

2704

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NİKEL(II) VE DEMİR(III) NİTRİT KOMPLEKSLERİNİN
SULU ORTAMDAKİ ARDIŞIK OLUŞUMUNUN
POTANSİYOMETRİK VE SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE
İNCELENMESİ**

"DOKTORA TEZİ"

Yük.Müh. F.Bedia ERİM

Tezin Fen Bilimleri Enst. Verildiği Tarih : 15.11.1984

Tezin Savunulduğu Tarih : 8.3.1985

Doktorayı Yöneten Öğretim Üyesi : Prof.Dr. Ertuğrul AYÇA

Diğer Jüri Üyeleri : Doç.Dr. Efraim AVŞAR

Doç.Dr. Onel KÖKLO

İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Matbaası

1985

**T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi**

İ Ç İ N D E K İ L E R

ÖZET	III
SYNOPSIS	IV
SEMBOLLER	IX
BÖLÜM 1- GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2- KURAMSAL ÖN BİLGİLER	3
2.1. TEMEL KAVRAMLAR	3
2.1.1. Kimyasal Denge ve Denge Yasaları	3
2.1.2. Komplekslerin Ardışık Oluşumu	5
2.1.3. İkincil Derişim Değişkenleri	6
2.2. OLUŞUM SABİTLERİNİ BELİRLEME YÖNTEMLERİ	8
2.2.1. Grafik Yöntemler	8
2.2.1.1. X ve [L] verilerinden oluşum sabitlerinin hesaplanması	9
2.2.1.2. α_j ve [L] verilerinden oluşum sabitlerinin hesaplanması	10
2.2.1.3. $\bar{n}$ ve [L] verilerinden oluşum sabitlerinin hesaplanması	10
2.2.2. Sayısal Yöntemler	11
2.3. KULLANILAN DENEYSEL YÖNTEMLER	11
2.3.1. Potansiyometrik Yöntemler	12
2.3.1.1. Serbest Metal Derişikliğinin Ölçülmesi	12
2.3.1.2. Serbest Ligand Derişikliğinin Ölçülmesi	14
2.3.2. Spektrofotometrik Yöntemler	17
2.4. SULU ORTAMLARDA KOMPLEKS OLUŞUMU	20
2.4.1. Çözücü-ıyon Etkileri	20
2.4.2. Akseptör ve Donörlerin Sınıflandırılması	21

2.4.3. Tepkime Mekanizmaları	27
BÖLÜM 3- DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	31
3.2. ARAÇ VE GEREÇLER	32
3.2.1. Ag, AgCl Elektrodların Hazırlanışı	33
3.3. KULLANILAN CAM ELEKTRODUN KONTROLÜ VE KALİBRASYONU	34
3.3.1. Sıvı-Temas Potansiyellerinin Belirlenmesi	37
3.4. DENEYSEL YÖNTEMİN SEÇİMİ	39
3.4.1. HNO ₂ 'nin Ayrışım Sabitinin Belirlenmesi	45
3.4.2. Nikel(II) nitrit Sistemindeki Ardışık Kompleks Oluşumunun Potansiyometrik Olarak İncelenmesi..	49
3.4.3. Demir(III) nitrit Sistemindeki Ardışık Kompleks Oluşumunun Potansiyometrik Olarak İncelenmesi..	63
3.4.4. Demir(III) nitrit Sistemindeki Ardışık Kompleks Oluşumunun Spektrofotometrik Olarak İncelenmesi	77
BÖLÜM 4- SONUÇLAR VE TARTIŞMA	83
EK-1	85
REFERANSLAR	97
TEŞEKKÜR	100
ÖZGEÇMİŞ	101

Ö Z E T

Bu çalışmada, geçiş metal iyonlarından nikel(II) ve demir(III) katyonlarının nitrit iyonu ile verdiği komplekslerin sulu ortamdaki ardışık dengeleri araştırılmış ve $(25 \pm 0.1)^{\circ}\text{C}$ da ve birim iyonik şiddetteki perkloratlı bir ortamda oluşum sabitleri saptanmıştır.

Çalışmada hem potansiyometrik ve hem de spektrofotometrik yöntemler uygulanarak kompleks oluşum basamakları araştırılmıştır. Sulu ortamlarda kompleks oluşumuna ait gerekli kuramsal bilgiler ayrıca sunulmuştur.

Kullanılan derişiklik aralığında, nikel(II) katyonu nitrit ligandı ile tek çekirdekli iki zayıf kompleks oluşturmaktadır. Demir(III) iyonu ise nitrit ligandı ile üç tane daha kuvvetli tek çekirdekli kompleksler vermektedir. Nikel(II)-nitrit sisteminde oluşan iki kompleksin oluşum sabitleri için sırasıyla, $\beta_1 = (6 \pm 1) \text{ M}^{-1}$; $\beta_2 = (12 \pm 2) \text{ M}^{-2}$ değerleri bulunmuştur. Öte taraftan demir(III)-nitrit sisteminin tüm oluşum sabitleri için; $\beta_1 = (3.9 \pm 0.7)10^2 \text{ M}^{-1}$; $\beta_2 = (5 \pm 2)10^3 \text{ M}^{-2}$; $\beta_3 = (2.8 \pm 0.6)10^5 \text{ M}^{-3}$ değerleri saptanmıştır. Yanılgılar % 99.9 güvenilirlik sınırlarına göre verilmiştir.

S Y N O P S I S

POTENTIOMETRIC AND SPECTROPHOTOMETRIC STUDIES ON THE STEPWISE FORMATION OF COMPLEXES OF NICKEL(II) AND IRON(III) NITRITES IN AQUEOUS SOLUTION

The most important way to characterize the complex formation in solution is to determine the equilibrium constants of complexes formed. The majority of quantitative equilibrium measurements have been carried out in aqueous solution because of enhanced solubilities and, moreover, more is known about how ions behave in this solvent. In recent years, many different techniques and the new methods of computation to evaluate the stability constants of complexes have been developed. After a large amount of stability constant data had been determined, many chemists began to examine these data in order to make a generalization on metal-ligand association. For this purpose, some reliable classification schemes have been proposed. According to the most important classification, acceptors and donors are classified as hard (or class a) and soft (or class b), but there are many cases where acceptors and donors fall on the borderline between two classes. This classification enables us to understand why a particular metal ion shows a preference for one ligand rather than another.

In aqueous solution, the formation of complexes between hard, or class a, acceptors and hard donors is usually entropy-controlled. In other words, the decrease of the free energy is mostly due to a large gain of entropy. As a rule, the enthalpy change is often positive for this interaction. Hard acceptors, as well as hard donors, are characterized by a high charge/

radius ratio. The bonds formed between them are mainly electrostatic in nature. In aqueous medium they also interact strongly with water molecules, forming ordered hydrate structures. In a complex formation, these structures are broken. This causes a large gain in entropy change. For soft, or class b, acceptors and soft donors the situation is almost reversed. The complex formation between soft acceptors and soft donors is invariably enthalpy-controlled i.e. the decrease of the free energy is mainly due to a large decrease of enthalpy while the entropy term is either minor important, or fairly strongly negative, thus counteracting the reaction. The large negative values of enthalpy changes are due to the formation of essentially covalent bonds.

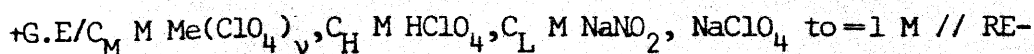
For almost any d^n configuration the stereochemistry of ligand ion around the metal can be predicted, and the relative stability of various d^n structures is known. Thus the majority of d^3 , d^5 , and d^6 complexes, such as Cr(III), Fe(III), Fe(II) and Co(III) are octahedral. The d^8 systems viz. Pd(II), Pt(II) and Ir(I) are typically square planar. As a d^8 acceptor Ni(II) exhibits six-coordination too. The variable valency of acceptors plays an important role in many complex reactions.

The nitrite ion, NO_2^- , is an ambidentate ligand which can be bonded to a metal ion either via N atom or over O atom. Thus forming the nitro and nitrito complexes, respectively. The metal ion itself has a dominant influence on this bonding. The class a or hard acceptors prefer the O atom while the soft acceptors prefer the N atom. Nitrogen could therefore be classified as considerably softer donor atom than oxygen. Consequently, bonds formed via the N atom are more covalent in

nature compared the bonds formed via the O atom.

In this study, the stepwise complex formation of nitrite ion with iron(III) and nickel(II) has been investigated, both potentiometrically and spectrophotometrically, in an aqueous medium of unit ionic strength with sodium perchlorate as a supplementary salt at $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

The potentiometric measurements have been carried out by means of a glass electrode in different buffer solutions. On account of the low stability of nickel(II) nitrite complexes, their formation could be most accurately studied by potentiometric determination of the free central ion concentration. Since for this system, however, no suitable working electrode is available, the free ligand concentration, $[L]$, has been determined by glass electrode measurements in nitrite-nitrous acid buffers containing nickel(II) perchlorate. This can, in principle, be performed for the numerous ligands which are anions of weak acids, and constitutes a very general method for the determination of the free ligand concentration. These measurements are, on the other hand, well suited for the nitrite system of iron(III) as stronger complexes are formed in this system. In order to evaluate the values of formation constants from these measurements, the acidity constant of the nitrous acid has to be known. It has therefore been determined in separate measurements. Values of $[H^+]$ have been found by measuring the e.m.f.s of cells of the following type.

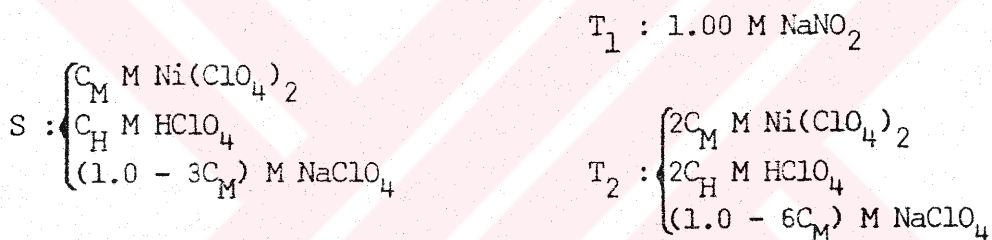


where

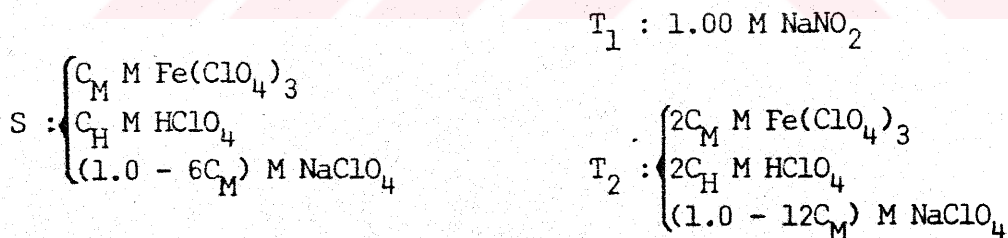
RE// = Ag,AgCl/0.025 M NaCl, 0.975 M NaClO₄/1.0 M NaClO₄/.

Here, Me denotes nickel or iron and v is the valency.

The measurements have been arranged as titrations at constant metal ion concentrations, C_M , and at constant hydrogen ion concentration, C_H . Equal volumes of the solutions T_1 and T_2 were added from piston burettes to v_0 ml of the solution S. These solutions had the following compositions :



for the nickel(II) nitrite system and,



for the iron(III) nitrite system.

Thus, up to $C_L = C_H$, the ionic strength is higher than 1.0 M. But at $C_L = C_H$, which is reached after a few points, all the free acid will practically be converted into HNO₂. The ionic strength of the resulting solution will then be 1.0 M.

VIII

Both of the systems have also been investigated spectrophotometrically. Since, however, the nitrite complexes of nickel(II) have not a separate absorption band differs from the absorption bands of the metal and the ligand, these measurements are not possible for the nickel(II) nitrite system. Spectrophotometric measurements have been performed for the nitrite system of iron(III). Due to the limited ligand concentrations could be used in such measurements, no formation constants beyond the first one could, however, be determined.

Two mononuclear complexes are formed in the concentration range studied for the nickel(II) nitrite system with $\beta_1 = (6 \pm 1) M^{-1}$ and $\beta_2 = (12 \pm 2) M^{-2}$. In the iron(III) nitrite system, on the other hand, the stability constants of the first three complexes have been determined as $\beta_1 = (3.9 \pm 0.7)10^2 M^{-1}$; $\beta_2 = (5 \pm 2)10^3 M^{-2}$; $\beta_3 = (2.8 \pm 0.6)10^5 M^{-3}$. The errors given correspond to confidence limits on the 99.9 % level of significance. In the nitrite system of iron(III), the formation of the fourth complex seems to take place in some extent. It is more likely, however, that this indication is due to changes in the activity coefficients brought about by complex formation and by the progressive exchange of ClO_4^- with NO_2^- .

S E M B O L L E R

- A : Absorbans
- α_j : Kompleks oluşum derecesi
- β_j : Tüm oluşum sabiti
- C_M : Metal iyonunun toplam derişikliği
- C_L : Toplam ligand derişikliği
- C_H : Toplam asit derişikliği
- E : Elektromotor kuvveti
- ϵ : Molar absorbtivite
- K_j : Ardışık oluşum sabiti
- L : Ligand
- λ : Dalga boyu
- M : Metal
- $\bar{n}$: Ortalama ligand sayısı
- X(L) : Leden fonksiyonu

BÖLÜM: 1- GİRİŞ VE AMAÇ

Geçiş metal iyonlarının çeşitli ligandlarla verdiği kompleks dengelerinin araştırılması son yıllarda büyük aşama kaydetti. Metal iyonlarının gözönüne alınan ligandın çeşitli donör atomlarına olan ilgisi ve bu ilgi sonucu oluşan bağların termodinamik özellikler (serbest enerji, entalpi, ve entropi değişimleri) üzerindeki etkisi yoğun araştırmalara konu olmaktadır. Özellikle, birden çok donör atomu içeren ligandlar söz konusu edildiğinde, seçilen metal iyonuna bir tercih yapma olasılığı sağlanmaktadır. Metal iyonunun, aynı liganddaki farklı atomları seçmesi ve o atom üzerinden bağ oluşturmaya denge sabitlerine bir ölçüde yansımaktadır. Nitrit anyonu, NO_2^- , hem azot atomu hem de oksijen atomu üzerinden bağlanabildiği için bağlanma izomerleri verir. Metal iyonları nitrit ligandı ile azot üzerinden bağlandığı zaman nitro, oksijen atomu üzerinden bağlandığı zaman nitrito komplekslerini oluştururlar. Azot veya oksijen atomunun seçilmesi ise seçilen metal iyonuna bağlıdır. Genellikle a tipi metal iyonları (sert akseptörler) oksijeni azota tercih etmelerine rağmen, b sınıfı akseptörler (yumuşak akseptörler) daha yumuşak olan azot atomu üzerinden bağlanmayı yeğlerler.

Nitrit kompleksleri üzerinde yapılan denge çalışmaları, diğer anorganik ligandlara oranla, sayıca azdır (1) ve çoğu da ilk kompleksi kapsar. Birinci kompleks oluşumu ötesindeki komp-

leks dengeleri üzerindeki çalışmaların ise birkaç metal iyonuna ait olduğu görülür(1). Bu nedenle, nitrit anyonu ile geçiş-metal iyonlarının ardışık kompleks oluşumunun incelenmesi araştırmaya açıktır. Bu aşamada katyonun kendisi önem kazanır. Çalışmamızda d^5 iyonu olan demir(III) ile d^8 elektronik yapısındaki nikel(II) seçilmişlerdir. Her iki katyon da ligand alanı stabilizasyon etkileri gösterir ve sulu ortamlarda gerek azot ve gerekse de oksijen donörlerinden bağlanan kompleksler oluştururlar.

BÖLÜM: 2- KURAMSAL ÖN BİLGİLER

2.1. TEMEL KAVRAMLAR

2.1.1. Kimyasal Denge ve Denge Yasaları (2,3)

$A + B \rightleftharpoons C + D$ gibi bimoleküler bir tepkimede sağ yöndeki tepkime hızı $v_f = k_f [A] [B]$, ters yöndeki tepkime hızı ise $v_r = k_r [C] [D]$ dir. Denge durumunda ileri ve geri yöndeki tepkime hızları eşit olacağından,

$$k_f [A] [B] = k_r [C] [D]$$

$$k_f / k_r = [C] [D] / [A] [B] = K \quad (2.1)$$

Görüldüğü gibi ileri ve geriye doğru olan hız sabitlerinin oranını $[C] [D] / [A] [B]$ olmaktadır. Bu oran ise denge sabiti K'nın kendisidir. (2.1) eşitliği Guldberg ve Waage ilişkisi olarak bilinir. Lewis asidi olarak bir proton gözönüne alınırsa,

$H^+ + X^- \xrightleftharpoons{K} HX$ tepkimesinin denge sabitinin tersi ($1 / K$) asit ayrışma (dissosiasyon) sabitidir. Lewis asidi bir metal iyonu ve Lewis bazı da bir ligand olduğu zaman,

$M + L \xrightleftharpoons{K} ML$ tepkimesinin denge sabiti K_{ML} stabilite sabiti veya oluşum sabiti olarak isimlendirilir.

K, termodinamik denge sabitidir ve derişim değil aktivite teler cinsinden ifade edilmiştir. Pratikte ise genellikle aktivite telerden çok derişimler kullanılır. Derişimler ile aktivite ilişkisi, γ aktivite katsayısı, m molalite olmak üzere $a = m\gamma$

şeklindedir. Seyreltik çözeltilerde çözünen maddenin molar derişimi ile molal derişimi arasında $c = \rho m$ bağıntısı geçerlidir. ρ saf çözücünün yoğunluğudur. 25°C 'da suyun yoğunluğu 0.99707 g/cm^3 olduğundan seyreltik sulu çözeltilerde molal derişimler molar derişimlere eşit kabul edilebilir. Böylece termodinamik oluşum sabiti hem molar derişim hem de aktivite katsayıları terimleri ile yazılırsa,

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

eşitliği ortaya çıkar. Bu durumda $\gamma_{\text{ML}} / \gamma_{\text{M}} \cdot \gamma_{\text{L}}$ teriminin sabit kalması sağlanırsa K'nın da değişmeyeceği varsayılabilir.

$$K = [\text{ML}] / [\text{M}] [\text{L}]$$

eşitliğindeki K stokiometrik stabilite sabiti olarak da bilinir. Ortama, metal, ligand veya metal-ligandın oluşturduğu türlerle tepkime vermeyen inert (yansız) bir elektrolitin katılması ile ortamın iyonik şiddeti, kompleks dengelerini oluşturan türlerin derişikliklerine oranla çok daha yüksek bir düzeyde tutulur ise aktivite katsayılarının pratik olarak değişmeyeceği varsayılabilir. Bu amaçla sulu ortamlarda en çok kullanılan elektrolitler NaClO_4 ve NaNO_3 dır. Oluşum sabitlerinin uygulanmasında esas, bir ligandla diğerini veya bir metal iyonu ile diğerini karşılaştırmak olduğundan stokiometrik stabilite sabitleri de termodinamik stabilite sabitleri kadar kullanışlıdır. Ancak bir stokiometrik stabilite sabitinin saptanmasında yalnız destek elektrolitin derişimi değil aynı zamanda tabiatı da belirtilmelidir.

2.1.2. Komplekslerin Ardışık Oluşumu (4,5)

İlk kez 1915'te Bjerrum kompleks oluşumunun basamak şeklinde olduğunu, ve genel olarak ML_{n-1} oluşmadan ML_n 'in oluşamayacağını kanıtlamıştır.

M metal iyonları ve L ligandları içeren bir çözeltide tek çekirdekli (mononükleer) komplekslerin oluştuğu varsayılarak,



Ardışık basamaklar gözönüne alındığında da,



dengeleri yazılabilir. (2.3) dengeleri için denge sabiti :

$$\beta_j = [ML_j] / [M] [L]^j \tag{2.5}$$

(2.4) dengeleri için denge sabiti :

$$K_j = [ML_j] / [ML_{j-1}] [L] \tag{2.6}$$

β_j ' ye tüm oluşum (stabilite) sabiti veya kompleksite sabiti, K_j ' ye ardışık oluşum (ardışık stabilite) sabiti denir. Bu iki büyüklük arasında

$$\beta_j = \prod_{i=1}^j K_i = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_j \tag{2.7}$$

bağıntısı geçerlidir. Toplam metal derişikliği C_M , toplam ligand derişikliği de C_L ile gösterilirse ve oluşan komplekslerde sadece tek çekirdekli ise,

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots [ML_N]$$

$$C_M = [M] + \sum_{j=1}^N [ML_j] \quad (2.8)$$

ve

$$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots N[ML_N]$$

$$C_L = [L] + \sum_{j=1}^N j [ML_j] \quad (2.9)$$

(2.5) bağıntısı (2.8) ve (2.9) eşitliklerine uygulanırsa,

$$C_M = [M] \left(1 + \sum_{j=1}^N \beta_j [L]^j \right) \quad (2.10)$$

$$C_L = [L] + [M] \sum_{j=1}^N j \beta_j [L]^j \quad (2.11)$$

bağıntıları bulunur.

2.1.3. İkincil Derişim Değişkenleri (2,5,6,7,8)

Oluşum sabitlerinin hesaplanması için sabitlerle deneysel olarak tayin edilen değişkenler arasında bir ilgi kurmak gerekir. Bu ilgi ikincil derişim değişkenleri yardımıyla kurulabilir. Bunlar X , $\bar{n}$ ve α_j fonksiyonlarıdır.

a) ~~Leden~~ Fonksiyonu, $X ([L])$

$$X = C_M / [M] = 1 + \sum_{j=1}^N \beta_j [L]^j \quad (2.12)$$

X fonksiyonu oluşum sabitlerinin hesaplanmasında kullanılan çok

önemli bir fonksiyondur. Bu polinom sadece $[L]$ nin bir fonksiyonu olduğundan β_j katsayıları kolayca belirlenebilir.

b) Kompleks Oluşum Fonksiyonu $\bar{n}$

Bu büyüklük M merkez iyonuna bağlanmış ligandların ortalama sayısını gösterir ve aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır.

$$\bar{n} = (C_L - [L]) / C_M \quad (2.13)$$

C_M ve C_L nin (2.10) ve (2.11) deki karşılıkları eşitlikte yerine konursa,

$$\bar{n} = \left(\sum_{j=1}^N j \beta_j [L]^j \right) / \left(1 + \sum_{j=1}^N \beta_j [L]^j \right) \quad (2.14)$$

bağıntısı bulunur. Görüldüğü gibi tek çekirdekli komplekslerde $\bar{n}$ sadece $[L]$ nin bir fonksiyonudur.

Yukarıdaki bağıntı X fonksiyonu cinsinden de yazılabilir.

$$\bar{n} = \left([L] / X \right) \left(dX / d[L] \right)$$

veya

$$\bar{n} = d \ln X / d \ln [L] \quad (2.15)$$

X veya $[L]$ değerlerinin deneysel ölçümler sonucu belirlenmesiyle (2.15) bağıntısından $\bar{n}$ değerleri saptanabilir. $\log X$ in $\log [L]$ ye göre çizilen eğrisinin eğimi $\bar{n}$ değerlerini verir.

Oluşum sabitlerinin hesaplanmasını kolaylaştırmak için $[L]$ nin bir fonksiyonu olan $\bar{n}$ değerlerinin ölçümlerden elde edilmesi ve bundan X değerlerinin hesaplanması tercih edilir. Bu durumda (2.15) eşitliği integre edilerek,

$$\ln X ([L]_i) = \int_0^{[L]} \bar{n} / [L] d[L] \quad (2.16)$$

bağıntısı bulunur. Bu bağıntıya Fronaeus Integrali adı verilir. Bu integrasyon çok defa grafik olarak çözülür. Bunun için, $\bar{n} / [L]$ değerlerinin $[L]$ değerlerine göre çizilen eğrisinin $[L] = 0$ a ekstrapolasyonu ve eğri altında kalan alanın $[L] = 0$ dan $[L] = [L]_j$ üst sınırına kadar belirli aralıklarla ölçülmesi ile X değerleri hesaplanır.

c) Kompleks Oluşum Derecesi α_j

$$\alpha_j = [ML_j] / C_M \quad (2.17)$$

şeklinde tanımlanır. (2.5) ve (2.12) eşitlikleri kullanılarak,

$$\alpha_j = \beta_j [L]^j / X \quad (2.18)$$

elde edilir. $j < N$ iken α_j belirli bir $[L]$ değerinde bir maksimumdan geçer. Bu maksimumu belirleyen değerler söz konusu kompleksin en fazla bulunduğu aralığı gösterir.

2.2. OLUŞUM SABİTLERİNİ BELİRLEME YÖNTEMLERİ

Oluşum sabitlerinin deneysel verilerden yararlanarak hesaplanmasına dair çok sayıda yöntem literatürde mevcuttur. (5, 9,10) Bunlardan bazıları katyon değiştirici veya spektrofotometre gibi özel araştırma yöntemlerinden oluşur. Bunun yanı sıra X , α_j veya $\bar{n}$ temel fonksiyonlarını kullanan ve daha geniş bir uygulama alanı olan hesap yöntemleri mevcuttur. Bunlardan en çok kullanılanları grafik ve sayısal yöntemler olarak iki kısımda incelenebilir.

2.2.1. Grafik Yöntemler

Bu yöntemler oluşum sabitlerinin, bilinen fonksiyonların

grafiksel ekstrapolasyonu ile elde edildiği teknikleri kapsar.

2.2.1.1. X ve [L] Verilerinden Oluşum Sabitlerinin Hesaplanması

X fonksiyonu bütün tek çekirdekli komplekslerin oluşum sabitlerinin hesaplanmasında kullanılabilecek en basit fonksiyondur. Deneysel ölçümler sonucu elde edilen X ve karşılık gelen [L] değerlerinden β_j sabitleri Leden yöntemine göre saptanabilir(7,11). Bu yöntemine göre,

$$X_1 = (X - 1) / [L] \quad (2.19)$$

şeklinde yeni bir X_1 fonksiyonu tanımlanır. (2.12) eşitliği göz önüne alınırsa,

$$X_1 = \beta_1 + \beta_2 [L] + \dots \dots \beta_N [L]^{N-1}$$

$$X_1 = \sum_{j=1}^N \beta_j [L]^{j-1} \quad (2.20)$$

olduğu görülür. X_1 fonksiyonunun [L] ye göre çizilen eğrisinin [L] = 0 a ekstrapolasyonu β_1 değerini verir. β_1 belirlendikten sonra β_2 sabiti, oluşturulan

$$X_2 = (X_1 - \beta_1) / [L] = \beta_2 + \beta_3 [L] + \beta_4 [L]^2 + \dots \dots (2.21)$$

fonksiyonunun [L] ye göre çizilen eğrisinin [L] = 0 a ekstrapolasyonu ile elde edilir. Genel olarak bu şekilde $\beta_1 \dots \dots \beta_{j-1}$ sabitleri saptanarak,

$$X_j = (X_{j-1} - \beta_{j-1}) / [L] \quad (2.22)$$

fonksiyonu oluşturulur ve $X_j, [L]$ eğrisi çizilerek eğrinin

$[L] = 0$ a ekstrapolasyonu ile β_j sabiti elde edilir. $j < N-1$ iken X_j eğrilerinin $[L]$ nin küçük değerlerinde kalan kısımları düz bir doğru olur. Bu da ekstrapolasyon işlemini çok kolaylaştırır. Son olarak $j = N-1$ için eğimi β_N i, $[L] = 0$ a ekstrapolasyonu β_{N-1} i veren

$$X_{N-1} = \beta_{N-1} + \beta_N [L] \quad (2.23)$$

doğru denkleminde ulaşılır.

X_j değerlerinin hesaplanması $X_{j-1} - \beta_{j-1}$ farkının önemli derecede büyük olduğu $[L]$ değerleri için yapılır. Aksi takdirde daha sonraki basamaklar için bulunan β_j sabitlerinin değerleri ilk basamaklara ait β_j değerlerinin belirlenmesindeki en küçük bir hatadan oldukça büyük oranda etkilenir.

2.2.1.2. α_j ve $[L]$ Verilerinden Oluşum Sabitlerinin Hesaplanması

(2.18) eşitliğinden kolayca görüleceği gibi deneysel ölçümlerden α_j ve $[L]$ nin karşılık gelen değerleri tayin edilirse X / β_j değerleri bulunmuş olur. $1/\beta_j, \beta_1/\beta_j, \dots, \beta_N/\beta_j$ değerleri Leden yönteminde anlatıldığı şekilde X / β_j değerlerinin $[L]$ ye göre çizilen eğrilerinin ekstrapolasyonu ile elde edilir.

2.2.1.3. $\bar{n}$ ve $[L]$ Verilerinden Oluşum Sabitlerinin Hesaplanması

Oluşum sabitlerinin hesaplanmasında X fonksiyonu $\bar{n}$ e göre daha basit bir fonksiyon olduğundan Franaeus, deneysel olarak elde edilen $\bar{n}$ ve $[L]$ verilerinden (2.16) eşitliğinin grafiksel integrasyonu ile X ve $[L]$ verilerinin hesaplanmasını önermiştir(6). Bu amaçla $\bar{n} / [L]$ oranları oluşturulur ve $[L]$ değerleri-

ne göre eğrisi çizilir. Bu eğri birçok sistemler için $[L]$ nin artan değerleri ile düzgün bir biçimde azalır. Eğrinin $[L] = 0$ a ekstrapolasyonu doğrudan doğruya β_1 değerini verir. Eğri altında kalan alan ise (2.16) bağıntısına göre X fonksiyonlarını verir. Bu şekilde X ve $[L]$ verileri elde edildikten sonra β_j sabitleri Leden yöntemi ile belirlenir.

2.2.2. Sayısal Yöntemler

Bu gibi yöntemlerde deneysel sonuçlardan çıkarılan veriler, kompleks oluşumunu tanımlayan temel bağıntılardan birine uygulanarak oluşum sabitlerini verecek şekilde çözülür. Günümüzde kullanılan deneysel yöntemlere uygun biçimde hazırlanmış çok sayıda bilgisayar programı yazılmış bulunmaktadır. Bilgisayarların yardımı ile çok uzun süren ve oldukça yorucu olan işlemlerde tam bir kolaylık sağlamıştır.

2.3. KULLANILAN DENEYSEL YÖNTEMLER

Komplekslerin oluşum sabitlerinin ve bileşimlerinin saptanmasında çok sayıda deneysel yöntemler geliştirilmiştir. İyonik bir ortamın varlığında ardışık kompleks oluşumuna uygulanabilecek yöntemler iki grupta toplanabilir(5,9,12).

Bunlardan ilki, kompleks oluşumunda yer alan her türün denge derişimlerinin direkt olarak ölçülmesinin mümkün olduğu yöntemleri kapsar. Bu yöntemlerden en önemlileri potansiyometrik yöntemler, çözünürlük ölçümleri, çözücü ekstraksiyonu ve iyon-değişimi yöntemleridir.

İkinci grup, çözeltide bulunan çeşitli türlerin derişimlerine bağlı olan bazı özelliklerinin incelermesine daya-

lı yöntemleri içerir. Genel olarak ölçülen büyüklük, farklı derişimlerin lineer bir fonksiyonudur. Böyle bir fonksiyon bir veya birden çok bilinmeyen katsayılar içerir. Bu yöntemlerden en önemlileri spektrofotometrik ve katyon değiştirme yöntemleridir.

Bu çalışmada potansiyometrik ve spektrofotometrik yöntemler kullanılmıştır.

2.3.1. Potansiyometrik Yöntemler

Uygun elektrodlar bulunduğu zaman elektrometrik yöntemler, kompleks dengelerinin incelenmesinde en uygun yöntemlerdir. Genel olarak duyarlılığı yüksek ve deneysel tekniği basittir. Ölçmeler ya serbest metal yada serbest ligand derişikliğinin belirlenmesi şeklinde yürütülür. Metal iyonu derişikliğinin ölçülmesi kompleks sisteminin zayıf veya orta derecede kuvvetli olması ($\beta_1 < 1000 \text{ M}^{-1}$) halinde uygundur. Kompleks oluşumu kuvvetli ise ancak tek çekirdekli komplekslerin oluşumu halinde geçerlidir. Ligand ölçümleri ise kompleks sistemi kuvvetli veya orta derecede kuvvetli ise ($\beta_1 > 50 \text{ M}^{-1}$) uygundur. Pratikte uygun yöntemin seçimi, sistem için uygun elektrodların bulunabilmesine bağlıdır.

2.3.1.1. Serbest Metal Derişikliğinin Ölçülmesi(5,7,11)

Potansiyometrik yöntemle serbest metal derişikliğini ölçerek bu değerlerden oluşum sabitlerinin belirlenmesi Leden tarafından ardışık kompleks dengelerine uygulanmıştır. Ölçümler için genellikle aşağıdaki tipte bir hücre kullanılır.

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

Bu pilin elektromotor kuvveti E ile, aynı C_M derişiminde fakat $C_L = 0$ ken ölçülen elektromotor kuvveti E_O ile gösterilir. Buna göre,

$$E = e_{RE} - e^0 - (RT/vF) \ln[M]$$

$$E = E_K - (RT/vF) \ln[M] \quad (2.24)$$

e_{RE} sıvı temas potansiyelini de içeren referans yarı pilin elektrod potansiyeli, $e^0 M^{v+}/M(Hg)$ elektrodunun standart potansiyelidir. E_K farkı sabittir.

$$E_O = E_K - (RT/vF) \ln C_M \quad (2.25)$$

E_M değeri ise

$$E_M = E - E_O = (RT/vF) \ln(C_M / [M]) \quad (2.26)$$

şeklinde elde edilir. Tek çekirdekli kompleksler halinde (2.12) eşitliğinden $X = C_M / [M]$ olduğundan,

$$E_M = (RT/vF) \ln X \quad (2.27)$$

bağıntısı elde edilir. Farklı C_M değerlerinde yapılan potansiyometrik titrasyonlarda C_L değerlerine karşılık E_M değerleri ölçülür ve C_M parametre olmak üzere E_M nin C_L ye göre çizilen grafiğinden farklı sabit E_M değerleri için C_L ve karşılık gelen C_M değerleri tespit edilir. C_L değerlerinin seçilen E_M değerleri için C_M 'e göre çizilen doğrularının eğimi $C_L = [L] + nC_M$ denklemine göre ligand sayısını, bu doğruların $C_L = 0$ a ekstrapolasyonu da serbest ligand değişikliğini verir. Bu şekilde elde edi-

len $\bar{n}$ ve $[L]$ değerlerinden bölüm 2.2.1. de anlatılan yöntemlerle oluşum sabitleri belirlenebilir.

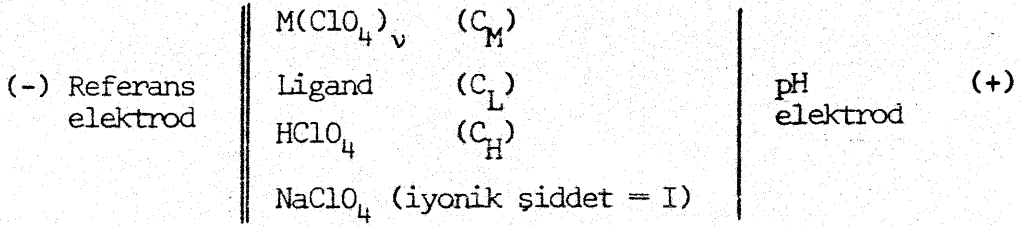
Eğer tek çekirdekli komplekslerin yanında çok çekirdekli komplekslerin de oluşumu söz konusu ise yani $i > 1$ olmak üzere $M_i L_j$ şeklinde kompleksler oluşmuşsa bu durumda

$$C_M / [M] = X + 2[M]Y + 3[M]^2 Z + \dots \quad (2.28)$$

bağıntısı geçerlidir. Burada Y ve Z katsayıları sırasıyla iki ve üç çekirdekli komplekslerin oluşum sabitleri olan $[L]$ nin polinomlarıdır. Bu durumda E_M nin sabit olması artık X ve $[L]$ nin de sabit olacağını göstermez. Çok çekirdekli komplekslerin olduğu sistemlerin oluşum sabitlerinin belirlenebilmesi için hem $[M]$, hem de $[L]$ değerlerinin doğrudan doğruya ölçülmesi gerekir. Bu sistemlerde oluşum sabitlerini belirleme yöntemleri pratikte fazla uygulama alanı bulamaz. Çünkü aktivite katsayıları sabit kalmayacağından çok çekirdekli kompleksler için geçerli olan oluşum sabitlerini belirlemek oldukça zorlaşır.

2.3.1.2. Serbest Ligand Derişikliğinin Ölçülmesi(5,6,8,9)

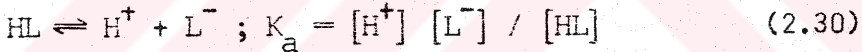
Bazı durumlarda anyonik ligandların serbest derişiklikleri ikinci mertebeden uygun elektrodlar yardımıyla ölçülebilir. Örneğin, Cl^- ölçümleri için Ag, AgCl elektrodu kullanılabilir. Öte yandan birçok ligandlar zayıf asitlerin konjuge bazları olduğundan, özellikle cam, kinhidron ve hidrojen gazı elektrodları gibi farklı pH elektrodları geniş ölçüde kullanılabilir. Bu deneysel teknik Bjerrum tarafından ortaya konmuştur. Bunun için aşağıdaki şekilde bir hücre oluşturulur.



Bu hücrenin elektromotor kuvveti,

$$E_H = E_H^O + E_j + (RT/F) \ln[H^+] \quad (2.29)$$

eşitliği ile verilir. E_j sıvı temas potansiyeli, E_H^O pil sabiti, E_H ise ölçülen elektromotor kuvvetidir. Deneyde aktivite katsayılarının sabit kaldığı varsayılmaktadır. $C_L = 0$ iken yapılan elektrometrik titrasyonlarla ($E_H^O + E_j$) değeri, $C_M = 0$ iken yapılan titrasyonlarla deney koşullarında HL asidinin dissosiasyon sabiti belirlenebilir. Asidin sadece bir tek ayrışım sabiti olduğu varsayılır ise,



Toplam asit derişikliği C_H ise,

$$C_H = [H^+] + [HL] + [OH^-] \quad (2.31)$$

olacaktır. (2.30) dan $[L]$ çekilirse,

$$[L] = K_a ([HL] / [H^+])$$

ve

$$[HL] = C_H - [H^+] - [OH^-] \text{ konursa,}$$

$$[L] = K_a \frac{C_H - [H^+] - [OH^-]}{[H^+]} \quad (2.32)$$

bulunur. Ligand sayısı $\bar{n}$ ise,

$$\bar{n} = (C_L - C_H + [H^+] - [OH^-] - [L]) / C_M \quad (2.33)$$

olur. Çözeltinin pH'ının 7'den küçük olduğu durumlarda $[OH^-]$ ihmal edilebilir. Deney sonucu elde edilen $\bar{n}$ ve $[L]$ değerlerinden Fronaeus yöntemi ile β_j sabitleri belirlenebilir.

Belirli bir $[L]$ değeri için ligand sayısı $\bar{n}$, $[H^+]$ dan bağımsız ise, M metal iyonunun HL asidi ile kompleks oluşturma-
sı ölçülen $[H^+]$ aralığında yok sayılabilir. $\bar{n}$ nin $[L]$ veya $\log[L]$ ye göre çizilen eğrisi C_M den bağımsız ise sadece tek çekirdekli komplekslerin olduğu söylenebilir. Eğer $\bar{n}$ metal derişikliğine bağlı ise bu durumda çok çekirdekli komplekslerin oluşma ihtimali vardır ve bu durumda aşağıdaki genel bağıntı geçerli olur.

$$\frac{\bar{n}}{[L]} d[L] = \frac{dX + [M]dY + [M]^2dZ + \dots}{X + 2[M]Y + 3[M]^2Z + \dots} \quad (2.34)$$

Bu bağıntıdan görüldüğü gibi, $\bar{n} / [L]$ yerine,

$$(\bar{n} / [L])_{\lim C_M = 0}$$

değeri kullanılırsa Fronaeus Integrali hâlâ geçerliliğini korur. Bu nedenle tek çekirdekli komplekslerin oluşum sabitleri yine bulunabilir.

Serbest ligand derişikliğinin ölçülmesi kompleks oluşu-
manun kuvvetli olduğu sistemlerde uygun olmakla beraber, sistem
için işler bir metal veya amalgam elektrod bulunmadığı durum-
larda kompleks oluşumu zayıf bile olsa geçerli ligand ölçümleri

yapmak mümkündür. Ligand ölçümü yönteminde $\bar{n} = (C_L - [L]) / C_M$ bağıntısından anlaşılacağı gibi $[L]$ değerlerinin C_L değerlerine yakın olduğu zayıf kompleks oluşumu halinde, ligand sayısının belirlenmesindeki belirsizlik artar. Bunu önlemek için C_M artırılmalıdır. Ancak C_M değerlerinin çok büyük olması halinde ortamın iyonik şiddeti sabit kalmaz. Bu durum özellikle M'nin çok değerlikli bir iyon olması durumunda ortaya çıkar. Bu nedenle C_M değerlerinin seçimi önemlidir.

2.3.2. Spektrofotometrik Yöntemler (2,5)

Kompleks dengelerinin incelenmesinde birçok spektrofotometrik yöntemler kullanılmasına rağmen son olarak geliştirilen karşılık gelen çözeltiler (corresponding solutions) yöntemi bilinmeyen absorpsiyon sabitelerini ortadan kaldırarak $\bar{n}$ değerlerinin serbest ligand konsantrasyonunun fonksiyonu olarak bulunmasını temin ederek bu konuda karşılaşılan birçok problemi ortadan kaldırmıştır.

M , ML , ML_2 ML_n ve L türlerinin bulunduğu bir denge sistemindeki herhangi bir çözeltinin λ nm'deki optik yoğunluğu,

$$\frac{A}{d} = \epsilon_M [M] + \epsilon_L [L] + \sum_{j=1}^N \epsilon_j [ML_j] \quad (2.35)$$

şeklinde dir. ϵ_M , ϵ_L ve ϵ_j sırasıyla dengede bulunan metal, ligand ve komplekslerin molar absorptivite leridir. Sistem için yeni bir ϵ büyüklüğü tanımlanır.

$$\epsilon = (A/d - \epsilon_M C_M - \epsilon_L C_L) / C_M \quad (2.36)$$

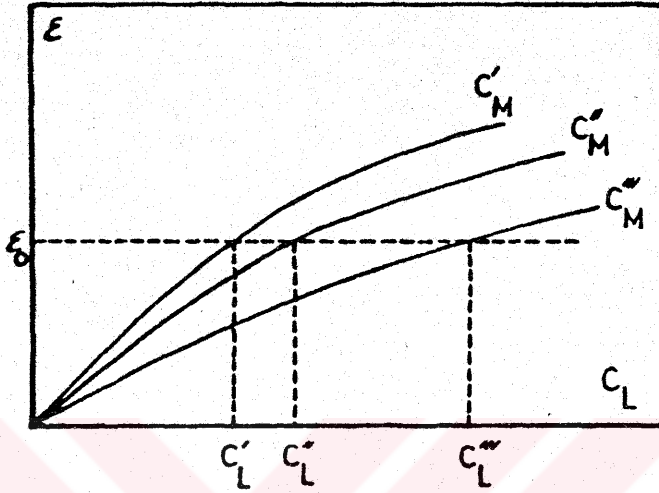
A/d nin (2.35) deki değeri ve C_M , C_L , β_j nin sırasıyla (2.8), (2.9) ve (2.5) deki değerleri yerine konursa,

$$\epsilon = \frac{j \sum_{j=1}^N (\epsilon_j - \epsilon_M - j\epsilon_L) \beta_j [L]^j}{1 + j \sum_{j=1}^N \beta_j [L]^j} \quad (2.37)$$

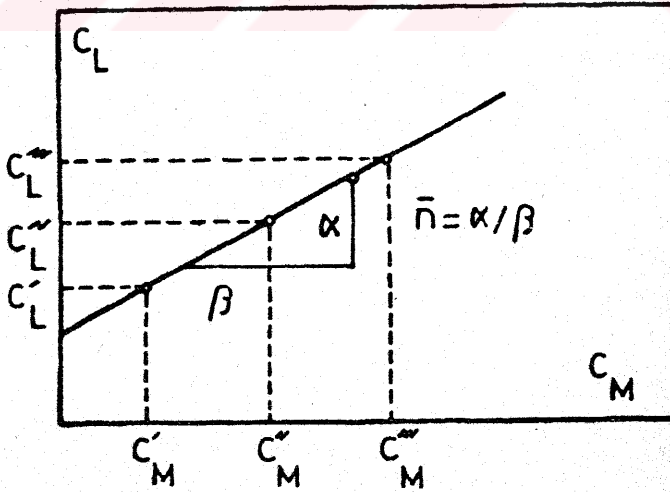
elde edilir. Yukarıdaki eşitlikten ϵ nun $\bar{n}$ e benzer şekilde sadece $[L]$ nin bir fonksiyonu olduğu görülebilir. Eğer ϵ , farklı C_L ve C_M değerlerine sahip çözeltilerin optik yoğunluklarının ölçümlerinden (2.36) eşitliği kullanılarak hesaplanırsa, aynı ϵ değerine sahip çözeltiler aynı $[L]$ değerine sahip olmalıdır. $\bar{n}$ sadece $[L]$ nin bir fonksiyonu olduğundan bu çözeltilerin $\bar{n}$ değerleri de aynı olmalıdır. Bu da karşılık gelen çözeltiler teriminin esasıdır.

$\bar{n} = (C_L - [L]) / C_M$ eşitliğinden $C_L = [L] + \bar{n}C_M$ eşitliği eğimi $\bar{n}$, $C_M = 0$ a ekstrapolasyonu $[L]$ değerini veren bir doğru denklemidir.

Uygulamada sabit C_M ve gittikçe arttırılan C_L değerine sahip çözeltilerin belirli dalga boyundaki absorpsanları ölçülür. (2.36) eşitliğinden ϵ değerleri hesaplanır. Deney farklı C_M değerleri için tekrarlanır. Elde edilen ϵ değerlerinin farklı C_M değerleri için C_L ye göre eğrileri çizilir (Şekil 2.1). Bu grafikten seçilen sabit ϵ değerleri için C_M ve karşılığı C_L değerleri saptanır. C_L değerlerinin C_M ye göre çizilen doğrularının eğimi $\bar{n}$ değerlerini, doğruların $C_M = 0$ a ekstrapolasyonu $[L]$ değerlerini verecektir (Şekil 2.2). Bu yolla $\bar{n}$ ve $[L]$ serileri elde edildikten sonra oluşum sabitleri Fronaeus yöntemi-ne göre hesap edilir. İki çekirdekli komplekslerin oluşumu halinde optik yoğunluk ölçümleri hatalı $\bar{n}$ değerlerini verir. Çok çekirdekli komplekslerin varlığı farklı dalga boylarında ölçümler yapılarak kontrol edilebilir.



Şekil 2.1. Farklı C_M değerlerinden (2.36) eşitliğine göre hesaplanan ϵ değerlerinin C_L değerlerine göre çizilen eğrileri.



Şekil 2.2. Aynı ϵ değerine sahip bir seri çözelti için C_L nin C_M ile değişim grafiği.

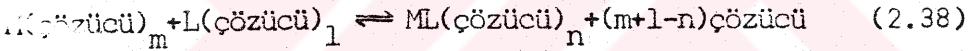
Geçerliliği başka bir bağımsız yöntemle kanıtlanmadığı sürece spektrofotometrik yöntemle bulunan oluşum sabitlerine kuşku ile bakmak gerekir. Bu yöntemle ancak belirli koşullar sağlandıktan sonra sadece ilk kompleksin oluşum sabiti duyarlıkla belirlenebilir(13).

2.4. SULU ORTAMLARDA KOMPLEKS OLUŞUMU

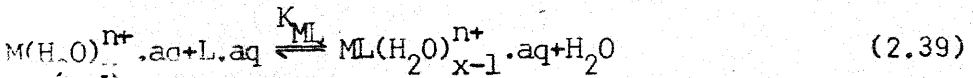
2.4.1. Çözücü İyon Etkileri (2,4,14)

Şimdiye kadar oluşum sabitlerinin hesaplanmasında kullanılan,

$M + L \xrightleftharpoons{K_{ML}} ML$ dengesi çözücü molekülleri ihmal edilerek yazılmıştır. Aslında çözeltide,



dengesi geçerlidir. Buradan da M, L ve ML nin solvasyonunun tüm oluşum sabitinin hesaplanmasında çok önemli olduğu ortaya çıkar. Sulu çözeltilerde metal iyonu $M(H_2O)_x^{n+}$ hidrate halde bulunduğundan, sulu çözeltilerde metal iyonları ile ligandlar arasındaki kompleks oluşumu ligandın koordine su molekülleri ile yer değiştirmesi şeklinde vuku bulur.



Bu reaksiyonun denge sabiti,

$$K_{ML} = \frac{[ML(H_2O)_{x-1}^{n+}][H_2O]}{[M(H_2O)_x^{n+}][L]} \quad (2.40)$$

şeklinde dir. $[H_2O]$ terimi $25^\circ C$ da 55.5 mol/l değerindedir. Seyreltik çözeltilerde yapılan deneylerde suyun aktivitesi sabit olarak kabul edileceğinden, oluşum sabiti yine bir sabit

olan $K_{ML} / [H_2O]$ terimine eşit olacaktır. Bu yolla elde edilen oluşum sabitleri aynı sayıda yerden koordine olan iki ligandın mukayesesinde yeterli olursa da farklı sayıda yerden koordine olan 2 ligandın mukayesesinde yanlış sonuçlara götürebilir. Örneğin NH_3 ve etilendiamin gibi.

Sulu çözeltilerde metal iyonlarının davranışlarını anlayabilmek için metal iyonuna direkt metal oksijen bağı ile kaç su molekülünün bağlandığının yani $[M(H_2O)_x]^{n+}$ kompleksindeki x koordinasyon sayısının, ve x su molekülünün metal iyonu çevresinde ne şekilde düzenlendiğinin bilinmesi gerekir. Modern fiziksel ve teorik gelişmelere dayalı yöntemlerle yapılan incelemeler sonucu ilk transisyon serisinin +2 ve +3 değerlikli iyonları Cr^{2+} , Mn^{3+} ve Cu^{2+} ın John-Teller etkisinden dolayı bozuk oktahedral yapısına rağmen, tümüyle oktahedral $[M(H_2O)_6]^{2(veya3)+}$ iyonları şeklindedir. İkinci ve üçüncü transisyon serileri için kesin bilgiler yoktur. Birçokları için oktahedral koordinasyon olabilmesine rağmen daha yüksek koordinasyon sayısı da mümkündür.

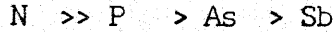
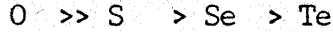
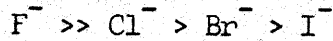
2.4.2. Akseptör ve Donörlerin Sınıflandırılması

Kompleks oluşumlarının araştırılmasına başlanması ve önemli derecede oluşum sabitleri verilerinin elde edilmesinden sonra neden bazı metal iyonlarının bazı ligandları diğerlerine tercih ettiği, bunlarla çok kuvvetli kompleksler oluştururken diğerleri ile zayıf kompleksler verdiği araştırılmaya başlandı. Bu amaçla birçok kimyacı metal iyonları ve ligandları sınıflara ayırdı. Bu konuda yapılan bazı ampirik sıralandırmalar şunlardır.

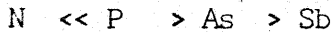
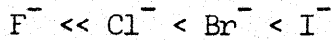
a) Irving - Williams serisi : Komplekslerin elektronik spektrumlarından çeşitli ligandların Δ kristal alan stabilizasyon ener-

jisine etkileri tayin edilmiştir. Bütün metal iyonları için ligandların Δ ya etkisi spektrokimyasal seri olarak bilinen düzenle değişir. $\text{CO} > \text{CN}^- > \text{NO}_2^- > 1,1 \text{ fenantrolin} > \alpha, \alpha' \text{ bipiridil} > \text{etilendiamin} > \text{NH}_3 \sim \text{piridin} > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SCN}^- > \text{S}^{2-} > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Sulu çözeltilerde kompleks oluşumunda spektrokimyasal serinin üstünde yer alan bir ligandın H_2O molekülleri ile yer değiştirmesi ile kristal alan stabilizasyon enerjisindeki artış net entalpi değişikliğine uygun bir katkı sağlar. Bu etki metal iyonlarının Irving - Williams serisi ile ilgilidir. Spektrokimyasal seride suyun üstünde yer alan ligandlar için metal iyonlarının belirli bir ligandla oluşan komplekslerinin oluşum sabitleri $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ düzenine göre değişir. Bu düzene Irving - Williams düzeni adı verilir(15). Irving - Williams düzeni büyük ölçüde seri boyunca kompleks formasyon ısılarındaki değişmeyi yansıtır ve $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} \sim \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ sırasıyla değişen yükün iyonik çapa oranı ile ölçülen metal iyonlarının polarize kabiliyeti ile $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ sırasıyla değişen kristal alan stabilizasyon enerjilerinin bileşiminden ortaya çıkmıştır.

b) a ve b sınıfı metaller : Metal iyonlarının ilk büyük sınıflandırılması Chatt, Ahrland ve Davies (16) tarafından yapıldı. Bunlar metal iyonlarını a ve b sınıfı olmak üzere 2 büyük sınıfa ayırdılar. a sınıfı metal iyonları en kuvvetli komplekslerini periyodik tablodaki her grubun ilk ligand atomu ile verirler(N,O,F). b sınıfı metal iyonları ise gruptaki izleyen ligand atomları ile kuvvetli kompleksler yaparlar. Buna göre a sınıfı metal iyonları en kuvvetli komplekslerini,



sırasına göre yaparken, b sınıfı metal iyonlarının tercih sırası,



şeklindedir. Bir grup metal iyonu ise tek başına bir sınıfın özelliğini göstermez, ara sınıf metal iyonlarıdır. b sınıfı metal iyonları,

Rh Pd Ag

Ir Pt Au Hg

bunları çevreleyen ara sınıf metal iyonları,

Cr Mn Fe Co Ni Cu

Mo Tc Ru Cd

W Re Os

Tl Pb Bi Po

şeklindedir. Periyodik tablodaki geri kalan bütün metal iyonları proton dahil a sınıf akseptörleridir. Bu sınıflandırma tümüyle deneyseldir ve b karakteri sadece su gibi çok polar çözücülerde ortaya çıkar. Gaz fazında bütün metaller a karakteri gösterirler. İyonik ve kovalent iki bağlama modeli de bütün metallerin gaz fazında a karakteri gösterdiklerini açıklayabilir. İyonik modelde metale bağlanan anyon ne kadar küçük ise çekim kuvveti o kadar büyük olacaktır, kovalent modelde ise

metale bağlanan atom ne kadar küçük ise iki atomun orbitallerinin overlap'ı o kadar fazla olacaktır.

c) Sert ve yumuşak metaller : Pearson(17) akseptörleri polarize olma kabiliyetlerine dayanarak sert ve yumuşak olmak üzere iki sınıfa ayırdı. Bütün b sınıfı metalleri dış orbitallerinde kolaylıkla delokalize olabilen çok sayıda d elektronları bulundurlar yani polarize olabilme yetenekleri yüksektir(18). Bu sınıf akseptörler öncelikle polarize olma yetenekleri yüksek olan ligandları seçerler. a sınıf akseptörlerin ise polarize olma yetenekleri azdır ve bunlar en az polarize olabilen ligandları seçerler. Polarize olabilme yeteneğinin kompleks oluşumu üzerindeki etkisinden dolayı Pearson a sınıfı için sert, b sınıfı için ise yumuşak sıfatlarını önermiştir. a - b sınıflandırmasındaki ara sınıf elementler, yüksek oksidasyon durumlarında sert, düşük oksidasyon durumlarında yumuşak özellik gösterirler (Ör: Fe, Co, Cu, Sn). Polarize olabilme yeteneği yanında bir akseptörün yumuşak ve sert özelliği göstermesinde diğer faktörlerin de rolü vardır. Bunlar toplu halde tablo (2.1) de gösterilmiştir.

Sulu çözeltilerde sert akseptörlerle sert donörler arasındaki tepkime endotermiktir. Birçok durumlarda kuvvetli sert-sert komplekslerin oluşumu bu yüzden entropideki büyük artış nedeniyle yürür. Öte taraftan yumuşak akseptörler ve donörler arasındaki tepkimeler ekzotermiktir ve entropi değişimi genellikle negatiftir veya pozitif ise, serbest enerjideki azalmaya sadece çok az katkıda bulunur. Kuvvetli yumuşak-yumuşak komplekslerin oluşumu bu sebepten entalpideki azalış ile gerçekleşir. Özet olarak sulu çözeltide çok kuvvetli komplekslerin oluşumu ya büyük bir entropi artışı ($\Delta S \gg 0$) ya da entalpideki büyük bir azalış ile ($\Delta H \ll 0$) yürür. Ara sınıf akseptör ve donörleri arasındaki

tepkimelerde ise entalpi ve entropi terimleri serbest enerjideki azalışa hemen hemen eşit olarak katkıda bulunurlar. Ancak böyle tepkimelerde oluşan kompleksler yalnız orta kuvvetteki komplekslerdir(18,19).

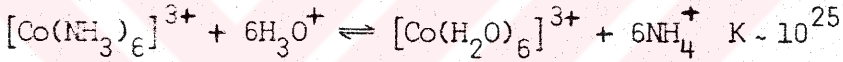
Sert ve yumuşak akseptör ve donörler prensibi sert akseptörlerin sert donörleri, yumuşak akseptörlerin ise yumuşak donörleri tercih ettiğini, sert-yumuşak interaksiyonunun ise zayıf olduğunu ortaya koyar. Bu genelde doğru olmakla beraber ara sınıf elementlerinin çeşitli ligandlar karşısındaki davranışları daha değişiktir. Bir ara sınıf metal iyonu sert ligandla koordine olursa sert, yumuşak bir ligandla koordine olursa yumuşak akseptör olarak davranır. Bu olay " symbiosis " terimi ile açıklanır(2). Örnek olarak Co(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ kompleksinde sert veya a sınıf metal iyonu karakteri göstererek $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ sırasına göre halojen tercihi yaparken, $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ kompleksinde yumuşak veya b sınıfı metal iyonu karakteri gösterir ve halojen tercih sırası $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ şeklindedir. Symbiosis özellikle birçok metal iyonunun ara sınıf elementi olduğu ve çevresine göre yumuşak veya sert karakter aldığı biyolojik sistemler için çok önemlidir.

Tablo 2.1. Sert ve Yumuşak Akseptör ve Donörlerin Özellikleri
(2).

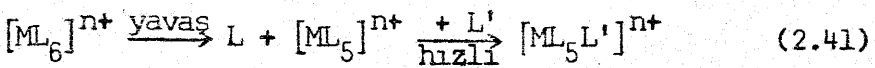
Akseptör		
Özellik	Sert	Yumuşak
Polarize olma kabiliyeti	Düşük	Yüksek
Elektropozitivite	Yüksek	Düşük
Pozitif yük	Yüksek	Düşük
Büyüklik	Küçük	Büyük
Bağ tipi	İyonik elektrostatik	Kovalent π
Dış elektronlar	Az ve kolaylıkla eksite olmaz	Kolaylıkla eksite olan birkaç tane
Donör		
Özellik	Sert	Yumuşak
Polarize olma kabiliyeti	Düşük	Yüksek
Elektronegativite	Yüksek	Düşük
Negatif yük	Yüksek	Düşük
Büyüklik	Küçük	Büyük
Bağ tipi	İyonik elektrostatik	Kovalent π
Uygun boş orbitaller	Kullanılmayan yüksek enerjili	Kullanılabilir düşük enerjili

2.4.3. Tepkime Mekanizmaları (4,20)

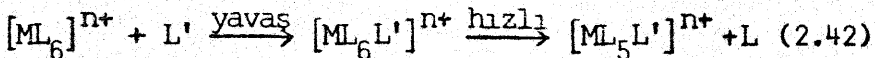
Bir ligandın kompleksteki diğer ligandla yer değiştirme tepkimesi nükleofilik substitüsyon tepkimesi olarak isimlendirilir. Bu tip tepkimeleri hızlı veren kompleksler labil, çok yavaş veren veya hiç vermeyen kompleksler inert adını alırlar. Bu iki terim tepkime hızları ile ilgilidir ve termodinamik özelliğin sonucu olan stabilite kavramı ile karıştırılmamalıdır. Örneğin $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ iyonu kinetik inertliği sebebiyle asit ortamda günlerce kalabilmesine rağmen, termodinamik olarak stabil değildir.



Ligand yer değiştirme tepkimeleri için oktahedral kompleksler halinde başlıca iki mekanizma mümkündür. Bunlardan birinde bir ligand bağlı bulunduğu kompleksi terk ederek 5 koordine bir ara ürün oluşturur. Bu basamağın hızı tüm tepkime hızını belirler. 5 koordine ara ürünün yeni bir ligand yakalaması çok hızlı olur. Bu mekanizma nükleofilik substitüsyonu tanımlayan $S_N 1$ mekanizması olarak bilinir. Buradaki 1 hız tayin basamağının monomoleküler olduğunu gösterir.



Diğer bir mekanizma $S_N 2$ olarak adlandırılır. Bu mekanizmada ligandlardan biri, kompleksten ayrılmadan önce başka bir ligand 7 koordineli bir ara ürün oluşturarak komplekse bağlanır. $S_N 2$ gösterimi hız-tayin basamağının bimoleküler olduğunu gösterir.

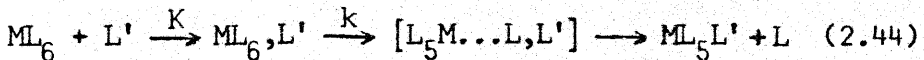


Bu iki mekanizma eski literatürlerde çok kullanılmıştır. Ancak gerçek tepkimelere uygulandığı zaman kinetik hız yasaları, öngörülen mekanizmalar ile uyuşmadığı için bugün nadiren kullanılmaktadır. Ligand yer değiştirme tepkimeleri üzerinde son gelişmeler aşağıdaki sınıflandırmayı beraberinde getirmiştir.

D-mekanizması : Bu mekanizma, limit durumunda $S_N 1$ mekanizmasıyla karşılaştırılabilmesine rağmen deneysel kinetik hız yasası ile aynı ipuçlarını vermez. Bu mekanizmada, koordinasyon sayısındaki azalma ile oluşan geçici ara ürünün, çevresindeki (kompleksin kaybettiği L ligandı, komplekse girecek L' yeni ligandı ve S su molekülünü de içeren) ligandlar arasında bir ayırım yapabilecek kadar uzun ömürlü olduğu varsayılmaktadır. M-L' oluşumundan önce M-L ayrışımı tamamlanmasına rağmen hız $[L']$ den bağımsız olmayabilir. Çok düşük L' derişimlerinde ara ürünü oluşturma yönünde L ile L' arasında bir yarış olacaktır. Yalnız yüksek L' derişimlerinde hız L'nün derişimine ve tabiatına bağlı olmayacaktır.



I_d-mekanizması : Bu bir ayrışım (dissosiatif) değişim mekanizmasıdır. Geçiş halinde M-L bağı önemli ölçüde uzar ve L' ligandı ile etkileşme artar. Bu etki sonucu ML_6 , L' zayıf kompleksi oluşur. Yeni ligand daha sonra ayrılan ligandın yerine yerleşir.



ML_6 , L' dış orbital-kompleksidir. Eğer ML_6 bir katyon ve L' bir anyon ise bu bir iyon çiftini oluşturur.

I_a -mekanizması : Assosiatif değişim mekanizmasıdır. Burada da içteki ligandlarla koordinasyon küresinin dışındaki ligandlar arasında bir değişim söz konusudur. Fakat M ve L' arasındaki etki geçiş durumunda daha da artar. Aktif kompleksdeki $M.....L'$ bağı burada çok önemlidir.

A-mekanizması : Bu mekanizmada tam olarak oluşan ML_6L' ara kompleksi vardır. Daha sonra bu kompleksin ayrışması (disso-siyasyonu) olur.

Bir prosesin gerçek mekanizmasını saptamak çoğu zaman çok güçtür. Bu işlem ancak deneysel veriler sonucu elde edilen hız denklemleri ile aktivasyon parametrelerinin çok dikkatli bir yorumu sonucu yapılabilir.

Sulu çözeltide metal iyonları su molekülleri ile solvati-ze olduğundan, hidratize iyondaki su moleküllerinin çözeltideki su molekülleri ile yer değiştirme hızının incelenmesi sulu çözeltilerdeki kompleks oluşumları için önemli bilgiler verir. Hemen hemen bütün iyonlar için bu yer değişim tepkimesi çok hızlı olur. Genellikle böyle bir tepkime için karakteristik hız sabitlerinin mertebesinin 10^0 ilâ 10^{10} (san)⁻¹ arasında olduğu görülür. Bu durum farklı metal iyonlarının benzer komplekslerinin için farklı tepkime hızlarına sahip olduğunu da açıklar. Moleküllerin yer-değişim hızı metal iyonunun büyüklüğü ile artar. Ayrıca aynı büyüklükteki M^+ ve M^{2+} iyonları göz önüne alındığı zaman yükü daha az olan iyonun yer-değiştirme hızının daha büyük olduğu görülür. Bunun nedeni, $M-OH_2$ bağının kuvvetinin metal iyonunun yükü ile artması fakat ebadı ile azalmasıdır. Karşılıklı

bu etkiler yer-değişim tepkimesinin dissosiatif olduğunu ortaya koyar. Diğer iyonlar bu kurala uymakla beraber iki değerlikli bazı geçiş metal iyonları için yük/yarıçap oranı her zaman iyonun kinetik davranışlarında etkili olmaz. Başka faktörler de bu davranışta önem kazanır. Buna güzel bir örnek Cu^{2+} ve Cr^{2+} katyonlarıdır. Bu iyonlarda koordinasyon polihedronu muntazam bir oktahedron değildir. 2 bağ diğer 4 bağdan çok uzun ve çok kısa durumdadır. Böyle durumlarda yer-değiştirme hızı artar. Ayrıca birçok geçiş metal iyonu için ligand yer-değiştirme tepkimelerinin hızı, koordinasyon yapısının ilk durumdan geçiş haline dönüşümünde d-elektronlarındaki değişim ile etkilenir. Bu değişim aktivasyon enerjisini arttıracığından yer-değişim hızı azalır. Bu etkinin büyüklüğü atom numarası ile ilgili değildir. İyondan iyona düzensiz bir biçimde değişir. Hidrate olmuş bir metal iyonunun belirli bir ligandla kompleks oluşturması hızı üzerinde yapılan en son araştırmalar aşağıdaki genel kuralları ortaya çıkarmıştır.

1. Belirli bir iyon için yer-değiştirme hızı ligandın özelliğine çok az bağlıdır veya hiç bağlı değildir.
2. Her iyon için bu hız iyonun su moleküllerini yer-değiştirme hızı ile pratik olarak aynıdır. Genellikle 10 kere daha yavaştır.

Bu gözlemler için tek geçerli açıklama oluşum tepkimelelerinin iki basamak üzerinde yürüdüğüdür. İlk basamak hidrate iyon-ligand dış orbital kompleksinin(dış küre kompleksinin) oluşumu ve su moleküllerinin yer-değiştirme prosesine benzer bir biçimde hidrate olan metal iyonundan H_2O 'nun ayrılması şeklindedir. Bu mekanizma I_d mekanizmasının kendisidir. Bu tepkimenin saptanan dissosiatif değişim sabiti, genellikle $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{n+}$ iyonu için bulunan su moleküllerinin yer-değiştirme hız sabiti ile yaklaşık aynı büyüklüktedir.

BÖLÜM: 3- DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Nikel(II)perklorat ana çözeltisi, belirli ağırlıktaki $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck p.a.) bileşiğinin HClO_4 (Merck p.a.) ile çözündürülmesi ile elde edildi. Perklorik asit ile asitlendirilmiş sulu bir çözeltiden birkaç kez kristalize edildikten sonra ana çözelti hazırlandı. Ana çözeltideki nikel miktarı gravimetrik olarak dimetilglioksim ile (21), serbest HClO_4 miktarı hem potansiyometrik olarak hem de belirli miktardaki çözeltiler, kuvvetli asidik katyon değiştirici(Dowex 50W) içeren kolonlardan geçirilerek ayarlı NaOH ile titrasyonu sonucu belirlendi. Potansiyometrik yöntemde ana çözeltiden alınan örnekler titrasyon kabında ayarlı HClO_4 ve/veya ayarlı NaOH ile titre edilerek potansiyeller belirlendi. Nernst denklemi yardımıyla her nokta için serbest hidrojen iyonu derişikliği hesaplandı. Bu değerlerin ortalamasından ana çözeltinin asit derişikliğine geçildi.

Demir(III)perklorat, belirli ağırlıktaki indirgenmiş demir tozu (Merck p.a.) yaklaşık 6 M 300 ml. lik HClO_4 de çözülerek toplam hacim yaklaşık 100 ml. oluncaya kadar kaynatmadan ısıtılarak morumsu beyaz demir(III)perklorat kristalleri elde edildi(22). Bu şekilde hazırlanan $\text{Fe(ClO}_4)_3$ hiç demir(II) iyonu içermemektedir (22). Demir(III) iyonu çok kolay hidrolize uğradığından, hidrolizi bastırmak için asit derişikliği demir(III) derişikliğine göre yüksek tutulan ana çözelti hazırlandı. Ana çözeltideki

serbest asit miktarı nikel(II) perklorat çözeltisinde açıklandığı gibi potansiyometrik yöntemle ve/veya katyon değiştirici yardımıyla tayin edildi.

Sodyum nitrit ana çözeltisi, NaNO_2 (Merck p.a.) den hazırlandı. Ana çözeltideki NaNO_2 derişimi ayarlı KMnO_4 çözeltisi ile titre edilerek tayin edildi(21).

Perklorik asit, HClO_4 (Merck p.a.) den hazırlanan standart çözelti boraksa karşı ayarlandı(21).

Sodyum perklorat, Na_2CO_3 (Merck p.a.) ın HClO_4 (Merck p.a.)de çözüldürülmesi ile elde edildi. Hazırlanan derişik çözelti 140°C a kadar ısıtıldı ve ayarlı bir NaOH çözeltisi ile pH'ı yaklaşık 7 ye ayarlandı. Çözelti soğumaya bırakıldı ve sıcaklığı 90°C a gelince üstteki sıvı faz dekante edilerek ele geçen NaClO_4 kristalleri 110°C ılık bir etüvde kurutuldu(6).

Bütün deneylerde deiyonize su kullanıldı. Destile su, iyon değıştiriciden geçirilerek arılaştırıldı.

3.2. ARAÇ VE GEREÇLER

Potansiyometrik ölçmelerde ± 0.2 mV duyarlıklı Metrohm E 500 Dijital pH metresi kullanıldı. Çalışma elektrodu olarak Metrohm EA 109 cam elektrodu, referans elektrod olarak Ag, AgCl elektrodu kullanıldı. Titrasyonlar Metrohm E 274 piston büretleri ile yapıldı. Deneyler sıcaklığı $25 \pm 3^\circ\text{C}$ a ayarlanan odada $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ da yapıldı. Kullanılan volumetrik cam eşyanın tümü kalibre edildi. Karıştırma için magnetik karıştıracıdan yararlanıldı.

Spektrofotometrik ölçmeler ± 0.5 nm duyarlıklı, çift ışıklı, tungsten ve döteryum lambalı Beckman DB-GT tipi UV-gö-

rünür alan Spektrofotometresi ile yapıldı.

3.2.1. Ag, AgCl Elektrodların Hazırlanışı

a) Elektrodların Hazırlanması ve Temizlenmesi : Yaklaşık 1 mm çapında ve 2 cm uzunluğunda kesilen platin teller, bir uçlarından bakır tele lehimlendikten sonra ince bir cam boruya geçirilerek platin telin yaklaşık 1 cm lik kısmı dışarıda kalacak şekilde cam boru ergitilerek kapatıldı. Bu şekilde hazırlanan elektrodlar sıcak derişik nitrik asit ile temizlendi.

b) Gümüş Kaplama Çözeltisinin Hazırlanması : KCN(Merck p.a.)den % 20 lik bir çözelti hazırlandı. KCN ve AgNO_3 (Merck p.a.) dan hazırlanan AgCN sıcak % 20 lik KCN çözeltisine katılarak yaklaşık yarım saat karıştırıldı. Çözünmeyen AgCN süzülerek ayrıldıktan sonra çözelti oda temperaturünde soğumaya bırakıldı. Çöken $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ kristalleri deiyonize sudan iki kez kristallendirildi. Oda temperaturünde kurutulan bu kristallerin yaklaşık 10 gramı bir litre suda çözülerek gümüş kaplama çözeltisi hazırlandı(23). Çözeltideki serbest siyanürü çöktürmek için seyreltilmiş AgNO_3 ilâve edildi. Çözeltinin bulanıklığı durulduktan sonra çözelti dekante edilerek kaplama işlemine geçildi.

c) Platin elektrodların gümüşle kaplanması : Elektrodlar elektroliz kabına katod olarak, diğer bir platin elektrod anod olarak bağlanarak 1 mA lik bir akım altında yaklaşık 5 saatlik bir sürede gümüşle kaplandı. Elektrodlar yıkanarak bir gece damıtık suda bekletildi. Daha sonra elektrodlar elektroliz kabına anod olarak bağlanarak 0.1 M HCl çözeltisinde 2 mA lik akım altında yarım saat süre ile klorürlendirildi. Katod olarak platin elektrod kullanıldı.

3.3. KULLANILAN CAM ELEKTRODUN KONTROLU VE KALİBRASYONU

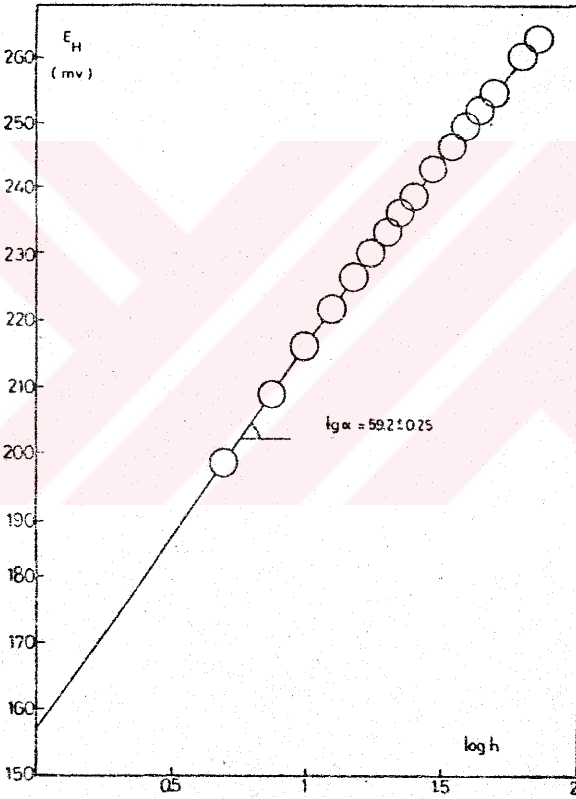
Cam elektrod hidrojen iyonu derişikliğinin ölçülmesinde en çok kullanılan elektrodur. Bileşimi % 72 SiO₂, % 22 Na₂O ve % 6 CaO olan Corning 015 veya Jena Schott 4073 olarak isimlendirilen özel yumuşak camlardan yapılır. Cam elektrodun esaslı, pH'ları birbirinden farklı iki çözelti ince bir cam zarla birbirinden ayrıldığında camda çözeltilerin pH farklarına bağlı bir potansiyel farkının oluşmasına dayanır. Bütün cam elektrodlar cam baloncuğun içine ve dışına aynı derişimde çözeltiler ve benzer elektrodlar yerleştirildiğinde birkaç mV derecesinde bir asimetri potansiyeli gösterirler. Bu asimetri potansiyeli cam balonun iç tarafındaki ve dış tarafındaki gerilim farklarından doğar ve sabit değerde değildir. Günden güne yavaş bir değişim gösterir. Çok kuvvetli asit ve baz çözeltileri ile temasta bu değişim daha hızlı olur(21). Bu sebepten cam elektrodun kalibrasyonu çok önemlidir.

Deneyimizde her serinin başında ve sonunda cam elektrodun elektrod eğimi (asimetrisi) belirlendi. Çalışmalar 25°C da ve 1.0 M iyonik şiddette yapıldığından, cam elektrodun Nernst denkleminde uygunluğu aynı şartlarda tespit edildi. Bunun için v₀ hacmindeki 1 M NaClO₄ içeren bir tepkime kabına 1 M iyonik şiddette ve belirli konsantrasyonda HClO₄ çözeltisinden bir piston büret ile belirli v ml lik kısımlar katılarak her ilâveden sonra potansiyeller ölçüldü. E_H değerlerinin log h değerlerine göre çizilen eğrisi h'nın küçük değerleri için,

$$E_H = E_H^O + E_j + 2.303(RT/vF)\log h$$

denklemini gereğince bir doğru olur. Bu doğrunun eğimi 25°C da 59.2 mV değerindedir. Kullanılan cam elektrodun eğimi her deney

serisinin başlangıç ve bitiminde kontrol edildi ve kuramsal eğim için bulunan değerin kuramsal değere uygun olduğu anlaşıldı. Bu işleme ait bir ölçümün sonuçları Tablo 3.1. de verilmiştir. Kullanılan elektrodun kuramsal eğimi için 59.2 ± 0.25 mV değeri bulundu (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Kullanılan cam elektrodun kuramsal eğiminin belirlenmesi.

Tablo 3.1. Cam Elektrodun Kuramsal Eğiminin Belirlenmesine Ait Deneysel Veriler.

S : 1000 mM NaClO₄; v_O = 20.106 ml

T : 1000 mM HClO₄

v (ml)	E _H (mV)	h (mM)	logh	E _H ^O +E _j (mV)	-E _j (mV)
0.10	198.4	4.949	0.6945	157.34	0.01
0.15	208.8	7.405	0.8695	157.33	0.02
0.20	216.1	9.849	0.9934	157.33	0.02
0.25	221.7	12.28	1.0892	157.26	0.09
0.30	226.2	14.70	1.1674	157.14	0.21
0.35	230.0	17.11	1.2332	157.04	0.31
0.40	233.2	19.51	1.2902	156.87	0.48
0.45	236.1	21.89	1.3403	156.81	0.54
0.50	238.6	24.27	1.3850	156.66	0.69
0.60	242.9	28.98	1.4621	156.40	0.95
0.70	246.5	33.64	1.5269	156.17	1.18
0.80	249.7	38.27	1.5828	156.06	1.29
0.90	252.3	42.85	1.6319	155.76	1.59
1.00	254.7	47.38	1.6756	155.57	1.78
1.30	260.4	60.73	1.7834	154.89	2.46
1.50	263.3	69.43	1.8415	154.36	2.99
2.00	269.1	90.47	1.9565	153.35	4.00
2.50	273.2	110.6	2.0437	152.29	5.06
3.00	276.4	129.8	2.1134	149.27	8.08
4.00	281.1	165.9	2.2199	147.67	9.68

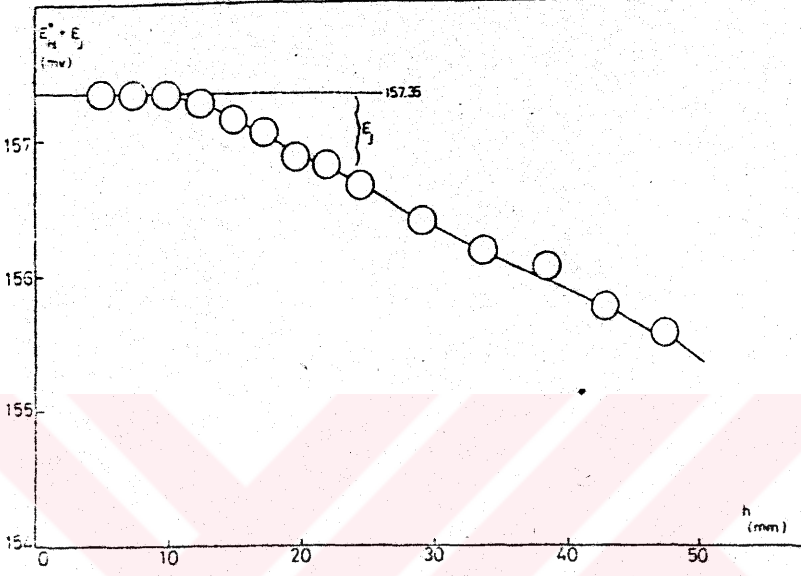
Tablo 3.1. (devam)

v	E_H	h	logh	$E_H^O + E_j$	$-E_j$
(ml)	(mV)	(mM)		(mV)	(mV)
5.00	284.4	199.2	2.2992	146.18	11.17
6.00	286.9	229.8	2.3614	145.00	12.35
8.00	290.3	284.6	2.4543	142.90	14.45

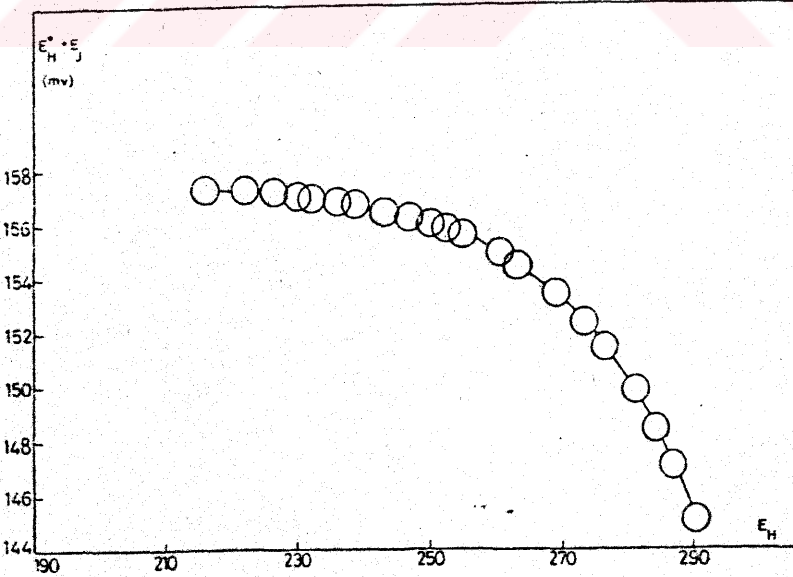
3.3.1. Sıvı Temas Potansiyellerinin Belirlenmesi

İncelenen sistemlerin özellikle Fe(III) sisteminin asit derişikliği çok fazla olduğundan sıvı-temas potansiyelleri söz konusudur. Bu sebepten ölçülen potansiyel değerlerinden sıvı-temas potansiyelleri çıkarılarak gerçek değerlerin bulunması gerekmektedir. Sıvı-temas potansiyelleri çözeltideki hidrojen iyonu derişimine bağılı olduğundan cam elektrodun kalibrasyonu esnasında elde edilen değerlerden sıvı-temas potansiyellerine geçilebilir. Buna göre ($E_H - 59.16 \log h$) değerlerinin h değerlerine göre çizilen eğrisinin h = 0'a ekstrapolasyonu E_H^O değerini verir. Aktivite katsayılarının sabit olduğu kabul edilirse, bu durumda ($E_H - 59.16 \log h$) değerleri ile E_H^O değerleri arasındaki farklar sıvı-temas potansiyellerini verecektir. Pratikte her nokta için ayrı ayrı E_j değerlerinin hesaplanmasına gerek yoktur. E_H potansiyellerinin $E_H^O + E_j$ değerlerine göre çizilen büyük bir kalibrasyon eğrisinden doğrudan h değerlerine geçilebilir. Bu işlem cam elektrodun kontrolü ile birlikte yürütüldü ve her serinin ölçümlerinden önce ve sonra tekrarlandı. Tablo 3.1. deki değerlere göre ($E_H^O + E_j$) değerlerinin h değerlerine göre çizilen eğrisi ile, E_H potansiyellerinin $E_H^O + E_j$ değerlerine göre çizilen kalibrasyon eğrisi Şekil 3.2. ve Şekil 3.3. de veril-

miştir.



Şekil 3.2. Sıvı-temas potansiyellerinin belirlenmesi



Şekil 3.3. Sıvı-temas potansiyellerinin belirlenmesi için kalibrasyon eğrisi

3.4. DENEYSEL YÖNTEMİN SEÇİMİ

Sulu ortamlardaki ardışık kompleks oluşumunun araştırılmasında en güvenilir ve en geniş uygulama alanı olan yöntem potansiyometrik ölçme yöntemidir. İncelenen her iki sistem için potansiyometrik yöntemin uygulanabilir olması nedeniyle, burada cam elektrod yardımıyla pH ölçümleri yapılarak serbest ligand derişikliğinin hesabı yoluna gidildi. Bu yöntem kompleks oluşumunun kuvvetli olduğu Fe(III)-nitrit sistemi için çok uygundur. Kompleks oluşumunun zayıf olduğu Ni(II)-nitrit sistemi için merkez iyon ölçümleri çok daha duyarlı sonuçlar vermesine rağmen bu amaçla kullanılacak uygun bir elektrodun bulunmaması nedeniyle metal iyonu derişiminin yüksek tutulması ile duyarlık artırılarak, nikel sistemi için de ligand ölçümü yöntemi uygulandı.

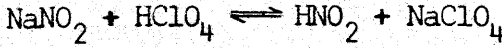
Potansiyometrik ölçmeler aşağıdaki hücre sistemi ile C_M derişimindeki metal iyonu içeren tepkime kabına, bir piston büret ile ligand çözeltisinin v hacimleri katılarak elektromotor kuvvetinde meydana gelen değışimlerin bir pH metre yardımı ile ölçülmesi ile yapıldı.

-Ag, AgCl	0.025 M NaCl	1.00 M NaClO ₄	C_M M Me(ClO ₄) _v	cam elektro
			C_H M HClO ₄	
			C_L M NaNO ₂	
	0.975 M NaClO ₄		C_{NaClO_4} (I = 1M)	

Ölçmeler esnasında C_M ve C_H değerlerinin sabit tutulması duyarlılığı arttırdığı gibi hesaplamalarda da büyük kolaylık sağlar.

Bu da titrasyon işleminde ligand çözeltisi ile birlikte metal v

hidrojen iyonlarının da ilâvesi ile gerçekleştirilir. Fakat ligand çözeltisi asit içerdiği zaman,



tepkimesine göre oluşan HNO_2 kolay uçucu olduğundan ortamdan uzaklaşacaktır. Bu nedenle titrasyon işleminde iki ayrı büret kullanıldı. Tepkime kabındaki v_0 hacmindeki S çözeltisine T_1 ve T_2 çözeltilerinin eşit hacimleri katıldı. Böylece taze tampon çözelti, sıkı olarak kapatılan tepkime kabında oluşturuldu.

Ni(II)-nitrit sistemi için S, T_1 ve T_2 nin bileşimleri :

$$\begin{aligned} S : & \begin{cases} C_M \text{ M Ni(ClO}_4)_2 \\ C_H \text{ M HClO}_4 \\ (1.0 - 3C_M) \text{ M NaClO}_4 \end{cases} & T_1 : & C_L = 1.00 \text{ M NaNO}_2 \\ & & T_2 : & \begin{cases} 2C_M \text{ M Ni(ClO}_4)_2 \\ 2C_H \text{ M HClO}_4 \\ (1.0 - 6C_M) \text{ M NaClO}_4 \end{cases} \end{aligned}$$

şeklinde seçildi. Görüldüğü gibi T_1 ve T_2 çözeltilerinin eşit hacimleri S çözeltisine ilâve edildiğinde C_M ve C_H sabit kalacaktır. Bu esnada serbest asidin tümü HNO_2 yüksüz türüne dönüşeceğinden iyonik şiddette bir düşüş olacaktır. Bu düşüşü göz önüne alarak S ve T_2 çözeltilerinin başlangıçtaki iyonik şiddetleri, HClO_4 derişimi iyonik şiddetin dışında bırakılarak, 1.0 M dan daha büyük olarak alındı. Böylece titrasyon sırasında, kompleks oluşumu dışında, $I = 1.0 \text{ M}$ olması sağlandı.

Fe(III)-nitrit sistemi için S, T_1 ve T_2 çözeltilerinin bileşimi aşağıdaki şekilde seçildi...

$$T_1 : C_L = 1.00 \text{ M NaNO}_2$$

$$S : \begin{cases} C_M \text{ M Fe(ClO}_4)_3 \\ C_H \text{ M HClO}_4 \\ (1.0 - 6C_M) \text{ M NaClO}_4 \end{cases}$$

$$T_2 : \begin{cases} 2C_M \text{ M Fe(ClO}_4)_3 \\ 2C_H \text{ M HClO}_4 \\ (1.0 - 12C_M) \text{ M NaClO}_4 \end{cases}$$

Bu sistemde başlangıç noktalarında T_1 ve T_2 nin küçük hacimleri katılarak titrasyon yapıldığından, ilk noktalarda ($C_L < C_H$) serbest asidin tümü HNO_2 'e dönüşmeyeceğinden iyonik şiddet birden büyüktür. Serbest asidin tümü HNO_2 'e dönüşünce yani $C_L = C_H$ olunca iyonik şiddet 1.0 M olur. $C_L < C_H$ iken HClO_4 derişikliği hesaba katılarak 1.0 M iyonik şiddette hazırlanan

$$S : \begin{cases} C_M \text{ M Fe(ClO}_4)_3 \\ C_H \text{ M HClO}_4 \\ (1.0 - C_H - 6C_M) \text{ M NaClO}_4 \end{cases}$$

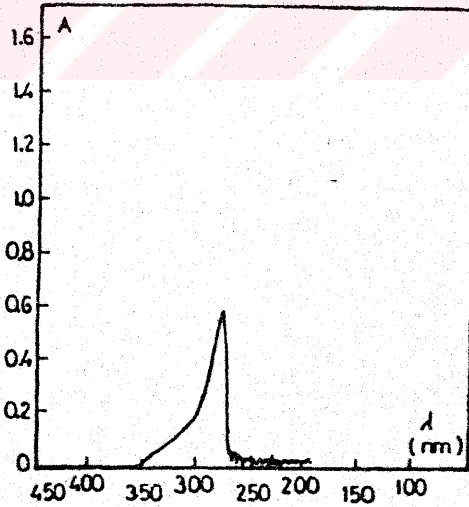
bileşimindeki S çözeltisi ile yapılan ölçümlerdeki voltaaj değerlerinde ilk S çözeltisine göre bir fark görülmediğinden ilk noktalarda iyonik şiddetin birden biraz büyük olmasında bir sakınca görülmedi.

Potansiyellerin denge değerine ulaşması bir iki dakika sürdü. Her seri için ölçümler $\pm 1.0 \text{ mV}$ luk tekrarlanırlıkla en az altı kez tekrarlandı.

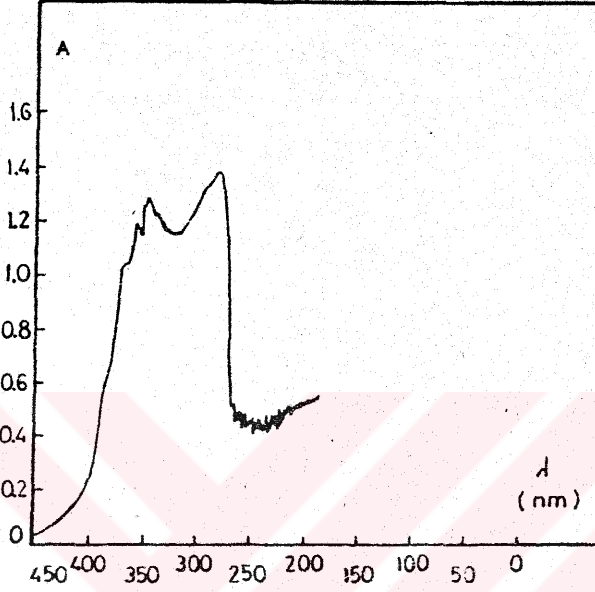
Diğer bir yöntem olarak spektrofotometrik yöntem seçildi. Ölçmelerin yapılacağı uygun dalga boyunu seçmek amacıyla sırası ile $1 \text{ mM Fe(ClO}_4)_3 + 10 \text{ mM HClO}_4 + 984 \text{ mM NaClO}_4$; $1 \text{ mM Fe(ClO}_4)_3 + 10 \text{ mM HClO}_4 + 50 \text{ mM NaNO}_2 + 944 \text{ mM NaClO}_4$; $50 \text{ mM NaNO}_2 + 950 \text{ mM NaClO}_4$; $50 \text{ mM NaNO}_2 + 10 \text{ mM HClO}_4 + 940 \text{ mM NaClO}_4$ çözeltiler-

rinin Beckman DB-GT tipi spektrofotometre ile absorbands eğrileri çizildi. (Şekil 3.4; Şekil 3.5.; Şekil 3.6.; Şekil 3.7.) Eğrilerin incelenmesi ile Fe(III) çözeltisinin 279 nm de, NaNO_2 çözeltisinin 360 nm de birer maksimum verdikleri görüldü. Kompleks sisteminin absorbands eğrisinin incelenmesi ile demir çözeltisinin ve nitrit çözeltisinin absorpsiyonlarının en düşük olduğu 320 nm dalga boyu, ölçmeler için uygun dalga boyu olarak seçildi.

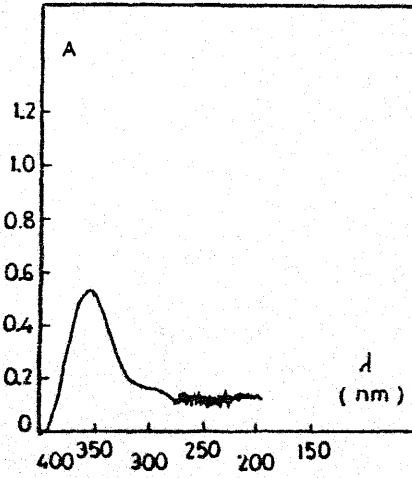
Kompleks oluşumunun zayıf olduğu nikel(II)-nitrit sistemi için (200 mM $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ + 100 mM NaNO_2 + 100 mM HClO_4 + 300 mM NaClO_4) çözeltisinin absorbands eğrisi 100 mM $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ + 100 mM HClO_4 + 600 mM NaClO_4 çözeltisinin eğrisinden (Şekil 3.8.) fark göstermediğinden bu sistem için uygun bir dalga boyu seçilemediğinden spektrofotometrik ölçmeler yapılamadı.



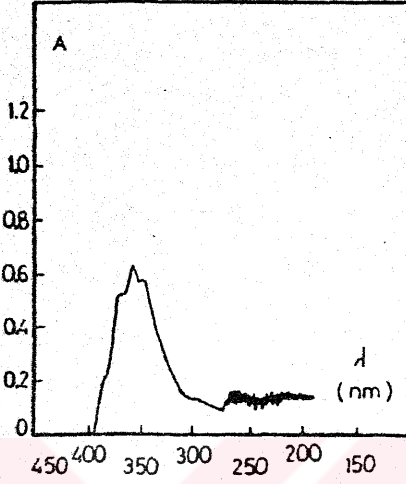
Şekil 3.4. (1 mM $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 10 mM HClO_4 + 984 mM NaClO_4) çözeltisinin absorbands eğrisi.



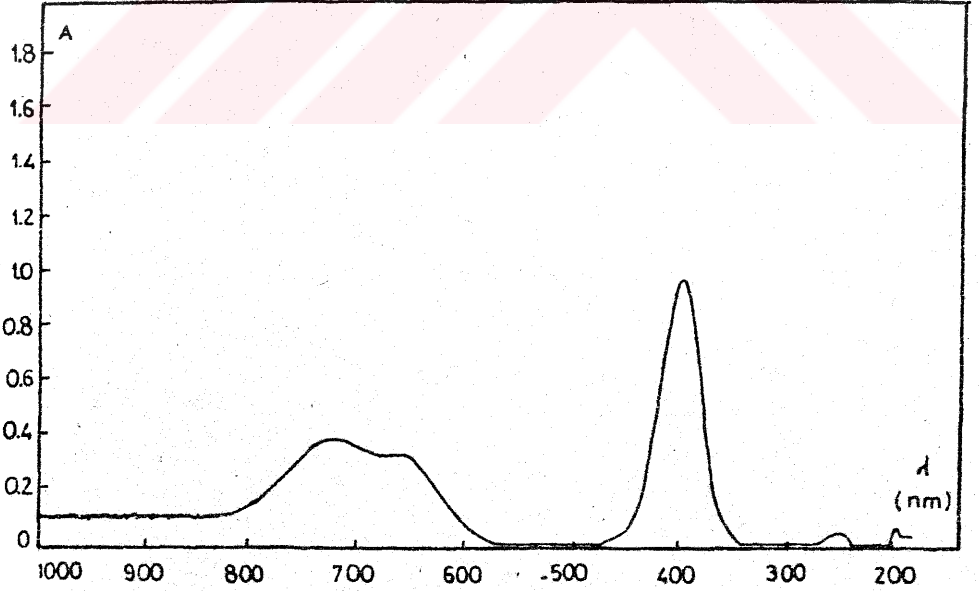
Şekil 3.5. (1mM $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 10mM HClO_4 + 50mM NaNO_2 + 944mM NaClO_4) çözeltisinin absorbans eğrisi.



Şekil 3.6. (50mM NaNO_2 + 950mM NaClO_4) çözeltisinin absorbans eğrisi.



Şekil 3.7. (50mM NaNO_2 + 10mM HClO_4 + 940mM NaClO_4) çözeltisinin absorbands eğrisi.



Şekil 3.8. (100mM $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ + 100mM HClO_4 + 600mM NaClO_4) çözeltisinin absorbands eğrisi.

3.4.1. HNO_2 'nin Ayrışım Sabitinin Belirlenmesi

Potansiyometrik ölçümler sonucu serbest ligand derişikliğini hesaplayabilmek için aynı deney koşullarında HNO_2 'nin K_a ayrışım sabitinin belirlenmesi gerekir. Bu amaçla potansiyometrik ölçümlerin yapıldığı deney sisteminde öncelikle, $C_M = 0$ ken yapılan elektrometrik titrasyonlarla HNO_2 'nin ayrışım sabiti belirlendi. Ölçülen E_H değerlerinden Şekil 3.3. deki büyük kalibrasyon eğrisi yardımı ile $(E_H^O + E_j)$ değerleri bulunarak buradan (2.29) denklemi yardımı ile h değerleri hesaplandı.

$$K_a = \frac{h (C_L - C_H + h)}{C_H - h} \quad (3.1)$$

denklemi ile her nokta için K_a değerleri ayrı ayrı hesaplandı. Aynı deney koşullarında (25°C da ve 1.0 M iyonik şiddette) yapılan dört seri ölçümün sonuçları Tablo 3.2. de verilmiştir. Elde edilen K_a değerlerinin ortalamasından deney şartlarında $K_a = (1.03 \pm 0.06)10^{-3}$ M olarak bulundu. Bulunan bu değer literatürde aynı şartlarda bulunan HNO_2 'nin ayrışım sabiti ile tam bir uyum göstermektedir(24,25).

Tablo 3.2. HNO_2 'nin Ayrışım Sabitinin Elde Edilmesi için Potansiyometrik Ölçmelerden Elde Edilen Veriler

$$S : \begin{cases} C_L = 40 \text{ mM NaNO}_2 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 960 \text{ mM} \end{cases}$$

$$T : \begin{cases} C_H = 100 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 900 \text{ mM} \end{cases}$$

$$v_o = 20.106 \text{ ml}$$

Tablo 3.2. (devam)

E_H	$E_H - (E_H^O + E_j)$	h	C_H	$C_L - C_H$	K_a
(mV)	(mV)	(mM)	(mM)	(mM)	(mM)
91.0	-74.0	0.0561	1.950	37.27	1.11
96.2	-68.8	0.0687	2.426	36.60	1.07
100.4	-64.6	0.0809	2.897	35.94	1.04
104.4	-60.6	0.0945	3.364	35.29	1.02
107.8	-57.2	0.1079	3.826	34.64	1.01
111.0	-54.0	0.1213	4.284	34.00	1.00
113.8	-51.2	0.1363	4.737	33.37	0.993
125.6	-39.4	0.2157	6.942	30.28	0.978
134.6	-30.4	0.3062	9.047	27.33	0.968
142.0	-23.0	0.4085	11.06	24.52	0.956
148.8	-16.2	0.5323	12.98	21.82	0.956
161.0	- 4.0	0.8492	16.59	16.77	0.958
172.2	7.2	1.3234	19.92	12.12	0.957
183.4	19.07	2.1010	22.98	7.823	0.998
194.2	31.65	3.4275	25.82	3.846	1.11

$$S : \begin{cases} C_L = 20 \text{ mM NaNO}_2 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 980 \text{ mM} \end{cases}$$

$$v_0 = 20.106 \text{ ml}$$

$$T : \begin{cases} C_H = 100 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 900 \text{ mM} \end{cases}$$

E_H	$E_H - (E_H^O + E_j)$	h	C_H	$C_L - C_H$	K_a
(mV)	(mV)	(mM)	(mM)	(mM)	(mM)
109.6	-55.4	0.1157	1.950	17.66	1.12

Tablo 3.2. (devam)

E_H	$E_H - (E_H^O + E_j)$	h	C_H	$C_L - C_H$	K_a
(mV)	(mV)	(mM)	(mM)	(mM)	(mM)
115.2	-49.8	0.1439	2.426	17.09	1.09
120.0	-45.0	0.1735	2.897	16.52	1.06
124.2	-40.8	0.2043	3.364	15.96	1.05
128.0	-37.0	0.2370	3.826	15.41	1.03
131.4	-33.6	0.2704	4.284	14.86	1.02
134.8	-30.2	0.3086	4.737	14.32	1.02
148.8	-16.2	0.5323	6.942	11.67	1.01
160.2	- 4.8	0.8296	9.047	9.143	1.01
170.6	5.6	1.2435	11.06	6.729	1.01
180.4	15.5	1.8281	12.98	4.420	1.02
197.6	35.4	3.966	16.59	0.088	1.27

$$S : \begin{cases} C_L = 10 \text{ mM NaNO}_2 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 990 \text{ mM} \end{cases}$$

$$T : \begin{cases} C_H = 100 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 900 \text{ mM} \end{cases}$$

$$v_o = 20.106 \text{ ml}$$

E_H	$E_H - (E_H^O + E_j)$	h	C_H	$C_L - C_H$	K_a
(mV)	(mV)	(mM)	(mM)	(mM)	(mM)
135.0	- 30.0	0.3159	2.426	7.331	1.12
140.6	- 24.4	0.3868	2.897	6.813	1.11
145.6	- 19.4	0.4699	3.364	6.299	1.10
150.4	- 14.6	0.5665	3.826	5.791	1.10
154.6	- 10.4	0.6671	4.284	5.287	1.10

Tablo 3.2 (devam)

E_H (mV)	$E_H - (E_H^O + E_j)$ (mV)	h (mM)	C_H (mM)	$C_L - C_H$ (mM)	K_a (mM)
158.6	- 6.4	0.7795	4.737	4.789	1.10
176.0	11.0	1.5340	6.942	2.363	1.11

$$S : \begin{cases} C_H = 25 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 1000 \text{ mM} \\ v_O = 20.106 \text{ ml} \end{cases} \quad T_1 : \begin{cases} C_H = 50 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 1000 \text{ mM} \end{cases} \quad T_2 : \begin{cases} C_L = 200 \text{ mM NaNO}_2 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 800 \text{ mM} \end{cases}$$

E_H (mV)	$E_H - (E_H^O + E_j)$ (mV)	h (mM)	$C_L - C_H$ (mM)	K_a (mM)
185.0	21.0	2.264	8.216	1.04
177.6	12.6	1.633	12.38	0.979
172.4	7.4	1.334	16.05	0.979
168.4	3.4	1.141	19.31	0.978
165.2	0.2	1.008	22.24	0.976
162.4	- 2.6	0.904	24.87	0.967
158.4	- 6.6	0.773	29.41	0.963
155.4	- 9.6	0.688	33.20	0.959
153.2	-11.8	0.632	36.41	0.961
151.4	-13.8	0.589	39.16	0.959

3.4.2. Nikel(II)-nitrit Sistemindeki Ardışık Kompleks Oluşumunun Potansiyometrik Olarak İncelenmesi

Ölçümleri yapılacak serilerin derişimlerinin seçiminde farklı C_M değerlerinin kullanılması çok çekirdekli komplekslerin oluşup oluşmadığını ortaya koyar. Farklı tampon çözeltiler kullanarak da oluşan HNO_2 ile metal iyonunun kompleks teşkil edip etmediği anlaşılabilir. Bu amaçla nikel sistemi için farklı metal iyonu ve asit derişiminde altı seri hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler serilerinin metal iyonu derişimi ve C_M/C_H oranları sırasıyla : $C_M = 40 \text{ mM}$ $C_M/C_H = 1.0$; $C_M = 60 \text{ mM}$ $C_M/C_H = 2.0$; $C_M = 60 \text{ mM}$ $C_M/C_H = 1.0$; $C_M = 60 \text{ mM}$ $C_M/C_H = 0.5$; $C_M = 80 \text{ mM}$ $C_M/C_H = 2.0$ $C_M = 80 \text{ mM}$ $C_M/C_H = 1.0$ şeklindedir.

Bölüm 3.4 de anlatılan yöntemle yapılan elektrometrik titrasyonlar sonucu ölçülen E_H değerleri için, her serinin başında çizilen kalibrasyon eğrisinden (Şekil 3.3.) $E_H^O + E_j$ karşılık değerleri saptandı. Buradan (2.29) denklemi yardımıyla her nokta için serbest hidrojen iyonu derişimi, (2.32) denklemi ile $[L]$ değerleri ve (2.33) denklemi ile $\bar{n}$ değerleri hesaplanarak $\bar{n}/[L]$ değerleri oluşturuldu.

Sisteme ait deneysel veriler ve hesaplanan $[L]$, $\bar{n}$ ve $\bar{n}/[L]$ değerleri Tablo 3.3 de verilmiştir. $\bar{n}/[L]$ değerlerinin $[L]$ değerlerine göre çizilen eğrisi Şekil 3.9. da gösterilmiştir. Bu eğrinin grafik integrasyonu ile Bölüm 2.2.1.1. de anlatıldığı şekilde X değerleri oluşturularak β_j sabitleri hesaplandı. (Tablo 3.4. ve Şekil 3.10) Sisteme ait kompleks oluşum eğrisi Şekil 3.11 de gösterilmiştir. Buradan farklı titrasyon serileri arasında sistematik herhangi bir sapma görülmediğinden incelenen

aralıkta çok çekirdekli komplekslerin oluşmadığı ve nikel iyonunun HNO_2 ile kompleks oluşturmadığı ortaya çıkar.

Tablo 3.3. Nikel(II)-nitrit Sistemi İçin Potansiyometrik Ölçmelerden elde edilen denge verileri.

Bu sistem için $E_H^O + E_J = 155.4 \text{ mV}$ dur.

$$T_1 : C_L = 1000 \text{ mM NaNO}_2$$

$$S : \begin{cases} C_M = 40 \text{ mM Ni(ClO}_4)_2 \\ C_H = 40 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 880 \text{ mM} \end{cases}$$

$$v_O = 20.106 \text{ ml}$$

$$T_2 : \begin{cases} C_M = 80 \text{ mM Ni(ClO}_4)_2 \\ C_H = 80 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 760 \text{ mM} \end{cases}$$

$C_L - C_H$ (mM)	E_H (mV)	h (mM)	$[L]$ (mM)	$\bar{n}$	$\bar{n}/[L]$ (M^{-1})
42.97	158.4	1.1239	35.63	0.212	5.94
74.92	144.3	0.6492	62.43	0.328	5.26
102.3	136.1	0.4718	86.30	0.412	4.78
126.1	130.7	0.3824	106.7	0.494	4.63
146.9	126.6	0.3260	125.4	0.546	4.36
165.2	123.4	0.2878	142.1	0.585	4.12
181.6	120.9	0.2611	156.8	0.627	3.99
196.2	118.9	0.2416	169.5	0.673	3.97
209.3	117.1	0.2252	181.9	0.691	3.80
232.1	114.5	0.2035	201.4	0.771	3.83
251.0	112.5	0.1883	217.8	0.836	3.84
267.1	110.9	0.1769	231.9	0.884	3.81

Table 3.3. (devam)

$C_L - C_H$	E_H	h	$[L]$	$\bar{n}$	$\bar{n}/[L]$
(mM)	(mV)	(mM)	(mM)		(M ⁻¹)
280.8	109.7	0.1689	242.9	0.952	3.92
292.8	108.5	0.1612	254.6	0.959	3.76

$$T_1 : C_L = 1000 \text{ mM NaNO}_2$$

$$S : \begin{cases} C_M = 40 \text{ mM Ni(ClO}_4)_2 \\ C_H = 40 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 880 \text{ mM} \end{cases}$$

$$v_o = 10.053 \text{ ml}$$

$$T_2 : \begin{cases} C_M = 80 \text{ mM Ni(ClO}_4)_2 \\ C_H = 80 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 760 \text{ mM} \end{cases}$$

$C_L - C_H$	E_H	h	$[L]$	$\bar{n}$	$\bar{n}/[L]$
(mM)	(mV)	(mM)	(mM)		(M ⁻¹)
291.0	113.2	0.1935	211.9	0.983	4.64
267.1	111.6	0.1818	225.6	1.041	4.62
280.8	110.1	0.1715	239.2	1.045	4.37
292.8	108.9	0.1637	250.7	1.057	4.22
312.4	107.2	0.1532	267.9	1.116	4.17
327.9	106.0	0.1462	280.8	1.181	4.20
340.5	105.1	0.1412	290.8	1.246	4.29
350.9	104.2	0.1363	301.2	1.244	4.13
359.6	103.5	0.1327	309.4	1.256	4.06

Tablo 3.3. (devam)

$$S : \begin{cases} C_M = 60 \text{ mM Ni(ClO}_4)_2 \\ C_H = 120 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 820 \text{ mM} \end{cases}$$

$$v_o = 20.106 \text{ ml}$$

$$T_1 : C_L = 1000 \text{ mM NaNO}_2$$

$$T_2 : \begin{cases} C_M = 120 \text{ mM Ni(ClO}_4)_2 \\ C_H = 240 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 640 \text{ mM} \end{cases}$$

$C_M - C_H$ (mM)	E_H (mV)	h (mM)	$[L]$ (mM)	$\bar{n}$	$\bar{n}/[L]$ (M ⁻¹)
66.88	177.8	2.3910	50.66	0.310	6.12
85.24	171.6	1.8790	64.75	0.373	5.76
101.6	167.1	1.5770	77.35	0.430	5.55
116.2	163.6	1.3760	88.79	0.479	5.40
129.3	160.7	1.2290	99.54	0.517	5.20
152.1	156.6	1.0480	116.9	0.600	5.13
171.0	153.5	0.9287	132.1	0.665	5.03
187.1	151.2	0.8492	144.5	0.723	5.00
200.8	149.4	0.7917	155.1	0.775	4.99
212.8	147.9	0.7468	164.5	0.817	4.97

$$T_1 : C_L = 1000 \text{ mM NaNO}_2$$

$$S : \begin{cases} C_M = 60 \text{ mM Ni(ClO}_4)_2 \\ C_M = 120 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 820 \text{ mM} \end{cases}$$

$$v_o = 10.053 \text{ ml}$$

$$T_2 : \begin{cases} C_M = 120 \text{ mM Ni(ClO}_4)_2 \\ C_H = 240 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 640 \text{ mM} \end{cases}$$

Tablo 3.3. (devam)

$C_L - C_H$	E_H	h	$[L]$	$\bar{n}$	$\bar{n}/[L]$
(mM)	(mV)	(mM)	(mM)		(M ⁻¹)
152.1	155.8	1.0157	120.7	0.540	4.48
171.0	152.8	0.9036	135.7	0.603	4.44
187.1	150.2	0.8168	150.3	0.626	4.17
200.8	148.4	0.7615	161.3	0.672	4.16
212.8	146.8	0.7155	171.7	0.696	4.05
232.4	144.8	0.6619	185.7	0.789	4.25
247.9	143.2	0.6220	197.7	0.848	4.28
260.5	142.0	0.5936	207.2	0.898	4.33
270.9	141.0	0.5709	215.5	0.933	4.33
279.6	140.2	0.5534	222.3	0.963	4.33

$$T_1 : C_L = 1000 \text{ mM NaNO}_2$$

$$S : \begin{cases} C_M = 60 \text{ mM} \\ C_H = 60 \text{ mM} \\ C_{\text{NaClO}_4} = 820 \text{ mM} \end{cases}$$

$$v_O = 10.053 \text{ ml}$$

$$T_2 : \begin{cases} C_M = 120 \text{ mM Ni(ClO}_4)_2 \\ C_H = 120 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 640 \text{ mM} \end{cases}$$

$C_L - C_H$	E_H	h	$[L]$	$\bar{n}$	$\bar{n}/[L]$
(mM)	(mV)	(mM)	(mM)		(M ⁻¹)
189.3	132.2	0.4054	151.4	0.639	4.22
212.1	128.8	0.3551	173.0	0.657	3.80
231.0	126.3	0.3222	190.8	0.676	3.54
247.1	124.3	0.2981	206.3	0.685	3.32
260.8	122.7	0.2801	219.6	0.692	3.15

Tablo 3.3. (devam)

$C_L - C_H$ (mM)	E_H (mV)	h (mM)	$[L]$ (mM)	$\bar{n}$	$\bar{n}/[L]$ (M ⁻¹)
272.8	121.6	0.2683	229.3	0.729	3.18
292.4	119.9	0.2511	245.1	0.793	3.23
307.9	118.4	0.2369	259.8	0.805	3.09
320.5	117.4	0.2279	270.1	0.843	3.12
330.9	116.5	0.2200	279.9	0.853	3.05
339.6	115.9	0.2150	286.4	0.890	3.10

$$T_1 : C_L = 1000 \text{ mM NaNO}_2$$

$$S : \begin{cases} C_M = 60 \text{ mM Ni(ClO}_4)_2 \\ C_H = 30 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 820 \text{ mM} \end{cases}$$

$$v_o = 20.106 \text{ ml}$$

$$T_2 : \begin{cases} C_M = 120 \text{ mM Ni(ClO}_4)_2 \\ C_H = 60 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 640 \text{ mM} \end{cases}$$

$C_L - C_H$ (mM)	E_H (mV)	h (mM)	$[L]$ (mM)	$\bar{n}$	$\bar{n}/[L]$ (M ⁻¹)
15.24	175.4	2.1780	13.16	0.071	5.39
52.97	147.0	0.7210	41.83	0.197	4.72
84.92	135.0	0.4520	67.33	0.301	4.46
112.3	127.7	0.3402	89.80	0.381	4.24
136.1	122.7	0.2801	109.3	0.451	4.13
156.9	118.8	0.2406	127.4	0.495	3.89
175.2	115.9	0.2149	142.8	0.545	3.82
191.6	113.6	0.1965	156.2	0.592	3.79
206.2	111.5	0.1811	169.6	0.613	3.61

Tablo 3.3. (devam)

$C_L - C_H$ (mM)	E_H (mV)	h (mM)	$[L]$ (mM)	$\bar{n}$	$\bar{n}/[L]$ (M ⁻¹)
219.3	109.8	0.1695	181.3	0.637	3.52
242.1	107.3	0.1538	199.9	0.706	3.53
261.0	105.4	0.1428	215.4	0.763	3.54
277.1	103.7	0.1337	230.1	0.785	3.41
290.8	102.4	0.1271	242.1	0.814	3.36
302.8	101.3	0.1218	252.7	0.837	3.31

$$T_1 : C_L = 1000 \text{ mM NaNO}_2$$

$$S : \begin{cases} C_M = 60 \text{ mM Ni(ClO}_4)_2 \\ C_H = 30 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 820 \text{ mM} \end{cases}$$

$$v_o = 10.053 \text{ ml}$$

$$T_2 : \begin{cases} C_M = 120 \text{ mM Ni(ClO}_4)_2 \\ C_H = 120 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 640 \text{ mM} \end{cases}$$

$C_L - C_H$ (mM)	E_H (mV)	h (mM)	$[L]$ (mM)	$\bar{n}$	$\bar{n}/[L]$ (M ⁻¹)
219.3	110.8	0.1762	174.3	0.753	4.32
242.1	108.0	0.1580	194.5	0.795	4.09
261.0	105.9	0.1456	211.2	0.833	3.94
277.1	104.3	0.1368	224.8	0.873	3.88
290.8	102.8	0.1291	238.3	0.877	3.68
302.8	101.7	0.1237	248.8	0.902	3.62
322.4	100.0	0.1158	265.8	0.945	3.55
337.9	98.8	0.1105	278.6	0.990	3.55
350.5	97.8	0.1063	289.7	1.015	3.50

Tablo 3.3. (devam)

$C_L - C_H$ (mM)	E_H (mV)	h (mM)	$[L]$ (mM)	$\bar{n}$	$\bar{n}/[L]$ (M ⁻¹)
360.9	97.2	0.1038	296.7	1.071	3.61
369.6	96.4	0.1006	306.1	1.059	3.46

$$T_1 : C_L = 1000 \text{ mM NaNO}_2$$

$$\begin{cases}
 C_M = 80 \text{ mM Ni(ClO}_4)_2 \\
 C_H = 80 \text{ mM HClO}_4 \\
 C_{\text{NaClO}_4} = 760 \text{ mM} \\
 v_O = 10.053 \text{ ml}
 \end{cases}$$

$$T_2 : \begin{cases}
 C_M = 160 \text{ mM Ni(ClO}_4)_2 \\
 C_H = 160 \text{ mM HClO}_4 \\
 C_{\text{NaClO}_4} = 520 \text{ mM}
 \end{cases}$$

$C_L - C_H$ (mM)	E_H (mV)	h (mM)	$[L]$ (mM)	$\bar{n}$	$\bar{n}/[L]$ (M ⁻¹)
163.3	145.3	0.6749	121.1	0.612	5.05
192.1	141.6	0.5844	139.7	0.659	4.71
211.0	139.0	0.5282	154.9	0.707	4.56
227.1	136.8	0.4850	168.9	0.733	4.34
240.8	135.2	0.4560	179.7	0.770	4.29
252.8	133.7	0.4297	190.7	0.781	4.09
272.4	131.8	0.3990	205.5	0.841	4.09
287.9	130.3	0.3765	217.8	0.881	4.04
300.5	129.1	0.3593	228.3	0.907	3.97
310.9	128.1	0.3456	237.4	0.923	3.89
319.6	127.4	0.3363	244.0	0.949	3.89

Tablo 3.3. (devam)

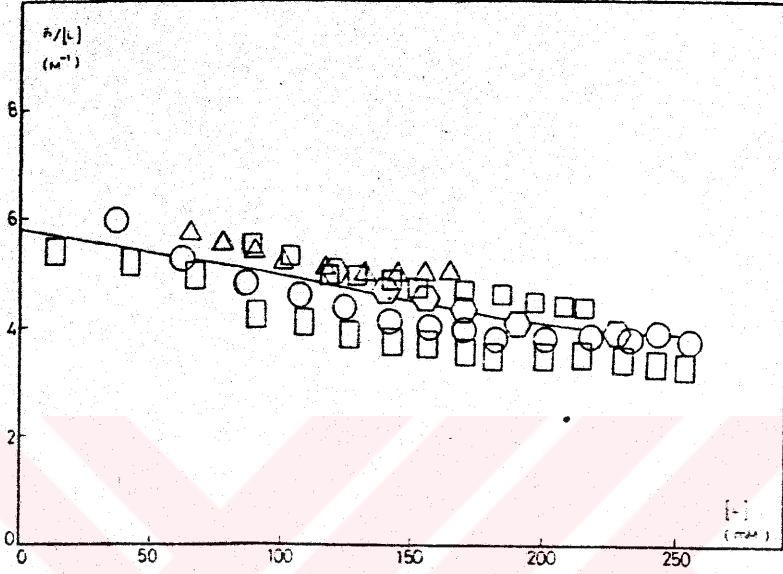
$$S : \begin{cases} C_M = 80 \text{ mM Ni(ClO}_4)_2 \\ C_H = 40 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 760 \text{ mM} \end{cases}$$

$$v_o = 20.106 \text{ ml}$$

$$T_1 : C_L = 1000 \text{ mM NaNO}_2$$

$$T_2 : \begin{cases} C_M = 160 \text{ mM Ni(ClO}_4)_2 \\ C_H = 80 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 520 \text{ mM} \end{cases}$$

$C_L - C_H$ (mM)	E_H (mV)	h (mM)	$[L]$ (mM)	$\bar{n}$	$\bar{n}/[L]$ (M ⁻¹)
126.1	135.7	0.4645	87.67	0.485	5.5
146.9	131.5	0.3945	103.4	0.548	5.3
165.2	128.2	0.3470	117.7	0.598	5.0
181.6	125.7	0.3148	129.9	0.650	5.0
196.2	123.5	0.2889	141.6	0.686	4.8
209.3	121.7	0.2694	151.9	0.721	4.7
232.1	119.0	0.2425	168.9	0.793	4.6
251.0	116.8	0.2230	183.7	0.844	4.5
267.1	115.1	0.2084	196.7	0.883	4.4
280.8	113.7	0.1973	207.8	0.915	4.4
292.8	112.6	0.1890	292.8	0.949	4.3



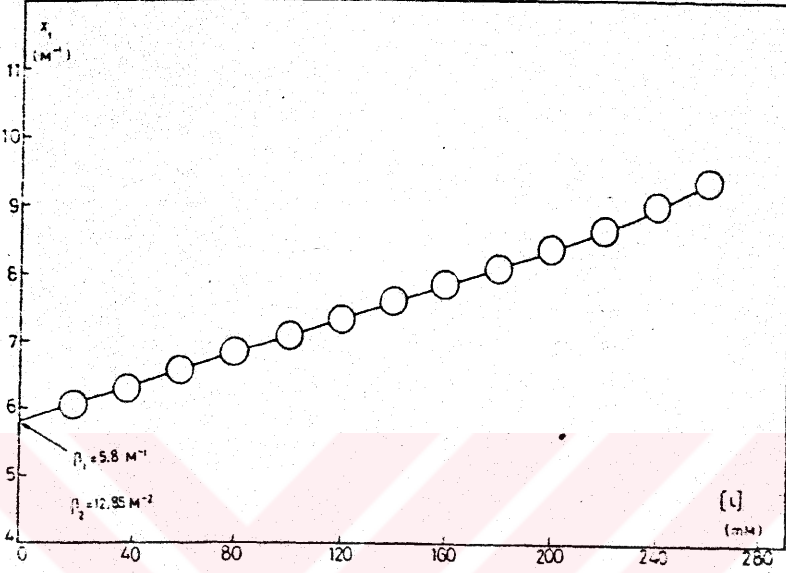
Şekil 3.9. Nikel(II) nitrit sistemi için Tablo 3.3. deki değerlerle çizilen $\bar{n}/[L]$ nin $[L]$ ile değişim eğrisi. (Deneysel noktaların her seri için sadece bir kısmı gösterilmiştir).

Tablo 3.4. Nikel(II) nitrit Sistemi için $\ln X$, X , X_1 , X_2 Değerlerinin $\bar{n}/[L]$, $[L]$ Eğrisinden Belirlenmesi

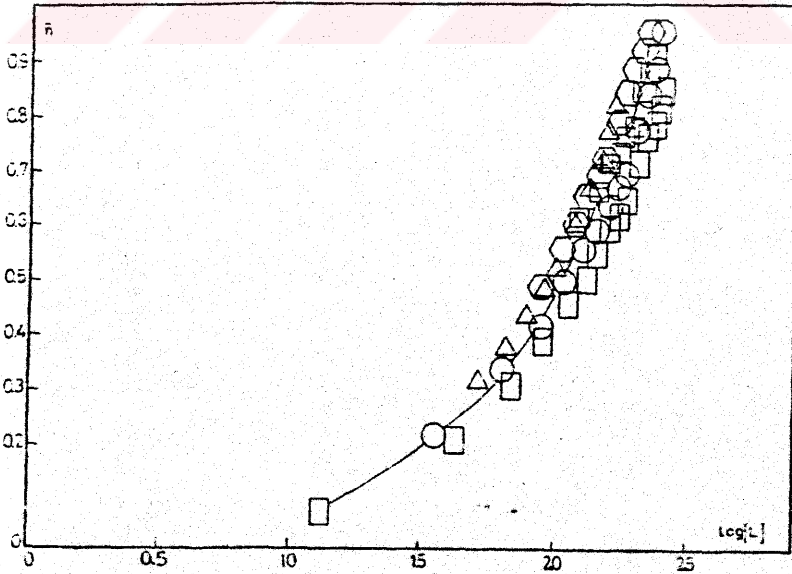
$[L]$ (mM)	$\ln X$	X	$X_1 = X - 1/[L]$ (M^{-1})	$X_2 = X - \beta_1/[L]$ (M^{-2})
20	0.1142	1.120976	6.05	-
40	0.2248	1.252072	6.30	-
60	0.3318	1.393474	6.56	-
80	0.4352	1.545272	6.82	-
100	0.5350	1.707448	7.07	-
120	0.6312	1.879865	7.33	-
140	0.7238	2.062255	7.59	-
160	0.8128	2.254211	7.84	12.8
180	0.8991	2.457390	8.10	12.8
200	0.9840	2.675135	8.38	13.0
220	1.0648	2.900259	8.64	13.0
240	1.1496	3.156929	8.99	13.3
260	1.2350	3.438378	9.38	13.8

$$\beta_1 = 5.80 \text{ M}^{-1}$$

$$\beta_2 = 12.85 \text{ M}^{-2}$$



Şekil 3.10. Nikel(II) nitrit sistemi için β_1 ve β_2 sabitinin grafik yoldan belirlenmesi.



Şekil 3.11. Nikel(II) nitrit sisteminin kompleks oluşum fonksiyonu. (Deneysel noktaların her seri için sadece bir kısmı gösterilmiştir).

Görüldüğü gibi Nikel(II) nitrit sisteminde kullanılan C_L aralığında iki tane tek çekirdekli kompleks oluşmaktadır. Bu ilk iki kompleksin oluşum sabitleri sağlıklı olarak belirlenebilir. Üçüncü kompleksin oluşumundan söz edebilmek için $\bar{n}$ değerlerinin en azından 2'ye kadar gitmesi gerekir. Halbuki Tablo 3.3. den görüldüğü gibi bütün seriler için $\bar{n}$, en fazla 1'e gitmektedir. Tablo 3.4. den görüldüğü gibi X_2 değerleri de kabaca sabit kalmaktadır. Böylece X_1 değerlerinin $[L]$ değerlerine göre çizilen eğrisi bir doğru olmaktadır. Bu doğrunun $[L] = 0$ a ekstrapolasyonu β_1 sabitini verirken eğimi β_2 sabitini vermektedir. İki tek çekirdekli modele göre bulunan grafik değerler :

$$\beta_1 = (5.8 \pm 1.0) M^{-1}$$

$$\beta_2 = (13 \pm 2) M^{-2}$$

şeklindedir.

Bu sistemin oluşum sabitlerinin belirlenmesi sayısal yoldan bir bilgisayar yardımı ile yapıldı (Ek 1). İki tek çekirdekli model için bilgisayardan alınan sonuçlar Ek 1, Tablo 2 de verilmiştir. Burada $\Delta E_{\text{exp}} = E_H - (E_H^O + E_j)$ ölçülen değerlerdir. E_{calc} ise göz önüne alınan model için en uygun (hata kareleri toplamının, CHISQ, en küçük olduğu durum için) β_j değerlerinden hesaplanan $\Delta E_{\text{calc}} = E_H - (E_H^O + E_j)$ kuramsal değerlerini göstermektedir. $\Delta E_{\text{exp}} - \Delta E_{\text{calc}}$ ise modelin deneysel noktalara uyumunu göstermektedir. Tablodaki $[L]$ ve $\bar{n}$ değerleri bulunan β_j değerlerinden hesaplanan değerlerdir. Bu model için sayısal olarak bulunan β_1 ve β_2 sabitleri,

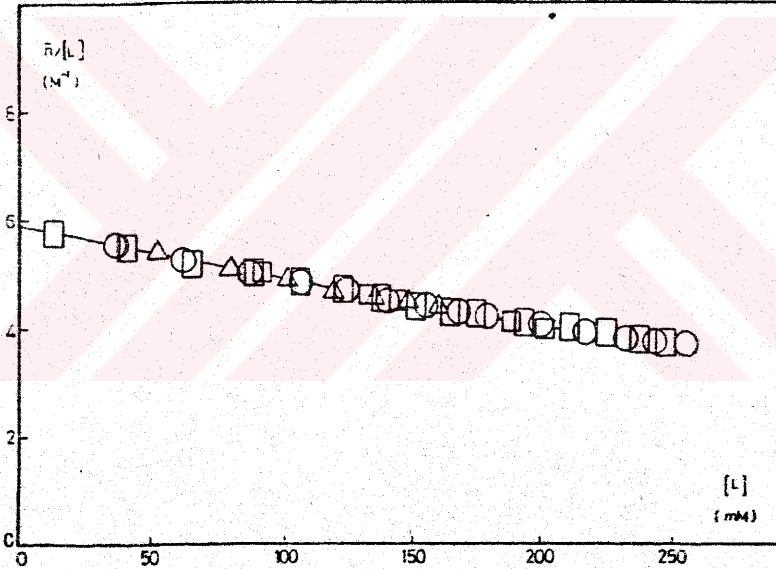
$$\beta_1 = (6 \pm 1) M^{-1}$$

$$\beta_2 = (12 \pm 2) M^{-2}$$

şeklindedir.

Burada verilen yanlgılar % 99.9 güvenilirlik sınırları (confidence limits) için geçerlidir. Bu sonuç için $\bar{n}/[L]$ nin $[L]$ ye göre eğrisi çizilirse Şekil 3.12. elde edilir.

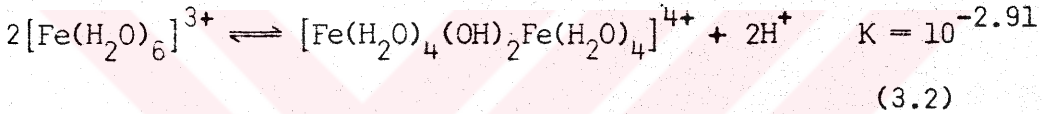
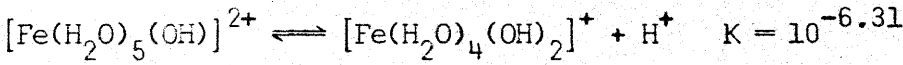
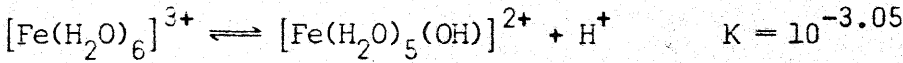
Nikel(II) nitrit sistemi için elde edilen veriler üç kompleks içeren bir modele uygulandığında deneysel verilerle uyuşmayan yanlgı ve sapmaları çok fazla olan sonuçlar elde edilir.



Şekil 3.12. Nikel(II) nitrit sistemi için $\bar{n}/[L]$ nin $[L]$ ile değişimi. Eğri iki tek çekirdekli model için bilgisayardan alınan verilere göre çizilmiştir. (Deneysel noktaların her seri için sadece bir kısmı gösterilmiştir).

3.4.3. Demir(III) nitrit Sistemindeki Ardışık Kompleks Oluşumunun Potansiyometrik Olarak İncelenmesi

Demir(III) iyonunun sulu çözeltilde en göze çarpan özelliklerinden biri hidroliz olma eğilimidir. Hidroliz aşağıdaki basamaklarda vuku bulur(4).



En son dengedeki 2 μ -OH grupları ile dimer oluşumu uzun süre kabul edildi, fakat son çalışmalar lineer Fe-O-Fe köprüsünün oluşmasını daha olası görmektedir. pH = 2-3 arasında hidroliz derecesi çok büyüktür. Hafif pembe renkte 6 su molekülü ile hidrate halde yaklaşık % 99 Fe³⁺ iktiva eden çözeltilerin pH'ı yaklaşık 0 dolayında olmalıdır. pH yükselirken yukarıda söz edilen dinükleer türlerden daha kondanse türler oluşur. Denge cansızlaşır, kollaidal jeller oluşmaya başlar ve sonunda kırmızı-kahverengi jelimsi kütle halinde hidrate demir oksit çöker. Bu nedenle bu sistemin incelenmesinde, başlangıç çözeltilerinde hidrolizin mümkün olan en düşük düzeyde tutulması gerekir. Kompleks oluşumu başladıktan sonra, hidroliz oluşan komplekslerin stabilitesine göre büyük oranda önlenir. Ölçmeler sırasında demir(III) nitrit komplekslerinin yanında HNO₂ oluşumuda söz konusu olduğundan, başlangıç çözeltilerinin çok asitli hazırlanması da, serbest ligand derişikliğinin düşük olmasına ve bunun sonunda da yüksek komplekslerin oluşamamasına neden olacaktır.

Yukarıda açıklanan nedenlerle demir(III) nitrit sisteminde hidrolizin yok sayılabileceği en düşük hidrojen iyonu derişikliği hesaplanarak başlangıç çözeltilerinin serbest asit derişikliği bu düzeyde tutuldu. Buna göre demir(III) iyonunun birinci hidroliz sabiti göz önüne alınarak(1);

$$\beta = 10^{11} = \frac{[\text{FeOH}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]} \text{ M}^{-1} \quad (25^\circ\text{C ve } I = 1.0 \text{ M}) \quad (3.3)$$

$$\text{FeOH}^{2+} = 10^{11} [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]$$

$[\text{OH}^-]$ yerine $10^{-14}/[\text{H}^+]$ konularak

$$[\text{FeOH}^{2+}] = 10^{-3} [\text{Fe}^{3+}] / [\text{H}^+] \quad (3.4)$$

Denklem (3.4) den görüldüğü gibi, demir(III) iyon derişikliğinin hidrojen iyon derişikliğine eşit olduğu çözeltilerde hidrolize uğrayan demir(III) iyonunun ilk basamaktaki değeri $[\text{FeOH}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M} = 1 \text{ mM}$ olacaktır. Bu değer denge çalışmaları için büyüktür. Eğer asit derişikliği metal derişikliğinin on katı olarak alınırsa bu durumda $[\text{FeOH}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$ olur ki bu da ihmal edilebilir.

Bu sistem için başlangıç çözeltilerinin C_M/C_H oranları 5/60.35 ; 10/114.70 ; 15/156.97 ; 20/214.32 olarak seçildi. Bu oranlar sırası ile 0.083 ; 0.087 ; 0.096 ; 0.093 değerlerindedir.

Potansiyometrik ölçmelerden elde edilen veriler ve hesaplanan $\bar{n}$, $[L]$ ve $\bar{n}/[L]$ değerleri Tablo 3.5. de verilmiştir. Bu değerlerle çizilen $\bar{n}$ in $\bar{n}/[L]$ ile değişim eğrisi Şekil 3.13 de verilmiştir. $\bar{n}$, $\bar{n}/[L]$ eğrisinin grafik integrasyonu sonucu elde

edilen X değerleri Tablo 3.6.da, bu verilerden demir(III) nitrit sistemi için oluşum sabitlerinin grafik yoldan bulunması Şekil 3.14., Şekil 3.15. ve Şekil 3.16. da verilmiştir.

Tablo 3.5. Demir(III) nitrit Sistemi için $[L]$, $\bar{n}$ ve $\bar{n}/[L]$ değerleri.

Tüm ölçmelerde $v_o = 19.936$ ml olarak alınmıştır.

$$T_1 : C_L = 1000 \text{ mM NaNO}_2$$

$$S : \begin{cases} C_M = 5 \text{ mM Fe(ClO}_4)_3 \\ C_H = 60.35 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 970 \text{ mM} \end{cases}$$

$$T_2 : \begin{cases} C_M = 10 \text{ mM Fe(ClO}_4)_3 \\ C_H = 120.70 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 940 \text{ mM} \end{cases}$$

$C_L - C_H$ (mM)	$E_H - (E_H^O + E_J)$ (mV)	h (mM)	$[L]$ (mM)	$\bar{n}$	$\bar{n}/[L]$ (M^{-1})
-36.66	93.67	38.31	0.593	0.212	357.6
-32.19	90.75	34.20	0.788	0.244	309.5
-27.80	87.57	30.22	1.027	0.277	269.9
-23.49	83.95	26.24	1.339	0.282	210.8
-19.27	80.25	22.72	1.706	0.351	205.6
-15.11	76.10	19.34	2.185	0.407	186.4
-11.04	71.50	16.17	2.815	0.463	164.3
- 7.031	66.60	13.36	3.623	0.541	149.3
- 3.096	61.45	10.93	4.656	0.636	136.5
0.769	56.25	8.929	5.932	0.753	126.9
4.568	51.05	7.293	7.493	0.873	116.5
8.302	46.05	6.003	9.325	0.996	106.8
11.97	41.35	5.000	11.40	1.114	97.70

Tablo 3.5. (devam)

$C_L - C_H$ (mM)	$E_H - (E_H^O + E_j)$ (mV)	h (mM)	$ L $ (mM)	$\bar{n}$	$\bar{n}/ L $ (M ⁻¹)
15.58	37.15	4.246	13.61	1.243	91.35
19.13	33.25	3.648	16.01	1.353	84.53
22.62	29.85	3.196	18.42	1.479	80.28
39.23	16.55	1.904	31.62	1.903	60.19

$$S : \begin{cases} C_M = 10 \text{ mM Fe(ClO}_4)_3 \\ C_H = 114.7 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 940 \text{ mM} \end{cases} \quad T_1 : C_L = 1000 \text{ mM NaNO}_2$$

$$T_2 : \begin{cases} C_M = 20 \text{ mM Fe(ClO}_4)_3 \\ C_H = 229.4 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 880 \text{ mM} \end{cases}$$

$C_L - C_H$ (mM)	$E_H - (E_H^O + E_j)$ (mV)	h (mM)	$ L $ (mM)	$\bar{n}$	$\bar{n}/ L $ (M ⁻¹)
-53.12	104.2	57.61	1.021	0.346	339.3
-45.54	100.8	50.57	1.306	0.372	284.3
-38.22	97.20	43.95	1.658	0.408	245.8
-31.14	93.25	37.69	2.105	0.444	211.1
-24.30	89.16	32.14	2.645	0.520	196.6
-17.68	84.59	26.91	3.361	0.587	174.7
-11.26	79.74	22.28	4.273	0.674	157.8
- 5.051	74.44	18.13	5.488	0.759	138.2
0.969	69.05	14.69	7.010	0.866	123.5
6.810	63.52	11.85	8.941	0.972	108.7
12.47	58.50	9.746	11.09	1.112	100.3

Tablo 3.5. (devam)

$C_L - C_H$	$E_H - (E_H^O + E_j)$	h	$[L]$	$\bar{n}$	$\bar{n}/[L]$
(mM)	(mV)	(mM)	(mM)		(M ⁻¹)
17.97	53.56	8.042	13.66	1.235	90.38
23.30	49.05	6.747	16.48	1.357	82.33
28.48	44.75	5.707	19.67	1.452	73.81
33.52	41.15	4.961	22.78	1.570	68.90
38.42	37.75	4.346	26.15	1.661	63.51
43.18	34.85	3.882	29.40	1.766	60.06
47.81	32.05	3.481	32.91	1.839	55.87
52.32	29.55	3.159	36.37	1.911	52.56
57.79	26.75	2.832	40.69	1.994	49.00
63.09	24.25	2.570	44.94	2.072	46.10
73.18	19.95	2.174	53.31	2.204	41.34
82.65	16.45	1.897	61.25	2.330	38.04
91.57	13.55	1.694	68.71	2.455	35.74
107.9	9.45	1.445	80.73	2.864	35.47

$$S : \begin{cases} C_M = 15 \text{ mM Fe(ClO}_4)_3 \\ C_H = 156.97 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 910 \text{ mM} \end{cases}$$

$$T_1 : C_L = 1000 \text{ mM NaNO}_2$$

$$T_2 : \begin{cases} C_M = 30 \text{ mM Fe(ClO}_4)_3 \\ C_H = 313.94 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 820 \text{ mM} \end{cases}$$

$C_L - C_H$	$E_H - (E_H^O + E_j)$	h	$[L]$	$\bar{n}$	$\bar{n}/[L]$
(mM)	(mV)	(mM)	(mM)		(M ⁻¹)
-66.57	110.7	74.28	1.147	0.438	381.5
-59.95	108.4	67.97	1.349	0.445	330.0

Tablo 3.5. (devam)

$C_L - C_H$ (mM)	$E_H - (E_H^O + E_j)$ (mV)	h (mM)	$[L]$ (mM)	$\bar{n}$	$\bar{n}/[L]$ (M ⁻¹)
-53.53	105.9	61.86	1.584	0.450	283.9
-47.32	103.5	56.17	1.848	0.467	252.5
-41.30	100.9	50.80	2.153	0.490	227.6
-35.46	98.16	45.63	2.513	0.510	202.9
-29.80	95.44	41.04	2.909	0.556	191.0
-24.31	92.20	36.18	3.439	0.563	163.6
-18.97	89.38	32.42	3.957	0.633	159.9
-13.79	86.08	28.51	4.640	0.672	144.9
- 8.749	82.67	24.97	5.445	0.718	131.9
- 3.852	79.30	21.89	6.353	0.780	122.7
0.910	75.80	19.11	7.430	0.839	112.9
5.544	72.35	16.71	8.646	0.907	104.9
10.05	68.95	14.64	10.01	0.978	97.69
14.44	65.56	12.83	11.57	1.047	90.45
18.72	62.32	11.31	13.27	1.118	84.23
22.89	59.30	10.06	15.05	1.193	79.26
26.95	56.39	8.978	16.98	1.263	74.40
30.91	53.66	8.073	18.99	1.332	70.12
34.77	51.25	7.350	20.97	1.410	67.25
38.53	48.85	6.695	23.12	1.474	63.75
42.21	46.65	6.145	25.28	1.538	60.85
45.80	44.65	5.685	27.41	1.605	58.54
49.30	42.65	5.259	29.71	1.656	55.75
57.71	38.25	4.432	35.45	1.779	50.19
65.65	34.55	3.837	41.11	1.892	46.02

Tablo 3.5. (devam)

$C_L - C_H$ (mM)	$E_H - (E_H^O + E_j)$ (mV)	h (mM)	$[L]$ (mM)	$\bar{n}$	$\bar{n}/[L]$ (M ⁻¹)
73.16	31.35	3.388	46.69	1.990	42.63
80.27	28.55	3.038	52.19	2.075	39.75
87.02	26.15	2.767	57.40	2.159	37.61
93.43	24.15	2.560	62.13	2.258	36.34
105.3	20.55	2.225	71.63	2.395	33.43
116.2	17.75	1.995	80.01	2.543	31.78
126.0	15.65	1.839	86.89	2.732	31.45

$$T_1 : C_L = 1000 \text{ mM NaNO}_2$$

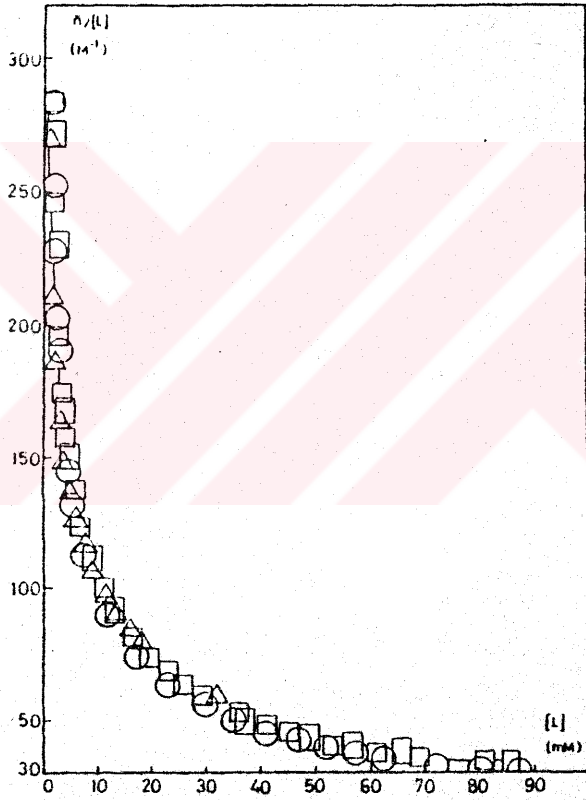
$$S : \begin{cases} C_M = 20 \text{ mM Fe(ClO}_4)_3 \\ C_H = 214.32 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 880 \text{ mM} \end{cases}$$

$$T_2 : \begin{cases} C_M = 40 \text{ mM Fe(ClO}_4)_3 \\ C_H = 428.64 \text{ mM HClO}_4 \\ C_{\text{NaClO}_4} = 760 \text{ mM} \end{cases}$$

$C_L - C_H$ (mM)	$E_H - (E_H^O + E_j)$ (mV)	h (mM)	$[L]$ (mM)	$\bar{n}$	$\bar{n}/[L]$ (M ⁻¹)
-71.14	113.6	83.32	1.620	0.528	326.0
-58.80	109.9	71.95	2.038	0.555	272.4
-47.30	105.9	61.57	2.555	0.586	229.3
-36.53	101.7	52.37	3.185	0.632	198.5
-26.44	97.18	43.92	3.996	0.674	168.7
-16.97	92.73	36.94	4.947	0.751	151.8
- 8.049	88.00	30.73	6.155	0.826	134.2
0.358	83.52	25.81	7.523	0.932	123.9

Tablo 3.5. (devam)

$C_L - C_H$ (mM)	$E_H - (E_H^O + E_j)$ (mV)	h (mM)	$[L]$ (mM)	$\bar{n}$	$\bar{n}/[L]$ (M ⁻¹)
8.298	78.90	21.56	9.208	1.033	112.1
15.81	74.65	18.27	11.05	1.115	104.2
22.92	69.98	15.24	13.46	1.235	91.77
29.67	65.98	13.04	15.90	1.341	84.32
36.08	62.12	11.22	18.64	1.433	76.86
47.98	55.29	8.602	24.63	1.598	64.86
58.81	49.85	6.960	30.69	1.754	57.15
68.68	45.35	5.842	36.76	1.888	51.37
77.74	41.75	5.078	42.44	2.019	47.56
86.06	38.75	4.519	47.82	2.138	44.71
93.75	36.35	4.116	52.60	2.263	43.03
100.9	34.25	3.793	57.17	2.375	41.54
107.5	32.35	3.522	61.65	2.468	40.03
113.6	30.65	3.297	65.92	2.550	38.68
119.4	29.35	3.134	69.41	2.655	38.25
143.2	23.75	2.520	86.57	2.955	34.14



Şekil 3.13. Demir(III) nitrit sistemi için Tablo 3.5. deki değerlerle çizilen $\bar{n}/[L]$ nin $[L]$ ile değişim eğrisi. (Deneysel noktaların her seri için sadece bir kısmı gösterilmiştir).

Tablo 3.6. Demir(III) nitrit Sistemi için X , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 Değerlerinin $\bar{n}/[L]$, $[L]$ Eğrisinin Grafikselleştirilmesi ile Belirlenmesi.

$[L]$ (mM)	$\ln X$	X	$X_1 = \frac{(X-1)}{[L]}$ (M^{-1})	$X_2 = \frac{(X_1 - \beta_1)}{[L]}$ (M^{-2})	$X_3 = \frac{(X_2 - \beta_2)}{[L]}$ (M^{-3})	$X_4 = \frac{(X_3 - \beta_3)}{[L]}$ (M^{-4})
---------------	---------	-----	---	---	---	---

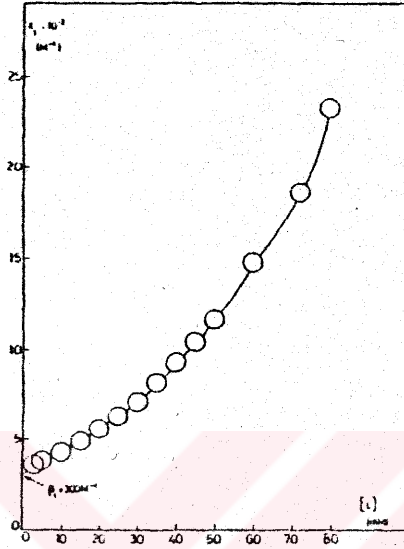
2.50	0.6390	1.894585	$3.58 \cdot 10^2$	-	-	-
5.00	1.0626	2.893885	$3.79 \cdot 10^2$	-	-	-
10.00	1.6568	5.242508	$4.24 \cdot 10^2$	-	-	-
15.00	2.1191	8.323476	$4.88 \cdot 10^2$	$1.26 \cdot 10^4$	-	-
20.00	2.4976	12.153291	$5.58 \cdot 10^2$	$1.29 \cdot 10^4$	-	-
25.00	2.8241	16.845440	$6.34 \cdot 10^2$	$1.34 \cdot 10^4$	-	-
30.00	3.1173	22.585769	$7.20 \cdot 10^2$	$1.40 \cdot 10^4$	-	-
35.00	3.3947	29.806307	$8.23 \cdot 10^2$	$1.49 \cdot 10^4$	-	-
40.00	3.6435	38.224627	$9.31 \cdot 10^2$	$1.58 \cdot 10^4$	-	-
45.00	3.8712	47.998032	$10.44 \cdot 10^2$	$1.65 \cdot 10^4$	-	-
50.00	4.0868	59.549029	$11.71 \cdot 10^2$	$1.74 \cdot 10^4$	$1.68 \cdot 10^5$	-
60.00	4.4970	89.743895	$14.79 \cdot 10^2$	$1.97 \cdot 10^4$	$1.78 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^6$
70.00	4.8790	131.499099	$18.64 \cdot 10^2$	$2.23 \cdot 10^4$	$1.91 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^6$
80.00	5.2328	187.324049	$23.29 \cdot 10^2$	$2.54 \cdot 10^4$	$2.05 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^6$
90.00	5.5589	259.542379	$28.73 \cdot 10^2$	$2.86 \cdot 10^4$	$2.18 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^6$

$$\beta_1 = 300 M^{-1}$$

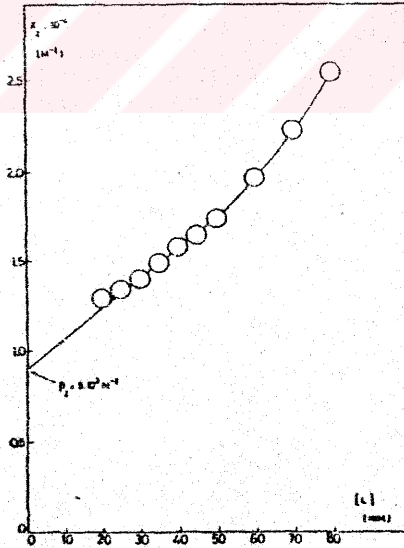
$$\beta_2 = 9 \cdot 10^3 M^{-2}$$

$$\beta_3 = 1 \cdot 10^5 M^{-3}$$

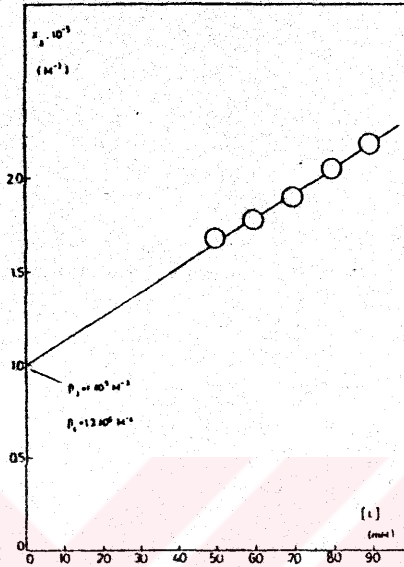
$$\beta_4 = 1.3 \cdot 10^6 M^{-4}$$



Şekil 3.14. Demir(III) nitrit sistemi için β_1 sabitinin grafik yoldan belirlenmesi.



Şekil 3.15. Demir(III) nitrit sistemi için β_2 sabitinin grafik yoldan belirlenmesi.



Şekil 3.16. Demir(III) nitrit sistemi için β_3 ve β_4 sabitinin grafik yoldan belirlenmesi.

Demir(III) nitrit sisteminin grafiksel yolla hesaplanan oluşum sabitleri dört tane tek çekirdekli kompleksin oluşumunu öngörmektedir. Bu sabitlerin değerleri,

$$\beta_1 = (300 \pm 50) \text{ M}^{-1}$$

$$\beta_2 = (9 \pm 3) 10^3 \text{ M}^{-2}$$

$$\beta_3 = (1 \pm 0.6) 10^5 \text{ M}^{-3}$$

$$\beta_4 = (1.3 \pm 0.3) 10^6 \text{ M}^{-4}$$

şeklindedir. Bu sistem için oluşum sabitlerinin belirlenmesi sayısal olarak nikel-nitrit sistemindekine benzer şekilde bir bilgisayar yardımı ile yapıldı. Üç ve dört tek çekirdekli kompleksler içeren modeller için şu sonuçlar bulundu.

Model 1

$$\beta_1 = (3.2 \pm 0.7)10^2 \text{ M}^{-1}$$

$$\beta_2 = (9 \pm 3)10^3 \text{ M}^{-2}$$

$$\beta_3 = (1 \pm 1)10^5 \text{ M}^{-3}$$

$$\beta_4 = (1.3 \pm 0.6)10^6 \text{ M}^{-4}$$

Model 2

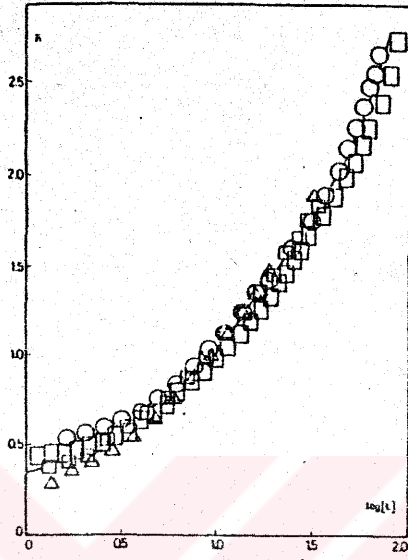
$$\beta_1 = (3.9 \pm 0.7)10^2 \text{ M}^{-1}$$

$$\beta_2 = (5 \pm 2)10^3 \text{ M}^{-2}$$

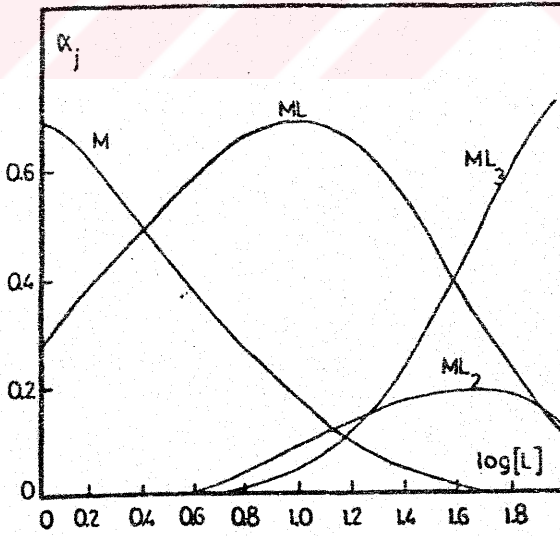
$$\beta_3 = (2.8 \pm 0.6)10^5 \text{ M}^{-3}$$

Verilen yanılıgılar % 99.9 geçerlilik sınırlarına denk gelmektedir.

Dört tane tek çekirdekli model için elde edilen sonuçlar deneysel değerlerle iyi uyuşmakla beraber dördüncü kompleksin oluşumu tartışılabilir. İkinci kompleksin oluşum sabiti belirsizliği aralığında değıştirilirse β_3 değeriindeki belirsizlik daha azalır ve dördüncü basamağı geçmeye gerek kalmaz. Dördüncü kompleksin göz önüne alınmaması β_3 değerini çok daha sağlıklı belirler. Burada dördüncü kompleksin oluşuyor görünmesi büyük bir olasılık ile, kompleks oluşumu ve bununla beraber artan oranlarda ClO_4^- iyonunun NO_2^- iyonu ile yer değıştirmesi sonucu aktivite katsayılarının sabit kalmaması sonucu olmaktadır. Üç tek çekirdekli kompleks içeren model için bilgisayar sonuçları (Ek 1 Tablo 3 de) verilmiştir. Bu sistemin kompleks oluşum fonksiyonu Şekil 3.17. de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi incelenen derişiklik aralığında sadece tek çekirdekli kompleksler oluşmaktadır. Her bir kompleksin dağılım oranları (kompleks oluşum dereceleri) Şekil 3.18. de verilmiştir.



Şekil 3.17. Demir(III) nitrit sisteminin kompleks oluşum fonksiyonu.



Şekil 3.18. Demir(III) nitrit sisteminde komplekslerin dağılımı.

3.4.4. Demir(III) nitrit Sisteminin Ardışık Kompleks Oluřunun Spektrofotometrik Olarak İncelenmesi

Demir(III) nitrit sisteminin spektrofotometrik yöntemle incelenmesi Bölüm 2.3.2. de anlatılan yöntemle göre yapıldı. Bölüm 3.4. de deneysel yöntemin seçiminde anlatıldığı şekilde Demir(III) nitrit sisteminin absorbans eğrisinden (Şekil 3.5.) ölçmeler için uygun dalga boyu olarak 320 nm seçildi. Ölçümler için metal iyonu konsantrasyonları sırasıyla $C_M = 5 \text{ mM}$; $C_M = 10 \text{ mM}$; $C_M = 15 \text{ mM}$; $C_M = 20 \text{ mM}$ olarak seçilen dört çözelti serisi hazırlandı. Bütün çözeltiler C_M/C_H oranı 0.066 olarak hazırlandı. Her çözelti serisi için C_M sabit tutularak C_L değıştirilmek suretiyle hazırlanan tampon çözeltilerin absorbans değerleri tayin edildi. $C_M = 0$ iken aynı C_L derişikliğine sahip çözeltilerin absorbans değerleri belirlendi. Her serinin başında $C_L = 0$ iken absorbans değerleri de tespit edilerek denklem 2.36 dan ϵ değerleri hesaplandı. Tablo 3.7. de ölçümler sonucu elde edilen değerler ve ϵ değerleri toplu olarak görölmektedir.

Tablo 3.7. Demir(III) nitrit Sistemi için Spektrofotometrik Veriler.

$$C_M = 5 \text{ mM Fe(ClO}_4)_3$$

C_L (mM)	A	$\epsilon_L C_L$	$A/d - \epsilon_M C_M - \epsilon_L C_L$	ϵ ($\text{cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$)
0	0.060	-	-	-
5	0.090	-	0.06	12.0
10	0.125	-	0.13	26.0
15	0.160	-	0.20	40.0

Tablo 3.7. (devam)

C_L (mM)	A	$\epsilon_L C_L$	$A/d - \epsilon_M C_M - \epsilon_L C_L$	ϵ ($\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$)
20	0.200	-	0.28	56.0
25	0.250	0.02	0.36	72.0
30	0.290	0.06	0.40	80.0
35	0.360	0.10	0.50	100.0
40	0.400	0.14	0.54	108.0

$$C_M = 10 \text{ mM Fe(ClO}_4)_3$$

C_L (mM)	A	$\epsilon_L C_L$	$A/d - \epsilon_M C_M - \epsilon_L C_L$	ϵ ($\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$)
0	0.120	-	-	-
10	0.175	-	0.11	11.0
15	0.200	-	0.16	16.0
20	0.230	-	0.22	22.0
25	0.260	0.02	0.26	26.0
30	0.295	0.05	0.30	30.0
40	0.360	0.13	0.35	35.0
50	0.440	0.20	0.44	44.0
60	0.530	0.30	0.52	52.0
70	0.610	0.38	0.60	60.0
80	0.710	0.46	0.72	72.0
85	0.820	0.52	0.88	88.0

Tablo 3.7. (devam)

$$C_M = 15 \text{ mM Fe(ClO}_4)_3$$

C_L (mM)	A	$\epsilon_L C_L$	$A/d - \epsilon_M C_M - \epsilon_L C_L$	ϵ ($\text{cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$)
0	0.165	-	-	-
10	0.220	-	0.11	7.33
20	0.290	-	0.25	16.67
30	0.330	0.05	0.28	18.67
40	0.390	0.13	0.32	21.33
50	0.460	0.20	0.39	26.00
60	0.520	0.30	0.41	27.33
70	0.600	0.38	0.49	32.67
80	0.680	0.46	0.57	38.00
90	0.750	0.54	0.63	42.00
120	1.020	0.82	0.89	59.33
130	1.130	0.90	1.03	68.67

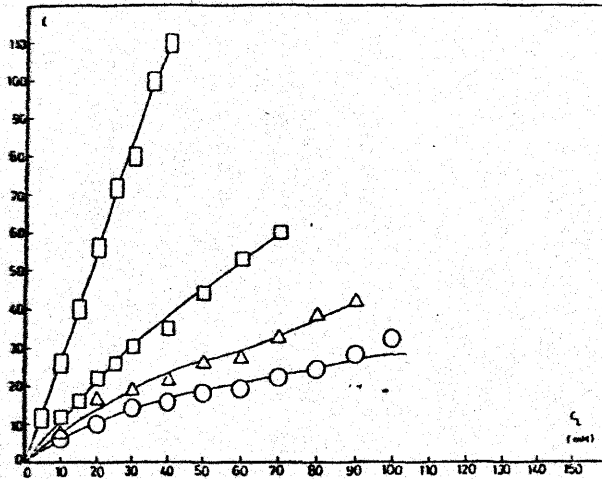
$$C_M = 20 \text{ mM Fe(ClO}_4)_3$$

C_L (mM)	A	$\epsilon_L C_L$	$A/d - \epsilon_M C_M - \epsilon_L C_L$	ϵ ($\text{cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$)
0	0.230	-	-	-
10	0.290	-	0.12	6.00
20	0.330	-	0.20	10.00
30	0.390	0.05	0.27	13.50
40	0.450	0.13	0.31	15.50
50	0.510	0.20	0.36	18.00

Tablo 3.7. (devam)

C_L (mM)	A	$\epsilon_L C_L$	$A/d - \epsilon_M C_M - \epsilon_L C_L$	ϵ ($\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$)
60	0.570	0.30	0.38	19.00
70	0.640	0.38	0.44	22.00
80	0.700	0.46	0.44	24.00
90	0.780	0.54	0.56	28.00
100	0.870	0.64	0.64	32.00
120	1.010	0.82	0.74	37.00
140	1.220	0.98	1.00	50.00
150	1.310	1.08	1.08	54.00

Her sabit C_M değeri için C_M parametre olmak üzere ϵ değerlerinin C_L değerlerine göre değişim grafiği çizildi (Şekil 3.19.) Bu grafikten seçilen ϵ değerleri için C_M değerlerine karşılık gelen C_L değerleri tespit edildi. Bu değerler Tablo 3.8. de gösterilmiştir.



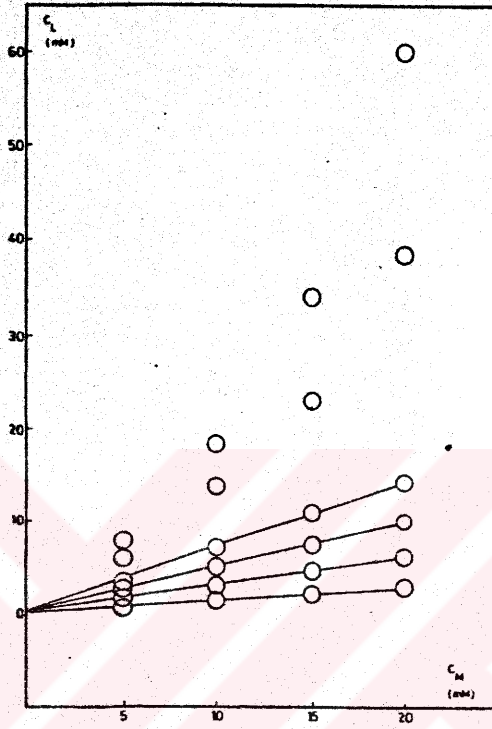
Şekil 3.19. Demir(III) nitrit sistemi için ϵ nun C_L ile değişim eğrisi.

Tablo 3.8. ϵ , C_L Eğrisinden Seçilen ϵ Değerleri İçin C_M Ve Karşılık Gelen C_L Değerleri.

ϵ ($\text{cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$)	C_L (mM)			
	$C_M = 5 \text{ mM}$	$C_M = 10 \text{ mM}$	$C_M = 15 \text{ mM}$	$C_M = 20 \text{ mM}$
2	0.7	1.4	2.1	2.8
4	1.8	3.1	4.5	6.1
6	2.6	5.0	7.4	10.0
8	3.4	7.1	10.9	14.3
10	4.2	9.1	13.7	20.0
15	5.9	13.9	23.0	38.4
20	7.8	18.4	34.0	60.0

Bölüm 2.3.2. de anlatıldığı şekilde C_L değerlerinin C_M değerlerine göre çizilen doğruların $C_L = 0$ a ekstrapolasyonları $[L]$ değerlerini, eğimleri $\bar{n}$ değerlerini verecektir.

Tablo 3.8. deki değerlere göre C_M değerlerinin C_L değerlerine göre çizilen doğrular ailesinin ϵ nun seçilen küçük değerlerinde yaklaşık olarak sıfırdan geçtiği görüldü. Bunun nedeni $C_L < NC_M$ bölgesinde kompleks oluşumu çok kuvvetli olduğundan, ortamda bulunan serbest ligand derişikliğinin hemen hemen sıfıra yakın olmasıdır. Laboratuvar şartlarında spektrofotometrik ölçümler titrasyon şeklinde yapılamadığından daha yüksek C_L değerlerinde oluşan HNO_2 nin ortamdan uzaklaşması ile ölçümlerde hatalı sonuçlar elde edilmektedir. Gerçekten de daha yüksek ϵ değerleri için saptanan C_M ve C_L değerleri ile çizilen doğrular da sapma görülmektedir(Şekil 3.20.).



Şekil 3.20. Demir(III) nitrit sistemi için C_M , C_L grafiği.

BÖLÜM: 4- SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu araştırmanın sonuçları Tablo 3.9. da toplamıştır.

Tablo 3.9. Nikel(II)-nitrit Ve Demir(III)-nitrit Sistemlerinin 25°C da $V_e I = 1.0$ M İyonik Şiddetteki Oluşum Sabitleri Değerleri. Verilen Yanulgılar % 99.9 Geçerlilik Sınırlarına Denk Gelmektedir.

SİSTEM	j	β_j (M^{-j})	K_j (M^{-1})
Nikel(III)nitrit	1	6 ± 1	6 ± 1
		12 ± 2	2
Demir(III)nitrit	1	$(3.9 \pm 0.7)10^2$	$(3.9 \pm 0.7)10^2$
		$(5 \pm 2)10^3$	12.8 ± 2.9
		$(2.8 \pm 0.6)10^5$	56 ± 12.4

Görüldüğü gibi nikel(II)nitrit sistemi için kullanılan derişiklik aralığında iki tane çekirdekli zayıf kompleks oluşurken, demir(III)nitrit sisteminde üç tane tek çekirdekli daha kuvvetli kompleksler oluşmaktadır.

Yapılan literatür araştırması sonucu nikel(II)nitrit sisteminin oluşum sabitlerini hesaplamaya yönelik bir çalışmaya rastlanmamıştır. Demir(III)nitrit sistemi için literatürde rast-

lanan tek çalışma, yalnız ilk oluşum sabitinin belirlenmesini kapsayan spektrofotometrik bir çalışmadır(26). Bu çalışmada 0.01 M iyonik şiddette ve 25°C da $\beta_1 = 740 \text{ M}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Demir(III)nitrit sisteminin birinci oluşum sabiti için potansiyometrik olarak bulduğumuz $\beta_1 = (3.9 \pm 0.7)10^2 \text{ M}^{-1}$ değeri literatürde rastlanan değerden biraz daha küçüktür. Ancak her iki çalışmada farklı deneysel yöntemlerin kullanıldığı ve farklı iyonik şiddette çalışıldığı göz önüne alınırsa uyuşmanın iyi olduğu görülür.

Nitrit ligandı hem O hem de N atomu üzerinde ortaklaşmış elektron çifti içerdiğinden metal iyonuna azot atomu üzerinden koordine olarak nitro kompleksleri ya da O atomu üzerinden nitrito kompleksleri oluşturabilir. Öte yandan azot atomu içeren ligandlar sulu çözeltide genellikle yumuşak akseptörler ve Co(II), Mn(II), Ni(II) ve Zn(II) gibi ara sınıf metal iyonları ile kompleksler oluştururlar. Bu bakımdan N atomu O atomuna göre daha yumuşak bir donördür ve azot atomu ile yumuşak akseptörler arasındaki tepkime genel olarak ekzotermiktir. Bu sebepten bir ara sınıf akseptör olan Ni(II) iyonu ile nitrit iyonu arasındaki ilgi sonucu büyük bir olasılıkla nitro kompleksleri oluşmaktadır. Öte yandan yük/yarıçap oranı büyük olan demir(III) iyonu daha sert özellik gösterir. Demir(III) iyonu hem azot, hem de oksijen atomu içeren ligandlara karşı ilgi gösterir. Sert akseptörlerin sert donörlerle verdiği tepkimeler genellikle endotermiktir.

Demir(III)nitrit sisteminin üçüncü oluşum sabitinde bir artış görülmektedir, bu artış muhtemelen oktahedral yapıdaki hidrate demir(III) iyonunun nitrit iyonu ile kompleks oluşumu esnasında demir(III) iyonunun koordinasyon küresindeki bir değişmeden kaynaklanmaktadır.

EK-1

Sayısal hesaplar, özel olarak yazılmış bir bilgisayar programı kullanılarak Lund Üniversitesi Bilgisayar Merkezince Univac 1108 bilgisayarı ile gerçekleştirildi. Bu programın buradaki potansiyometrik ölçümlere uygulanışı, Dr. Arvid Sandell (Lund Üniversitesi, Lund, İsveç) tarafından yapıldı.

Potansiyometrik ölçümlere uygulanan ana bilgisayar programı Tablo 1 de verilmiştir. Nikel(II) nitrit sistemi için denge verileri ve iki tane tek çekirdekli kompleks göz önüne alınarak bulunan sonuçlar Tablo 2 de, Demir(III) nitrit sistemi için üç tane tek çekirdekli modele göre bulunan sonuçlar Tablo 3 de verilmiştir.

Tablo 1. Potansiyometrik Ölçme Yöntemine İlişkin Verilerin Uygulanmış Bilgisayar Programı.

```

1010 *** PROGRAM LIGANA. 1984-06-28. A SANUELL.
1020 ***
1030 IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
1040 PARAMETER(KPSE=6,KPSE=25,KPTO=500,KPSTE=6)
1050 *C* KPSE is max number of complexes. KPSE is max number of series.
1060 *C* KPTO is max number of experimental points. KPSTE is max number
1070 *C* of variables to be optimized by STEPI. All these parameters
1080 *C* must (repeat MUST) match parameters in LIGCHI and STEPNY.
1090 *C* because they are used to dimension COMMONS.
1100 LOGICAL BHYDR,BPROT,B10LOG
1110 COMMON/BEDE/SYRK,DOWNT0,BETA(KPSE),SLOPE(KPSE),CHECK(KPSE)
1120 *C* ,ACM(KPTO),ACL(KPTO),ACH(KPTO),AEE(KPTO),AAL(KPTO)
1130 *C* ,CNORM,NBETA,LASK(KPSE),NSERIE,MNN(KPSE),NPUTOT
1140 *C* ,BHYDR,BPROT,B10LOG
1150 COMMON/STEP/CHISQ,X(KPSTE),XMAX(KPSTE),XMIN(KPSTE),DELTA(KPSTE),
1160 *C* DELMIN(KPSTE),ERR(KPSTE,KPSTE),NV,NTRACE,MATRIX,MASK(KPSTE),
1170 *C* JVARY,MAXIT,NF
1180 CHARACTER TEXT80*80
1190 EXTERNAL STEPNY,LIGCHI
1200 *C* Function AURCAP is also used by this program. Invoked by LIGCHI.
1210 CALL DIVSET(-1)
1220 9999 FORMAT(A)
1230 C
1240 C READ statements here *****
1250 READ(*,9999)TEXT80
1260 *C* TEXT80 takes one line of text of 80 characters (positions).
1270 READ*,SYRK,JS,DOWNT0,NBETA,
1280 *C* (BETA(JL),JL=1,NBETA),(LASK(JL),JL=1,NBETA,1),NSERIE
1290 *C*
1300 *C* SYRK is the "dissociation constant" of acid HA. i.e. Ka/molar.
1310 *C* If SYRK is less or equal 0.0, then it is assumed that ligand
1320 *C* is a non-protolyt, and BPROT will be FALSE. Else BPROT will be
1330 *C* put TRUE.
1340 *C* JS is integer and must always be given. If BPROT is FALSE, then
1350 *C* value of JS doesn't matter. If BPROT is TRUE and JS > 0, then
1360 *C* BHYDR is put TRUE, else FALSE. If BHYDR is TRUE, then emf will be
1370 *C* calculated from [H+], else from [L]. Vide infra under CHECK(js)
1380 *C* DOWNT0 sets lower limit for step-lengths in DELMIN in STEPNY.
1390 *C* Try DOWNT0=10-3 or less.
1400 *C* NBETA is the number of stability constants.
1410 *C* BETA(1) takes the guesses of the stability constants.
1420 *C* LASK(1) takes 0 (zero) for optimize, 1 (one) for keep constant.
1430 *C* NSERIE is number of series.
1440 *C*
1450 BPROT=SYRK.GT.0.000

```

```

1460 BHVDR=BPROT.AND.JS.GT.0
1470 DOWNT0=MIN(ABS(DOWNT0),1D-3)
1480 WRITE(*,9990)TEXT0,'In this run DOWNT0 is',DOWNT0
1490 9990 FORMAT(/T2,A//T2,A,1F,DS.2)
1500 IF(NBETA.GT.KPBE.OR.NSERIE.GT.KPSE)THEN
1510 555 WRITE(*,9980)'STOP' ERROR IN DIMENSIONS'',
1520 555 'CHECK PARAMETER STATEMENTS''
1530 9980 FORMAT(/T2,A//T2,A//)
1540 STOP
1550 END IF
1560 NPUTOT=0
1570 DO 10 JS=1,NSERIE,1
1580 C
1590 C READ statement here *****
1600 IF(BPROT)THEN
1610 READ*,SLOPE(JS),CHECK(JS),NNN(JS),
1620 (ACH(JL),ACL(JL),ACH(JL),AEE(JL),JL=NPUTOT+1,NPUTOT+NNN(JS),1)
1630 ELSE
1640 READ*,SLOPE(JS),CHECK(JS),NNN(JS),
1650 (ACM(JL),ACL(JL),AEE(JL),JL=NPUTOT+1,NPUTOT+NNN(JS),1)
1660 END IF
1670 *C
1680 *C SLOPE(JS) is RT/(nF)/volt in this series.
1690 *C CHECK(JS) is reference concentration/molar of ion in question
1700 *C in this series. Note: bene! Emf will be calculated by
1710 *C SLOPE(JS)*LOG(CHECK(JS)/ELL) if BHVDR is FALSE
1720 *C SLOPE(JS)*LOG(CHECK(JS)/ELH) if BHVDR is TRUE
1730 *C which is also critical for sign of AEE(JL). Vide infra!
1740 *C NNN(JS) is number of points in this series.
1750 *C ACM(JL) is total conc./mM of central ion in a point, i.e.
1760 *C [M]+[ML]+[ML2]+[ML3]+...
1770 *C ACL(JL) is total conc./mM of ligand in a point, i.e.
1780 *C [HL]+[LL]+[ML]+2[ML2]+3[ML3]+...
1790 *C where of course [HL]=0, if L is a non-protolyt.
1800 *C ACH(JL) is total conc./mM of acid in a point in case of protolyse,
1810 *C i.e.
1820 *C [H]+[HL]
1830 *C AEE(JL) is e.m.f./mv in a point. Mind the sign(+ or -)! Vide supra!
1840 NPUTOT=NPUTOT+NNN(JS)
1850 IF(NPUTOT.GT.KPTO)GOTO 555
1860 10 CONTINUE
1870 NPU=0
1880 DO 20 JS=1,NSERIE,1
1890 20 21 JA=NPU+1,NNN(JS)+NPU,1
1900 21 22 JA=JA+1,NPU,1

```

841023

LIGANA

```

1910 ACL(JA)=ACL(JA)*10-3
1920 IF(ACL(JA).LE.000)THEN
1930 WRITE(*,9980)'STOP from LIGANA!'.
1940 'CL must not be less than or equal to zero!'
1950 STOP
1960 END IF
1970 IF(BPROT)ACH(JA)=ACH(JA)*10-3
1980 IF(BHYDR.AND.(ACH(JA).LE.000))THEN
1990 WRITE(*,9980)'STOP from LIGANA!'.
2000 'CH must not be less than or equal to zero in this run!'
2010 STOP
2020 END IF
2030 AEE(JA)=AEE(JA)*10-3
2040 AAL(JA)=ACL(JA)
2050 AHA=EXP(-AEE(JA)/SLOPE(JS))*CHECK(JS)
2060 IF((BHYDR.AND.AHA.GT.ACH(JA)).OR.
2070 (.NOT.BHYDR.AND.AHA.GT.ACL(JA)))THEN
2080 WRITE(*,9980)'STOP from LIGANA!'.
2090 'Absurd concentration! SLOPE and CHECK really correct?'
2100 STOP
2110 END IF
2120 CONTINUE
2130 NPU=NNN(JS)+NPU
2140 CONTINUE
2150 WRITE(*,9979)
2160 FORMAT(' START VALUES OF STABILITY CONSTANTS.' /
2170 ' Tag 0 marks parameter to be optimized.' /)
2180 DO 22 JS=1,(NBETA-1)/8+1,1
2190 WRITE(*,9978)(BETA(JA),JA=JS*8-7,MIN(JS*8,NBETA),1)
2200 FORMAT(1P,8D12.3)
2210 WRITE(*,9977)(LASK(JA),JA=JS*8-7,MIN(JS*8,NBETA),1)
2220 FORMAT(18,7I12)
2230 CONTINUE
2240 BIOLOG=.TRUE.
2250 NV=0
2260 DO 30 JA=1,NBETA,1
2270 IF(LASK(JA).EQ.0)THEN
2280 NV=NV+1
2290 IF(BETA(JA).LE.000) BETA(JA)=100
2300 X(NV)=LOG10(BETA(JA))
2310 MASK(NV)=0
2320 END IF
2330 CONTINUE
2340 IF(NV.GT.KPSTE)GOTO 555
2350 NTRACE=0

```

LIGANA

```

2360 MATRIX=30
2370 CNORM=100
2380 DO 40 JL=1,NV,1
2390 DELTAX(JL)=10--1
2400 DELMIN(JL)=DOWNT0
2410 XMAX(JL)=101
2420 XMIN(JL)=-101
2430 CONTINUE
2440 WRITE(*,9981)'Start LOGARITHMIC optimization.'
2450 IF(NTRACE.LT.0)WRITE(*,9981)'No TRACE-LIST will be printed.'
2460 9981 FORMAT(/T2,A)
2470 CALL STEPNY(LIGCHI)
2480 WRITE(*,9981)'Start LINEAR optimization.'
2490 BIOLOG=.FALSE.
2500 NTRACE=0
2510 MATRIX=102
2520 CNORM=INPUTOT-NV)/CHISQ
2530 DO 50 JA=1,NV,1
2540 XMAX(JA)=10101
2550 XMIN(JA)=-10101
2560 X(JA)=101**X(CJA)
2570 * DELTAX(JA)=SORT(ABS(ERR(JA,JA)))/(CNORM)*2D-3
2580 DELTAX(JA)=X(CJA)*DELTAX(JA)*LOG(101)*101
2590 * Approximation of DELTAX(JA)=(101**ABS(DELTAX(JA)*101)-100)*X(JA)
2600 * Version of STEPNY delivering DELTAX()=DX() must be used.
2610 DELMIN(JA)=X(JA)
2620 CONTINUE
2630 CALL STEPNY(LIGCHI)
2640 IF(BPROT)WRITE(*,9970)SYRK
2650 9970 FORMAT(/' ACID CONSTANT',1P,D11.4,'/molar.')
2660 NPU=0
2670 DO 60 JS=1,NSERIE,1
2680 CHK=CHECK(JS)
2690 SLP=SLOPE(JS)
2700 WRITE(*,9960)JS,NNN(JS),CHK,SLP
2710 9960 * FORMAT(/' SERIES',I3,' WITH',I4,' POINTS. CHECK:',1P,
2720 D11.3,' M. SLOPE:',D11.3,' V.')
2730 IF(BPROT)THEN
2740 WRITE(*,9950)
2750 ELSE
2760 WRITE(*,9940)
2770 END IF
2780 DO 61 JA=NPU+1,NPU+NNN(JS),1
2790 IF(BHYDR)THEN
2800 ANA=LOG((AA1(TA)+SYRK)*CHK/(A*H(TA)+SYRK))*CIP

```

841023

LIGANA

```

2810      $      WRITE(*,9930)ACH(JA),ACL(JA),ACH(JA),ACH(JA),AAL(JA),
2820      (ACL(JA)-AAL(JA))/ACH(JA),AEE(JA),AHA,AEE(JA)-AHA
2830      ELSE
2840      AHA=LOG(CHK/AAL(JA))*SLP
2850      WRITE(*,9920)ACH(JA),ACL(JA),AAL(JA),
2860      (ACL(JA)-AAL(JA))/ACH(JA),AEE(JA),AHA,AEE(JA)-AHA
2870      END IF
2880      61      CONTINUE
2890      NPU=NPU+NIN(JB)
2900      60      CONTINUE
2910      9950      FORMAT(7X,'CH/M',10X,'CL/M',10X,'CH/M',9X,'LLJ/M',
2920      6      10X,'NBAR',5X,'EEXP/V',4X,'ECALC/V',6X,'EE-EC')
2930      9940      FORMAT(7X,'CH/M',10X,'CL/M',9X,'LLJ/M',
2940      8      10X,'NBAR',5X,'EEXP/V',4X,'ECALC/V',6X,'EE-EC')
2950      9930      FORMAT(I2,1P,D10,3,4D14,3,DP,3F11.5)
2960      9920      FORMAT(I2,1P,D10,3,4D14,3,DP,3F11.5)
2970      WRITE(*,9910)NPUTOT,SQRT(ABS(CHISO/(NPUTOT-NU)))
2980      9910      FORMAT(/, 'NUMBER OF POINTS:',15,X,'SQRT(CHISO/DEGREES',
2990      8      ' OF FREEDOM) =',1P,D14,7)
3000      END

```

Tablo 2. Nikel(II) nitrit Sistemi İçin Denge Verileri Ve İki Tane Tek Çekirdekli Kompleks Oluşumu Göz Öndre Alınarak Bulunan Sonuçlar.

	CM/M	CH/M	V/LIT	CL/M	L/M	NBAR/L	NBAR	EEXP/V	ECALC/V	EE-EC
148	.0400	.0400	.0020	.082967	3.6068-002	5.5520+000	.20025	.00300	.00269	.00031
149	.0400	.0400	.0030	.114916	6.2398-002	5.2756+000	.32919	-.01110	-.01108	-.00002
150	.0400	.0400	.0040	.142318	8.5543-002	5.0417+000	.43128	-.01930	-.01908	-.00022
151	.0400	.0400	.0050	.166080	1.0594-001	4.8449+000	.51324	-.02470	-.02451	-.00019
152	.0400	.0400	.0060	.186881	1.2400-001	4.6785+000	.58015	-.02880	-.02852	-.00028
153	.0400	.0400	.0070	.205242	1.4011-001	4.5367+000	.63563	-.03200	-.03163	-.00037
154	.0400	.0400	.0080	.221570	1.5454-001	4.4149+000	.68229	-.03450	-.03413	-.00037
155	.0400	.0400	.0090	.236183	1.6755-001	4.3093+000	.72202	-.03650	-.03620	-.00030
156	.0400	.0400	.0100	.249339	1.7932-001	4.2171+000	.75621	-.03830	-.03793	-.00037
157	.0400	.0400	.0120	.272072	1.9980-001	4.0641+000	.81199	-.04090	-.04069	-.00021
158	.0400	.0400	.0140	.291024	2.1699-001	3.9425+000	.85549	-.04290	-.04280	-.00010
159	.0400	.0400	.0160	.307066	2.3163-001	3.8437+000	.89032	-.04450	-.04447	-.00003
160	.0400	.0400	.0180	.320821	2.4424-001	3.7620+000	.91881	-.04570	-.04583	-.00013
161	.0400	.0400	.0200	.332745	2.5520-001	3.6933+000	.94254	-.04690	-.04695	-.00005
162	.0400	.0400	.0200	.332745	2.5520-001	3.6933+000	.94254	-.04690	-.04695	-.00005
163	.0400	.0400	.0070	.291024	2.1699-001	3.9425+000	.85549	-.04220	-.04280	.00060
164	.0400	.0400	.0080	.307066	2.3163-001	3.8437+000	.89032	-.04380	-.04447	.00067
165	.0400	.0400	.0090	.320821	2.4424-001	3.7620+000	.91881	-.04530	-.04583	.00053
166	.0400	.0400	.0100	.332745	2.5520-001	3.6933+000	.94254	-.04650	-.04695	.00045
167	.0400	.0400	.0120	.352392	2.7335-001	3.5843+000	.97977	-.04820	-.04871	.00051
168	.0400	.0400	.0140	.367908	2.8775-001	3.5018+000	1.00763	-.04940	-.05002	.00062
169	.0400	.0400	.0160	.380472	2.9944-001	3.4373+000	1.02925	-.05030	-.05104	.00074
170	.0400	.0400	.0180	.390854	3.0913-001	3.3854+000	1.04651	-.05120	-.05186	.00066
171	.0400	.0400	.0200	.399576	3.1728-001	3.3428+000	1.06060	-.05190	-.05253	.00063
172	.0600	.0300	.0010	.045237	1.2945-002	5.7981+000	.07505	.02000	.02039	-.00039
173	.0600	.0300	.0020	.082967	4.0374-002	5.5063+000	.22231	.00840	-.00752	-.00088
174	.0600	.0300	.0030	.114916	6.4933-002	5.2495+000	.34087	.02040	-.01948	-.00092
175	.0600	.0300	.0040	.142318	8.6543-002	5.0318+000	.43547	.02770	-.02676	-.00094
176	.0600	.0300	.0050	.166080	1.0564-001	4.8476+000	.51211	.03270	-.03183	-.00087
177	.0600	.0300	.0060	.186881	1.2262-001	4.6910+000	.57520	.03660	-.03562	-.00098
178	.0600	.0300	.0070	.205242	1.3779-001	4.5567+000	.62788	.03950	-.03860	-.00090
179	.0600	.0300	.0080	.221570	1.5143-001	4.4408+000	.67245	-.04180	-.04100	-.00080
180	.0600	.0300	.0090	.236183	1.6374-001	4.3399+000	.71059	-.04390	-.04300	-.00090
181	.0600	.0300	.0100	.249339	1.7490-001	4.2514+000	.74357	-.04560	-.04468	-.00092
182	.0600	.0300	.0120	.272072	1.9437-001	4.1038+000	.79765	-.04810	-.04738	-.00072
183	.0600	.0300	.0140	.291024	2.1077-001	3.9858+000	.84007	-.05000	-.04945	-.00055
184	.0600	.0300	.0160	.307066	2.2475-001	3.8896+000	.87419	-.05170	-.05109	-.00061
185	.0600	.0300	.0180	.320821	2.3682-001	3.8097+000	.90221	-.05300	-.05243	-.00057
186	.0600	.0300	.0200	.332745	2.4733-001	3.7423+000	.92561	-.05410	-.05354	-.00056
187	.0600	.0300	.0050	.249339	1.7490-001	4.2514+000	.74357	-.04460	-.04468	-.00008
188	.0600	.0300	.0060	.272072	1.9437-001	4.1038+000	.79765	-.04740	-.04738	-.00002
189	.0600	.0300	.0070	.291024	2.1077-001	3.9858+000	.84007	-.04950	-.04945	-.00005
190	.0600	.0300	.0080	.307066	2.2475-001	3.8896+000	.87419	-.05110	-.05109	-.00001

Table 2. (Contd.)

840430

191	.0600	.0300	.0090	.320821	2.3682-001	3.8097+000	.90221	-.05260	-.05243	-.00017
192	.0600	.0300	.0100	.322745	2.4733-001	3.7423+000	.92561	-.05370	-.05354	-.00016
193	.0600	.0300	.0120	.352392	2.6476-001	3.6352+000	.96245	-.05540	-.05528	-.00012
194	.0600	.0300	.0140	.367908	2.7861-001	3.5538+000	.99012	-.05670	-.05659	-.00011
195	.0600	.0300	.0160	.380472	2.8988-001	3.4899+000	1.01164	-.05760	-.05760	.00000
196	.0600	.0300	.0180	.390854	2.9923-001	3.4384+000	1.02886	-.05840	-.05842	.00002
197	.0600	.0300	.0200	.399576	3.0710-001	3.3961+000	1.04295	-.05910	-.05908	.00002
198	.0600	.0600	.0050	.249339	1.4973-001	4.4550+000	.66703	-.02320	-.02291	.00029
199	.0600	.0600	.0060	.272072	1.6888-001	4.2988+000	.72596	-.02680	-.02598	.00062
200	.0600	.0600	.0070	.291024	1.8502-001	4.1736+000	.77221	-.02910	-.02831	.00079
201	.0600	.0600	.0080	.307066	1.9881-001	4.0713+000	.80941	-.03110	-.03015	.00095
202	.0600	.0600	.0090	.320821	2.1072-001	3.9862+000	.83995	-.03270	-.03164	.00106
203	.0600	.0600	.0100	.332745	2.2110-001	3.9144+000	.86545	-.03380	-.03287	.00093
204	.0600	.0600	.0120	.352392	2.3831-001	3.8000+000	.90559	-.03550	-.03478	.00072
205	.0600	.0600	.0140	.367908	2.5201-001	3.7131+000	.93572	-.03700	-.03621	.00079
206	.0600	.0600	.0160	.380472	2.6316-001	3.6448+000	.95916	-.03800	-.03732	.00068
207	.0600	.0600	.0180	.390854	2.7241-001	3.5898+000	.97789	-.03890	-.03821	.00067
208	.0600	.0600	.0200	.399576	2.8020-001	3.5446+000	.99321	-.03950	-.03893	.00057
209	.0600	.1200	.0060	.186881	5.2311-002	5.3805+000	.28146	-.02240	.02159	.00081
210	.0600	.1200	.0070	.205242	6.6263-002	5.2359+000	.36694	.01620	.01562	.00058
211	.0600	.1200	.0080	.221570	7.8928-002	5.1075+000	.40312	.01170	.01119	.00051
212	.0600	.1200	.0090	.236183	9.0438-002	4.9936+000	.45161	.00820	.00773	.00047
213	.0600	.1200	.0100	.249339	1.0093-001	4.8923+000	.49376	.00530	.00495	.00035
214	.0600	.1200	.0120	.272072	1.1930-001	4.7210+000	.56324	.00120	.00069	.00051
215	.0600	.1200	.0140	.291024	1.3486-001	4.5823+000	.61795	-.00190	-.00243	.00053
216	.0600	.1200	.0160	.307066	1.4817-001	4.4681+000	.66204	-.00420	-.00484	.00064
217	.0600	.1200	.0180	.320821	1.5969-001	4.3726+000	.69828	-.00600	-.00675	.00075
218	.0600	.1200	.0200	.332745	1.6976-001	4.2918+000	.72856	-.00750	-.00831	.00081
219	.0600	.1200	.0060	.272072	1.1930-001	4.7210+000	.56324	.00040	.00069	-.00029
220	.0600	.1200	.0070	.291024	1.3486-001	4.5823+000	.61795	-.00260	-.00243	-.00017
221	.0600	.1200	.0080	.307066	1.4817-001	4.4681+000	.66204	-.00520	-.00484	-.00036
222	.0600	.1200	.0090	.320821	1.5969-001	4.3726+000	.69828	-.00700	-.00675	-.00025
223	.0600	.1200	.0100	.332745	1.6976-001	4.2918+000	.72856	-.00860	-.00831	-.00029
224	.0600	.1200	.0120	.352392	1.8648-001	4.1626+000	.77623	-.01060	-.01071	.00011
225	.0600	.1200	.0140	.367908	1.9980-001	4.0640+000	.81201	-.01220	-.01247	.00027
226	.0600	.1200	.0160	.380472	2.1067-001	3.9865+000	.83983	-.01340	-.01382	.00042
227	.0600	.1200	.0180	.390854	2.1969-001	3.9240+000	.86206	-.01440	-.01490	.00050
228	.0600	.1200	.0200	.399576	2.2730-001	3.8725+000	.88023	-.01520	-.01577	.00057
229	.0800	.0800	.0050	.249339	1.2368-001	4.6814+000	.57900	-.01010	-.01065	.00055
230	.0800	.0800	.0060	.272072	1.4144-001	4.5252+000	.64007	-.01380	-.01407	.00027
231	.0800	.0800	.0070	.291024	1.5648-001	4.3989+000	.68834	-.01640	-.01664	.00024
232	.0800	.0800	.0080	.307066	1.6936-001	4.2949+000	.72739	-.01860	-.01866	.00006
233	.0800	.0800	.0090	.320821	1.8051-001	4.2080+000	.75958	-.02020	-.02029	.00009
234	.0800	.0800	.0100	.332745	1.9025-001	4.1343+000	.78656	-.02170	-.02164	-.00006
235	.0800	.0800	.0120	.352392	2.0645-001	4.0163+000	.82918	-.02360	-.02372	.00012

Table 2. (1-u.v.m).

840430

236	.0800	.0800	.0140	.367908	2.1938-001	3.9261+000	.86130	-.02510	-.02528	.00018
237	.0800	.0800	.0160	.380472	2.2992-001	3.8550+000	.88635	-.02630	-.02648	.00018
238	.0800	.0800	.0180	.390854	2.3868-001	3.7976+000	.90643	-.02730	-.02743	.00013
239	.0800	.0800	.0200	.399576	2.4608-001	3.7503+000	.92287	-.02800	-.02821	.00021
240	.0800	.0400	.0050	.166080	9.0411-002	4.9939+000	.45150	-.01970	-.02048	.00078
241	.0800	.0400	.0060	.186881	1.0614-001	4.8429+000	.51404	-.02390	-.02456	.00066
242	.0800	.0400	.0070	.205242	1.2025-001	4.7124+000	.56666	-.02720	-.02774	.00054
243	.0800	.0400	.0080	.221570	1.3296-001	4.5989+000	.61147	-.02970	-.03030	.00060
244	.0800	.0400	.0090	.236183	1.4447-001	4.4994+000	.65001	-.03190	-.03241	.00051
245	.0800	.0400	.0100	.249339	1.5492-001	4.4117+000	.68349	-.03370	-.03420	.00050
246	.0800	.0400	.0120	.272072	1.7321-001	4.2646+000	.73868	-.03650	-.03705	.00055
247	.0800	.0400	.0140	.291024	1.8866-001	4.1462+000	.78223	-.03860	-.03923	.00063
248	.0800	.0400	.0160	.307066	2.0188-001	4.0491+000	.81741	-.04030	-.04096	.00066
249	.0800	.0400	.0180	.320821	2.1330-001	3.9681+000	.84640	-.04170	-.04236	.00066
250	.0800	.0400	.0200	.332745	2.2327-001	3.8996+000	.87068	-.04280	-.04353	.00073
251										

252 NUMBER OF POINTS: 102 SORT(CHISO/DEGREES OF FREEDOM) = 1.0000000+000

Tablo 3. Demir(III) nitrit Sistemi İçin Denge Verileri Ve Uç Tane Tek Çekirdekli Kompleks Oluşumu Göz Önüne Alınarak Bulunan Sonuçlar.

	CM/M	CH/M	V/LIT	CL/M	L/M	NBAR/L	NBAR	EEXP/V	ECALC/V	EE-EC
171	.0050	.0603	.0005	.023690	5.9683-004	3.1930+002	.19057	.09367	.09359	.00008
172	.0050	.0603	.0006	.026161	7.8908-004	3.0248+002	.23868	.09075	.09072	.00003
174	.0050	.0603	.0007	.032549	1.0230-003	2.8442+002	.29094	.08757	.08761	.00004
175	.0050	.0603	.0008	.036856	1.3118-003	2.6508+002	.34773	.08395	.08423	.00028
176	.0050	.0603	.0009	.041085	1.6742-003	2.4522+002	.40939	.08025	.08054	.00029
177	.0050	.0603	.0010	.045237	2.1365-003	2.2280+002	.47621	.07610	.07648	.00038
178	.0050	.0603	.0011	.049314	2.7345-003	2.0054+002	.54837	.07150	.07204	.00054
179	.0050	.0603	.0012	.053319	3.5154-003	1.7804+002	.62586	.06660	.06719	.00059
180	.0050	.0603	.0013	.057254	4.5337-003	1.5626+002	.70845	.06145	.06200	.00055
181	.0050	.0603	.0014	.061119	5.8394-003	1.3628+002	.79577	.05625	.05659	.00034
182	.0050	.0603	.0015	.064918	7.4563-003	1.1901+002	.88735	.05105	.05116	.00011
183	.0050	.0603	.0016	.068652	9.3673-003	1.0490+002	.98261	.04605	.04594	.00011
184	.0050	.0603	.0017	.072322	1.1521-002	9.3800+001	1.08068	.04135	.04110	.00025
185	.0050	.0603	.0018	.075930	1.3855-002	8.5189+001	1.18028	.03715	.03672	.00043
186	.0050	.0603	.0019	.079478	1.6313-002	7.8457+001	1.27986	.03325	.03279	.00046
187	.0050	.0603	.0020	.082967	1.8854-002	7.3081+001	1.37785	.02985	.02928	.00057
188	.0050	.0603	.0025	.099578	3.2068-002	5.6364+001	1.80749	.01655	.01619	.00036
189	.0100	.1147	.0014	.061576	1.0388-003	2.8327+002	.29427	.10415	.10391	.00024
190	.0100	.1147	.0016	.069156	1.3166-003	2.6478+002	.34861	.10080	.10068	.00012
191	.0100	.1147	.0018	.076479	1.6582-003	2.4536+002	.40685	.09720	.09719	.00001
192	.0100	.1147	.0020	.083556	2.0853-003	2.2508+002	.46936	.09325	.09340	.00015
193	.0100	.1147	.0022	.090401	2.6284-003	2.0412+002	.53653	.08916	.08927	.00011
194	.0100	.1147	.0024	.097025	3.3304-003	1.8282+002	.60885	.08459	.08476	.00017
195	.0100	.1147	.0026	.103437	4.2487-003	1.6168+002	.68694	.07974	.07985	.00011
196	.0100	.1147	.0028	.109649	5.4539-003	1.4147+002	.77159	.07444	.07457	.00013
197	.0100	.1147	.0030	.115669	7.0159-003	1.2310+002	.86369	.06905	.06902	.00003
198	.0100	.1147	.0032	.121507	8.9755-003	1.0739+002	.96387	.06352	.06342	.00010
199	.0100	.1147	.0034	.127169	1.1319-002	9.4689+001	1.07176	.05850	.05802	.00048
200	.0100	.1147	.0036	.132665	1.3981-002	8.4796+001	1.18550	.05356	.05300	.00056
201	.0100	.1147	.0038	.138001	1.6937-002	7.7147+001	1.30206	.04905	.04847	.00058
202	.0100	.1147	.0040	.143184	1.9937-002	7.1131+001	1.41816	.04475	.04442	.00033
203	.0100	.1147	.0042	.148221	2.3107-002	6.6255+001	1.53093	.04115	.04080	.00035
204	.0100	.1147	.0044	.153118	2.6350-002	6.2173+001	1.63827	.03775	.03756	.00019
205	.0100	.1147	.0046	.157880	2.9644-002	5.8657+001	1.73882	.03485	.03464	.00021
206	.0100	.1147	.0048	.162514	3.2970-002	5.5563+001	1.83188	.03205	.03200	.00005
207	.0100	.1147	.0050	.167023	3.6314-002	5.2795+001	1.91721	.02955	.02959	.00004
208	.0100	.1147	.0052	.172493	4.0505-002	4.9703+001	2.01323	.02675	.02685	.00010
209	.0100	.1147	.0055	.177866	4.4690-002	4.6948+001	2.09808	.02425	.02439	.00014
210	.0100	.1147	.0060	.187876	5.2980-002	4.2249+001	2.23835	.01995	.02011	.00016
211	.0100	.1147	.0065	.197352	6.1088-002	3.8414+001	2.34664	.01645	.01651	.00006

Tablo 3. (Devam).

840430

212	.0100	.1147	.0070	.206271	6.8951-002	3.5253+001	2.43074	.01355	.01345	.00010
213	.0100	.1147	.0080	.222618	8.3816-002	3.0417+001	2.54942	.00945	.00850	.00095
214	.0150	.1570	.0022	.090401	1.1954-003	2.7252+002	3.2577	.11068	.11010	.00058
215	.0150	.1570	.0024	.097025	2.3915-003	2.6024+002	3.6212	.10840	.10793	.00047
216	.0150	.1570	.0026	.103437	1.6142-003	2.4768+002	3.9981	.10598	.10567	.00031
217	.0150	.1570	.0028	.109649	1.8688-003	2.3487+002	4.3693	.10350	.10331	.00019
218	.0150	.1570	.0030	.115669	2.1617-003	2.2184+002	4.7955	.10092	.10083	.00009
219	.0150	.1570	.0032	.121507	2.5008-003	2.0864+002	5.2178	.09816	.09824	.00008
220	.0150	.1570	.0034	.127169	2.8959-003	1.9535+002	5.6572	.09544	.09552	.00008
221	.0150	.1570	.0036	.132665	3.3590-003	1.8206+002	6.1154	.09220	.09245	.00045
222	.0150	.1570	.0038	.138001	3.9046-003	1.6888+002	6.5942	.08938	.08964	.00026
223	.0150	.1570	.0040	.143184	4.5492-003	1.5598+002	7.0959	.08608	.08649	.00041
224	.0150	.1570	.0042	.148221	5.3115-003	1.4353+002	7.6235	.08267	.08320	.00053
225	.0150	.1570	.0044	.153118	6.2098-003	1.3173+002	8.1801	.07930	.07979	.00049
226	.0150	.1570	.0046	.157880	7.2599-003	1.2079+002	8.7690	.07580	.07631	.00051
227	.0150	.1570	.0048	.162514	8.4715-003	1.1087+002	9.3922	.07235	.07281	.00046
228	.0150	.1570	.0050	.167023	9.8449-003	1.0209+002	1.00502	.06895	.06934	.00039
229	.0150	.1570	.0052	.171414	1.1371-002	9.4459+001	1.07405	.06556	.06597	.00041
230	.0150	.1570	.0054	.175890	1.3031-002	8.7924+001	1.14577	.06232	.06274	.00042
231	.0150	.1570	.0056	.179856	1.4805-002	8.2360+001	1.21938	.05930	.05969	.00039
232	.0150	.1570	.0058	.183917	1.6671-002	7.7618+001	1.29397	.05639	.05683	.00044
233	.0150	.1570	.0060	.187876	1.8609-002	7.3546+001	1.36862	.05366	.05416	.00050
234	.0150	.1570	.0062	.191737	2.0603-002	7.0013+001	1.44249	.05125	.05167	.00042
235	.0150	.1570	.0064	.195503	2.2641-002	6.6907+001	1.51485	.04885	.04936	.00051
236	.0150	.1570	.0066	.199179	2.4713-002	6.4141+001	1.59512	.04665	.04720	.00055
237	.0150	.1570	.0068	.202767	2.6811-002	6.1648+001	1.65286	.04465	.04519	.00054
238	.0150	.1570	.0070	.206271	2.8931-002	5.9376+001	1.71777	.04265	.04331	.00066
239	.0150	.1570	.0075	.214678	3.4289-002	5.4435+001	1.86649	.03825	.03908	.00083
240	.0150	.1570	.0080	.222618	3.9688-002	5.0278+001	1.99540	.03455	.03543	.00088
241	.0150	.1570	.0085	.230128	4.5082-002	4.6704+001	2.10550	.03135	.03223	.00088
242	.0150	.1570	.0090	.237242	5.0432-002	4.3599+001	2.19879	.02855	.02941	.00086
243	.0150	.1570	.0095	.243990	5.5706-002	4.0886+001	2.27758	.02615	.02690	.00075
244	.0150	.1570	.0100	.250401	6.0880-002	3.9505+001	2.34416	.02415	.02466	.00051
245	.0150	.1570	.0110	.262304	7.0855-002	3.4557+001	2.46857	.02055	.02082	.00027
246	.0150	.1570	.0120	.273125	8.0269-002	3.1456+001	2.52497	.01775	.01766	.00009
247	.0150	.1570	.0130	.283002	8.9094-002	2.8983+001	2.58219	.01565	.01501	.00064
248	.0200	.2143	.0040	.143184	1.4928-003	2.8356+002	4.1230	.11363	.11392	.00071
249	.0200	.2143	.0045	.155516	2.1075-003	2.2413+002	4.7234	.10986	.10927	.00059
250	.0200	.2143	.0050	.167023	2.6125-003	2.0468+002	5.3472	.10586	.10544	.00042
251	.0200	.2143	.0055	.177786	3.2346-003	1.8542+002	5.9975	.10170	.10139	.00031
252	.0200	.2143	.0060	.187876	4.0086-003	1.6662+002	6.6793	.09718	.09711	.00007
253	.0200	.2143	.0065	.197352	4.9776-003	1.4866+002	7.3998	.09273	.09259	.00014
254	.0200	.2143	.0070	.206271	6.1898-003	1.3197+002	8.1683	.08800	.08786	.00014
255	.0200	.2143	.0075	.214678	7.6883-003	1.1700+002	8.9951	.08352	.08302	.00050

R E F E R A N S L A R

- (1) Smith, R.M. and Martell, A.E., Critical Stability Constants, Vol. 4, Plenum Press, London 1976.
- (2) Hartley, F.R., Burgess, C., Alcock, R., Solution Equilibria, Ellis Horwood Limited, Great Britain, 1980.
- (3) Castellan, G.W., Physical Chemistry, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Tokyo 1964.
- (4) Cotton, A.F. and Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley and Sons, Inc., U.S.A., 1980.
- (5) Fronaeus, S., in Jonassen, H.B. and Weissberger, A., Technique of Inorg. Chem., Vol. 1, Chapt. 1, Interscience Publishers, U.S.A., 1963.
- (6) Fronaeus, S., Komplexsystem hos koppar (Diss.), Gleerupska bokhandeln, Lund, 1948.
- (7) Leden, I., Potentiometrisk undersökning av några kadmium-salters komplexitet (Diss.), Gleerupska bokhandeln, Lund, 1943.
- (8) Bjerrum, J., Metal Ammine Formation in Aqueous Solution (Diss.), P. Haase and Son, Copenhagen, 1941.
- (9) Rossotti, F.J.C. and Rossotti, H., The Determination of Stability Constants, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., U.S.A., 1961.

- (10) Sullivan, J.C. and Hindman, J.C., " An Analysis of the General Mathematical Formulations for the Calculation of Association Constants of Complex-ion Systems.", J. Am. Chem. Soc. 74, (1952), 6091-6.
- (11) Leden, I., " Potentiometric Measurements for the Determination of Complex Ions in Cadmium Salt Solutions. ", Z. Physik. Chem. A 188, (1941), 160-81.
- (12) Yatsimirskii, K.B. and Vasilev, V.P., Instability Constants of Complex Compounds., Pergamon Press, Oxford, 1960.
- (13) Johansson, L., " On the Use and Misuse of the Spectrophotometric Method for the Study of Inner-and Outer-Sphere Complexes in Solution. ", Acta. Chem. Scand., 25, (1971), 3569-76.
- (14) Burgess, J., Metal Ions in Solution., Ellis Horwood Limited., Great Britain, 1978.
- (15) Irving, H.M. and Williams, R.J.P., " Stability of Transition Metal Complexes. ", J. Chem. Soc. (1953), 3192-210.
- (16) Ahrlund, S., Chatt, J., and Davies, N.R. " The Relative Affinities of Ligand Atoms for Acceptor Molecules and Ions. ", Quart. Rev., 12, (1958), 265-76.
- (17) Pearson, R.G., " Acids and Bases. ", Science, 151 (3707), (1966), 1721-7.
- (18) Ahrlund, S., " Thermodynamics of the Stepwise Formation of Metal-Ion Complexes in Aqueous Solution. ", Struct. and Bonding. (Berlin), 15, (1973), 167-88.

- (19) Ahrland, S. " Thermodynamics of Complex Formation Between Hard and Soft Acceptors and Donors. ", Struct. and Bonding, (Berlin), 5, (1968), 118-147.
- (20) Basolo, F., Ralph, G.P., Mechanisms of Inorganic Reactions, John Wiley and Sons, Inc., U.S.A., 1965.
- (21) Vogel, A.I., Quantitative Inorganic Analysis, Longmans, Great Britain, 1962.
- (22) Anton, A., Dodd, J.G., and Harvey, Jr. A.E., " Spectrophotometric Determination of Azide With Ferric Perchlorate. ", Anal. Chem., 32, (1960), 1209-10.
- (23) Brown, A.S., " A Type of Silver Chloride Electrode Suitable for Use in Dilute Solutions. ", J. Am. Chem. Soc., 56, (1934), 646-7.
- (24) Lumme, P. and Tummavuori, J. " Potentiometric Determination of the Ionization Constant of Nitrous Acid in Aqueous Sodium Perchlorate Solutions at 25°C. ", Acta. Chem. Scand., 19, (1965), 617-21.
- (25) Wu-Hsiung, H., " Spectrophotometric Determination of the Dissociation Constant of Nitrous Acid. ", Proc. Natl. Sci. Counc., Part 1, (Taiwan), 10, (1977), 175-93.
- (26) Zhuravleva, O.S., Berdnikov, V.M., " On Complex Formation of Iron(III) With Nitrite Anion in Aqueous Solution. ", Koord. Khim., 2(1), (1976), 9-13.

Analitik Kimya Ana Bilim Dalına katıldığım günden bugüne kadar değerli önerilerinden her zaman yararlandığım, bana bu çalışmayı yapma olanağı sağlayan Sayın Hocam Prof.Dr.Ertuğrul AYÇA'ya, çalışmamın her safhasındaki değerli yardımları ile bu araştırmaya büyük emeği geçen Sayın Hocam Doç.Dr.Efraim AVŞAR'a, tezimi hazırlarken şekillerin çizimindeki yardımları için Kim. Müh. Sayın Saliha ÖZEN'e, tezimi daktilo eden Sayın Çiğdem HİVEL'e teşekkür ederim.

Bedia ERİM

ÖZGEÇMİŞ

8.3.1957 de İzmir'de doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimi İstanbul'da tamamlayarak, 1974 yılında İ.Ü. Kimya Fakültesi'ne girdim. 1978 yılında lisans öğrenimimi, 1979 yılında yüksek lisans öğrenimimi bitirdim. 1979-1980 öğrenim döneminde Boğaziçi Üniversitesi Yabancı Dil Hazırlık Okuluna devam ettim. 1980 yılında İ.T.Ü. Kimya Fakültesine asistan olarak girdim. Halen İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Ana Bilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.

T. G.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi