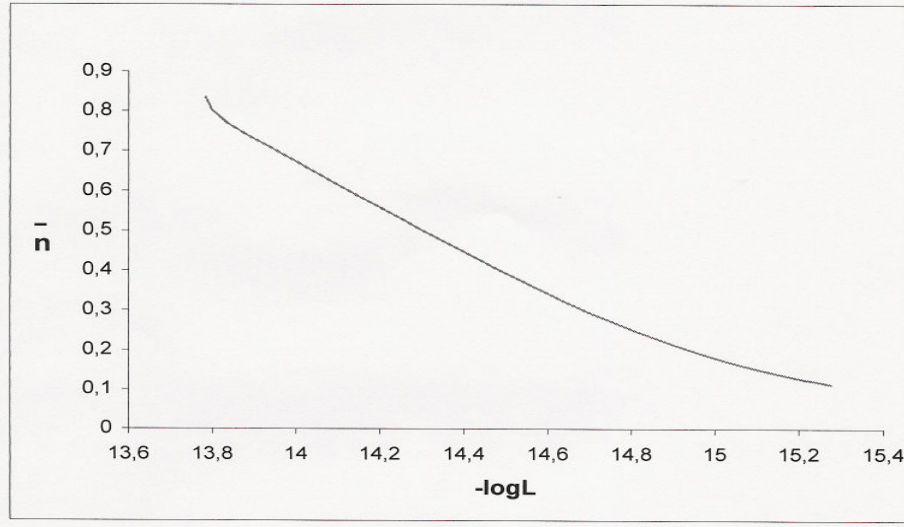
II. (1:1) Sc(III):3,4-DHBAL ($T_{Sc} = T_L = 2.10^{-3}M$)

Şekil (4.2-2), $T_{Sc} = T_L = 2.10^{-3}M$ olan (1:1) mol oranında Sc(III):3,4-DHBAL çözeltisinin ve $2.10^{-3}M$ 3,4-DHBAL çözeltisinin pH=4'teki spektrumunu göstermektedir. Şekil (4.2-2) yardımı ile $\lambda = 390$ nm'de gözlenen absorpsiyon değeri Job diyagramı çizildi (Şekil 4.2-3). $X_M = 0,5$ 'te maksimum absorpsiyon gözlemlendi. Bu maksimum karşılık gelen mol oranı ($m/n = X_{max}/(1-X_{max})$) eşitliğinde yerine konduğunda $m/n=1$ bulundu. Sc(III)'ün 3,4-DHBAL'a oranı 1 olduğundan pH=4'te oluşan koordinasyon iyonunun ScL^+ yapısında olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 4.2-3 Farklı mol oranlarında Sc(III):3,4-DHBAL içeren çözeltilerin pH=4 'de ve $\lambda=390$ nm'de Job diyagramı

C) Sc(III) ile 3,4-DHBAL'm Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Oluşum Eğrileri



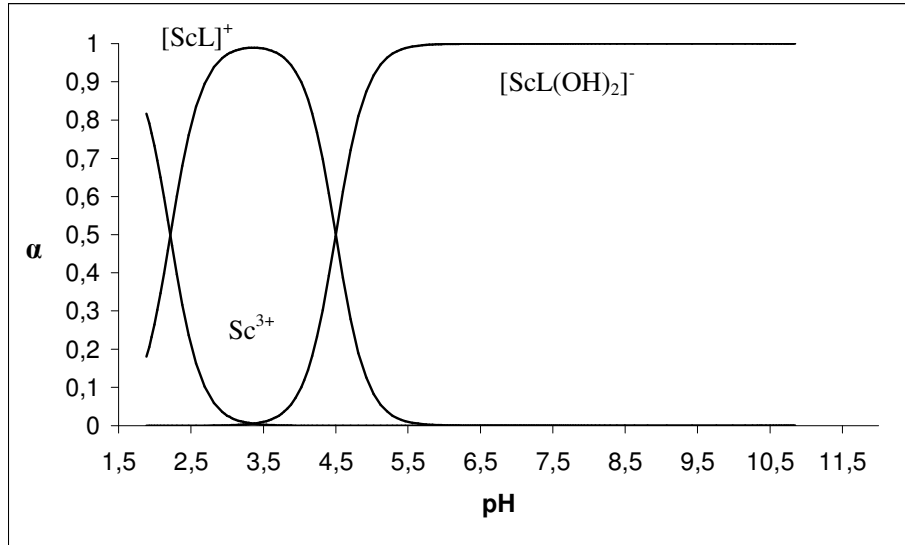
Şekil 4.2-4 (1:1) mol oranında Sc(III) ve 3,4-DHBAL içeren çözeltide oluşan koordinasyon türlerinin oluşum eğrisi ($T_{Sc} = T_L = 1,994 \cdot 10^{-3}$ M)

(1:1) mol oranlarında Sc(III):3,4-DHBAL sisteminde $-\log L$ 'ye karşı Sc(III) başına bağlanan ligand sayısı \bar{n} (Ek-3'teki eşitlikler yardımı ile belirlendi) grafiğe geçirilerek, oluşum eğrisi (şekil (4.2-4)) çizildi. \bar{n} değerinin ancak 0,9'a kadar yükseldiği gözlemlendiğinden Sc(III) başına 1mol 3,4-DHBAL'ın bağlanabildiği düşünülebilir. Aslında \bar{n} değerinin 1 olması beklenirdi, fakat $m=2$ civarında hidroliz başladığından \bar{n} değeri ancak 0,9 olarak belirlenebilmiştir.

D) Sc(III) ile 3,4-DHBAL'ın Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin

Dağılım Eğrileri

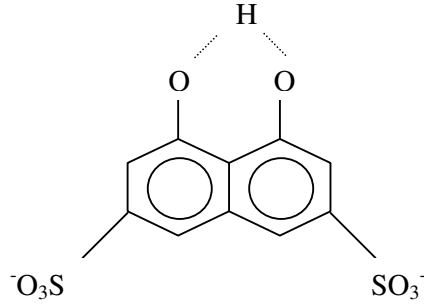
Potansiyometrik yöntem ile pH'nın fonksiyonu olarak sulu ortamda Sc(III):3,4-DHBAL sisteminde bulunan türlerin bağıl derişimleri Ek-4'te verilen eşitlikler yardımı ile hesaplanmıştır. (1:1) mol oranındaki Sc(III):3,4-DHBAL sisteminde Sc^{3+} , ScL^+ ve $ScL(OH)_2^-$ 'nin bağıl derişimleri (α), pH'a karşı grafiğe geçirilmiştir (şekil 4.2-5). Sc(III):3,4-DHBAL sistemine ait dağılım eğrilerinde Sc(III)'ün bağıl derişiminin pH=2'den itibaren hızla azaldığı, pH=3.0-3.5 civarında maksimum miktarda ScL^+ koordinasyon türünün oluştuğu görülmektedir. pH=4'ten itibaren ScL^+ bağıl derişimi hızla azalırken , $ScL(OH)_2^-$ oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 4.2-5 (1:1) Mol Oranında Sc(III):3,4-DHBAL Sisteminin Dağılım Eğrileri

4.3 CTA'in Konjuge Bazının Protonlanma Sabitlerinin Belirlenmesi

Sulu çözeltide H_2L^{2-} ile gösterilen Kromotropik asit (CTA)'in baz ile titrasyonunda naftalin halkasına bağlı $-OH$ gruplarından birincisinin protonu kolay ayrılır. (Şekil 4.3-1). Çünkü $-OH$ grubuna meta konumunda sülfonat grubu bağlıdır; sülfonat elektron çekici bir grup olduğundan halkanın elektron yoğunluğunu azaltır ve $-OH$ grubunda $O-H$ bağı zayıflatarak protonun kolay ayrılmasını sağlar. Ancak ilk protonun ayrılması ile oluşan fenolat ($-O^-$) iyonu ve $-OH$ arasında molekül içi hidrojen bağı olduğu için ikinci $-OH$ grubunda yer alan protonun ayrılması daha zordur (Şekil 4.3-1).



Şekil 4.3-1 CTA'te ilk protonun ayrılması ile molekül içi hidrojen bağının oluşumu

CTA diprotik bir asit olduğundan konjuge bazının protonlanma sabitlerinin belirlenmesinde potansiyometrik yöntem uygulanmıştır. CTA tüm tepkime dengelerinin denklemlerinde ve ilgili eşitliklerde, H_2L^{2-} kısaltması ile gösterilmiştir. L^{4-} ligandının kademeli protonlanma denge tepkimeleri (4.3-1 ve 4.3-3) ve bu denge tepkimelerine ait denge sabitleri (4.3-2 ve 4.3-4) eşitlikleri ile gösterilmiştir.



$$K_L^+ = \frac{[HL^{3-}]}{[L^{4-}] \cdot [H^+]} \quad (4.3-2)$$



$$K_{\text{HL}^{3-}} = \frac{[\text{H}_2\text{L}^{2-}]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{HL}^{3-}]} \quad (4.3-4)$$

L^{4-} ligandının birinci protonlanma sabiti (4.3-2) eşitliği ile, ikinci protonlanma sabiti (HL^{3-} iyonunun protonlanma sabiti) ise (4.3-4) eşitliği ile gösterilmektedir. CTA'in protonlanma sabitlerini belirlemek için, 25°C 'de ve 0,1M KCl iyonik ortamında farklı derişimlerdeki ($1,59 \cdot 10^{-3}\text{M}$ - $2,991 \cdot 10^{-3}\text{M}$) CTA çözeltilerinin potansiyometrik titrasyonları gerçekleştirilmiştir. CTA'in potansiyometrik titrasyon eğrisinde (Şekil 4.4-1) $a=1$ (mmol baz/mmol ligand)'de dönüm noktası gözleendiğinden, $a = 0-1$ aralığında (4.3-5) denge tepkimesi ile ayrışan H^+ titre edilmiştir.



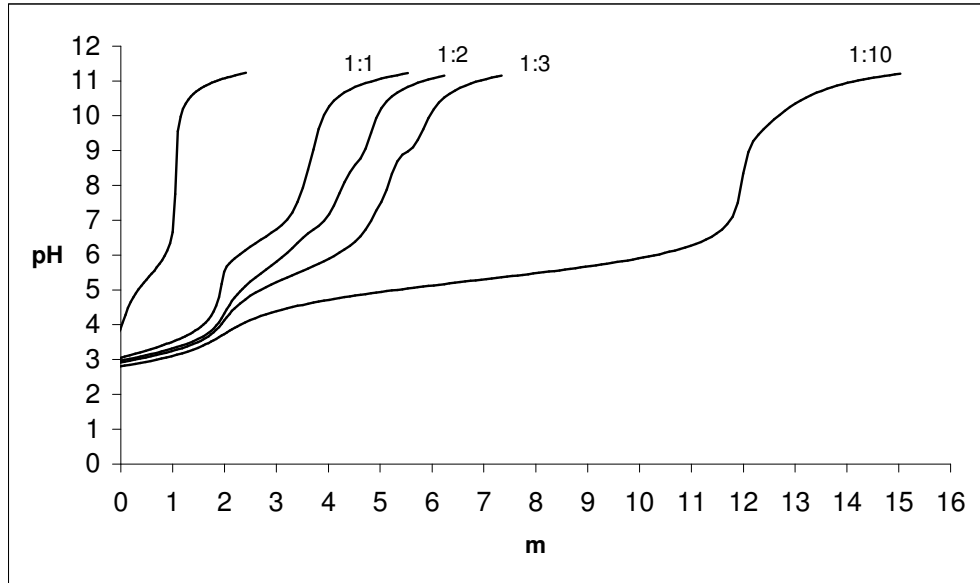
Kombine cam elektrodun ayarlanması Ek-1 ve Ek-2'de açıklandığı gibi gerçekleştirildi. Belirlenen ΔpH değerleri yardımı ile pH düzeltmeleri yapıldıktan sonra, BEST bilgisayar programı (Ek-5) ile CTA'in ikinci protonlanma sabiti ($\log K_{\text{HL}^{3-}}$ değeri) 5,35 olarak hesaplandı. CTA'te ilk protonun ayrılması ile molekül içi hidrojen bağının oluşumu nedeniyle ikinci protonun ayrılması çok zordur. CTA'in birinci protonlanma sabiti deneysel olarak belirlenemediğinden, literatür değeri ($\log K_{\text{L}^{4-}}=15,6$) kullanılmıştır (Heller ve Schwarzenbach, 1951) (Çizelge 4.4-1).

Hazırlanan CTA çözeltilerinin her birinin hangi pH'da spektrumunun alınacağı, CTA'in potansiyometrik titrasyon eğrileri (şekil 4.4-1) yardımı ile L^{4-} , HL^{3-} ve H_2L^{2-} türlerinin var olduğu pH bölgelerinin saptanması sonucu belirlendi (Şekil 4.4-2).

4.4 Skandiyum(III)'ün CTA ile Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

E) Potansiyometrik Yöntem

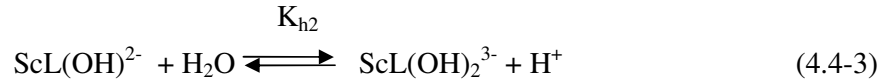
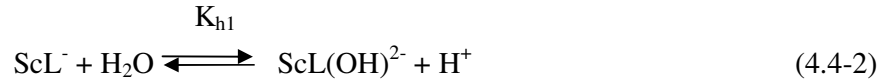
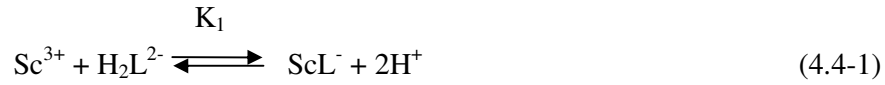
Sc(III):CTA'in 1:1, 1:2, 1:3, 1:10 mol oranlarındaki çözeltileri potansiyometrik yöntem ile titre edildi. $0,997 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $1,995 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ve $2,992 \cdot 10^{-3} \text{M}$ derişimlerdeki Sc(III) çözeltilerine 0,09 M 2ml HCl ilave edildi ve bu potansiyometrik titrasyonlar 25°C 'de 0,1M KCl iyonik ortamında ayarlı NaOH çözeltisi ile gerçekleştirildi (Şekil 4.4-1). CTA ışığa karşı duyarlı olduğundan, çözeltilerin güneş ışığından bozunmasını önlemek amacıyla titrasyon hücresi siyah, ışık geçirmeyen bir kağıt ile kaplandı. pH okumaları her NaOH ilavesinden sonra 90 s. bekleyerek yapıldı.



Şekil 4.4-1 CTA ve çeşitli mol oranlarında Sc(III):CTA içeren çözeltilerin ayarlı NaOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon eğrileri

- I. CTA ($T_L = 1,995 \cdot 10^{-3} \text{M}$)
- II. 1:1 Sc(III):CTA ($T_{Sc} = T_L = 1,995 \cdot 10^{-3} \text{M}$)
- III. 1:2 Sc(III):CTA ($T_{Sc} = 1,995 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $T_L = 3,990 \cdot 10^{-3} \text{M}$)
- IV. 1:3 Sc(III):CTA ($T_{Sc} = 1,995 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $T_L = 5,985 \cdot 10^{-3} \text{M}$)
- V. 1:10 Sc(III):CTA ($T_{Sc} = 1,995 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $T_L = 1,995 \cdot 10^{-2} \text{M}$)

(1:1) mol oranında Sc(III):CTA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda $m=2.0$ 'de keskin bir dönüm noktası gözlenmektedir. $m=2.0$ 'de gözlenen bu dönüm noktası, $m=0.0-2.0$ aralığında (4.4-1) denge tepkimesine göre ScL^- koordinasyon iyonunun oluşumunu göstermektedir. Potansiyometrik titrasyon eğrisinde $m=3.0$ civarında ikinci bir dönüm noktası gözlenmektedir. Potansiyometrik titrasyonlar sırasında $m=2.0$ 'den sonra pH değerlerinde sürekli düşmelerin gözlenmesi, $m=2.0$ 'den itibaren hidrolizin başladığına işaret etmektedir. Dolayısıyla $m=2.0-3.0$ aralığında ScL^- koordinasyon iyonunun (4.4-2) ve (4.4-3) denge tepkimelerine göre $\text{ScL}(\text{OH})^{2-}$ ve $\text{ScL}(\text{OH})_2^{3-}$ hidrokso komplekslerini oluşturduğu düşünüldü.



(1:2) mol oranında Sc(III)-CTA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda $m = 2.0$ 'de ve $m = 4.0$ civarında olmak üzere iki dönüm noktası gözlenmiştir. Bu nedenle $m=0.0-2.0$ aralığında (4.4-1) denge tepkimesine göre 1 mol CTA ile 1 mol Sc^{3+} 'ün ScL^- koordinasyon türünü oluşturduğu önerildi. Potansiyometrik titrasyonlarda $m=2.0$ 'den sonra pH değerlerinde gözlenen sürekli düşmeler, $m=2.0$ 'den itibaren hidrolizin gerçekleştiğine işaret etmektedir. $m=4.0$ 'te gözlenen dönüm noktası $m=2.0-4.0$ aralığında ScL^- 'nin (4.4-2) ve (4.4-3) denge tepkimelerine göre $\text{ScL}(\text{OH})^{2-}$ ve $\text{ScL}(\text{OH})_2^{3-}$ karışık hidrokso komplekslerini oluşturduğunu ve Sc(III) ile 1mol ligand arasında 1:1 mol oranında koordinasyon türü oluştuktan sonra kalan aşırı 1mol ligandın tek protonunun titre edildiğini göstermektedir. H_2L^{2-} ligandının birinci protonu ayrıldıktan sonra molekül içi hidrojen bağının oluşumu nedeniyle, ikinci protonu titre edilememektedir.

(1:3) mol oranında Sc(III)-CTA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda $m=2.0$ 'de ve $m=5.0$ civarında olmak üzere iki dönüm noktası gözlenmiştir. Titrasyonlarda $m=2.0$ 'den sonra pH değerlerinde düşmelerin gözlenmesi $m=2.0$ 'den itibaren hidrolizin gerçekleştiğini göstermektedir. (1:1) ve (1:2) mol oranlarındaki Sc(III)-CTA sistemlerinde gerçekleşen benzer tepkimeler sonucu $m=0.0-2.0$ aralığında ScL^- koordinasyon türünün oluştuğu, $m=2.0-5.0$ aralığında ise $ScL(OH)^{2-}$ ve $ScL(OH)_2^{3-}$ karışık hidrokso komplekslerinin oluştuğu ve 1 mol Sc^{3+} ile 1 mol ligand 1:1 mol oranında koordinasyon türü oluşturduktan sonra kalan 2 mol ligandın birer mol protonunun titre edildiği düşünüldü.

(1:10) mol oranında Sc(III)-CTA içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonunda $m = 2.0$ 'de ve $m = 12.0$ civarında olmak üzere iki dönüm noktası gözlenmiştir. (1:1), (1:2) ve (1:3) mol oranlarındaki Sc(III)-CTA sistemlerinde gerçekleşen benzer tepkimeler sonucu $m=0.0-2.0$ aralığında ScL^- koordinasyon türünün oluşumu, $m=2.0-12.0$ aralığında ise $ScL(OH)^{2-}$ ve $ScL(OH)_2^{3-}$ hidrokso komplekslerinin oluşumu ve 10 mol ligandan 1 molü Sc(III) ile ScL^+ oluşturduktan sonra geriye kalan yani koordine olmayan aşırı 9 mol ligandın birer mol protonunun titre edildiği düşünülebilir. Sonuç olarak her dört mol oranında da dönüm noktası $m=2.0$ 'de gözlendiğinden ve $m=2$ 'den sonra pH değerlerinde düşmeler gerçekleştiğinden; oluşan koordinasyon türünün 1:1 stokiyometrisinde ScL^- türü olduğunu ve $m=2.0$ 'den itibaren başlayan hidroliz nedeniyle karışık hidrokso komplekslerinin oluştuğunu söyleyebiliriz.

ScL^- koordinasyon türünün kararlılık sabiti (K_{f1}) ve $ScL(OH)^{2-}$, $ScL(OH)_2^{3-}$ hidrokso komplekslerinin denge sabitleri (K_{h1}), (K_{h1}); (1:1), (1:2), (1:3) ve (1:10) mol oranlarındaki Sc(III)-CTA sistemlerinin potansiyometrik titrasyonlarında ölçülen toplam 396 pH değerinde Ek-1 ve Ek-2'de açıklanan gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra, BEST bilgisayar programı (Ek-5) ile hesaplandı. Böylece ScL^- türünün varlığı potansiyometrik ölçüm sonuçları ile kanıtlandı.

Bulunan sonuçlar çizelge 4.4 -1'de verilmiştir.

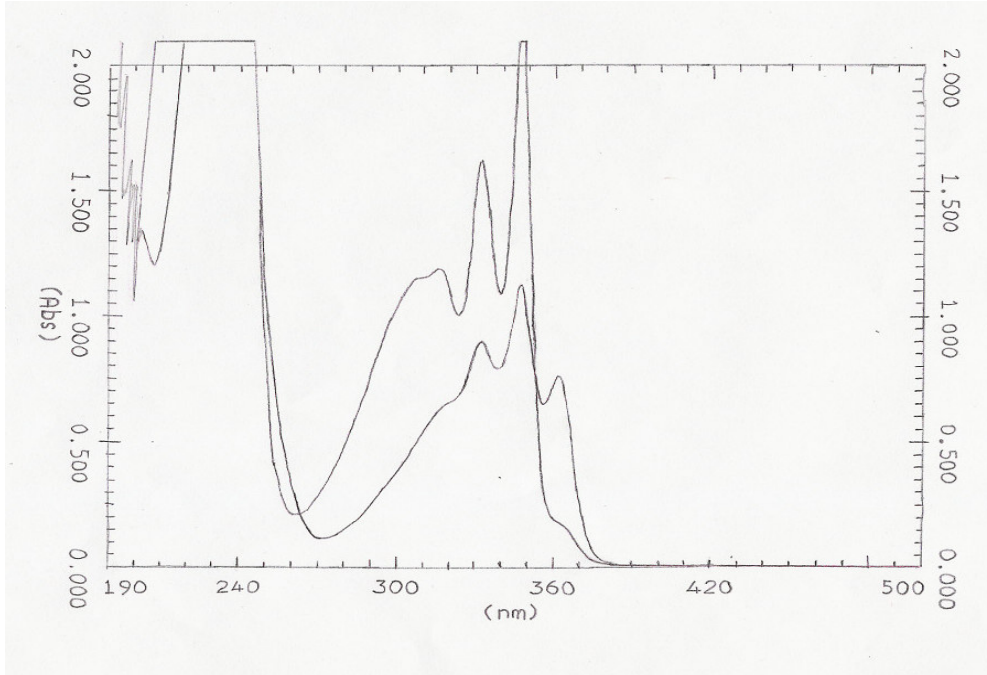


Çizelge 4.4-1 Sc(III) ve CTA içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri (T=25⁰C , I=0,1M KCl)

Denge Sabitleri	Denge Sabitlerinin Logaritmik Değerleri
$K_{HL}^{3-} = [H_2L^{2-}] / [HL^{3-}] \cdot [H^+]$	$\log K_{HL}^{3-} = 5,35 \pm 0,015$
$K_L^{4-} = [HL^{3-}] / [L^{4-}] \cdot [H^+]$	$\log K_L^{4-} = 15,6 \pm 0,3^*$
$K_{f1} = [ScL] / [Sc^{3+}] \cdot [L^{4-}]$	$\log K_{f1} = 17,38 \pm 0,037$
$K_{h1} = [ScL(OH)^2] / [ScL] \cdot [OH]$	$\log K_{h1} = 11,30 \pm 0,037$
$K_{h2} = [ScL(OH)_2^{3-}] / [ScL(OH)^2] \cdot [OH]$	$\log K_{h2} = 3,21 \pm 0,037$

* Heller ve Schwarzenbach, 1951

B) Spektroskopik Yöntem



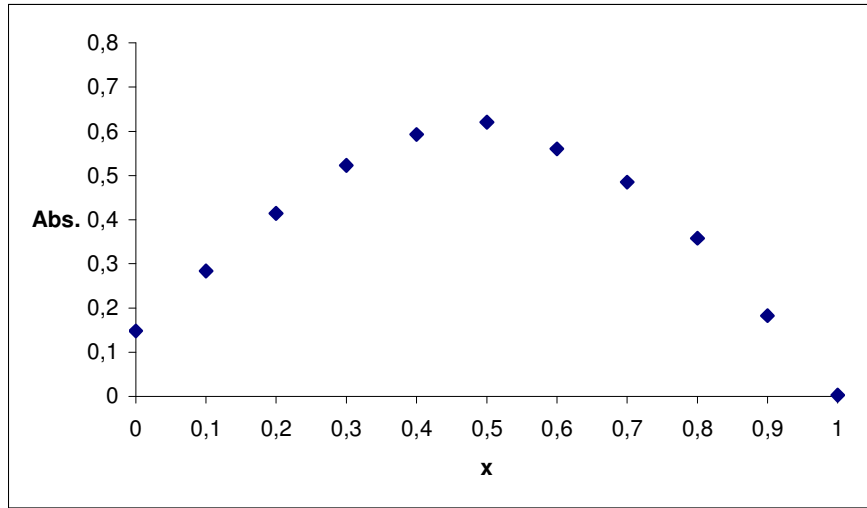
Şekil 4.4-2 CTA ve (1:1) mol oranında Sc(III)-CTA içeren çözeltilerin absorpsiyon spektrumu (pH=4)

I. CTA ($T_L = 2.10^{-4}M$)

II. (1:1) Sc(III):CTA ($T_{Sc} = T_L = 2.10^{-4}M$)

CTA'nın Sc(III)'e ortamın pH'ına bağılı olarak nasıl bağılandığını spektroskopik yöntem ile belirlemek için, potansiyometrik titrasyon eğrisinden (şekil 4.4-1) ScL^- koordinasyon iyonunun pH=4'te oluştuğu belirlendi. pH=4'te CTA ve farklı mol oranlarında Sc(III)-CTA içeren çözeltilerin spektrumu alındı. Şekil 4.4-2'de $T_{Sc} = T_L = 2.10^{-4}M$ Sc(III):CTA sisteminin ve $2.10^{-4}M$ CTA'nın 0,1M KCl iyonik ortamında, pH=4'te alınan spektrumları görölmektedir.

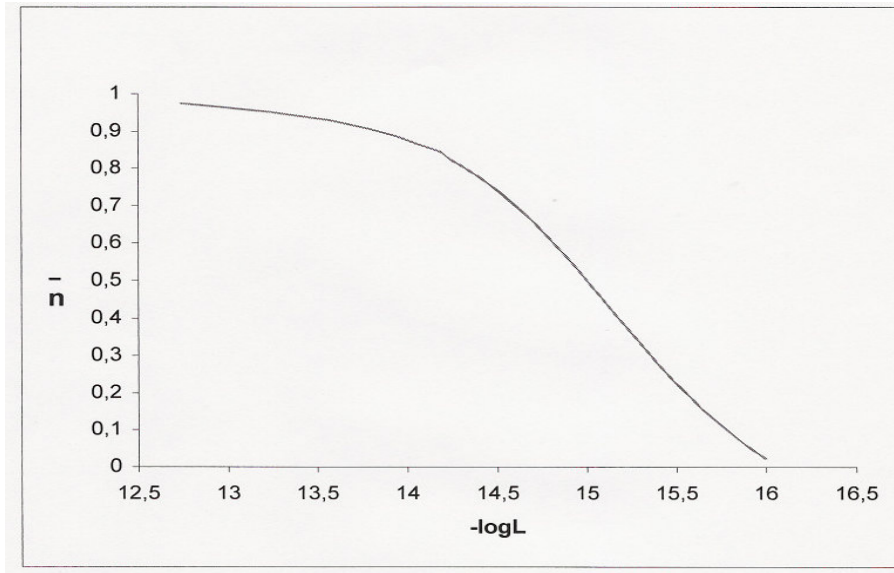
Şekil 4.4-2 yardımcı ile $\lambda = 365 \text{ nm}$ 'de gözlenen absorbands değerlerinden Job diyagramları çizildi (Şekil 4.4-3). $X_M = 0,5$ 'te maksimum absorbands gözlendi. Bu maksimuma karşılık gelen mol oranı ($m/n = X_{max}/(1-X_{max.})$) eşitliğinde yerine konulduğunda $m/n=1$ bulundu. Sc(III)'ün CTA'ye oranı da 1 olduğundan pH=4'te oluşan koordinasyon türünün ScL^- yapısında olduğuna varıldı. CTA ışığa karşı duyarlı olduğundan, Job diyagramlarını çizmek için hazırlanan çözeltiler hiç bekletilmeden absorbandsları ölçölmüştür.



Şekil 4.4-3 Farklı mol oranlarında Sc(III):CTA içeren çözeltilerin pH=4 ve $\lambda = 365 \text{ nm}$ 'de Job diyagramı

C) Sc(III) ile CTA'in Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Oluşum Eğrileri

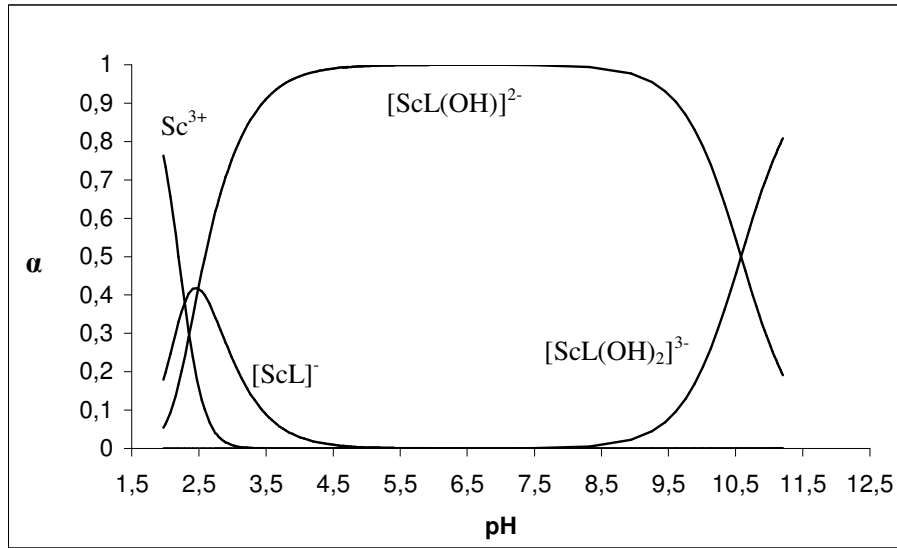
(1:1) mol oranında Sc(III):CTA sisteminde $-\log L$ 'ye karşı Sc(III) başına bağlanan ligand sayısı \bar{n} (Ek-3'deki eşitlikler yardımı ile belirlendi) grafiğe geçirildi ve oluşum eğrisi çizildi (şekil (4.4-4)). \bar{n} değerinin 1'e kadar yükseldiği gözlemlendiğinden Sc(III) başına 1 mol CTA'in bağlanabildiği belirlendi.



Şekil 4.4-4 (1:1) mol oranında Sc(III) ve CTA içeren çözeltide oluşan koordinasyon türlerinin oluşum eğrisi ($T_{Sc} = T_L = 1,995 \cdot 10^{-3} M$)

D) Sc(III) ile CTA'in Oluşturduğu Koordinasyon Türlerinin Dağılım Eğrileri

Potansiyometrik yöntem ile pH'ın fonksiyonu olarak sulu ortamda Sc(III):CTA sisteminde bulunan türlerin bağıl derişimleri, Ek-4'te verilen eşitlikler yardımı ile hesaplanmıştır. (1:1) mol oranındaki Sc(III):CTA sisteminde Sc^{3+} , ScL^- , $ScL(OH)^{2-}$ ve $ScL(OH)_2^{3-}$ 'nin bağıl derişimleri (α), pH'a karşı grafiğe geçirilmiştir (şekil 4.4-5). Sc(III):CTA sistemine ait dağılım eğrilerinde pH=2 civarında maksimum miktarda Sc^{3+} iyonunun ve ScL^- koordinasyon iyonunun var olduğu, pH=2'den itibaren Sc^{3+} iyonu ve ScL^- koordinasyon iyonunun bağıl derişimlerinin hızla azalarak $ScL(OH)^{2-}$ oluşumunun arttığı görülmektedir. Dolayısıyla potansiyometrik titrasyonda daha NaOH ilave etmeden önce 1 mol Sc^{3+} ile 1 mol CTA'in ScL^- oluşturduğunu ve ScL^- oluşur oluşmaz hidrolizin başladığını söyleyebiliriz. pH=8'den sonra $ScL(OH)^{2-}$ bağıl derişiminin azalırken $ScL(OH)_2^{3-}$ bağıl derişiminin arttığı gözlenmektedir.



Şekil 4.4-5 (1:1) Mol Oranında Sc(III):CTA Sisteminin Dağılım Eğrileri

5 TARTIŞMA

Katekol (CAT) türevi bir ligand olan 3,4-DHBAL , elektron çekici bir grup olan -CHO (aldehit) grubu içermektedir. Elektron çekici -CHO grubu benzen halkasındaki delokalize elektronları çok fazla çektiğinden, -OH bağının zayıflamasını ve protonun kolay uzaklaşmasını sağlamaktadır. Bu çalışmada yapısında elektron çekici -CHO grubu bulunan 3,4-DHBAL 'ın protonlanma sabiti değerleri sırasıyla $\log K_{L^2} = 11,61$ ve $\log K_{HL^-} = 7,20$ olarak belirlendi. Sc(III) ile 3,4-DHBAL'ın sadece ScL^+ türünde koordinasyon iyonu oluşturduğu ve derhal hidroliz olduğu gözlemlendi. ScL^+ koordinasyon türünün kararlılık sabiti $\log K_{f1} = 14,38$ olarak hesaplandı.

Çizelge 5-1 Sc(III) ve 3,4-DHBAL içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri ($t=25^{\circ}C$, $I=0,1M$ KCl)

Denge Sabitleri	Denge Sabitlerinin Logaritmik Değerleri
$K_{HL^-} = [H_2L] / [HL^-] \cdot [H^+]$	$\log K_{HL^-} = 7,20 \pm 0,07$
$K_{L^2} = [HL^-] / [L^{2-}] \cdot [H^+]$	$\log K_{L^2} = 11,61 \pm 0,07$
$K_{f1} = [ScL^+] / [Sc^{3+}] \cdot [L^{2-}]$	$\log K_{f1} = 14,38 \pm 0,29$
$K_{h1} = [ScL(OH)_2] / [ScL^+] \cdot [OH^-]^2$	$\log K_{h1} = 4,90 \pm 0,29$

Naftol türevi bir ligand olan CTA'te elektron çekici grup olan iki sülfü ($-SO_3^-$) grubu simetrik bir şekilde yer almaktadır. CTA'te elektron çekici iki grubun olması CTA'in asitliğini arttırmaktadır. Elektron çekici $-SO_3^-$ grupları aromatik halkadaki delokalize elektronları çok fazla çektiğinden, -OH bağı zayıflar ve proton daha kolay uzaklaşır. CTA'in ikinci protonlanma sabiti değeri $\log K_{HL^-} = 5,35$ olarak belirlendi. CTA'te ilk protonun ayrılması sonucu molekül içi hidrojen bağının oluşumu nedeniyle ikinci protonun ayrılması çok zordur. Bu nedenle deneysel olarak belirlenmemektedir. CTA'in birinci protonlanma sabiti değeri literatürde $\log K_{L^+} = 15,6$ olarak verilmiştir (Heller ve Schwarzenbach, 1951). Sc(III) ile CTA'in sadece ScL^- türünde koordinasyon iyonu oluşturduğu gözlemlendi ve bu koordinasyon iyonunun kararlılık sabiti $\log K_{f1} = 17,38$ olarak belirlendi.

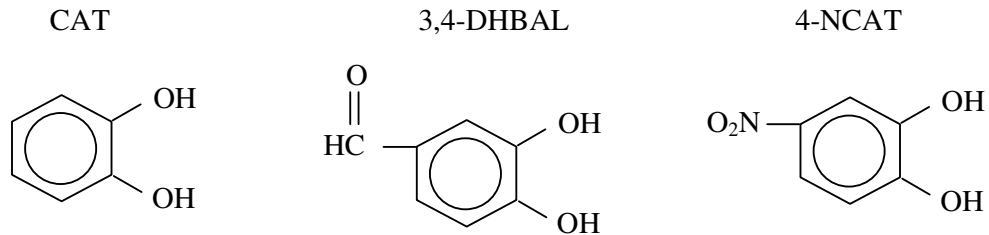
Çizelge 5-2 Sc(III) ve CTA içeren çözeltilerde potansiyometrik yöntem ile belirlenen çeşitli denge sabitleri (T=25⁰C , I=0,1M KCl)

Denge Sabitleri	Denge Sabitlerinin Logaritmik Değerleri
$K_{HL^{3-}} = [H_2L^{2-}] / [HL^{3-}] \cdot [H^+]$	$\log K_{HL^{3-}} = 5,35 \pm 0,015$
$K_{L^{4-}} = [HL^{3-}] / [L^{4-}] \cdot [H^+]$	$\log K_{L^{4-}} = 15,6 \pm 0,3$ (Heller ve Schwarzenbach, 1951)
$K_{f1} = [ScL] / [Sc^{3+}] \cdot [L^{4-}]$	$\log K_{f1} = 17,38 \pm 0,037$
$K_{h1} = [ScL(OH)^{2-}] / [ScL] \cdot [OH^-]$	$\log K_{h1} = 11,30 \pm 0,037$
$K_{h2} = [ScL(OH)_2^{3-}] / [ScL(OH)^{2-}] \cdot [OH^-]$	$\log K_{h2} = 3,21 \pm 0,037$

Sc(III)'ün CTA (H_2L^{2-}) ile oluşturduğu ScL^- türü koordinasyon iyonunun ($\log K_{f1} = 17,38$) , 3,4-DHBAL ile oluşturduğu ScL^+ türü koordinasyon iyonundan ($\log K_{f1} = 14,38$) daha kararlı olduğunu görüyoruz. Bunun sebepleri:

- I. CTA'in birinci ve ikinci protonlanma sabitleri toplamı, 3,4-DHBAL'ın birinci ve ikinci protonlanma sabitleri toplamından daha büyüktür. Dolayısıyla iyonik potansiyeli (yük/yarıçap) büyük olan Sc(III), CTA ile daha kararlı koordinasyon bileşiği oluşturmaktadır.
- II. +3 yüklü Sc(III) ile -4 yüklü CTA (L^{4-}) arasındaki çekim kuvveti, +3 yüklü Sc(III) ile -2 yüklü 3,4-DHBAL (L^{2-}) arasındaki çekim kuvvetinden daha büyüktür.

Sc(III)'ün literatürde yer alan CAT türevi bazı ligandlarla oluşturduğu koordinasyon türlerinin kararlılık sabiti çalışmaları ile bu çalışmanın sonuçlarını inceleyelim.



Şekil 5-1 CAT, 3,4-DHBAL ve 4-NCAT yapısı

Çizelge 5-3 CAT, 4-NCAT ve 3,4-DHBAL'ın protonlanma sabitleri ve Sc(III) ile oluşturdukları ScL⁺ koordinasyon iyonunlarının kararlılık sabitleri

	Denge Sabiti	Log K _{fl}	Kaynak
CAT (H ₂ L)	$K_{HL^-} = [H_2L] / [HL^-] \cdot [H^+]$ $K_{L^{2-}} = [HL^-] / [L^{2-}] \cdot [H^+]$ $K_{fl} = [ScL^+] / [Sc^{3+}] \cdot [L^{2-}]$	logK _{HL⁻} = 9,23 logK _{L²⁻} = 13,00 Log K _{fl} = 16,54	Türkel,Aydın ve Özer,1999
4-NCAT (H ₂ L)	$K_{HL^-} = [H_2L] / [HL^-] \cdot [H^+]$ $K_{L^{2-}} = [HL^-] / [L^{2-}] \cdot [H^+]$ $K_{fl} = [ScL^+] / [Sc^{3+}] \cdot [L^{2-}]$	logK _{HL⁻} = 6,22 logK _{L²⁻} = 10,75 Log K _{fl} = 13,58	Türkel,Aydın ve Özer,1999
3,4-DHBAL (H ₂ L)	$K_{HL^-} = [H_2L] / [HL^-] \cdot [H^+]$ $K_{L^{2-}} = [HL^-] / [L^{2-}] \cdot [H^+]$ $K_{fl} = [ScL^+] / [Sc^{3+}] \cdot [L^{2-}]$	logK _{HL⁻} = 7,29 logK _{L²⁻} = 12,00 logK _{fl} = 14,62	Türkel N., Doktora Tez Çalışması, 1997
3,4-DHBAL (H ₂ L)	$K_{HL^-} = [H_2L] / [HL^-] \cdot [H^+]$ $K_{L^{2-}} = [HL^-] / [L^{2-}] \cdot [H^+]$ $K_{fl} = [ScL^+] / [Sc^{3+}] \cdot [L^{2-}]$	logK _{HL⁻} = 7,2 logK _{L²⁻} = 11,61 logK _{fl} = 14,38	Bu çalışma

Sc(III)'ün katekol (CAT), 3,4-DHBAL ve 4-nitrokatekol (4-NCAT) ile oluşturduğu ScL⁺ koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitlerini ve bu üç ligandın protonlanma sabitlerini karşılaştırdığımızda, protonlanma sabitlerinin CAT > 3,4-DHBAL > 4-NCAT sırasında ve kararlılık sabitlerinin Sc³⁺-CAT > Sc³⁺-3,4-DHBAL > Sc³⁺- 4-NCAT sırasında azaldığı görülmektedir. CAT, benzen halkasına bağlı elektron çekici grup içermez. CAT türevi olan 3,4-DHBAL ve 4-NCAT benzen halkasına aynı konumda bağlı sırasıyla elektron çekici aldehit (-COH) ve nitro (-NO₂) gruplarına sahiptirler. Azotun elektronegatifliği (3,0) karbondan (2,6) daha büyük olduğu için nitro grubunun elektron çekme gücü aldehit grubundan daha büyüktür. Dolayısıyla nitro grubu benzen halkasındaki delokalize elektronları daha fazla çekeceğinden -OH bağımlı zayıflatır ve protonun daha kolay ayrılmasına neden olur. Nitro grubundan dolayı 4-NCAT 'ün asitliği 3,4-DHBAL'dan , aldehit grubundan dolayı da 3,4-DHBAL'ın asitliği CAT'den daha büyüktür. Asitliğin tersi olan protonlanma sabitleri CAT > 3,4-DHBAL > 4-NCAT sırasında azalmaktadır. Benzer şekilde nitro grubunun elektron çekme gücünün aldehit grubundan daha büyük olması nedeniyle nitro grubu benzen halkasındaki delokalize elektronları daha fazla çekeceğinden, fenolat uçlarındaki

elektron yoğunluğunu azaltır. Dolayısıyla 4-NCAT 'ün Sc(III) ile daha zayıf bağ yapmasına neden olur. Bu nedenle Sc(III)'ün 4-NCAT ile yaptığı ScL^+ koordinasyon bileşiğinin kararlılık sabiti daha düşüktür. Yine elektron çekici aldehit grubundan dolayı Sc(III)'ün 3,4-DHBAL ile yaptığı ScL^+ koordinasyon bileşiğinin kararlılık sabiti CAT ile yaptığı ScL^+ koordinasyon bileşiğinin kararlılık sabitinden daha düşüktür. Kararlılık sabitleri $Sc^{3+} - CAT > Sc^{3+} - 3,4-DHBAL > Sc^{3+} - 4-NCAT$ sırasında azalmaktadır.

Sc(III)'ün kimyasal özellikleri bakımından benzerlik gösterdiği Y(III) ve Al(III)'ün 3,4-DHBAL ve CTA ile oluşturduğu koordinasyon türlerinin literatürdeki kararlılık sabiti çalışmaları ile bu çalışmanın sonuçlarını inceleyelim.

Çizelge 5-4 Sc(III) ve Y(III)'ün 3,4-DHBAL ile oluşturdukları koordinasyon türlerinin kararlılık sabitleri

Denge Sabitleri	Denge Sabitlerinin Logaritmik Değerleri	Kaynak
$K_{f1} = [ScL^+] / [Sc^{3+}] \cdot [L^{2-}]$	$\log K_{f1} = 14,38$	Bu çalışma
$K_{f1} = [YL^+] / [Y^{3+}] \cdot [L^{2-}]$	$\log K_{f1} = 10,65$	Aydın R., 1997
$K_{f2} = [YL_2^-] / [Y^{3+}] \cdot [L^{2-}]^2$	$\log K_{f1} = 20,5$	Aydın R., 1997
$K_{f3} = [Y_2 L_3] / [Y^{3+}]^2 \cdot [L^{2-}]^3$	$\log K_{f3} = 33,46$	Aydın R., 1997

Periyodik cetvelde Sc ile aynı grupta, Sc'un altında yer alan Y'un Sc'dan farklı davranarak 3,4-DHBAL ile YL^+ , YL_2^- ve Y_2L_3 koordinasyon türleri oluşturduğu ve bu türlerin kararlılık sabitlerinin sırasıyla $\log K_{f1} = 10,65$, $\log K_{f2} = 20,5$ ve $\log K_{f2,3} = 33,46$ olduğu literatürde yer almaktadır (Aydın R., 1997). Sc(III) ve Y(III)'ün 3,4-DHBAL ile oluşturdukları ML^+ koordinasyon iyonlarının kararlılık sabitleri karşılaştırıldığında, Sc(III)'ün 3,4-DHBAL ile daha kararlı koordinasyon iyonu oluşturduğu görülür. Bunun nedeni Sc(III)'ün yarıçapının ($0,82 \text{ \AA}$) Y(III)'ün yarıçapından ($0,9 \text{ \AA}$) daha küçük olması, dolayısıyla Sc(III)'ün iyonik potansiyelinin (yük/yarıçap) Y(III)'ten daha büyük olmasıdır.

Çizelge 5-5 Sc(III) , Al(III) ve Y(III)'ün CTA ile oluşturdukları koordinasyon türlerinin kararlılık sabitleri

Denge Sabitleri	Denge Sabitlerinin Logaritmik Değerleri	Kaynak
$K_{f1} = [ScL^-] / [Sc^{3+}] \cdot [L^4]$	$\log K_{f1} = 17,38$	Bu çalışma
$K_{f1} = [ScL^-] / [Sc^{3+}] \cdot [L^4]$	$\log K_{f1} = 17,27$	Türkel N., 1997
$K_{f1} = [AlL^-] / [Al^{3+}] \cdot [L^4]$	$\log K_{f1} = 17,18$	Hancock ve ark., 1990
$K_{f3} = [YHL] / [Y^{3+}] \cdot [HL^3]$	$\log K_{h1} = 3,36$	Aydın R., 1997

Sc(III) ile benzer kimyasal özellik gösteren Al(III)'ün CTA ile AlL^- ve AlL_2^- koordinasyon türleri oluşturduğu ve bu türlerin kararlılık sabitlerinin sırasıyla $\log K_{f1} = 17,18$ ve $\log K_{f2} = 12,92$ olduğu literatürde yer almaktadır (Hancock ve arkadaşları, 1989). Sc(III) ve Al(III)'ün CTA ile oluşturdukları ML^- koordinasyon iyonlarının kararlılık sabitlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir.

Y(III)'ün Sc(III)'dan farklı davranarak CTA ile MHL türünde koordinasyon iyonu oluşturduğu ve kararlılık sabitinin $\log K_{f1} = 3,356$ olduğu literatürde yer almaktadır (Aydın R., 1997). Sc(III)'ün CTA ile daha kararlı koordinasyon iyonu oluşturmasının nedeni yukarıda açıklandığı gibi Sc(III)'ün yarıçapının Y(III)'ten küçük olmasıdır.

Spektroskopik çalışma sonuçları değerlendirildiğinde 3,4-DHBAL ve CTA'in Sc(III) ile koordinasyon bileşiği oluşturması sonucunda maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunun daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Dolayısıyla maksimum absorpsiyonun daha uzun dalga boyuna kayması koordinasyon türlerinin oluştuğunu gösterir.

KAYNAKLAR

AKALIN S. ve U. Y. ÖZER, 1971. Hydrolysis of $Sc^{3+}(aq)$ and The Stabilities of Scandium(III)-Tiron Chelates in Aqueous Solution, J. Inorg. Nucl. Chem. 33: 4171-4180.

AVESTON, J. 1966, Hydrolysis of Scandium(III): Ultracentrifugation and Acidity Measurements. J. Chem. Soc. (A). 1599-1601

ANTIKAINEN, P. J. ve H. OKSANEN 1968. On the Oxyanion Chelates of o-diphenols. Acta Chem. Scand., 22:2867-2874.

ANTONOVICH, V.P. ve V. A. NAZARENKO, 1968. Spectrophotometric Determination of the Hydrolysis Constants of Scandium Ions. Russ. J. Inorg. Chem. 13(7):940-941

AYDIN R., N. TÜRKEK, U. ÖZER, 1997. Potentiometric and Spectroscopic Determination of Acid Dissociation Constants of Some Phenols and Salicylic Acids. Tr. J. of Chemistry 21:428-436.

AYDIN R., 1997. Doktora Tezi. Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bilim Dalı, Bursa.

AYDIN R., N. TÜRKEK, U. ÖZER, 2005. Stabilities of Scandium(III)-and Yttrium(III)-Tiron Chelates and Their Hydrolytic Behaviour. Russ. J. Coord. Chem., 31(1):58-64

BECK, M.T. ve I. NAGYPAL, 1990. Chemistry of Complex Equilibria, John Wiley&Sons. New York. N. Y. U.S.A

BAES, C.F. ve MESMER, 1976. The Hydrolysis of Cations. Inc. Interscience. New York, N. Y. U.S.A

BIEDERMANN, G., M. KILPATRICK, L. POKRAS ve G. SILLEN 1956. Studies on the Hydrolysis of Metal Ions. Acta Chem. Scand., 10:1327-1339.

BROWN, P.L., J. ELLIS ve R.N. SYLVA. 1983. The Hydrolysis of Metal Ions. Part 6. Scandium(III). J. Chem. Soc. Dalton Trans. 35-36

COREY, E.J. ve J.C. BAILAR, 1984. J. Am. Chem. Soc. 81:2620

COTTON, F. A. and G. WILKINSON, 1980. Advanced Inorganic Chemistry John Wiley and Sons, New York.

COTTON, F. A. , WILKINSON G. , MURILLO C.A. and BOCHMAN M., 1999. Advanced Inorganic Chemistry, (Sixth edition), Wiley Interscience, New York.

COTTON, F. A., G. WILKINSON and Paul L. GAUS 1987. Basic Inorganic Chemistry Second Edition John Wiley and Sons, New York USA.

GUSEVA, R. P. ve V. N. KUMOK, 1972. Stability of Complexes of Scandium, Indium, Gallium and Mercury(II) with TIRON. Russ. J. Inorg. Chem. 17(12):1680-1682

GÜNDÜZ, T. 1999. Instrümental Analiz. Gazi Yayınları Ankara.

HANCOCK, R. D., P.W. WADE, M.P. NGWENYA, ALVARO S. de SOUSA ve KIRTY V.D. 1990. Ligand Design for Complexation in Aqueous Solution. 2. Chelate Ring Size as a Basis for Control of Size-Based Selectivity for Metal Ions. Inorg. Chem. 29:1968-1974

KILPATRICK, M. ve L. POKRAS, 1954. The Acid Dissociation of the Aquoscandium Ions. J. Electro Chem. Soc. 101:39-43

LEWIS, G. N. ve M. RANDALL 1921. The Activity Coefficient of Strong Electrolytes. J. Am. Chem. Soc., 43:1112-1140.

MAKHJANÍ, S. D. ve S. P. SANGAL, 1978a. Mixed Ligand Complexes of Some Rare Earths with EDTA as Primary Ligand and 2,3-dihydroxynaphthalene-6-sulphonic acids as Secondary Ligand. A Potentiometric Study. J. Indian Chem.Soc. 15:840-841

MAKHJANÍ, S. D. ve S. P. SANGAL, 1978b. Comparative Study of Binary and Ternary Complexes of Some Rare Earths. J. Indian Chem. Soc. 15(A):987-988

MARTELL, A.E. ve MOTEKAITIS R. J. 1988. The Determination and Use of Stability Constants. VCH Publishers Inc. New York. N. Y. U.S.A

MESSLER, G. L. ve D. A. TARR 2002. N. Karacan ve P. Gürkan (editörler). İnorganik Kimya Palme Yayıncılık, Ankara.

MONT, G. E. ve A. E. MARTELL 1966. Equilibria Involving the Formation, Hydrolysis and Olation of Oxovanadium(IV) Chelates in Aqueous Solution J. Am. Chem. Soc. 88:1387.

RICHENS D.T., The Chemistry of Aqua Ions, 1997, John Willey, New York, 173-179.

RUDOLPH W.W. and PYE C.C. 2000, Journal of Solution Chemistry, 29: 10: 955

ROBERT, M. S. ve A. E. MARTELL 1989. Critical Stability Constants. Plenum Pres, New York.

SCHWARZENBACH, G., 1952. Helv. Chim. Acta, 35-2344.

SCHWARZENBACH, G., HELLER, J., 1951. Die Aciditätskonstanten und Die Eisenkomplexe der Chromotropsäure. Helv. Chim. Acta. 34(6): 1876-1889.

SCHWARZENBACH, G. ve H. FLASCHKA 1969. Complexometric Titrations. Chauser Pres. New York. USA.

SCHWARZENBACH, G., R. GUT ve ANDEREGG, 1954. 117. Helv. Chim. Acta, 37:937-957.

SKOOG, D. A., D. M. WEST, F. J. HOLLER 1992. Fundamentals of Analytical Chemistry. Saunders College Publishing, USA.

THOM, V.J., G.D. HOSKEN ve R.D. HANCOCK, 1985. Inorg. Chem. 24:3378

THOM, V.J. ve R.D. HANCOCK, 1985. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1877

TUNALI, N. T. ve S. ÖZKAR 1999. Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi.

TÜRKEL, N., R. AYDIN ve U. ÖZER 1999. Stabilities of Complexes of Scandium(III) and Yttrium(III) With Catechol Derivatives. Turk J. Chem. 23:139-152.

TÜRKEL, N., R. AYDIN ve U. ÖZER, 2004, Scandium(III) and Yttrium(III) Complexes of Hydroxysalicylic Acid Ligands. Asian Journol of Chemistry. 16(2):1044-1050.

TÜRKEL, N., 1997, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bilim Dalı, Bursa.

TÜRKEL, N. ve U. ÖZER, 2000, Salicylic Acid Derivatives Form Stable Complexes With Scandium(III) Ion in Aqueous Solution. Chem. Pharm. Bull. 48(6):870-872.

USHERENKO, L. N., N. V. KULİKOVA, N. A. SKORİK ve V. N. KUMOK, 1971. Complexes of Scandium with the Anions of Glycerol, Phenol and Pyrocatechol. Russ. J. Inorg. Chem. 16(12):1711-1712

YILDIZ, A. ve Ö.GENÇ 1993. Enstrümental Analiz. Hacettepe Üniversitesi Ankara.

YILDIZ, A., Ö.GENÇ ve S. BEKTAŞ 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri.
Hacettepe Üniversitesi Yayınları Ankara.

EKLER

Ek-1 Kombine Cam Elektrodun Ayarlanması:

pH = 3,5'e kadar HCl ile pH = 3,5-10,5 arası asetik asit ile ayarlandı.

Hidroklorik Asit ile Ayarlama:

1 ml derişik HCl (%37'lik , d =1,18g/ml), 0,1M KNO₃ ile 1 litreye tamamlandı. Bu çözülden 50 ml alınarak standart NaOH ile titre edildi. Ortamdaki [H⁺] derişimi (1-1) eşitliği ile hesaplandı.

$$[H^+] = \frac{C_B \cdot (V_e - V_B)}{50 + V_B} \quad (1-1)$$

V_e = eşdeğerlik noktasında ilave edilen baz hacmi,(ml)

V_B = ilave edilen baz hacmi,(ml)

C_B = bazın molar derişimi

Hesaplanan pH değeri ile okunan pH değerleri arasındaki fark bulundu. Farkların ortalaması alınarak, pH = 3,5'e kadar olan pH değerlerinde bu ortalama fark değerleri yardımı ile pH değerleri düzeltildi.

Asetik Asit ile Ayarlama:

1 ml derişik CH₃COOH (%100'lük, d = 1,05 g/ml) 0,1M KNO₃ ile 1 litreye tamamlandı. Bu çözülden 50 ml alınarak standart NaOH ile titre edildi. pH değerleri (1-2) ve (1-3) eşitliklerinden hesaplandı.

$$pH = -\log K_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad (1-2)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{V_B}{V_e - V_B} \quad (1-3)$$

V_e = eşdeğerlik noktasında ilave edilen baz hacmi,(ml)

V_B = ilave edilen baz hacmi,(ml)

K_a = asetik asidin asitlik sabiti $2,85 \cdot 10^{-5}$

Hesaplanan pH değerleri ile okunan pH değerleri arasındaki farklar bulundu.

Bulunan bu farkların ortalaması alınarak pH = 3,5-10,5 aralığındaki pH değerleri düzeltildi.

Ek-2 NaOH İle Kombine Cam Elektrodun Ayarlanması

50 ml 0,1M KNO₃ çözeltisi standart NaOH ile titre edildi. Ortamın pH'ı (2-1) ve (2-2) eşitlikleri, yardımı ile hesaplandı.

$$[\text{OH}^-] = \frac{V_B \cdot C_B}{50 + V_B} \quad (2-1)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{su}} - \text{pOH} \quad (2-2)$$

V_B = ilave edilen baz hacmi,(ml)

C_B = bazın molar derişimi

$\text{pK}_{\text{su}} = -\log K_{\text{su}}$, her kalibrasyonda K_{su} değerleri hesaplandı.

Hesaplanan pH değerleri ile okunan pH değerleri arasındaki farklar bulundu. Bulunan bu farkların ortalaması alınarak, pH = 10,5'ten sonraki pH değerleri düzeltildi.

Ek-3 Oluşum Eğrilerinin Çizilmesi İçin Gerekli Matematiksel Eşitlikler

CTA için H_2L^{2-} ve 3,4-DHBAL için H_2L 'nin ayrışması (3-1) ve (3-2) denge tepkimeleri ile belirtilir ise,



(3-1) ve (3-2) denge tepkimelerinin denge sabitleri (3-3) ve (3-4) eşitlikleri ile verilebilir.

$$K_{a1} = \frac{[H^+] \cdot [HL^-]}{[H_2L]} \quad (3-3)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+] \cdot [L^{2-}]}{[HL^-]} \quad (3-4)$$

Sc(III)'ün 3,4-DHBAL (H_2L) ile ScL^+ , CTA (H_2L^{2-}) ile ScL^- koordinasyon iyonlarını oluşturduğu varsayıldığında;

3,4-DHBAL için:



CTA için:



$$K_{ScL^+} = \frac{[ScL^+]}{[Sc^{3+}] \cdot [L^{2-}]} \quad (3-7)$$

$$K_{ScL^-} = \frac{[ScL^-]}{[Sc^{3+}] \cdot [L^{4-}]} \quad (3-8)$$

ML koordinasyon türünün oluşumu için aşağıdaki kütle (3-9) , (3-10) ve proton (3-11) eşitlikleri yazılabilir.

$$T_{Sc} = [Sc^{3+}] + [ScL^-](ScL^+) \quad (3-9)$$

$$T_L = [H_2L^{2-}] + [HL^{3-}] + [L^{4-}] \quad (3-10)$$

(H₂L) (HL⁻) (L²⁻)

$$mT_{Sc} + [H^+] - [OH^-] = [HL^{3-}] + 2[L^{4-}] + 2[ScL^-] \quad (3-11)$$

Niels Bjerrum tarafından önerilen \bar{n} büyüklüğü koordinasyon bileşiği oluşum fonksiyonu olarak isimlendirilir ve bir metal iyonuna bağlanan liganların ortalama sayısını verir ve (3-12) eşitliği ile gösterilir.

$$\bar{n} = \frac{T_L - [L]}{T_{Sc}} \quad (3-12)$$

$$[L^{4-}] = \frac{(2-m)T_L - [H^+] + [OH^-]}{2[H^+]^2 / Ka_1 \cdot Ka_2 + [H^+] / Ka_2} \quad (3-13)$$

$$X = \frac{[H^+]^2}{Ka_1 \cdot Ka_2} + \frac{[H^+]}{Ka_2} + 1 \quad (3-14)$$

(3-12) ve (3-14) eşitliklerinden;

$$\tilde{n} = \frac{1}{T_{sc}} \cdot (T_L - X \cdot [L^4]) \quad (8-15)$$

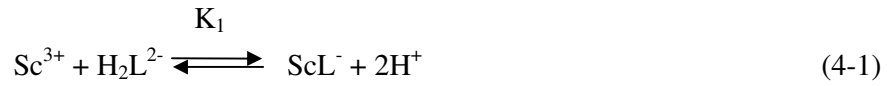
eşitliği yazılabilir.

3,4-DHBAL için $-\log(L^2)$, CTA için $-\log(L^4)$ değerleri, \tilde{n} değerlerine karşı grafiğe geçirilirse oluşum eğrileri elde edilir (Mont ve Martell 1966).

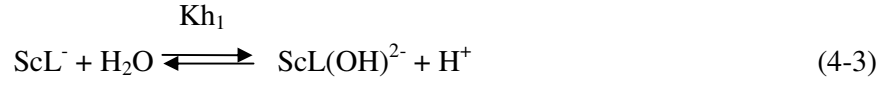
Ek-4 Dağılım Eğrilerinin Çizilmesi İçin Gerekli Matematiksel Eşitlikler

Zayıf bir asit veya zayıf bir baz çözeltisinin titrasyonu esnasında, bileşimde meydana gelen değişimler, zayıf asit ve konjuge bazının bağlı derişimleri çözeltinin pH'ına bağlı olarak grafiğe geçirilmesi ile izlenir. Bu bağlı derişimler (α) olarak adlandırılır (Skoog ve ark. 1992).

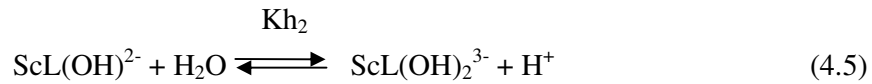
CTA (H_2L^{2-}) ile Sc(III) arasında oluştuğu varsayılan denge tepkimeleri (4-1) , (4-3) ve (4-5) ile verilebilir.



$$K_1 = \frac{[ScL^-] \cdot [H^+]^2}{[Sc^{3+}] \cdot [H_2L^{2-}]} \quad (4-2)$$



$$Kh_1 = \frac{[ScL(OH)^{2-}] \cdot [H^+]}{[ScL^-]} \quad (4-4)$$



$$Kh_2 = \frac{[ScL(OH)_2^{3-}] \cdot [H^+]}{[ScL(OH)^{2-}]} \quad (4-6)$$

(4-1) ve (4-3) denge tepkimelerindeki Sc(III) içeren türlerin derişimlerinin toplamı T_{Sc} ile gösterilmiştir (4-7).

$$T_{Sc} = [Sc^{3+}] + [ScL^-] + [ScL(OH)^{2-}] + [ScL(OH)_2^{3-}] \quad (4-7)$$

$\alpha_{Sc^{3+}}$, α_{ScL^-} , $\alpha_{ScL(OH)^{2-}}$, $\alpha_{ScL(OH)_2^{3-}}$ değerleri (4-8 , 4-9 , 4-10 , 4-11) eşitlikleri ile gösterilmiştir.

$$\alpha_{\text{Sc}^{3+}} = \frac{[\text{Sc}^{3+}]}{T_M} \quad (4-8)$$

$$\alpha_{\text{ScL}^-} = \frac{[\text{ScL}^-]}{T_M} \quad (4-9)$$

$$\alpha_{\text{ScL}(\text{OH})^{2-}} = \frac{[\text{ScL}(\text{OH})^{2-}]}{T_M} \quad (4-10)$$

$$\alpha_{\text{ScL}(\text{OH})_2^{3-}} = \frac{[\text{ScL}(\text{OH})_2^{3-}]}{T_M} \quad (4-11)$$

Eşitlik (4-7)'de , eşitlik (4-2)'dan $[\text{ScL}^-]$, eşitlik (4-4)'den $[\text{ScL}(\text{OH})^{2-}]$ ve eşitlik (4-6)'dan $[\text{ScL}(\text{OH})_2^{3-}]$ yerine konursa $\alpha_{\text{Sc}^{3+}}$ ile ilgili eşitlik (4-13) elde edilebilir.

$$\alpha_{\text{Sc}^{3+}} = \frac{[\text{Sc}^{3+}]}{T_M} = \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{H}^+]^4 + K_1[\text{H}_2\text{L}^{2-}][\text{H}^+]^2 + K_1 K_{h1}[\text{H}_2\text{L}^{2-}][\text{H}^+] + K_1 K_{h1} K_{h2}[\text{H}_2\text{L}^{2-}]} \quad (4-13)$$

Benzer şekilde α_{ScL^+} , $\alpha_{\text{ScL}(\text{OH})^{2-}}$ ve $\alpha_{\text{ScL}(\text{OH})_2^{3-}}$ değerleri için (4-14) , (4-15) ve (4-16) eşitlikleri elde edilir.

$$\alpha_{\text{ScL}^+} = \frac{[\text{ScL}^+]}{T_M} = \frac{K_1 \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{H}_2\text{L}^{2-}]}{[\text{H}^+]^4 + K_1[\text{H}_2\text{L}^{2-}][\text{H}^+]^2 + K_1 K_{h1}[\text{H}_2\text{L}^{2-}][\text{H}^+] + K_1 K_{h1} K_{h2}[\text{H}_2\text{L}^{2-}]} \quad (4-14)$$

$$\alpha_{\text{ScL}(\text{OH})^{2-}} = \frac{[\text{ScL}(\text{OH})^{2-}]}{T_M} = \frac{K_1 \cdot K_{h1} \cdot [\text{H}_2\text{L}^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^4 + K_1[\text{H}_2\text{L}^{2-}][\text{H}^+]^2 + K_1 K_{h1}[\text{H}_2\text{L}^{2-}][\text{H}^+] + K_1 K_{h1} K_{h2}[\text{H}_2\text{L}^{2-}]} \quad (4-15)$$

$$\alpha_{\text{ScL}(\text{OH})_2^{3-}} = \frac{[\text{ScL}(\text{OH})_2^{3-}]}{T_M} = \frac{K_1 \cdot K_{h1} \cdot K_{h2} \cdot [\text{H}_2\text{L}^{2-}]}{[\text{H}^+]^4 + K_1[\text{H}_2\text{L}^{2-}][\text{H}^+]^2 + K_1 K_{h1}[\text{H}_2\text{L}^{2-}][\text{H}^+] + K_1 K_{h1} K_{h2}[\text{H}_2\text{L}^{2-}]} \quad (4-16)$$

Eşitlik (4-13) , (4-14) , (4-15) ve (4-16)'de $[H_2L^{2-}]$ (eşitlik (4-22)) yerine konularak belirlenen α değerleri pH değerlerine karşı grafiğe geçirilerek dağılım eğrileri elde edildi

CTA:



$$K_{L^+} = \frac{[HL^{3-}]}{[L^{4-}] \cdot [H^+]} \quad (4-18)$$



$$K_{HL^{3-}} = \frac{[H_2L^{2-}]}{[HL^{3-}] \cdot [H^+]} \quad (4-20)$$

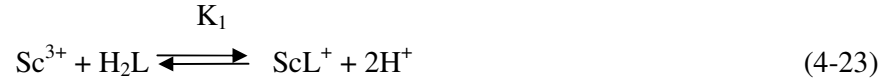
(9-12) ve (9-14) denge tepkimelerinin içerdiği ligand türlerinin toplam derişimi T_L ile verilebilir (9-16).

$$T_L = [H_2L^{2-}] + [HL^{3-}] + [L^{4-}] \quad (4-21)$$

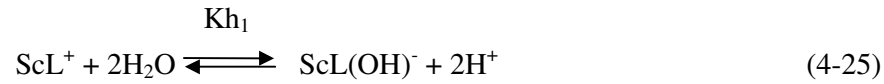
Eşitlik (9-13) ve (9-15)'den $[HL^{3-}]$ ve $[L^{4-}]$, eşitlik (9-16)'de yerine konursa $[H_2L^{2-}]$ ifadesi türetilebilir.

$$[H_2L^{2-}] = \frac{T_L \cdot K_{L^+} \cdot K_{HL^{3-}} \cdot [H^+]^2}{1 + K_{L^+} \cdot [H^+] + K_{L^+} \cdot K_{HL^{3-}} \cdot [H^+]^2} \quad (4-22)$$

3,4-DHBAL (H_2L) ile Sc(III) arasında oluştuğu varsayılan denge tepkimeleri (4-23) ve (4-25) ile verilebilir.



$$K_1 = \frac{[\text{ScL}^+] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Sc}^{3+}] \cdot [\text{H}_2\text{L}]} \quad (4-24)$$



$$K_{h1} = \frac{[\text{ScL}(\text{OH})_2^-] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{ScL}^+]} \quad (4-26)$$

(4-23) ve (4-25) denge tepkimelerindeki Sc(III) içeren türlerin derişimlerinin toplamı T_{Sc} ile gösterilmiştir (4-7).

$$T_{\text{Sc}} = [\text{Sc}^{3+}] + [\text{ScL}^+] + [\text{ScL}(\text{OH})_2^-] \quad (4-27)$$

$\alpha_{\text{Sc}^{3+}}$, α_{ScL^+} , $\alpha_{\text{ScL}(\text{OH})_2^-}$ değerleri (4-28 , 4-29 , 4-30) eşitlikleri ile gösterilmiştir.

$$\alpha_{\text{Sc}^{3+}} = \frac{[\text{Sc}^{3+}]}{T_{\text{M}}} \quad (4-28)$$

$$\alpha_{\text{ScL}^+} = \frac{[\text{ScL}^+]}{T_{\text{M}}} \quad (4-29)$$

$$\alpha_{\text{ScL}(\text{OH})_2^-} = \frac{[\text{ScL}(\text{OH})_2^-]}{T_{\text{M}}} \quad (4-30)$$

Eşitlik (4-27)'de , eşitlik (4-24)'dan $[\text{ScL}^+]$ ve eşitlik (4-26)'den $[\text{ScL}(\text{OH})_2^-]$ yerine konursa $\alpha_{\text{Sc}^{3+}}$ ile ilgili eşitlik (4-31) elde edilebilir.

$$\alpha_{\text{Sc}^{3+}} = \frac{[\text{Sc}^{3+}]}{T_M} = \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{H}^+]^4 + K_1[\text{H}_2\text{L}][\text{H}^+]^2 + K_1 K_{h1}[\text{H}_2\text{L}]} \quad (4-31)$$

Benzer şekilde α_{ScL^+} ve $\alpha_{\text{ScL}(\text{OH})_2^-}$ değerleri için (4-32) ve (4-33) eşitlikleri elde edilir.

$$\alpha_{\text{ScL}^+} = \frac{[\text{ScL}^+]}{T_M} = \frac{K_1 \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{H}_2\text{L}]}{[\text{H}^+]^4 + K_1[\text{H}_2\text{L}][\text{H}^+]^2 + K_1 K_{h1}[\text{H}_2\text{L}]} \quad (4-32)$$

$$\alpha_{\text{ScL}(\text{OH})_2^-} = \frac{[\text{ScL}(\text{OH})_2^-]}{T_M} = \frac{K_1 \cdot K_{h1} \cdot [\text{H}_2\text{L}]}{[\text{H}^+]^4 + K_1[\text{H}_2\text{L}][\text{H}^+]^2 + K_1 K_{h1}[\text{H}_2\text{L}]} \quad (4-33)$$

Eşitlik (4-31) , (4-32) ve (4-33)'de $[\text{H}_2\text{L}]$ (eşitlik (4-22)) yerine konularak belirlenen α değerleri pH değerlerine karşı grafiğe geçirilerek dağılım eğrileri elde edildi. 3,4-DHBAL için eşitlik (4-22)'de H_2L^{2-} yerine H_2L , HL^{3-} yerine HL^- , L^{4-} yerine L^{2-} kullanılarak $[\text{H}_2\text{L}]$ belirlendi.

Ek-5 BEST Bilgisayar Programı

Kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında bilgisayar programlarının kullanılmaya başlanması 1960'lı yıllara rastlamaktadır. Kararlılık sabitlerinin tayininde ilk kullanılan bilgisayar programı McMasters ve Schaap tarafından geliştirilmiştir (1958). Polarografik verilerin değerlendirilmesinde kullanılan bu programın temeli küçük kareler metoduna dayanmaktadır. Bu metot Rydberg ve Sullivan tarafından geliştirilmiş ve potansiyometrik titrasyon verilerinden kararlılık sabitlerinin hesaplanması için kullanılmıştır.

Günümüzde kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında değişik prensiplere dayanan bilgisayar programları kullanılmakta ve düzenli olarak yeni programlar geliştirilmektedir. Programlar ancak bazı detaylar yönünden farklıdır. Bu programlar arasında potansiyometrik verilerden kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında en fazla kullanılan Martell ve Motekaitis tarafından geliştirilen BEST bilgisayar programıdır (1988).

Potansiyometrik titrasyon verilerinden denge sabitlerinin hesaplanmasını sağlayan bu programın algoritması kütle denkliklerinin hesabına dayanmaktadır ve kütle denkliği 6-1 eşitliği ile edilebilir.

$$T_i = \sum_{j=1}^{NS} e_{ij} \beta_j \prod_{k=1}^i [C_k]^{e_{ij}} \quad (5-1)$$

Varolan türler içinde i bileşenini içeren bütün türlerin toplamını ifade eden bu eşitlikte e_{ij} stokiyometri katsayısını, β_j toplam denge sabitini, $[C_k]$ ise denge sabiti ifadesinde yer alan türlerin konsantrasyonunu ifade etmektedir. Bu eşitlik kullanılarak, ML_3 türünde kompleks oluşturan bir sistem için kütle denklikleri aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

$$H_t = [H] + \beta_1^H [H][L] + 2 \beta_2^H [H]^2 [L] \quad (5-2)$$

$$L_t = [L] + \beta_1^H [H][L] + \beta_2^H [H]^2 [L] + \beta_1 [L][M] + 2 \beta_2 [L]^2 [M] + 3 \beta_3 [L]^3 [M] \quad (5-3)$$

$$M_t = [L] + \beta_1 [L][M] + \beta_2 [L]^2 [M] + \beta_3 [L]^3 [M] \quad (5-4)$$

Bu eşitliklerde H protonu, L ligandı, M ise metali ifade etmektedir.

Bu kütle denkliklerinden faydalanılarak denge sabiti değerlerinin BEST'te hesaplanması aşağıdaki şekilde olmaktadır.

- I. Bilinen ve tahmin edilen toplam denge sabiti ifadeleri (β_1) ve kütle denklikleri kullanılarak titrasyonun her bir noktası için pH hesaplanır.
- II. Hesaplanan pH'lar ile gözlenen pH'lar arasındaki sapmaların ağırlıklı karelerinin toplamı hesaplanır. Bunun için 6-5 eşitliği kullanılır.

$$U = \sum w (p[H]_{\text{gözlenen}} - p[H]_{\text{hesaplanan}})^2 \quad (5-5)$$

Burada w hesaplamada pH profilinin eğim bölgelerindeki daha az doğru olan pH değerlerinin etkisini azaltmak için kullanılan ağırlık faktörüdür ve 6-6 eşitliği ile ifade edilebilir.

$$w = 1 / (p[H]_{i+1} - p[H]_{i-1})^2 \quad (5-6)$$

Sigma fit minimize edilinceye kadar bilinmeyen denge sabiti ifadelerinin yerine yeni değerler yazılarak hesaplamalar tekrarlanır. pH'daki standart sapmayı ifade eden sigma fit 6-7 eşitliği ile ifade edilir.

$$\sigma_{\text{fit}} = (U / N)^{1/2} \quad (5-7)$$

Burada N ağırlık faktörlerinin toplamını göstermektedir.

$$N = \sum w \quad (5-8)$$

Bu hesaplamalar sonucunda sigma fit'in minimum olduğu kararlılık sabiti değeri sonuç olarak verilir.

TEŞEKKÜR

Çalıőmam sırasında her türlü yardımlarından dolayı danışman hocam Prof. Dr. Ulviye ÖZER'e , Yrd. Doç. Dr. Naciye TÜRKEK'e, Yrd. Doç. Dr. Rahmiye AYDIN'a, Dr. M. Suat AKSOY'a ve Anorganik Kimya Anabilim dalındaki asistan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her zaman destek olduklarından dolayı eşime, aileme ve yüksek lisans yapmakta olan arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZGEÇMİŞ

12.12.1980 yılında Bursa'da doğdu. İlk ve orta okulu Görükle Akşemsettin İlköğretim Okulunda, ve lise öğrenimini Bursa Kız Lisesi'nde tamamladı. 1999 yılında Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans eğitimine başlayıp 2003 yılında aynı bölümden mezun oldu. Şubat 2004 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.