



**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ KOORDİNASYON
BİRİMİ (PAUBAP)**

**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ
SONUÇ RAPORU**

PROJE NO : 2008 BSP 015

PROJE TİPİ* : Başlangıç Seviyesi Projesi

İLGİLİ BİRİM: Mühendislik Fakültesi

PROJE ADI : p-Bromofenilglioksim ve

Türevlerinin, Asitlik ve Sıvı-Sıvı

Ekstraksiyon Denge Sabitlerinin Bulunması

PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ :

Yrd. Doç. Dr Nazan KARAPINAR (MF)

ARAŞTIRMACILAR :

Doç. Dr Emin KARAPINAR (FEF)

DENİZLİ - 2010

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ**

**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ KOORDİNASYON BİRİMİ
(PAUBAP)**

PROJE NO : 2008 BSP 015
PROJE TİPİ* : Başlangıç Seviyesi
Projesi
İLGİLİ BİRİM: Mühendislik Fakültesi
PROJE ADI : p-Bromofenilglioksim ve
Türevlerinin, Asitlik ve Sıvı-Sıvı
Ekstraksiyon Denge Sabitlerinin

PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ :
Yrd. Doç. Dr Nazan KARAPINAR (MF)

ARAŞTIRMACILAR :
Doç. Dr Emin KARAPINAR (FEF)

**p-Bromofenilglioksim ve Türevlerinin, Asitlik ve Sıvı-Sıvı
Ekstraksiyon Denge Sabitlerinin Bulunması**

Proje No: 2008 BSP 015

Yrd. Doç. Dr. Nazan KARAPINAR
Doç. Dr. Emin KARAPINAR

ARALIK 2010
DENİZLİ

BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr Nazan KARAPINAR yürütücülüğünde hazırlanan 2008 BSP 015 nolu ve “**p-Bromofenilglioksim ve Türevlerinin, Asitlik ve Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Denge Sabitlerinin Bulunması**” başlıklı **Başlangıç Seviyesi Projesi** Kesin Sonuç Raporu Pamukkale Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'nun/....../20.. tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Emin ERDEM
Koordinatör
...../...../20..

ÖZET

p-BROMOFENİLGLİOKSİM VE TÜREVLERİNİN, ASİTLİK VE SIVI-SIVI EKSTRAKSİYON DENGE SABİTLERİNİN BULUNMASI

Bu çalışmada, analitik amaçlarla kullanılabilir olan bazı glioksim türevlerinin susuz ortamda potansiyometrik titrasyon yöntemiyle asitlik sabitleri tayini her bir oksimin, azot atmosferinde ve 25°C de 2-propanoldaki 1×10^{-3} M çözeltileri kullanılarak, titrant olarak da tetrabütülamonyumhidroksitin 2-propanoldaki 0.05 N çözeltisi kullanılarak, oksimlerin yarı nötralizasyon noktalarına gelen pH değerleri bu bileşiklere ait pK_a değeri olarak bulundu.

Oksimlerin değişik pH'larda su ile karışmayan çözücü olarak diklormetan ve metal tuzları olarak pikratlar seçilip, solvent ekstraksiyon deneyleri yapılarak ekstraksiyon denge sabiti spektroskopik olarak belirlendi. Ayrıca metaller ile % ekstraksiyon değişimi, pH-log D ve kompleks oluşum stokiyometrisi incelendi.

Anahtar Kelimeler: Oksim, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, potansiyometrik titrasyon, asitlik sabiti

ABSTRACT

The investigation of acidity and liquid-liquid extraction equilibrium constant of p-bromophenylglyoxime and their derivatives

In this study, the acidity constants of some glyoxime derivatives, which could be used for analytical purposes, were determined with the potentiometric titration method, in non-aqueous media using 1×10^{-3} M solutions of each oxime in 2-propanol and the 0.05 N solution of tetrabutylammoniumhydroxide in 2-propanol as the titrant under nitrogen atmosphere and in 25 °C. The pH values of the oximes corresponding to the semi neutralization points were determined as the pKa constants.

The distribution coefficients of the oximes were determined spectroscopically by performing solvent extraction experiments in which dichloromethane was chosen as the immiscible solvent with water and picrates were chosen as metal salts.

Keywords: Oximes, liquid-liquid extraction, potentiometric titration, acidity ionization constant

ÖN SÖZ

Bu çalışma Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Nazan KARAPINAR yürütücülüğünde hazırlanmış, Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 2008BSP015 nolu proje ile desteklenmiştir.

Nazan KARAPINAR
Denizli-2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖN SÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	vi
KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ.....	vii
<u>1. GİRİŞ</u>	<u>1</u>
<u>2. SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONU</u>	<u>3</u>
<u>2.1. Teorik Bilgiler</u>	<u>3</u>
<u>2.2. Dağılma Oranını Değiştiren Etmenler</u>	<u>5</u>
<u>2.2.1. Tek tür çözünmelerde dağılma oranı</u>	<u>5</u>
<u>2.2.2. Metal Şelatlarında Dağılma Oranı</u>	<u>5</u>
<u>2.2.3. Dağılma Oranının pH'ya Bağımlılığı</u>	<u>6</u>
<u>2.3. Oksimlerle Yapılan Metal Ekstraksiyonları</u>	<u>8</u>
<u>3. SUSUZ ORTAM TİTRASYONLARI</u>	<u>11</u>
<u>3.1. Susuz Çözücülerin Sınıflandırılması</u>	<u>13</u>
<u>3.2. Uygun Çözücünün Seçimi</u>	<u>14</u>
<u>3.3. Susuz Ortamda Asit-Baz Dengeleri</u>	<u>14</u>
<u>3.4. Susuz Ortamda Titrant Olarak Kullanılan Asitler ve Bazlar</u>	<u>16</u>
<u>3.4.1. Asidik Titrantlar</u>	<u>16</u>
<u>3.4.2. Bazik Titrantlar</u>	<u>17</u>
<u>3.5. Potansiyometrik Titrasyonlar</u>	<u>17</u>
<u>3.6. Dönüm Noktası Tayini</u>	<u>18</u>
<u>3.7. Kombine Cam pH Elektrodu</u>	<u>20</u>
<u>4. OKSİMLERLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER</u>	<u>21</u>
<u>4.1. Oksimlerin Eldesi</u>	<u>21</u>
<u>5. KAYNAK ARAşTIRMASI</u>	<u>22</u>
<u>6. MATERYAL VE METOD</u>	<u>24</u>
<u>6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler</u>	<u>24</u>
<u>6.2. Kullanılan Aletler</u>	<u>24</u>
<u>6.3. Ligandların Sentezi</u>	<u>25</u>
<u>6.4. Potansiyometrik Metod</u>	<u>26</u>
<u>6.5. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları</u>	<u>27</u>
<u>6.6. Log-Log plot Analizleri</u>	<u>29</u>

<u>7. DENEYSEL KISIM</u>	<u>31</u>
<u>7.1. İsonitroso-p-Bromosetofenon'un Sentezi</u>	<u>31</u>
<u>7.2. p-Bromofenilglioksim Sentezi</u>	<u>31</u>
<u>7.3. p-Bromofenilkloroglioksim Sentezi</u>	<u>32</u>
<u>7.4. p-Bromofenil(aminobenzil)glioksim sentezi</u>	<u>32</u>
<u>7.5. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Deneyleri</u>	<u>33</u>
<u>7.6. Ekstraksiyon denge sabitinin bulunması</u>	<u>33</u>
<u>7.7. Çeşitli pH'larda geçiş metal katyonları ekstraksiyonu</u>	<u>34</u>
<u>7.8. Alkali metal katyonlarının sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri</u>	<u>37</u>
<u>7.9. 2-Propanol Ortamında Yapılan Potansiyometrik Titrasyonlar</u>	<u>37</u>
<u>8. SONUÇ VE ÖNERİLER</u>	<u>41</u>
<u>9. KAYNAKLAR</u>	<u>43</u>

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil 2.1.a. Ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan bazı oksim bileşikleri</u>	<u>9</u>
<u>Şekil 2.1.b. Ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan bazı oksim bileşikleri</u>	<u>10</u>
<u>Şekil 3.1. Dönüm aralığının bulunması</u>	<u>19</u>
<u>Şekil 3.2. Gümüş / gümüşklorür referans elektrodlu kombine cam elektrot</u>	<u>20</u>
<u>Şekil 6.1. İsonitrosooksimlerin genel elde edilme reaksiyonu</u>	<u>25</u>
<u>Şekil 6.2. Dioksimlerin genel elde edilme reaksiyonu</u>	<u>25</u>
<u>Şekil 6.3. Kloroglioksimlerin genel elde edilme reaksiyonu</u>	<u>25</u>
<u>Şekil 6.4. Yeni glioksim ligandlarının elde edilme reaksiyonu</u>	<u>26</u>
<u>Şekil 6.5. Özel titrasyon kabı ve titrasyon düzeneği</u>	<u>27</u>
<u>Şekil 7.1. L4 Ligandının Metal Ekstraksiyonu</u>	<u>35</u>
<u>Şekil 7.2. L4 Ligandının pH-Log D grafiği</u>	<u>36</u>
<u>Şekil 7.3. L4'in titrasyon eğrisi</u>	<u>38</u>
<u>Şekil 7.4. L4'in TBAOH ile titrasyonunun birinci türev eğrisi</u>	<u>39</u>
<u>Şekil 7.5. L4'ün titrasyon sırasındaki reaksiyonu</u>	<u>40</u>

TABLULAR DİZİNİ

<u>Çizelge 7.1. Ligandların % metal ekstraksiyonu</u>	<u>33</u>
<u>Çizelge 7.2. L4 için Bakır (II) İçin Log [L]-Log D Değerleri</u>	<u>34</u>
<u>Çizelge 7.3. Ligandların Metal Ekstraksiyon Yüzdeleri</u>	<u>35</u>

KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ

a_1 ve a_2	: Çözeltilerin hidrojen iyonu aktiflikleri
A	: Ekstraksiyon sonrası absorbans
A^-	: Anyon
A_0	: Başlangıç absorpsiyonu
$A_{(org)}$: Organik faz
$A_{(su)}$: Sulu faz
β_n	: Kompleks oluşum fonksiyonu
$C_M (o)$: Organik fazdaki kompleksin derişimi
$C_M (s)$: Sulu fazdaki kompleksin derişimi
C_o	: Organik faz derişimi
C_s	: Sulu faz derişimi
C_{org}	: Organik fazdaki metal konsantrasyonu
C_{su}	: Sulu fazdaki metal konsantrasyonu
D	: Dağılma oranı
DMF	: N,N'-Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
E	: Potansiyel
f	: Aktiflik katsayısı
F	: Aktiflik
HA	:Asit
1H NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans
IR	: İnfrared
K_a	: Asitlik sabiti
K_d	: Denge sabiti
K_{ex}	: Ekstraksiyon denge sabiti
K_o	: İyonlar çarpımı
K_w	: Suyun iyonlar çarpımı
L	: Ligand
L1	: Fenilglioksim
L2	: p-Tolilglioksim

L3	: p-Klorofenilglioksim
L4	: 4'-Bifenilglioksim
LIX63N	: 5,8-dietil-7-hidroksidodekan-6-onoksim
LIX64N	: 5-nonilsalisilaldoksim
LIX65N	: 2-hidroksi-5-nonil-benzofenonoksim
m-	: meta-
M	: Metal
Mⁿ⁺	: Metal iyonu
MCH₂SOCH₃	: Alkali dimsiller
MOR	: Alkali alkoksitler
N	: Okuma sayısı
NEG	: N-etil-glioksilanilid
o-	: orto-
p-	: para-
P_A	: Dağılma Katsayısı
ph	: Fenil
Pic⁻	: Pikrat
R	: Alkil
R₄NOH	: Tetraalkilamonyum hidroksit
SS	: Standart sapma
TBAOH	: Tetrabütülamonyum hidroksit
TNBS	: ,4,6-trinitrobenzen sülfonik asit
UV-VIS	: Ultraviyole Visible
V_{titrant}	: Titre edilen mL miktarı
x_i	: Okunan değer
\bar{x}	: Ortalama değer
ynp	: Yarı nötralizasyon potansiyeli
ΔE	: İki potansiyel arasındaki fark
ΔV	: İki V _{titrant} arasındaki fark

1. GİRİŞ

Metallerin ayrılması ve tayini için geliştirilmiş olan analitik yöntemlerde koordinasyon bileşikleri önemli bir yer işgal etmektedir. Bu alanda, oksim fonksiyonel grubu taşıyan organik ligandlar, metallerin ayrılması veya tayininde geniş kullanım alanı bulmuştur (KUSE VE ARK. 1974, HAMOND VE BELİLES 1980, BAİLEY VE ARK. 1981, SALİM VE ARK. 1988, MACİT 1996). Tschugaeff'tin 1907 yılında nikelin gravimetrik analizi için dimetilglioksimi kullanması, sonraki yıllarda, analitik uygulamalar için iki dişli oksim şelatlaştırıcılara yönelik çalışmaların hızla artmasına sebep olmuştur (AKİBA VE FREİSHER 1982, PAPİNG VE ARK. 1984, RAMESH VE RAO 1988). Ayrıca α -furiloksim, α -benzildioksim ve 1,2-siklohegzandiondioksim nikel için analitik reaktif olarak birçok çalışmada kullanılmıştır (KUSE VE ARK. 1974, SALİM VE ARK. 1988).

Analitik amaçlarla kullanılmak üzere yeni dioksim bileşiklerinin sentezine yönelik çalışmalar hız kazanmış ve çok sayıda yeni dioksim bileşikleri sentezlenmiştir. Ligand olarak kullanılabilen bu maddelerin, geçiş metalleri ile oluşturdukları kompleksler ve bu komplekslerin değişik özellikleri incelenmiştir (AHSEN VE ARK. 1987, ÖZCAN VE MİRZAOĞLU 1988, SEVİNDİR 1992, PEKACAR 1994, KARATAŞ VE UÇAN 1998, ÖZCAN VE ARK. 2001).

Oksim bileşiklerinin metalleri bağlama özelliğinden dolayı, metallerin ekstraksiyonu ve tayininde kullanılabilirliği, bu bileşiklerin, çevresel materyallerde kirlilik oluşturan metallerin uzaklaştırılmasında ve tayininde de geniş ölçüde kullanılmasını sağlamıştır. Bir çok hidroksioksim (AKİBA VE FREİSHER 1982, CALLİGARO VE ARK. 1983, KEENEY VE OSSEO-ASARE 1984) ve dioksim bileşiği (KUSE VE ARK. 1974) bu amaçlarla kullanılmıştır.

Geçen yüzyılda, çoğu kimyasal maddenin sulu çözeltideki iyonik halleri, iyon hareketlilikleri, iyonik şiddetleri ve bunlardaki farklılıkların karşılaştırılması

konusunda yeterli bilgi edinilmiştir. Bununla beraber, susuz çözücülerdeki çalışmalar 1950'li yıllara kadar çok az yapılmış, bundan sonraki yıllarda ise bu konuya biraz daha fazla önem verilmeye başlanmıştır. Susuz ortamdaki çalışmalara son yıllarda önem verilmeye başlamasının sebeplerinin başında, uzay ve atom enerjisi üzerindeki çalışmalarda çok saf metallere ihtiyaç duyulması gelmektedir. Bu metallerin koordinasyon bileşikleri susuz çözücülere ekstrakte edilerek oldukça saf metal bileşikleri elde edilmiştir. Bu sebeple, susuz ortamdaki iyonik maddelerin doğası ve bu sistemlerdeki kimyasal özelliklerinin anlaşılması gerekmiştir. Bunun için ise, dielektrik sabiti geniş bir skalada değişen ve solvatlama kabiliyetleri farklı çözücülerdeki, çözünen madde-çözücü ilişkilerini anlamak için çok dikkatli ölçümlerin yapılması zorunlu olmuştur (LAGOWSKI 1966, KENAR 1991, AKKAYA 1998). Bunun yanısıra suda çözünmeyen organik bileşiklerin, asitlik, bazlık, spektroskopik özellikler, iyon hareketliliği gibi bazı özellikleri susuz ortam çözücüleri içinde incelenebilmiştir. Kimyasal bağlar üzerinde ortaya atılan görüşlerin önem kazanması ve enstrümental metodların gelişerek çoğalması da bilim adamlarını susuz ortam çalışmalarına iten başlıca sebeplerdendir.

Bu çalışmada, daha önceden sentezlenmiş, analitik amaçlarla kullanılabilir olan bazı glioksim türevleri ve p-bromofenil(aminobenzil)glioksim'in susuz ortamda potansiyometrik titrasyon yöntemiyle asitlik sabitleri tayini, azot atmosferinde ve 25°C de, her bir oksimin 2-propanoldaki çözeltileri, titrant olarak da tetrabütil amonyumhidroksitin 2-propanoldaki çözeltisi kullanılarak, bileşiklerin titrasyon işlemi yarı nötralizasyon noktalarına denk gelen pH değerleri bu bileşiklere ait pK_a değeri olarak bulundu.

Oksimlerin değişik pH'larda solvent ekstraksiyon deneyleri yapılarak, su ile karışmayan çözücü olarak diklormetan ve metal tuzları olarak pikratlar seçilerek ekstraksiyon denge sabiti spektroskopik olarak belirlendi. Ayrıca metaller ile % ekstraksiyon değişimi incelendi.

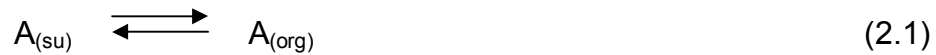
2. SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONU

Maddeler farklı sıvılarda farklı çözünürler. Kimi sıvılarda çok çözünürken, kimilerinde çok az, kimilerinde hemen hemen hiç çözünmezler. Bir çözelti, çözücüsüyle karışmayan başka bir sıvı ile yanyana getirilirse, çözünen iki faz arasında dağılır. Bu bölüşüm iki sıvıdaki çözünürlüklerine bağlıdır. Bölüşüm, çözünenin iki fazdaki kimyasal potansiyelleri eşit olana kadar sürer. Çözünen çözücülerden birinde çok çözünüyorsa ve diğer çözünenlere göre çok farklıysa, bulunduğu ortamdan, çok çözündüğü ortama almak imkanı doğar. Ekstraksiyon bu temele dayanır.

Bir maddeyi bir çözücü vasıtasıyla bir ortamdan başka bir ortama alma işlemine ekstraksiyon (çekme) denir. Bir maddenin bir sıvı fazından kısmen veya tamamen başka bir sıvı fazına alınması işlemine sıvı-sıvı ekstraksiyonu denir. Bu maksatla kullanılan sıvılar birbirinde çözünmeyen sıvılardır.

2.1. Teorik Bilgiler

Çözünenin karışmayan iki faz arasındaki bölüşüm oranına “Dağılıma Katsayısı” denir. Fazlardan biri su, diğeri organik bir sıvı olsun.



dengesi kurulduğunda, denge sabiti

$$K_d = \{A_{(o)}\} / \{A_{(s)}\} \quad (2.2)$$

olacaktır. Bu değer belli bir sıcaklık için sabittir. { ... } aktiflikleri göstermektedir. Aktiflik katsayılarını denge sabitine katıp yeniden düzenlersek

$$K_d (f_s / f_o) = P_A = | A_{(o)} | / | A_{(s)} | \quad (2.3)$$

oluşur. Bu değer ortama bağlı olan görsel dağılma katsayısıdır. Çoğunlukla bu sabiti kullanırız.

Çözünen iki fazda da aynı molekül yapıda çözünmeyebilir. Örneğin benzoik asit suda monomoleküler çözünürken, benzende dimerik yapıda çözünür. Genel olarak çözünme



dengeğine göre oluşuyorsa

$$P_A = \frac{|A_n(o)|^n}{|A_n(s)|^m} \quad (2.5)$$

olur.

Dağılma katsayısından başka bir de “Dağılma Oranı” tanımlanır. Bu oran, her fazdaki tüm türlerin analitik toplam derişimi olarak verilir. Örneğin bir asidin sulu ortamdaki derişimi

$$C_s = |HA|_s + |A^-|_s \quad (2.6)$$

toplamıdır. Dağılma oranı toplam derişimler oranı olduğuna göre

$$D = C_o / C_s \quad (2.7)$$

olur. Dağılma oranı asit için yazılırsa

$$D = C_o / C_s = \frac{|HA(o)|}{(|HA(s)| + |A^-(s)|)} \quad (2.8)$$

olacaktır.

2.2. Dağılma Oranını Değiştiren Etmenler

Bir fazdan diğerine ne kadar maddenin ekstrakte olduğu dağılma oranından gidilerek hesaplanır. Dağılma oranı fazlardaki dengelere etki eden etmenlerle değişir.

2.2.1. Tek tür çözünmelerde dağılma oranı

Her iki fazda da çok zayıf solvatize olan maddeler tek türde çözünürler. Örneğin I_2 hem suda hemde CCl_4 de I_2 molekülü şeklinde çözünür. Çözünme dışında başka dengeleri yoktur. Bu tür maddelerin dağılma oranı dağılma katsayısına eşittir. Yani

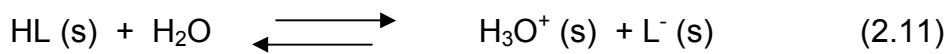
$$D_A = P_A = \frac{| A (o) |}{| A (s) |} \quad (2.9)$$

dur.

2.2.2. Metal Şelatlarında Dağılma Oranı

Bu tür komplekslerde dağılma oranı dağılma katsayısından farklıdır. Ligand derişimine, kompleksin iki fazdaki çözünürlüğüne, pH'ye bağlıdır. Denge sabitlerinden gidilerek dağılma oranı hesaplanabilir.

Örneğin metal iyonu M^{n+} , ligand L^- ile sulu ortamda ML , ML_2, \dots, ML_n komplekslerini versin ve organik faza ML_n kompleksi ve HL asidi yalnızca ekstrakte edilsin. Buna göre oluşan dengeler



$$P_L = |HL(o)| / |HL(s)| \quad (2.13)$$



$$P_K = |ML_n(o)| / |ML(s)| \quad (2.15)$$

olacaktır. Tanıma göre dağılım oranı

$$D = C_M(o) / C_M(s) = |ML_n(o)| / (|M^{n+}(s)| + \dots + |ML_n(s)|) \quad (2.16)$$

olur. Eşitliğin paydasındaki toplam, kompleks oluşum sabitleri cinsinden yazılırsa

$$D = |ML_n(o)| / |M^{n+}(s)| \cdot F = |ML_n(o)| / |ML_n(s)| \cdot F / \beta_n |L(s)^n|$$

$$D = P_K \cdot \beta_n \cdot |L(s)^n| / F \quad (2.18)$$

elde edilir. Eşitlikten görüldüğü gibi dağılım oranı ligand derişimine, komplekslerin dağılım katsayısına ve oluşum fonksiyonuna bağlıdır. Bu büyüklükler bilinirse dağılım oranı hesaplanabilir.

2.2.3. Dağılım Oranının pH'ya Bağımlılığı

Komplekslerin ekstraksiyonunda ortama çoğu kez aşırı ligand katılır. Bu nedenle büyük bir verimle ML_n oluşur. Bu nedenle yalnızca ML_n oluşmuş gibi işlem yapılabilir. Ayrıca kullanılan ligandlar suda çok az çözünen türdendirler. Bu tür ligandların kompleksleri de suda çok az çözünenler. Bu koşullardaki bir ekstraksiyonda, suda yalnızca M^{n+} ve L^- iyonları varmışcasına hesaplama yapılabilir. Böylece

$$D = |ML(o)| / |M^{n+}(s)| = P_K \cdot \beta_n \cdot |L^-(s)|^n \quad (2.19)$$

olur. L^- iyonunun sudaki derişimi pH ve toplam derişime bağıdır. Asitlik sabiti dengesinden giderek

$$| L^- (s) | = K_a \cdot | HL (s) | / | H^+ (s) | \quad (2.20)$$

$$| L^- (s) | = K_a \cdot | HL (o) | / | H^+ (s) | \cdot p_L \quad (2.21)$$

yazılabilir. Öte yandan ligand, metal iyonuna göre çok aşırı alınmışsa ve yalnızca organik fazda çözünüyorsa

$$C_L = | HL (o) | \quad (2.22)$$

alınabilir. Gerçekte

$$C_L = | HL (o) | + | HL (s) | + | L^- (s) | + n | ML_n (s) | + n | ML_n (o) | \quad (2.23)$$

tir. $L^- (s)$ nin (2.21) deki değeri, $HL (o)$ yerine C_L yazılıp (2.19) de yerine konulursa

$$D = [p_k \cdot \beta_n \cdot K_a^n / (p_L^n)] [(C_L^n / [H^+ (s)]^n)] \quad (2.24)$$

$$D = K_{ex} \cdot (C_L^n / [H^+ (s)]^n) \quad (2.25)$$

$$\text{Log} (D) = \text{log} (K_{ex}) + \text{log} (C_L^n) + n \cdot \text{pH} \quad (2.26)$$

elde edilir. Bu eşitliğe göre dağılma oranı, başka bir deyişle dağılma yüzdesi pH'ye bağıdır. pH arttıkça organik faza geçen miktar artar. Şekilde maksimum koordinasyon sayıları aynı olan dört metal iyonunun ekstraksiyon yüzdelерinin pH'a bağılı derişimi verilmiştir. Her birinin aynı pH'de ekstrakte edilen yüzdeleri ekstraksiyon sabiti K_{ex} 'ye bağıdır.

2.3. Oksimlerle Yapılan Metal Ekstraksiyonları

Hidroksioksim ligandları metalleri ekstrakte etme yatkınlıklarından dolayı geniş kullanım alanı bulmaktadır. Bu oksim türleri ile metal iyonlarının organik faza ekstraksiyonu, analitik amaçlarla olduğu kadar, metalurjik amaçlarla da kullanılmaktadır (KEENEY VE OSSEO-ASARE 1984).

Calligaro ve arkadaşları (1983), ekstraksiyon işlemlerinde, 2-hidroksi-5-nonil-benzofenonooksim (LIX 65N), 5-nonilsalisilaldoksim (LIX 64N) ve 5,8-dietil-7-hidroksidodekan-6-onoksim (LIX 63N) ligandlarını kullanmışlar ve bu ligandların yalnız anti formlarının iyi sonuçlar verdiğini belirlemişlerdir.

Bu reaktiflerin metallerle oluşturduğu komplekslerde, metal: ligand birleşme oranı 1:2 olup, $M(LIX)_2$ bileşiminde kompleksler oluşmaktadır.

Monoprotik HR ligandları için ekstraksiyon eşitliği aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir:

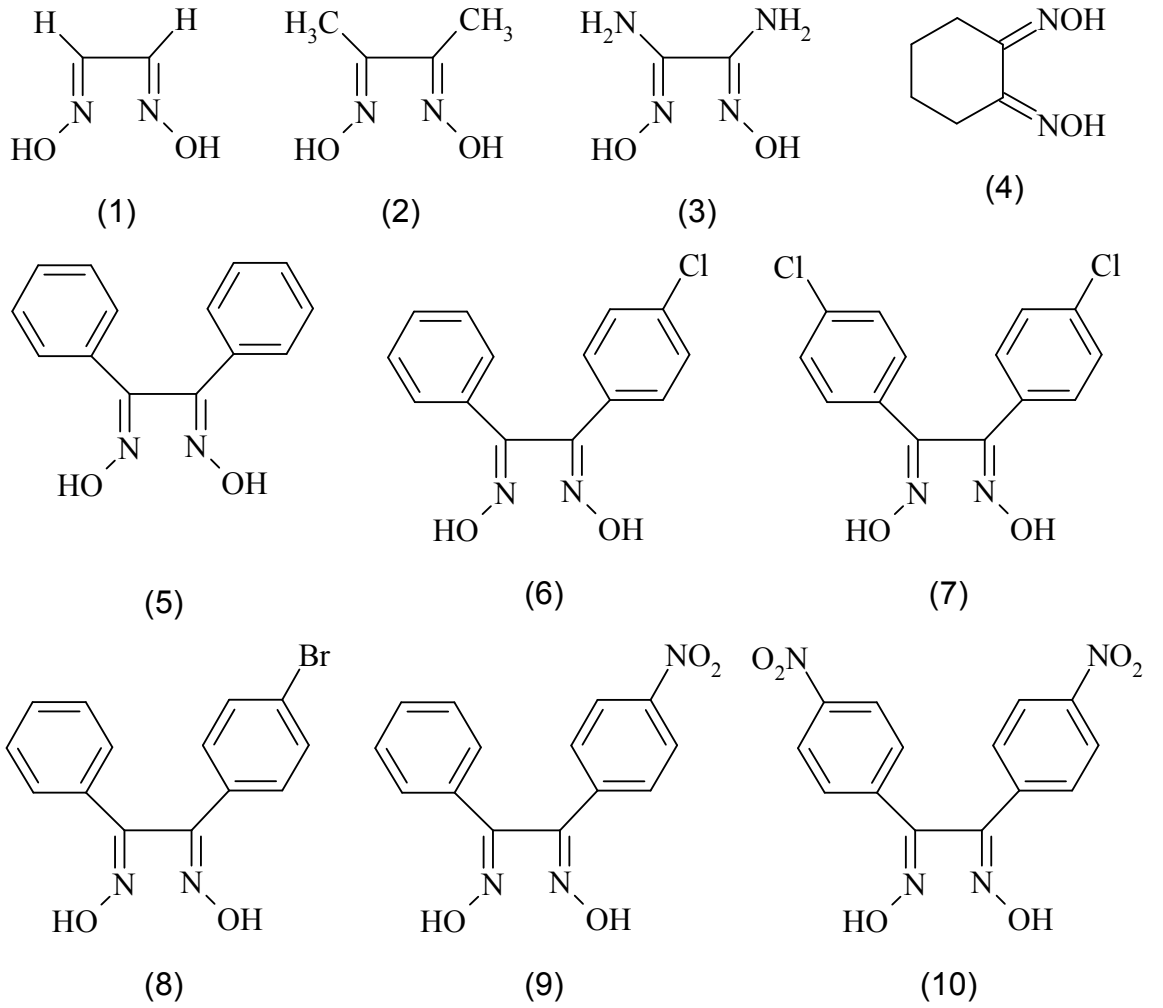


Benzer yapıdaki LIX 64N reaktifi ile Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Fe(III) iyonlarının sulu fazdan, ligandın çözüldüğü kerosen fazına ekstraksiyonunda verim oldukça yüksektir. Kompleksleri halinde organik faza ekstrakte olan metaller, sülfürik asitle muamele edilerek, geri ekstrakte edilebilmektedir. Ortamın pH'sı NaOH ve H₂SO₄ ile ayarlanan bu ekstraksiyon işlemlerinde, metal iyonlarının ekstraksiyon pH'larının Cu(II) < Fe(III) < Ni(II) < Zn(II) < Co(II) şeklinde değiştiği belirlenmiştir. (CALLIGARO VE ARK. 1983).

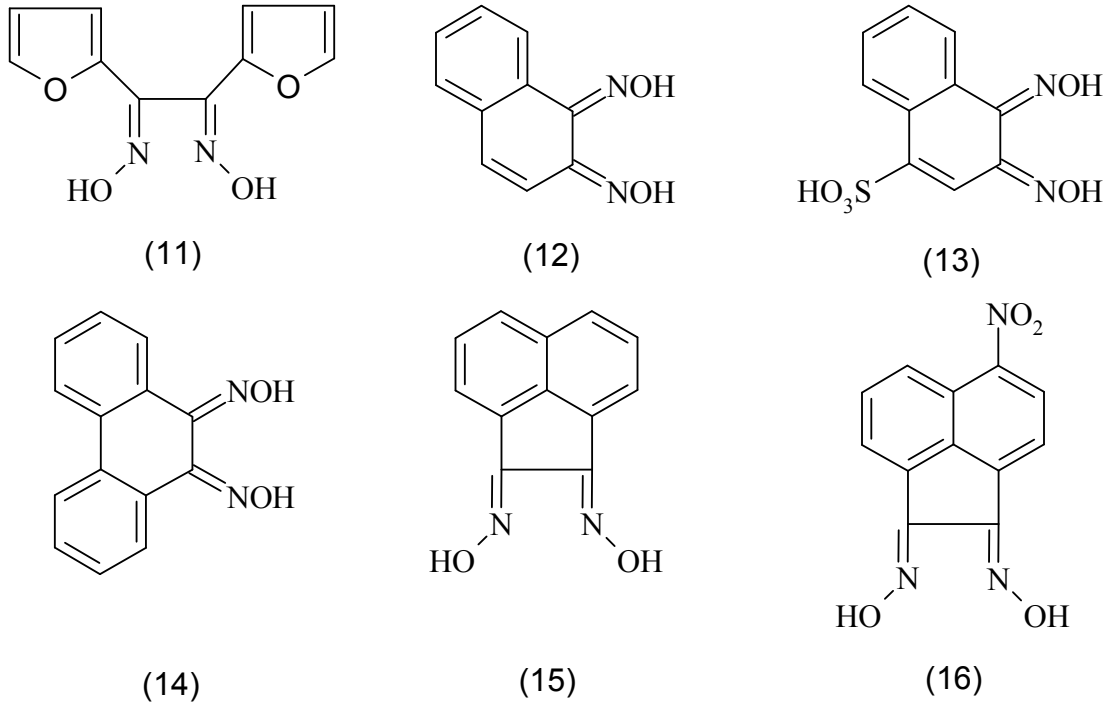
Metallerin ekstraksiyon pH'ları ligandın yapısına bağlı olarak değişmektedir. Ni(II)'nin bazı halkasal olmayan oksimlerle ksilen içindeki ekstraksiyonlarının pH'ya bağlı olarak değişimleri şekilde verilmiştir (PRESTON 1983).

Kuse ve arkadaşları (1974), çeşitli dioksim ligandları ile nikel ve bazı metallerin ekstraksiyonlarını inceleyerek, bu metalleri spektrofotometrik olarak tayin etmeye çalışmışlardır. Bu reaktiflerden glioksim, diaminoglioksim, 1,2-naftilkinondioksim-4-sülfonik asit ile Ni(II), sulu çözeltide doğrudan tayin edilebilirken, dimetilglioksim ve siklohegzanondioksim gibi ligandlarla Ni(II)

taini, oluşan komplekslerin sudaki çözünürlüklerinin çok düşük olması nedeniyle organik faza çekilerek yapılabilmektedir. Bu işlemlerde, organik çözücü olarak kloroform, nitrobenzen, benzen, sikloheksan ve 1,2-dikloroetan kullanılmış ve ekstraksiyon için 20-30 dakikalık karıştırma sürelerinin yeterli olduğu belirlenmiştir. Metallerin ekstrakte edilmesi ile çalışmalarda kullanılan bazı dioksim bileşikleri Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1.a. Ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan bazı oksim bileşikleri



Şekil 2.1.b. Ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan bazı oksim bileşikleri

Yapılan ekstraksiyon işlemlerinde, yapıları şekilde verilmiş olan 1, 3 ve 13 numaralı dioksimlerin oluşturduğu metal komplekslerinin daha çok su fazında çözünebildikleri, buna karşılık 2, 4-12 ve 14-16 nolu dioksimlerin komplekslerinin ise, suda çözünmediği ve organik fazda çözündükleri belirlenmiştir. 1-4 ligandlarının oluşturduğu nikel kompleksleri için görünür bölge absorpsiyon şiddetlerinin oldukça yüksek oluşu ($1.1-1.4 \cdot 10^4$) ekstraksiyon ve tayin işlemleri için önemli bir avantaj oluşturmuştur. Ayrıca, 12-16 reaktiflerinin nikelin ekstraksiyonunda etkili olmadığı halde, Co(II), Fe(II) ve Cu(II) gibi bazı metallerin ekstraksiyonları için oldukça iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Bu ligandlardan 13 numaralı 1,2-naftakinondioksim-4-sülfonik asidin, nikel ekstraksiyonunda diğerlerine göre daha etkili olduğu, çünkü kompleksin suda çözünmesinin bir dezavantaj oluşturduğu belirtilmiştir. Komplekslerin UV-VIS spektrumlarında, 400-700 nm arasında gözlenen geçişler yük transferlerinden kaynaklanmaktadır. Denemelerde, nikel komplekslerinin yük transfer geçişlerine ait absorpsiyonların daha uzun dalga boylarında olması, spektrofotometrik çalışmalar açısından önemli bir avantaj oluşturmaktadır (KUSE VE ARK. 1974).

3. SUSUZ ORTAM TİTRASYONLARI

Saf su dışındaki diğer çözücüler içinde cereyan eden reaksiyonlara veya çok düşük oranda su bulunan reaksiyonlara “susuz ortam reaksiyonları” denir (GÜNDÜZ 1998).

Titrimetrik reaksiyonların en önemli özelliklerinden birisi, reaksiyonun tamamen gerçekleşmesidir. Asitlik ve bazlık sabitleri 10^{-8} ve daha küçük olan baz ve asitlerin titrasyonları bu şartı yerine getiremediklerinden, bunlar sulu ortamda titre edilemezler. Bunun için böyle asit ve bazların titrasyonları başka bir ortamda yapılır. Bu tür titrasyonlar sulu ortamdaki temel prensiplere dayanmaz. Ancak asit ve baz reaksiyonlarının kalitatif yönlerinin daha iyi aydınlatılmasına yardım eder (GÜNDÜZ 1990^A).

Bol ve çok ucuz olan su, eşsiz bir çözücü olmasına rağmen, üniversal bir çözücü değildir. Bir çözücünün ortaklanmamış elektron çifti donörlüğü veya akseptörlüğü, dielektrik sabiti, dipol momenti, kaynama ve donma noktası, atmosfere karşı inertliği, hidrojen bağı donörlüğü veya akseptörlüğü üniversal olmasında rol oynar. Suyun organik maddelerin büyük çoğunluğunu çözmemesi çözücü olarak en büyük eksikliğidir. Suyun çözemediği maddelerin de çözülmesi ve bazı özelliklerinin araştırılması amacıyla organik çözücülere ihtiyaç duyulmaktadır (GÜNDÜZ 1998).

Susuz çözücülerin kullanılmasının tercih edildiği pek çok sebep vardır (KENAR 1991). Bazıları;

1. Çok sayıda organik madde suda az çözünmekte veya hiç çözünmemektedir. Fenoller ve aminler buna örnek olarak verilebilir.

2. Farklı iki asit veya baz grubunu aynı molekül üzerinde bulunduran bileşiklerin pek çoğu sulu ortamda birbirinden bağımsız olarak titre edilememektedir.

3. Su polar özelliği olan, yüksek dielektrik sabitine sahip amfiprotik bir çözücüdür. Su içerisinde en kuvvetli asit H_3O^+ ve en kuvvetli baz da OH^- iyonudur. Fakat H_3O^+ asidi anilin gibi çok zayıf bazların titrasyonu için yeterli kuvvette değildir. OH^- da aynı şekilde fenol gibi zayıf asitlerin titrasyonu için yeterli kuvvete sahip değildir.

4. Asetanhidriti ve açıl klorürü gibi bazı bileşikler su ile reaksiyona girerler.

Susuz ortamın sulu ortama üstünlüklerini de şöyle sıralayabiliriz.

1. Seviyeleme etkisi ortadan kalktığı veya bazı çözücülerde farklı bölgelere kaydığı için, su ortamında aynı şiddette görülen bazı asit ve bazların kuvvetlilik sırası tesbit edilebilmektedir.
2. Suda çözünmeyen organik maddelerin tayinini mümkün kılar.
3. Su ortamında bozulan bazı ilaç aktif maddelerinin titrasyonu susuz ortamda yapılabilir.
4. Suda çözünse bile dissosiasyon sabiti 10^{-8} 'den daha küçük asit ve bazlar sulu ortamda titre edilemezler. Bunların titrasyonu uygun susuz ortamlarda mümkün olmaktadır.
5. Suyun çalışma pH aralığı 0-14 dür. Halbuki susuz ortam çözücüleri ile 25-30 pH birimlik bir aralıkta çalışmak mümkün olmaktadır. Bu da bize birkaç fonksiyonlu grubu ihtiva eden madde veya madde karışımlarının dönüm noktalarının bir skalada görülmesini sağlamaktadır.
6. Çeşitli organik çözücüler karıştırılarak dielektrik sabiti farklı pek çok yeni çözücü sistemleri elde edilebilmektedir.
7. Sulu ortamda Bronsted asitleri titre edilebildiği halde susuz ortamda hem Bronsted, hem de Lewis asitleri titre edilebilmektedir.

Sonuç olarak, susuz ortam reaksiyonlarının doğruluk derecesi yüksek, hızlı, basit ve uygulama alanları geniştir.

Organik maddeleri çok sayıda olan susuz çözücüde çözerek titre edebiliriz. Bu işlemle organik maddeler hakkında çok faydalı analitik bilgiler elde edebiliriz. Susuz ortamda gerçekleştirilen çok sayıda reaksiyon, sulu ortamda beklenen şu analitik istekleri yerine getirir (GÜNDÜZ 1998):

- a) Reaksiyonun dönüm noktasının tespit edilebilmesi
- b) Reaksiyonun hızlı olması
- c) Reaksiyonun stokiyometrik olması
- d) Reaksiyonun tekrarlanabilmesi
- e) Reaksiyonun kantitatif denecek oranda sağa cereyan etmesi.

3.1. Susuz Çözücülerin Sınıflandırılması

Susuz çözücüler organik ve inorganik çözücüler olmak üzere iki kısımda incelenirler. İlk olarak Bronsted 1938 yılında, organik çözücülerini asidik ve bazik özelliklerini temel olarak, dört ana gruba ayırmıştır. 1968 yılında ise Davis, Bronsted'in yaptığı sınıflandırmayı genişletmiş ve her bir sınıfı dielektrik sabiti 20 den büyük ve küçük çözücüler diye ikiye ayırmıştır. Ayrıca çok düşük dielektrik sabitinden dolayı, içinde iyonik dengelerden bahsedilmeyen çözücüler inert çözücüler diye ayrı bir sınıfta toplanmıştır (KOLTHOFF 1974, KOLTHOFF VE BRUCKENSTEİN 1956, KOLTHOFF VE CHANTOONİ 1963). Çözücüler genel olarak organik ve inorganik olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Günümüzde organik çözücüler, dipol momentlerine, dielektrik sabitlerine, hidrojen bağı akseptörü ve donörü olmalarına, ortaklanmamış elektron çifti akseptörü ve donörü olmalarına, göre çeşitli gruplara ayrılır (GÜNDÜZ 1998):

Organik Çözücüler

1. Amfiprotik çözücüler: Hidrojen bağı akseptörü ve donörü olan çözücülerdir.
 - a) Nötral çözücüler; su ve alkol gibi.
 - b) Protojenik çözücüler (asidik); formik asit, asetik asit gibi.
 - c) Profilik çözücüler (bazik); etilendiamin, amonyak gibi.
2. Dipolar aprotik çözücüler: Daha çok hidrojen bağı akseptörü olan çözücülerdir.
 - a) Protofilik çözücüler; dimetil sülfoksit, piridin gibi.
 - b) Protofobik çözücüler; asetonitril, aseton gibi.
3. İnert çözücüler: Hidrojen bağı akseptörü ve donörü olmayan çözücülerdir. Kloroform, benzen gibi

İnorganik Çözücüler

İnorganik çözücülerin analitik amaçlar için kullanılması çok sınırlıdır. Çünkü bunların çoğu korozif, toksik, hava nemine ve oksijenine karşı çok

duyarlıdır. Asit-baz titrasyonları için en çok kullanılan inorganik çözücüler; sıvı kükürt dioksit, fosfor oksiklorür, tiyonil klorür ve arsenik triklorürdür.

3.2. Uygun Çözücünün Seçimi

Çok sayıda susuz çözücü olduğundan çözücü seçimi oldukça zordur. Titrasyonun amacına ulaşması için çözücünün şu özelliklere sahip olması gerekir:

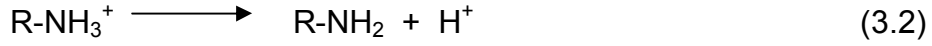
- a. Çözücü; titrasyonu yapılacak maddeyi, titrantı ve ortamda oluşabilecek türleri çözmeli,
- b. Ucuz olmalı ve kolaylıkla temin edilebilmeli,
- c. Dissosiasyon sabiti küçük yani çalışma aralığı potansiyeli geniş olmalı,
- d. Oda sıcaklığının altında ve üstünde geniş bir sıcaklık aralığında sıvı halde bulunabilmeli,
- e. Asitlerin titrasyonu için seçilen çözücü yeterince bazik, bazların titrasyonu için seçilen çözücü de yeterince asidik olmalı,
- f. Titrasyon sırasında ortamda jelimsi veya kristalin madde oluşmamalı,
- g. Çözücünün dengeleme etkisi olmamalı,
- h. Çözücünün dipol momenti büyük, viskozitesi küçük olmalı,
- ı. Çözücüde asit titre edilecekse asidik, baz titre edilecekse bazik safsızlıklar olmamalı,
- i. Çözünen madde çözücüde bozunmamalı ve çözücüyle kalıcı bir reaksiyona girmemeli.

3.3. Susuz Ortamda Asit-Baz Dengeleri

Susuz ortam (çözücü) asit ve bazları denilince hem Bronsted, hem de Lewis asit ve bazları gelir. Bronsted asit ve bazları sulu ortamdaki gibi, susuz çözücülerde de üzerinde en çok durulan asit ve bazlardır. HA ile gösterilen Bronsted asidi protonu verdiği zaman geriye kalan A^- anyonuna, HA asidinin konjüge bazı; B ile gösterilen Bronsted bazı da proton aldığı zaman meydana gelen BH^+ iyonuna da B bazının konjüge asidi denir.

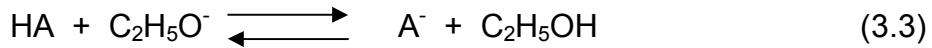
Bir HA asidinin yanında veya ortamında, üzerindeki protonu aktaracağı bir başka madde (molekül veya iyon) yoksa HA'nın asitliğinden söz edilemez.

Bir bazın bazlık sabiti genelde, konjuge asidin asitlik sabiti olarak verilir.



Kuvvetli bazik özellik gösteren bir aminin protonlanmış hali, zayıf asit özelliği, zayıf asit özellik gösteren aminin protonlanmış haliyse, kuvvetli asit özelliği gösterir.

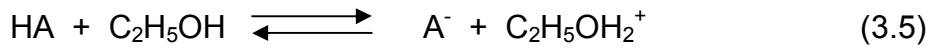
Sulu ortamdaki kuvvetli baz OH^- in yerini, susuz ortamda $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ iyonu alırsa,



Çok büyük oranda sağa kayan bir denge meydana gelir. Bu dengenin sabiti

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]} = \frac{K_a'}{K_o} \quad (3.4)$$

dir. Buradaki K_a' zayıf asidin, etil alkoldeki asitlik sabiti olup aşağıda eşitlik 3.6'da verilmektedir.



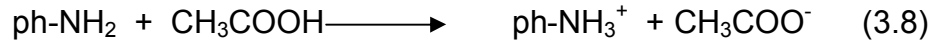
$$\frac{[\text{A}^-][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+]}{[\text{HA}]} = K_a' \quad (3.6)$$

K_o ise, etil alkolün iyonlar çarpımı olup eşitlik 3.7'de tanımlanmıştır.

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] = K_o \quad (3.7)$$

Susuz ortamda kurulan dengelerin sabitleri söz konusu bazın veya asidin içindeki sabitine ve çözücünün iyonlar çarpımına bağlıdır. Baz veya asidin sabiti ne kadar büyük, çözücünün iyonlar çarpımı ne kadar küçükse, reaksiyon o kadar sağa kayar. Ne varki, bu iki sabit birbirinden bağımsız değildir. Susuz ortamdaki çözücünün iyonlar çarpımı (K_o), suyun iyonlar çarpımının (K_w) yerini alır (GÜNDÜZ 1990^a).

Daha çok asidik özellik gösteren bir çözücü (asetik asit gibi) bazlık özelliği artırır. Örneğin, anilin bazlık sabiti suda yaklaşık 10^{-10} iken asetik asit içinde bundan binlerce defa daha büyüktür. Bundan dolayı da eşitlik 3.8'deki reaksiyona göre anilin asetik asit içinde titre edilebilir.



3.4. Susuz Ortamda Titrant Olarak Kullanılan Asitler ve Bazlar

3.4.1. Asidik Titrantlar

Perklorik asit, hidrobromik asit, pikrik asit, trifloro metil sülfonik asit ($\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$), floro sülfonik asit (FSO_3H), p-toluen sülfonik asit, 2,4,6-trinitrobenzen sülfonik asit (TNBS) ve hidrojen tetraklorozinkat (H_2ZnCl_4) başlıca kullanılan asitlerdir. Bunlardan en çok kullanılanı perklorik asittir. Perklorik asit en kuvvetli asitlerden biridir. Pek çok organik çözücüde çözünür ve dioksan, asetik asit, nitrobenzen gibi çözücülerde de kararlıdır. Pek çok titrasyonda, %70-72'lik perklorik asidin asetik asit içinde çözülmesi ile hazırlanan perklorik asit kullanılabilir. Çok zayıf bazlar titre edilecekse perklorik asidin suyu asetanhidrit kullanarak uzaklaştırılır. Primer ve sekonder aminlerin titrasyonunda asetanhidrit, asetillenmiş bileşikler oluşturduğu için fazlasından kaçınılmalıdır (GÜNDÜZ VE ARK.1986, GÜNDÜZ VE ARK. 1990).

3.4.2. Bazik Titrantlar

Tetraalkilamonyum hidroksitler (R_4NOH), alkali alkoksitler (MOR), alkali dimsiller (MCH_2SOCH_3) ve sodyum trifenilmetan (Ph_3CNa) başlıca kullanılan bazlardır. En çok kullanılanı tetraalkilamonyum hidroksitlerdir. Bunların içinde de tetrabutilamonyum hidroksittir. Bu madde 2-propanolde çok dayanıklıdır. Tetraalkilamonyum hidroksitler kullanıldığında cam elektrodda alkali hatası meydana gelmemesi ve titrasyon sonucu oluşan ürünün titrasyon neticesini etkilememesi bir avantajdır. Üç tane daha önemli avantajı vardır. Hemen hemen her durumda titre edilen asidin tetraalkilamonyum tuzu genel olarak kullanılan çözücüde çözünür. Titre edilen asitlerin sodyum ve potasyum tuzları jelatimsi çökeltiler oluşturur. Cam ve kalomel elektrod kullanılması ile elde edilen potansiyometrik eğrilerin muntazamlığıdır. Dezavantajı ise piridin, etilendiamin gibi bazik çözücülerde parçalanmalarıdır. Kuaterner amonyum hidroksit titrantları düşük sıcaklıklarda çok kararlıdır. Örneğin 2-propanol içerisindeki tetra etil amonyum hidroksit $-15\text{ }^\circ\text{C}$ dekinden 16000 kez daha kararlıdır. Genel olarak asitlerin titrasyonunda tributilmetil amonyum yada tetrabutilamonyumhidroksitlerin çözeltileri uygun sonuçlar verir (UÇAN 1996, GÜNDÜZ 1998).

3.5. Potansiyometrik Titrasyonlar

Potansiyometrik titrasyon, titrantın her ilavesinden sonra çözelti potansiyelinin ölçülmesi esasına dayanan bir metottür. Potansiyometrik titrasyon metodu genellikle zayıf asit ve bazlara, karışımlara ve bilinmeyen kuvvetteki asit veya baz içeren numunelere uygulanabilir. Bu metod benzen, kloroform, dioksan gibi dielektrik sabiti çok küçük olan çözücüler hariç, pek çok organik çözücüde yapılan tayinlerde kullanılabilir. Çok düşük dielektrik sabitli çözücülerde alet yüksek elektriksel direnç gösterdiğinden kararlı potansiyel okumaları elde etmek mümkün olmayabilir.

Susuz ortamlarda yapılan potansiyometrik asit-baz titrasyonlarında da pH-metrelerin kullanılması mümkündür. Bir pH-metrede iki skala bulunur. pH-

metreler kullanıldığı zaman pH skalası değil genellikle mV skalası kullanılır. Bu nedenle bir pH metre aynı zamanda bir potansiyometridir.

Hidrojen iyonu aktivitesi sebebiyle, potansiyometrik çalışmalarda pH en iyi cam elektrot ile tayin edilir. Cam elektrodun potansiyeli şu şekilde açıklanabilir: Konsantrasyonları farklı iki asit çözeltisi özel olarak yapılmış ince bir levha ile ayrılırsa cam levhaların iki yüzü arasında bir potansiyel farkı meydana gelir. Bu potansiyel farkı;

$$E = K - 0.059 \log a_1/a_2 \quad (3.9)$$

şeklinde ifade edilir. Burada a_1 ve a_2 çözeltilerin hidrojen iyonu aktiflikleri, K ise bir sabittir. Bu eşitlikten yararlanılarak potansiyometrik olarak pH tayinleri yapılır. Bu amaçla çözeltilerden birinin aktifliği örneğin; a_2 sabit tutulursa cam elektrodun potansiyeli

$$E = K - 0.059 \log a_1 \quad (3.10)$$

ve dolayısıyla

$$E = K + 0.059 \text{ pH} \quad (3.11)$$

olur. Bir cam elektrot için K sabiti, aktivitesi belli bir çözelti alınıp potansiyelin ölçülmesi ile hesaplanır. Cam elektrot kullanılmadığı zamanlarda saf su veya çok az asitli suda saklanır.

3.6. Dönüm Noktası Tayini

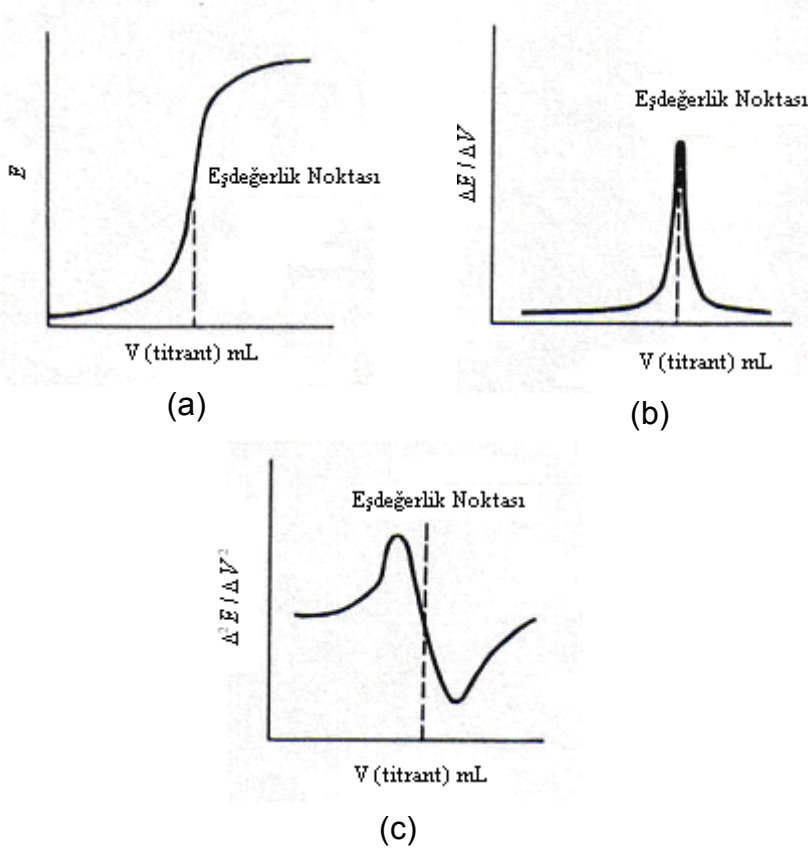
Potansiyometrik titrasyonlarda dönüm noktası çeşitli şekillerde tespit edilebilir. Bunlar şu şekildedir.

- $E-V_{\text{titrant}}$ (mL) grafiğinden,
- $\Delta E / \Delta V - V_{\text{titrant}}$ (mL) grafiğinden,
- $\Delta^2 E / \Delta V^2 - V_{\text{titrant}}$ (mL) grafiğinden (GÜNDÜZ 1998, FİFIELD AND KEALEY 1995)

Potansiyometrik bir titrasyonun dönüm noktası tayininde kullanılan yöntemlerden en basit olanı titrant hacmine karşı elektrot potansiyelin doğrudan grafiğe geçirilmesidir. Eğrinin en dik bölgesinin orta noktası bulunur ve dönüm noktası olarak alınır, Şekil 3.1.a.

İkinci yöntem türev eğrisi çizmektir. Yine titrantın hacmi apside, $\Delta E / \Delta V$ değerleri de ordinata geçirilerek grafik çizilir. Eğrinin verdiği maksimumdan inilen dik, dönüm noktasını verir, Şekil 3.1.b.

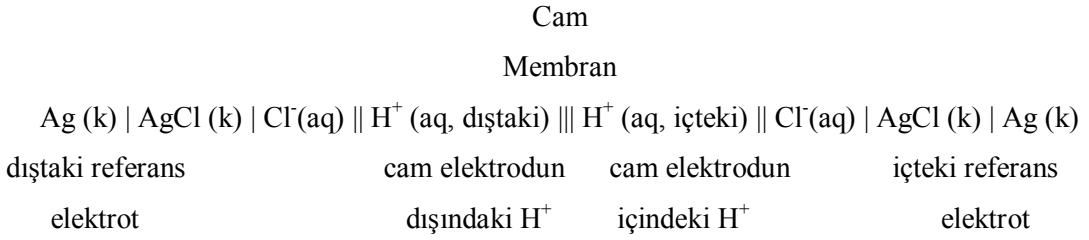
Üçüncü yöntem, potansiyelin hacimle değişmesinin ikinci türevi alınarak bu değerler ordinata yerleştirilir. Yine titrantın hacmindeki değişmeye karşı çizilen grafiğin x eksenini kestiği nokta dönüm noktasıdır, Şekil 3.1.c. (FİFIELD AND KEALEY 1995).



Şekil 3.1. Dönüm aralığının bulunması

3.7. Kombine Cam pH Elektrodu

Cam elektrot pH ölçümlerinde en çok kullanılan elektrottur (UÇAN 1996, SKOOG VE ARK. 1998). Günümüzde hem cam hem de referans elektrodun birarada bulunduğu tipik kombine elektrotlar kullanılmaktadır. Bunlardan gümüş / gümüşklorür referans elektrodlu kombine cam elektrot (Şekil 3.2)'un çizgi diagramı aşağıdaki gibi yazılır.

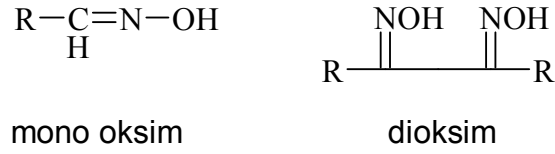


Şekil 3.2. Gümüş / gümüşklorür referans elektrodlu kombine cam elektrot

Elektrotların membran kısımlarının yapımında kullanılan herhangi bir meta silikat camı 3 boyutlu ağ yapısına sahip SiO_4^{-4} grupları içerir. SiO_4^{-4} gruplarında her bir oksijen 2 silisyum tarafından ortaklaşa kullanılır. Bu yapıdaki küçük boşluklarda, silikat gruplarının negatif yükünü dengelemeye yetecek kadar kation bulunur. Sodyum ve lityum gibi tek yüklü kationlar örgü içinde hareketlidir ve membrandaki elektriksel iletkenliği sağlarlar (SKOOG VE ARK. 1996).

4. OKSİMLERLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

Oksi-imin adlarının kısaltılması ile ortaya çıkan oksim genel bir adlandırmadır. (-OH) grubu ihtiva eden zayıf asidik karakterde ve (C=N-) grubu ihtiva eden zayıf bazik karakterde amfoter maddelerdir. Basit mono oksimlerin ve dioksimlerin genel formülü Şekil 4.1’de verilmiştir.



4.1. Oksimlerin Eldesi

Aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonundan (LINSTROMBERG 1986), pirimer aminlerin H₂O₂ ile oksitlenmesiyle (SMİTH 1966), nitrosolama yoluyla (HUSSAN ve ark. 1985), ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan (Linstromberg 1986), kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan (ÖZCAN VE MİRZAOĞLU 1988), alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle, asetonun nitrozilklorür ile reaksiyonundan klorometilglioksimin eldesi (GREEN ve ark. 1971, DAVID ve ark. 1973), alkenlerin N₂O₃ ile muamelesinden 1,2-hidroksilaminooksim (Scheinbaum 1973), aminoglioksim eldesi (STEINKOPF 1907), 1,2-diaminlerle aminlere di-siyan-di-N-oksit katılmasıyla (GRUNDMANN ve ark. 1965) çeşitli oksimler elde edilebilir.

Kloralhidrattan çıkılarak elde edilen *amphi*-kloroglioksim ve *anti*-kloroglioksimlere değişik amin türevlerinin reaksiyonu sonucu pek çok *vic*-dioksim elde edilebilir (İREZ VE BEKAROĞLU 1983, ÖZCAN VE MİRZAOĞLU 1988, ÖZCAN ve ark. 2001, ÖZCAN ve ark. 2002)

5. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bu çalışmada potansiyometrik metodla susuz ortamda asit-baz titrasyonları ve çeşitli pH aralıklarında sıvı-sıvı ekstraksiyonları yapılmıştır.

Bu konu ile ilgili olarak yapılan literatür araştırması sonucu, bazı çalışmaların özeti aşağıya çıkarılmıştır.

Susuz ortamda, teorik ve pratik önemi olan ilk makale 1910 yılında Folin ve Wentwort tarafından yayınlanmıştır. Bu çalışmada, yağ asitlerinin kloroform, karbontetraklorür, benzen, toluen gibi çözücülerde, fenolftalein indikatörü yanında sodyum etoksitle titrasyonu için bir metot vermiştir. Ancak bu metot o zamanlarda çok az ilgi görmüş ve bir müddet bu konu ile ilgili makale yayınlanmamıştır (GÜNDÜZ 1998).

Abdul Huq ve Brahmaji Rao (1981), potansiyometrik titrasyon metodunu kullanarak, 4-asetilresorsinol oksim ile permanganatın miligram miktarını fosforik asit titrasyonu ile bulmuştur. Permanganat ve oksim arasındaki stokiometri de tespit edilmiştir. Titrasyon işleminin büyük miktardaki dikromat veya vanadat anyonları içinde başarı ile uygulanabileceğini göstermişlerdir.

Türkiye’de, susuz ortamlarla ilgili çalışmaların büyük bir bölümü Turgut Gündüz, Esmâ Kılıç ve arkadaşları tarafından yürütülmektedir. Gündüz, 1986 yılında susuz ortam titrasyonları ana başlığı altındaki bir seri makalenin ilkinin yayınlamıştır (GÜNDÜZ VE KILIÇ 1986).

Gündüz ve arkadaşları 1987 yılında, anilinin bazlığına sübstitüentlerin etkisinin incelendiği bir makale yayınlamıştır (GÜNDÜZ ve ark. 1987). Bu çalışmada anilinin, o-, m-, p- yerlerine metil-, amino-, hidroksi-, klor-, brom-, iyot-, nitro- ve karboksi grupları bağlanmasıyla hazırlanan türevlerin nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu yapılmıştır.

Çakırer ve arkadaşları (1999) tarafından, titrant olarak tetra-n-bütillamonyum hidroksit kullanarak susuz ortamda ateş düşürücülerin potansiyometrik titrasyonla titre edilip edilemeyeceği araştırılmıştır. Çalışma

sonunda susuz ortam titrimetrik metodunun farmakolojide uygulanabilirliği tespit edilmiştir (ÇAKIRER ve ark. 1999).

Hidroksi oksimler tarafından bakırın solvent ekstraksiyon çalışmalarını 1973 yılında Flett ve arkadaşları yapmıştır. β -hidroksibenzofenon oksim LIX65N kullanarak solvent ekstraksiyon dengesi ve bakırın ekstraksiyon kinetiğini çalışmışlardır. Alifatik hidroksioksim LIX63N, LIX64N ilave edildiğinde dağılma eşitliğinin etkisi olmaksızın bakırın ekstraksiyon oranını arttırdığı görülmüştür. Ekstraksiyon reaksiyonları için aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır (FLETT ve ark. 1973).

Kuse ve arkadaşları (1974), çeşitli dioksim ligandları ile nikel ve bazı metallerin ekstraksiyonlarını inceleyerek, bu metalleri spektrofotometrik olarak tayin etmeye çalışmışlardır. Bu reaktiflerden glioksim, diaminoglioksim, 1,2-naftilkinondioksim-4-sülfonik asit ile Ni(II), sulu çözeltide doğrudan tayin edilebilirken, dimetilglioksim ve sikloheksanondioksim gibi ligandlarla Ni(II) tayini, oluşan komplekslerin sudaki çözünürlüklerinin çok düşük olması nedeniyle organik faza çekilerek yapılabilmiştir. Bu işlemlerde, organik çözücü olarak kloroform, nitrobenzen, benzen, sikloheksan ve 1,2-dikloroetan kullanılmış ve ekstraksiyon için 20-30 dakikalık karıştırma sürelerinin yeterli olduğu belirlenmiştir.

Akiba ve Freiser (1982)'de 2-hidroksi-5-nonilbenzofenon oksim'in yedi farklı organik çözücüde Ni(II) ve Cu(II) nin ekstraksiyonu için kinetik ve denge eşitliği üzerine çalışmıştır. Metal şelat ekstraksiyonunun kinetik yönlerini ve denge sabitinin çözücüye bağımlılığını incelemiştir. Nikel-LIX 65N için ekstraksiyon sabiti çözücüye bağlı iken, bakır-LIX 65N için ekstraksiyon sabitinin çözücüye bağlı olmadığını bulmuşlardır.

Gp ve arkadaşları, 1,2-bis(amidoksim) türevlerinin sentezini yaptıktan sonra sıvı-sıvı ekstraksiyon özelliklerini incelemişlerdir. Metal pikratlar kullanılarak, 25 C'de dioksim ligandlarının diklormetandaki zelteleri kullanılarak ekstraksiyon denemeleri yapılmıştır. Tüm ligandlarda Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarına karşı yüksek ekstraksiyon yeteneğine sahip olduğu, alkali metallerle karşı çok az eğilim olduğu görülmüştür (GP ve ark. 2002).

6. MATERYAL VE METOD

6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler; p-bromoasetofenon, sodyum metali, bütül nitrit, dietileter, sodyum asetat, hidroklorik asit, sodyum hidroksit, glacial asetik asit, diklormetan, metanol, kloroform, dimetilsülfoksit, N, N'-dimetilformamit, piridin, %70'lik HNO₃, Na₂CO₃, 2-propanol, pikrik asit, tetrabütül amonyumhidroksit, NaOH, KOH, LiOH, Cs₂CO₃, Ni(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Hg(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, NaHCO₃ ve NaCl (Merck), benzoik asit, asetik asit, karbontetraklorür, hidroksilaminhidroklorür Merck, Fluka, Aldrich ve Carlo Erba firmalarından temin edilmiş ve yeniden saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. Azot atmosferi, Habaş'tan temin edilen azot gazı ile sağlanmıştır.

6.2. Kullanılan Aletler

UV-VIS Spektrometresi,

Erime Noktası Tayin Cihazı,

pH metre,

Kombine cam elektrot (Ag/AgCl referans elektrotlu),

Termostatlı ve sürkülasyonlu su banyosu,

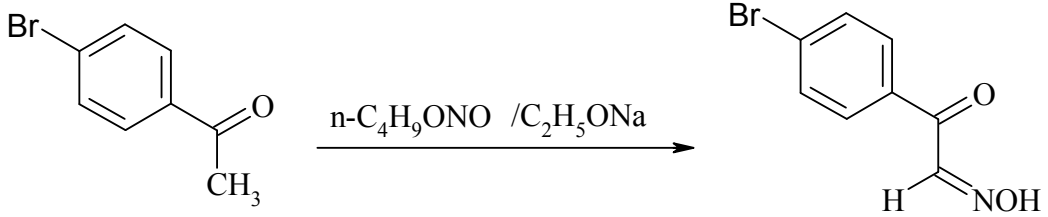
Termostatlı ve çalkalamalı su banyosu,

Mekanik karıştırıcı,

Manyetik karıştırıcı,

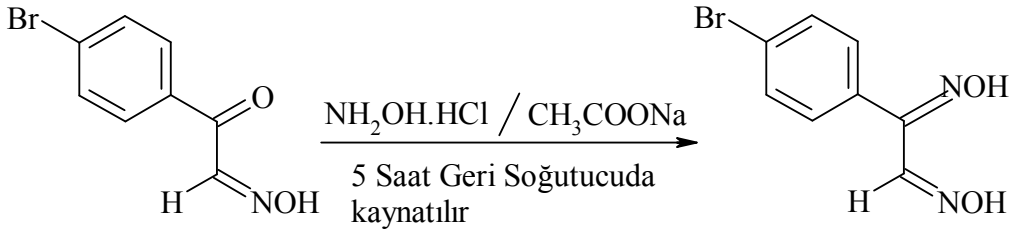
6.3. Ligandların Sentezi

Bu çalışmada, dioksim ve türevlerini sentezlemek için 4-bromoasetofenondan nitrosoloma yoluyla daha önceden sentezlenmiş şekil 6.1'deki isonitrosooksim elde edildi (BURAKEVİCH ve ark. 1971, KARAPINAR 2010).



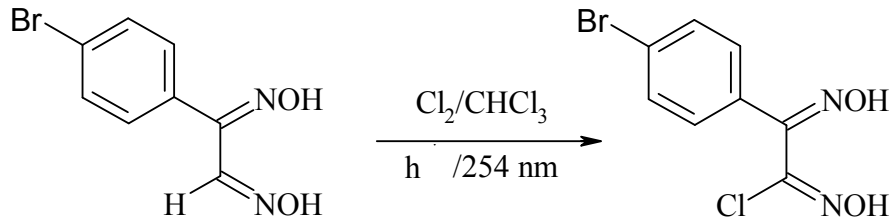
Şekil 6.1. İsonitrosooksim elde edilme reaksiyonu

İsonitroso oksimin, hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyonundan dioksimi elde edildi (Şekil 6.2.).



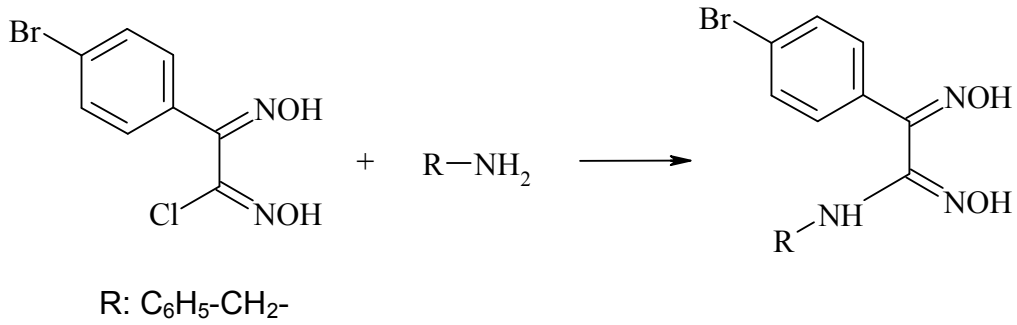
Şekil 6.2. Dioksimlerin genel elde edilme reaksiyonu

Dioksim daha sonra klorlanarak kloro glioksim elde edildi (Şekil 6.3.).



Şekil 6.3. Kloroglioksimlerin genel elde edilme reaksiyonu

Kloroglioksim elde edildikten sonra, bunlara amin grubu içeren grup bağlanarak dioksim türevi elde edildi (Şekil 6.4.).



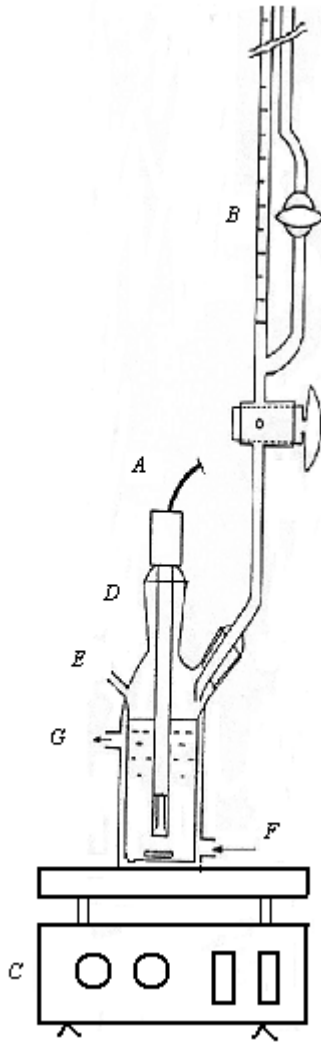
Şekil 6.4. Yeni glioksim ligandlarının elde edilme reaksiyonu

6.4. Potansiyometrik Metod

Titrasyon ve ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan oksimler daha önceden sentezlenmemiş yeni *vic*-dioksimlerdir.

Titrasyon işlemi Şekil 6.5. deki reaktör kullanılarak 0.01 mL taksimatlı mikro büretle yapılmıştır.

vic-Dioksimlerin 2-propanoldaki 1.10^{-3} M'lık çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerden her defasında 16-20 mL arasında numuneler alınarak 0.05 M TBAOH 2-propanoldaki çözeltisi ile potansiyometrik metod kullanılarak titre edilmiştir. Titrant her seferinde 0.05 mL olacak şekilde dönüm noktasına kadar ilave edildi. Az madde ile titrasyonu gerçekleştirmede, hacim artışından dolayı ortaya çıkacak potansiyel değişimi hatasını minimuma indirmek amaçlanmıştır. Titrasyonlara başlamadan önce pH metre, her defasında pH'sı 4.01 ve pH'sı 10.01 olan tampon çözeltileri ile kalibre edilmiştir. Titre edilecek çözeltilere ilave edilen titrant hacmi apsise, buna karşılık gelen potansiyeller mV olarak ordinata yerleştirilerek potansiyometrik "S" eğrisi elde edilmiştir. "S" eğrisinin sıçrama bölgesinin tam ortasından apsise indirilen dikmenin apsisi kestiği nokta dönüm noktası olarak tespit edilmiştir. Bu noktadaki sarfiyatın tam yarısındaki sarfiyata karşılık gelen potansiyel yarı nötralizasyon potansiyeli (ynp) olarak okunmuştur. Zayıf asitlerin titrasyonunda yarı sarfiyattaki pH değeri, o asidin pK_a değerine eşit olduğundan $pH = pK_a$ alındı. Oksimlerin, potansiyometrik titrasyonlarının neticesinde ynp değerleri bulunmuş ve titre edilen maddelerin asitlik bazlık



- A: Kombine cam elektrot
B: Mikro büret
C: Manyetik Karıştırıcı
D: Özel titrasyon hücresi
E: Azot gazı girişi
F: Sabit sıcaklık su girişi
G: Su çıkışı

Şekil 6.5. Özel titrasyon kabı ve titrasyon düzeneği

güçlerinin birbirine göre olan durumları ve substitue grupların asitlik kuvveti üzerine etkisi incelenmeye çalışılmıştır (İKİZLER ve ark. 1988, İKİZLER ve ark. 1991, UÇAN 1996, AKKAYA 1998).

6.5. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları

Pikrat ekstraksiyon çalışmaları Pedersen prosedürüne göre yapıldı. 10 mL $2.5 \cdot 10^{-5}$ M sulu pikrat çözeltisi ve 10 mL $1 \cdot 10^{-3}$ M oksimin CH_2Cl_2 'deki çözeltisi ağız kapaklı erlenlere alındı. Daha sonra termostatlı bir su

banyosunda 25 °C'de 1 saat manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda fazların ayrılması için 30 dakika beklenildi. Sulu fazda kalan pikrat iyonunun konsantrasyonu daha önceki çalışmalarda olduğu gibi UV-Vis spektrofotometresi ile ölçüldü (DELİGÖZ VE YILMAZ 1995). Nikel, kobalt, bakır, çinko, kadmiyum, kurşun, krom, civa, sodyum, potasyum, sezyum ve lityum metalleri için ölçüm yapılan dalga boyları sırasıyla 361, 349, 349, 357, 349, 349, 359, 346, 349, 349, 349 ve 357 nm'dir. Ekstraksiyon çalışmaları ortamda oksim bulunmadığı zaman pikrat iyonlarının taşınmadığını göstermektedir.

Alkali pikratlar çeşitli çalışmalarda gösterildiği şekilde hazırlandı (Arnaud-Neu 1991). Metal hidroksitlerin 0.14 M'lık çözeltisi içine bir cam elektrodla pH kontrol edilerek nötralleşinceye kadar $2.0 \cdot 10^{-2}$ M sulu pikrik asit çözeltisi ilave edildi. Daha sonra bunlar hızlı bir şekilde etanolle ve eterle yıkanarak 24 saat vakumda kurutuldu. Geçiş metal pikratları ise $2.5 \cdot 10^{-5}$ M sulu pikrik asit çözeltisi ile $1 \cdot 10^{-2}$ M'lık metal nitrat çözeltileri hazırlanarak 25 °C'de 1 saat karıştırıldı.

Metal Pikratların pH'larının Ayarlanması: Yukarıda hazırlanışı anlatılan metal pikrat çözeltilerinden 100'er mL alınarak pH'ları pH metre yardımıyla tespit edildi. Bu çözeltilere daha önceden hazırlanmış olan tampon çözeltilerden ilave etmek suretiyle pH'ları yaklaşık 2 ile 10 arasında değişen metal pikrat çözeltileri hazırlandı. Yapılan deneme ekstraksiyonları sonucunda en iyi ekstraksiyonların gerçekleştiği pH bölgesinin tüm metaller için pH 2 ile 5 arasında olduğu görüldüğünden daha sonra aynı şekilde pH'ları 2 ile 5 arasında değişen 5 farklı metal pikrat çözeltisi hazırlandı.

Pikrat çözeltilerinin pH ayarlamaları için aşağıdaki tampon çözeltiler kullanılmıştır:

pH 2 tampon çözeltisi: 0.1 M 0.40 mL sitrik asit + 0.2 M 19.60 mL Na_2HPO_4

pH 3 tampon çözeltisi: 0.1 M 4.11 mL sitrik asit + 0.2 M 15.89 mL Na_2HPO_4

pH 4 tampon çözeltisi: 0.1 M 7.71 mL sitrik asit + 0.2 M 12.29 mL Na_2HPO_4

pH 5 tampon çözeltisi: 0.1 M 10.30 mL sitrik asit + 0.2 M 9.70 mL Na_2HPO_4

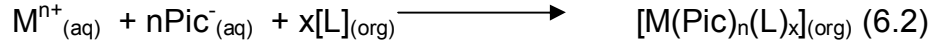
Ekstraksiyon yüzdeleri aşağıda verilen eşitlik 6.1'den hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Ekstraksiyon} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (6.1)$$

Burada, A_0 = Başlangıç Absorpsiyonu, A = Ekstraksiyon Sonrası Absorbans, % Ekstraksiyon = Ekstraksiyondan önceki konsantrasyona göre ligandın metali ekstrakte etme yüzdesidir.

6.6. Log-Log Plot Analizleri

Ekstraksiyon kabiliyetinin ölçülebilmesi için katyonun iki faz arasında dağılım oranı D 'nin hesaplanması gerekir. Genel ekstraksiyon denge denklemi eşitlik (6.2)'de verildiği gibidir.



Ekstraksiyon denge sabiti eşitlik (6.3)'de verilmiştir:

$$K_{ex} = \frac{[M(pic)_n(L)_x]}{[M^{n+}][Pic^{-}]^n[L]^x} \quad (6.3)$$

ve dağılım oranı D eşitlik (6.4)'deki gibi tanımlanmalıdır:

$$D = \frac{[M(Pic^{-})_n(L)_x]}{[M^{n+}]} \quad (6.4)$$

Eşitlik (6.4) eşitlik (6.3)'de yerine koyulup her iki tarafın logaritması alınırsa eşitlik (6.5) elde edilir:

$$\log D = \log (K_{ex}[Pic^{-}]^n) + x \log [L] \quad (6.5)$$

Buradan $\log D$ 'ye karşı $\log [L]$ grafiği lineerdir ve doğrunun eğimi ekstraksiyonda katyonla birleşen ligandların sayısına eşittir.

Sulu fazda azalan metal iyonu konsantrasyonunun organik faza geçen metal iyonu konsantrasyonuna eşit olduğu kabul edilerek dağılım oranı (D) değerleri aşağıdaki eşitlikten kolayca bulunabilir.

$$D = \frac{C_{org}}{C_{su}} \quad (6.6)$$

Burada, D = Dağılıma oranı, C_{org} = Ekstraksiyondan sonraki organik fazdaki metal konsantrasyonu, C_{su} = Ekstraksiyondan sonraki sulu fazdaki metal konsantrasyonudur.

7. DENEYSEL KISIM

7.1. İsonitroso-p-Bromasetofenon'un Sentezi (L1):

Literatürdeki bilgilerin ışığında (KARAPINAR 2009, PEKACAR 1994), p-bromoasetofenondan çıkılarak isonitroso-p-bromoasetofenon sentezlendi.

0.1 mol (2.3 g) sodyum metali 60 mL mutlak etanolda çözüldü. Üzerine sıcaklık -15°C 'yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak 0.1 mol (10.3 g) bütil nitrit yavaş yavaş 1 saat içinde damlatıldı. Karıştırmaya 30 dakika kadar daha devam ettikten sonra üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 0.1 mol p-bromoasetofenon 1 saatte damlatıldı. Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırmaya devam edildi. Kırmızı kristaller oluşmaya başlayan madde bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan kırmızı kristaller süzülde, 50 mL dietil eter ile en az iki defa yıkandı ve eterin tamamı uzaklaştıktan sonra, asgari miktarda su ile çözüldü. Çözelti, asetik asit ile asitlendirildiğinde (pH: 4.5-5.0) oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su (1/2) karışımında kristallendirildi. Kristaller vakumda kurutuldu.

7.2. p-Bromofenilglioksim Sentezi (L2) :

p-Bromofenilglioksim literatüre benzer şekilde sentezlendi (KARAPINAR 2009, PEKACAR 1994).

0.050 mol isonitroso-p-bromoasetofenon 30 mL alkolde çözüldü ve 100 mL'lik bir balona konuldu. Bunun üzerine verimi arttırmak için stokiyometrik oranın %20 fazlası 0.060 mol (4.17 g) hidroksilaminhidroklorür ve 0.12 mol (9.85 g) sodyum asetat'ın 15 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Karışım bir geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Kaynatma işleminden sonra balon vakum altında çözücüsünün büyük kısmı uçuruldu. Süzülde ve bol su ile yıkandı. Bu işlemlerin sonunda p-bromofenilglioksim alkol-su (1/2)

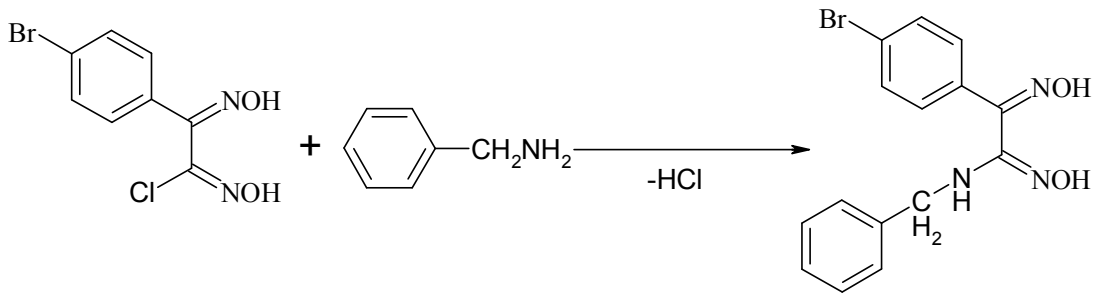
karışımında kristallendirildi. Pembe renkli kristaller süzüldü ve vakumlu desikatörde kurutuldu.

7.3. p-Bromofenilklorogliksim Sentezi (L3):

Literatürde bulunmayan p-Bromofenilklorogliksim, literatürde verilen klorlama metodu kullanarak p-bromofenilgliksim'den elde edilmiştir (KARAPINAR 2004, KARAPINAR 2009, PEKACAR 1994).

5 g p-Bromofenilgliksim havanda dövüldükten sonra 100 mL kloroform içerisinde süspansiyon haline getirilerek güneş ışığı altında 60 dakika kuru klor gazı geçirildi. Kirli beyaz renge dönmeye başlayan p-Bromofenilgliksim 254 nm dalga boyunda UV ışığı altında 30 dakika daha klor gazı geçirildi. Bu sırada karışımın sıcaklığı artma eğilimi gösterdi. Karışımın sıcaklığını 30 °C de bir su banyosu ile sabit tutuldu ve devamlı karıştırma işlemi uygulandı. Klorlama tamamlanınca içerisinden fazla klor gazı uzaklaşınca ve kloroformun yarısı uzaklaşınca kadar kadar hava geçirildi. Oluşan beyaz çökelek süzülüp birkaç defa soğuk kloroform ile yıkandı ve etanol-su (1/2) karışımından kritallendirildi.

7.4. p-Bromofenil(aminobenzil)gliksim sentezi (L4):



İki boyunlu bir balondaki 5 mmol benzilaminin'in 15 mL mutlak alkoldeki çözeltisinin üzerine sıcaklık 10 °C'de 5 mmol p-bromofenilklorogliksim'in 10 mL alkoldeki çözeltisi N₂ atmosferi altında damla damla ilave edildi. İlave işlemi ne başlamadan berrak olan çözelti etkili bir karıştırma ile 2 saat

karıştırıldı. Renk hafiften koyulaşmaya başladı. Karıştırma işlemi devam ederken su ilavesiyle p-Bromofenil(aminobenzil)glioksim çöktü. Çökelek süzüldü. Etil alkolde kristallendirildi.

7.5. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Deneyleri

Bölüm 6'da materyal ve metod kısmında anlatıldığı gibi, p-bromofenil(aminobenzil)glioksim bileşiğinin metal katyonu taşıma özelliklerini incelemek amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri için 10 mL $2.5 \cdot 10^{-5}$ M sulu pikrat çözeltisi ve 10 mL $1 \cdot 10^{-3}$ M oksimin CH_2Cl_2 'deki çözeltisi ağız kapaklı erlenlere alındı. Daha sonra termostatlı bir su banyosunda 25°C 'de 1 saat manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda fazların ayrılması için 30 dakika beklenildi. Sulu fazda kalan pikrat iyonunun konsantrasyonu daha önceki çalışmalarda olduğu gibi UV-Vis spektrofotometresi ile ölçüldü.

Çizelge 7.1 de gösterilen L1- L3'ün metal ekstraksiyonu (KARAPINAR 2009)'da yapılmıştır. Buna ilaveten L4'ün metal ekstraksiyonu 6.5'de anlatıldığı gibi yapılmıştır.

Çizelge 7.1. Ligandların % metal ekstraksiyonu

Ligand	Mn	Pb	Ag	Co	Ni	Cr	Cu	Hg
L1	0,29	0,29	0,86	3,63	8,94	14,71	53,37	62,61
L2	1,45	4,17	6,91	10,01	6,25	16,85	76,54	67,83
L3	0,84	3,63	7,24	16,30	15,97	10,55	78,71	64,48
L4	1,14	1,18	11,47	37,21	34,93	14,55	83,86	61,22

Sulu faz, [metal nitrat] = 1×10^{-2} M ; [pikrik asit] = 2.5×10^{-5} M ;

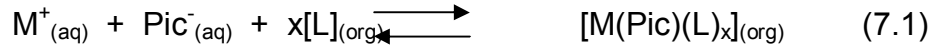
Organik faz, [ligand] = 1×10^{-3} M, 25°C , 1 saat

7.6. Ekstraksiyon denge sabitinin bulunması

$2,5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $7,5 \cdot 10^{-4}$ ve $1 \cdot 10^{-3}$ M ligand konsantrasyonu olacak şekilde L4 ligandının CH_2Cl_2 'deki çözeltileri hazırlandı. 6. bölümde anlatıldığı

gibi anlatıldığı gibi aynı şekilde ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirildi. Denklem 6,3 ve 6.5 kullanılarak çizelge 7.2 deki değerlerden K_{ex} hesaplandı.

K_{ex} hesaplaması yapılırken; log D'ye karşı log (L)'nin değerlerinden elde edilmiş olup burada D, metalin organik fazdaki konsantrasyonunun sulu fazdakine oranı ve (L) ise ligandın farklı konsantrasyonlarını gösterir. Ligand ile Cu^{2+} katyonuna ait olan değerler kullanılarak çizildiğinde lineer doğrular elde edildi ve bu doğrunun eğimi bulundu. Ligandın seçilen bu katyonla (1:2) metal-ligand oranında kompleks yaptıklarını göstermektedir. Bu ekstraksiyonlar için aşağıdaki dengeyi yazabiliriz.



Buradaki x deneysel veriler sonucunda log D'ye karşı Log (L)'nin grafiğe çizilmesi ile elde edilmiş olan eğim değeridir.

Çizelge 7.2. L4 için Bakır (II) İçin Log [L]-Log D Değerleri

Log [L]	-3,6021	-3,3010	-3,1249	-3,0000
Log D	-0,7628	-0,2015	0,3379	0,5493

Bu denge reaksiyonlarına göre ligand için Cu^{2+} katyonuyla ekstraksiyon denge sabitinin değeri L4 için [(log K_{ex} =11,598), eğim=2,2388] olarak hesaplanmıştır.

7.7. Çeşitli pH'larda geçiş metal katyonları ekstraksiyonu

Nikel, kobalt, bakır, çinko, kadmiyum, kurşun ve civa metalleri için tampon çözeltiler kullanarak pH: $\cong 2,00$, $\cong 3,00$, $\cong 4,00$ ve $\cong 5,00$ de sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve % metal ekstraksiyonları çizelge (7.3) ve şekillerle (7.1-7.3) gösterilmiştir.

Çizelge 7.3. Ligandların Metal Ekstraksiyon Yüzdeleri

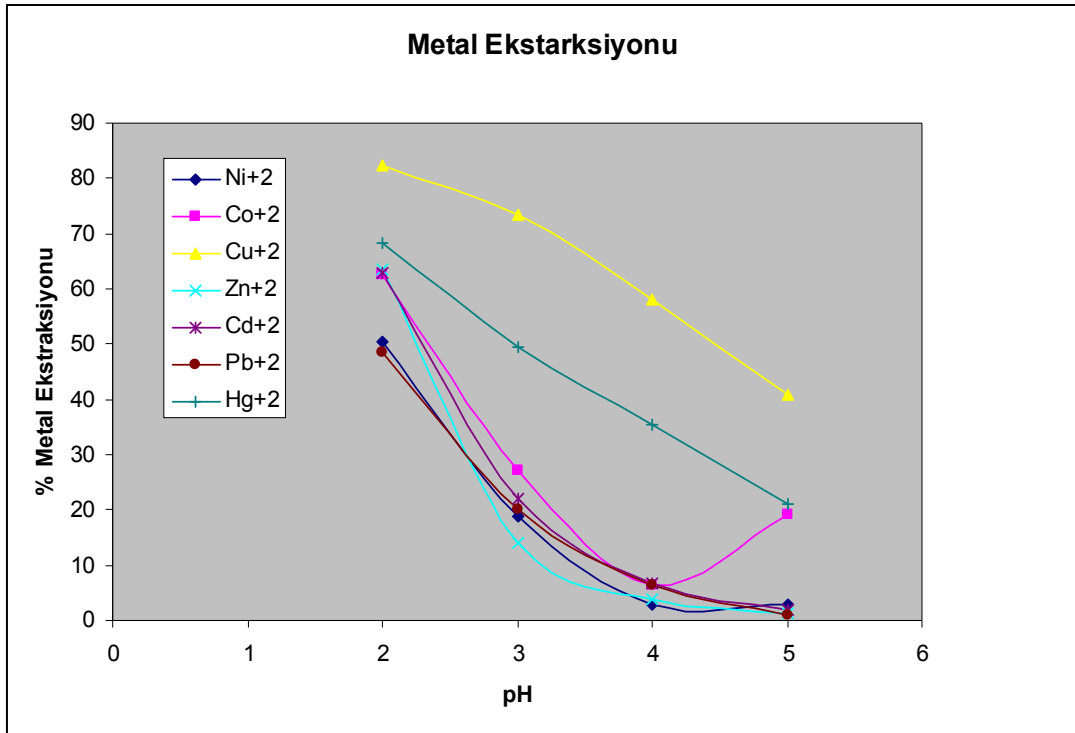
Ligand	Metal	% Ekstraksiyon ($\bar{x} \pm SS$)			
		pH \cong 2,00	pH \cong 3,00	pH \cong 4,00	pH \cong 5,00
L4	Ni ⁺²	50,32 \pm 0,53	18,87 \pm 0,28	2,99 \pm 0,21	3,01 \pm 0,19
	Co ⁺²	62,61 \pm 0,87	27,09 \pm 0,35	6,51 \pm 0,18	19,22 \pm 0,33
	Cu ⁺²	82,29 \pm 0,47	73,28 \pm 0,59	58,08 \pm 0,48	40,86 \pm 0,39
	Zn ⁺²	63,54 \pm 0,62	14,14 \pm 0,25	3,72 \pm 0,09	1,31 \pm 0,08
	Cd ⁺²	62,99 \pm 0,64	21,88 \pm 0,49	6,57 \pm 0,33	2,03 \pm 0,22
	Pb ⁺²	48,42 \pm 0,33	20,03 \pm 0,37	6,24 \pm 0,24	1,08 \pm 0,13
	Hg ⁺²	68,24 \pm 0,48	49,35 \pm 0,58	35,56 \pm 0,47	21,11 \pm 0,34

Sulu faz, [metal nitrat] = 1×10^{-2} M ; [pikrik asit] = 2.5×10^{-5} M ;

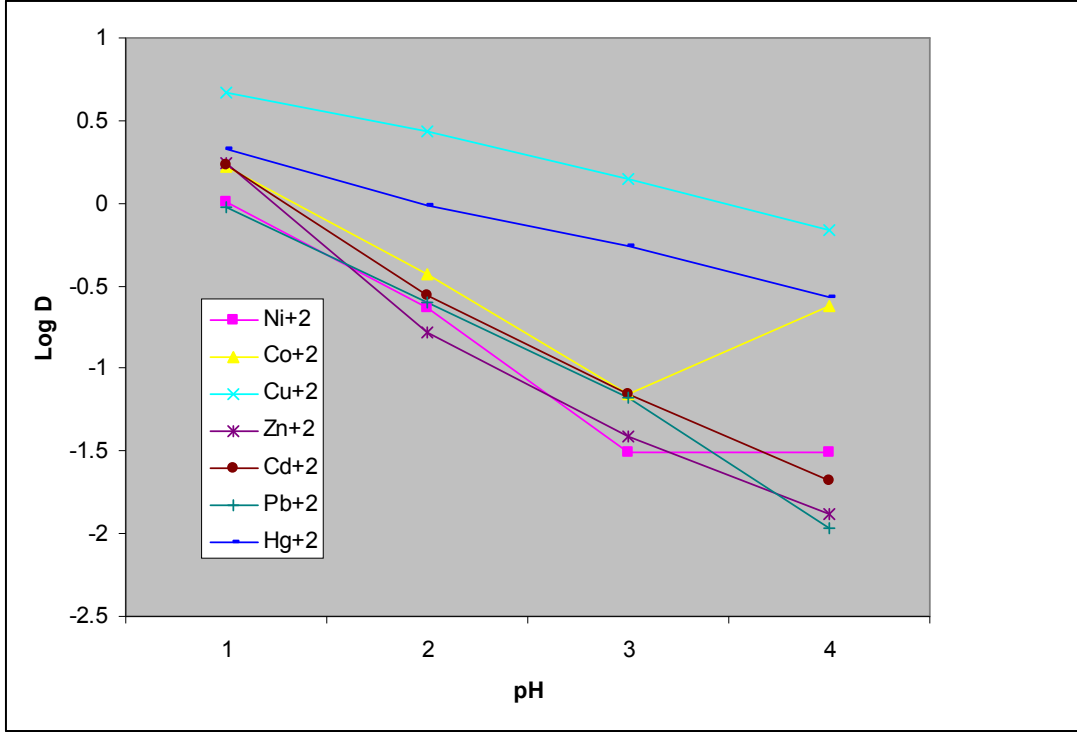
Organik faz, [ligand] = 1×10^{-3} M, 25 °C, 1 saat

$$SS \text{ (Standart sapma)} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

x_i = Okunan değer, \bar{x} = Ortalama değer, N = 5 (Okuma sayısı)



Şekil 7.1. L4 Ligandının Metal Ekstraksiyonu



Şekil 7.2. L4 Ligandının pH-Log D grafiği

p-bromofenil(aminobenzil)glioksim ligandı (L4) pH \cong 2,00' de geçiş metallerini sulu fazdan organik faza büyük miktarda taşımaktadır. pH \cong 2,00' de en fazla Cu^{2+} organik faza geçmiştir. Genelde Tablo 7.3, Şekil 7.1 ve Şekil 7.2'de görüldüğü gibi pH artışıyla organik faza geçiş azalmaktadır. Bütün metal katyonlarında belirgin bir düşüş gözlenirken Cu^{2+} de daha yavaş bir azalma gözlenmektedir. L3 ligandının pH-Log D grafiği incelendiğinde ise ekstraksiyondaki belirgin azalma daha iyi görülmektedir. pH arttıkça; Log D değerinin azalması ligandımızın yapısından kaynaklanmaktadır. pH arttıkça; dağılma katsayısının da artması gerekiyor. Fakat ligandların yapısı genel mekanizmaya uymadığı için logaritmik eğriler gözlenmektedir (Ocak 2000).

7.8. Alkali metal katyonlarının sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri

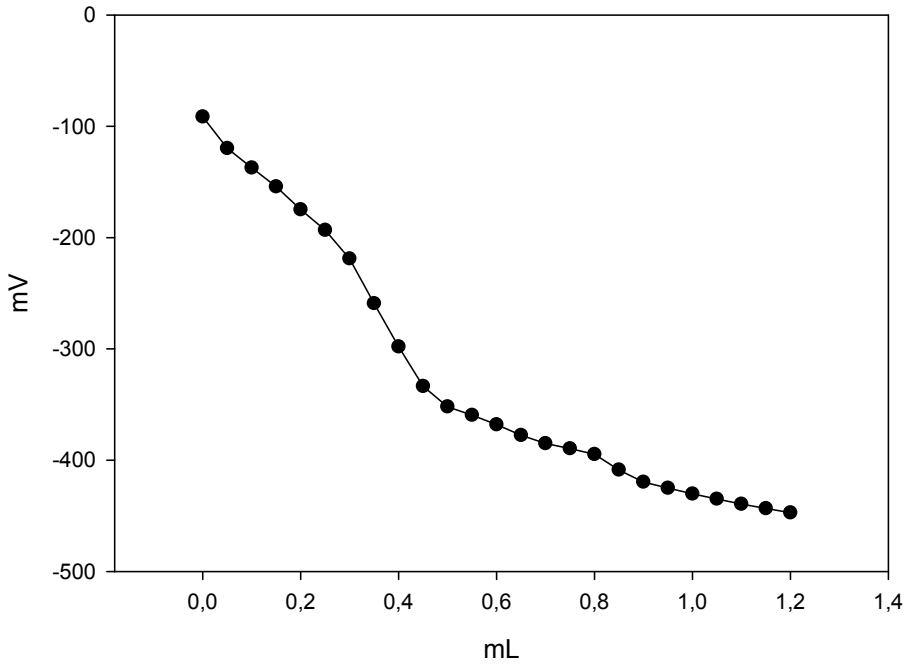
Alkali metal katyonlarının taşıma özelliklerini incelemek amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri yapılmıştır. Alkali pikratlar önceki çalışmalarda gösterildiği şekilde hazırlandı (Arnaud-Neu ve ark.1991). Metal hidroksitlerin 0.14 M'lık çözeltisi içine bir cam elektrodla pH kontrol edilerek nötralleşinceye kadar $2.0 \cdot 10^{-2}$ M sulu pikrik asit çözeltisi ilave edildi. Daha sonra bunlar hızlı bir şekilde etanolle ve eterle yıkanarak 24 saat vakumda kurutuldu. Alkali metal katyonlarının sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri için 10 mL $2.5 \cdot 10^{-5}$ M sulu pikrat çözeltisi ve 10 mL $1 \cdot 10^{-3}$ M oksimin CH_2Cl_2 'deki çözeltisi ağız kapaklı erlenlere alındı. 25 °C'de 1 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda fazların ayrılması için 30 dakika beklenildi. Sulu fazda kalan pikrat iyonunun konsantrasyonu daha önceki çalışmalarda olduğu gibi UV-Vis spektrofotometresi ile ölçüldü. Sodyum, potasyum, sezyum ve lityum metalleri için ölçüm yapılan dalga boyları sırasıyla 349, 349, 349 ve 357 nm'dir. Ekstraksiyon çalışmaları ortamda oksim bulunmadığı zaman pikrat iyonlarının taşınmadığını göstermektedir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve % metal ekstraksiyonları incelendiğinde alkali metallerin % metal ekstraksiyonlarının %2'nin altında kalması sebebiyle değerlendirilmeye alınmamıştır.

7.9. 2-Propanol Ortamında Yapılan Potansiyometrik Titrasyonlar

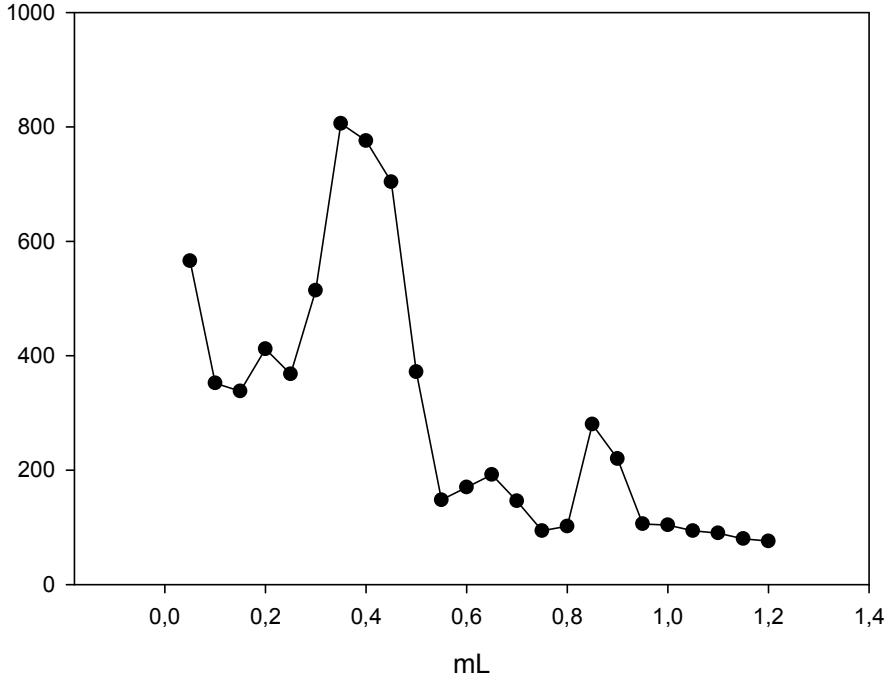
Materyal ve metod ve deneysel bölümünde de anlatıldığı gibi, titrasyon işlemlerinde kullanılan oksim sentezlendi (Burakevich ve ark. 1971, Uçan 1989, Sevindir 1992, Pekacar 1994, Karataş ve Uçan 1998, Karapınar 2002). L4'ün inert ortamda asitlik sabitliği bulunmuştur.

p-bromofenil(aminobenzil)gliksim ligandının 2-propanoldaki $1 \cdot 10^{-3}$ M'lık çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerden her defasında 17 mL numuneler alınarak 0.05 M TBAOH'in 2-propanoldaki çözeltisi ile Şekil 6.5. deki düzenekte görüldüğü gibi 0.01 mL taksimatlı mikro büret ile 25 °C'de azot atmosferinde titre edilmiştir. Titrant her seferinde 0.05 mL olacak şekilde

dönüm noktasına kadar ilave edildi. Titrasyonlara başlamadan önce pH metre, her defasında pH'sı 4.01 ve pH'sı 10.01 tampon çözeltileri ile kalibre edilmiştir. Titre edilecek çözeltilere ilave edilen titrant hacmi apsise, buna karşılık gelen potansiyeller mV olarak ordinata yerleştirilerek potansiyometrik "S" eğrisi elde edilmiştir. "S" eğrisinin sıçrama bölgesinin tam ortasından apsise indirilen dikmenin apsisi kestiği nokta dönüm noktası olarak tespit edilmiştir. Ayrıca dönüm noktasını daha iyi görebilmek için birinci türev grafiği çizildi ve buradan da maksimum sıçramanın olduğu yerden dönüm noktası tespit edildi. Bu noktadaki sarfiyatın tam yarısındaki sarfiyata karşılık gelen potansiyel yarı nötralizasyon potansiyeli (ynp) olarak okunmuştur. Zayıf asitlerin titrasyonunda yarı sarfiyattaki pH değeri, o asidin pK_a değerine eşit olduğundan $pH = pK_a$ alındı. Oksimin, potansiyometrik titrasyonlarının neticesinde ynp değerleri bulunmuştur. Titrasyon sonuçları Şekil 7.3-7.4 de verilmiştir.



Şekil 7.3. L4'in titrasyon eğrisi



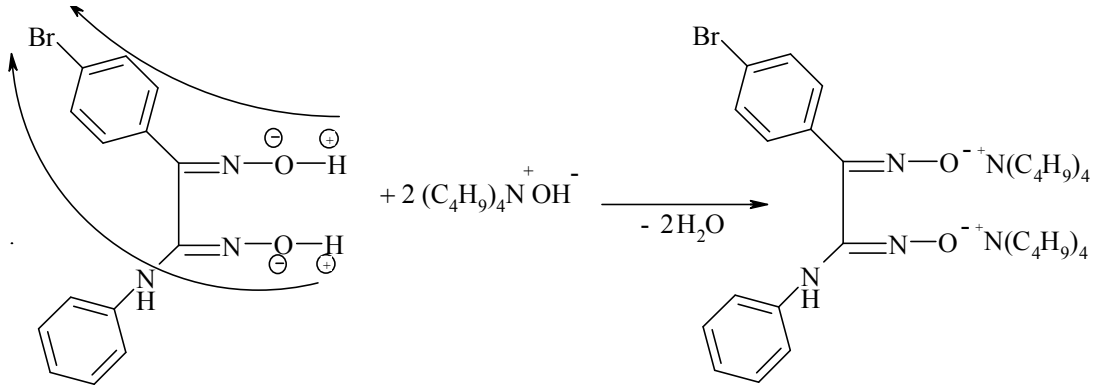
Şekil 7.4. L4'in TBAOH ile titrasyonunun birinci türev eğrisi

p-bromofenil(aminobenzil)gliksim ligandının asitlik sabiti 2-propanolde ve inert atmosferde potansiyometrik titrasyonları yapılmak suretiyle tayin edilmiştir.

İnert atmosferde gerçekleştirilen titrasyon işlemi sonunda;

L4 için, birinci dönüm noktasında TBAOH sarfiyatı 350 μ L olduğu, TBAOH sarfiyatının yarısındaki 175 μ L pH değeri de L3 bileşiğinin pK_{a1} değeridir ve $pK_{a1} = 8.35$ dir. İkinci dönüm noktasında ise sarfiyat 850 μ L'ye çıkmış ve yarı sarfiyat 500 μ L olarak hesap edilmiştir. İkinci yarı ekivalens noktasındaki pH = 11.35 olarak ölçülmüş ve $pK_{a2} = 11.35$ olarak belirlenmiştir.

Normalde, fenilgliksim türevlerinden beklenen iki tane -OH grubundan dolayı titrasyonda çift dönüm noktasıdır.. p-bromofenil(aminobenzil)gliksim de fenil halkası, p- konumundaki bromun indüktif olarak halkadan elektron çekmesi sebebiyle indüktif olarak elektron sağlayamamıştır. p-bromofenilgliksim yapısından elektron çekmekte ve ikinci dönüm noktası da gözlenebilmektedir (Şekil 7.5).



Şekil 7.5. L4'ün titrasyon sırasındaki reaksiyonu

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, p-bromofenil(aminobenzil)glioksim sentezlenmiş, analitik amaçlarla kullanılabilir olan glioksim türevinin değişik pH'larda solvent ekstraksiyon deneyleri yapılarak, metaller ile % ekstraksiyon değişimi, pH-log D, kompleks oluşum stokiyometrisi ve ekstraksiyon denge sabiti spektroskopik olarak belirlendi ve susuz ortamda potansiyometrik titrasyon yöntemiyle asitlik sabitli pK_a değeri olarak bulunmuştur.

- Metal katyon ekstraksiyon çalışmalarında metal pikrat (Nikel, kobalt, bakır, çinko, kadmiyum, kurşun, civa, sodyum, potasyum, sezyum ve lityum) tuzları kullanılmıştır.
- Glioksimlerin farklı pH'larda (2.0, 3.0, 4.0 ve 5.0) sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları yapıldı. Sonuçta, genellikle pH = 2 civarında geçiş metalleri ve kurşunu daha çok sulu fazdan organik faza taşıdığı görülmüştür. pH artışı ile % metal ekstraksiyonunda Cu^{2+} katyonu dışındaki katyonlarda kısmi bir azalma görülmüştür.
- Oksimlerin, alkali metal katyonlarını beklenildiği gibi önemsenmeyecek derecede ekstrakte ettiği görülmüştür.
- Metal-ligand etkileşme mekanizmalarını görebilmek amacıyla log D - log [L] grafikleri çizilerek oksimin Cu^{2+} katyonunu hangi oranda taşıdığı belirlenmiştir. Cu^{2+} için bütün ligandların metal ligand oranı 1:2 bulunmuştur.
- Çalışmada ayrıca zayıf asidik özelliğe sahip oksimlerin asitlik sabitleri, potansiyometrik titrasyon tekniği kullanmak suretiyle susuz ortamda tespit edilmiş olup, susuz ortam reaksiyonlarının sulu ortamda gerçekleştirilemeyen bazı reaksiyonlar için iyi bir yol olduğu görülmüştür.
- Potansiyometrik titrasyon deney sonuçları, mL – mV grafiği ve mL - ΔV birinci türev grafiği çizilerek değerlendirilmiştir. Dönüm noktası birinci türev grafiğindeki maksimum sıçramanın olduğu yerden tespit edilmiştir.

- Oksim gruplarındaki asitliğe benzen halkasının indüktif etki ile elektron sağlanması etkili olduğu gözlenmiştir.
- Oksimin genelde diğer metallere nispeten çevreye ve insan sağlığına zarar veren toksik madde olan bakır (II) katyonuna karşı seçimli davranmaları, bu bileşiklerin diğer çalışmalar için kaynak teşkil edeceği düşünülmektedir.
- Oksimlerin ekstraksiyon çalışmaları, ileride çeşitli teknikler kullanılarak toksik metallerin seçimli ayrılması ve uzaklaştırılması üzerine yapılacak çalışmalara bir ışık tutacaktır.
- Ayrıca çalışılan bu oksimlerin pKa'larının kondüktometrik ve spektrofotometrik yöntemlerle de tayin edilerek sonuçların karşılaştırılması yararlı olacaktır.

9. KAYNAKLAR

- AHSEN, V., GÖKÇELİ, F., and BEKAROĞLU Ö., Synthesis of S S'- Bis (4¹-benzo[15-crown-5])dithioaminoglyoxime and its Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Cobalt(III), Palladium(II), Platinum(II), and Platinum(IV), J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1827-1831 (1987)
- AKIBA, K., and FREISHER, H., The Role of the Solvent In Equilibrium and Kinetic Aspects of Metal Chelate Extractions. Anal. Chim. Acta 136: 329-337,(1982)
- AKKAYA, M., Değişik Sübstitue Amin Grupları Bulunduran Farklı 2-Naftilgliksimlerin Potansiyometrik Titrasyon Yöntemiyle Asitlik Sabitlerinin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, (1998)
- ARNAUD-NEU, F., SCHWING-WEILL, M.J., ZIAT, K., CREMIN, S., HARIS, S.J., and MCKERVEY, M.A., Selective Alkali and Alkaline-Earth Cation Complexation By Calixarene Amides, New J. Cjem. 15(1): 33-37, (1991)
- BAILEY, R. A., CLARK, H. M., FERRIS, J. P., KRAUSE, S., and STONG, R. L., Chemistry of The Environment, Academic Press, New York, (1981)
- BURAKEVICH, J.V., LORE, A.M. and VOLPP, G.P., Phenylglyoxime, Separation, Characterization, and Structure of Three Isomers. J. Org. Chem. 36(1): 1-4, (1971)
- CALLIGARO, L., MANTOVANI, A., BELLUCO, U. and ACAMPORA, M., Solvent Extraction of Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Zink(II) and Iron (III) by High Molecular Weight Hydroxyoximes, Polyhedron 2 (11): 1189, (1983)
- ÇAKIRER, O., KILIÇ, E., ATAKOL, O., KENAR, A., The non-aqueous titrimetric assay of the selected anti-inflammatory agents using tetra-*n*-butylammonium hydroxide as titrant, J. Pharm. Biomed. Anal., 20:19-26, (1999)
- DAVID, T. M., and HARY, A., STANSBURY, J. R., 1,2-Dicarbonyl Derivatives Resuting from the Action of Nitrosyl Chloride on Alcohols. J. Org. Chem. 28: 1673, (1973)
- DELİGÖZ, H., and YILMAZ, M., Liquid-Liquid Extraction of Transition Metal Cation by Calixarenes-based Cyclic Ligands, Solvent Extr. Ion. Exch. 13: 19-26, (1995)
- .FIFIELD, F. W. and KEALEY, D., Principles and Practice of Analytical Chemistry, Chapman & Hall, Glasgow, (1995), 223-266,
- FLETT, D.S., OKUHARA, D.N. and SPINK, D.R., Solvent Extraction of Copper by Hydroxy Oximes, J.Inorg. Nucl. Chem. 35: 2471-2487, (1973)
- GREEN, M., SMITH, J., and TASKER, P.A., Catalytic Formation of Cyclic Schiff's Bases by Metal Ions, A Template Process, Inorg.Chimica Acta 5: 17, (1971)

- GRUNDMANN, C., MINI, V., DEAN, J.M., Dicyan-di-N-Oxyd. Leigbigs, Ann. Chem. 687: 191-214, (1965)
- GÜNDÜZ, T., GÜNDÜZ, N., KILIÇ, E. and KENAR, A., Titrations in Non-aqueous Media Part III. Basicity Order of Aniline, N-Alkyl and N-Aryl Substituted Anilines and Pyridine in Nitrobenzene Solvent, Analyst, 111: 1103, (1986)
- GÜNDÜZ, T., KILIÇ, E., Determination of Factors Influencing The Basicity of Schiff Bases in Nitrobenzene Solvent, Analyst 111: 949-953, (1986)
- GÜNDÜZ, T., GÜNDÜZ, N., KILIÇ, E., KENAR, A., ATAKOL, O., Titrations in Non-aqueous Media Part VII. Effect of Substituents on Basicity of Aniline, Analyst, 112: 1373, (1987)
- GÜNDÜZ, T., Instrümental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara, (1990)
- GÜNDÜZ, T., Kantitatif Analiz Ders Kitabı, Bilge Yayıncılık, Ankara, (1990)
- GÜNDÜZ, T., KILIÇ, E., ÖZKAN, G., AWAAD, M. F. and TAŞTEKİN, M., Conductimetric and Potentiometric Investigation of Acidity on Formation of Homokonjugates in Acetonitrile Solvent. Can., J. Chem., 68: 674, (1990)
- GÜNDÜZ, T., Susuz Ortam reaksiyonları, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, (1998)
- GÜP, R., ALPOĞUZ, H. K., and BEDÜK, A. D., Synthesis and extraction Properties of 1,2-Bis(Amidoxime) derivatives, Collect. Czech. Chem. Commun., 67: 209-218, (2002)
- HAMOND, P. B. and BELILES, R. B.. In Casarett and Doull's Toxicology, The Basic Science of Poisons, 2nd. Ed., Mc Millan Publishing Co., New York, (1980)
- HUSSAN, M.S., AL-HAMOUD, S.A., AZİZ, EL-FAER, M.Z., KHAN, A., A Short Hydrogen Bonded Columnnar Structure: Synthesis, Spectroscopic Studies and X-ray Structure of a Palladium(II) Complex of Alfa-Furil Dioxime, J. Coord.Chem., 14: 91, (1985)
- İKİZLER, A.A., İKİZLER, A., ŞENTÜRK, H.B. and SERDAR M., Susuz Ortamda Bazı 1,2,4-Triazol ve 1,2,4-Triazolin-5-on Türevlerinin pKa Değerlerinin Hesaplanması, Doğa TU. Kimya D. , 12(1): 57-65, (1988)
- İKİZLER, A. A., ŞENTÜRK, H.B. and İKİZLER, A., pKa Values of Some 1,2,4-Triazole Derivates in Non-Aqueous Media, Doğa-Tr. J. Chem. 345-354, (1991)
- İREZ, G., and BEKAROĞLU, Ö., The Synthesis and Complex Formation Some New Substituted Amino-, Diamino Glyoximes. , Synth. React., Inorg. Met.-Org. Chem. 13: 781-797, (1983)
- KARAPINAR, E., Makrosiklik Glioksim Eterler ile Komplekslerinin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi, (Doktora Tezi), Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, (2002).
- KARAPINAR, E., KARABULUT, O., KARAPINAR, N., Yeni Oksimler ve Komplekslerinin Sentezi, Termal, Elektriksel, Optik ve Ekstraksiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Proje No:2006 FEF 017, (2009)

- KARATAŞ, İ., and UÇAN, H.İ., The Synthesis of Biphenylglyoxime and Bis(Biphenylglyoxime) and Their Complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II), Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 28(3): 383-391, (1998)
- KEENEY, M. E. and OSSEO-ASARE, K., Transition Metal Hydroxyoxime Complexes., Coordination Chemistry Reviews, 59:141-201, (1984)
- KENAR, A., Susuz Ortamlarda Cereyan Eden Nötralleşme Reaksiyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (1991)
- KOLTHOFF, I. M. and BRUCKENSTEIN, S., Acid-Base Equilibria in Glacial Acetic Acid. I. Spectrophotometric Determination of Acids and Base Strengths and of Some Dissociation Constants, J. Am. Chem. Soc. 78: , (1956)
- KOLTHOFF, I. M. and CHANTOONI, M.K., Calculated and Experimental Conductimetric Titration Curves of Intermediately Strong Acids and Bases in Acetonitrile, J. Am. Chem. Soc. 85: 426, (1963)
- KOLTHOFF, I. M., Acid-Base Equilibria in Dipolar Aprotic Solvents. Anal. Chem., 46: 1992-2003, (1974)
- KUSE, S., MOTOMIZU, S. and TÔEI, K., o-Diketonedioxime compounds as analytical reagents for the spectrophotometric determination of nickel, Analytica Chimica Acta 70 (1): 65-76, (1974)
- LAGOWSKI, J. J., The Chemistry of Non-Aqueous Solvents, Vol. I. Principles and Techniques Academic Pres, New York, (1966)
- LINSTROMBERG, W. W., Modern Organik Kimya (Tercüme), 8.Baskı, Ankara, (1986)
- MACİT, M., Bazı Yeni Substitue Glioksim Bileşikleri ve Komplekslerinin Sentezi ve N-(2,6-Dimetilfenil)aminoglioksim ile Nikel ve Bakırın Spektrofotometrik Tayini, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, (1996)
- ÖZCAN, E. and MİRZAOĞLU, R., Synthesis Of Four New Substituted Arylaminoxyoximes And Their Complexes With Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Palladium(II), Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 18(6): 559-574, (1988)
- ÖZCAN, E., KARAPINAR, E. and KARAPINAR, N., The Synthesis and Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) and Zn(II) Complexes of Two New Unsymmetrical vic-Dioximes. Synth. React., Inorg. Met.-Org.Chem., 31(7): 1163-1174, (2001)
- ÖZCAN, E., KARAPINAR, E., and DEMİRTAŞ, B., Synthesis of four new vic-dioximes and their nickel(II), cobalt(II), copper(II) and cadmium(II) complexes, Transition Metal Chemistry, 27: 557-561, (2002)
- PAPING, L. R. M., BEELEN, T. P. M., MOLS, M. and PRINS, R., Extraction of copper(II) and nickel(II) by cyclic trioximes and cyclic furazan oximes, Polyhedron, 3(4): 479-484, (1984¹)

- PAPING, L. R. M., BEELEN, T. P. M., MOLLS, M., VANWOLPUT, J. H. M. C., PRINS, R., Extraction Of Copper(II) And Nickel(II) By Nopinoquinone Dioxime, Polyhedron, 3 (7): 821-831, (1984²)
- PEKACAR A. İ., Değişik Substitue Amin Grupları Bulunduran Farklı Fenilglioksimlerin Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, (1994)
- PRESTON, J. S., Solvent Extraction of Nickel and Cobalt by Mixtures of Carboxylic Acids and Non-chelating-oximes, Hydrometallurgy, 11: 105-124, (1983)
- RAMESH, V. and RAO, G. N., Solvent Extraction of Metals with Commercial Oxime Extractant (LIX 622), Proc. Indian. Acad. Sci., 100(5): 359, (1988)
- SALİM, R., LAILA, A. H. and QAMHIEH, A., 5,5-dimethyl-1,2,3-cyclohexanetrione-1,2-dioxime-3-thiosemicarbozone as a Reagent for the Spectrophotometric Determination of Nickel and Copper, Spectroscopy Letters, 21(7): 541-550, (1988)
- SEVİNDİR C., Değişik Substituent İhtiva Eden vic-Dioksimlerin Sentezi ve Bunların Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, (1992)
- SKOOG, D. A., WEST, D. M. and HOLLER, F. J., Analitik Kimya Temelleri, (Çeviri editörleri: Kılıç, E., Köseoğlu, F.), 1. cilt, 7. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, (1996)
- SKOOG, D. A., HOLLER, F. J. and NIEMAN, T. A., Enstrümantal Analiz İlkeleri, (Çeviri editörleri: Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H.), 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, (1998)
- STEINKOPF, B., a-Anilino-a,b-dioksimino-aethan, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40: 1639, (1907)
- TSCHUGAEFF, L., Benzildioxime, Ber. Deusch. Chem. Ges., 40: 3498, . (1907)
- UÇAN M., Bazı Sübstitue vic-Dioksimlerin Potansiyometrik Titrasyon Yöntemiyle pKa Sabitlerinin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, (1996)
- UÇAN H.İ., Değişik Substituent İhtiva Eden vic-Dioksimlerin Sentezi ve Komplekslerinin İncelenmesi, (Doktora Tezi), Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya (1989).

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ KOORDİNASYON BİRİMİ
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 2008 BSP 015
Proje Başlığı: p-Bromofenilgliksim ve Türevlerinin, Asitlik ve Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Denge Sabitlerinin Bulunması
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ : Yrd. Doç. Dr Nazan KARAPINAR (MF), ARAŞTIRMACI : Doç. Dr Emin KARAPINAR (FEF)
Projenin Yürütüldüğü Birim: Mühendislik Fakültesi
Varsa, Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.11.2008/ 01.11.2010
Özet (en çok 70 kelime) <p>Bu çalışmada, analitik amaçlarla kullanılabilir olan bazı gliksim türevlerinin susuz ortamda potansiyometrik titrasyon yöntemiyle asitlik sabitleri tayini her bir oksimin, azot atmosferinde ve 25°C de 2-propanoldaki 1×10^{-3} M çözeltileri kullanılarak, titrant olarak da tetrabütülamonyumhidroksitin 2-propanoldaki 0.05 N çözeltisi kullanılarak, oksimlerin yarı nötralizasyon noktalarına gelen pH değerleri bu bileşiklere ait pK_a değeri olarak bulundu.</p> <p>Oksimlerin değişik pH'larda su ile karışmayan çözücü olarak diklormetan ve metal tuzları olarak pikratlar seçilip, solvent ekstraksiyon deneyleri yapılarak ekstraksiyon denge sabiti spektroskopik olarak belirlendi. Ayrıca metaller ile % ekstraksiyon değişimi, pH-log D ve kompleks oluşum stokiyometrisi incelendi.</p>
Anahtar Kelimeler: Oksim, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, potansiyometrik titrasyon, asitlik sabiti,
Varsa, Projeden Yapılan Yayınlar: