

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

**ALİZARİN (1,2 DİHİDROKSİ ANTRAKİNON)’İN
ASİT SABİTLERİNİN TAYİNİ VE KOORDİNASYON
BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUM KOŞULLARININ
İNCELENMESİ**

**İhsan BAPLI
(Kimya Öğretmeni)**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Yrd.Doç.Dr. Dilek BİLGİÇ
Yrd.Doç.Dr. Serap KARADERİ**

İSTANBUL 2006

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

**ALİZARİN (1,2 DİHİDROKSİ ANTRAKİNON)’İN
ASİT SABİTLERİNİN TAYİNİ VE KOORDİNASYON
BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUM KOŞULLARININ
İNCELENMESİ**

İhsan BAPLI
(Kimya Öğretmeni)
(141100120020009)

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

DANIŞMAN
Yrd.Doç.Dr. Dilek BİLGİÇ
Yrd.Doç.Dr. Serap KARADERİ

İSTANBUL 2006

ÖNSÖZ

Çalışmamın hazırlanmasında ve tüm aşamasında bilimsel bilgi, beceri ve deneyimlerini sabır ve hoşgörüyle bana aktaran ve benden desteğini hiç esirgemeyen değerli danışmanlarım Yard. Doç. Dr. Dilek BİLGİÇ ve Yard. Doç. Dr. Serap KARADERİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma için gerekli ortamı temin eden, her türlü yardımı sağlayan hocam Sayın Prof. Dr. Adnan AYDIN ve Sayın Prof. Dr. Emre DÖLEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Irwing- Rossotti yöntemini uygulamaya geçirerek çalışmalarımızda büyük kolaylık sağlayan hocam Sayın Prof. Dr. Mürşit PEKİN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam sırasında destek ve katkılarından dolayı hocam Arş. Gör. Beril ANILANMERT'e teşekkür ederim.

Bu zaman zarfında Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Bölümündeki tüm hocalarıma yardım ve katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca desteğini benden esirgemeyen ve sabırla yardımcı olan sevgili arkadaşım Derya YANIK'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA NO</u>
ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	VI
ŞEKİL LİSTESİ.....	VIII
TABLO LİSTESİ.....	IX
BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM II. GENEL BÖLÜM.....	3
II.1.BOYARMADDE KİMYASI.....	3
II.1.1.Boyarmaddeler.....	3
II.1.2.Antrakininonlar ve özellikleri.....	5
II.1.3.Alizarin.....	8
II.1.4.Kökboya “ <i>Rubia tinctorum</i> ”.....	11
II.2.KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUMU VE KARARLILIĞI...14	
II.2.1.Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığı	14
II.2.2.Kararlılık Sabitleri.....	15
II.3.KARARLILIK SABİTLERİNİN TAYİNİNDE KULLANILAN POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLER	17
II.3.1.Bjerrum Yöntemi.....	17
II.3.2.Calvin – Bjerrum Yöntemi	22
II.3.3.Irwing-Rossotti Yöntemi.....	23
II.4.VERİLEN BİR pH’DA ORTAMDAKİ TÜRLERİN KONSANTRASYONLARININ HESAPLANMASI	29
II.5. KOŞULLU OLUŞUM SABİTLERİ.....	32
II.6. IŞIĞIN ABSORBSİYONU VE SPEKTROSKOPİ.....	36
II.6.1. Lambert-Beer Yasası.....	37
II.6.2. Moleküler Absorbsiyon ve Emisyon.....	39
BÖLÜM III . TEZ ÇALIŞMALARI.....	41
III.1. ARAŞTIRMA ARAÇLARI VE KİMYASALLARI.....	41
III.1.1.Kullanılan Cihazlar	41
III.1.2.Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	41
III.2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	41

III.2.1. Protonlanma Sabitlerinin Tayini.....	41
III.2.2. Alizarinden türeyen türlerin bağıl bollukları.....	43
III.2.3. Alizarinin metal komplekslerinin kararlılık sabitlerinin tayini ..	49
III.2.3.1. Ca(II)- Alizarin kompleksinin incelenmesi.....	52
III.2.3.2. Mg(II)-Alizarin kompleksinin incelenmesi.....	58
III.2.3.3. Al(III)-Alizarin kompleksinin incelenmesi.....	64
III.2.3.4. Zn(II)-Alizarin kompleksinin incelenmesi.....	69
III.2.3.5. Spektrofotometre ile Yapılan Çalışmalar.....	74
 BÖLÜM IV. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME.....	80
 KAYNAKLAR.....	84
 ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

ALİZARİN (1,2 DİHİDROKSİ ANTRAKİNON)'İN ASİT SABİTLERİNİN TAYİNİ VE KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN OLUŞUM KOŞULLARININ İNCELENMESİ

Alizarin Antrakinoid boyarmadde grubunun ana maddesi 1,2dihidroksi antrakinondan ibaret olan, tekstil, gıda ve tıp sektöründe kullanılan sarımsı kahverengi ve suda az çözünen bir boyarmaddedir. *Rubia tinctorum* bitkisinin kökünde bulunur. Bu bitki 50-80 cm uzunluğunda olan gövdesi köşeli ve sert dikenlidir.

Bu çalışmada Alizarin'in Kalsiyum(II), Magnezyum(II), Alüminyum(III), Çinko(II) ile oluşturduğu kararlılık sabitleri Calvin-BJERRUM ve IRWING- ROSSOTTİ yöntemleri kullanılarak potansiyometrik yoldan tayin edildi. Protonlanma sabitleri ve buna bağlı olarak asit sabitleri;

$$\text{Log}K_1 = \text{p}K_2 = 8,09 ;$$

$$\text{Log}K_2 = \text{p}K_1 = 5,91$$

olarak bulundu. Oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri hesaplandı. Buradan kompleksleşmenin ortaya çıktığı pH aralıkları bulundu.

Kalsiyum(II)-Alizarin kompleksi için;

$$n = 0,5 \text{ için; } \text{Log}K_1 = 4,58 \quad ; \quad K_1 = 3,80.10^4$$

olmak üzere bir tane oluşum sabitin bulunması Kalsiyum(II)-Alizarin kompleksinin Metal/Ligand= 1/1 bileşiminde olduğunu göstermektedir.

Magnezyum(II)-Alizarin kompleksi için;

$$n = 0,5 \text{ için; } \text{Log}K_1 = 4,96 \quad ; \quad K_1 = 9,12.10^4$$

olmak üzere bir tane oluşum sabitin bulunması Magnezyum(II)-Alizarin kompleksinin Metal/Ligand=1/1 bileşiminde olduğunu göstermektedir.

Alüminyum(III)-Alizarin kompleksi için;

$$n= 0,5 \text{ için; } \text{Log}K_1=10,88 \quad ; \quad K_1= 7,59.10^{10}$$

$$n= 1,5 \text{ için; } \text{Log}K_2=10,31 \quad ; \quad K_2= 2,04.10^{10}$$

olmak üzere iki tane arabasamak oluşum sabitin bulunması Alüminyum(III)-Alizarin kompleksinin Metal/Ligand= 1/2 bileşiminde olduğunu göstermektedir.

Çinko(II)-Alizarin kompleksi için;

$$n= 0,5 \text{ için; } \text{Log}K_1=11,34 \quad ; \quad K_1= 2,19.10^{11}$$

$$n= 1,5 \text{ için; } \text{Log}K_2=9,04 \quad ; \quad K_2= 1,10.10^9$$

olmak üzere iki tane arabasamak oluşum sabitin bulunması Çinko(II)-Alizarin kompleksinin Metal/Ligand= 1/2 bileşiminde olduğunu göstermektedir.

ABSTRACT

DETERMINATION ASID CONSTANTS AND INVESTIGATION OF COORDINATION COMPOUND'S FORMATION CONDITIONS OF ALIZARIN (1,2 DIHIDROXI ANTHRAQUINONE)

Alizarin which is consisted of 1,2 dihidroxi anthraquinone is the common madder of anthraquinoid pigment group. It has been used for textile, food and medicine. The colour of alizarin is light brown and dissociates low in water. It is in the root of *Rubia tinctorum* plant. The plant is 50-80 cm high and it's trunk is cornered, hard thorny.

In this study the stability constants of the Alizarin complexes with Calcium(II), Magnezium(II), Aluminium(III), Zinc(II) has been determined using Calvin-BJERRUM and IRWING- ROSSOTTI method.

The protonation and acid constants have been found as follows:

$$\text{Log}K_1 = \text{p}K_2 = 8,09 ;$$

$$\text{Log}K_2 = \text{p}K_1 = 5,91$$

The conditional formation constants of the formed complexes were calculated and pH ranges through which the complexation occurs were found.

The stability constans for Calcium (II)-Alizarin complexes is:

$$\text{Log}K_1 = 4,58 \quad ; \quad K_1 = 3,80 \cdot 10^4$$

From the results, the components of metal/ligand complexes are given 1:1.

The stability constans for Magnezium(II)-Alizarin complexes is:

$$\text{Log}K_1 = 4,96 \quad ; \quad K_1 = 9,12 \cdot 10^4$$

From the results, the components of metal/ligand complexes are given 1:1.

The stability constants for Aluminium(III)-Alizarin complexes are:

$$\text{Log}K_1=10,88 \quad ; \quad K_1= 7,59.10^{10}$$

$$\text{Log}K_2=10,31 \quad ; \quad K_2= 2,04.10^{10}$$

From the results, the components of metal/ligand complexes are given 1:2.

The stability constants for Zinc(II)-Alizarin complexes are:

$$\text{Log}K_1=11,34 \quad ; \quad K_1= 2,19.10^{11}$$

$$\text{Log}K_2=9,04 \quad ; \quad K_2= 1,10.10^9$$

From the results, the components of metal/ligand complexes are given 1:2.

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>SAYFA</u> <u>NO</u>
Şekil I.1 Antrakinin.....	1
Şekil I.2 Alizarin.....	2
Şekil II.1 Alizarin Eldesi	6
Şekil II.2 Kinizarin	6
Şekil II.3 9,10-Antrakinin Eldesi.....	7
Şekil II.4 Antrakinin bileşiklerin sentezi.....	7
Şekil II.5 Alizarin sentezi.....	9
Şekil II.6 Alizarinin etanoldaki çözeltisinin IR spektrumu.....	10
Şekil II.7 <i>Rubia tinctorum</i> bitkisi.....	11
Şekil II.8 <i>Rubia tinctorum</i> analizinden elde edilen başlıca boyarmaddeler.....	12
Şekil II.9 Mineral Asidin Tek Başına Titrasyonuna İlişkin Eğri.....	26
Şekil II.10 Metal-EDTA komplekslerinin koşullu oluşum sabitlerinin pH'a göre değişimleri.....	35
Şekil II.11 Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	37
Şekil III.1 Alizarinden türeyen türlerin bağıl bollukları.....	43
Şekil III.2 Alizarin ve HClO ₄ 'ün Potansiyometrik Titrasyon Değerleri.....	45
Şekil III.3 Alizarinin pH, $\bar{n}_A$ grafiği.....	48
Şekil III.4 Kalsiyum(II)-Alizarin Kompleksi için Potansiyometrik Titrasyon Eğrileri.....	54
Şekil III.5 Kalsiyum(II)-Alizarin Kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ Eğrisi.....	56
Şekil III.6 Kalsiyum(II)-Alizarin Kompleksi için Koşullu Oluşum Eğrisi.....	56
Şekil III.7 Kalsiyum(II)-Alizarin Kompleksinin Bağıl Bolluk Grafiği.....	57
Şekil III.8 Magnezyum(II)-Alizarin Kompleksi için Potansiyometrik Titrasyon Eğrileri.....	60
Şekil III.9 Magnezyum(II)-Alizarin Kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ Eğrisi.....	62
Şekil III.10 Magnezyum(II)-Alizarin Kompleksi için Koşullu Oluşum Eğrisi.....	62
Şekil III.11 Magnezyum(II)-Alizarin Kompleksinin Bağıl Bolluk Grafiği.....	63
Şekil III.12 Alüminyum(III)-Alizarin Kompleksi için Potansiyometrik Titrasyon Eğrileri.....	66
Şekil III.13 Alüminyum(III)-Alizarin Kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ Eğrisi.....	67
Şekil III.14 Alüminyum(III)-Alizarin Kompleksi için Koşullu Oluşum Eğrisi.....	68
Şekil III.15 Alüminyum(III)-Alizarin Kompleksinin Bağıl Bolluk Grafiği.....	68
Şekil III.16 Çinko(II)-Alizarin Kompleksi için Potansiyometrik Titrasyon Eğrileri.....	71
Şekil III.17 Çinko(II)-Alizarin Kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ Eğrisi.....	72
Şekil III.18 Çinko(II)-Alizarin Kompleksi için Koşullu Oluşum Eğrisi.....	73
Şekil III.19 Çinko(II)-Alizarin Kompleksinin Bağıl Bolluk Grafiği.....	73
Şekil III.20.a Alizarin spektrumu (Saf su).....	75
Şekil III.20.b Alizarinin spektrumu.....	75
Şekil III.21 Ca(II)'un Spektrumu.....	76
Şekil III.22 Ca(II)-Alizarin kompleksinin spektrumu.....	76
Şekil III.23 Mg(II)'un Spektrumu.....	77
Şekil III.24 Mg(II)-Alizarin kompleksinin spektrumu.....	77
Şekil III.25 Al(III)'un Spektrumu.....	78
Şekil III.26 Al(III)-Alizarin kompleksinin spektrumu.....	78
Şekil III.27 Zn(II)'nın Spektrumu.....	79
Şekil III.28 Zn(II)-Alizarin kompleksinin spektrumu.....	79

TABLO LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Tablo III.1 Alizarin ve HClO_4 'ün Potansiyometrik Titrasyon Değerleri.....	44
Tablo III.2 Alizarinin pH, $\bar{n}_A$ değerleri.....	47
Tablo III.3 Kalsiyum(II)-Alizarin kompleksi için Potansiyometrik Titrasyon Değerleri.....	53
Tablo III.4 Kalsiyum(II)-Alizarin Kompleksi için n ve pL Değerleri.....	55
Tablo III.5 Magnezyum(II)-Alizarin kompleksi için Potansiyometrik Titrasyon Değerleri..	59
Tablo III.6 Magnezyum(II)-Alizarin Kompleksi için n ve pL Değerleri.....	61
Tablo III.7 Alüminyum(III)-Alizarin kompleksi için Potansiyometrik Titrasyon Değerleri..	64
Tablo III.8 Alüminyum(III)-Alizarin Kompleksi için n ve pL Değerleri.....	67
Tablo III.9 Çinko(II)-Alizarin için Potansiyometrik Titrasyon Değerleri.....	70
Tablo III.10 Çinko(II)-Alizarin Kompleksi için n ve pL Değerleri.....	72
Tablo IV.1 Metal içeren titrasyon karışımlarındaki renk değişimleri.....	81
Tablo IV.2 Metal-Alizarin komplekslerinin Oluşum Sabitleri.....	81
Tablo IV.3 Metal-Alizarin komplekslerinin Koşullu Oluşum Sabitleri.....	82

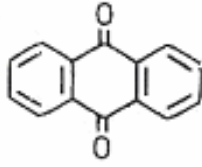
BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

Sentetik boyarmaddeler keşfedilmeden önce mordan boyarmaddelerin bazıları doğal kaynaklardan elde ediliyordu [2].

Grubunun en önemlileri arasında yer alan antrakınon bileşikler çeşitli rubiceae'lerin bilhassa köklerinde serbest veya glikozitler halinde bulunurlar. Araştırmaya tabi tutulan bitkilerin en önemlileri *Rubia tinctorum* ile *Rumex conglomeratus* 'tur [4].

Karbonil boyarmaddelerin temel yapısına sahip antrakınon (Şekil I.1) hafif sarı renklidir. Absorbsiyon bandı ($\lambda_{\max}= 327 \text{ nm}$) uzak UV'den görünür alana doğru uzanır [5].



Şekil I.1 : Antrakınon

Antrakınon, antrasenden türeyen bir kinondur ve oksidasyonundan veya benzenin ftalik anhidrid ile reaksiyonundan elde edilebilir. Bundan türeyen birçok boyarmadde vardır ki bunlardan birisi ve en eskisi boyacı kökünden elde edilen alizarin'dir. Yapısı aydınlatılan ve ilk sentez edilen boyarmaddedir. Antrakinonsülfonik asid sodyum tuzunun sodyum hidroksit ve sodyum klorat ile eritilmesinden elde edilir. Mordan boyarmaddesi olarak kullanılır [6].

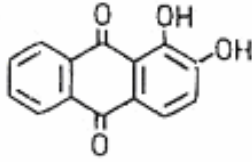
Eski yıllarda ortama metal tuzları verilerek boyamaların haslık değerlerinin oldukça arttığı ve renklerinin de değiştiği tespit edilmiştir. Bu şekilde mordan adı verilen metal katyonları ile elyaf içinde koordinasyon bileşikleri teşkil eden boyar maddelere mordan boyarmaddeleri denilir. Meydana gelen koordinasyon bileşiklerine **lak** adı verilir. Laklar suda çözünmezler. Dolayısıyla mordanlı boyamaların yıkama haslıkları oldukça yüksektir. Suda çözünmeyen hidrositler veren geçiş metallerinin tuzları mordan olarak kullanılır. Örneğin $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gibi. [2].

Kompleksleşen boyarmadde daha uzun dalga boyu ışınları absorblar. Aynı zamanda bu, boyamanın ışık ve yaş haslığını artırır.

Kökboyadaki (*Rubia tinctorum*) etkin boyarmadde olan alizarin 1831’de saf kristaller biçiminde izole edildi ve bunun bir naftalin türevi olduğu ileri sürüldü [7]. 1868’de Alman kimyacılar Carl Graebe ile Carl Theodor Liebermann tarafından kimyasal yapısının 1,2-dihidroksiantrakinon olduğu bulundu [8].

Alizarin antrakinoid Boyarmadde grubunun ana maddesi olan 1,2 dihidroksiantrakinondan ibaret olan ve binlerce yıl boyacılıkta kullanılan sarımsı, kahverengi olan ve suda az çözünen bir maddedir. Molekül ağırlığı 240,20 gr/mol’dur [2].

Alizarin (Şekil I.2) 289-290 derecede eriyen ve 430 °C ‘de kaynayan kırmızı trimetrik iğneler veya prizmalar halinde kristalleşir. Kapalı formülü ($C_{14}H_8O_4$) veya açık formülü $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ şeklindedir [4].



Şekil I.2: Alizarin

Sentetik kaynaklı renklendiriciler tekstil kimyasında kullanılmaktadır ancak bunların alerjik etkilerinden dolayı doğal olan ilgi gittikçe artmaktadır.

Gıda sektöründe yemeğin bozunması, renk kaybını gideren sentetik antioksidanların kanserojen etkileri araştırılmış ve antioksidan aktivite gösteren doğal antioksidanların, sentetik antioksidanlarla yer değiştirmesinin insan sağlığı açısından önemi vurgulanmıştır. Bu nedenle doğal boyarmaddeler üzerindeki ilgi artmıştır.

Bu çalışmada boyarmaddelerden tekstil ve gıda sektöründe ligand olarak kullanılan alizarinin öncelikle protonlanma sabitlerini bulunması hedeflendi. Daha sonra da buna bağlı olarak metal-alizarin kelatlarının oluşum koşulları incelendi. Çalışmalar (V/V) (1/1) oranındaki su-dioxan çözücü ortamında yapıldı ve ortamın iyonik şiddeti $I=0,01$ koşullarında gerçekleştirildi.

Alizarin ligandına özgü protonlanma sabitleri ile Kalsiyum(II), Magnezyum(II), Çinko(II), Alüminyum(III) iyonları ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri Calvin-BJERRUM ve IRWING- ROSSOTTİ yöntemleri kullanılarak potansiyometrik yoldan tayin edildi. Ayrıca oluşan kompleksler UV-spektrofotometrik yöntemle de desteklendi.

BÖLÜM II

GENEL BÖLÜM

II.1.BOYARMADDE KİMYASI

II.1.1.Boyarmaddeler:

Doğal boyarmaddeler, doğada bazı bitkiler ve hayvanlar tarafından sentezlenen boyarmaddelerdir. Bitkilerin kök, gövde, yaprak ve çiçekleri taze veya kurutulmuş halde kullanılırlar. Boyarmadde içeren böceklerin ise dişi türleri kurutulup, öğütülerek toz haline getirildikten sonra kullanılır. Üç farklı yöntem kullanılır. Bunlar doğrudan boyama, mordanlı boyama ve küpe boyamacılığıdır.

Yün, yün-naylon gibi karışımların boyanmasında kullanılan sentetik boyarmaddeler keşfedilmeden önce yüksek haslıkta sarı, kırmızı, kahverengi ve siyah tonlarının elde edilmesinde doğal mordan boyarmaddeler, mavi tonların elde edilmesinde küpe boyarmaddesi sınıfından indigo kullanılmaktaydı [1]. Eskiden çok önemli olan fakat şimdi pek kullanılmayan mordan boyarmaddeler fustik, cochineal ve redwood'dur. Bugün hala önem taşıyan doğal mordan boyarmaddesi, renkli kısmı hematein olan logwood'dur [2].

Boyarmadde moleküllerinde bazı metal katyonlarıyla dayanıklı koordinasyon bileşikleri yapabilecek gruplar bulunur. Bu metal bileşikleri boyarmaddeyi elyaf üzerine sağlam bir şekilde bağlamaya yarar. Bu bağlamayı sağlayan maddeye mordan madde diyoruz. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler veren alüminyum, demir, kalay, krom gibi metallerin tuzları kullanılabilir.

“Mordan” yün ipliği ile boya maddesi arasında bir bağlama görevi üstlenmektedir. Asit özellikteki boyarmaddeler için bazik esaslı mordanlama, bazik özellikteki boyarmaddeler için de asidik esaslı mordanlama gereklidir. Tüm mordanlı boyamalarda mordanlanmış iplik ne kadar uzun süre beklerse o kadar parlak ve güzel renkler elde edilir [1].

Eski yıllarda ortama metal tuzları verilerek boyamaların haslık değerlerinin oldukça arttığı ve renklerinin de değiştiği tespit edilmiştir. Bu şekilde mordan adı verilen metal katyonları ile elyaf içinde koordinasyon bileşikleri teşkil eden boyar maddelere mordan boyarmaddeleri denilir. Meydana gelen koordinasyon bileşiklerine **lak** adı verilir. Laklar suda çözünmezler. Dolayısıyla mordanlı boyamaların yıkama haslıkları oldukça yüksektir. Suda çözünmeyen hidroksitler veren geçiş metallerinin tuzları mordan olarak kullanılır. Örneğin $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $K_2Cr_2O_7$; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ gibi.

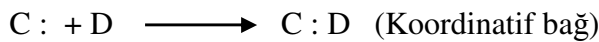
Kompleksleşen boyarmadde daha uzun dalga boyu ışınları absorblar. Aynı zamanda bu, boyamanın ışık ve yaş haslığını artırır.

Boyamanın güzel ve düzgün olması için sadece boyarmaddenin değil, mordanında iyi uygulanması gerekir. Boyama sonucu elyaf içlerinde meydana gelen metal-boyarmadde kompleksi, yüne Van Der Waals kuvvetleri ile bağlanır. Kompleksin hacmi büyük olduğundan sulu çözeltilerde yapılan işlemler esnasında elyaftan çıkması mümkün olmaz. Bu şekildeki boyamanın yaş haslığında yüksektir.

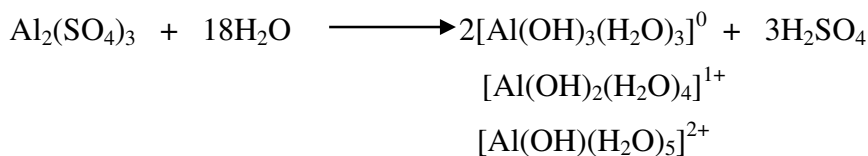
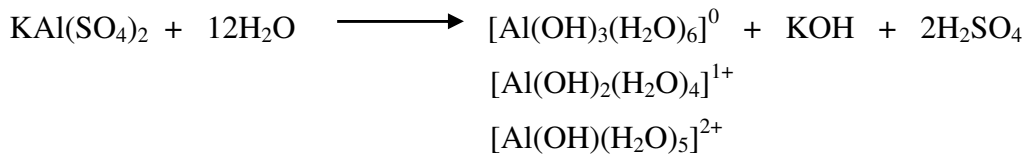
Metal atomun bir molekül boyarmaddeye sıkıca bağlanabilmesi için en az iki bağ gerekir.

Örneğin kromun koordinasyon sayısı 6 olduğuna göre maksimum 3 boyarmadde molekülü bağlayabilir. Protein ve poliamid elyafın boyanmasında kullanılan metal-kompleks boyarmaddeleri koordinasyon bileşikleridir. Boyarmadde firmaları konstitüsyonları bakımından krom, kobalt gibi bazı metal iyonları ile kompleksleşmeye elverişli olan boyarmaddesi 130 °C'da uygun pH'larda metal tuzu çözeltileriyle ısıtarak metal kompleksi haline getirdikten sonra piyasaya çıkarıldıklarından bunlara prometalize boyarmaddelerde denir: Hazır kompleksler sayesinde boyama işide basitleşmiş olur [2].

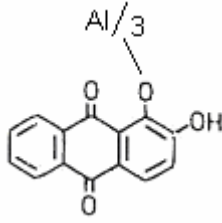
Metal-Kompleks Boyarmaddelerde boyarmadde molekülü ile metal iyonu arasında koordinatif bağları vardır. Bu bağın oluşması için azot, oksijen gibi dış orbitallerinde ortaklanmamış elektron çifti içeren atomlar, bu elektron çiftlerini diğer atomlarla ortaklaşa kullanırlar. Kovalent bağ ise her atomun birer elektron vermesiyle meydana gelir [2].



Boyama uygulamalarında mordan olarak en çok alüminyum tuzları kullanılır. Alüminyum tuzu olarak $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ veya $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (şap) kullanılır. Sulu çözeltilerde hidrate, iyonik alüminyum hidrositler verirler. Bununla ilgili reaksiyonlar şöyledir.

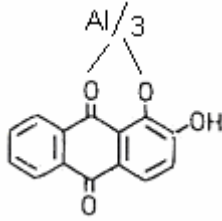


Boyama işleminde kompleks oluşumunun ilk basamağında, fenolden fenolat meydana gelmesine benzer şekilde metalle boyarmadde birleşir. Meydana gelen bağ kovalent bağ olduğundan bileşik iyonlaşmaz (Formül II.1).



Formül II.1

İkinci basamakta ise koordinatif bağ meydana gelir. Kinon oksijeni alüminyuma iki elektronunu verir (Formül II.2).



Formül II.2

Alüminyumun koordinasyon sayısı 6 olduğundan bu şekilde 3 boyarmadde molekülü ile kompleks oluşturabilir.

Mordan boyarmaddenin en önemli üyeleri esas kısmı alizarin olan kök boyaları idi. Bir metal tuzunun iyi bir mordan olabilmesi için pratikte ucuz olmalı ve yünle birlikte kaynatıldığında, parlak metal-boyarmadde kompleksi oluşturabilmesi gerekir. Ayrıca bu kompleksler ışığa, asitlere, kalevilere ve deterjan çözeltilerine karşıda dayanıklı olmalıdır.

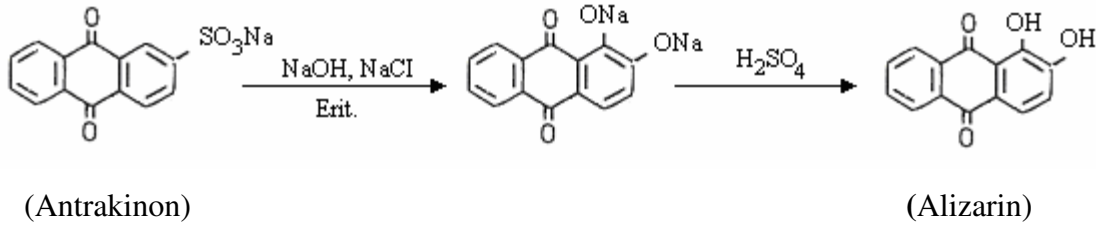
Mordan boyarmaddeler, kimyasal bakımdan azo, antrakınon, trifenil metan ksanten yapılarında boyarmaddeler içerirler. Antrakinoid tiplerin ilk üyesi alizarindir. Farklı mordanlarla değişik renkler verebilir. Doğal olarak *Rubai tinctorum*, *Rubai davisana* gibi bitkilerde mevcut olup sentetik olarak elde edilebilmiştir. Alizarinden sonra birçok antrakinoid boyarmadde sentez edilmiştir [3].

II.1.2. Antrakinonlar ve özellikleri :

Grubunun en önemlileri arasında yer alan bu bileşikler çeşitli rubiceae'lerin bilhassa köklerinde serbest veya glikozitler halinde bulunurlar. Araştırmaya tabi tutulan bitkilerin en önemlileri *Rubia tinctorum* ile *Rumex conglomeratus* 'tur [4].

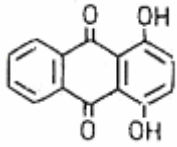
Karbonil boyarmaddelerin temel yapısına sahip antrakinon hafif sarı renklidir. Absorbsiyon bandı ($\lambda_{\max}= 327 \text{ nm}$) uzak UV'den görünür alana doğru uzanır [5].

Antrakinon, antrasenden türeyen bir kinondur ve oksidasyonundan veya benzenin ftalik anhidrid ile reaksiyonundan elde edilebilir. Bundan türeyen birçok boyarmadde vardır ki bunlardan birisi ve en eskisi boyacı kökünden elde edilen alizarin'dir. Yapısı aydınlatılan ve ilk sentez edilen boyarmaddedir. Alizarin, Antrakinonsülfonik asid sodyum tuzunun sodyum hidroksit ve sodyum klorat ile eritilmesinden elde edilir(Şekil II.1). Mordan boyarmaddesi olarak kullanılır [6].



Şekil II.1 : Alizarin Eldesi

Kinizarin de antrakinon türevi ve boyarmadde ara maddesidir. Ftalik anhidridin hidrokinon ile kondenzasyonundan elde edilir (Şekil II.2) [6].



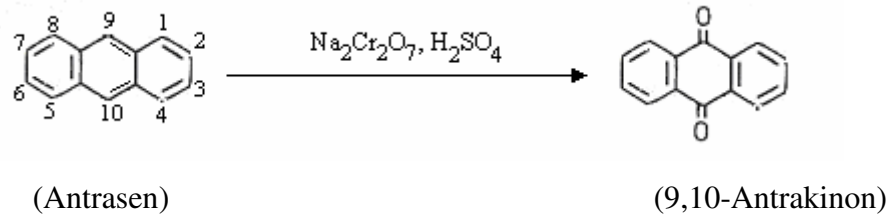
Şekil II.2 : Kinizarin

Antrakinon türevi bazı boyarmaddeler boyama tekniği bakımından antrakinon tipi boyarmaddelerden fark gösterirler ve bunlar küpe boyarmaddesi olarak kullanılırlar [6]. Yapılan birden fazla antrakinon sistemi bulunan bu bileşiklere indantren boyarmaddeleri denir.

Antrakinon türevlerinin β - yerinde hidroksil ve amino grubu içererek H- bağı oluşturanları, α - yerinde sübstitüsyon yapanlardan daha dayanıklıdır; güç süblimleşir. Diğer taraftan molekül içi H- bağları karbonil grubunun asitliğini azaltır. Bu genellikle yıkama ve ışık haslıkları bakımından bir avantajdır. X ışınları ile yapılan araştırmalar farklı hidroksi ve amino antrakinonlarda molekül içi ve dışı H- bağlarının kuvvetlerinin erime noktalarına yansıdığını göstermiştir. Molekül dışı H- bağları erime noktasını 100°C kadar artırır [5].

Antrasen katrandan elde edilir. E. N.: 217 °C ve K.N.: 355 °C' dir. Antrasen 9- ve 10- yerlerinde katma ve süstitüsyon reaksiyonları vermeye yatkındır. Dikromat(VI) ve sülfirik asit ile yapılan oksidasyonunda 9,10-antrakınon oluşur. Bununda hidroksi türevleri doğal kaynaklı boyarmaddelerdir [6].

9,10- antrakınon en iyi şekilde benzen ile ftalik anhidridin alüminyumklorür yanındaki katılmasında oluşan 0-benzoiluenoik asidin derişik sülfirik asit ile siklizasyonundan elde edilir (Şekil II.3). Bu bileşğin türevleri olan önemli boyarmaddeler de benzer yöntemlerle elde edilir.



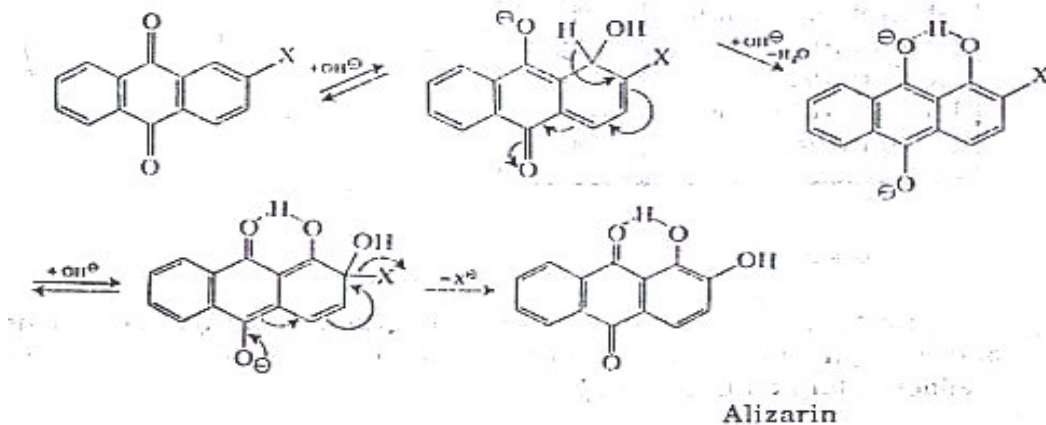
Şekil II.3 : 9,10-Antrakınon Eldesi

Antrakınon bileşiklerinin sentezi: Hidroksiantrakınonların elde edilmesi için üç yol vardır.

1-Ftalik asit ve süstitüe benzen türevlerinden başlayarak halka kapanması ile sonuçlanan Friedel Crafts reaksiyonu ile doğrudan sentez yöntemi.

2-Süstitüe antrakınonların KOH etkisi ile reaksiyonundan alizarin ve türevlerinin sentez yöntemi.

3-Antrakınon çekirdeğindeki H atomlarının hidroksil grubu ile asidik ortamda yer değıştirmesi ile gerçekleşen sentez yöntemi [5].



Şekil II.4 : Antrakınon bileşiklerin sentezi

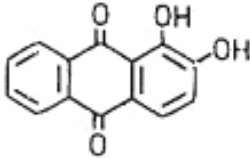
II.1.3. Alizarin:

Kökboyadaki (*Rubia tinctorum*) etkin boyarmadde olan alizarin 1831’de saf kristaller biçiminde izole edildi ve bunun bir naftalin türevi olduğu ileri sürüldü [7]. 1868’de Alman kimyacılar Carl Graebe ile Carl Theodor Liebermann tarafından kimyasal yapısının 1,2-dihidroksiantrakinon olduğu bulundu [8].

Kökboya “*Rubia tinctorum*”, köklerinde antrokinon pigmentleri üretir, bunlardan biri de M.Ö. 2000’den beri tekstil boyalarında kullanılan alizarin (1,2-dihidroksiantrakinon) dir. [9,10-12]. Bu pigmentler belirgin ısı, ışık ve dayanıklılık özelliklerine sahip olan yararlı renkler üretmektedir [13].

Alizarinin Fiziksel Özellikleri

Formülü	:	$C_{14}H_8O_4$
Molekül Ağırlığı	:	240,20 g
Erime Noktası	:	289-290 °C
Kaynama Noktası	:	430 °C
Görünümü	:	Kırmızı trimetrik iğneler veya prizma kristalleri ile sarımsı ve kahverengi toz şeklinde.
Çözünürlüğü	:	Alkolde iyi çözünür. Suda çok az çözünür [2,4].



Şekil I.2 : Alizarin

Alizarin kaynar suda güç, alkolde kolay erir. Eter, benzol, karbon sülfürde erir. Keşif alkali çözeltilerinde mavi kırmızımtırak purpur renğinde, sulu alkali çözeltilerinde ise mavi menekşe renğinde erir (4).

Alizarin mordanlanmamış yüne karşı anfitesi çok azdır. Fakat alüminyum ve kalsiyum ile mordanlanmış yünü diğer krom kırmızılarından daha parlak, güzel kırmızı renge, kromla mordanlanmış yünü kestane rengine boyar [2].

Alizarin yünü, pamuğu, ipeği boyar. Bilhassa pamukta Türk kırmızısı yağı ile Türk kırmızısı ismiyle tarihte şöhet bulmuş ve halen bu şöhreti muhafaza etmekte olan güzel al rengi verir.

Alizarin muhtelif mordanlarla kolaylıkla ve pek mütenevvi renk verdiğiinden Hummel tarafından polygenetik bir boya olarak vasıflandırılmıştır [4].

Antron ve alizarinin antioksidan aktivitede çok belirgin olmayan farklarla en güçlü aktiviteyi gösterirler [14].

Alizarin ise C₁ ve C₂ pozisyonunda OH grubu içerir ve C₁₀ konumunda bir keton grubu bulunmaktadır.

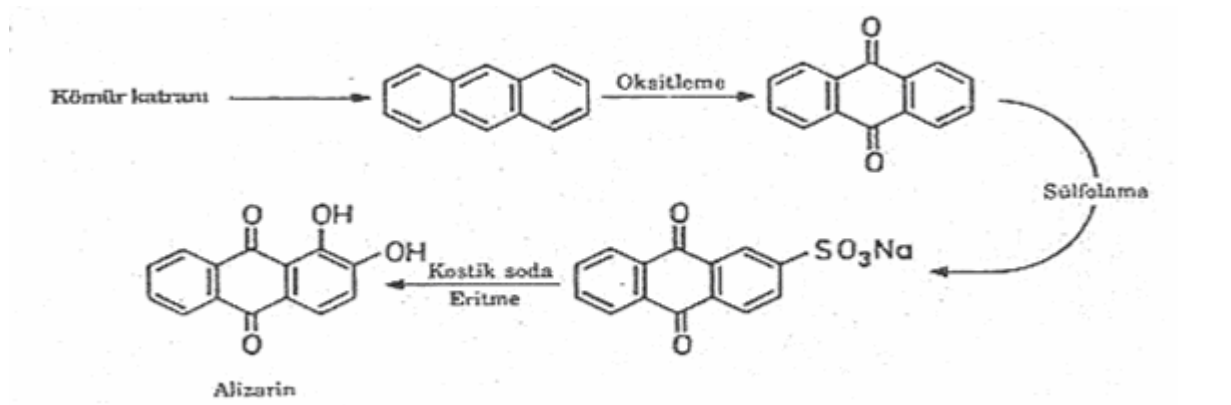
Antioksidanlar otooksidasyona bağlı olarak oluşan yemeğin bozunmasını, ekşimesini, renk kaybını geciktirerek yemeklerin korunmasında kullanılır. Bununla beraber sentetik antioksidanların kanserojen olduğu bildirilmiştir [41]. Bunu için sentetik antioksidanların doğal antioksidanlarla yer değiştirmek için pek çok çalışmalar yapılmıştır. Doğal kaynaklardan elde edilen antioksidan maddeler, örneğin yağ tohumu, tahıllar, sebzeler, meyveler, ağaç kabukları, kökler ve deniz yosunları araştırılmıştır [42].

Antronun ana kimyasal yapısı elektron akseptör rolü oynamakta, alizarindeki orto dihidroksi substitüenti, emodindeki C₁, C₆, C₈ pozisyonlarındaki poli hidroksil grubu C₃ pozisyonundaki metilasyonla, çok fonksiyonlu antioksidanlardandır. Bunlar hem zincir kırıcı, hem de metal-kellatlaştırıcı özellikleri kombine ederler.

Bir bileşiğin Fe²⁺ üzerine olan kellatlaşma etkinliği, hidroksil gruplarının sayısına bağlıdır. Bu nedenle alizarindeki C₁ ve C₂ pozisyonlarındaki ortohidroksil, artan bir kellatlaşma etkisi ile sonuçlanır. Bu orta pozisyonunda hidroksil substitusyonunun istenen bir durum olduğunu göstermektedir. Yapılan çalışmalarda alizarinin daha fazla metal kellatlaştırıcı etkisi bunların antioksidan aktiviteleriyle ilişkili olabilir.

Alizarin Sentezi: 1869 yılında alizarin sentez yoluyla elde edilmiştir. Bu sayede mordan boyarmaddelerinde büyük gelişmeye yol açmıştır. Çünkü doğal mordan boyarmaddeler ve ilk keşfedilen sentetik mordan boyarmaddelerdir. Suda az çözündüğünden süspansiyonları halinde uygulanıyordu. Ancak daha sonra çözünürleştirici gruplar içeren mordan boyarmaddeler sentez edildi. Dolayısıyla boyama işlemi daha basit hale geldi [2].

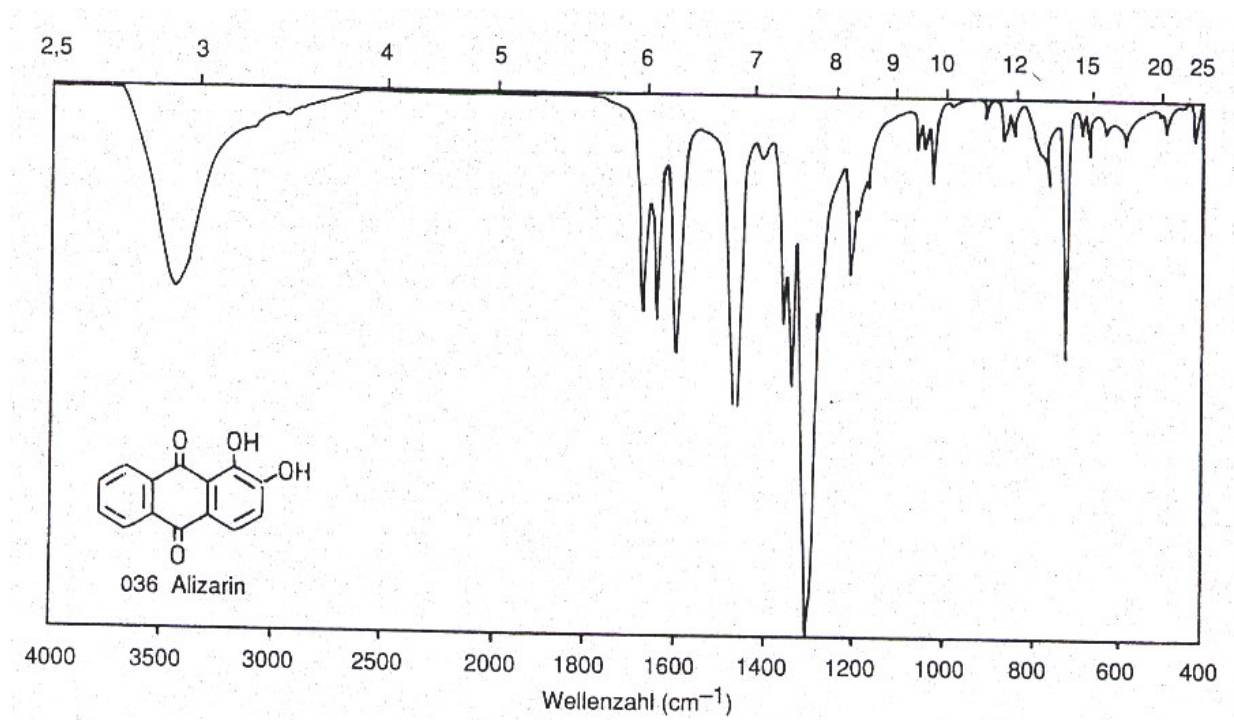
Alizarin sentetik olarak elde (Şekil II.5) edilen ilk doğal boyarmaddedir [7].



Şekil II.5 : Alizarin sentezi

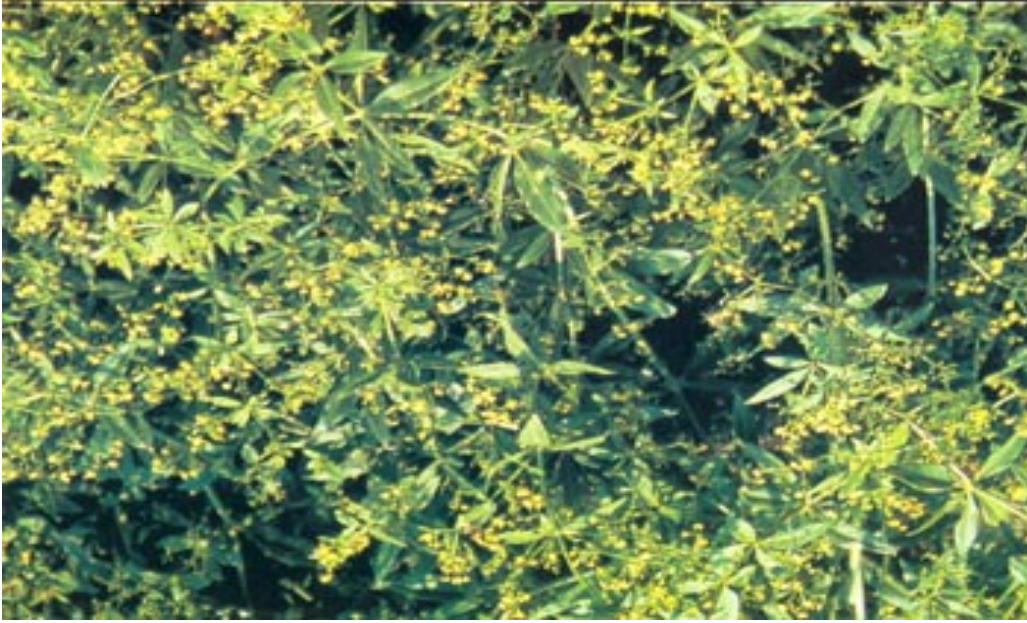
Alizarin sülfolandırılmasıyla elde edilen Alizarin Red S (Alizarin-3-sülfonik-asit) suda çözülebilir.

Alizarin sentezinden sonra piyasaya çıkarılan Anthracene Brown(1,2,3-trihidroksi antrakınon) ve Alizarin orange(3-nitro türevleri) gibi boyarmaddelerin sudaki çözünürlüğü çok azdır. Bunlarla yapılan boyamanın mekanizmasının çözünenlerle aynı olduğu muhtemeldir. Çok seyreltik doymuş sulu çözeltideki boyarmadde iyonları elyaf tarafından çekildikçe eşdeğer miktarda boyarmadde süspansiyondan çözeltiye geçer. Alizarine ait IR spektrumu (Şekil II.6)'de verilmiştir [15].



Şekil II.6 : Alizarinin etanoldaki çözeltisinin IR spektrumu

II.1.4.Kökboya “*Rubia tinctorum*”:



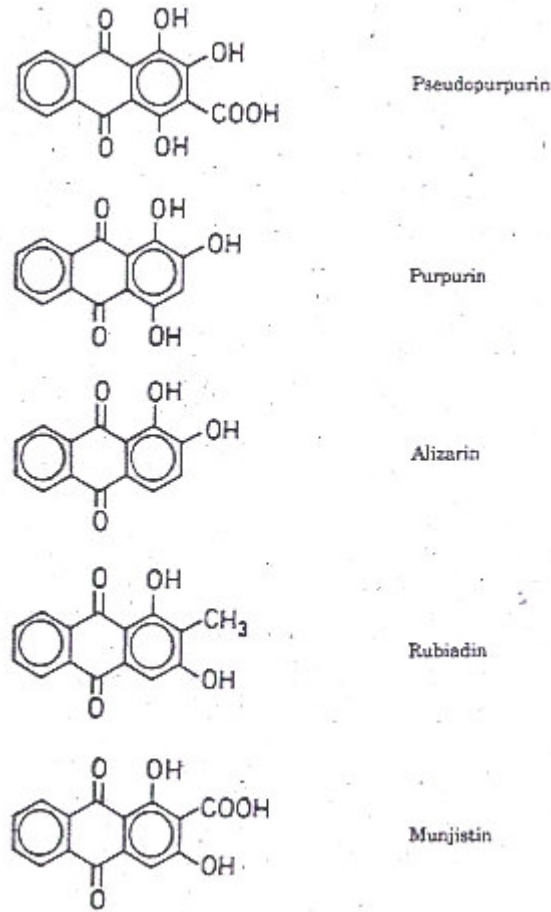
Şekil II.7 : *Rubia tinctorum* bitkisi

Rubia tinctorum, *Rubiaceae* ailesine ait otsu bir bitkidir. Bu cinsin 38 dolayında türü olup bunlar Asya, Akdeniz çevresi, Güney Afrika, Meksika ve Güney Amerika gibi çok geniş bir alana yayılmışlardır. *Rubia tinctorum* Güneybatı Avrupa’dan Batı Himalaya bölgesine kadar yayılmış çok yıllık tırmanıcı bir bitkidir. 50-80 cm uzunluğunda olan gövdesi köşeli ve sert dikenlidir. Küçük sarı renkli çiçekleri vardır. Boyarmaddeler bitkinin kökünde bulunur. Kökler 10-15 cm boyunda, 0,5-1 cm çapında ve dış kısmında kolayca soyulabilen esmer kırmızı renkli bir kabuk bulunan çubuklar biçimindedir. Bitkinin yetiştiği bölgenin koşullarına göre köklerdeki boyarmadde miktarı %1-4 arasında değişir. Yaşlı kökler genç olanlara oranla daha fazla boyarmadde içerirler. Kökler yaz başında veya sonbaharda sökülürler ve buna göre yaz veya sonbahar kökleri olarak adlandırılırlar [7]. Kök boya çok kuru olmayan kuvvetli topraklarda yetişir. Batı ve Orta Anadolu’da tarımı yapılır. Sentetik boyaların üretimi ile tarımı azalmıştır. Eskiden tarımı yapılan alanlarda yabani olarak yetişmekte ve zararlı sayılarak çoğu kez sökülmetedir. Daha önceleri kurutulmuş kökler ticarete “lizari” veya “alizari” olarak bilinirdi [16].

Köklerdeki alizarin miktarı oldukça değişiktir. Ürgüp kökenli örneklerde % 1,5; Konya kökenli olanlarda ise % 3 alizarin saptanmıştır. Kök boyadan elde edilen tüm boyarmaddeler birer antrakinon türevleri olduklarından kimyasal bakımdan birbirleriyle ilgileri vardır. Molekül yapılarındaki benzerlik nedeniyle bir boyarmaddenin diğerine

dönüşmesi durumu ortaya çıkabilir. Bu nedenle uygun deney koşulları ile dönüşümün önüne geçilebilir [17,1].

Rubia tinctorum ile yapılan boyamaların analiz sonuçları dokuz ayrı boyarmaddenin varlığını göstermiştir. Bu boyarmaddelerin başlıcaları pseudopurpurin, alizarin, purpurin, mujistin ve rubiadin'dir (Şekil II.8). Bunlar kök içindeki glikozitlerin hidrolizleri sonucu serbest hale geçer [17,1].



Şekil II.8 : *Rubia tinctorum* analizinden elde edilen başlıca boyarmaddeler

Rubiaceae familyasına mensup bütün türler Rubierythrin asidi, Rubiadin glikoziti, purpurin ve xanthopurpurin boyar maddelerini ihtiva eder [2].

Memleketimizde; Karadeniz, Marmara; Ege, Akdeniz, İç Anadolu, Doğu ve Güney Doğu Anadolu bölgelerinde bulunur. Kök boya tabi boyalar arasında en çok tanınmış ve intişar etmiş olanıdır. Boyacılıkta en çok köklerinden yararlanılır [4].

Kökboya köklerinde, bu boyar maddelerinin yanında, bir de erythrozym denilen bir ferment vardır. Bu enzim kuru halde iken esmer renkte amorf bir kitledir [2].

Bugün Anadolu’da yabancı olarak bulunan *Rubia tinctorum*’un eskiden tarımı yapıldı. Eski boyamalar üzerinde yapılan araştırmalar kullanılan kırmızının *Rubia tinctorum*’a ait olduğunu göstermektedir.

Boya bitkisi olmanın dışında *Rubia tinctorum* bir zamanlar toz (günde 2- 4 g) veya dekoksiyon halinde (% 2- 3) idrar söktürücü, doğumu kolaylaştırıcı ve antiskorbütik (C vitamini eksikliğini önleyici) olarak kullanılmıştır [18].

1700’lü yıllarda Türkiye dünya kök boya ihtiyacının üçte ikisini karşılamaktaydı. 1852’de yalnız İzmir’den yapılan dış satım sonunda elde edilen gelir 500.000 altını geçmekteydi [19].

Fransızlar 1765’te sefiri vasıtasıyla Babıali’den aldığı gerçek boya reçetelerini ilan etmişlerdir [20,21].

18.yy. sonlarına doğru Türk kırmızısı boyamacılığı herkesin uygulayacağı bir şekil almıştır [22].

1870’lerde sentetik alizarinin endüstriyel üretiminin başlamasıyla bu boya bitkisi hızla önemini kaybetmiştir [23].

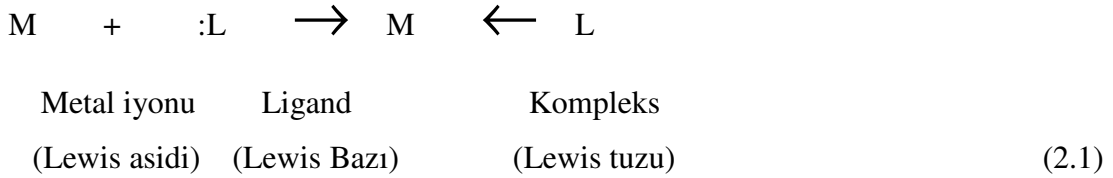
Boyarmaddeler tekstilde cilde yakınlığından dolayı temel gereksinim olan maddelerdir ve tekstil sanayinde kullanıcılar için bazı renklerden korunmak üzere kurallar geliştirilmiştir. Diğer tarafta, tekstil boyama yüksek çevresel kirlilik ve zararlı maddelerle çalışan personel açısından yüksek saflık riskleri ile karakterizedir. Pek çok sentetik kaynaklı renklendiriciler zararlı olabilmekte ve insanlarda alerjilere yol açabilmektedir [24]. Bu yüzden doğal boyalara olan ilgi, son birkaç yıldır belirgin derecede artmıştır. Bir grup boya ürünleri: Akdeniz bölgesinde ve özellikle İtalya’da yetiştirilmiştir. Bu bitkisel türler çoğunlukla Akdeniz bölgesine özgü olup, az veya çok bölge dışında da yerleşik halde geliştirilmiştir. Bazılarına bir örnek de *Rubia tinctorum* olup, bugün çoğunlukla Afrika ve Güney Amerika’da ithal edilmektedir [43].

Alizarin kimyasal sentezinin ardından tüm önemini kaybetmiştir. Günümüzde ekoloji kavramıyla tekrar gündemdeki yerini alarak konu üzerindeki çalışmalara yönelinmiştir [25].

II.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Oluşumu ve Kararlılığı

II.2.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı

Koordinasyon bileşikleri Lewis asit-baz reaksiyonları sonucunda oluştuğundan birer Lewis asidi olan bütün metal iyonlarının koordinasyon bileşiği verme eğilimi vardır:



Genellikle bütün molekül ve iyonlar en az bir serbest elektron çifti içerdiklerinden metal iyonları ile kompleks oluşturma eğilimindedirler. Genellikle metal komplekslerinin kararlılığı metal ve ligandın doğasına bağlıdır. Kararlılığı metal iyonu açısından etkileyen etkenler, metal iyonunun çapı, yükü, iyonlaşma gerilimi, kristal alan stabilizasyon enerjisi ve datif π bağlarının oluşumudur. Bu nedenle alkali metal iyonları kompleksleşme eğilimi en az, geçiş elementleri ise en fazla olan iyonlardır. Çeşitli ligandlarla yapılan çalışmalar sonucu iki değerlikli geçiş metal iyonlarının komplekslerinin kararlılığının ligandın türüne bağlı olmasının $\text{Pd} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Fe} > \text{Mn}$ sırasını izlediği saptanmıştır [26,27]. Çok sayıda araştırma bu sırayı destekleyen sonuçlar vermiştir. Ayrıca geçiş elementi dizilerinde birinciden ikinciye, ikinciden üçüncüye geçişte kararlılıklar artar. Kararlılığı ligand açısından etkileyen etkenler ise ligandın bazikliği, ligand başına düşen metal kelat halkasının sayısı, kelat halkalarının büyüklüğü, donör atomun cinsi, sterik etkiler ve rezonanstır. Bunların arasında kararlılık üzerine en etkili olan ligandın bazikliğidir. Bir protona karşı büyük ilgisi olan bir ligand metal iyonlarına karşı da aynı davranışı gösterir. Genellikle oluşum sabitleri ile ligandın bazlığı doğrusal bir uygunluk içindedir. Ligandların baziklik kuvveti ile metal komplekslerinin kararlılıkları arasındaki ilişki benzer bir seri ligand için;

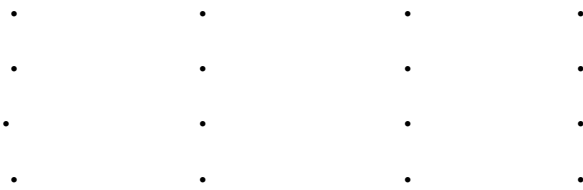
$$\text{Log K} = \text{ApK}_a + \text{B} \quad (2.2)$$

biçimindedir [28]. Buradaki A ve B sabitleri ligand ve metale bağlı olmayıp, kompleks bağlarının özelliklerine bağlıdır ve bunun bir ölçüsüdür. K_a toplam asit sabiti K toplam oluşum sabiti olmak üzere pK_a nın log K ya karşı veya K_n son dissosiyasyon protonon

dissosiyasyon sabiti olmak üzere pK_n in $\log K$ ya karşı grafiği çizildiğinde genellikle bir doğru elde edilir.

II.2.2. Kararlılık Sabitleri

Koordinasyon bileşiklerinin oluşumu ve dissosiyasyonu sırasında poliprotik asitlerde olduğu gibi birbirini izleyen dengeler vardır. M, koordinasyon sayısı n olan merkez metal iyonu, L de monodentat bir ligand olmak üzere; kompleks oluşumu ile ilgili basamakları ve her bir basamağın denge sabitini aşağıdaki biçimde gösterebiliriz:

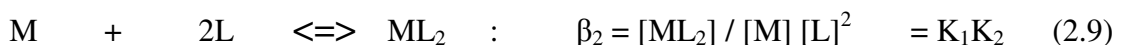


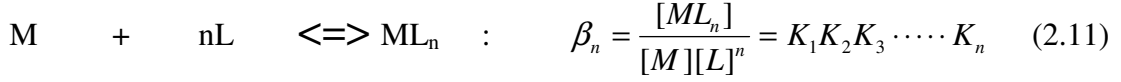
Burada her bir basamağı belirleyen $K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$ denge sabitlerine **ara basamak oluşum** veya **kararlılık sabitleri** adı verilir. Buna göre ML_n kompleksi için stokiyometrik kararlılık sabiti;

$$^c K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad (2.7)$$

olur.

Kompleks oluşumundaki denge ilişkileri başka bir biçimde de gösterilebilir:





Burada kompleks oluşumunun basamaklarını belirleyen $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots, \beta_n$ denge sabitlerine **toplam oluşum sabitleri** veya **kararlılık sabitleri** adı verilir. Bazı durumlarda dengenin konumunun bir biçimde belirtilmesi daha kullanışlıdır. Toplam oluşum sabiti β_i ile ara basamak oluşum sabiti K_i arasındaki ilişki aşağıdaki genel bağıntı ile verilir:

$$B_k = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdots K_k \quad K_k = \prod_{i=1}^{i=k} K_i \quad (2.12)$$

Buna göre metal kompleksi için toplam kararlılık sabiti;

$$^c\beta_n = ^cK_1 \cdot ^cK_2 \cdot ^cK_3 \cdots ^cK_n \quad (2.13)$$

olur.

Buradaki adı geçen sabitler aktivitelere göre belirtilmiş olduklarından gerçek veya termodinamik sabitlerdir. Konsantrasyonlara göre belirtilen görünür sabitlerden bunlara geçebilmek için aktivite katsayılarını göz önüne almak gereklidir. Kararlılık sabitlerinin belirlenmesi ile ilgili ölçümler ancak sulu çözeltilerde veya su içeren karışık çözeltilerde yapılabilir. Seyreltik çözeltilerde aktiviteler yerine konsantrasyonlar alınabilirse de ideal durumda sapma 0,001 M çözeltilerde bile oldukça büyüktür. Bu hataları önlemek için, KNO_3 , $KClO_4$ gibi kompleks oluşturmeyen tuzlar yardımı ile iyonik kuvvet sabit tutulur. Böylece aktivite katsayılarının gerçek değeri bilinmemekle birlikte sabit kabul edilebilir. Bu yolla iyonik kuvveti sabit tutulan çözeltilerden görünür kararlılık sabitleri tayin edilebilir. Buradan, aktivite katsayılarının bire eşit olduğu sonsuz seyreltiklikteki kararlılık sabitleri ekstrapolasyonla bulunabilir. Genellikle aynı deneme koşullarında elde edilen görünür

kararlılık sabitlerinin karşılaştırılması benzer sistemlerin bağıl kararlılıkları hakkında yeterli bilgi verdiğinden görünür kararlılık sabitlerinin hesaplanması ile yetinilir.

II.3. Kararlılık Sabitlerinin Tayininde Kullanılan Potansiyometrik Yöntemler

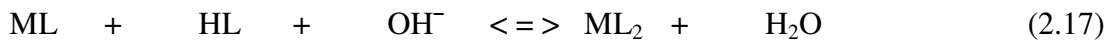
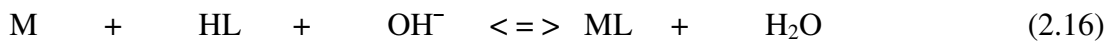
II.3.1. Bjerrum Yöntemi

Kelat oluşumu, bir veya daha fazla sayıdaki zayıf asit protonunun ayrılması veya baz konsantrasyonundaki bir azalma ile birlikte yürür. Kelat yapıcı maddelerin asit biçimleri ile metal iyonlarının kelat oluşturması sonucunda ortamdaki hidrojen iyonu konsantrasyonu artar, yani pH azalır. Metallerin belirli bir kelat yapıcı ile birleşme eğiliminin fazlalığı pH daki düşmenin büyüklüğüyle elele gider.



Ortamın pH değişimi gözlenerek kelatlaşma veya kompleksleşme çabuk ve basit bir yöntemle belirlenebilir. Aynı zamanda bu yöntemle belirlenebilir. Aynı zamanda bu yöntemle bir kelat yapıcı ile birleşen çok sayıda metalin bağıl kompleksleşme eğilimleri saptanabildiği gibi sulu çözeltilerde nicel ölçümler yapılabilir ve kararlılık sabitleri de tayin edilebilir.

Uygulamada metal iyonu ve ligand karışımları bir bazla potansiyometrik olarak titre edilerek reaksiyonun gidişi izlenir:



Harcanan baz miktarı oluşan kelat miktarıyla eşdeğerdedir. Titrasyon çoğu kez bir çökelti oluşmasıyla sona erer. Buna karşılık hidrofil grup içeren kelatların oluşumunda çökelti ortaya çıkmaz ve böyle durumlarda karışımın titrasyon eğrisinin ligandın titrasyon eğrisine göre alçalması kelatlaşma için en doyurucu nitel ve nicel sonuçları verir.

Kararlılık sabitlerinin potansiyometrik yöntemle tayini ilk kez BJERRUM tarafından ortaya atılmıştır [29]. BJERRUM herhangi bir durumda çözeltide bulunan her bir metal iyonu başına bağlı donör grupların (ligandların) ortalama sayısını ($\bar{n}$) ile göstermiştir. Buna göre ($\bar{n}$) oluşum derecesi,

$$\bar{n} = \frac{\text{Kompleksleşen ligandın toplam konsantrasyonu}}{\text{Toplam metal konsantrasyonu}} \quad (2.18)$$

$$\bar{n} = \frac{\text{Kompleksleşen ligand}}{T_M} \quad (2.19)$$

$$\bar{n} = \frac{T_L - [\text{serbest ligand}]}{T_M} = \frac{T_L - [L]}{T_M} \quad (2.20)$$

olarak yazılabilir. Burada:

T_L = Ortamda bulunan ligand türlerinin toplam konsantrasyonu

T_M = Ortamda bulunan bütün metal türlerinin toplam konsantrasyonu

L = Serbest ligand konsantrasyonu

Serbest ligand konsantrasyonu başlangıçtaki toplam ligand konsantrasyonundan kompleksleşen ligand konsantrasyonu çıkartılarak doğrudan bulunabilir. Çözeltide bulunan iyon türlerinin tümünü göz önüne alarak,

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N]} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n[ML_n]}{M + \sum_{n=1}^{n=N} [ML_n]} \quad (2.21)$$

yazılabilir. Burada N metalin koordinasyon sayısı ve n arabasamak sayısıdır. Bu formüldeki ML, ML_2 değerleri yerine arabasamak kararlılık sabiti ifadelerinden bulunan değerler konulursa,

$$\bar{n} = \frac{K_1[L] + 2K_1K_2[L]^2 + \dots + NK_1K_2 \dots K_n[L]^N}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \dots + K_1K_2 \dots K_n[L]^n} \quad (2.22)$$

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} nK_n[L]^n}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} K_n[L]^n} \quad (2.23)$$

denklemini ele geçer. Bu denklem BJERRUM tarafından **oluşum fonksiyonu** olarak adlandırılmıştır. Böylece oluşum sabitlerinin tayini, N tane denklemin çözümüne

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \cdots + N\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \cdots + \beta_n[L]^n} \quad (2.24)$$

indirgenir. Uygulamada bu çözüm grafik yoldan yapılır. Oluşum fonksiyonu, toplam kararlılık sabitleri kullanılarak,

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n\beta_n[L]^n}{[M] + \sum_{n=1}^{n=N} \beta_n[L]^n} \quad (2.25)$$

biçiminde de yazılabilir.

Bir sistemin kararlılık sabitlerinin grafiksel yoldan bulunması için uygulamada $pL = \log(1/L) = -\log [L]$ alınarak $\bar{n} = f(pL)$ grafiği çizilir. Bu grafiğe **oluşum eğrisi** adı verilir. Oluşum eğrisinin çiziminden sonra sabitlerin bulunması için iki yol izlenebilir:

$\bar{n} = n-1/2$ olduğu noktada ortamdaki ML_{n-1} ve ML_n türlerinin miktarlarının eşit olduğu olgusuna dayanılarak bütün yarım $\bar{n}$ değerleri için ligand konsantrasyonunun tersi alınır:

$$k_n = \left(\frac{1}{L}\right)\bar{n} = n - \frac{1}{2} \quad \text{veya} \quad k_n = (pL)\bar{n} = n - \frac{1}{2} \quad (2.26)$$

Bu durum aşağıdaki gibi açıklanabilir:

Bağlı olan bir grubun ayrılma eğilimi, halen bağlı bulunan grupların sayısı olan n ile doğru orantılı, yeni bir grubun bağlanma eğilimi ise doldurulmamış yerlerin (N – n) sayısı ile orantılıdır. Böylece, birbirini izleyen iki sabit arasındaki oran,

$$\frac{k_n}{k_n + 1} = \left(\frac{n+1}{n} \right) \bullet \left(\frac{N-n+1}{N-n} \right) \quad (2.27)$$

şeklinde gösterilebilir. Başka bir deyimle, birbirini izleyen iki oluşum sabiti arasındaki oran, halen bağlı bulunan grupların bağlı sayısı $n / (n + 1)$ ile ters ve doldurulmamış yerlerin bağlı sayısı olan $(N - n + 1) / (N - n)$ ile doğru orantılıdır.

BJERRUM ardışık iki oluşum sabiti arasındaki oranın ifadesine x yayılma faktörünü (spreading factor) sokmuştur:

$$\frac{k_n}{k_n + 1} = \frac{(n+1)(N-n+1)}{n(N-n)} \bullet x^2 \quad (2.28)$$

Yayılma faktörünün bire eşit olduğu durumda ardışık oluşum sabitleri arasındaki oran istatistik koşullarca önceden belirlenene tam uyar. Yayılma faktörü birden büyük olduğu zaman oluşum sabitleri arasında daha büyük bir fark vardır.

$N=2$ olduğu basit durumda,

$$k_1 / k_2 = 4 x^2 \quad (2.29)$$

olur. K = toplam fonksiyonun denge sabiti olmak üzere ortalama sabit,

$$k = (k_1 \cdot k_2)^{1/2} = K^{1/2} \quad (2.30)$$

$$k_1 = 2 x k \quad (2.31)$$

$$k_2 = k / 2x \quad (2.32)$$

olur. k_1 ve k_2 nin bu değerleri $N = 2$ alınarak genel oluşum fonksiyonundan (Formül 2.22) yerine konulursa,

$$\bar{n} = \frac{2xk(L) + 2k^2(L)^2}{1 + 2xk(L) + k^2(L)^2} \quad (2.33)$$

elde edilir. $\bar{n} = 1$ için;

$$k = 1 / (L) \quad (2.34)$$

olur.

BJERRUM bunun genel durumunda N'in herhangi bir değeri için geçerli olduğunu göstermiştir. Böylece **“ortalama sabit”** veya toplam sabit K'nın N'inci dereceden kökü, oluşma derecesi $n/N = 0,5$ olduğunda serbest ligand konsantrasyonunun tersine eşittir. Uygulamada yayılma faktörü x'e önem vermeden $\bar{n}$ 'in $\log 1/L$ veya pL 'ye karşı grafiği çizilir ve $\log k$ değerleri grafikten doğrudan okunur.

$\bar{n} = 1/2$ için (Formül 2.22) ile (Formül 2.27) den

$$k_1(L) + \frac{3[k_1(L)]^2}{4x^2} = 1 \quad (2.35)$$

bulunur ve x, $k_1(L)$ ye oranla çok büyük olduğundan ikinci terim ihmal edilerek,

$$k_1 = 1/(L) \quad (2.36)$$

elde edilir. $\bar{n} = 3/2$ durumunda ise (Formül 2.32) ve (Formül 2.33) den,

$$k_2(L) - \frac{3}{4x^2[k_2(L)]} = 1 \quad (2.37)$$

ve yine x'in büyük değerleri için,

$$k_2 = 1 / (L) \quad (2.38)$$

bulunur. Böylece, k_1 ve k_2 ile (L) arasındaki ilişki x'in değerlerine bağlıdır ve yalnız x'in çok büyük olduğu durumlarda çözüm basittir. (Formül 2.36 ve 2.38). Bu koşullar altında k_1 ve k_2 , k durumunda olduğu gibi $\bar{n}$ nin $1/(L)$ veya pL ye karşı çizilen eğrisinden grafik yolla tayin edilebilir.

Genel olarak,

$$k_n = \left(\frac{1}{(L)} \right) \bar{n} = n - \frac{1}{2} \quad (2.39)$$

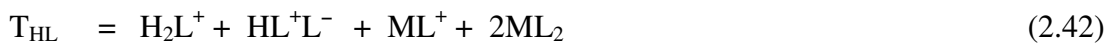
yazılabilir.

Çeşitli araştırmacılar tarafından bu yöntem geliştirilerek ve değiştirilerek uygulanmıştır. CALVIN ve WILSON suda çözünmeyen veya az çözünen kelat yapıcılar durumunda % 50 dioksan içeren sulu çözeltilerde cam elektrotla ölçüm yapmışlardır. Daha sonra böyle ortamlardaki ölçümlerin en fazla 0,3 pH birimi hata ile olabileceği gösterilmiştir [30].

II.3.2. Calvin-Bjerrum Yöntemi

Komplekslerin kararlılık sabitlerinin potansiyometrik yoldan tayinine ilişkin BJERRUM yöntemi CALVIN ve WILSON tarafından değişik bir biçimde uygulanmıştır. BJERRUM yöntemi ligandın asit biçiminin veya tuzunun bir kez tek başına bir kez de metal iyonu varlığında standart baz çözelti ile titrasyonu üzerine temellenir. Elde edilen titrasyon eğrileri yardımıyla $\bar{n}$ ve pL değerleri hesaplanır. Ligandın veya tuzunun yeterli kuvvette asit olmaması veya tuzunun elde edilememesi gibi durumlarda yöntem başarısızlığa uğrar. Buna karşılık CALVIN ve WILSON titrasyonlardan önce ortama belirli ve bilinen miktarda standart asit çözeltisi katılması yöntemini getirmişlerdir [30]. Bu yöntemi % 50 dioksan içeren ortamlarda 3-n-propilsalisilaldehid, trifluoroasetilaseton ve 2-hidroksi-1-naftaldehid'in bakır(II) komplekslerinin kararlılık sabitlerinin tayinine uygulamışlardır.

CALVIN-BJERRUM yöntemi olarak adlandırılan bu yöntem FREISER ve çalışma arkadaşları tarafından birden fazla asidik veya bazik grup içeren kelat yapıcılara uygulanabilecek biçimde geliştirilerek genelleştirilmiştir [31]. Örneğin 8-hidroksikinolin gibi zayıf bir asit grubuna ek olarak bir bazik grup içeren maddeler durumunda protonlanmış azotun asit sabiti K_{NH} ve fenol grubunun asit sabiti de K_{OH} alınarak aşağıdaki bağıntılar yazılabilir:



$$\text{ClO}_4^- = A + 2T_M \quad (2.44)$$

Burada T_M = toplam metal konsantrasyonu T_{HL} = toplam ligand konsantrasyonu; A = katılan asit aşırısıdır. Denklemlerdeki ClO_4^- iyonu asidin perklorat asidi olarak katılmasında ve metallerin perklorat tuzlarının kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Bu bağıntılardan metal iyonuna bağlı ortalama ligand sayısını veren $\bar{n}$ ve serbest ligand konsantrasyonu,

$$\bar{n} = \frac{1}{T_M} \left[T_{HL} - S \left(\frac{K_{NH} + H^+}{K_{NH} + 2H^+} \right) \right] \quad (2.45)$$

$$L^- = \frac{S \cdot K_{NH} \cdot K_{OH}}{H^+ (K_{NH} + 2H^+)} \quad (2.46)$$

olarak elde edilir. Burada,

$$S = T_{HL} + A - Na^+ + OH^- + H^+ \quad (2.47)$$

dır. Bu hesaplamalar herhangi bir değişikliğe gerek olmaksızın üç değerlikli metal iyonları için de uygulanabilir. 8-hidroksikinolin-sülfonik asit gibi bir zayıf ve bir kuvvetli asit grubu yanında bir bazik grup içeren maddeler için aynı denklemler,

$$S = 2T_{HL} + A - Na^+ + OH^- + H^+ \quad (2.48)$$

alınarak uygulanabilir. Arabasamak kararlılık sabitleri olan K_1 ve K_2 , $\bar{n}=f(pL)$ grafiğinden $\bar{n}=1/2$ ve $\bar{n}=3/2$ değerleri için elde edilir. FREISER ve çalışma arkadaşları bu yöntemi kullanarak % 50 dioksan içeren ortamlarda 8-hidroksikinolinin çeşitli metallerle oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerini tayin etmişlerdir. Tayinlerdeki olası hata kaynağının bazı metal iyonlarının hidrolizlenmesi olduğu belirtilmektedir.

II.3.3. Irwing ve Rossotti Yöntemi

IRWING ve ROSSOTTI metal komplekslerinin stabilite tayini yöntemini daha da geliştirmişlerdir [32]. Proton ligand kompleksi için oluşum derecesi,

$$\bar{n}_A = \frac{\text{Liganda bağılı toplam proton konsantrasyonu}}{\text{Serbest ligand konsantrasyonu}} \quad (2.49)$$

$$\bar{n}_A = \frac{T_H - [H]}{T_L - \bar{n} \cdot T_M} \quad (2.50)$$

yazılabilir. Burada T_H = dissosiyeye olabilen toplam hidrojen (proton) konsantrasyonu ve $[H]$ =Serbest proton konsantrasyonudur.

Bu bağıntıdan,

$$\text{Serbest ligand konsantrasyonu} = T_L - \bar{n} \cdot T_M = \frac{T_H - [H]}{\bar{n}_A} \quad (2.51)$$

olarak bulunur. Bu değer (2.20) da yerine konularak metal-ligand kompleksinin oluşum derecesi için,

$$\bar{n} = \frac{T_L - \frac{T_H - [H]}{\bar{n}_A}}{T_M} \quad (2.52)$$

bağıntısı elde edilir. Proton-ligand kompleksinin oluşum derecesi için metal-ligand kompleksininkine benzer biçimde,

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_{j=1}^{j=J} j[LH_j]}{\sum_{j=0}^{j=J} [LH_j]} = \frac{\sum_{j=0}^{j=J} j^C \beta_j^H [H]^j}{\sum_{j=0}^{j=J} \beta_j^H [H]^j} \quad (2.53)$$

yazılabilir.

Bunların sonucu olarak metale bağlı olmayan ligand konsantrasyonu,

$$\text{Serbest ligand konsantrasyonu} = T_L - \bar{n} \cdot T_M = [L] \sum_{j=0}^{j=J} \beta_j^H [H]^j \quad ; (\beta_0 = 1) \quad (2.54)$$

olur ve buradan

$$pL = \log \frac{\sum_{j=0}^J c \beta_j^H [H]^j}{T_L - \bar{n} \cdot T_M} \quad (2.55)$$

bulunur.

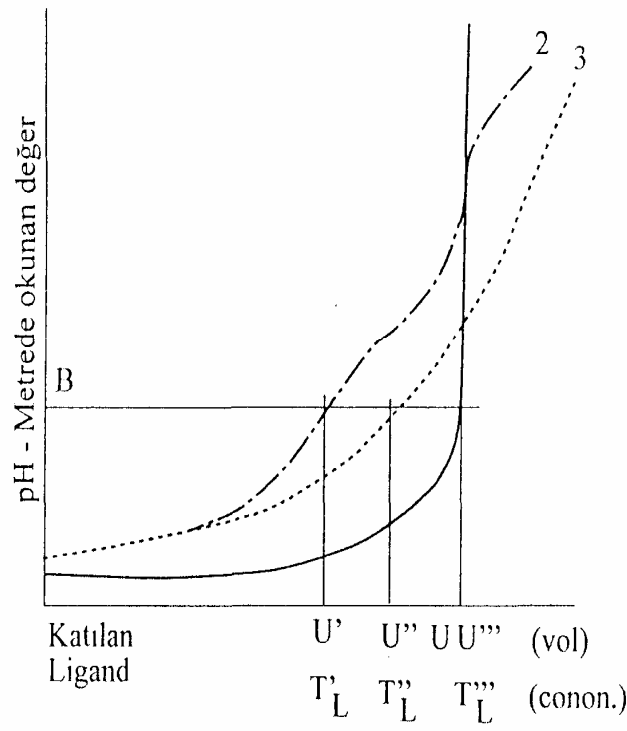
T_H değerini genel olarak ele alalım. Toplam konsantrasyonu T_L olan ve HyL biçiminde disosiyasyon olabilir hidrojen taşıyan yeterli miktarda liganda E konsantrasyonunda mineral asit katılırsa disosiyasyon olabilen proton konsantrasyonu $E + yT_L$ olur* Ortama Na^+ sodyum iyonu konsantrasyonu verecek kadar alkali olarak $NaOH$ katıldığında toplam asitlik,

$$T_H = E + yT_L - Na + [OH] \quad (2.56)$$

olur. Hidrolizden kaynaklanan son terim genellikle ötekilerin yanında ihmal edilebilir. $\bar{n}_A$, $\bar{n}$ ve pL değerlerinin (2.50), (2.52) ve (2.55) denklemlerinden hesaplanması için $[H]$ değerinin duyarlı olarak bilinmesi gereklidir. Burada iki güçlük ortaya çıkar:

Değerler, metal varken veya yokken mineral asit ve ligand için tek bir pH titrasyon eğrisinden alındığında, asidin çok olması durumunda Na ve $[OH]$ ihmal edilebilir ve burada $E \gg T_L$ olduğundan $[H] \approx E$ elde edilir. Hesaplanan $T_H - [H]$ değeri $[H]$ daki küçük hatalara büyük oranda bağımlıdır. Aşağıdaki yöntem bu güçlüğü büyük oranda üstesinden gelir. Mineral asidin tek başına titrasyonuna ilişkin eğriler aşağıda verilmiştir (Şekil II.9).

*Amonyak veya etilendiamin gibi ligandlar için $y=0$; glisin, oksin, asetilaseton veya salisilaldehid gibi ligandlar için $y = 1$; oksalik asit veya EDTA disodyum tuzu gibi ligandlar için de $y = 2$ 'dir.



Şekil II.9 : Tek başına mineral asit; Eğri-2: Mineral asit ve ligand; Eğri-3: Mineral asit, ligand ve metal; Eğri-2 ve 3 oksin gibi ligandlar için tipiktir. Üç eğrinin birbirine göre bağlı konumları ligandın doğasına bağlıdır.

Eğri-1 üzerindeki noktalar,

$$[H]' = E' + [OH]' + Na' \quad (2.57)$$

bağıntısıyla verilir. Mineral asit ve ligand karışımının titrasyonuna ilişkin Eğri-2 üzerindeki noktalar (2.50) denkleminde bulunan,

$$[H]'' = E'' + [OH]'' - Na'' + yT_L'' - \bar{n}_A T_L'' \quad (2.58)$$

bağıntısı ile belirlidir. Her iki çözelti için pH-metrede okunan değer (B ordinatı) aynı olduğundan $\{H\}' = \{H\}''$ ve $\{OH\}' = \{OH\}''$ dir ve aynı iyonik kuvvetteki çözeltiler için $\{H\}' = \{H\}''$ ve $\{OH\}' = \{OH\}''$ alınabilir. Bu durumda,

$$n_A'' = \frac{(E'' - E') - (Na'' - Na') + yT_L''}{T_L''} \quad (2.59)$$

olur. Her iki titrasyon için başlangıç hacmi V^0 , mineral asit konsantrasyonu E_0 ve toplam ligand konsantrasyonu T_L^0 aynıysa ve Na' ile Na'' noktalarına ulaşmak için N konsantrasyonunda v' ve v'' hacimlerinde alkali katılmışsa; $E' = V^0 E^0 / (V^0 + v')$; $E'' = V^0 E^0 / (V^0 + v'')$; $Na' = v' N / (V^0 + v')$; $Na'' = v'' N / (V^0 + v'')$; $T_L' = V^0 T_L^0 / (V^0 + v')$ ve $T_L'' = V^0 T_L^0 / (V^0 + v'')$ olacağından (2.59) bağıntısından,

$$\bar{n}_A = \left\{ y T_L^0 + \frac{(v' - v'')(N + E^0)}{(V^0 + v')} \right\} / T_L^0 \quad (2.60)$$

ve $N \gg E^0$ ve $V^0 \gg v'$ olması durumunda da,

$$\bar{n}_A = \left\{ y T_L^0 + \frac{(v' - v'')N}{V^0} \right\} / T_L^0 \quad (2.61)$$

bağıntısı elde edilir. $\bar{n}_A$ değerleri (2.60) veya (2.61) bağıntılarından kolaylıkla hesaplanır.

Diğer bir güçlük (2.53) denkleminde ligand-proton kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında ortaya çıkar. Bu sabitlerden j değerini elde edebilmek için en az j tane birbirinden farklı $\bar{n}_A$ değeri bilinmelidir [32]. Bunların bilinmesi her durumda karşılık olan $[H]$ değerlerinin bilinmesini gerektirir. Sulu çözeltilerde, pH-metre $p\{H\}$ değeri bilinen tampon çözeltiler kullanılarak ayarlandığından,

$$-\log \{H\} = p\{H\} = B \quad (2.62)$$

dir. Burada $B = pH$ -metrede okunan değerdir. VAN UITERT ve HAAS daha genel bir bağıntı vermişlerdir [131].

$$-\log (H) = B + \log (f) + \log U_H^0 \quad (2.63)$$

Burada f = hidrojen iyonunun aynı sıcaklık ve iyonik kuvvetteki çözücü karışımındaki aktiflik katsayısı ve U_H^0 = sıfır iyonik kuvvet için düzeltmedir. Bu bağıntı su ve su-dioksan karışımları için eşit oranda geçerlidir; saf etanol için de kullanılabilir [33]. Su için $U_H^0 = 1$ ve birim aktiflik katsayısında $(H)=1/\text{antilog } B$ dir. Genel durumda $1/\text{antilog } B = [H]f U_H^0$ değerleri (2.53) daki daha güç belirlenebilen $[H]$ değerleri yerine konulursa proton ligand

kararlılık sabitlerinin değeri pK_j^H ile gösterilen **pratik sabitler**'e dönüşür. Pratik sabitler stokiyometrik sabitlerle,

$$C_{K_j^H} = fU_H^0 pK_j^H \quad (2.64)$$

$$C_{K_j^H} = (fU_H^0)^j pK_j^H \quad (2.65)$$

bağıntılarıyla ilişkilidir. $\log f U_H^0$ değeri bilinen hidrojen iyonu konsantrasyonlarındaki çözeltiler kullanılarak $p[H]$ nın B'ye karşı değişim doğrusundan grafiksel olarak bulunur ve pratik sabitlerinin stokiyometrik sabitlere dönüştürülmesinde kullanılır.

Mineral asit, ligand ve metal iyonu karışımının titrasyonunu gösteren 3 eğrisi üzerindeki herhangi bir nokta için

$$[H]^{'''} = E^{''} - yT_L^{''} - [OH]^{''} - Na^{''} - n_A^{''} T_L^{''} - n_A^{''} n^{''} T_M^{''} \quad (2.66)$$

yazılabilir. pH-metrede okunan değer B ve bu çözeltinin iyonik kuvveti (2.58) dekinin aynı ise 2 eğrisi üzerindeki aynı B ordinatına sahip bir nokta için

$$[H]^{''} = [H]^{'''}, [OH]^{''} = [OH]^{'''} \text{ ve } \bar{n}_A^{''} = \bar{n}_A^{'''} \text{ olur. Böylece,}$$

$$\bar{n} = (E^{''} - E^{'''}) + (T_L^{''} + T_L^{'''})(y - \bar{n}_A) - (Na^{''} - Na^{'''}) / \bar{n}_A^{'''} T_M^{'''} \quad (2.67)$$

olur. Başlangıç hacimleri V^0 , asit konsantrasyonları E^0 , her iki çözeltideki ligand konsantrasyonu birbirine eşit olup T_L^0 ise ve $Na^{''}$ ve $Na^{'''}$ noktalarına ulaşmak için konsantrasyonu N olan alkaliden $v^{''}$ ve $v^{'''}$ hacimlerinde katılmışsa,

$$\bar{n}^{'''} = (v^{'''} - v^{''})N + E^0 + T_L^0(y - \bar{n}_A) / (V^0 + v^{''}) \bar{n}_A^{'''} T_M^{'''} \quad (2.68)$$

elde edilir. $N \gg E^0$ ve $V^0 \gg v^{''}$ olması durumunda (2.68) bağıntısı aşağıdaki biçimi alır.

$$\bar{n}^{'''} = (v^{'''} - v^{''})N / V^0 \bar{n}_A^{'''} T_M^{'''} \quad (2.69)$$

(2.60)-(2.68) veya (2.61)-(2.69) denklemleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda önemsenecek oranda büyük bir fark yoktur. $\bar{n}_A$ değerleri her bir pH-metre okuması B yardımıyla (2.60) denkleminden bulunabilir ve $\bar{n}$ değerleride karşılık olan hidrojen iyonu aktivitesi veya konsantrasyonu kesin olarak bilinmeksizin pH-metre okumalarından doğrudan hesaplanabilir. (2.55) denkleminden pL nin hesaplanması [H] nin bilinmesini gerektirir fakat basit bir dönüşümle,

$$pL = \log \left\{ \sum_{j=0}^{j=J} \frac{C_{\beta_j} H}{(fU_H^0)^j} ([H] fU_H^0) / (T_L - \bar{n} T_M) \right\} \quad (2.70)$$

$$= \log \left\{ \sum_{j=0}^{j=J} p_{\beta_j} H (1 / \text{anti} \log B)^j / T_L - \bar{n} T_M \right\} \quad (2.71)$$

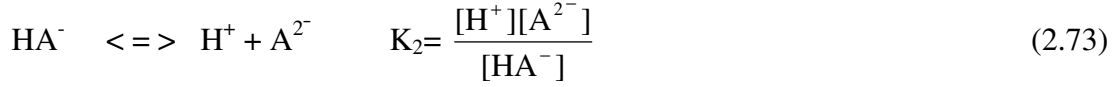
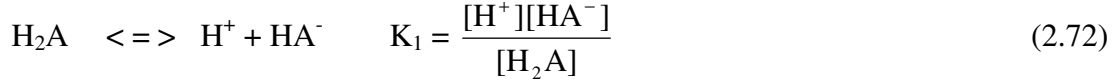
elde edilir. Böylece (2.55) denklemi aynı olarak kalmakla birlikte (i) [H] yerine 1/antilog B değerleri geçmiş, (ii) pratik toplam kararlılık sabitleri $p_{\beta_j} H$ (daha önce ligand-proton kompleksleri için elde edilmiş) stokiometrik $C_{\beta_j} H$ sabitleri yerine kullanılmıştır.

$\bar{n}$ ve bunlara karşılık olan pL değerleri elde edildikten sonra metal-ligand sistemi için oluşum eğrisi çizilip $^c K_n$ değerleri çeşitli yöntemlerle hesaplanabilir.

II.4. Verilen Bir pH'da Ortamdaki Türlerin Konsantrasyonlarının Hesaplanması [34]

Pek çok durumda, $[H^+]$ veya ana türün konsantrasyonunun hesaplanması tam gerçeği yansıtmayabilir. Bir asit-baz indikatörünün iki biçiminin bağıl konsantrasyonlarının bulunması, bir tamponunun iyonik kuvvetinin değişimi veya kompleks oluşturan bir reaktifin çözeltideki çeşitli türlerinin bulunması gibi durumlarda, ortamdaki diğer türlerin bağıl konsantrasyonlarının hesaplanmaları gerekebilir.

Bir diprotik asit durumunda çözeltideki dengeler;



dir. Ortamda bulunan türler H_2A , HA^- , A^{2-} ve bunların mol fraksiyonları α_0 , α_1 , α_2 olsun. Asidin toplam konsantrasyonu,

$$C_T = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \quad (2.74)$$

dur. $[\text{HA}^-]$ ve $[\text{A}^{2-}]$ (2.72) ve (2.73) den hesaplanarak (2.74) de yerine konursa,

$$C_T = [\text{H}_2\text{A}] + \frac{K_1[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]^2} \quad (2.75)$$

olur. Bu durumda $[\text{H}_2\text{A}]$ nın mol fraksiyonu,

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C_T} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (2.76)$$

$[\text{HA}^-]$ nın mol fraksiyonu,

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HA}^-]}{C_T} = \frac{K_1[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (2.77)$$

$[\text{A}^{2-}]$ nın mol fraksiyonu,

$$\alpha_2 = \frac{[\text{A}^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (2.78)$$

olur.

Bir poliprotik asit durumunda ise,

$$H_nA \rightleftharpoons H_{n-1}A^- + H^+ \quad K_1 = \frac{[H_{n-1}A^-][H^+]}{[H_nA]} \quad (2.79)$$

$$H_{n-1}A^- \rightleftharpoons H_{n-2}A^{2-} + H^+ \quad K_2 = \frac{[H_{n-2}A^{2-}][H^+]}{[H_{n-1}A^-]} \quad (2.80)$$

$$\begin{array}{cccc} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{array}$$

$$H_{n-(n-1)}A^{-(n-1)} \rightleftharpoons A^{-n} + H^+ \quad K_n = \frac{[A^{-n}][H^+]}{[H_{n-(n-1)}A^{-(n-1)}]} \quad (2.81)$$

dir. H_nA asidinin toplam konsantrasyonu ortamdaki türlerin konsantrasyonları toplamıdır :

$$C_T = [H_nA] + [H_{n-1}A^-] + \dots + [HA^{-n+1}] + [A^{-n}] \quad (2.82)$$

Her bir türü $K_1, K_2, \dots, K_n$ (2.79; 2.80; 2.81) cinsinden yazarsak (2.76) formülündeki payda,

$$[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n \quad (2.83)$$

biçimi alır.

O halde, $[H_nA]$ nın mol fraksiyonu,

$$\alpha_0 = \frac{[H_nA]}{C_T} = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (2.84)$$

$[H_{n-1}A^-]$ nın mol fraksiyonu,

$$\alpha_1 = \frac{[H_{n-1}A^-]}{C_T} = \frac{K_1 [H^+]^{n-1}}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (2.85)$$

$[H_{n-2}A^{2-}]$ nın mol fraksiyonu,

$$\alpha_2 = \frac{[H_{n-2}A^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1 K_2 [H^+]^{n-2}}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (2.86)$$

ve $[A^{-n}]$ nin mol fraksiyonu,

$$\alpha_n = \frac{[A^{-n}]}{C_T} = \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (2.87)$$

olarak bulunur.

Her bir tür için $\alpha = f(\text{pH})$ grafiği çizilerek, belirli bir pH değerinde türlerin bağıl bolluklarını izlemek mümkün olur.

II.5. Koşullu Oluşum Sabitleri [34]

Bir kompleksleşme reaksiyonunda, çözeltide liganddan farklı olarak, metal iyonu ile kompleks oluşturabilecek bir başka iyonun veya maddenin varlığı durumunda, metal-ligand kompleksinin oluşum sabiti reaksiyon hakkında yeterli fikir vermeyebilir. Ringbom'un işaret ettiği gibi çözeltideki her türün konsantrasyonunun ve bu türlerin reaksiyonun tamamlanmasındaki etkisinin bilinmesi gereklidir.

Böyle bir yan reaksiyonun olduğu durumda hesaplamalar basitçe şu şekilde yapılır:

Ligandın, metal iyonu ile koordinasyona girmemiş tüm türlerinin toplam konsantrasyonu $[L']$ olsun;

$$[L'] = [H_n L] + [H_{n-1} L^-] + \dots + [H L^{-n+1}] + [L^{-n}] \quad (2.88)$$

Kompleksleşme reaksiyonunun denge sabiti genel olarak;

$$M + L \rightleftharpoons ML \quad K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (2.89)$$

$$ML + L \rightleftharpoons ML_2 \quad K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \quad (2.90)$$

$$K = \frac{[ML_2]}{K_1[ML][L]^2} \quad (2.91)$$

$$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n \quad K_n = \frac{[ML_n]}{K_1 K_2 \dots K_{n-1} [M][L]^n} \quad (2.92)$$

veya arabasamak oluşum sabitleri ($K_1, K_2, \dots, K_n$) yerine,

$$K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_{n-1} \cdot K_n = K \quad (2.93)$$

alınarak,

$$K = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (2.94)$$

bulunur.

Belirli bir pH değerinde kompleksleşmemiş serbest ligandın konsantrasyonu $[L]$, mol fraksiyonu α_L ile $[L']$ den bulunur.

$$[L] = \alpha_L \cdot [L'] \quad (2.95)$$

Öte yandan ligandla kompleks oluşturanın dışındaki gerek serbest halde, gerekse ortamdaki diğer kompleks yapıcı iyon veya maddelerle (Y) kompleks yapan metal iyonlarının toplam konsantrasyonu $[M']$ olsun:

$$[M'] = [M] + [MY] + [MY_2] + \dots + [MY_n] \quad (2.96)$$

O halde, ligand için $[L']$, metal için $[M']$ belirli koşullardaki gerçek değerleri göstermektedir. Bu durumda oluşum sabiti K yerine

$$K' = \frac{[ML_n]}{[M'][L']^n} \quad (2.97)$$

yazılır. Buna **koşullu oluşum sabiti** adı verilir.

Belirli bir pH değerindeki kompleksleşmemiş serbest metal konsantrasyonu, mol fraksiyonu α_M ile $[M']$ den bulunabilir.

$$[M] = \alpha_M [M'] \quad (2.98)$$

(2.96) bağıntısı aşağıdaki biçimde yazılabilir.

$$[M'] = [M] + K_1 [M][Y] + K_1.K_2 [M][Y]^2 + \dots + K_1.K_2.K_n [M][Y]^n \quad (2.99)$$

$$[M'] = [M] \{ 1 + K_1 [Y] + K_1.K_2 [Y]^2 + \dots + K_1.K_2.K_n [Y]^n \} \quad (2.100)$$

(2.98) den $\alpha_M = \frac{[M]}{[M']}$ yazılır.

$[M']$ nün (2.97) daki değeri burada yerine konursa.

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + K_1 [Y] + K_1.K_2 [Y]^2 + \dots + K_1.K_2.K_n [Y]^n} \quad (2.101)$$

bulunur.

Buna göre koşullu oluşum sabiti K' (2.97) formülünde

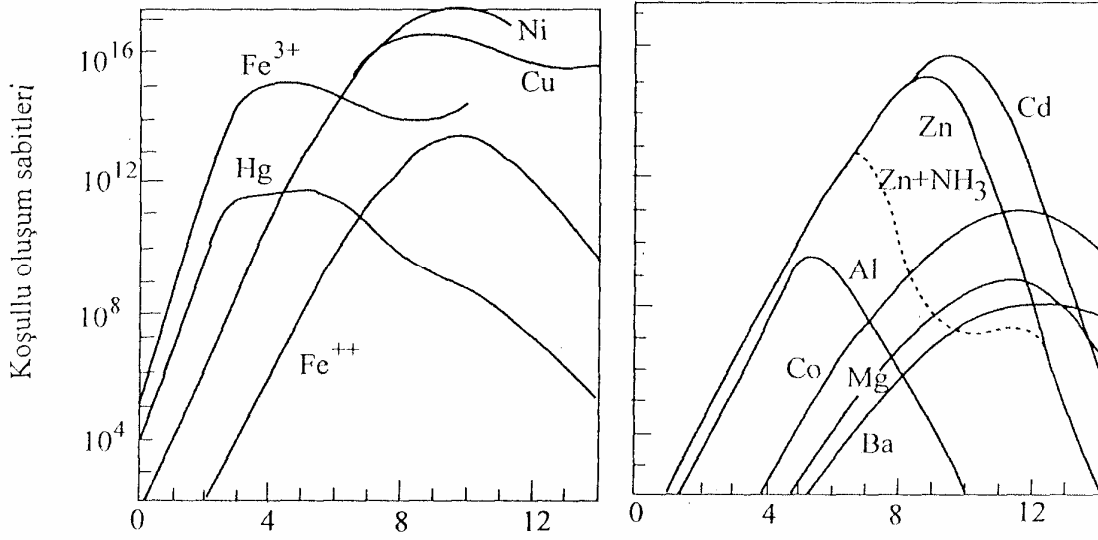
$$K' = \frac{[ML_n]}{\frac{[M]}{\alpha_M} \cdot \frac{[L]^n}{\alpha_L^n}} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L^n \quad (2.102)$$

ve (2.96) deki K (2.102) de yerine konursa.

$$K' = K \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L^n \quad (2.103)$$

olarak bulunur.

Koşullu oluşum sabitleri, oluşum sabitlerinden daha küçüktür veya belirli bir koşulda maksimum olarak oluşum sabitine eşit olabilir. Örneğin yardımcı kompleks yapıcı ligandın $[\text{OH}^-]$ ve gerçek ligandın EDTA olduğu durumdaki çeşitli metallerin koşullu oluşum sabitlerinin pH la değişimi (Şekil II.10) de görülmektedir:



Şekil II.10 : Metal-EDTA komplekslerinin koşullu oluşum sabitlerinin pH'a göre değişimleri

II.6. IŞIĞIN ABSORBSİYONU VE SPEKTROSKOPİ

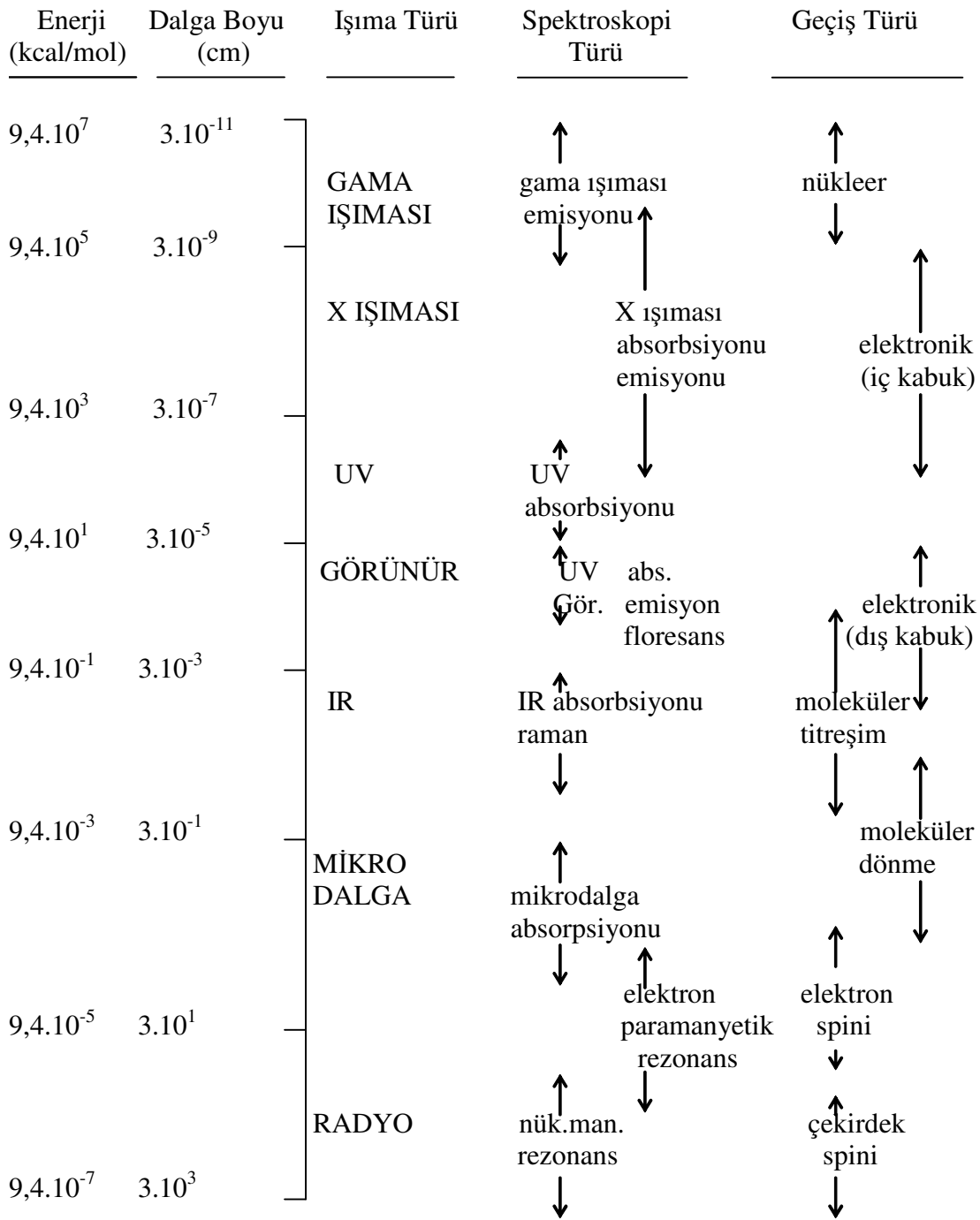
Çeşitli dalga boylarında ışık demeti, şeffaf bir ortamdan geçirilirse, içinden bazı dalga boylarının kaybolduğu görülür. Buna “ışığın absorblanması” denir [35].

Absorbsiyonla, ışık enerjisi maddenin iyon, atom veya moleküllerine aktarılır. Işık enerjisini absorblamış olan iyon veya moleküller, uyarılmış hale geçerler. Çözünebilen bir maddenin analizi ve kantitatif tayini maddenin ışığı absorblama yeteneği ile yapılabilir. Işığın dalga boyu ve absorblanma yeteneği arasında çizilen eğriler maddenin “absorbsiyon spektrumlarını” verir. Bir maddenin temel haliyle uyarılmış halleri arasındaki enerji farkları başka bir maddeninkinden farklı olduğundan, her maddenin kendine özgü bir absorbsiyon spektrumu vardır [36].

Elektromanyetik spektrumlardaki ışınların madde ile etkileşiminin incelenmesine “spektroskopi” denir. Spektroskopi ile çok bileşenli karışımların kimyasal analizi çok kısa sürede en az hata ile yapılabilir [37]. Işık absorbsiyonuyla madde miktarı arasındaki ilişki kurularak, kantitatif analiz yapılmasına ise “spektrofotometri” denir.

UV ve görünür alan spektroskopisi, “elektrik absorbsiyon spektroskopisi” olarak da bilinir; kimya ve klinik laboratuvarlarında hemen hemen bütün diğer tekniklerden fazla kullanım alanı bulan bir kantitatif analiz tekniği (spektrofotometri) olarak sıklıkla uygulanır [38].

Elektromanyetik spektrum, çok geniş bir dalga boyu veya enerji aralığını kapsar (Şekil II.11). Her bir spektrum bölgesinde kullanılan yöntem isimleri ile her bölgede ışımanın absorbsiyonu veya emisyonundan sorumlu moleküler veya atomik geçişler belirtilmiştir.



Şekil II.11: Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

II.6.1 Lambert-Beer Yasası

Işıma enerjisinin bir madde tarafından absorblanması ilk kez Lambert (1760) tarafından maddeye giren ve maddeden çıkan ışımının şiddetleri arasındaki ilişkinin

araştırılmasıyla başlamış daha sonra benzer araştırmalar Beer (1852) tarafından çözeltiler için yapılarak ışığın bir madde içinden geçişine ilişkin Lambert-Beer yasası ortaya konulmuştur [39].

Lambert'e göre, bir çözeltiden geçen monokromatik bir ışın demetinin şiddeti, çözeltilerin derinliğiyle logaritmik üstel veya geometrik olarak azalır. Bu gerçek logaritmik olarak [40] ;

$$I = I_0 \cdot 10^{-al} \quad (2.104)$$

şeklinde gösterilir. I_0 gelen ışın demetinin şiddeti, a çözeltiden geçen ışın demetinin dalga boyuna bağlı bir sabit, l çözeltilerin kalınlığıdır.

Beer'e göre aynı derinlikteki bir çözeltiden geçen ve çözelti tarafından absorblanan monokromatik bir ışın demetinin şiddeti çözeltilerin konsantrasyonu ile logaritmik, üstel veya geometrik olarak azalır, bu gerçek;

$$I = I_0 \cdot e^{-Ac} \quad (2.105)$$

ile verilir. $a = b / 2,303 = \epsilon$ olduğuna göre yukarıda açıklanan iki bağıntı birleştirilecek olursa;

$$I = I_0 \cdot 10^{\epsilon / C} \quad (2.106)$$

şeklinde verilir. Bu kanuna Lambert- Beer kanunu denir. Buna göre eşitlikte;

I_0 : Gelen ışın demetinin şiddeti

I : Çözeltiden çıkan ışın demetinin şiddeti

ϵ : Molar sönüm katsayısı ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$)

l : Işın demetinin içinden geçtiği çözelti kalınlığı (cm)

c : Çözelti konsantrasyonu (Molarite)

eşitliğin logaritması alınır;

$$\log I_0 / I = A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (2.107)$$

şeklindeki bağıntı ortaya çıkar.

Çözeltilerin ışık geçirgenliği (T:transmitans), çözeltilerden çıkan ve çözeltilere giren ışık şiddetlerinin birbirine oranıdır (I / I_0); bu oranın 100 ile çarpılması ise yüzde transmitans (% T) olarak tanımlanır.

Sabit dalga boyunda, derişimleri bilinen bir dizi standart çözelti ile bu dalga boyunda A değerleri ölçülür. A değerleri ile çözeltilerin derişimleri arasında çizilen bu grafikten bir doğru elde edilir. Bu doğruya kalibrasyon doğrusu veya çalışma doğrusu adı verilir ve ışık yolu 1 cm olduğunda bu doğrunun eğimi o maddenin molar sönüm katsayısına (ϵ) eşittir. Sönüm katsayısı çözeltinin derişim türü, ışığın yolu ve madde üzerinde gönderilen dalga boyu ile ilişkilidir.

Spektrofotometrik miktar tayinlerinde genellikle analitik konsantrasyonunun absorbans ile doğru orantılı olduğu Beer yasasına uygunluk aralığında çalışır. Uygulamada spektrofotometrik ölçümler, absorbansların konsantrasyonlarıyla orantılı olduğu çok seyreltik ($c \leq 1.10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) çözeltilerde yapılır. Derişik çözeltilerde ideal davranıştan sapmalar görülür ve $A = \epsilon \cdot c$ bağıntısı geçerliliğini yitirir [38].

II.6.2 Moleküler Absorbsiyon ve Emisyon

Moleküller, atomlarda olduğu gibi uygun enerjideki fotonlarla etkileştiklerinde bu fotonları absorblayarak uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış moleküller bu kararsız durumdan fazla enerjilerini yayarak kurtulurlar ve böylece moleküler emisyon olayı gözlenir.

Moleküler spektrum, elektronik düzeyler arasındaki geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri içerir. Moleküllerdeki elektronik enerji düzeyleri gibi titreşim ve dönme enerji düzeyleri de ancak belirli değerlerde olabilir, yani kuantlaşmıştır ve her bir enerji türü değişik kuantum sayıları ile belirlenir. Molekölün toplam enerjisi,

$$E_T = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{dönme}} + E_{\text{titreşim}} \quad (2.108)$$

eşitliği ile belirlenir. Bir UV veya görünür bölge fotonunun absorblanması sonucu molekölün elektronik enerjisi ile beraber dönme ve titreşim enerjileri de değişebilir. Bu nedenle moleküllerin absorbsiyon spektrumları, atomik absorbsiyon hatları gibi keskin olmayıp spektruma geniş bantlar hakimdir. Dönme olayı 10^{-10} sn, titreşim hareketi ise 10^{-12} sn kadar bir sürede tamamlanırken, elektronun bir orbitalden başka bir orbitale geçişi yaklaşık 10^{-15} sn' de gerçekleşir. Bu nedenle elektronik geçişlere göre öteki tür hareketler çok yavaş

kalır ve elektronun alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine ışık absorpsiyonu ile geçişi sırasında atomlar arası uzaklık değişmez. Bu ilke **Franck-Condon** ilkesi olarak bilinir.

Atomların birbirine yeterince yaklaşması sonucu moleküller oluşurken, enerjileri birbirine eşit veya yakın olan benzer atomik orbitallerin örtüşmesi ile moleküler orbitaller ortaya çıkar. Moleküldeki elektronlarda bu moleküler orbitallere Hund kurallarına göre yerleşir. Diatomik bir molekülde, her bir atoma ait bir çift orbitalden bir çift moleküler orbital oluşur. Bunlardan birisi, enerjisi atom orbitallerinin enerjisinden daha az olan, dolayısıyla molekülü oluşturduğu atomlardan daha kararlı kılan **moleküler bağ orbitali**, diğeri ise enerjisi atomik orbitalerden daha fazla olan **moleküler karşı bağ orbitali**'dir. Moleküler orbitaller σ ve π sembolleri ile gösterilir ve karşı bağ orbitalini belirtirken sembollerin üzerine bir yıldız konur. s orbitalinin başka bir s orbitali ile örtüşmesinden σ ve σ^* moleküler orbitalleri oluşur. İki p_x orbitalinin örtüşmesi ile de başka bir çift σ ve σ^* orbitali oluşurken, p_y ve p_z orbitallerinin kendi türleri ile örtüşmesi sonucu π ve π^* sembolleri ile gösterilen moleküler orbitaller ortaya çıkar. Moleküllerde ayrıca bağlanmaya katılmayan serbest elektronların yerleştiği orbitallere n orbitalleri adı verilir. n orbitali bağ orbitali olmadığı için enerjisi bağ orbitallerinin enerjisinden büyüktür ve buna ait bir karşı bağ orbitali yoktur [36].

BÖLÜM III

TEZ ÇALIŞMALARI

III.1. ARAŞTIRMA ARAÇLARI VE KİMYASALLARI

III.1.1.Kullanılan Cihazlar

- 1) GLF-2004 distile su cihazı
- 2) Shimadzu UV-1600PC Recording Spectrophotometer
- 3) TİM 800 Titration Manager Radiometer
- 4) ABU901 otomatik büret
- 5) HI 1131B Kombinasyon pH elektrot
- 6) Shimadzu AX200 max 200g d = 0,1 mg dijital terazi
- 7) Epson LX-300 printer

III.1.2.Kullanılan Kimyasal Maddeler

Analitik saflıkta perklorat asidi, Sodyum perklorat ve metal tuzları olarak $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanıldı. Standart 0,01 N NaOH çözeltisi titre edildi. Ligand olarak 1,2-dihidroxy-9,10-anthracenedione; 1,2 dihidroxyanthraquinone "Alizarin" kullanıldı. Saflığı ve hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonları potansiyometrik titrasyon yoluyla kontrol edildi. Alizarin suda çözünürlüğü az olduğundan %50 dioxan/su karışımında çözülerek hazırlandı. H^+ iyonlarının dioksan-su karışımındaki davranışı sulu çözeltilerdekiyle tamamen aynıdır [44].

III.2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

III.2.1.Protonlanma Sabitlerinin Tayini :

a) Potansiyometrik titrasyon için yeni hazırlanmış $2,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ Alizarin çözeltisinden 10 ml alındı. Üzerine 5 ml 0,01M HClO_4 çözeltisi, 5 ml 0,01M NaClO_4 katıldı ve distile su ile

50 ml'ye tamamlandı. 0,01 N NaOH ile potansiyometrik olarak titre edildi. Elde edilen sonuçlara göre yapılan hesaplamalarda uygun değerler bulunuldu.

b) Ligandın protonlanma sabitlerinin bulunması için IRWİNG ve ROSOTTİ tarafından verilen yöntem (Bölüm II.3.3) uyarınca HClO₄ ile (HClO₄/NaClO₄) + Ligand içeren çözeltilerin titrasyon eğrilerinden [(Şekil III.2) Eğri 1 ; Eğri 2] ortalama $\bar{n}_A$ değerleri hesaplandı.

Hesaplama için;

$$\bar{n}_A = y + [(V_1 - V_2) \cdot (N + E^0)] / [(V_0 + V_1) \cdot T_L^0] \quad (3.1)$$

formülü kullanıldı. Burada;

V_0 = Başlangıç hacmi = 50 ml

N = Bazın normalitesi = 0,01 N

T_L^0 = Ligandın konsantrasyonu = $5 \cdot 10^{-5} M$

E^0 = Asit konsantrasyonu = 0,0012M

y = Verilebilen proton sayısı = 2

III.2.2. Alizarinden türeyen türlerin bağıl bollukları

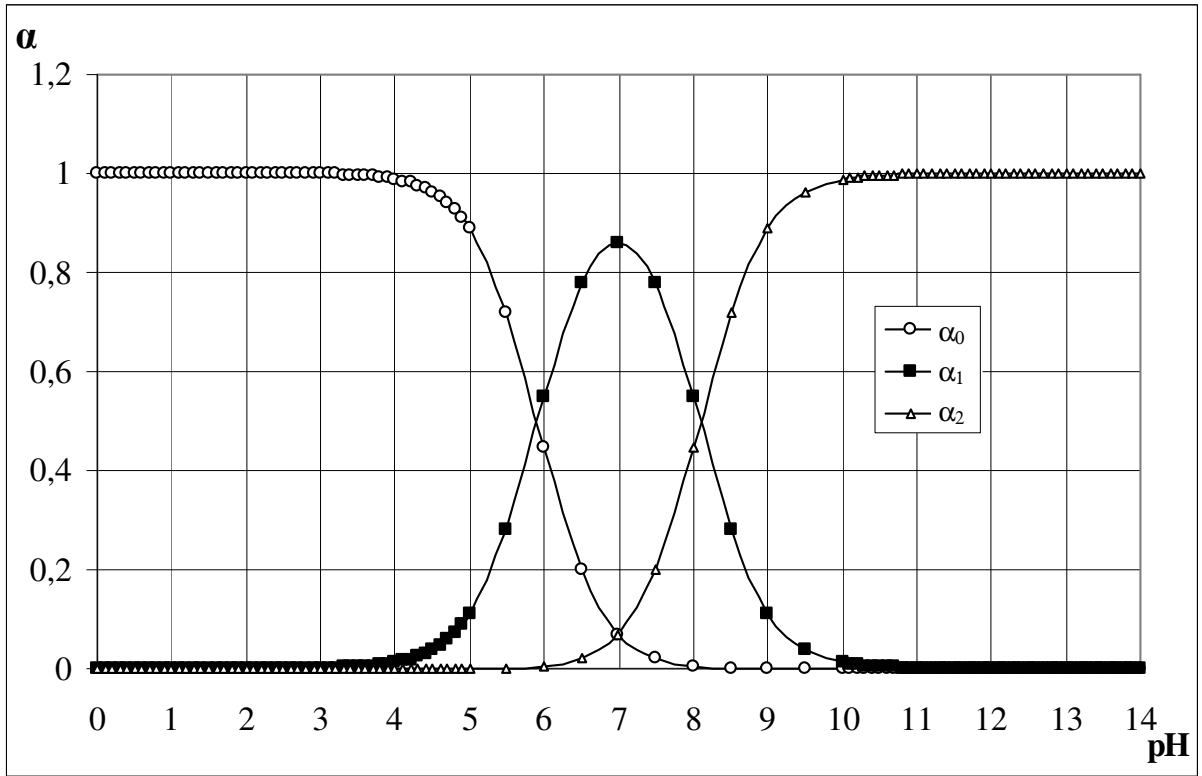
Liganddan türeyen çeşitli türlerin bağıl bolluklarının pH'a bağlı olarak değişimleri (2.83 – 2.86) formülleri kullanılarak bilgisayarla hesaplandı. Formülde ;

$$n=2$$

$$n=0,5 \text{ için; } \log K_1=8,09$$

$$n=1,5 \text{ için; } \log K_2=5,91$$

olarak alınıp pH 0-14 arasında 0,2 birim aralıklarla hesaplama yapıldı. (Şekil III.1)



Şekil III.1: Alizarinden türeyen türlerin bağıl bollukları

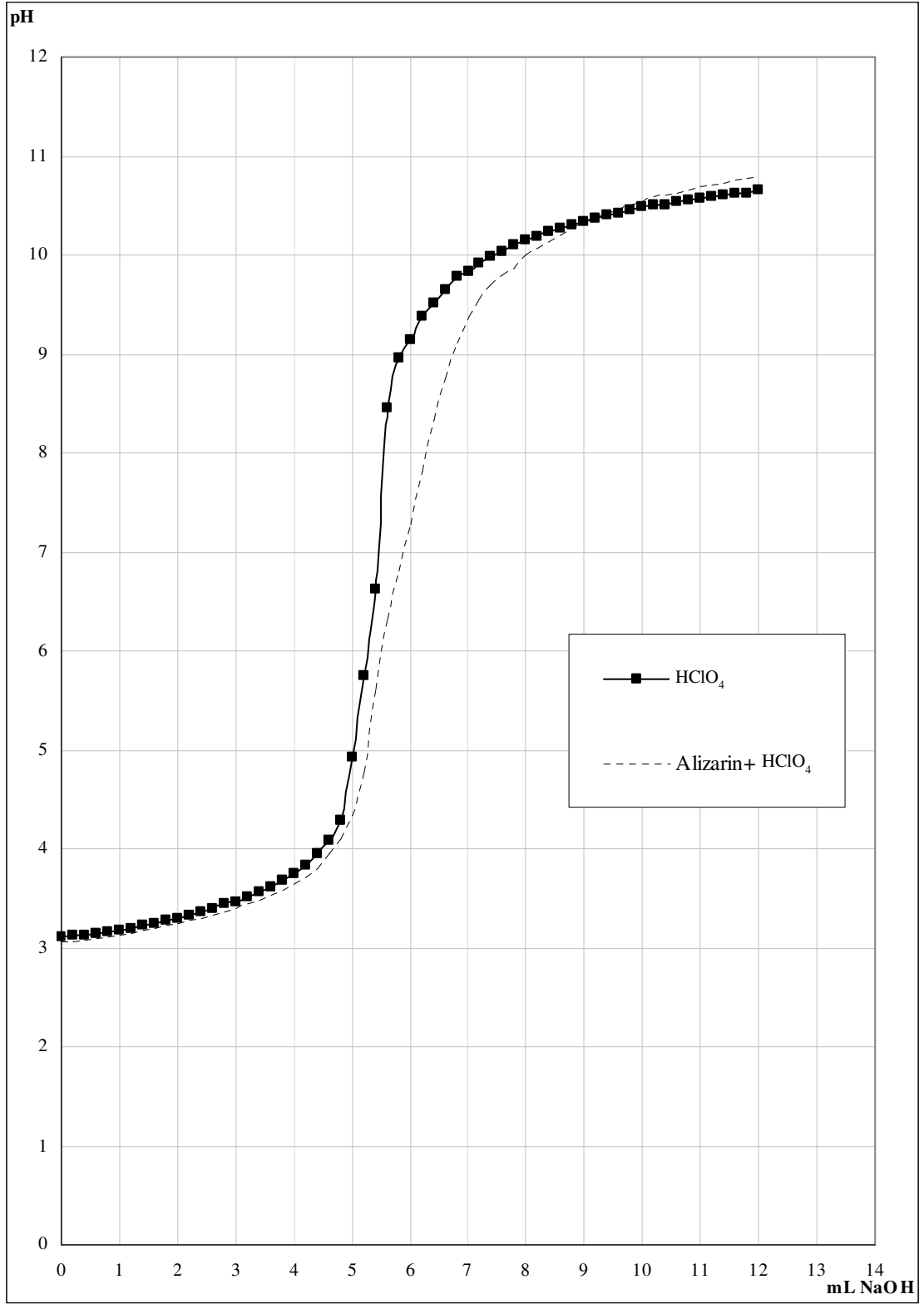
$$\alpha_0 = \text{H}_2\text{L}$$

$$\alpha_1 = \text{HL}^-$$

$$\alpha_2 = \text{L}^{2-}$$

Tablo III.1 : Alizarin ve HClO₄'nin Potansiyometrik Titrasyon Değerleri

0,01N NaOH mL	pH		0,01N NaOH mL	pH	
	Alizarin	HClO ₄		Alizarin	HClO ₄
0,0	3,06	3,11	5,8	6,81	8,95
0,2	3,06	3,12	6,0	7,28	9,15
0,4	3,07	3,13	6,2	7,82	9,37
0,6	3,09	3,14	6,4	8,33	9,52
0,8	3,11	3,16	6,6	8,75	9,65
1,0	3,13	3,18	6,8	9,11	9,78
1,2	3,15	3,20	7,0	9,37	9,84
1,4	3,17	3,22	7,2	9,55	9,92
1,6	3,19	3,25	7,4	9,69	9,98
1,8	3,22	3,28	7,6	9,80	10,04
2,0	3,24	3,30	7,8	9,87	10,10
2,2	3,27	3,33	8,0	10,00	10,15
2,4	3,30	3,36	8,2	10,06	10,19
2,6	3,33	3,40	8,4	10,14	10,23
2,8	3,36	3,44	8,6	10,21	10,27
3,0	3,40	3,47	8,8	10,27	10,30
3,2	3,44	3,52	9,0	10,33	10,34
3,4	3,48	3,56	9,2	10,38	10,37
3,6	3,53	3,62	9,4	10,42	10,40
3,8	3,58	3,68	9,6	10,46	10,42
4,0	3,65	3,75	9,8	10,50	10,45
4,2	3,72	3,83	10,0	10,54	10,48
4,4	3,80	3,95	10,2	10,58	10,50
4,6	3,95	4,08	10,4	10,60	10,51
4,8	4,10	4,29	10,6	10,63	10,53
5,0	4,34	4,92	10,8	10,66	10,56
5,2	4,78	5,75	11,0	10,69	10,57
5,4	5,62	6,63	11,2	10,71	10,59
5,6	6,32	8,45	11,4	10,73	10,60



Şekil III.2 : Alizarin ve HClO_4 'nin Potansiyometrik Titrasyon Değerleri

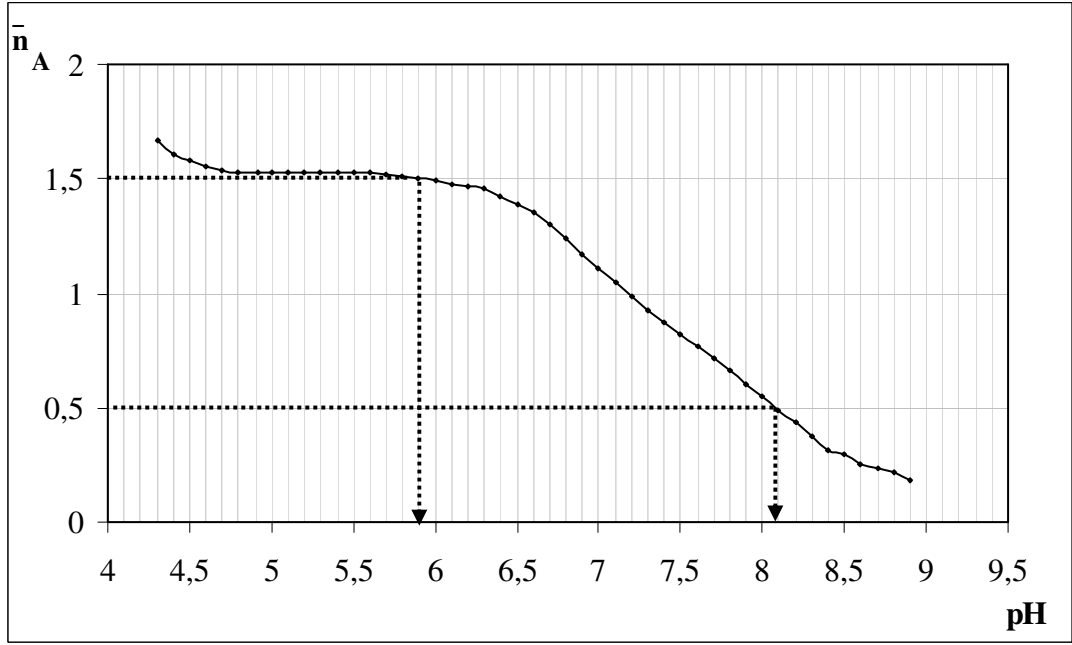
Şekil III.2 'den okunan V_1 ve V_2 hacimleri yardımı ile çeşitli pH değerlerine karşılık olan n_A değerleri hesaplandı. Elde edilen değerler yardımı ile $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafiği çizildi. Sonuçlar (Tablo III.2) ve (Şekil III.3) de verilmiştir. Burada ;

$$\bar{n}_A = 0,5 \text{ için } \log K_1 = 8,09 \quad ; \quad K_1 = 1,23 \cdot 10^8$$

$$\bar{n}_A = 1,5 \text{ için } \log K_2 = 5,91 \quad ; \quad K_2 = 8,13 \cdot 10^5$$

Tablo III. 2 : Alizarinin pH, $\bar{n}_A$ değerleri

pH	V ₁	V ₂	$\bar{n}_A$
4,30	4,80	4,97	1,67
4,40	4,83	5,03	1,61
4,50	4,87	5,07	1,58
4,60	4,90	5,12	1,55
4,70	4,93	5,16	1,52
4,80	4,96	5,20	1,51
4,90	4,99	5,23	1,52
5,00	5,02	5,25	1,53
5,10	5,04	5,28	1,53
5,20	5,07	5,30	1,53
5,30	5,09	5,32	1,53
5,40	5,12	5,35	1,53
5,50	5,14	5,37	1,53
5,60	5,16	5,40	1,53
5,70	5,19	5,42	1,52
5,80	5,21	5,45	1,51
5,90	5,23	5,48	1,50
6,00	5,26	5,51	1,49
6,10	5,28	5,54	1,48
6,20	5,30	5,57	1,47
6,30	5,33	5,59	1,45
6,40	5,35	5,63	1,42
6,50	5,37	5,67	1,39
6,60	5,39	5,71	1,35
6,70	5,41	5,76	1,30
6,80	5,42	5,80	1,24
6,90	5,43	5,84	1,17
7,00	5,44	5,88	1,11
7,10	5,45	5,92	1,05
7,20	5,46	5,97	0,98
7,30	5,47	6,01	0,92
7,40	5,48	6,04	0,87
7,50	5,50	6,08	0,82
7,60	5,51	6,12	0,77
7,70	5,52	6,16	0,71
7,80	5,53	6,19	0,66
7,90	5,54	6,23	0,60
8,00	5,55	6,27	0,55
8,10	5,56	6,31	0,49
8,20	5,57	6,35	0,44
8,30	5,58	6,39	0,38
8,40	5,59	6,43	0,31
8,50	5,62	6,48	0,27
8,60	5,66	6,53	0,25
8,70	5,70	6,58	0,24
8,80	5,74	6,63	0,22
8,90	5,78	6,68	0,19



Şekil III.3 : Alizarinin pH, $\bar{n}_A$ grafiği

III.2.3. Alizarinin metal komplekslerinin kararlılık sabitlerinin tayini

a) Alizarin uygun pH aralığında çeşitli metallerle kompleksler oluşturmaktadır. Oluşan komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini için aşağıdaki çözeltiler herbir metal için ayrı ayrı hazırlandı.

$2,5 \cdot 10^{-4}$ M Alizarinden 10 ml alındı. Üzerine 0,01 M 5 ml HClO_4 , 0,01 M 5 ml NaClO_4 katıldı. $2,5 \cdot 10^{-4}$ M metal çözeltisinden 5 ml katılarak destile su ile son hacmi 50 ml'ye tamamlandı.

Hazırlanan bu çözeltiler 0,01 N NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi.

b) Kararlılık sabitlerinin hesaplanması için daha önce bulunmuş $\bar{n}_A$ değerleri yardımı ile (Tablo III.2) $\bar{n}_L$ değerleri ve bulunan $\bar{n}_L$ değerleri yardımı ile de bunlara karşılık gelen pL değerleri hesaplandı. $\bar{n}_L$ değerlerinin hesaplanmasında;

$$\bar{n}_L = \frac{(V_3 - V_2)(N + E^0 + T_L^0(y - n_A))}{(V^0 + V_2) \cdot n_A \cdot T_M^0} \quad (3.2)$$

formülü kullanıldı. Burada ;

$$\begin{aligned} V^0 &= \text{Başlangıç hacmi} &= 50 \text{ ml} \\ N &= \text{Bazın normalitesi} &= 0,01 \text{ N} \\ T_L^0 &= \text{Ligandın konsantrasyonu} &= 0,00025 \text{ M} \\ E^0 &= \text{Asit konsantrasyonu} &= 0,0012 \text{ M} \\ T_M^0 &= \text{Metal konsantrasyonu} &= 0,00025 \text{ M} \end{aligned}$$

pL değerlerinin hesaplanmasında ise;

$$pL = \log \frac{1 + \beta_1 [H^+] + \beta_2 [H^+]^2}{T_L^0 \cdot n \cdot T_M^0} \quad (3.3)$$

formülü kullanıldı. Burada ;

$$\begin{aligned} \beta_1 &= K_1 = 1,23 \cdot 10^8 \\ \beta_2 &= K_1 \cdot K_2 = 1,23 \cdot 10^8 \cdot 8,13 \cdot 10^5 = 10,00 \cdot 10^{13} \text{ alınmıştır.} \end{aligned}$$

Her bir metalin hesaplanan $\bar{n}_L$ ve pL değerleri yardımıyla $\bar{n}_L = f(pL)$ grafiği çizildi. $n=0,5$ ve $n=1,5$ değerlerine karşılık gelen pL değerlerinden kompleksin $\log K_1$ ve $\log K_2$ kararlılık sabitleri bulundu.

c) Her bir kompleksin koşullu oluşum sabitleri pH'a bağlı olarak hesaplandı. Kompleksin toplam kararlılık sabiti ;

$$K = \frac{[ML_2]}{[M] \cdot [L]^2} = K_1 \cdot K_2 \quad (3.4)$$

dır. Koşullu oluşum sabiti ise;

$$K' = \frac{[ML_2]}{[M'] \cdot [L']^2} \quad (3.5)$$

dır.

Burada [M'] komplekse giren dışındaki serbest veya ortamdaki farklı ligandla kompleksleşen toplam metal konsantrasyonudur.

Buna göre;

$$\alpha_M = \frac{[M]}{[M']} \quad (3.6)$$

dır. Öte yandan [L'] ligandın her türünün toplam konsantrasyonudur. (Şekil III.1) de Alizarinin değişik pH'lardaki farklı türlerinin bağıl bollukları verilmiştir. Kompleks oluşturan tür, α_2 mol kesri ile belirlenen tür olduğuna göre,

$$\alpha_2 = \frac{[L]}{[L']} \quad (3.7)$$

olur. Bu değerleri K' (3.5) da yerine koyacak olursak ;

$$K' = \frac{[ML_2]}{[M'] \cdot [L']^2} = \alpha_M \cdot \alpha_2^2 \quad (3.8)$$

bulunur.

$$K = \frac{[ML_2]}{[M] \cdot [L]^2} = K_1 \cdot K_2$$

olduğu için;

$$K'=K_1.K_2.\alpha_M.\alpha_2^2 \quad (3.9)$$

olur.

Yüksek pH'larda Alizarin kompleksinin oluşumunu etkileyen ortamda Alizarinden farklı ligand olarak yalnız OH^- bulunduğu için metallerin hidroksi kompleksleridir. Bu nedenle α_2 nin hesaplanmasında metallerin hidroksi komplekslerinin oluşum sabitleri kullanıldı.

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2} \quad (3.10)$$

Her bir metal için $n^- = f(\text{pL})$ grafiklerinden bulunan K_1 ve K_2 değerleri, α_M ve (Şekil III.7, Şekil III.11, Şekil III.19)'deki α_2 değerleri yardımıyla (3.9) ve (3.10) formüllerinden koşullu oluşum sabitleri hesaplandı.

III.2.3.1.Ca(II)-Alizarin kompleksinin incelenmesi

Hazırlanan titrasyon karışımları (Bölüm III.1.2) potansiyometrik olarak titre edildi Titrasyon sonuçları (Tablo III.3) de ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Şekil III.4) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta açık sarı (pH= 2) olan çözelti pH=5,15’de koyulaştı. pH=6,25’de pembeleşti. pH = 6,85’ te koyu pembe oldu. Sonra titrasyon bitimine kadar pembe renk gittikçe koyulaştı.

Potansiyometrik titrasyon eğrisinin incelenmesinde ligand ve ligand+metal eğrilerinin belirgin biçimde ayrıldıkları, yeni kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (3.2) ve (3.3) formülleri kullanılarak $\bar{n}_L$ ve pL değerleri hesaplandı.Sonuçlar (Tablo III.4) de verilmiştir. Bulunan bu değerler yardımı ile $\bar{n}_L=f(pL)$ grafiği çizildi (Şekil III.5).

Burada Kalsiyum(II)- Alizarin kompleksinin oluşum sabiti;

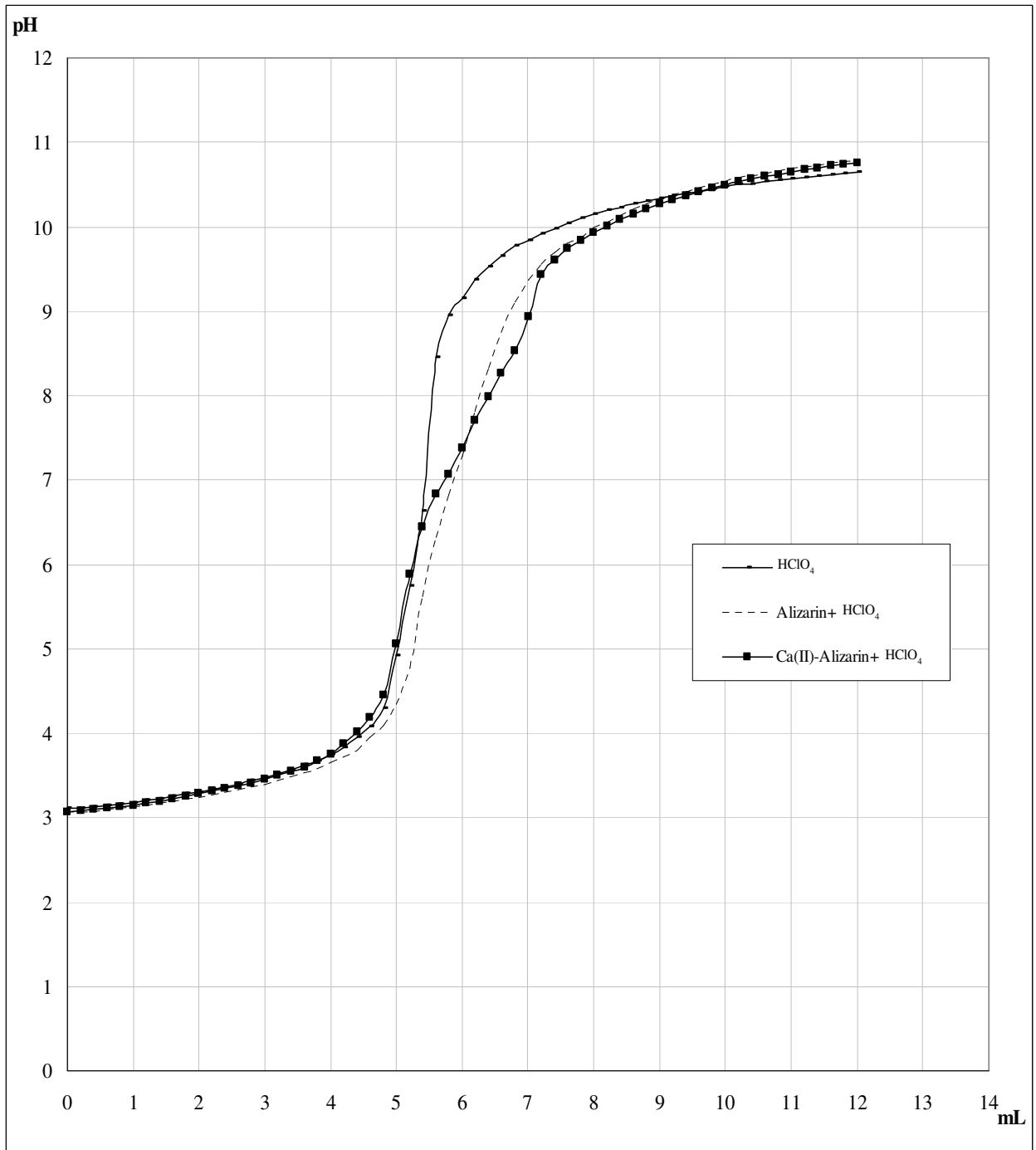
$$n = 0,5 \text{ için } \log K_1=4,58 \quad ; \quad K_1=3,8.10^4$$

Bulunan bu oluşum sabiti yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH’a bağlı olarak değişimi (3.9) formülü ile hesaplandı ve grafiği çizildi (Şekil III.6). Grafiğin incelenmesinde koşullu oluşum sabitinin pH = 9,0-12 arasında maksimum değere ulaştığı; ($K_c=3,8.10^4$; $\log K_c=4,58$) görülmektedir.

Bağıl bolluk grafiğinden pH=5,5’te ML kompleksinin oluşmaya başladığı pH=9,0-14,0 arasında maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

Tablo III.3 : Kalsiyum(II)- Alizarin kompleksi için Potansiyometrik Titrasyon Değerleri

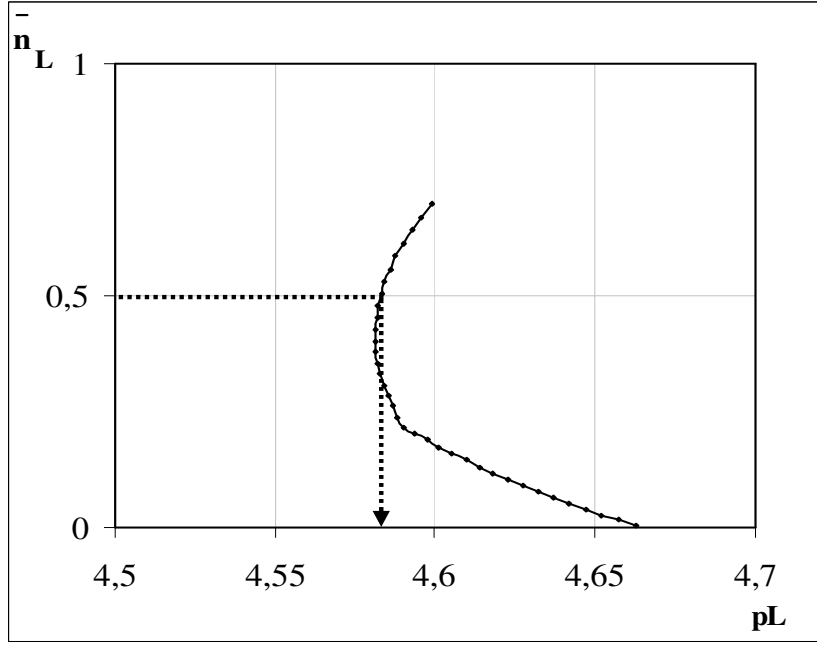
0,01N NaOH mL	pH			0,01N NaOH mL	pH		
	Alizarin	HClO ₄	Kompleks (Ca(II)-Alizarin)		Alizarin	HClO ₄	Kompleks (Ca(II)-Alizarin)
0,0	3,06	3,11	3,07	5,8	6,81	8,95	7,07
0,2	3,06	3,12	3,08	6,0	7,28	9,15	7,38
0,4	3,07	3,13	3,09	6,2	7,82	9,37	7,71
0,6	3,09	3,14	3,11	6,4	8,33	9,52	7,98
0,8	3,11	3,16	3,13	6,6	8,75	9,65	8,27
1,0	3,13	3,18	3,15	6,8	9,11	9,78	8,53
1,2	3,15	3,20	3,17	7,0	9,37	9,84	8,94
1,4	3,17	3,22	3,19	7,2	9,55	9,92	9,43
1,6	3,19	3,25	3,22	7,4	9,69	9,98	9,61
1,8	3,22	3,28	3,25	7,6	9,80	10,04	9,75
2,0	3,24	3,30	3,28	7,8	9,87	10,10	9,83
2,2	3,27	3,33	3,31	8,0	10,00	10,15	9,93
2,4	3,30	3,36	3,34	8,2	10,06	10,19	10,01
2,6	3,33	3,40	3,37	8,4	10,14	10,23	10,08
2,8	3,36	3,44	3,41	8,6	10,21	10,27	10,15
3,0	3,40	3,47	3,45	8,8	10,27	10,30	10,21
3,2	3,44	3,52	3,50	9,0	10,33	10,34	10,28
3,4	3,48	3,56	3,55	9,2	10,38	10,37	10,32
3,6	3,53	3,62	3,60	9,4	10,42	10,40	10,37
3,8	3,58	3,68	3,67	9,6	10,46	10,42	10,42
4,0	3,65	3,75	3,75	9,8	10,50	10,45	10,46
4,2	3,72	3,83	3,88	10,0	10,54	10,48	10,49
4,4	3,80	3,95	4,01	10,2	10,58	10,50	10,53
4,6	3,95	4,08	4,19	10,4	10,60	10,51	10,57
4,8	4,10	4,29	4,45	10,6	10,63	10,53	10,60
5,0	4,34	4,92	5,06	10,8	10,66	10,55	10,62
5,2	4,78	5,75	5,88	11,0	10,69	10,57	10,65
5,4	5,62	6,63	6,45	11,2	10,71	10,59	10,67
5,6	6,32	8,45	6,84	11,4	10,73	10,60	10,70



Şekil III.4 : Kalsiyum(II)-Alizarin Kompleksi için Potansiyometrik Titrasyon Eğrileri

Tablo III.4 : Kalsiyum(II)-Alizarin Kompleksi için $\bar{n}_L$ ve pL Değerleri

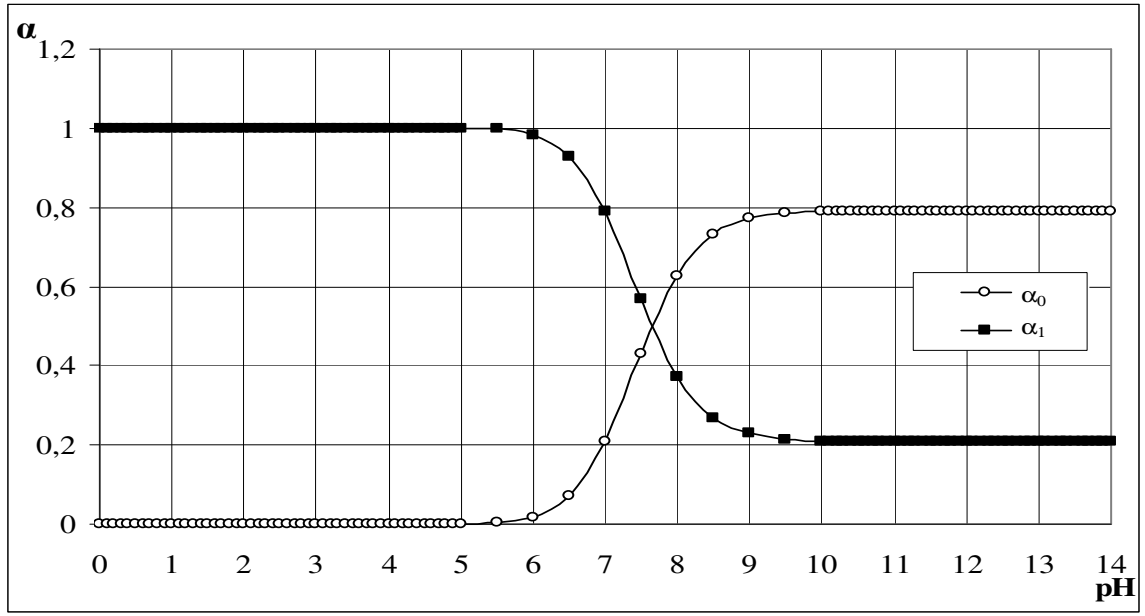
pH	V ₃	$\bar{n}_L$	pL
7,54	6,10	0,00	4,66
7,55	6,10	0,02	4,66
7,56	6,11	0,03	4,65
7,57	6,12	0,04	4,65
7,58	6,12	0,05	4,64
7,59	6,13	0,07	4,64
7,60	6,13	0,08	4,63
7,61	6,14	0,09	4,63
7,62	6,15	0,10	4,62
7,63	6,15	0,12	4,62
7,64	6,16	0,13	4,61
7,65	6,16	0,15	4,61
7,66	6,17	0,16	4,61
7,67	6,18	0,17	4,60
7,68	6,18	0,19	4,60
7,69	6,19	0,20	4,59
7,70	6,19	0,22	4,59
7,71	6,20	0,24	4,59
7,72	6,21	0,26	4,59
7,73	6,22	0,28	4,59
7,74	6,22	0,31	4,58
7,75	6,23	0,33	4,58
7,76	6,24	0,35	4,58
7,77	6,24	0,38	4,58
7,78	6,25	0,40	4,58
7,79	6,26	0,43	4,58
7,80	6,27	0,45	4,58
7,81	6,27	0,48	4,58
7,82	6,28	0,50	4,58
7,83	6,29	0,53	4,58
7,84	6,30	0,56	4,59
7,85	6,30	0,58	4,59
7,86	6,31	0,61	4,59
7,87	6,32	0,64	4,59
7,88	6,33	0,67	4,60
7,89	6,33	0,70	4,60



Şekil III.5 : Kalsiyum(II)-Alizarin Kompleksi için $\bar{n}_L = f(pL)$ Eğrisi



Şekil III.6 : Kalsiyum(II)-Alizarin Kompleksi için Koşullu Oluşum Eğrisi



Şekil III.7 : Kalsiyum(II)-Alizarin Kompleksinin Bağlı Bolluk Grafiği

$\alpha_0 = ML$

$\alpha_1 = M$

III.2.3.2.Mg(II)-Alizarin kompleksinin incelenmesi

Hazırlanan titrasyon karışımları (Bölüm III.1.2) potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon sonuçları (Tablo III.5.) ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Şekil III.8) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta açık sarı (pH=2) olan çözelti pH=5,15'te koyulaştı pH=6,25'te pembeleşti. pH=7,95'te koyu pembe oldu. Sonra titrasyon bitimine kadar pembe renk gittikçe koyulaştı.

Potansiyometrik titrasyon eğrisinin incelenmesinde ligand ve ligand+metal eğrilerinin belirgin biçimde ayrıldıkları, yeni kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (3.2) ve (3.3) formülleri kullanılarak $\bar{n}_L$ ve pL değerleri hesaplandı. Sonuçlar (Tablo III.6) da verilmiştir. Bulunan bu değerler yardımı ile $\bar{n}_L=f(pL)$ grafiği çizildi (Şekil III.9).

Burada Magnezyum(II)-Alizarin kompleksinin oluşum sabiti;

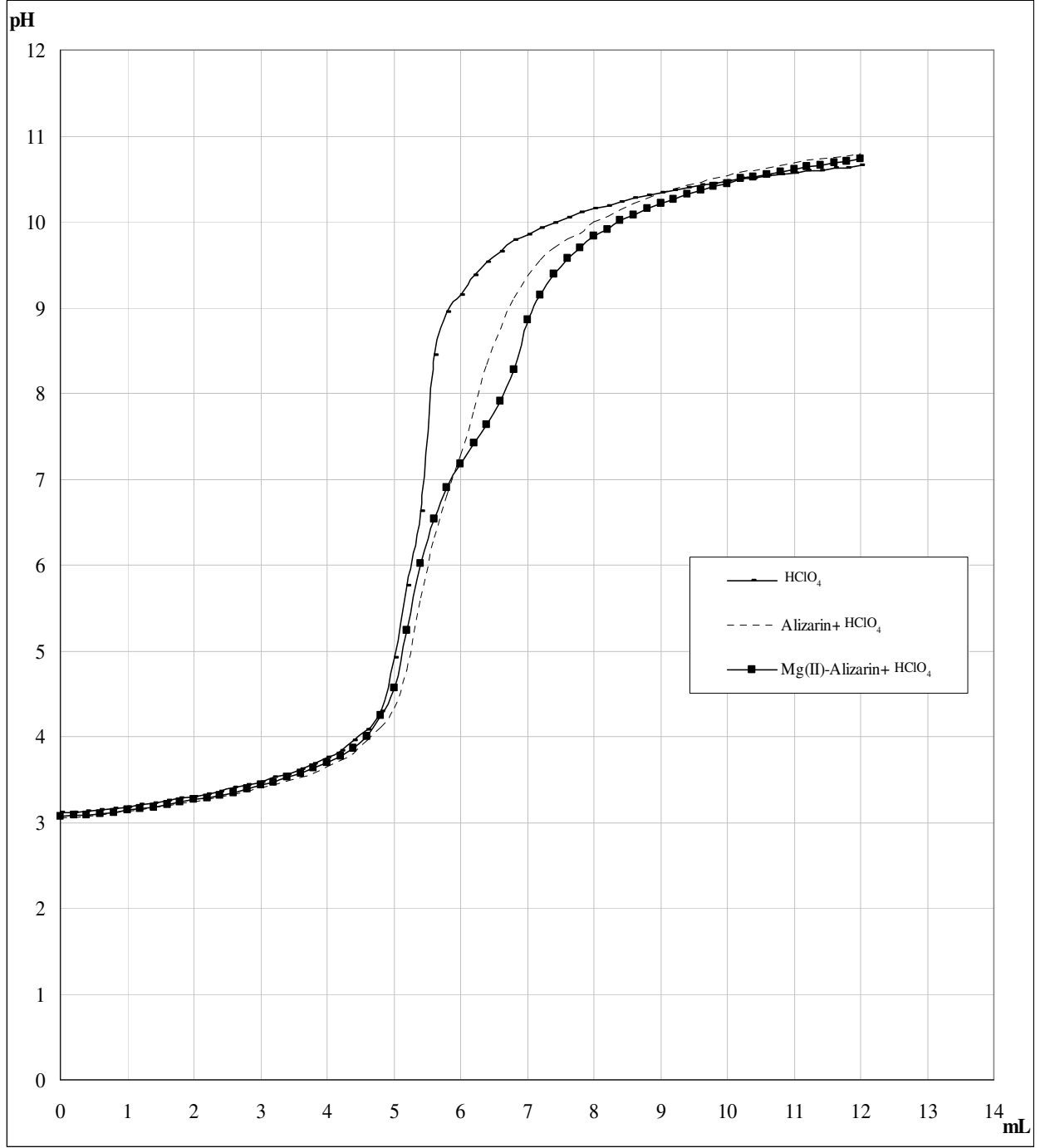
$$n=0,5 \text{ için } \log K_1=4,96 \quad ; \quad K_1=9,12.10^4$$

Bulunan bu oluşum sabiti yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH' a bağlı olarak değişimi (3.9) formülü ile hesaplandı ve grafiği çizildi (Şekil III.10). Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin pH=9,0-11,0 arasında maksimum değere ulaştığı; ($K_c=9,12.10^4$) ; $\log K_c= 4,96$) görülmektedir.

Bağıl Bolluk grafiğinden pH=5,5'te ML kompleksinin oluşmaya başladığı pH=9,0-14,0 arasında maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

Tablo III.5 : Magnezyum(II)-Alizarin Kompleksi için Potansiyometrik Titrasyon Değerleri

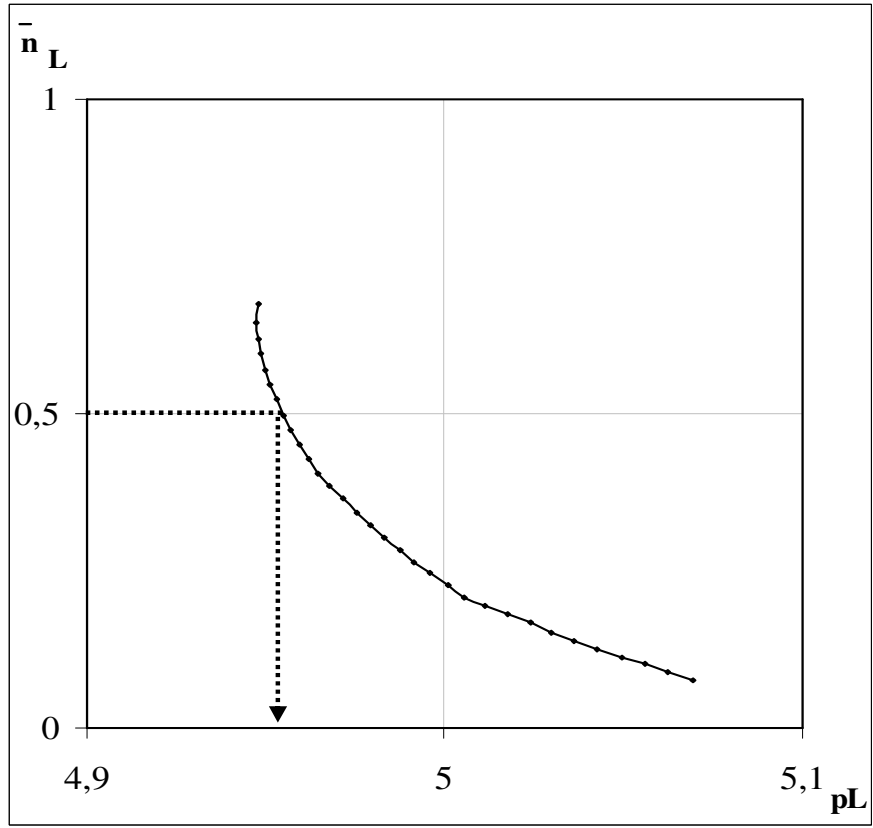
0,01N NaOH mL	pH			0,01N NaOH mL	pH		
	Ligand	HClO ₄	Kompleks (Mg(II)-Alizarin)		Ligand	HClO ₄	Kompleks (Mg(II)-Alizarin)
0,0	3,06	3,11	3,07	5,8	6,81	8,95	6,90
0,2	3,06	3,12	3,08	6,0	7,28	9,15	7,18
0,4	3,07	3,13	3,09	6,2	7,82	9,37	7,42
0,6	3,09	3,14	3,10	6,4	8,33	9,52	7,64
0,8	3,11	3,16	3,12	6,6	8,75	9,65	7,91
1,0	3,13	3,18	3,14	6,8	9,11	9,78	8,28
1,2	3,15	3,20	3,16	7,0	9,37	9,84	8,86
1,4	3,17	3,22	3,18	7,2	9,55	9,92	9,15
1,6	3,19	3,25	3,21	7,4	9,69	9,98	9,39
1,8	3,22	3,28	3,23	7,6	9,80	10,04	9,57
2,0	3,24	3,30	3,26	7,8	9,87	10,10	9,70
2,2	3,27	3,33	3,29	8,0	10,00	10,15	9,83
2,4	3,30	3,36	3,32	8,2	10,06	10,19	9,91
2,6	3,33	3,40	3,35	8,4	10,14	10,23	10,01
2,8	3,36	3,44	3,39	8,6	10,21	10,27	10,07
3,0	3,40	3,47	3,43	8,8	10,27	10,30	10,15
3,2	3,44	3,52	3,47	9,0	10,33	10,34	10,21
3,4	3,48	3,56	3,52	9,2	10,38	10,37	10,26
3,6	3,53	3,62	3,58	9,4	10,42	10,40	10,32
3,8	3,58	3,68	3,63	9,6	10,46	10,42	10,37
4,0	3,65	3,75	3,69	9,8	10,50	10,45	10,41
4,2	3,72	3,83	3,77	10,0	10,54	10,48	10,45
4,4	3,80	3,95	3,87	10,2	10,58	10,50	10,50
4,6	3,95	4,08	4,00	10,4	10,60	10,51	10,52
4,8	4,10	4,29	4,24	10,6	10,63	10,53	10,55
5,0	4,34	4,92	4,57	10,8	10,66	10,55	10,58
5,2	4,78	5,75	5,24	11,0	10,69	10,57	10,61
5,4	5,62	6,63	6,02	11,2	10,71	10,59	10,64
5,6	6,32	8,45	6,54	11,4	10,73	10,60	10,66



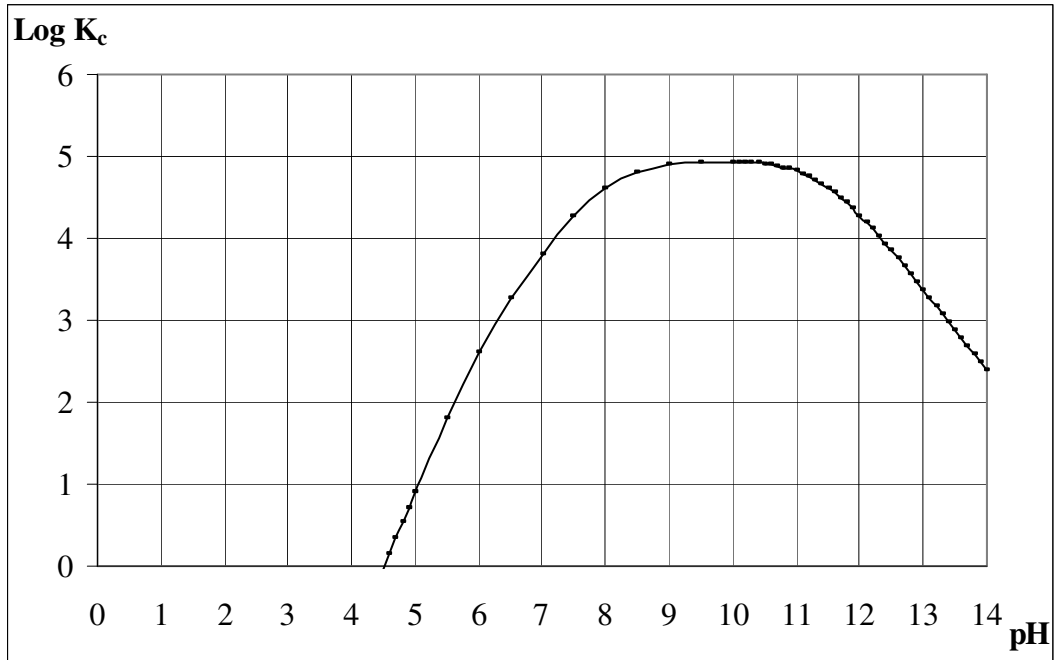
Şekil III.8 : Magnezyum(II)-Alizarin Kompleksi için Potansiyometrik Titrasyon Eğrileri

Tablo III.6 : Magnezyum(II)-Alizarin Kompleksi için $\bar{n}_L$ ve pL Değerleri

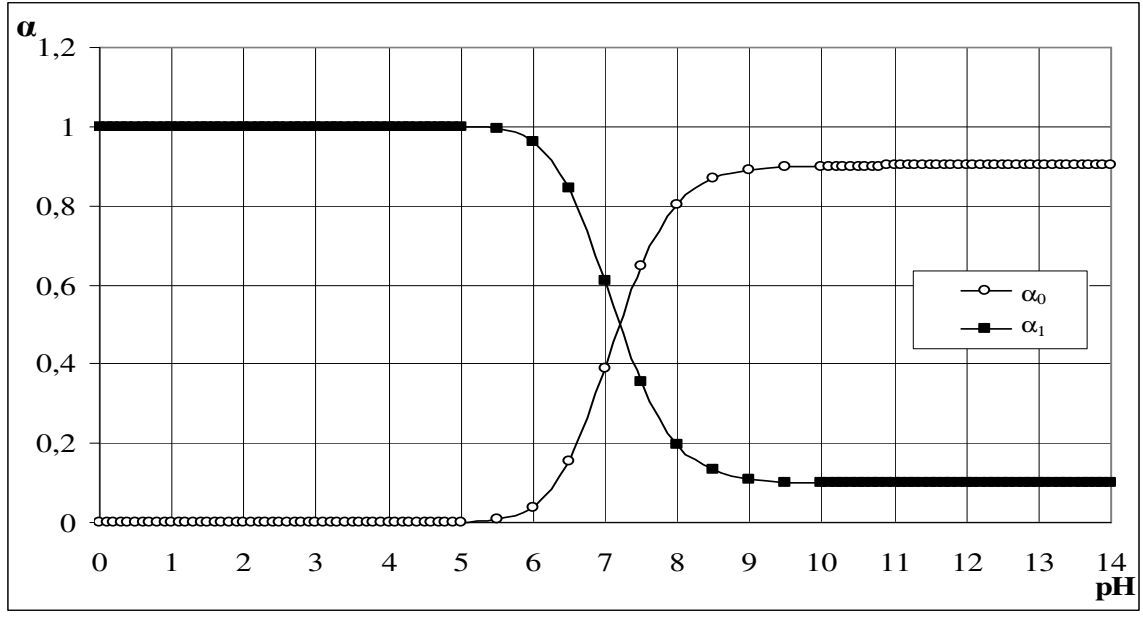
pH	V ₃	$\bar{n}_L$	pL
7,1	5,94	0,08	5,07
7,11	5,95	0,09	5,06
7,12	5,96	0,10	5,06
7,13	5,97	0,11	5,05
7,14	5,97	0,13	5,04
7,15	5,98	0,14	5,04
7,16	5,99	0,15	5,03
7,17	5,99	0,17	5,02
7,18	6,00	0,18	5,02
7,19	6,01	0,19	5,01
7,2	6,02	0,21	5,01
7,21	6,03	0,23	5,00
7,22	6,03	0,25	5,00
7,23	6,04	0,26	4,99
7,24	6,05	0,28	4,99
7,25	6,06	0,30	4,98
7,26	6,07	0,32	4,98
7,27	6,08	0,34	4,98
7,28	6,08	0,36	4,97
7,29	6,09	0,38	4,97
7,3	6,10	0,41	4,96
7,31	6,11	0,43	4,96
7,32	6,12	0,45	4,96
7,33	6,13	0,47	4,96
7,34	6,13	0,50	4,95
7,35	6,14	0,52	4,95
7,36	6,15	0,55	4,95
7,37	6,16	0,57	4,95
7,38	6,17	0,59	4,95
7,39	6,18	0,62	4,95
7,4	6,18	0,64	4,95
7,41	6,19	0,67	4,95



Şekil III.9 : Magnezyum(II)-Alizarin Kompleksi için $\bar{n} = f(pL)$ Eğrisi



Şekil III.10 : Magnezyum(II)-Alizarin Kompleksi için Koşullu Oluşum Eğrisi



Şekil III.11 : Magnezyum(II)-Alizarin Kompleksinin Bağlı Bolluk Grafiği

$$\alpha_0 = ML$$

$$\alpha_1 = M$$

III.2.3.3.Al(III)-Alizarin kompleksinin incelenmesi

Hazırlanan titrasyon karışımları (Bölüm III.1.2) potansiyometrik olarak titre edildi.Titrasyon sonuçları (Tablo III.7) de ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Şekil III.12) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta açık sarı (pH=2) olan çözelti pH=4,10'da turunculaştı. pH=5,10'da koyulaştı. pH= 6.50'de pembeleşti. pH=7,30'da koyu pembe oldu. Sonra gittikçe koyulaşmaya devam etti. Titrasyon bitiminde koyu pembe renkle tamamlandı.

Potansiyometrik titrasyon eğrisinin incelenmesinden ligand ve ligand +metal eğrilerinin belirgin biçimde ayrıldıkları, yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (3.2) ve (3.3) formülleri kullanılarak $\bar{n}_L$ ve pL değerleri hesaplandı.Sonuçlar (Tablo III.8) de verilmiştir.Bulunan bu değerler yardımıyla $\bar{n}_L=f(pL)$ grafiği çizildi (Şekil III.13).

Burada Alüminyum (III)-Alizarin kompleksinin oluşum sabiti;

$$n=0,5 \text{ için } \log K_1=10,88 \quad ; \quad K_1= 7,586.10^{10}$$

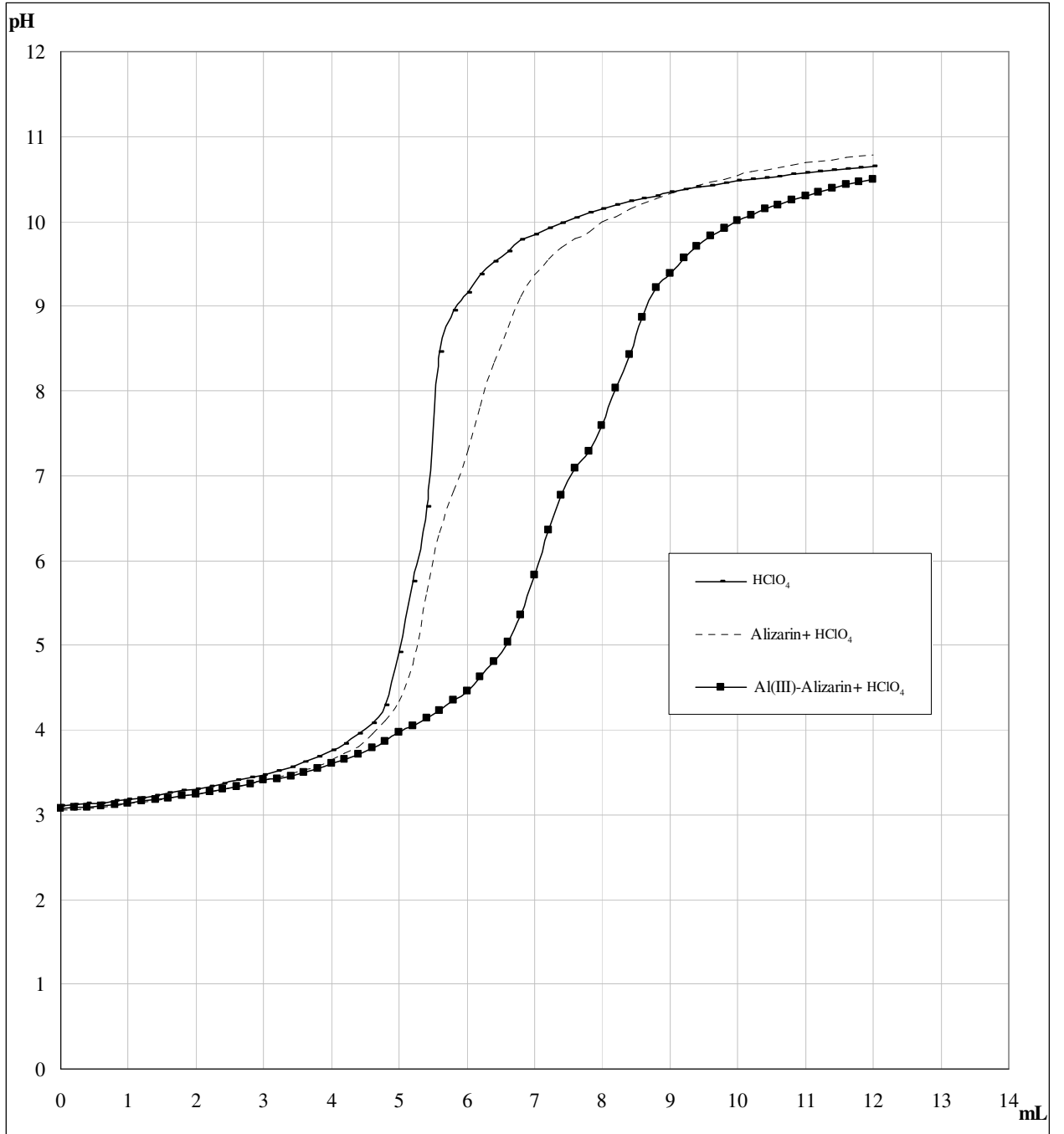
$$n=1,5 \text{ için } \log K_2= 10,31 \quad ; \quad K_2= 2,042.10^{10}$$

Bulunan bu oluşum sabiti yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH' a bağlı olarak değişimi (3.9) formülü ile hesaplandı ve grafiği çizildi (Şekil III.14). Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin pH=5,5-6,5 arasında maximum değere ulaştığı ($K_c=1,41.10^{15}$; $\log K_c=15,15$) görülmektedir.

Bağıl bolluk grafiğinden pH=2,5-5,0 arasında ML kompleksinin, pH=3,0-5,0 arasında ise ML₂ kompleksinin oluştuğu görülmektedir.

Tablo III.7 : Alüminyum(III)-Alizarin kompleksi için Potansiyometrik Titrasyon Değerleri

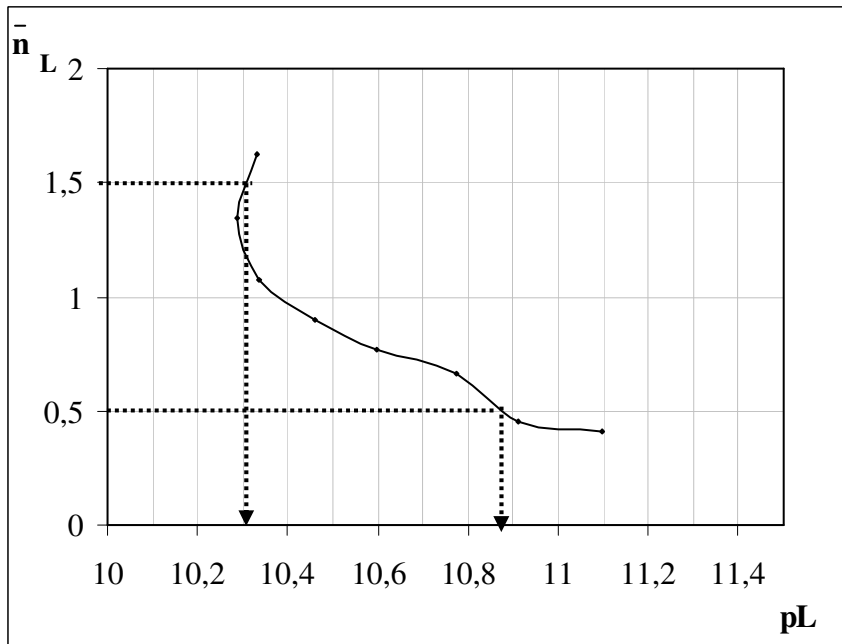
0,01N NaOH mL	pH			0,01N NaOH mL	pH		
	Alizarin	HClO ₄	Kompleks (Al(III)-Alizarin)		Alizarin	HClO ₄	Kompleks (Al(III)-Alizarin)
0,0	3,06	3,11	3,07	5,8	6,81	8,95	4,35
0,2	3,06	3,12	3,08	6,0	7,28	9,15	4,45
0,4	3,07	3,13	3,09	6,2	7,82	9,37	4,62
0,6	3,09	3,14	3,10	6,4	8,33	9,52	4,81
0,8	3,11	3,16	3,12	6,6	8,75	9,65	5,04
1,0	3,13	3,18	3,14	6,8	9,11	9,78	5,36
1,2	3,15	3,20	3,16	7,0	9,37	9,84	5,83
1,4	3,17	3,22	3,18	7,2	9,55	9,92	6,36
1,6	3,19	3,25	3,20	7,4	9,69	9,98	6,77
1,8	3,22	3,28	3,22	7,6	9,80	10,04	7,09
2,0	3,24	3,30	3,24	7,8	9,87	10,10	7,29
2,2	3,27	3,33	3,27	8,0	10,00	10,15	7,59
2,4	3,30	3,36	3,30	8,2	10,06	10,19	8,03
2,6	3,33	3,40	3,33	8,4	10,14	10,23	8,43
2,8	3,36	3,44	3,36	8,6	10,21	10,27	8,87
3,0	3,40	3,47	3,40	8,8	10,27	10,30	9,21
3,2	3,44	3,52	3,42	9,0	10,33	10,34	9,38
3,4	3,48	3,56	3,46	9,2	10,38	10,37	9,57
3,6	3,53	3,62	3,50	9,4	10,42	10,40	9,71
3,8	3,58	3,68	3,55	9,6	10,46	10,42	9,83
4,0	3,65	3,75	3,60	9,8	10,50	10,45	9,91
4,2	3,72	3,83	3,65	10,0	10,54	10,48	10,01
4,4	3,80	3,95	3,71	10,2	10,58	10,50	10,07
4,6	3,95	4,08	3,78	10,4	10,60	10,51	10,14
4,8	4,10	4,29	3,86	10,6	10,63	10,53	10,19
5,0	4,34	4,92	3,97	10,8	10,66	10,55	10,25
5,2	4,78	5,75	4,04	11,0	10,69	10,57	10,30
5,4	5,62	6,63	4,13	11,2	10,71	10,59	10,34
5,6	6,32	8,45	4,23	11,4	10,73	10,60	10,39



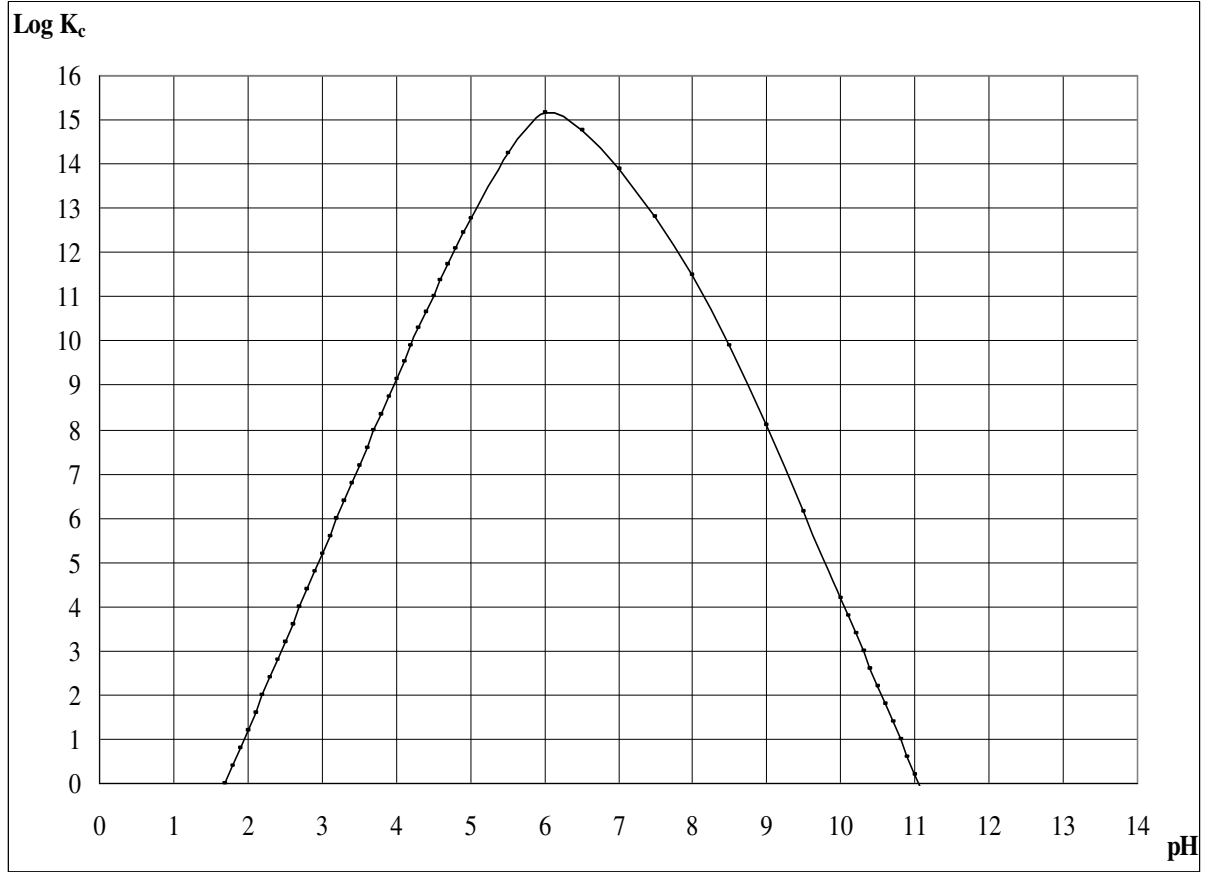
Şekil III.12 : Alüminyum(III)-Alizarin Kompleksi için Potansiyometrik Titrasyon Eğrileri

Tablo III.8 : Alüminyum(III)-Alizarin Kompleksi için $\bar{n}_L$ ve pL Değerleri

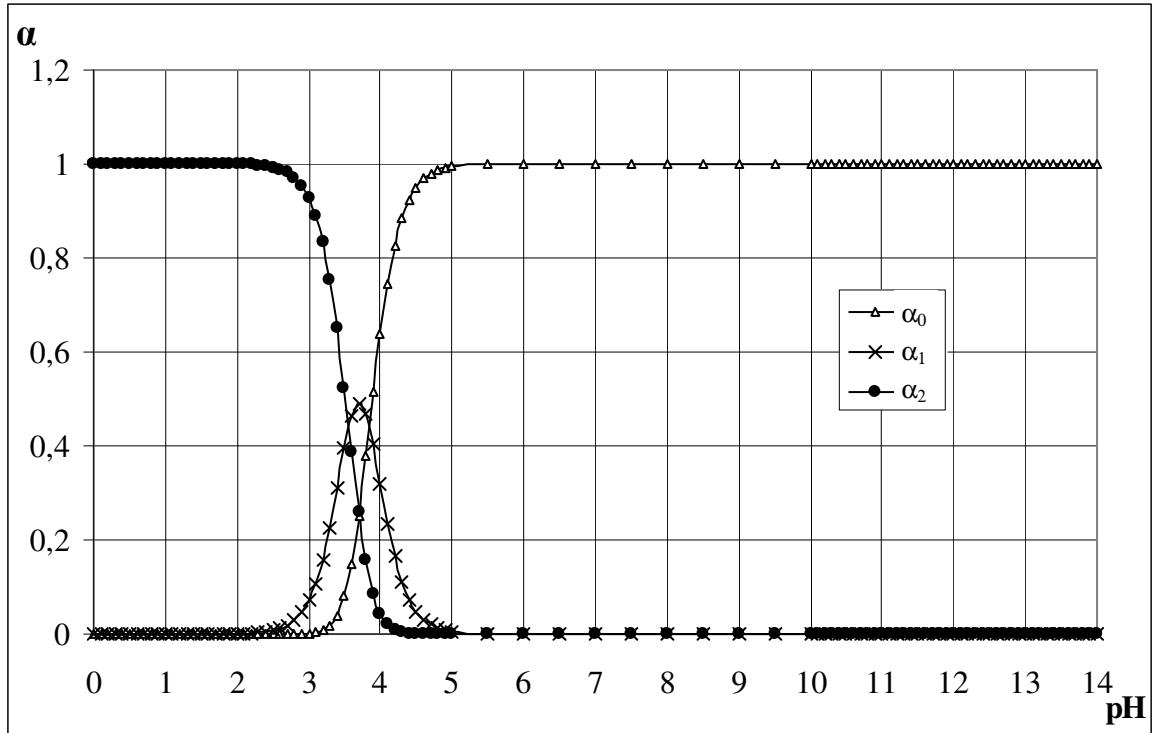
pH	V ₃	$\bar{n}_L$	pL
3,50	3,60	0,41	11,10
3,60	4,00	0,45	10,91
3,70	4,37	0,66	10,77
3,80	4,65	0,72	10,60
3,90	4,87	0,90	10,46
4,00	5,09	1,07	10,33
4,10	5,33	1,34	10,29
4,20	5,54	1,63	10,33



Şekil III.13 : Alüminyum(III)-Alizarin Kompleksi için $\bar{n}_L=f(pL)$ Eğrisi



Şekil III.14 : Alüminyum(III)-Alizarin Kompleksi için Koşullu Oluşum Eğrisi



Şekil III.15 : Alüminyum(III)-Alizarin Kompleksinin Bağlı Bolluk Grafiği
 $\alpha_0 = \text{ML}_2$ $\alpha_1 = \text{ML}$ $\alpha_2 = \text{M}$

III.2.3.4.Zn(II)-Alizarin kompleksinin incelenmesi

Hazırlanan titrasyon karışımları (Bölüm III.1.2) potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon sonuçları (Tablo III.9) ve potansiyometrik titrasyon eğrileri (Şekil III.16) de verilmiştir.

Titrasyon sırasında başlangıçta açık sarı (pH=2) olan çözelti pH=4,95'te koyulaştı. pH=6,05'te pembeleşti. pH=6,65'te koyu pembe oldu. Sonar titrasyon bitimine kadar pembe renk gittikçe koyulaştı.

Potansiyometrik titrasyon eğrisinin incelenmesinde ligand ve ligand+metal eğrilerinin belirgin biçimde ayrıldıkları yani kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden (3.2) ve (3.3) formülleri kullanılarak $\bar{n}_L$ ve pL değerleri hesaplandı. Sonuçlar (Tablo III.10) da verilmiştir. Bulunan bu değerler yardımıyla $\bar{n}_L=f(pL)$ grafiği çizildi (Şekil III.17).

Burada Çinko(II)-Alizarin kompleksinin oluşum sabiti;

$$n=0,5 \text{ için } \log K_1=11,34 \quad ; \quad K_1= 2,19.10^{11}$$

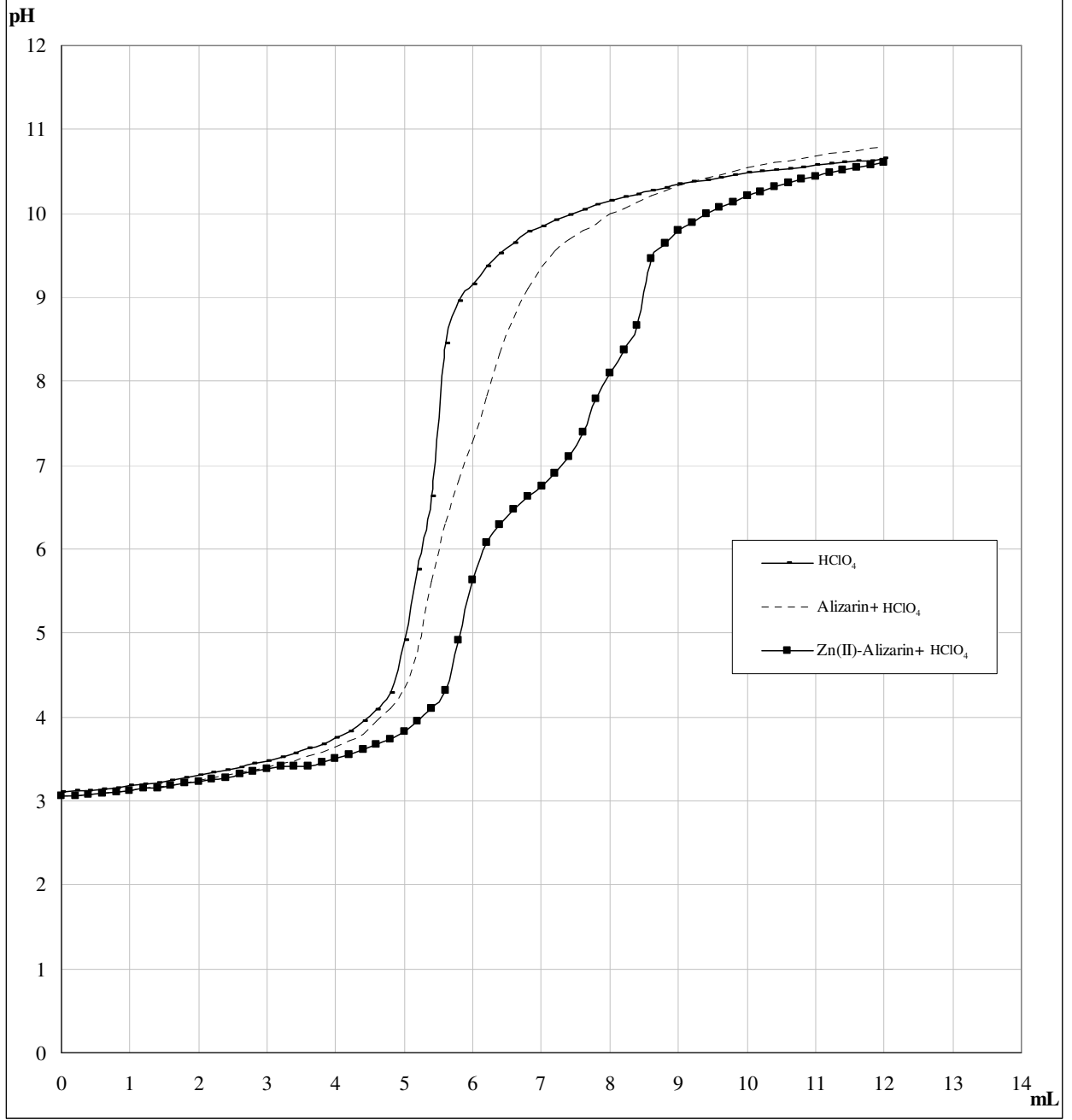
$$n=1,5 \text{ için } \log K_2=9,04 \quad ; \quad K_2= 1,10.10^9$$

Bulunan bu oluşum sabiti yardımı ile koşullu oluşum sabitinin pH'a bağlı olarak değişimi (3.9) formülü ile hesaplandı ve grafiği çizildi (Şekil III.18). Grafiğin incelenmesinden koşullu oluşum sabitinin pH=7,5-9,0 arasında maksimum değere ulaştığı ($K_c=4,07.10^{19}$; $\log K_c=19,61$) görülmektedir.

Bağıl bolluk grafiğinden pH=2,5-5,5 arasında ML kompleksinin oluştuğu, pH=3,5-5,5 arasında ML_2 kompleksinin oluştuğu görülmektedir.

Tablo III.9 : Çinko(II)-Alizarin için Potansiyometrik Titrasyon Değerleri

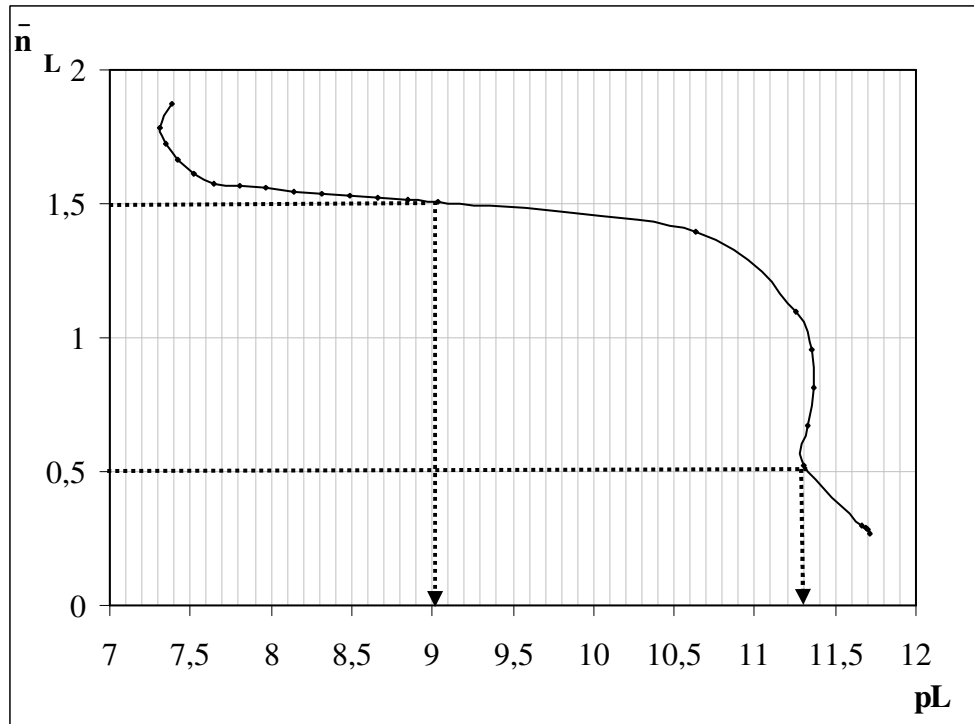
0,01N NaOH mL	pH			0,01N NaOH mL	pH		
	Alizarin	HClO ₄	Kompleks (Zn(II)-Alizarin)		Alizarin	HClO ₄	Kompleks (Zn(II)-Alizarin)
0,0	3,06	3,11	3,06	5,8	6,81	8,95	4,92
0,2	3,06	3,12	3,06	6,0	7,28	9,15	5,64
0,4	3,07	3,13	3,08	6,2	7,82	9,37	6,08
0,6	3,09	3,14	3,09	6,4	8,33	9,52	6,29
0,8	3,11	3,16	3,11	6,6	8,75	9,65	6,47
1,0	3,13	3,18	3,13	6,8	9,11	9,78	6,62
1,2	3,15	3,20	3,15	7,0	9,37	9,84	6,75
1,4	3,17	3,22	3,16	7,2	9,55	9,92	6,91
1,6	3,19	3,25	3,18	7,4	9,69	9,98	7,10
1,8	3,22	3,28	3,21	7,6	9,80	10,04	7,40
2,0	3,24	3,30	3,23	7,8	9,87	10,10	7,79
2,2	3,27	3,33	3,26	8,0	10,00	10,15	8,10
2,4	3,30	3,36	3,28	8,2	10,06	10,19	8,38
2,6	3,33	3,40	3,32	8,4	10,14	10,23	8,67
2,8	3,36	3,44	3,35	8,6	10,21	10,27	9,46
3,0	3,40	3,47	3,38	8,8	10,27	10,30	9,65
3,2	3,44	3,52	3,42	9,0	10,33	10,34	9,79
3,4	3,48	3,56	3,42	9,2	10,38	10,37	9,89
3,6	3,53	3,62	3,42	9,4	10,42	10,40	9,99
3,8	3,58	3,68	3,46	9,6	10,46	10,42	10,07
4,0	3,65	3,75	3,50	9,8	10,50	10,45	10,14
4,2	3,72	3,83	3,55	10,0	10,54	10,48	10,21
4,4	3,80	3,95	3,61	10,2	10,58	10,50	10,26
4,6	3,95	4,08	3,67	10,4	10,60	10,51	10,31
4,8	4,10	4,29	3,74	10,6	10,63	10,53	10,36
5,0	4,34	4,92	3,83	10,8	10,66	10,55	10,41
5,2	4,78	5,75	3,95	11,0	10,69	10,57	10,44
5,4	5,62	6,63	4,10	11,2	10,71	10,59	10,48
5,6	6,32	8,45	4,31	11,4	10,73	10,60	10,51



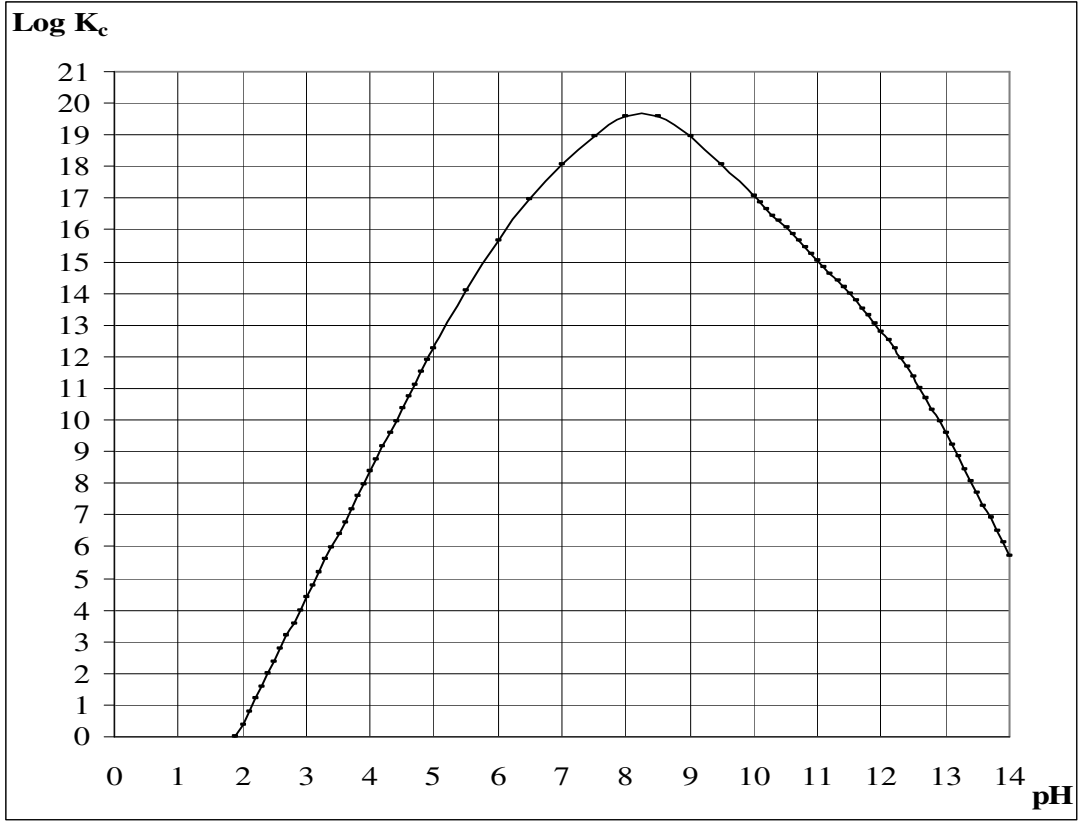
Şekil III.16 : Çinko(II)-Alizarin Kompleksi için Potansiyometrik Titrasyon Eğrileri

Tablo III.10 : Çinko(II)-Alizarin Kompleksi için $\bar{n}_L$ ve pL Değerleri

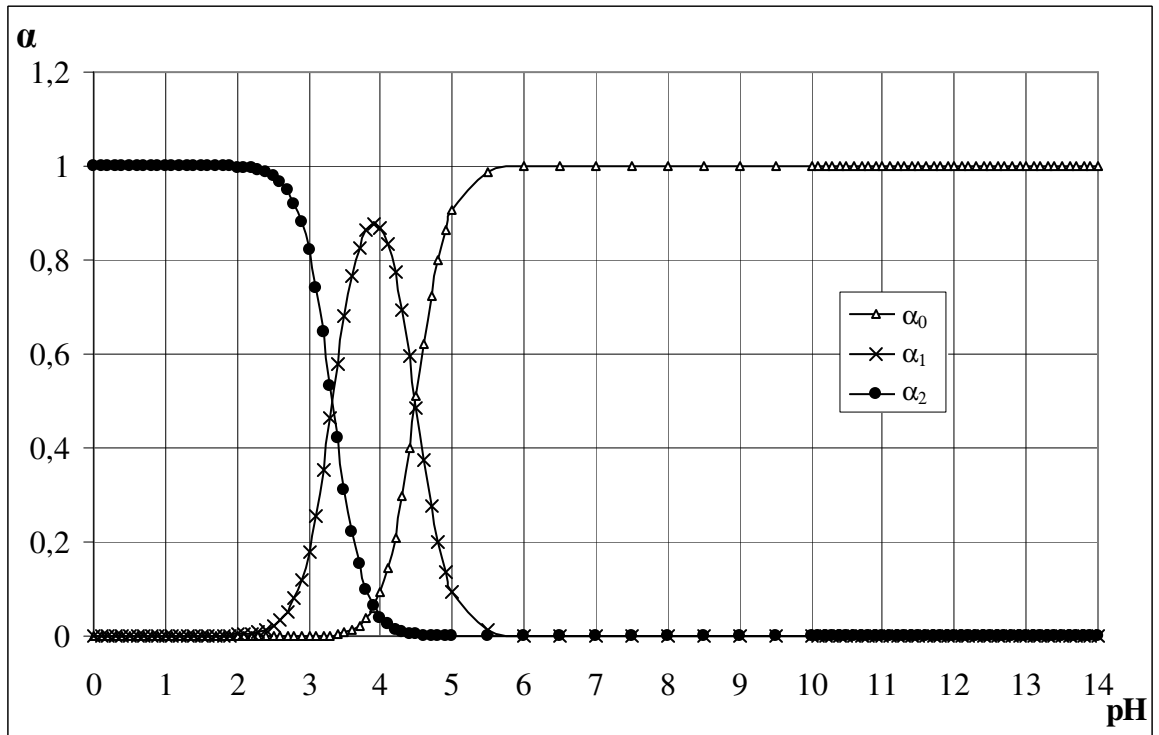
pH	V ₃	$\bar{n}_L$	pL
3,17	1,42	0,27	11,72
3,18	1,53	0,28	11,70
3,19	1,63	0,29	11,69
3,20	1,73	0,30	11,67
3,41	3,19	0,52	11,31
3,42	3,28	0,67	11,34
3,43	3,37	0,82	11,37
3,44	3,46	0,96	11,40
3,70	4,69	1,61	11,31
4,00	5,27	1,53	10,63
4,80	5,76	1,51	9,04
4,90	5,79	1,51	8,85
5,00	5,82	1,52	8,67
5,10	5,85	1,53	8,49
5,20	5,88	1,54	8,31
5,30	5,91	1,55	8,14
5,40	5,93	1,56	7,97
5,50	5,96	1,57	7,80
5,60	5,99	1,58	7,64
5,70	6,03	1,61	7,52
5,80	6,07	1,67	7,42
5,90	6,12	1,72	7,35
6,00	6,16	1,78	7,31
6,10	6,22	1,87	7,39



Şekil III.17 : Çinko(II)-Alizarin Kompleksi için $\bar{n}_L=f(pL)$ Eğrisi



Şekil III.18 : Çinko(II)-Alizarin Kompleksi için Koşullu Oluşum Eğrisi



Şekil III.19 : Çinko(II)-Alizarin Kompleksinin Bağlı Bolluk Grafiği
 $\alpha_0 = ML_2$ $\alpha_1 = ML$ $\alpha_2 = M$

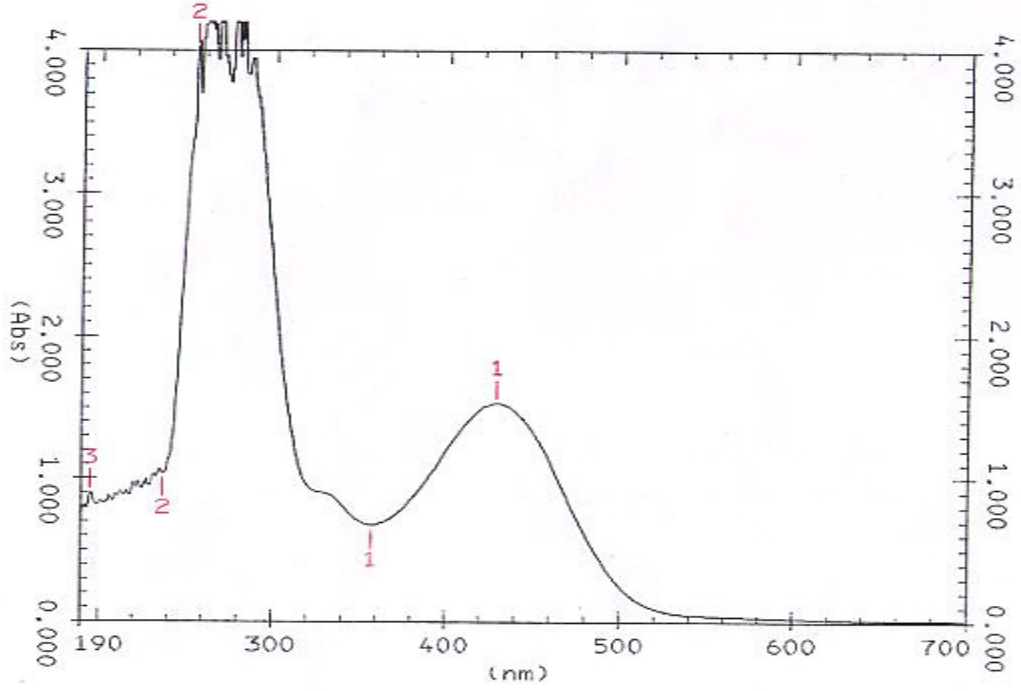
III.2.3.5. Spektrofotometre ile Yapılan Çalışmalar

Spektrofotometrik çalışma için $2,5 \cdot 10^{-4}$ M konsantrasyonunda hazırlanan alizarin çözeltisinin spektrofotometrik ölçümü (%50-%50) dioxan-su referans alınarak yapıldı. Ölçülen spektrumda, literatürde 427 nm ve 248 nm'deki pikler, deneysel olarak 429 nm ve 255 nm'de görülerek literatür ile uyum içinde olduğu gözlemlendi [45].

Daha sonra kompleks oluşumu gözlenecek her bir metal ve alizarin için referans su-dioxan karışımı alınarak üzerine $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4 + \text{NaOH}$ karışımı katılarak oluşan çözeltinin $2,5 \cdot 10^{-4}$ M konsantrasyonda spektrumları çizildi.

Metal-Alizarin bileşikleri $2,5 \cdot 10^{-4}$ M konsantrasyonda su-dioxan referansına karşı ortama $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4 + \text{NaOH}$ katılarak kompleks oluşumu meydana geldikten sonra çekildi.

Metal-Alizarin spektrumundaki piklerin, metal ve alizarine ait piklerden farklılık gösterdiği ve bu bileşime ait başka piklerin oluştuğu gözlenmiştir. Bu durumda potansiyometrik olarak kanıtlanan kompleks oluşumunun spektrofotometrik olarak da meydana geldiğinin kanıtıdır.

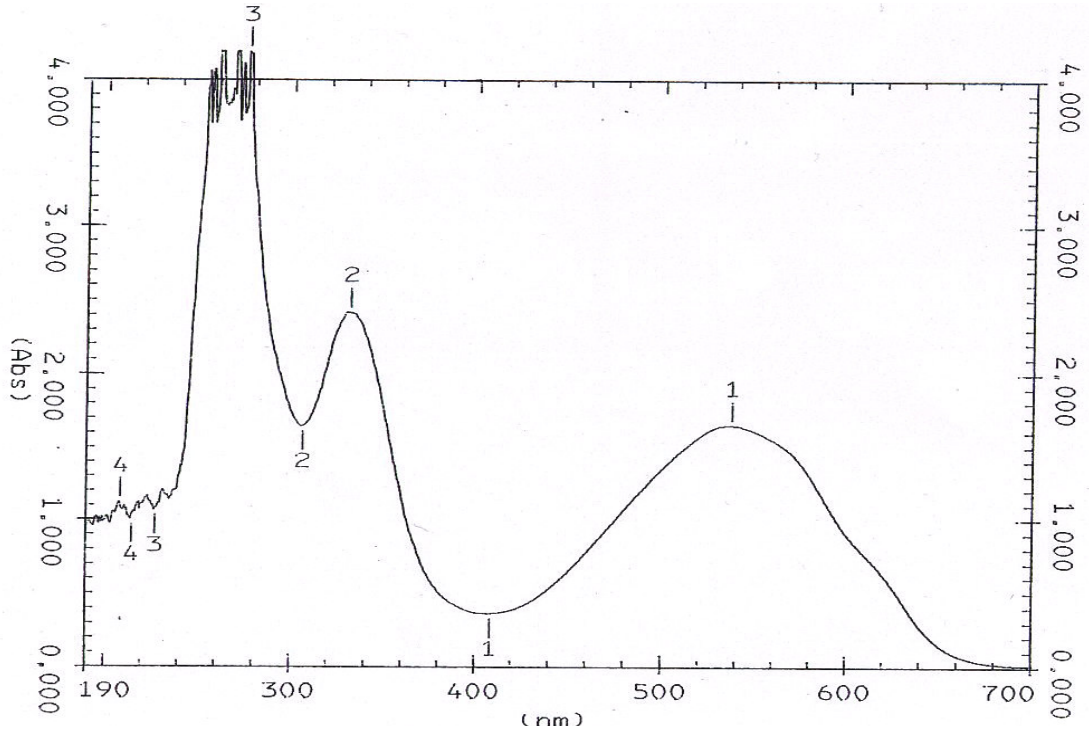


Şekil III.20.a : Alizarin spektrumu (Saf Alizarin)

Ref.: (Su-dioxan)

Litaretür değerleri : 1- 427 nm, 2- 248 nm ; Deney değerleri : 1- 429 nm, 2- 255 nm

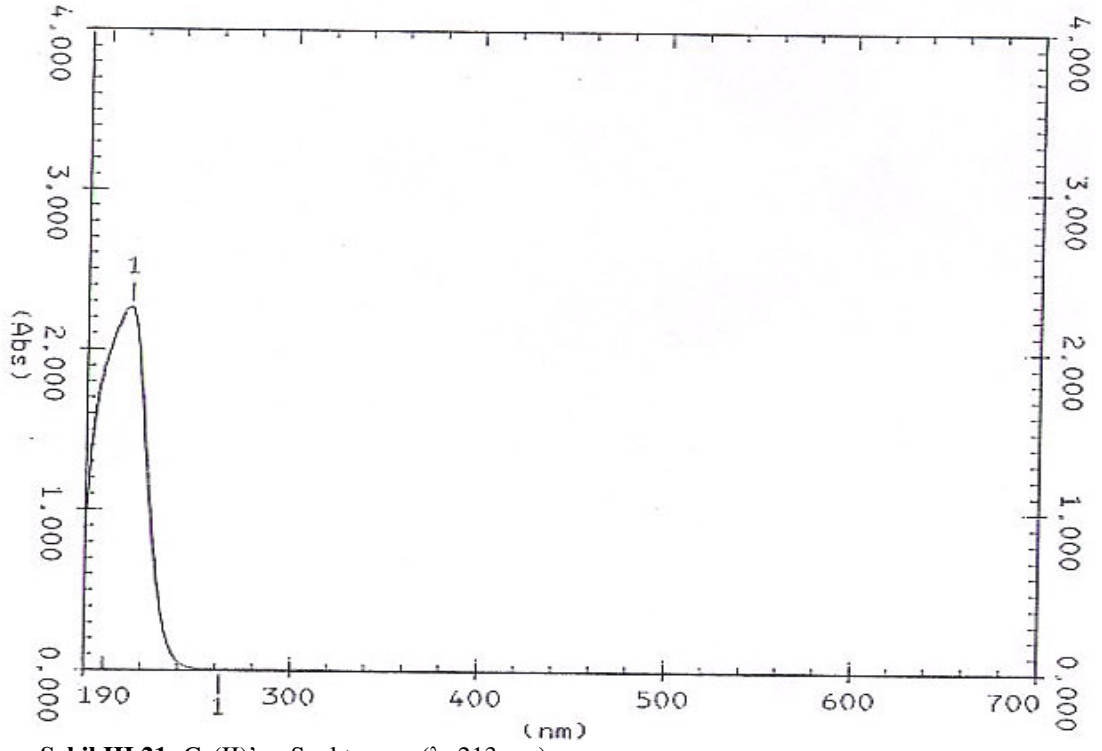
Deneyisel değerler litaretür değerleri ile uyumlu bulundu.



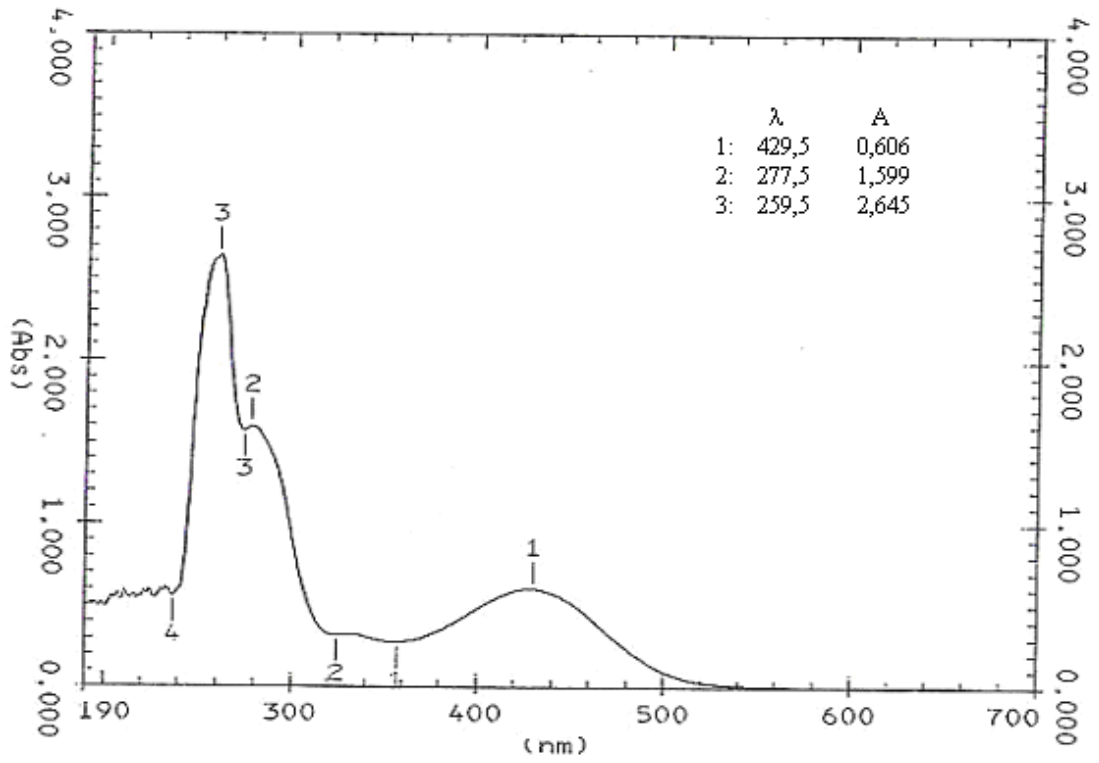
Şekil III.20.b : Alizarinin spektrumu

Alizarin + HClO_4 + NaClO_4 + NaOH

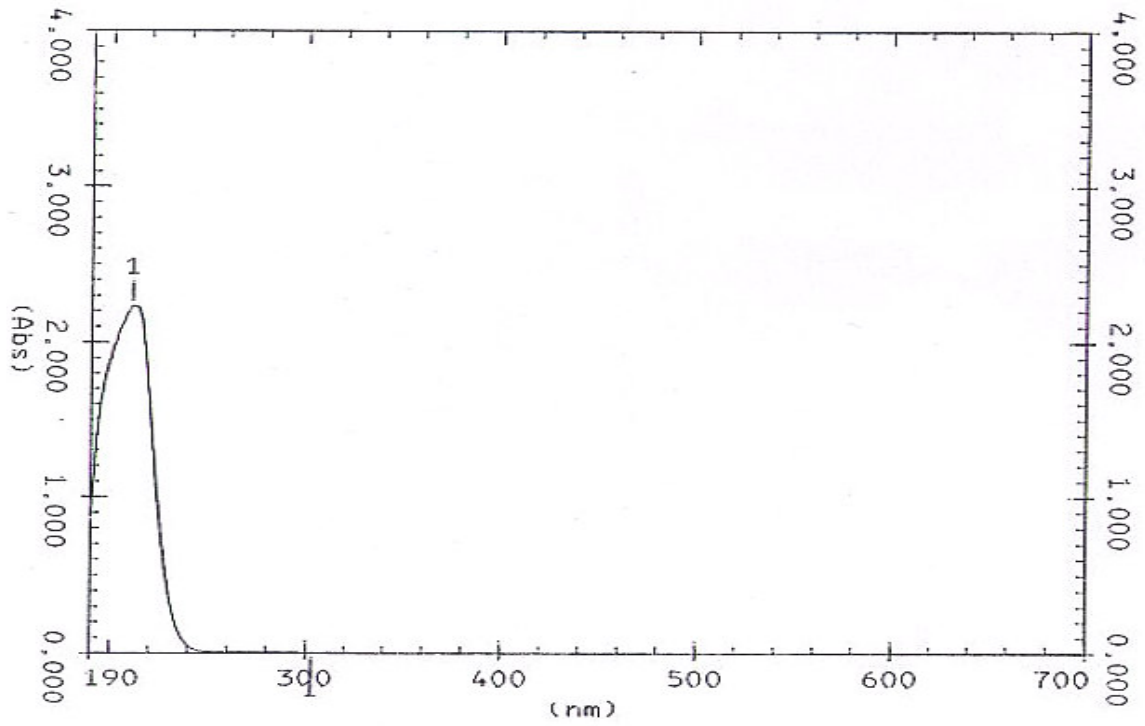
Ref. : (Su-dioxan)



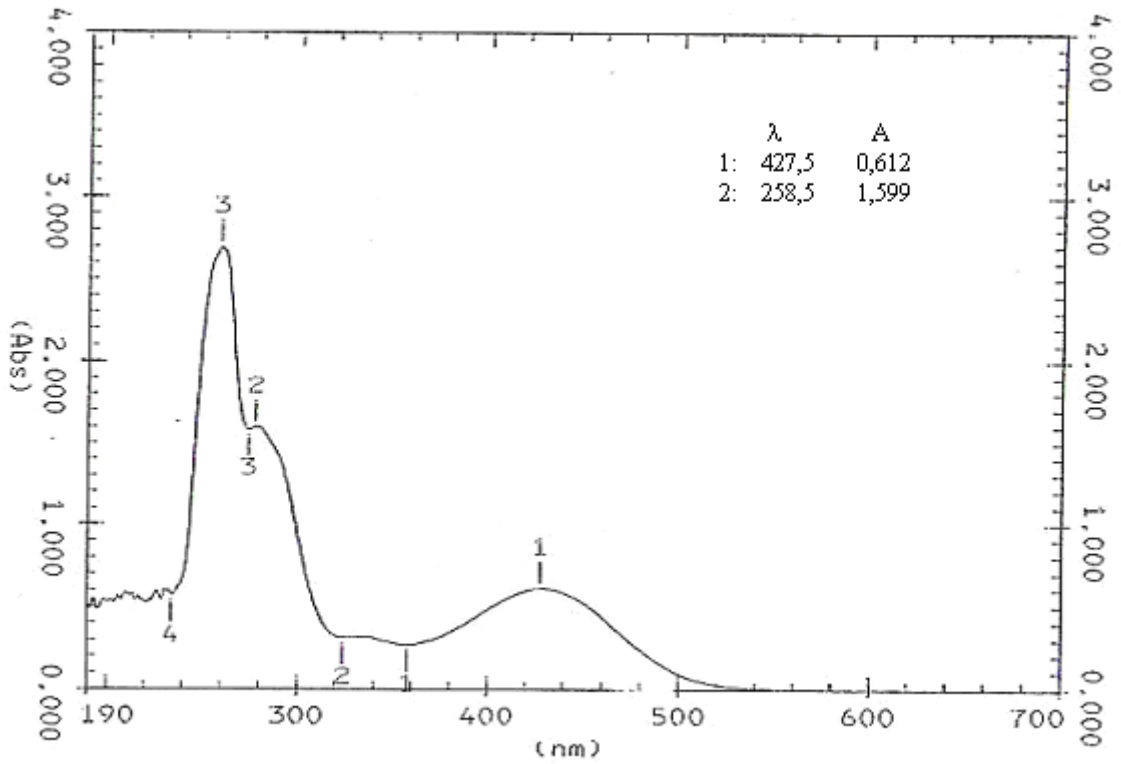
Şekil III.21 :Ca(II)'un Spektrumu ($\lambda=213$ nm)



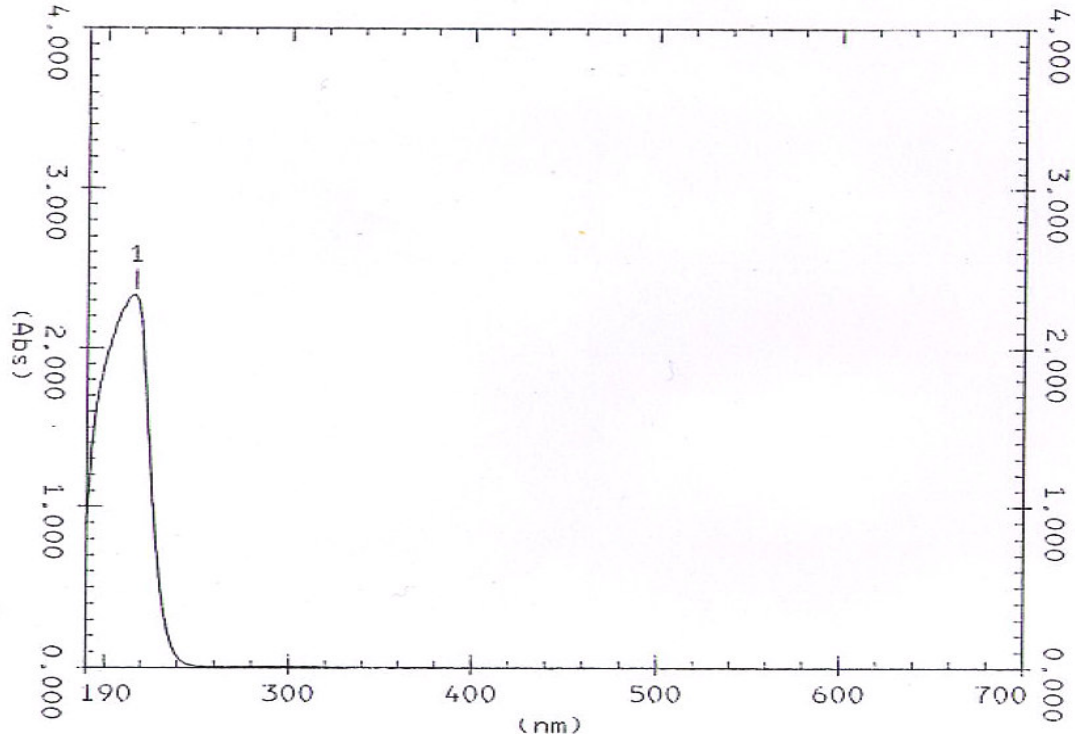
Şekil III.22 : Ca(II)-Alizarin kompleksinin spektrumu



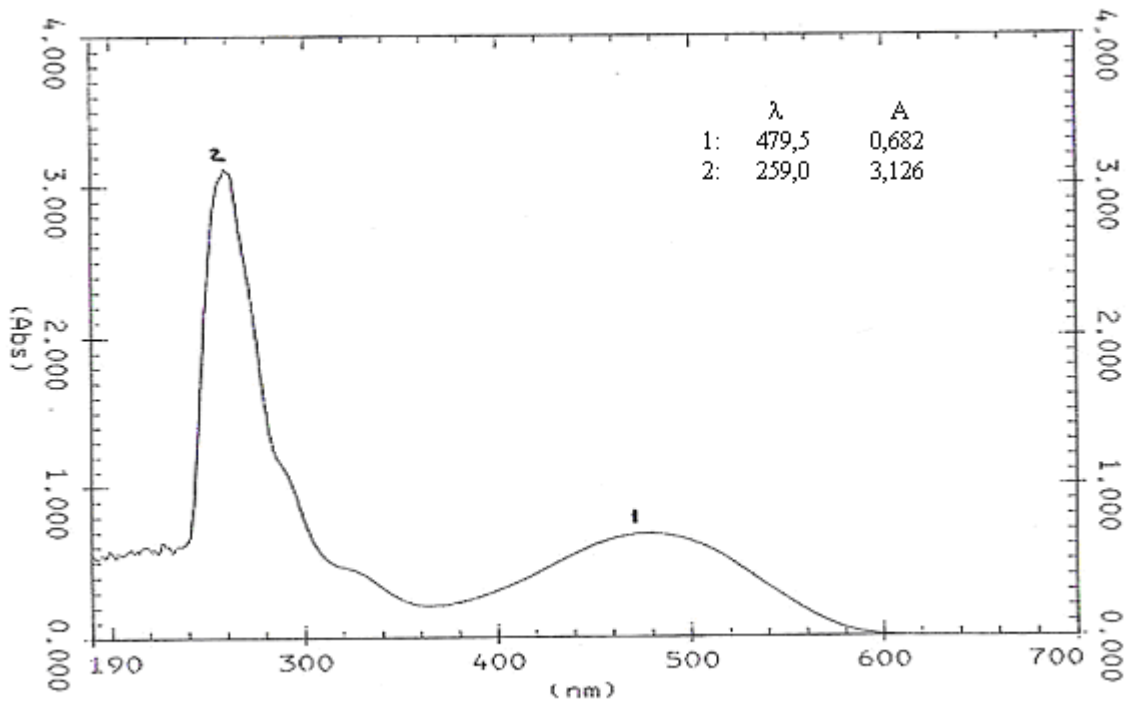
Şekil III.23 :Mg(II)'un Spektrumu ($\lambda=211$ nm)



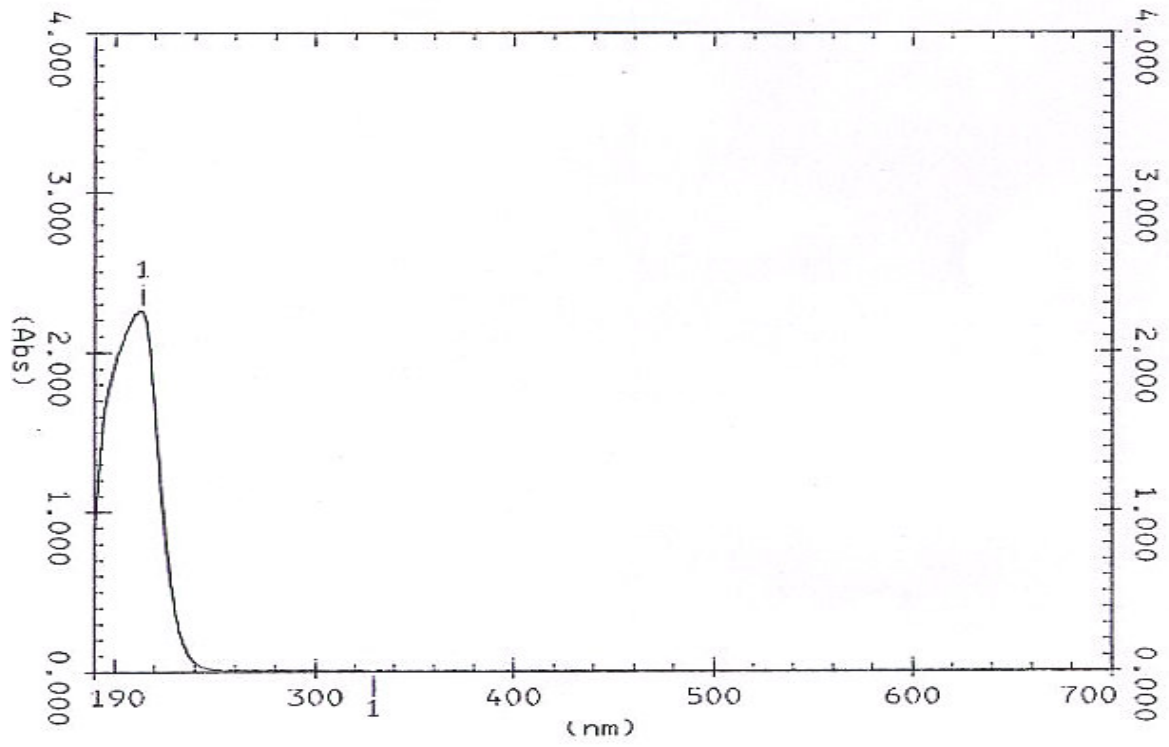
Şekil III.24 : Mg(II)-Alizarin kompleksinin spektrumu



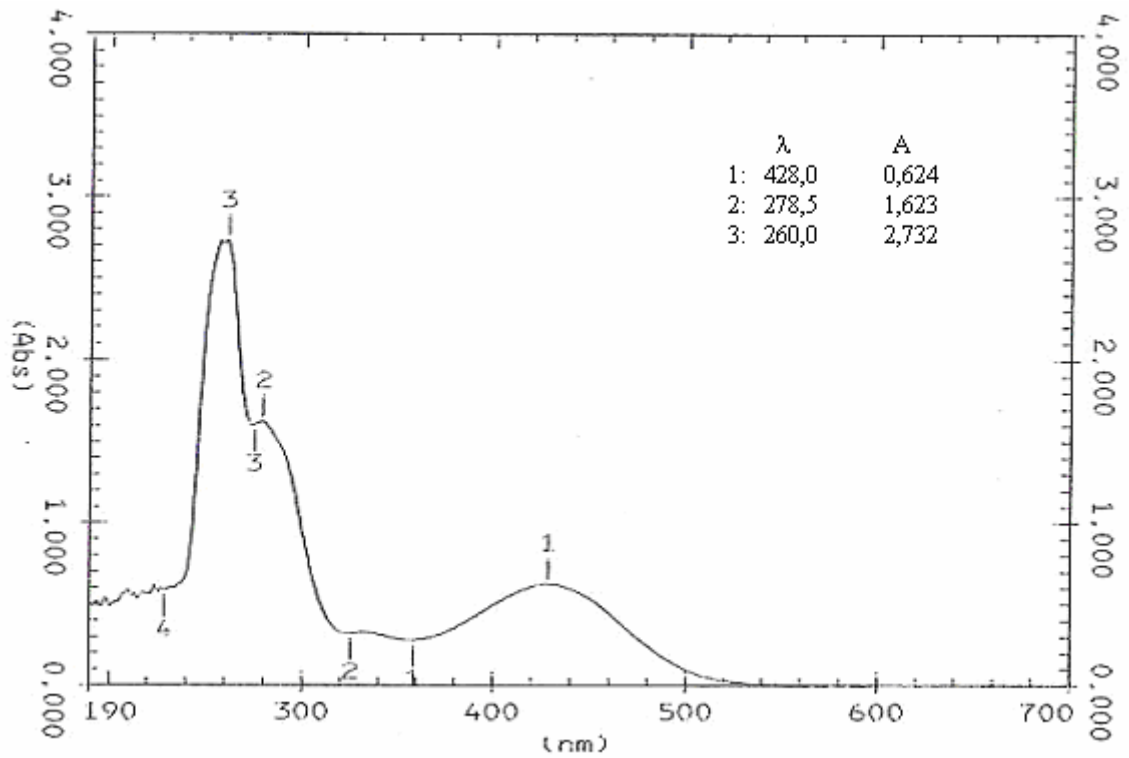
Şekil III.25 : Al(III)'un Spektrumu ($\lambda=216$ nm)



Şekil III.26 : Al(III)-Alizarin kompleksinin spektrumu



Şekil III.27 : Zn(II)'nin Spektrumu ($\lambda=214$ nm)



Şekil III.28 : Zn(II)-Alizarin kompleksinin spektrumu

BÖLÜM IV

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Sentetik kaynaklı renklendiriciler tekstil kimyasında kullanılmaktadır ancak bunların alerjik etkilerinden dolayı doğal olana ilgi gittikçe artmaktadır.

Gıda sektöründe yemeğin bozunması, renk kaybını gideren sentetik antioksidanların kanserojen etkileri araştırılmış ve alizarin gibi antioksidan aktivite gösteren doğal antioksidanların, sentetik antioksidanlarla yer değiştirmesinin insan sağlığı açısından önemi vurgulanmıştır. Bu nedenle doğal boyarmaddeler üzerindeki ilgi artmıştır.

Bu çalışmada bu boyarmaddelerden alizarinin öncelikle protonlanma sabitleri bulunması hedeflendi. Daha sonrada buna bağlı olarak metal-alizarin kelatlarının oluşum koşulları incelendi.

Çalışmamızda Antrakinoid boyarmadde grubunun ana maddesi olan 1,2dihidroksi antrakinondan ibaret olan, tekstil ve gıda sektöründe kullanılan sarımsı kahverengi ve suda az çözünen alizarin ligand olarak kullanıldı.

Alizarin'in protonlanma sabitleri potansiyometrik olarak Irwing-Rossotti yöntemi yardımıyla grafik yoldan tayin edildi (Şekil III.2). Çalışmalar suda çözünme probleminden dolayı su-dioxan (%50,%50) ortamında yapıldı. Ortamın iyonik kuvveti NaClO_4 kullanılarak $I=0,01$ 'de sabit tutuldu.

Ligandın protonlanma ve buna bağlı olarak asit sabitleri,

$$\log K_1 = pK_2 = 8,09$$

$$\log K_2 = pK_1 = 5,91$$

olarak bulundu. Bulunan bu asit sabitleri yardımıyla alizarinden türeyen moleküller ve iyonik türlerin bağıl bolluklarının ortamın pH'ına bağlı olarak değişimi gösteren grafik çizildi (Şekil III.1).

Alizarin'in metal komplekslerinin kararlılık sabitlerinin tayini için Calvin-Bjerrum yöntemi kullanıldı ve hesaplamalar Irwing-Rossotti yöntemi ile yapıldı. Hazırlanan metal içeren karışımlar potansiyometrik olarak titre edildi (Şekil III.4, Şekil III.8, Şekil III.12 ve Şekil III.16).

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden yararlanılarak hesaplanan $\bar{n}$ değerleri ile $\bar{n}=f(pL)$ eğrisiyle Metal-Ligand komplekslerinin oluşum sabitleri hesaplandı ve grafikleri çizildi (Şekil III.5, Şekil III.9, Şekil III.13 ve Şekil III.17).

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinde, (Alizarin + HClO₄) karışımlarının titrasyon eğrileri ile (Alizarin + HClO₄ + Metal) karışımlarının titrasyon eğrileri arasında görülen önemli orandaki ayrılma kompleksleşmenin varlığını göstermektedir. Metal içeren karışımların titrasyonlar sırasında çözeltilerde ortamın pH'na bağlı olarak renk değişimleri ortaya çıkmakta ve çökelti oluşmaktadır. Bu renk değişimleri (Tablo IV.1) de topluca verilmiştir.

Tablo IV.1 :Metal içeren titrasyon karışımlarındaki renk değişimleri

Metal + Ligand	Başlangıç Rengi	Renk Değişimleri
Kalsiyum(II)-Alizarin	Açık sarı	Koyu sarı (pH=5,15) Pembe (pH=6,25) Koyu pembe (pH=6,85)
Magnezyum(II) -Alizarin	Açık sarı	Koyu sarı (pH=5,15) Pembe (pH=6,25) Koyu pembe (pH=6,95)
Alüminyum(III) -Alizarin	Açık sarı	Turuncu (pH=4,10), Koyu turuncu((pH=5,10), Pembe ((pH=6,50), Koyu pembe (pH=7,10)
Çinko(II) –Alizarin	Açık sarı	Koyu sarı (pH=4,95), Pembe (pH=6,05) Koyu pembe (pH=6,65)

Metal kompleksleri için çizilen $\bar{n} = f(pL)$ oluşum eğrilerinden (Şekil III.5, Şekil III.9, Şekil III.13 ve Şekil III.17), bulunan oluşum sabitleri (Tablo IV.2) de topluca verilmiştir.

Tablo IV.2 : Metal-Alizarin komplekslerinin Oluşum Sabitleri

(I=0,01 ; t=25 °C)

Metal + Ligand	logK ₁	logK ₂	logβ
Kalsiyum(II) -Alizarin	4,58	-	4,58
Magnezyum(II) -Alizarin	4,96	-	4,96
Alüminyum(III) -Alizarin	10,88	10,31	21,19
Çinko(II) –Alizarin	11,34	9,04	20,38

Oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri pH'a bağlı olarak hesaplandı ve bunların pH'a karşı değişimlerinin grafikleri çizildi. (Şekil III.6, Şekil III.10, Şekil III.14 ve Şekil III.18).

Çalışmamızda Kalsiyum(II) ve Magnezyum(II)'un alizarin kompleksleri için koşullu oluşum sabitleri kompleksin logβ değerine eşittir. Alüminyum(III) ve Çinko(II)'nun alizarin kompleksi için ise logβ değerinden küçüktür. İkili kompleksler için koşullu oluşum sabitleri, oluşum sabitlerine eşit veya küçük olmalıdır.

Koşullu oluşum sabitlerinin hesaplanması sırasında Alizarin ile yarışan ortamdaki tek Ligandın OH^- olduğu varsayıldı. Bu grafiklerden bulunan kompleksleşme pH aralıkları, koşullu oluşum sabitlerinin maksimum değerleri ve bu değerlere karşılık olan pH'lar (Tablo IV.3)'de verilmiştir.

Tablo IV.3 : Metal-Alizarin komplekslerinin Koşullu Oluşum Sabitleri

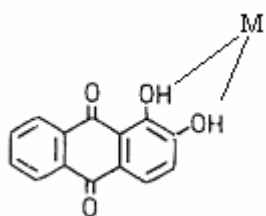
Metal + Ligand	Kompleksleşme pH aralığı	logK'nin maksimum olduğu pH	logK _{max}
Kalsiyum(II) -Alizarin	4,5-14	10,5	4,58
Magnezyum(II) -Alizarin	4,5-14	10,0	4,94
Alüminyum(III) -Alizarin	1,5-11	6,0	15,15
Çinko(II) -Alizarin	2,0-14	8,5	19,61

Koşullu oluşum sabitleri çeşitli metaller için pH= 6,0-10,5 aralığının maksimum olmaktadır. Bu pH aralığı Ligandın HL türünün ortamda maksimum oranda bulunduğu pH aralığı ile çakışmaktadır.

Çinko(II)-Alizarin ve Alüminyum(III)-Alizarin için hesaplanan $\bar{n}$ değerleri 1,5'in üzerinde kalmaktadır ve bu metaller için iki tane ara basamak oluşum sabiti bulunmaktadır. Buna göre oluşan komplekslerin bileşimi Metal/Ligand = 1/2'dir.

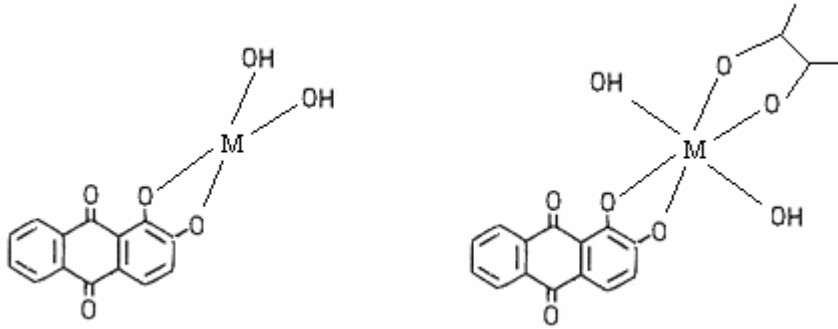
Kalsiyum(II)-Alizarin ve Magnezyum(II)-Alizarin için hesaplanan $\bar{n}$ değerleri 1,5'in altında kalmaktadır ve bu metaller için birer tane oluşum sabiti elde edilebildiğinden bunların oluşturdukları kompleksler Metal/Ligand = 1/1 bileşimindedir.

Alizarin-Metal kompleksinin oluşumunda alizarin üzerindeki orto konumunda bulunan fenolik hidroksitlerden metallerin bağlanarak kompleks oluşturduğu düşünülmüştür (Formül IV.1).



Formül IV.1

Alizarin ile 1/1 kompleks veren metallerin bağlanması tetrahedral yapıdadır. 1/2 kompleks veren metallerin bağlanması ise oktahedral yapıdadır (Formül IV.2)



Formül IV.2

Spektrofotometrik olarak potansiyometrik koşullarda hazırlanan Kalsiyum(II), Magnezyum(II), Alüminyum(III), Çinko(II)-Alizarin kompleksleri incelendi. $2 \cdot 10^{-4}$ M konsantrasyonda hazırlanan çözeltilerin spektrumları çizildi.

Her bir Metal-Alizarin kompleksinin spektrofotometrik oluşum koşulları dalga boyundaki farklılıklar incelenerek değerlendirildi. Kompleks oluşumlarının meydana geldiği gözlemlendi.

Ca(II) ve Mg(II), IIA grubu metallerinden olduğu için bağ elektron yapılarının aynı olmasından dolayı benzer spektrumlar göstermişlerdir. Bu iki metale ait kompleks oluşumuna özgü spektrumlarda Ca(II) ve Mg(II) metallerinin kendi piklerinin tamamen kaybolduğu Ca(II)-alizarin pikinin 429,5 nm'de 0,606 absorbans verdiği, Mg(II)-alizarin pikinin 427,5 nm'de 0,612 absorbans vermiştir. Alizarine ait spektrumda 536,5 nm'de 1,659 A değerinde olan pik, Ca(II)-alizarin ve Mg(II)-alizarin komplekslerinde 429,5 nm ve 427,5 nm'ye kaydığı ve absorbanların yaklaşık yarıya düştüğü ve komplekslere ait pikin oluştuğu görülmüştür. Ayrıca bu pik geniş bir pik olduğundan kantitatif tayini açısından da son derece uygun bir piktir.

Zn(II)-alizarin kompleksine ait spektrumda kompleks pikinin 428,0 nm'de 0,624 absorbans gösterdiği, ancak Al (III)-alizarin kompleksine ait spektrumdaki farklılığın ise üç değerlikli olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Al(III)-alizarin spektrumunda 479,5 nm'de 0,682 absorbanı gözlenmiş, iki değerlikli metallerin oluşturduğu komplekslerden farklı dalga boyunda kompleks meydana gelmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Enez, N.: “*Doğal Boyamacılık*”, Marmara Ün. Yayın No:449, Güzel Sanatlar Fak., Yayın No:1, İstanbul, (1987) 2-5.
- [2] Özcan, Y.: “*Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*”, İstanbul Üniversitesi, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, (1978) 400-457.
- [3] Uygur, A.; Doğanca, S.: “*Ülkemize has bir bitki olan Rubia davisiana’nın boyama niteliklerinin incelenmesi*”, Tekstil ve Makine (IV. Tekstil Sempozyumu Özel Sayısı), (1988) 268-270.
- [4] Harmancıoğlu, M.: “*Bitkisel Boyalar*”, Ankara Ün. Ziraat Fak. Yayınları:77, Ankara, (1955) 18-22.
- [5] Başer, İ.; İnancı, Y.: “*Boyarmadde Kimyası*”, Marmara Ün. Yayın No:482 Teknik Eğt.Fak. Yayın No:2, İstanbul, (1990) 183-185.
- [6] Ün, R.: “*Organik Kimya*”, İstanbul Ün. Yayınları Sayı:3220, Mühendislik Fak. No:65, İstanbul, (1984) 844-846.
- [7] Dölen, E.: “*Tekstil Tarih*”, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, İstanbul, (1992) 472-513.
- [8] Graebe, C.; Liebermann, C.: “*Ueber der Anthracen und Alizarin*”, *Annalen der Chemie und Pharmacie, Suppl. 7* (1870) 257-322.
- [9] Burnett A.R.; Thomson, R.H.: “*Naturally occuring quinones, Part XV. Biogenesis of the anthraquinones in Rubia tinctorum L.*”, *J.Chem.Soc.*, (1968) 2438-2441.
- [10] Lorenz, D.; Lucker P.W.; Krumbiegel, G.; Mennicke W. H.; Wetzelsberger, N.: “*Pharmacokinetic studies of alizarin in man. Methods*” *Find. Exp. Clin. Pharmacol.*, 7 (1985) 637-643.
- [11] Sweppc, H.: “*Identification of red modder and insect dyes by thin layer chromatography*”, In. Neddles H.C. Zeronian S.H. Historic Textile and paper American Chem. Soc., (1989) 189-219.
- [12] Wouters J.: “*High Performance liquid chromatog. of anthraquinones*” 30 (1985) 119-128.
- [13] Kinnosuko, O.; Tokohito.I; Keiko K.: “*Madders dye In*”, Attucki K. Plant Cell Cultore in Japan, (1991) 138-141.
- [14] Gown-Chin Yen; Pin Der Duh; Da-Yon Chuang: “*Antioxidant activity of anthraquinones and anthrone,*” , 70 (2000) 437-440.

- [15] Schweppe: “*Handbuch de Naturfarbstoffe*”, Landsberg/Lech, (1993) 689.
- [16] Algan, G.: “*Rubia tinctorum L. Bitkisinde morfolojik boya oluşum üzerine araştırmalar*” Bitki 3(4) (1976) 368-387.
- [17] Brüggeman, W.; Böhmer, H.: “*Rugs of the Peasants and Momade of Anatolia*”, München, (1983).
- [18] Baytop, T.: “*Türkiye’de Bitkiler ile Tedavi*”, İstanbul Üniv. Eczacılık Fak. Yayınları, İstanbul, (1984).
- [19] Baykara, T.: “*Kök boya*”, İstanbul Üniv. Coğrafya Enstitüsü Dergisi, 7(14) (1964) 221-226.
- [20] Ataoğlu, S.: “*Türk Kırmızısı*”, Mensucat Meslek Dergisi, 14(1) (1961) 14-15; 14(2) (1961) 59-60; 14(3) (1961) 109-111.
- [21] Ataoğlu, S.: “*Türk Kırmızısı*”, İkinci Türk Tarihi Kongresi Devlet Basımevi, İstanbul, (1937).
- [22] Sabri, H.: “*Boyamacılık Tarihinde Türkler*”, Türk Tarihinin Ana Hatları eserinin müsveddeleri, Seri 11 No:8 (1939).
- [23] Eşberk, T.; Köşker, Ö.: “*Kök boya (Rubia tinctorum L.)*”, Ankara Yüksek Ziraat Enstitüsü Dergisi, 4(1/7) (1945) 376-384.
- [24] Lea A.G.H.: “HPLC infor Anelys”, *Academic. Pres*, London, (1988) 277-333.
- [25] Kepecioğlu, K.: “Bursa’da Şer’i Mahkeme sicillerinden ve muhtelif arşiv kayıtlarından toplanan tarihi bilgiler ve vesikalar”, *Vakıflar Dergisi* 2 (1942) 405-421.
- [26] Mellor, D.P.; Maley, L.E.: “Order to stability of metal complexes”, *Nature Chem. Abst.* 42 (1942) 4809.
- [27] Mellor, D.P.; Maley, L.E.: “Stability constants of internal complexes”, *Nature Chem. Abst.* 41 (1947) 4393.
- [28] Jones, J. G.; Poole J.B.; Tomkinson, J.C.; William R.J.P.: “The relationship between proton dissociation constants and the stability constants of complexes ions.”, *J. Chem. Soc.* 2 (1958) 2001-2009.
- [29] Bjerrum, J.: “*Metak Amine Formation in Aqueous Solution*”, P. Haase and Son, Copenhagen (1941).
- [30] Calvin, M.; Wilson, K.N.: “Stability of chelate compounds” *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 2003-2007.

- [31] Freiser, H.; Charles, R.G.; Johnstone, W.D.: “The calculation of formation curves of metal complexes from Ph titration curved in mixed solvents.”, *J.Am.Chem. Soc.*, 74 (1952) 1383-1385.
- [32] Irwing, H.M.; Rossotti, H.S.: “The calculation of formation curves of metal complexes from Ph titration curves in mixed solvents.”, *J. Chem. Soc.*, 3 (1954) 3397-3405; (1953) 2904-2910.
- [33] Valdez, J.C.; Perdigon, G.: “Piroxicam, indomethacin and aspirin action on a murine fibrosarcoma. Effects on tumor-associated and peritoneal macrophages” , *Clin. Exp. Immunol.*, 86(2) (1991) 315-321.
- [34] Laitinen, H.A.; Haris, W.E.: “*Chemical Analysis.*”, 2nd Ed., Mc Graw Hill, Tokyo, (1975).
- [35] Sarıkaya, Y.: “*Fizikokimya*”, Gazi Büro Kitabevi, 992-994.
- [36] Yıldız, A.; Genç, Ö.: “*Enstrümental Analiz*”, H.Ü. Yayınları, A-64, Ankara, (1993).
- [37] Apak, R.: “*Modern Analiz Yöntemleri Okulu*”, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul Şubesi Yayınları, İstanbul, (1992) 10-12.
- [38] Dölen, E.: “*Aletli Analiz Yöntemleri Spektroskopi Okulu*”, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul Şubesi Yayınları, İstanbul, 1 (1989) 4-13.
- [39] Gündüz, T.: “*Enstrümental Analiz*”, Bilge Yayıncılık, Ankara, (1993) 200-21.
- [40] Fujita, Y. ; Mori, I.; Matsuo, T.: “*Analytical Sciences*”, 15 (1999) 1009.
- [41] Yen C. C.; Duh P.D.: “Antioxidative properties of methalonic extracts from peanut hulls.”, *Journal of the American oil chemists’s society*, 70 (1993) 383-386.
- [42] Oomah, B.D. ; Mozza G.: “Flavonids and antioxidative activities in ouch wheat. ” *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 44 (1996) 1746-1760.
- [[43] Huong, H.C.; Chang, J.H.; Foegh, M.L.: “ Immunosuppressive effect of emodin a free radical generator.”, *European Journal of Pharmacology*, 211 (1992) 359-364.
- [44] Bilgiç, D.; Karaderi, S., “*The Determination of Stability Costants of N-Salicylidene Anilines, Metal Complexes by a Potentiometric Method*”, 23 (2004) 7-25.
- [45] Bogdan, S.; Jowita, O.; Izabella, S. ; Marek, T., “*Investigation of natural dyes occuring in historical coptic textiles by high performance liquid chromatography with UV and mass spectrofotometric detection*”, 1012 (2003) 179-192.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Muş'ta doğdum. 1996-2001 yılları arasında Marmara Üniversitesi Kimya Öğretmenliği Bölümünde lisans öğrenimini tamamladım. 2002 yılında Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programında yüksek lisansa başladım. 2003 yılından bu yana Milli Eğitim Bakanlığına bağlı bir İlköğretim Okulunda görev yapmaktayım.