

ÇEŞİTLİ ÇÖZÜCÜ KARIŞIMLARI İÇİNDE
BİBENZİMİDAZOL TÜREVLERİNİN POTANSİYOMETRİK
TİTRASYONU

Temir Ali Demir

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Y.Doç.Dr. Gözen Bereket

✓

Ekim-1987

Temir Ali Demir'in YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırladığı "Çeşitli Çözücü Karışımları İçinde Bibenzimidazol Türevlerinin Potansiyometrik Titrasyonu" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

..9.1.11./1987

Başkan : Prof. Dr. Cemil Öreki

Doç. Dr. Lâle ZOR

Üye :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Özzen Bereket

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24-11-1987 gün ve .161/5..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem KAYA
Enstitü Müdürü

ÖZET

2,2'- Bibenzimidazol, 5,5'-dimetil-2,2'- bibenzimidazol ve 5,5'-dikloro-2,2'- bibenzimidazol su-metanol, su-izopropil alkol, su-t-butil alkol, su-dimetil sulfoksit ve su-dimetil formamid karışımlarında potansiyometrik metodla p_s Ka'ları saptanmıştır.

Su-çözücü karışımlarının dielektrik sabiti küçüldükçe, çözücünün bazlığı arttıkça ve çözücünün hidrojen bağı yapma kapasitesi azaldıkça p_s Ka'larda artış görülmüştür.

Model maddelerin asitlik sıralaması 2,2'- bibenzimidazol > 5,5'- dimetil-2,2'- bibenzimidazol > 5,5'-dikloro 2,2'- bibenzimidazol olarak saptanmıştır. Asitlik sıralaması molekül içi hidrojen bağı veya moleküller arası hidrojen bağı ile açıklanmıştır.

Ekstrapolasyon yöntemleriyle su-çözücü karışımlarındaki p_s Ka değerlerinden sudaki pKa değerleri saptanmaya çalışılmıştır.

SUMMARY

p_sK_a values of 2,2'-bibenzimidazole, 5,5'-dimethyl 2,2'-bibenzimidazole and 5,5'-dichloro-2,2'-bibenzimidazole are determined in water-methanol, water-isopropyl alcohol, water-tertiary butyl alcohol, water-dimethyl sulfoxide and water-dimethyl formamide mixtures by potentiometric method.

As dielectric constants of water-solvent mixtures are decreased and basicity of solvent increased and also hydrogen bond donating capacity of solvent decreased p_sK_a values are increased.

Relative acidity of these substances are in the order of 2,2'-bibenzimidazole > 5,5'-dimethyl - 2,2'-bibenzimidazole > 5,5'-dichloro-2,2'-bibenzimidazole. Relative acidity of these substances are explained by the formation of intramolecular and intermolecular hydrogen bond.

Using certain extrapolation methods the obtained p_sK_a values in the water-solvent mixture are converted to pK_a values in the water.

TEŞEKKÜR

Çeşitli çözücü karışımları içinde Bibenzimidazol türevlerinin potansiyometrik titrasyonu konusundaki bu deneysel çalışma Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde, Yr.Doç.Dr. Gözen Bereket'in danışmanlığında yürütülmüştür.

Bu çalışmada, yakın ilgi ve yardımlarının esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendiren Danışman'ım Yr.Doç.Dr. Gözen Bereket'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarında Kimya Bölümü Laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağlanan Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Cemil Öğretir'e teşekkür ederim.

Bilgilerinden faydalandığım Kimya Bölümü'ndeki Sayın öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Model maddelerimi doktora çalışmasında sentezleyen Sayın Dr. Şeref Demirayak'a teşekkür ederim.

Yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarıma, tezimin daktilo edilmesini gerçekleştiren Serpil Göleci'ye teşekkür ederim.

Temir Ali Demir

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı	1
2. BU KONUDA YAPILAN ÇALIŞMALAR	3
3. ASİT BAZ KAVRAMLARI	12
3.1. Susuz Ortam ve Çözücü Karışımlarında Asit Baz Dengeleri	13
3.2. Su Çözücü Karışımlarındaki pKa Değerlerinden Sudaki pKa Değerlerini Bulabilmek İçin Çeşitli Ekstrapolasyon Yöntemleri	23
3.3. Çözücülerin Sınıflandırılması	25
3.3.1. Amhiprotik çözücüler	25
3.3.2. Aprotik çözücüler	26
3.4. Çözücü Seçerken Dikkat Edilmesi Gereken Noktalar	27
3.5. Bu Çalışmada Kullanılan Çözücülerin Özellikleri	28
3.5.1. Su	28
3.5.2. Alkoller	29
3.5.2.1. Metanol ve izopropil alkol	29
3.5.2.2. t-butil alkol	30
3.5.3. Dimetil formamid	30
3.5.4. Dimetil sulfoksit	30

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
4. TİTRASYONDA KULLANILAN METODLAR	31
4.1. Potansiyometrik Metodlar	31
4.2. Spektrofotometrik Metodlar	32
4.3. Konduktometrik Metodlar	33
4.4. Potonsiyometrik Metodla Dönüm Noktası Tayin Yöntemleri	33
4.4.1. Türev Yöntemi	33
4.4.2. Gran Yöntemi	34
5. DENEL BÖLÜM	39
5.1. Çözücülerin Saflaştırılması	39
5.1.1. Alkollerin saflaştırılması	39
5.1.2. Dimetil sulfoksitin saflaştırılması ..	39
5.1.3. Dimetil formamidin saflaştırılması ...	39
5.2. Sodyum Hidroksit Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması	39
5.3. Titrasyon Düzeneginde Kullanılan Aletler	39
5.4. Bu Çalışmada Kullanılan Model Maddeler	40
6. DENEYSEL ÇALIŞMA	
6.1. Su Çözücü Karışımlarının Dielektrik Sabitinin Hesaplanması	42
6.2. Türev Yöntemiyle Dönüm Noktası Tayini ve Yarı Nötralizasyondan p_s Ka Bulunması	43
6.3. Gran Yöntemiyle Dönüm Noktası Tayini	
6.4. Model Maddelerin Çözücü Karışımlarındaki pH ve E(Mv) Değerleri ve Titrasyon Eğrileri	53
7. SONUÇ VE TARTIŞMA	83
7.1. Model Maddelerin Çeşitli Çözücü Karışımlarından Bulunan p_s Ka Değerlerinden Sudaki pKa Değerlerinin Bulunması	89
KAYNAKLAR DİZİNİ	101

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Türev yöntemiyle dönüm noktası tayini	33
4.2. Gran yöntemiyle 0,1M HCl'tin 0,1M NaOH'le titrasyonunda (v_e) dönüm noktası tayini	36
6.1. 2,2'- Bibenzimidazolün % 40 t-butil alkol % 60 su karışımında türev yöntemiyle dönüm noktası tayini	45
6.2. 2,2'- Bibenzimidazolün % 60 t-butil alkol % 40 su karışımındaki titrasyon eğrisi	47
6.3. 2,2'- Bibenzimidazolün % 80 t-butil alkol % 20 su karışımındaki titrasyon eğrisi	49
6.4. 5,5'-Dikloro-2,2'- bibenzimidazolün % 60 DMF % 40 su karışımında gran yöntemiyle dönüm noktası tayini	51
6.5. 2,2'- Bibenzimidazolün % 40 metanol % 60 su karışımındaki titrasyon eğrisi	56
6.6. 2,2'- Bibenzimidazolün % 60 metanol % 40 su karışımındaki titrasyon eğrisi	56
6.7. 2,2'- Bibenzimidazolün % 80 metanol % 20 su karışımındaki titrasyon eğrisi	57
6.8. 5,5'-Dimetil-2,2'- bibenzimidazolün % 60 metanol % 40 su karışımındaki titrasyon eğrisi	57
6.9. 5,5'-Dimetil-2,2'- bibenzimidazolün % 80 metanol % 20 su karışımındaki titrasyon eğrisi	58
6.10. 5,5'-Dikloro-2,2'- bibenzimidazolün % 60 metanol % 40 su, % 80 metanol % 20 su karışımlarındaki titrasyon eğrileri	58
6.11. 2,2'- Bibenzimidazolün % 40 izopropil alkol % 60 su karışımındaki titrasyon eğrisi	62
6.12. 2,2'- Bibenzimidazolün % 60 izopropil alkol % 40 su karışımındaki titrasyon eğrisi	62
6.13. 2,2'- Bibenzimidazolün %80 izopropil alkol % 20 su karışımındaki titrasyon eğrisi	63
6.14. 5,5'-Dimetil-2,2'- bi benzimidazolün % 40 izopropil alkol % 60 su karışımındaki titrasyon eğrisi	63
6.15. 5,5'-Dimetil-2,2'- bi benzimidazolün % 60 izopropil alkol % 40 su karışımındaki titrasyon eğrisi	64
6.15. 5,5'-Dimetil-2,2'- bi benzimidazolün % 80 izopropil alkol % 20 su karışımındaki titrasyon eğrisi	64

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.16. 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün % 80 izopropil alkol % 20 su karışımındaki titrasyon eğrisi	64
6.17. 5,5'-Dikloro-2,2'-bibenzimidazolün % 40 izopropil alkol % 60 su, % 60 izopropil alkol % 40 su ve % 80 izopropil alkol % 20 su karışımlarındaki titrasyon eğrileri	65
6.18. 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün % 40 t-butil alkol % 60 su karışımındaki titrasyon eğrisi	68
6.19. 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün % 60 t-butil alkol % 40 su karışımındaki titrasyon eğrisi	68
6.20. 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün % 80 t-butil % 20 su karışımındaki titrasyon eğrisi	69
6.21. 5,5'-Dikloro-2,2'-bibenzimidazolün % 40 t-butil alkol % 60 su karışımındaki titrasyon eğrisi	69
6.22. 5,5'-Dikloro-2,2'-bibenzimidazolün % 60 t-butil alkol % 40 su ve % 60 t-butil alkol % 20 su karışımlarındaki titrasyon eğrileri ...	70
6.23. 2,2'-Bibenzimidazolün % 60 DMSO % 40 su karışımındaki titrasyon eğrisi	74
6.24. 2,2'-Bibenzimidazolün % 80 DMSO % 20 su karışımındaki titrasyon eğrisi	74
6.25. 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün % 40 DMSO % 60 su karışımındaki titrasyon eğrisi	75
6.26. 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün % 60 DMSO % 40 su karışımındaki titrasyon eğrisi	75
6.27. 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün % 80 DMSO % 20 su karışımındaki titrasyon eğrisi	76
6.28. 5,5'-Dikloro-2,2'-bibenzimidazolün % 60 DMSO % 40 su karışımındaki titrasyon eğrisi	77
6.29. 5,5'-Dikloro-2,2'-bibenzimidazolün % 80 DMSO % 20 su karışımındaki titrasyon eğrisi	77
6.30. 2,2'-Bibenzimidazolün % 60 DMF % 40 su ve % 80 DMF % 20 su karışımlarındaki titrasyon eğrileri	81
6.31. 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün % 40 DMF % 60 su, % 60 DMF % 40 su ve % 80 DMF % 20 su karışımlarındaki titrasyon eğrileri	81

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.32. 5,5'-Dikloro-2,2'---bibenzimidazolün % 60 DMF % 40 su ve % 80 DMF % 20 su karışımlarındaki titrasyon eğrileri	82
7.1. 2,2'- Bibenzimidazolün su metanol p _s Ka değerlerinin çözücü oranına karşı çizilip % 0 metanol oranına ekstrapolasyonu	90
7.2. 2,2'- Bibenzimidazolün su izopropil alkol karışımlarındaki p _s Ka değerlerinin çözücü oranına karşı çizilip % 0 izopropil alkol oranına ekstrapolasyonu	90
7.3. 2,2' -Bibenzimidazolün su t-butil alkol karışımlarındaki p _s Ka değerlerinin çözücü oranına karşı çizilip % 0 t-butil alkol oranına ekstrapolasyonu	91
7.4. 5,5'-Dimetil-2,2'- bibenzimidazolün su metanol karışımlarındaki p _s Ka değerlerinin çözücü oranına karşı çizilip % 0 metanol oranına ekstrapolasyonu	91
7.5. 5,5'-Dimetil-2,2' - bibenzimidazolün su izopropil alkol karışımlarındaki p _s Ka değerlerinin çözücü oranına karşı çizilip % 0 izopropil alkol oranına ekstrapolasyonu	92
7.6. 5,5'-Dimetil-2,2' - bibenzimidazolün su t-butil alkol su karışımlarındaki p _s Ka değerlerinin çözücü oranına karşı çizilip % 0 izopropil alkol oranına ekstrapolasyonu	92
7.7. 5,5'-Dikloro-2,2' - bibenzimidazolün su izopropil alkol ve su t-butil alkol karışımlarındaki p _s Ka değerlerinin çözücü oranına karşı çizilip % 0 izopropil ve t-butil alkol oranına ekstrapolasyonu	93
7.8. 2,2' - Bibenzimidazolün su metanol, su izopropil alkol ve su t-butil alkol karışımlarındaki p _s Ka değerlerinin, 1/D çiziminden sudaki pKa'ya ekstrapolasyonu	95
7.9. 5,5'-Dimetil-2,2' - bibenzimidazolün su-metanol, su izopropil alkol ve su t-butil alkol karışımlarındaki p _s ka değerlerinin 1/D karşı çiziminden sudaki pKa'ya ekstrapolasyonu	96
7.10. 5,5'-Dikloro-2,2'- bibenzimidazolün su izopropil alkol ve su t-butil alkol karışımlarındaki p _s Ka değerlerinin 1/D karşı çiziminden sudaki pKa'ya ekstrapolasyonu	97

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.11. 2,2' - Bibenzimidazol ve 5,5'-dimetil-2,2' - bibenzimidazolün su metanol, su izopropil alkol ve su t-butil alkol karışımlarındaki $p_s K_a + \log H_2O$ yun 1/D ye karşı çizimi	99
7.12. 5,5'-Dikloro-2,2' - bibenzimidazolün su izopropil alkol ve su t-butil alkol karışımlarındaki $p_s K_a + \log H_2O$ yun 1/D ye karşı çizimi	100

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı karboksilik asitlerin sudaki pKa ları ve % 80 DMSO teki p _s Ka ları	6
2.2. Subtitue asetik asit ve fenolün % 80 DMSO % 20 su karışımındaki p _s Ka değerleri	7
2.3. Anilinyum iyonlarının değişik dielektrik sabitine sahip çözücülerdeki pKa değerleri	8
2.4. Subtitue benzoik asit, fenol ve asetik asitin amhiprotik çözücülerdeki pKa değerleri	9
3.1. Bazı çözücülerin özellikleri	27
4.1. 0,1 M HCl tin 0,1 M NaOH ile titrasyon verileri ve hesaplamalar	35
6.1. Çözücü karışımlarının hesaplanan dielektrik sabitleri	43
6.2. 2,2'- Bibenzimidazolün % 40 t-butil alkol % 60 su karışımında türev yöntemi ile dönüm noktası tayini	44
6.3. 2,2'- Bibenzimidazolün % 60 t-butil alkol % 40 su karışımında türev yöntemi ile dönüm noktası tayini	46
6.4. 2,2'- Bibenzimidazolün % 80 t-butil alkol % 20 su karışımında türev yöntemi ile dönüm noktası tayini	48
6.5. 5,5'-Dikloro-2,2'- bibenzimidazolün % 60 DMF % 40 su karışımında Gran yöntemiyle dönüm noktası tayini	50
6.6. 2,2'- Bibenzimidazolün metanol su karışımlarında pH ve E(mv) değerleri	53
6.7. 5,5'-Dimetil-2,2'- bibenzimidazolün metanol su karışımlarında pH ve E(mv) değerleri	54
6.8. 5,5'-Dikloro-2,2'- Bibenzimidazolün metanol su karışımlarında pH ve E(mv) değerleri	55
6.9. 2,2'- Bibenzimidazolün izopropil alkol su karışımlarındaki pH ve E(mv) değerleri	59
6.10. 5,5'-Dimetil-2,2'- bibenzimidazolün izopropil alkol su karışımlarında pH ve E(mv) değerleri .	60
6.11. 5,5'-Dikloro-2,2'- bibenzimidazolün izopropil alkol su karışımlarındaki pH ve E(mv) değerleri	61
6.12. 5,5'-Dimetil-2,2'- bibenzimidazolün t-butil alkol su karışımlarındaki pH ve E(mv) değerleri	66

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
6.13. 5,5'-Dikloro-2,2' - bibenzimidazolün t-butil alkol su karışımlarındaki pH ve E(mv) değerleri	67
6.14. 2,2' - Bibenzimidazolün DMSO su karışımlarındaki pH ve E(mv) değerleri	71
6.15. 5,5'-Dimetil-2,2'- bibenzimidazolün DMSO su karışımlarındaki pH ve E(mv) değerleri	72
6.16. 5,5'-Dikloro-2,2'- bibenzimidazolün DMSO su karışımlarındaki pH ve E(mv) değerleri	73
6.17. 2,2'- Bibenzimidazolün DMF su karışımlarındaki pH ve E(mv) değerleri	78
6.18. 5,5'-Dimetil-2,2'- bibenzimidazolün DMF su karışımlarındaki pH ve E(mv) değerleri	79
6.19. 5,5'-Dikloro-2,2' - bibenzimidazolün DMF su karışımlarındaki pH ve E(mv) değerleri	80
7.1. 2,2' - Bibenzimidazolün su çözücü karışımlarındaki p _s Ka değerleri	83
7.2. 5,5'-Dimetil-2,2' - bibenzimidazolün su çözücü karışımlarındaki p _s Ka değerleri	83
7.3. 5,5'-Dikloro-2,2' - bibenzimidazolün su çözücü karışımlarındaki p _s Ka değerleri	84

SİMGELELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
D	Dielektrik sabiti
γ	Tuz aktiflik katsayısı
γ_+	Transfer aktiflik katsayısı
G^0	Standart serbest enerji
R	Gaz sabiti
T	Sıcaklık
N	Avagadro sayısı
e	Elektron yükü
r	İyon yarıçapı
μ	Kimyasal potansiyel
E	Potansiyel (mv) olarak
K_{SH}	Autoprotolisis sabiti
V	Hacim
t	Tersiyer
o	Orta
p	Para
m	Meta
F	Faraday sabiti
$p_s Ka$	Çözücü karışımlarındaki pKa değerleri
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
DMSO	Dimetil sulfoksit
DMF	Dimetil formamid

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı

Sulu ortamda birçok maddenin asitlik ve bazlık sabitleri bilinmesine rağmen, çözücü karışımlarında ve susuz ortamda bilinmemektedir. Maddelerin çözücü karışımlarında ve susuz ortamda asitlik ve bazlık sabitlerinin bilinmesinde bilimsel ve teknik bakımdan büyük yarar vardır. Ayrıca birçok madde suda az çözüldüğünden veya hiç çözünmediğinden bu maddelerin özellikleri hakkında çok az şeyler bilinmektedir. Böyle maddeleri çözücü karışımı veya susuz çözücülerde çözerek titrasyonları mümkündür.

Asit baz reaksiyonlarında suyun iyi bir çözücü olması, dielektrik sabitinin büyüklüğü, bol ve ucuz oluşu ve canlılar için tehlikesiz bir çözücü olması sulu ortam titrasyonlarının ön planda yer almasına sebep olur. Fakat birçok maddenin suda az çözünmesi veya hiç çözünmediği durumda, su ile reaksiyon verdiği durumda, suyun amfoter özelliği nedeniyle asit ve bazların kuvvetlerini belirli aralıklarla sınırladığından ve farklı iki asit veya baz grubu aynı molekül üzerinde iken sulu ortamda bir birinden bağımsız titre edilemediğinde çözücü karışımları veya susuz ortam titrasyonları tercih edilir. Kuvvetli ve çok kuvvetli asit ve bazlar sulu ortamda suyun dengeleme etkisi nedeniyle aralarındaki kuvvet farkı ortadan kalkmaktadır. Fakat çözücü karışımları veya susuz ortam titrasyonları kuvvetli ve çok kuvvetli asit ve bazlar arasındaki kuvvetlilik farklarını ortaya koyma bakımından önemlidir.

Çözücü karışımları veya susuz ortam titrasyonlarında çok daha geniş pH aralığında çalışmalar mümkün olduğundan sulu ortamda tek tek tayinleri mümkün olmayan asit ve bazların karışımlarının bile tayinleri mümkündür.

Çözücü karışımları veya susuz ortam titrasyonları organik kimya, petrol kimyası, eczacılık alanlarında ve ilaç endüstrisinde aktif madde tayininde uygulanmaya başlanmıştır.

İlaç endüstrisinde ilacın dağılımı, taşınması, reseptörlere bağlanması ve metabolizma olaylarında benzimidazol çekirdeği içeren maddelerin önemi büyüktür.

Bu bilgiler ışığında suda az çözünen 2,2'-Bibenzimidazol ve türevlerinin su çözücü karışımları içinde asitlik bazlık özelliklerini aydınlatmak amacıyla bu çalışma yapılmıştır.

Bu çalışmada potansiyometrik titrasyon yöntemiyle suda çözünmeyen veya az çözünen maddelerin su çözücü karışımları içinde asitlik bazlık sabitlerini tayin etmek için su çözücü karışımları kullanarak değişik değerlerde dielektrik sabitine sahip çözücü elde etmek, çözücünün asitlik bazlık kuvvetini modifiye etmek, değişik hidrojen bağı oluşturma yeteneğinde çözücü elde edilerek uygun titrasyon ortamı geliştirmek ve maddelerin asitlik bazlık sabitlerine çözücü etkisini görebilmek amacıyla yapılmıştır.

2. BU KONUDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

Çözücü karışımları ve susuz çözücülerde asit baz titrasyonları ile yapılan çalışmalar 1925'lere kadar gider. Bu çalışmalarla ilgili bazı örnekler verilmiştir.

Zayıf elektrolitlerin alkol su karışımları içerisinde ayrışması, adı altında bir dizi makale yayınlamış, alkol-lerin, hem asitlik hem de bazlık kuvvetini azalttığını vurgulamış, örneğin; % 60 metanol % 40 su karışımında asitlerin pKa değerlerinin (1) birim arttığını, bazların pKa değerlerinin 0,5 azaldığını bulmuştur (Mizutani, 1925).

18 Alifatik ve aromatik aminin değişik miktarlarda alkol içeren çözeltideki pKa değerlerini azalan alkol derişimine karşı çizmişler, bu şekilde elde edilen doğrulardan, değişik aminler değişik eğime sahip olmasına karşın % 0 alkol derişimine ekstrapole etmenin mümkün olduğunu ve ekstrapolasyon yönteminin aminin sudaki çözünürlüğü az olduğu zaman, % 10-% 20 alkol-su karışımında pKa değerleri bulunmadığı durumlarda yetersiz olduğunu vurgulamışlardır (Hall and Sprinkle, 1932).

Anilin, metilanilin, dimetil anilin'in etanol-su karışımı içerisinde p_sKa değerlerini incelemişler, etanol miktarı arttıkça anilin ve türevlerinin bazlıklarının azaldığını bulmuşlardır (Gutbezahl and Grunwald, 1953).

Alifatik amin ve azo boyalarının, metanol-su karışımlarında pKa değerlerinde düzensizlikler gözlemişlerdir (Deligny et al, 1961).

Bu düzensizlikleri, kimyasal maddelerin sudaki çözünme özelliklerinin farklılığını dikkate alarak çözümlenmişler, sudaki pKa değerleri ile kısmi sulu çözücüdeki p_sKa değerleri arasındaki farkın (ΔpKa) dağılma katsayısı (D^x) ile ilişkili olduğunu aşağıdaki formülle belirtmişlerdir.

$$\Delta pK_a = \log D_{H^+}^X + \log D_B^X - \log D_{BH^+}^X \quad (2.1)$$

Lipofilik özelliği fazla olan türün daha büyük dağılma katsayısına sahip olduğunu, bu nedenle iyonun su molekülleriyle ve lipofilik özelliği fazla olan türün sudan daha düşük dielektrik sabitine sahip çözücü moleküllerinin oluşturduğu kafesle sarılabileceğini vurgulamışlar, B çok fazla lipofilik ve BH^+ lipofilik özellik göstermediği durumlarda büyük bir pKa değeri beklenebileceğini ve maddenin organik çözücüde suya oranla daha çok çözünmesi gerektiğini belirtmişlerdir (Kolthoft et al., 1938).

Grunvald and Berkowitz (1951), asitlerde benzer şekilde davranırlar. Benzoik asit suda asetik asitten 4 kez daha kuvvetli olduğu halde % 20 Etanolde 2.5 kez kuvvetli ve % 50 etanolde aynı kuvvette olduğunu saptamışlardır.

Benet and Goyan (1967), çözücü karışımlarındaki $p_s K_a$ değerlerinden, sudaki pKa değerlerini bulmak için % 100 uygun yöntemin mevcut olmadığını belirtmiş, aynı zamanda su-metanol karışımlarında cam elektrodun davranışlarının en iyi olması nedeniyle çözücüdeki pKa değerlerinden, sudaki pKa değerini elde etmek için en uygun çözücü olabileceğini önermişlerdir.

Bazı çalışmacılar ise Shedlovsky (1962), çözücü-su karışımındaki $p_s K_a$ değerlerinin çözücü oranlarına karşı çizilip extrapolasyonundan sudaki pKa değeri elde etme yöntemi yerine $p_s K_a + \log[H_2O]$ değerini $\frac{1}{D}$ karşı çizerek bu şekilde pKa değerleri elde etmeyi önermiştir. ($p_s K_a$ değerleri su çözücü karışımından elde edilen pKa değerleridir.)

İlaç sanayisinde az çözünür maddelerin çözücü karışımlarında titrasyonu yapılmaktadır. Burada amaç çözücü karışımlarındaki $p_s K_a$ dan sudaki pKa bulmak değil ancak ilaçların fizyolojik davranışları ile ilişkisi olan $p_s K_a$ değerine göre sıralamaktır.

Simon (1964), 4:1 oranında, metoksi etanol-su karışımında yüzlerce maddenin $p_s K_a$ değerlerini bulmuştur. Bu

değerlerin ilaç dizaynı için önemli olduğunu vurgulamıştır.

G. Ritzoulis et al. (1983), metanol-su karışımları içinde 3,5-dinitro, 2-kloro, 4-nitro ve 2,4-dikloro benzoik asitin konduktometrik olarak titrasyonunu yapmışlardır. Metanol oranı arttıkça asidin kuvvetinin azaldığını bulmuşlardır.

Çözücü karışımı metanol yönünden fazlalaştıkça proton transfer mekanizmasında farklılık gözlemiştir. Su oranı % 10 dan fazla olduğu durumlarda hidrojen iyonunun solvasyonu su-metanol karışımında sudan farklı olmaz. Hidrojen iyonu su molekülleri ile solvate olmuştur. Çözücü karışımlarındaki pKa değerleri "Born eşitliğinden" $(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_{su}})$ karşı çizilmesi doğrusal olmalıdır. 3,5 dinitro benzoik asitte doğrusallık gözlenmiş diğerlerinde sapmalar gözlenmiştir.

Bu maddelerin sudaki asitlik sıraları:

2-kloro, 4-nitro > 2,4-dikloro > 3,5 dinitro

Metanol-su karışımında ise 3,5 dinitro, 2,4 dikloro benzoik asitten daha kuvvetli olduğunu vurgulamışlardır.

Georgi and Budevsky (1977), % 80 DMSO % 20 H₂O karışımında mono karbonik asitlerin pKa değerini bulmuşlar. Sudaki pKa değerleri ile karşılaştırmışlardır.

Çizelge 2.1. Bazı karbonik asitlerin sudaki pKa ları ve % 80 DMSO teki pKa ları

Asit	Karbon sayısı	pKa _(DMSO)	pKa _(H₂O)	ΔpKa
Formik asit	1	6,46	3,75	2,71
Asetik asit	2	8,02	4,76	3,26
Propionik asit	3	8,40	4,87	3,53
n-Buturik asit	4	8,48	4,82	3,66
İso Buturik asit	4	8,57	4,86	3,71
n-Valerik asit	5	8,53	4,86	3,67
Iso Valerik asit	5	8,57	4,78	3,79
Caprik asit	10	8,57	-	-
Pentadekonoik asit	15	8,68	-	-
Stearik asit	18	8,73	-	-

Çizelge 2.1.de görüldüğü gibi karbon atomu sayısı arttıkça asitlikleri azalmıştır. Ortalama olarak $\Delta pKa = (pKa)_{SH} - (pKa)_{su} \approx 3,5$ civarındadır. % 80 DMSO % 20 su karışımı asitin kuvvetini yaklaşık 3,5 pKa birimi kadar azalttığını bulmuşlardır.

DMSO-su karışımının zayıf asitler ve sudaki çözünürlüğü az olan maddeler için uygun bir çözücü olduğunu önermişlerdir.

Çizelge 2.2. Subtitue asetik asit ve fenolün % 80 DMSO % 20 su karışımındaki pKa değerleri

	pKa _{su}	%80 DMSO pKa	ΔpKa
Cl ₂ CHCOOH	1,26	3,87	2,61
ClCH ₂ COOH	2,87	5,69	2,82
CH ₃ COOH	4,76	8,00	3,24
P-CNC ₆ H ₄ OH	7,95	9,83	1,88
P-ClC ₆ H ₄ OH	9,38	11,98	2,60
2,4,6(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ OH	10,88	13,83	2,95
H ₂ O	14,0	18,38	4,38

Anilinyum ve subtitue anilinyum iyonlarının formamid içerisinde ayrışma sabiti Verhoek (1936) tarafından incelenmiştir.

Mandel and Decroly (1964), anilinyum iyonunun ayrışma sabitini değişik sıcaklıkta incelemişlerdir.

Acharya and Nayak (1983), anilinyum iyonlarının formamid içerisindeki pKa'sının sudaki pKa dan daha büyük olduğunu bulmuşlardır. Bu netice yukarıda bahsedilen araştırmacıların bulgularına ters yönde olduğundan, anilinyum iyonunun değişik sıcaklıklarda yeniden ölçmeye çalışmışlardır.

Çizelge 2.3. Anilinyum iyonlarının değişik dielektrik sabitine sahip çözülerdeki pKa değerleri

İyon	Su D=78	Formamid D=109,5	Metanol D=33	Etanol D=24	Asetik asit D=6,2
AnH ⁺	4,58	5,10	6,0	5,7	-
o-NO ₂ AnH ⁺	-0,29	0,84	0,4	-0,7	-2,03
m-NO ₂ AnH ⁺	2,50	3,05	-	-	-
p-NO ₂ AnH ⁺	1,02	1,77	-	-	-0,36

Mukho Padhyay and Nayak (1980), formamid içerisinde potansiyometrik olarak p-toluidinyum ve p-hidroksi Anilinyum iyonlarının 9 değişik sıcaklıkta pKa değerlerini bulmuşlar. Bulunan pKa değerleri sıcaklık arttıkça azaldığını bulmuşlar. Formamid içerisinde çözünürlüklerinin az olduğu görülmüştür. pKa değerleri $\frac{1}{D}$ ile Born eşitliği gereğince doğrusal olması gerekirken değildir (Bkz. s. 15).

Formamiddeki pKa değerleri, sudaki pKa değerlerinden daha büyük bulmuşlar, bunu suyun formamide göre bazik olmasına bağlamışlardır.

(Chantooni and Kolthoff (1979), substitue benzoik asit, fenol ve asetik asit, t-butanol, izo-propil alkol ve n-hexyl alkol içerisinde asitlik kuvvetlerinin farklılanmasını incelemişlerdir.

Çizelge 2.4. Subtitue benzoikasit, fenol ve asetik-
asitin Çeşitli çözücülerdeki pKa
değerleri

	MeOH	EtOH	izopropil alkol	t-butil alkol	H ₂ O
CH ₃ COOH	9,7	10,3	11,3	14,2	4,73
ClCH ₂ COOH	7,8	8,2	9,2	12,2	2,81
Cl ₂ CHCOOH	6,3	7,3	7,8	10,2	1,30
C ₆ H ₅ COOH	9,4	10,1	-	15,1	4,21
4NO ₂ C ₆ H ₄ COOH	8,3	8,9	9,6	12,0	3,45
3NO ₂ 4ClC ₆ H ₃ COOH	8,1	-	9,3	11,7	3,20
3,5(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ COOH	7,4	-	8,3	10,6	2,82
3NO ₂ C ₆ H ₄ OH	12,0	-	12,6	17,1	8,3
4NO ₂ C ₆ H ₄ OH	11,0	-	11,1	14,4	7,16
3,5(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ OH	10,2	-	10,8	13,4	6,9

Bu çözücülerin hepsi oldukça düşük dielektrik sabitine sahiptirler. t-Butanol ve izopropil alkol normal alkollerden daha zayıf hidrojen bağı yapıcılarıdır. t-Butil alkolün asit kuvvetini farklılandırma yeteneği aprotik çözücüler ölçüsündedir.

Çözücülerin asitlik kuvvetini farklılandırma yeteneği, çözücüdeki pKa değerlerinin sudaki pKa değerlerine karşı çizilmesinden elde edilen doğrunun eğimi ile belirlendiği şekilde tanımlanmıştır.

Bu eğimler benzoikasit, fenol ve asetik asit için,

Suda	1	1	1	
Metanolde	1,3	1,1	1,0	
İzo-propil alkolde	2	1,4	1,0	
t-Butil alkolde	3,1	2,1	1,1	bulmuşlardır.

Harlow and Bruss (1958), fenol, o-kloro fenol, m-nitro fenol ve o-nitro fenol, benzen içerisinde potansiyometrik titrasyonunu yapmışlardır. m-Nitro fenolün potansiyometrik titrasyonunda çift dönüm noktası gözlemlenmiştir. m-Nitro fenol moleküller arası hidrojen bağı oluştururken o-nitro fenol molekül içi hidrojen bağı oluşturmaktadır. Nanpolar çözücülerde homokonjugasyon olabilirken, hidrojen bağı oluşturan çözücülerde homokonjugasyon gözlenmez. m-Nitro fenolde homokonjugasyon nedeniyle çift dönüm noktası gözlenmektedir.

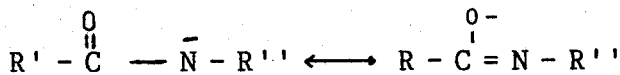
Karboksilik asitler asetik asit, formikasit ve trikloro asetik asit benzen içerisinde titre edildiğinde çift dönüm noktası gözlenmiştir.

Di bazik fenoller benzen içerisinde titre edildiğinde, hidroksil grupları birbirine hidrojen bağı oluşturacak konumda olduğu zaman tek dönüm noktası gözlenmiştir. Hidrojen bağı oluşturacak konumda olmadığı zaman çift dönüm noktası gözlenmiştir.

Sprengling (1954), Chatterjee'den (1968) Bazı fenolik reçineleri benzen izo-propil alkol karışımında titre etmiştir. Molekülde hidroksil gruplarından bir tanesinin asidik karakter taşıdığını görmüştür. Bu asidik karakterin molekül içi hidrojen bağından kaynaklandığını önermiştir.

Böyle moleküllerde kademeli nötralizasyon görülemez. Ancak hidroksil gruplarının kademeli nötralizasyonu uygun çözücü ve titrant seçilmesi ile olanaklı olabileceğini önermiştir.

Cylde (1980), karbamat, laktam; üre gibi böcek öldürücü ilaçların azotlu aktif maddelerini tayin etmek için zaman alıcı analitik yöntemler kullanmak yerine aşağıdaki reaksiyon gereğince,



R': R Karboksilikasit amid.

R': RO Karbamat

R': R₂N Üre

zayıf asit gibi davranan bu maddeleri susuz çözücülerde potansiyometrik olarak kısa sürede kantitatif tayin etmenin olanaklı olduğunu bulmuşlardır.

Önen ve Saraç (1986), su içerisinde pKb değeri 12 den küçük olan zayıf bazların kloro benzen içerisinde potansiyometrik olarak titre etmişlerdir. Kloro benzenin zayıf baz karışımlarını ayırt etmek için uygun olduğunu ancak pKb değeri 12 den büyük olanlar için kloro benzenin uygun bir çözücü olmadığını vurgulamışlardır.

Kömür ve petrolün piroliz ürünü olan zayıf bazların ise kloro benzen aseton karışımı içinde titrasyonunun uygun olduğunu bulmuşlar.

3. ASİT BAZ KAVRAMLARI

Arrhenius Teorisi: Çözeltinin asitliğini hidrojen iyonları ile bazlığını da hidroksil iyonları varlığı ile açıklar. Nötralleşmeyi de su ve tuz oluşumu şeklinde tanımlar. İyonlaşma derecesi de elektrolitik iletkenlikle açıklandığında asit baz kuvveti elektrolitik iletkenlikle ölçülmektedir.

Bu görüş, bu nedenle asit ve bazların iyonlaşma teorisi olarak ta anılır. Ancak bazı maddeler örneğin; Kalay IV klorür çözeltileri kaydedeğer miktarda hidrojen iyonu içermedikleri halde bazlarla organik çözücülerde titrasyonu mümkündür. Dolayısıyla iyonlaşma bir madde için asitlik ve bazlık karakterinin her zaman için ölçüsü değildir.

Hantzsch (1923), perklorik asit, HCl asit, nitrik asit gibi kuvvetli asitlerin sudaki kuvvetleri aynı fakat eter kloroform gibi organik çözücülerde asitlik kuvvetlerinin farklı olduğunu bulmuştur. Asitlik ve bazlık özelliklerine çözücünün etkisini ilk defa ortaya atmıştır.

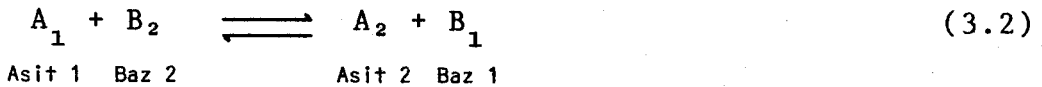
Bronsted ve Lowry teorisi: 1923 yılında Bronsted ve Lowry asit baz reaksiyonlarında çözücünün rolünü açıklamak üzere bu teoriyi geliştirmişlerdir.

Proton verebilen maddelere asit, proton alabilen maddelere baz olarak tanımlamışlardır. Bu reaksiyonlar asit baz ve proton kombinasyonundan oluşmaktadır.



Asit ve onun bazı konjuge çift oluşturur.

Bronsted ve Lowry'nin ortak fikri ise (3.1) eşitliğinde verildiği gibi asitler kendiliğinden ayrışmayıp onun yerine (2 eşitliği) gereğince konjuge çiftiyle etkinleşerek proton vermesidir.



A_1 asidi ne kadar kuvvetli A_2 asidi zayıfsa (3.2) eşitliğindeki reaksiyon o ölçüde sağa kayar.

Kuvvetli asit protonu rahatlıkla verirken, kuvvetli bazda protonu zayıf baza göre daha kuvvetli bağlar.

Bu durumda kuvvetli asitin konjuge bazı zayıftır. Zayıf asit ve bazın konjugeleri kuvvetlidir.

Bronsted ve Lowry bu durumda asidik ve bazik karakterliğini, çözeltilinin asidik ve bazik karakteri yerine molekülün asidik ve bazik karakterlerini ortaya koymuştur. Asitlik ve bazlığı birbirine bağlamış ve çözücülerini de sınıflandırmışlardır (Bronsted and Lowry, 1923).

Lewis Teorisi: 1923 yılında G.N. Lewis asit ve bazların elektronik teorisini ortaya atmıştır. Buna göre elektron çifti verebilen maddelere baz, elektron çifti alıp koordine kovalent bağ oluşturursa asit olarak tanımlamıştır.

Nötralleşmede asit ve bazın koordine kovalent bağ oluşturmak üzere biraraya gelmesidir. İyonlaşma ise olmayabilir (Lewis, 1923).

3.1. Susuz Ortam ve Çözücü Karışımlarında Asit Baz Dengeleri

Sudan başka çözücülerdeki titrasyonlar uygulama yanında teorik öneme sahiptir. Asit baz reaksiyonlarında çözücünün etkin rolü vardır.

Çözücünün etkisi dielektrik sabiti, asidik ve bazik özelliği, çözünen madde ile çözücü etkileşimi açısından önemlidir.

Sudan başka çözücülerde çözünen maddelerin asit baz özelliklerini incelemek için, hidrojen iyonu aktifliğini dikkate alıp, değişik çözücülerdeki aktifliklerini karşı-

laştırmak gerekir. Maddelerin değişik çözücülerdeki hidrojen iyonunun aktifliklerini karşılaştırabilmek için (i) türünün γ_i aktiflik katsayısını irdelemek gerekir.

$$\gamma_i = \gamma \cdot \gamma_+ \text{ dir} \quad (3.1.3)$$

γ tuz aktiflik katsayısı veya Deybe-Huckel eşitliği ile verilen elektrostatik iyon-iyon etkileşimini içeren terimdir.

γ_+ transfer aktiflik katsayısı olup iki farklı çözücüdeki iyon çözücü etkileşim farkını belirtir. Ortam aktiflik katsayısı veya ortam etkisi ayrıca partision veya dağılma katsayısı adını alır.

Eşitlik (3.1.3) de γ terimi iyonlar yahut parçacıklar arasındaki etkileşimin ölçüsüdür. γ_+ ise çözücü değiştirmenin etkisinin ölçüsüdür.

Çözünen madde derişimi sıfıra yaklaştıkça γ değeri birim değere yaklaşır. $\gamma_i = \gamma_+$ olur. Bu değer her bir çözünen çözücü çifti için verilen sıcaklıkta sabit bir değere ulaşır.

γ_+ değeri çözünen maddenin çözücüdeki standart serbest enerjisi ile referans çözücüdeki standart serbest enerjisi arasındaki fark ile aşağıdaki eşitlikle orantılıdır.

$$G_{i(\text{çözücü})}^{\circ} - G_{i(\text{Referans çözücü})}^{\circ} = RT \ln \gamma_+ \quad (3.1.4)$$

Referans çözücüde $\gamma_+ = 1$ olmalıdır.

Transfer aktiflik katsayısındaki fark, dielektrik sabitindeki farklılıktan kaynaklanan spesifik olmayan etkileşimden ve çözücü ile çözünen madde arasındaki spesifik etkileşimden kaynaklanır.

Bu iki faktör birbirinden ayrı düşünülmemeyeceği halde, her iki faktörü ayrı ayrı ele alınması daha kolaylık sağlar.

Transfer aktiflik katsayısına, dielektrik sabitinin elektrostatik veya spesifik olmayan etkisi, ($z_i e$) yükünde (r) yarıçapındaki yükün, değişik dielektrik sabitine sahip çözücülerde transfer sonucu açığa çıkan serbest enerji değişimi ile hesaplanabilir.

Born eşitliğine göre bir mol elektrolit gaz fazından (D) dielektrik sabitine sahip çözücüye transfer edildiğinde meydana gelen serbest enerji değişimi aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$$\Delta G = -\frac{Ne^2}{2} \left(1 - \frac{1}{D}\right) \left(\frac{z_+^2}{r_+} + \frac{z_-^2}{r_-}\right) \quad (3.1.5)$$

N : Avagadro sayısı,

e : Elektron yükü,

r : Çözeltideki iyon yarıçapı,

Dielektrik sabiti (D_1) olan ortamdan, Dielektrik sabiti (D_2) olan ortama transfer edilmiş serbest enerji değişimi aşağıdaki gibidir.

$$\Delta G = -\frac{Ne^2}{2} \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}\right) \left(\frac{z_+^2}{r_+} + \frac{z_-^2}{r_-}\right) \quad (3.1.6)$$

$z_+ = z_-$ ve $r_+ = r_-$ olan elektrolitler için eşitlik aşağıdaki hale gelir.

$$\Delta G_{\pm} = \frac{Nz_{\pm}^2 e^2}{r} \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}\right) \quad (3.1.7)$$

$$\Delta \mu = -\Delta G_{\pm} = RT \ln \gamma_{\pm}^2 \quad (3.1.8)$$

$\Delta \mu$ = Kimyasal potansiyel

$$\text{Log} \gamma_{\pm} = \frac{Nz_{\pm}^2 e^2}{2 \cdot 2,303RT r} \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}\right) \quad (3.1.9)$$

R : 8,3145.10 erg sn/derece mol.

r : Kristal yarı çapı

Transfer aktiflik katsayısına spesifik çözücü çözünen madde etkileşimini ve proton transfer reaksiyonlarını ele alalım.

Analitik kimyada asit baz tanımları için en uygun tanım, Bronsted asit baz reaksiyonları tanımıdır ki konjuge asit baz çiftleri aşağıdaki reaksiyonla verilmektedir.



Yukarıdaki proton içeren asit baz yarı reaksiyonu, elektron içeren redoks yarı reaksiyonuna benzer. Protonlar elektronlar gibi serbest halde bulunmaz. Asit, protonunu kabul edecek baz olduğu sürece ayrışabilir.

Asit baz reaksiyonları için iki konjuge asit baz çifti var olmalıdır.

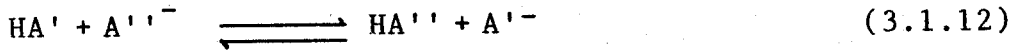
Bazı asit baz çiftlerinde HA'nın azalan asitliğine ve A⁻'nin artan bazlığına göre sıralanmıştır.

<u>Asit</u>		<u>Baz</u>
HA	⇌	A ⁻ + H ⁺
HClO ₄	⇌	ClO ₄ ⁻ + H ⁺
CH ₃ OOH ⁺	⇌	CH ₃ COOH + H ⁺
H ₃ O ⁺	⇌	H ₂ O + H ⁺
CH ₃ COOH	⇌	CH ₃ COO ⁻ + H ⁺
NH ₄ ⁺	⇌	NH ₃ + H ⁺
H ₂ O	⇌	OH ⁻ + H ⁺
Et-OH	⇌	EtO ⁻ + H ⁺
NH ₃	⇌	NH ₂ ⁻ + H ⁺
OH ⁻	⇌	O ₂ ⁻² + H ⁺

Asit baz yarı reaksiyonlarında HA nın termodinamik asitlik sabiti, termodinamik bazlık sabitinin tersidir.

$$K_{\text{Asit}} = \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HA}}} = \frac{1}{K_{\text{baz}}} \quad (3.1.11)$$

Tam asit baz reaksiyonu için iki asit baz reaksiyonunu doğru bir şekilde birleştirilmelidir.



Reaksiyonun denge sabiti,

$$K_{\text{denge}} = \frac{a_{\text{HA}''} \cdot a_{\text{A}'^-}}{a_{\text{HA}'} \cdot a_{\text{A}''^-}} = K'_{\text{asit}} \cdot K_{\text{baz}} \quad (3.1.13)$$

SH çözücüsü konjuge çiftlerden bir tanesinin rolünü oynar. Aşağıdaki asit baz reaksiyonu elde edilir.



HA asitinin SH çözücüsü içerisindeki iyonlaşma sabiti aşağıdaki gibidir.

$$K_i = \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{SH}_2^+}}{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{SH}}} = (K_{\text{asit}})_{\text{HA}} \cdot (K_{\text{baz}})_{\text{SH}} \quad (3.1.15)$$

Yukarıdaki eşitlik çözücü bazlığının, çözünen maddenin asitiğine olan etkisini gösterir. Bu eşitliğin asit baz reaksiyonlarında direk kullanımı azdır. K_{asitlik} ve $K_{\text{bazlık}}$ mutlak ölçüm metodu yoktur.

İki asitin iyonlaşma sabitlerini SH çözücüsü içerisinde mukayese edelim.

$$\frac{K'_i}{K''_i} = \frac{(K_{\text{asit}})_{\text{HA}'} \cdot (K_{\text{baz}})_{\text{SH}}}{(K_{\text{asit}})_{\text{HA}''} \cdot (K_{\text{baz}})_{\text{SH}}} \quad (3.1.16)$$

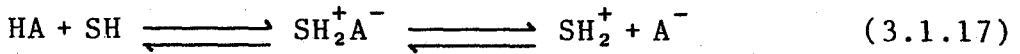
Çözücünün bazlığı birbirini götürür. (3.1.15) eşitliği asit baz reaksiyonlarını tam olarak açıklamaya yetmez.

(3.1.14) reaksiyonunun iki basamakta oluştuğu söylenebilir.

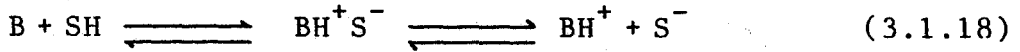
Birinci basamak proton transferi veya iyon çifti oluşturma basamağı, ikinci basamak serbest iyon oluşturma basamağıdır.

Bu iki basamağı aşağıdaki gibi ifade edebiliriz.

Asit için,



Baz için,

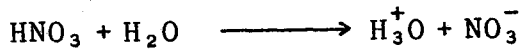
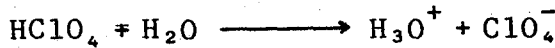
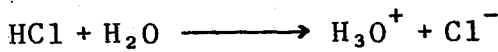


A^- ve SH_2^+ gibi serbest iyonların derişimi veya aktifliği çok önemlidir. Dielektrik sabiti yüksek olan çözücüler için her iki basamakta denge sağ yöndedir. Dielektrik sabiti küçük çözücülerde durum böyle değildir. İyon çifti oluşturma ve serbest iyon oluşum basamaklarının ayırımı bu durumda önem kazanır. İyon çifti oluşturma basamağının denge sabiti K_{iIP} ve serbest iyon oluşturma basamağının denge sabiti K_{iFI} olarak gösterebiliriz.

Amhiprotik çözücülerin asit ve bazlarla dengeleme etkisi vardır. HA asiti SH_2^+ protonlanmış çözücüsünden daha kuvvetli proton vericisi ise dengeleme yer alabilir.

$HA + SH \rightleftharpoons A^- + SH_2^+$ reaksiyonu tam olarak yürür ve asit solvatize olmuş proton düzeyine dengelenir.

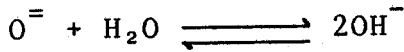
Suda Perklorik asit, Hidroklorik asit ve Nitrik asit H_3O^+ dan daha kuvvetli proton vericisidirler. Dolayısıyla hepsi de H_3O^+ kuvvetine dengelenirler.



Çözücü olarak buzlu asetik asit kullanıldığında $HClO_4$ asitliğinin HCl tin. asitliğinden fazla olduğu gözlenir.

Burada asetik asit farklılandırıcı çözücü olarak davranır. Sudan daha bazik olan sıvı amonyakta ise çözünen asit H_3O^+ iyonundan daha zayıf asit olan NH_4^+ seviyesine dengelenir. Dolayısıyla sıvı amonyakta $HClO_4$ asitliği asetik asit içerisinde olduğundan daha kuvvetli asit olarak davranır.

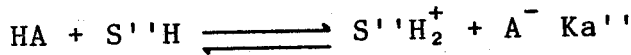
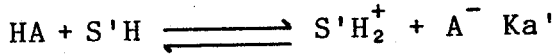
Benzer dengeleme etkisi bazlar içinde gözlenir. Su içerisinde OH^- iyonundan daha kuvvetli olan baz OH^- iyonunun bazlık seviyesine dengelenir. Bu nedenle oksit ve amid iyonları suda aşağıdaki reaksiyon oluştuğu için, kayda değer miktarda gözlenmez.



Sıvı amonyak sudan daha iyi bir şekilde maddelerin bazlık kuvvetlerini farklılandırır.

Buzlu asetik asit içerisinde asetat iyonundan daha kuvvetli bazlar dengelenir.

Dielektrik sabiti büyük olan çözücüler içerisinde asitlerin ayrışma sabiti, çözücünün bazlığına bağlıdır.



$\frac{Ka'}{Ka''}$ oranı $S'H$ ve $S''H$ relatif bazlık derecelerine bağlıdır.

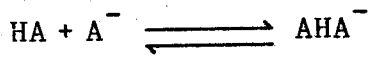
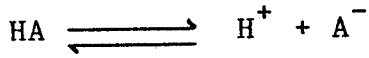
Aynı yük türündeki iki asitin relatif asitliği, dielektrik sabiti birbirine yakın çözücülerdeki kuvveti aynıdır.

Çözücünün asitlik ve bazlığından gelen spesifik etkileşim hidrojen iyonunun transfer aktiflik katsayısına etki eder.

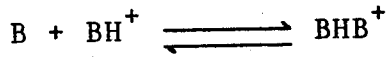
Kantitatif olarak, eğer çözücünün bazlığı sudan fazla ise asidin protonu suya nazaran çözücüye daha kuvvetli tutunacaktır. Aynı derişimdeki asitin aktifliği suyunkinden daha düşüktür. Buna karşılık çözücünün bazlığı daha az ise transfer aktiflik katsayısı daha büyük olur.

Bu tür karşılaştırmaları yaparken dikkatli olmalıyız. Dielektrik sabiti, asitin yük türü önemli spesifik etkiye sahiptir. Konjuge baz içinde aynı şey geçerlidir. Örneğin, asetat iyonu, katyonlarla değişik ölçüde bir araya gelir. Değişik asetat tuzları aynı bazlığı göstermez.

Çözücü ile çözünen madde arasındaki homokonjugasyon etkilerinden sakınmak gerekir. Homokonjugasyon HA asiti ile onun anyonu arasında oluşan kompleksleşme reaksiyonudur.



Homokonjugasyon, bazla onun tuzu arasında da meydana gelebilir.



Solvasyon gücü iyi olan çözücülerde homokonjugasyon oluşumu yerine madde çözücüyle etkileşir. Maddeler homokonjugasyona uğradığında titrasyon eğrilerinde % 50 nötralizasyon bölgelerinde dalgalanmalar olacağından dönüm noktası sıçraması azalır.

Autoprotolisiz sabiti, kendi kendine iyonlaşma sabiti-dir. Çözücülerin iyonlaşma derecesi autoprotolisiz sabiti K_{SH} ile ölçülür.

$$K_{SH} = a_{SH_2} \cdot a_{S^-}$$

K_{SH} bir yerde çözücünün farklılandırma yeteneğinin bir ölçüsüdür. Eğer çözücü büyük K_{SH} değerine sahipse içerisinde değişik kuvvetle asit baz tutmak mümkün değildir. K_{SH} değeri küçük çözücülerde değişik kuvvetle asit ve bazın titrasyonu mümkündür.

Kendi kendine iyonlaşma bir çözücü molekülünün asit diğer çözücü molekülünün baz olarak davrandığı reaksiyonlardır.

Autoprotolisiz sabiti, asitlik ve bazlık kuvveti ve dielektrik sabitiyle hesaplanabilir.

Çözücünün 25 °C de cam elektrodun potansiyeli şu şekilde verilir.

$$E = K + 0,059 \text{ pH}$$

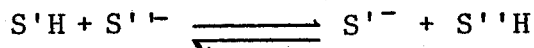
K asitmetri potansiyeli içeren sabittir. Çözücünün solvatize protonunun aktifliği $a_{\text{SH}_2^+}$ olduğundan,

$$\text{pH} = -\log a_{\text{SH}_2^+} \text{ dir.}$$

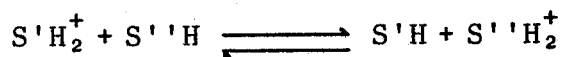
Bu eşitlik pH'nın bir birim değişmesine karşın potansiyelde 59 mv luk bir değişme olacağını gösterir. Daha geniş pH skalasına sahip çözücüler potansiyometrik titrasyonlar için daha geniş mv bölgesine sahip olacaklardır.

Her bir asit baz reaksiyonu için iki asit baz konjuge çifti SH_2^+/SH ve SH/S^- ile ilgilenmeliyiz.

$\text{S}'\text{H}$ ve $\text{S}''\text{H}$ çözücülerin asitliğini mukayese ederken,



Reaksiyonun denge sabitini tayin etmeliyiz. $\text{S}'\text{H}$ ve $\text{S}''\text{H}$ çözücülerinin bazlığını mukayese ederken,



Reaksiyonun denge sabitini tayin etmeliyiz. Örneğin, Etanol ve suyun izo propanol içerisindeki asitlikleri mukayese edilmiştir. Etanolun asitliği suya nazaran 0,95 fazla, bazlığının da suya nazaran 0,0025 fazla olduğunu bulmuştur (Kolthoff, 1931).

Autoprotolisiz sabiti bu durumda aşağıdaki gibi $0,0025 \cdot 0,95 \cdot 10^{-14} = 2,4 \cdot 10^{-17}$ olur. Gerçek değer ise $3 \cdot 10^{-20}$ olup daha düşük bir değerdir. Bunun nedeni dielektrik sabitinin düşük olması nedeniyle çözücü birleşmeleri beklenenden fazla olmasından kaynaklanır.

Dielektrik sabiti düşük olduğu zaman beklenenden fazla assasiasyon meydana gelir. Amonyagın düşük autoprotolisis sabiti (10^{-33}) ve suya oranla daha fazla bazlık özelliğini dengeler. Amonyagın dielektrik sabiti ise (22) dir.

Buzlu asetik asitin suya nazaran daha fazla asidik özelliği vardır. Dielektrik sabiti 6,13 gibi küçük bir değerde olması nedeniyle autoprotolisisiz sabiti düşüktür. Yaklaşık suya yakındır. $pK_{SH} = 14,45$

Formik asit asetik asitten daha asidik olup dielektrik sabiti (62) yüksek olduğundan autoprotolisisiz sabiti yüksek ($pK_{SH} 6.2$) o nedenle formik asit titrasyon ortamı için uygun bir ortam sayılmaz.

Genel olarak sudan daha düşük dielektrik sabatine sahip çözücülerde elektrolitin aktiflik katsayısı düşük, transfer aktiflik katsayısı büyük olur.

Susuz çözücülerde önemli bazı assasiasyon reaksiyonları yer alabilir. İyon çifti oluşturması bunlardan bir tanesidir. İyonun çözücü molekülü ile solvatasyonu, iyonların belirli bir noktada hareketsiz kalmasıdır.

Susuz çözücülerde üçlü dörütlü iyon oluşumuna ilişkin veriler çeşitli yöntemlerle tesbit edilebilir. Susuz çözücü içerisinde HA asidi $2HA \rightleftharpoons (HA)_2$ reaksiyonunda görüldüğü gibi assasiasyon reaksiyonu verirler.

Susuz çözücülerde HA asidi ile onun anyonu A^- solvasyona uğrayarak AHA^- iyonunu oluşturur. Bu da homokonjugasyonun varlığını gösterir.

Hidrojen bağı oluşumu da asasiasyona örnektir.

Hidrojen atomunun kendinden daha elektronegatif (Azot, Oksijen ve Halojenler) atomlarla etkileşimine hidrojen bağı denir. Bu durumda hidrojen atomları bir çift elektron sağlayacak molekül ve anyonlarla hidrojen bağı denilen özel etkileşim gösterirler. Moleküller arası ve molekül içi olmak üzere iki tür hidrojen bağı vardır.

Bir bileşiğin moleküllerinin hidrojen bağı ile bir arada sıvı halde bulunmaları durumunda asiasiyonun varlığı söz konusudur. Bu durumda hidrojen bağının kırılması oldukça fazla enerji gerektirir.

Hidrojen bağı oluşturarak solvasyon asetonitril, DMF, DMSO gibi aprotik çözücülerde çok zayıftır.

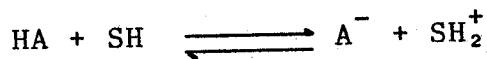
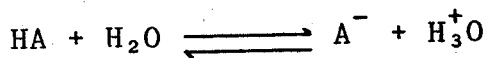
3.2. Su Çözücü Karışımlarındaki pKa Değerlerinden Sudaki pKa Değerlerini Bulabilmek İçin Çeşitli Ekstrapolasyon Yöntemleri

Su çözücü karışımlarındaki pKa değerlerinden sudaki pKa değerlerine geçmek için grafiksel yöntemler önerilmektedir. Bu yöntemlerden bazıları şunlardır:

1. Gookson (1974), su çözücü karışımlarından elde edilen pKa değerlerini çözücü oranına karşı çizerek % 0 çözücü oranına ekstrapole etmiştir. Bu yöntem mantıksal bir yaklaşım olmakla beraber ampirik dayanağının ötesinde teorik bir dayanağı yoktur. Bunun yanında madde % 10 la % 20 çözücü karışımında çözünmezse ve bu oranlarda pKa'sı bulunamadığı durumlarda ekstrapolasyon yöntemi yetersiz kalabilir.

2. Benet and Goyan (1967), ortamın dielektrik sabiti iyonlaşma dengesinde önemli rol oynayabildiği için çözücü karışımlarındaki pKa değerleri ile çözücünün dielektrik sabiti arasında ilişki kurmak iyi bir yaklaşım olabilir.

Su çözücü karışımlarındaki p_sKa dan sudaki pKa'ya geçebilmek için HA asidinin su ve SH çözücüsündeki ayrışması dikkate alınmalıdır.



$$K_a = \frac{[C_A \cdot \gamma_A] [C_{H_3O^+} \gamma_{H_3O^+}]}{[C_{HA} \gamma_{HA}]}$$

$$K_a = \frac{[C_{A_s^-} \cdot \gamma_{A_s^-} \cdot \gamma_{H^+}] [C_{SH_2^+} \cdot \gamma_{SH_2^+} \cdot \gamma_{SH_2^+}]}{[C_{HA_s} \cdot \gamma_{HA_s} \cdot \gamma_{HA_s}]}$$

$$\frac{K_a}{s K_a} = \frac{\gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$$

her iki tarafın log. alındığında,

$$p_s K_a - pK_a = \log \frac{\gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$$

$p_s K_a - pK_a$ transfer aktiflik katsayıları ile orantılı olacaktır.

Transfer aktiflik katsayısı da Boron eşitliği ile verilen elektrostatik etkileşim dikkate alan $\frac{1}{D}$ ile orantılı spesifik olmayan etkileşim ve spesifik etkileşimden ibarettir. Elektrostatik etkileşimin baskın olduğu düşünülürse,

$$p_s K_a - pK_a = 121,6 \left(\frac{1}{r_{H^+}} + \frac{z_A^2}{r_A} - \frac{z_{HA}^2}{r_{HA}} \right) \left(\frac{1}{D_{SH}} - 0,0128 \right)$$

Su çözücü karışımlarındaki $p_s K_a$ değerleri $\frac{1}{D}$ karşı çizilip ekstrapolasyondan sudaki pK_a değeri bulunabilir. Dielektrik sabitindeki küçük değişim aralıkları için $p_s K_a$ nın $\frac{1}{D}$ ile değişimi doğrusaldır. Bu nedenle su çözücü karışımındaki $p_s K_a$ nın $\frac{1}{D}$ ye karşı çiziminden sudaki pK_a ya ekstrapole edilebilir.

Örneğin; su aseton karışımlarında dielektrik sabiti 78 - 64 arasında değişir. $p_s K_a$; $\frac{1}{D}$ ile doğrusaldır.

Daha geniş aralıkta dielektrik sabitine sahip çözücülerde $p_s K_a$ nın $\frac{1}{D}$ ile değişimi doğrusal olmayabilir.

Örneğin; dielektrik sabiti 78 - 33 arasında olan alkol su karışımlarıyla, dielektrik sabiti 78 - 9 arasında deği-

şen Dioksan su karışımlarında pK_a 'nın $\frac{1}{D}$ ile değişiminde belirli ölçüde sapmalar gözlenir.

Dielektrik sabiti 50 den büyük su-çözücü karışımlarında spesifik etkileşimi dikkate almamak bir ölçüde mümkün olmaktadır.

$p_s K_a$ değerinin $\frac{1}{D}$ karşı çizildiğinde doğrusallık elde edilemediği durumlarda $p_s K_a + \log H_2O$ değerlerinin $\frac{1}{D}$ karşı çiziminin daha iyi doğrusallık görülebileceği (Yasuda, 1943) tarafından önerilmiştir. Suyun protona karşı ilgisi çözücüye nazaran daha fazladır. Dolayısıyla ekstrapolasyonda su derişiminde dikkate almayı önermiştir.

$p_s K_a + \log H_2O$ nun $\frac{1}{D}$ karşı çizimi D'nin 50 den büyük değerler için doğrusal olup çözücü karışımındaki $p_s K_a$ dan sudaki pK_a 'ya geçmenin $\pm 0,06$ birim sınırında mümkün olduğunu önermiştir.

3.3. Çözücülerin Sınıflandırılması

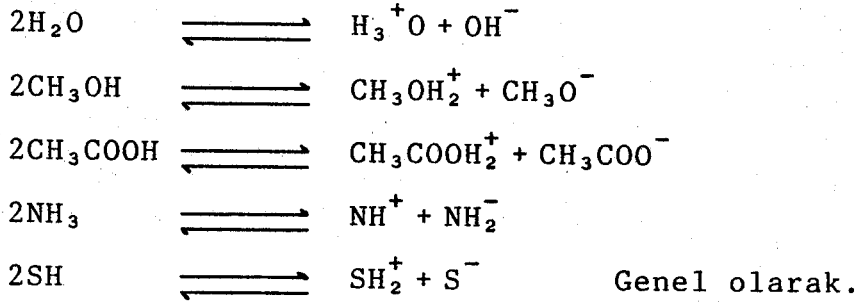
Çözücülerini amhiprotik ve aprotik karakterde iki gruba ayırabiliriz.

3.3.1. Amhiprotik çözücüler

Kendi içlerinde iyonlaşır veya autoprotolize uğrarlar. Bu çözücüler kendi aralarında üç gruba ayrılırlar.

- i. Asidik olanlar: CF_3COOH , $HCOOH$, CH_3COOH , C_3H_7COOH ve H_2SO_4
- ii. Bazik olanlar: $H_2N-CH_2CH_2NH_2$, $C_4H_9NH_2$ ve NH_3 .
- iii. Nötral olanlar: CH_3-OH , C_2H_5OH , $CH_3-CHOH-CH_3$, $HOCH_2CH_2-OH$ $HOCH_2CH_2OCH_3$ tür.

Bu çözücülerin autoprotoliz dengeleri şu şekilde gösterilir.



Burada SH_2^+ solvate olmuş proton, S^- de çözücünün konjuge bazıdır.

Autoprotoliz sabiti K_{SH} şu şekilde gösterebiliriz.

$$K_{\text{SH}} = [\text{SH}_2^+] [\text{S}^-]$$

3.3.2. Aprotik çözücüler

Bunlar son derece inerttirler. Çözdüğü maddenin asitliği ve bazlığını etkileyen ve kendi içlerinde bir dengeye varamayan çözücülerdir. Dimetil sulfoksit, dimetil formamid, pridin, dioksan, benzen, ksilen, toluen, kloroform, nitrobenzen bu çözücülere örnek olarak verilebilir.

Çizelge 3.1. Bazı çözücülerin özellikleri

Çözücü	Dielektrik Sabiti D	Autoprotolysis sabitini $pK_{(SH)}$	Kaynama nok.	Erime nok.	Yoğunluk g/ml
Asetik asit	6,1	14,45	118	16,5	1,050
Asetonitril	36,0	32,2	82	-45	0,777
Kloroform	4,8	-	61	-64	1,498
D.M.F.	36,7	18,0	153	-61	0,944
D.M.S.O.	46,7	33	189	18	1,101
Etanol	24,3	19,5	78	-117	0,789
Etilendiamin	12,9	15,3	117	8,5	0,900
Formamid	109	16,8	69	-94	0,659
Metanol	32,6	16,7	65	-98	0,792
Nitrometan	35,8	-	101	-29	1,131
Piridin	12,3	-	115	-42	0,987
Toluen	2,38	-	111	-95	0,868
Su	78,3	14,0	100	0	0,9982

3.4. Çözücü Seçerken Dikkat Edilmesi Gereken Noktalar

Asit baz reaksiyonlarında çözücünün aktif rolü vardır. Bunları şöyle sıralayabiliriz.

1. Çözücünün dielektrik sabiti büyük olmalıdır.
2. Küçük autoprotoliz sabitine sahip olmalıdır. Titrasyonlarda geniş potansiyel bölgesi sağlamak için bu gereklidir.
3. Çözücünün asidik ve bazik özelliği asit baz titrasyonlarında önemlidir. Zayıf asitlerin titrasyonun-

da zayıf bazik çözücüler, zayıf bazların titrasyonunda zayıf asidik çözücüler kullanılmalıdır.

4. Pekçok maddeyi çözmelidir.
5. Çözücü asidik ve bazik safsızlıklar içermemelidir.
6. Kolayca bulunabilmeli ve ucuz olmalıdır.
7. Çok uçucu ve viskoz olmamalıdır.

3.5. Bu Çalışmada Kullanılan Çözücülerin Özellikleri

3.5.1. Su

$$\text{H}_2\text{O} \quad \text{kn: } 100^\circ\text{C} \quad \text{D: } 78 \quad K_{\text{SH}} = 10^{-14}$$

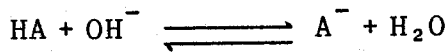
Su oldukça yüksek dielektrik sabitine sahip amhiprotik bir çözücüdür. Su içinde pH skalası, 10^{-14} değerine sahip otoprotolisis sabitinden dolayı 0-14 arasında tayin edilmiştir. Su hem zayıf asit hem de zayıf bazdır. Bir asit H_3O^+ konsantrasyonunu arttırmak için çözücüyle reaksiyon verir. Bir baz OH^- konsantrasyonunu arttırmak için çözücüyle reaksiyona girer.

Zayıf asit ve bazlar suda kısmen iyonlaşırken asitlerin ve bazların kuvvetleri onların iyonlaşma sabitleriyle verilir (K_a , K_b).

Su amfoter özelliği nedeniyle aside karşı baz, baza karşı asit gibi görev yapar.

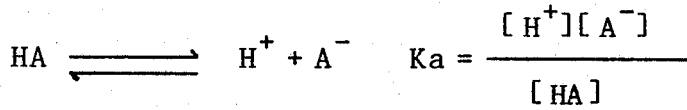
Zayıf asit ve bazın suda asit-baz titrasyonunda denge sabiti (K) zayıf asit ve bazın dissosiasyon sabitine ve çözücünün otoprotolisis sabitine bağlıdır.

Zayıf asit HA'nın kuvvetli bazla titrasyonunda,

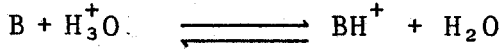


$$K = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{OH}^-][\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} \text{ çarpılırsa,}$$

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[H^+][OH^-][HA]} = \frac{K_a}{K_{su}}$$



Zayıf bir baz B'nin kuvvetli asit ile titrasyonu



$$K = \frac{[BH^+]}{[B][H_3O^+]} \frac{[OH^-]}{[OH^-]} \quad \text{\textcircled{carparsak}}$$

$$K = \frac{[BH^+][OH]}{[B][H_3O^+][OH]} = \frac{K_b}{K_{su}}$$

İyi bir titrasyon için $K \cdot 10^{-8}$ veya daha büyük olmalıdır.

3.5.2. Alkoller

3.5.2.1. Metanol ve izopropil alkol

Metanol: CH_3OH kn: 64,7 D: 33 $K_{SH} = 10^{-16,7}$

İzopropil Alkol $CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ kn: 82,4 D: 1,83 $K_{SH} = 10^{-20,8}$

Alkollerden metanol ve izopropil alkol autoprotolisis sabitinin küçük olması, uçuculuğunun az olması, asitliğinin çok düşük olması, yüksek dielektrik sabitine sahip olmaları asit ve bazların pek çoğunun titrasyonu için mükemmel bir çözücüdür.

Alkoller iyi solvatize özelliklere sahiptir.

Asit ve bazların titrasyonunda homokonjugasyon etkileri gözlenmez.

3.5.2.2. t-butil alkol

kn: 82 °C D: 109,9 $(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$

Karbon atomundaki üç metil grubunun induktif etkisinden dolayı diğer alkollerden daha baziktir. Bu yüzden zayıf asitler t-butil alkolde titre edilebilir. t-butil alkolün solvatize kabiliyeti asitlerin titrasyonu esnasında homokonjugasyonu önleyecek kadar iyidir.

Büyük potansiyel aralığı t-butil alkolün çok küçük autoprotolisis sabitine sahip olduğunu gösterir.

3.5.3. Dimetil formamid (DMF)

kn: 153° D: 27 $K_{\text{SH}}=10^{-18}$ $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$

DMF, pek çok organik maddeyi ve birçok tuzu çözer.

Titrasyon eğrileri tampon bölgede normal keskinliğe sahiptir. Eğer bu bölgede homokonjugasyon etkisi görülmediği durumlarda DMF asitlerin titrasyonu için çok uygundur. Pek çok asit DMF titre edilebilir. Reagent grade DMF oldukça az asidik safsızlıklara sahiptir.

3.5.4. Dimetil sulfoksit

$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}} - \text{CH}_3$ kn: 100 °C D: 46,7 $K_{\text{SH}}=10^{-33}$

DMSO asit baz titrasyonlarında mükemmel bir çözücüdür. DMSO birçok organik ve inorganik maddelerin titrasyonunda oldukça iyi bir çözücüdür. Çeşitli aminlerin titrasyonunda DMSO te iyi neticeler alınır. Auotoprotolisis sabitinin küçük oluşu (10^{-33}) ve dielektrik sabitinin büyük olması DMSO tin analitik uygulamalardaki önemi arttırır.

Saf DMSO çok nem çekici olduğundan DMSO - su karışımı kullanılması uygun olur. % 80 DMSO % 20 su karışımını analitik amaçlar için uygun bir çözücü olduğu önerilmiştir. Asit baz karakterleri bu çözücüde sudakinden farklı olmasına karşın asit baz titrasyonu için oldukça uygun bir çözücüdür.

4. TİTRASYONDA KULLANILAN METODLAR

Asit baz titrasyonlarında en çok kullanılan titrasyon tekniği potansiyometridir. Bunun yanında konduktometrik, spektrofotometrik ve indikatörlerle de titrasyonlar yapılır.

4.1. Potansiyometrik Metodlar

Potansiyometrik olarak dönüm noktasını belirlemek oldukça kolay olduğundan tercih edilir. Genellikle oldukça zayıf asit veya baz karışımları ve bilinmeyen kuvvetteki asit ve baz içeren numuneler için iyi bir metottur.

Potansiyometrik titrasyonlar pH-metre veya direk okuma yapan titrimetrelerle yapılır. pH metreler kullanıldığında pH skalası veya mv skalası kullanılır.

Potansiyometrik metotta cam elektrod en çok kullanılan elektroddur. Konsantrasyonları farklı iki asit çözeltisi özel olarak yapılmış ince bir cam levhayla ayrılırsa, cam levhanın iki yüzü arasında bir potansiyel farkı meydana gelir. Bu potansiyel farkı,

$$E = K - 0,059 \log \frac{a_1}{a_2}$$

kadardır. a_1 ve a_2 çözeltilerin hidrojen iyon aktiflikleri, K bir sabittir. Bu eşitlikten yararlanılarak potansiyometrik olarak pH tayini yapılır.

Bu amaçla çözeltilerden birinin aktifliği örneğin a_2 sabit tutulur. Buna göre,

$$E = K - 0,059 \log a_1$$

$$E = K - 0,059 \text{ pH}$$

K aktivitesi belli bir çözelti alınıp potansiyelinin ölçülmesiyle hesaplanır (Gündüz, 1983).

Cam elektrod çözücülerin büyük bir çoğunluğunda hem asitlerin hem bazların titrasyonu için uygundur. Pek çok

durumda kararlı potansiyel okumalarına çabuçak ulaşır. Kullanılmadığında cam elektrodu su içinde saklamak camın dış yüzünde olabilecek dehidratasyonu önlemek için uygundur. Tekrarlanabilir potansiyeller için bazı çalışmacılar, elektrodu kullanılan çözücüde saklamayı uygun görmüşlerdir. Bu durumda elektrodun çok yavaş dengeye ulaşmasına neden olabilir. Kalomel elektrodta sulu doygun KCl çözeltisi kullanılır. Susuz ortam titrasyonlarında KCl metanol içinde çözerek kullanılmış asitlerin titrasyonunda daha keskin eğriler elde etmişlerdir (Cundiff and Markunas, 1956).

Suda pH metrenin kalibrasyonunda kullanılan tampon çözeltileri su çözücü karışımlarında da pH metrenin kalibrasyonu için kullanmak uygundur (Robinson and Bates, 1964).

4.2. Spektrofotometrik Metodlar

Bu metot, asit baz titrasyonlarında dönüm noktasının tesbitinde kullanılır. Susuz ortamda ve çözücü karışımlarında bu metod iki durumda kullanılır.

- a- Analizlenen madde veya titrasyon sonunda oluşan madde belli bir dalga boyunda absorpsiyon yapması durumunda.
- b- Ortama bir indikatör ilavesiyle absorbansı izleme durumunda.

Aromatik aminlerin UV bölgesinde absorpsiyon yapması ve serbest bazla protonlanmış bazın absorpsiyon maksimumlarının farklı dalga boylarında olmasından yararlanılır. Aromatik aminler bazik formlarının absorpsiyon yaptığı daha uzun dalga boylarında titre edilir. Absorbansa karşı ml'ler grafiğe geçirilir. Aynı şekilde asidik maddelerde titre edilirler (Hummelstedt and Hume, 1960).

Huguchi et al (1956), zayıf bazların indikatör kullanılarak spektrofotometrik titrasyonunu yapmışlardır. İndikatörün asidik ve bazik formlarının oranları titre edicinin miktarına karşı grafiğe geçirilir. Bu doğrunun eğimi madde nin asitliği, bazlığı hakkında fikir verir.

4.3. Konduktometrik Metodlar

Asit baz titrasyonları konduktometrik olarak ta yapılabilir. Bu işlem, konduktometrelerle çözeltinin iletkenliğinin ölçülmesi esasına dayanır. Titrantın ml karşı iletkenlik grafiği çizilir.

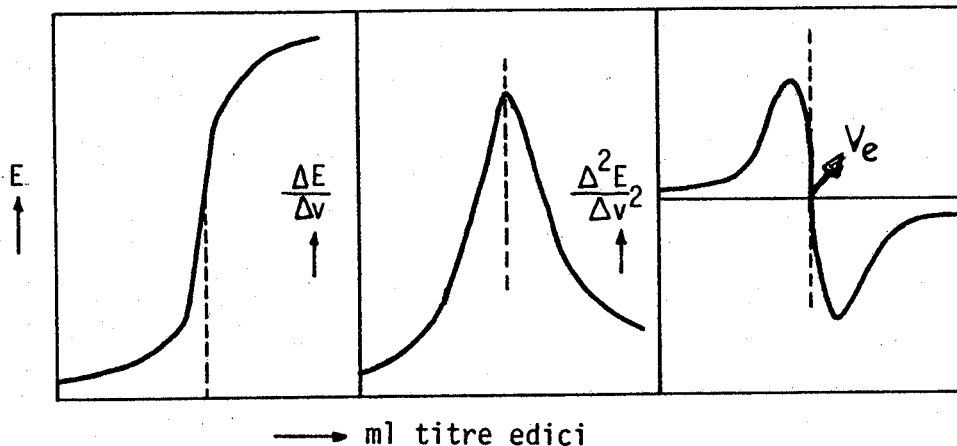
Konduktometrik titrasyon eğrisi, titre edilen maddenin pKa'sına olduğu kadar, çözeltideki iyonların hareketliliğine bağlıdır. Konduktometrik titrasyonlar sadece özel çalışmalar, potansiyometrik ve diğer tekniklerle karşılaştırma yapılacağı durumlar için uygundur (Meus and Dahmen, 1959).

4.4. Potansiyometrik Metotla Dönüm Noktası Tayin Yöntemleri

4.4.1. Türev yöntemi

Potansiyometrik titrasyon verilerinin türevleri alınarak dönüm noktası tayin edilir.

- E-ml veya pH-ml grafiğiyle titrasyon eğrisi çizilir.
- $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ -ml veya $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$ -ml grafiğiyle, birinci türevi alınarak çizilir.
- $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$ -ml veya $\frac{\Delta^2 pH}{\Delta V^2}$ -ml grafiğiyle ikinci türevi alınarak max. ve min. elde edilir. Max. ve min. noktalarının birleştirilmesinde x eksenini belirli bir noktada kesecektir. Bu nokta (V_e) dönüm noktasıdır (Malmstad and Fett, 1954).



Şekil 4.1. Türev yöntemi ile dönüm noktası tayini

4.4.2. Gran yöntemi

Potansiyometrik titrasyonlarda dönüm noktasını tayin etmek için duyarlı bir yöntemdir. (H) başlangıç derişiminde, (V) hacminde bir asitin, (B) derişiminde, (v) hacminde kuvvetli bir bazla titrasyonunda alınan pH veya mv değerlerinden yararlanılarak dönüm noktası tayin edilir.

Kuvvetli asitin kuvvetli bazla titrasyonu (v) hacminin, dönüm noktası (v_e) den daha düşük değerde olduğu zaman $[H^+]$ derişimi aşağıdaki eşitlikle verilir,

$$[H^+] = \frac{VH - vB}{V + v} = \frac{VH(v_e - v)}{v_e(V + v)} = \frac{B(v_e - v)}{V + v} \quad (4.4.1)$$

pH skalası kullanıldığında aşağıdaki fonksiyon kullanılır.

$$\phi = (V + v) [H^+] \gamma_H = (V + v) 10^{-pH} \quad (4.4.2)$$

Potansiyel skalası kullanıldığında aşağıdaki fonksiyon kullanılır.

$$\psi = (V + v) 10^{-\frac{EF}{2,303 RT}} \quad (4.4.3)$$

Dönüm noktası (v_e) den sonra $[H^+]$ derişimi ise,

$$[H^+] = \frac{K_{su}}{[H^+]} = \frac{K_{su}}{[OH^-]} = \frac{K_{su}(V + v)}{B(v - v_e)} \quad (4.4.4)$$

Bazik ortamda kullanılması halinde pH ve potansiyel fonksiyonları ϕ ve ψ yerine ϕ' ve ψ' fonksiyonları kullanılır.

$$\phi' = (V + v) / [H^+] \gamma_H = (V + v) 10^{pH} \quad (4.4.5)$$

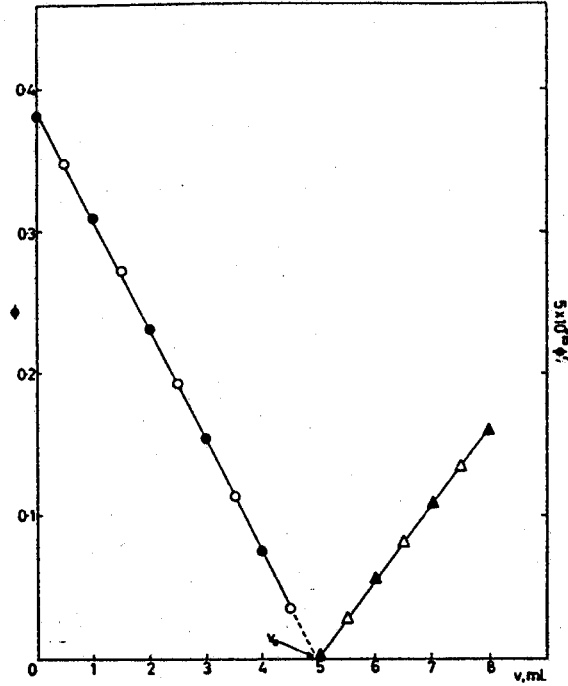
$$\psi' = (V + v) 10^{\frac{EF}{2,303 RT}} \quad (4.4.5)$$

Titrasyon sırasında γ_H , E_j ve K_{su} sabit olursa ϕ ve ϕ' nün v nin doğrusal fonksiyonu olup ϕ_v ϕ'_v x eksenini belirli bir noktada kesecektir. Bu nokta (v_e) dönüm noktasıdır.

Bu yöntemi bir örnekle açıklayalım: 5 ml 0,1 M HCl asit ve 50 ml su karışımı, 0,1 M NaOH ile cam elektrod kullanılarak titre edilmiştir.

Çizelge 4.1. 0,1 M HCl tin 0,1 M NaOH ile titrasyon verileri ve hesaplamalar

v	V + v	pH	$\phi = (V + v)10^{-pH}$
0	55	2,160	0,381
1	56	2,257	0,310
2	57	2,393	0,231
3	58	2,575	0,154
4	59	2,897	0,075
			$\phi' (5 \times 10^{-15})$
5	60	9,828	0,002
6	61	11,268	0,056
7	62	11,549	0,109



Şekil 4.2. Gran yöntemi ile 0,1 M HCl tin 0,1 M NaOH le titrasyonunda dönüm noktası (v_e) tayini

Zayıf asidin kuvvetli bazla titrasyonu

HA asidi çözeltide % 100 ayrışmaz ise çözeltideki $[H^+]$ derişimi aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$[H^+] = \frac{K_a[HA]}{[A^-]} \quad (4.4.7)$$

Eğer titrant MOH şeklinde mono asidik bir baz ise

$$[A^-] = [M^+] + [H^+] - [OH^-] = \frac{vB}{V + v} \quad (4.4.8)$$

$$[HA] = C_A - [A^-] = \frac{VH - vB}{V + v} - [H^+] + [OH^-] \quad (4.4.9)$$

$$\text{Eğer } \frac{vB}{V + v} \gg [H^+] - [OH^-] \quad \frac{VH - vB}{V + v} \gg [H^+] - [OH^-] \quad (4.4.10)$$

$$[H^+] = \frac{Ka(VH - vB)}{vB} = \frac{Ka(v_e - v)}{v} \quad (4.4.10)$$

pH skalası kullanıldığında

$$\tau = v[H^+]_{\gamma_H} = v10^{-pH} = Ka(v_e - v)_{\gamma_H} \quad (4.4.11)$$

Potansiyel skalası kullanıldığında,

$$\theta = v10^{-\frac{EF}{2,303RT}} = Ka(v_e - v)_H 10^{-\frac{(E'_0 + E_1) \cdot F}{2,303RT}} \quad (4.4.12)$$

Dönüm noktasından sonra ($v > v_e$) (4.4.4), (4.4.5)

ve (4.4.6) eşitliğindeki fonksiyonlar kullanılır.

Zayıf asit için $[H^+]$ derişimi başlangıçta bile çok düşük olduğundan E_j ihmal edilebilir. İyonik güç titrasyon sırasında pek fazla değişmez. Ka , Kb ve γ_H yaklaşık sabittir.

τ ve θ (v) nin doğrusal fonksiyonu olup $\tau_v \phi'_v$ ve $\theta_v \psi'_v$ x eksenini bir noktada keser bu nokta (v_e) dönüm noktasıdır.

Gran eğrilerinde doğrusallıktan sapmalar.

1. Asit orta derecede kuvvetli ise (4.4.8) eşitliği ile verilen koşul sağlanmayabilir. Doğrusallıktan sapmalar görülür. $\tau_v \theta_v$ nin doğrusal bölgede (v_e) değeri bulunur.
2. (v) değeri (v_e) değerine yaklaştıkça (4.4.9) eşitliğinde belirlenen koşul sağlanmaz. $\tau_v \theta_v$ nin çizgisel olduğu bölgeler için $\tau = 0$, $\theta = 0$ ekstrapolasyondan bulunur.
3. Asit metal iyonu ile kirlilik içerirse, A^- anyonu ile kompleks oluşturabilir. Bazik bölgede doğrusallıktan sapma CO_3^{2-} olduğu zaman gözlenir.
4. Farklı v değerlerinde gran eğrilerinde sapma görülürse, $[H^+]$ ve $[OH^-]$ derişimlerinin aşırı hallerinin ihmal edilemediğini gösterir. Dönüm noktası civarında eğri doğrusalsa (v_e) değeri bu bölgede alınmalıdır.

5. Kuvvetli baz CO_3^{2-} 'la kirli olduğu zaman ϕ'_v ve ψ'_v fonksiyonları (v_e) bölgesinde doğrusallıktan sapar.

$$v_e = \frac{V \cdot H}{B} \text{ dir. } B = [\text{OH}^-] + [2\text{CO}_3^{2-}] \text{ olur.}$$

Eğer ϕ'_v ve ψ'_v fonksiyonları belirli v değerlerinde doğrusal ise x eksenini $v_e' = \frac{V \cdot H}{B'}$ değerinde kesecektir. Burada B' toplam $[\text{OH}^-]$ derişimidir. Buradan CO_3^{2-} derişimi bulunabilir.

Gran metodunun yararları:

Ölçümde basitlik sağlar. Titrasyon boyunca v deki düzgün artışlar sonucunda potansiyometrik değerler alınabilir. Türev yönteminin aksine gran çizimleri için dönüm noktası civarında çok sayıda okumaya gerek yoktur.

Hesaplardaki basitlik çabuk ve kolaydır. Noktalar hesaplanıp bir kaç dakika içinde çizilebilir.

Çok yönlüdür. Bu yöntem pH aralığının bir kısmı ölçüldüğü zamanda uygulanabilir.

Titrasyon eğrisinin simetrik olmadığı durumlarda Gran yöntemi ile bulunan dönüm noktaları, türev yöntemi ile bulunan dönüm noktalarından daha duyarlıdır (Rossotti and Hazel Rosotti, 1965).

5. DENEL BÖLÜM

5.1. Çözücülerin Saflaştırılması

5.1.1. Alkollerin saflaştırılması

t-Butil alkol, izopropil alkol ve metanol önce kalsiyum oksit ilave edilerek iki saat geri soğutucu altında reflux edildi. Bir gün bekletilerek magnezyum iyot karışımı ile tekrar iki saat geri soğutucu altında reflux edildikten sonra damıtılmıştır.

5.1.2. Dimetil sülfoksitin saflaştırılması

Susuz kalsiyum sülfat ile dört saat geri soğutucu altında reflux edildi. Bir gece bekletilip süzülerek vakum distilasyonunda 30 mmHg ve 88 °C de damıtıldı.

5.1.3. Dimetil formamidin saflaştırılması

1 lt D.M.F ve 100 ml benzen ilave edilerek karıştırıldı. Atmosferik basınçta benzen 70-75 °C distillenerek tamamen alındıktan sonra Baryum oksit ile iki saat geri soğutucu altında reflux edilip süzüldü. Vakum destilasyonunda 30 mmHg ve 75 °C de damıtıldı.

5.2. Sodyum Hidroksit Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması

Distile su kaynatılıp soğutuldu. 10^{-2} Molar sodyum hidroksit çözeltisi hazırlandı. Perklorik asit çözeltisi ile ayarı yapıldı. Perklorik asit çözeltisinin ayarı için susuz sodyum karbonat kullanıldı.

5.3. Titrasyon Düzeneginde Kullanılan Aletler

Bu çalışmada Model 842, Nel marka pH metre, MK: 218 Nüve marka magnetik ısıtıcı karıştırıcı ve ingold marka cam elektrod kullanılmıştır. Ayrıca 1 ml. otomatik büret ve diğer laboratuvar malzemelerinden faydalanıldı.

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

2,2'-Bibenzimidazol, 5,5'-dimetil-2,2'-bibenzimidazol ve 5,5'-dikloro-2,2'-bibenzimidazol suda çözünmediği için suçözücü karışımları içinde potansiyometrik titrasyonları yapılarak pKa'ları bulundu.

Bu maddelerin su-çözücü karışımları içinde 10^{-3} molar ve 25 ml'lik çözeltileri hazırlandı. Bu çözelti magnetik karıştırıcı ile devamlı karıştırılarak ayarı belli sodyum hidroksit çözeltisi ile potansiyometrik titrasyonu yapıldı. Titrasyon verileri her 0,1 ml sodyum hidroksit çözeltisi ilavesinden sonra pH metre kararlı hale geldiği zaman pH ve E (mv) değerleri alındı.

pH veya E değerleri sodyum hidroksitin ml'sine karşı grafiği çizildi. Türev yöntemi ve gran yöntemi ile dönüm noktası tayin edildi. Yarı nötralizasyondan pKa'ları bulundu.

Bu titrasyonlarda belirli oranlarda su çözücü karışımı olarak amhiprotik çözücüler ve aprotik çözücüler kullanıldı.

Amhiprotik çözücülerde yapılan titrasyonlar,

- a) Metanol su karışımı,
- b) İzopropil alkol su karışımı,
- c) t-Butil alkol su karışımı,

Aprotik çözücülerde yapılan titrasyonlar.

- a) Dimetil sulfoksit su karışımı,
- b) Dimetil formamid su karışımı.

Bu karışımlar % 40 çözücü % 60 su, % 60 çözücü % 40 su ve % 80 çözücü % 20 su olarak hacimca hazırlandı. Bu oranlarda model maddelerimizin pKa'ları bulundu.

6.1. Su Çözücü Karışımlarının Dielektrik Sabitinin Hesaplanması

Çözücü karışımlarının (D) dielektrik sabitleri aşağıdaki formüllerle hesaplandı.

$$\delta = \left[\frac{(D_2 - 1)(2D_2 - 1)}{2D_2} - (D_1 - 1) \right] \frac{V_2}{1000}$$

$$V_2 = \frac{M_A}{d}$$

$$C_2 = \frac{V_s \cdot d \cdot 1000}{M_A \cdot V_T}$$

$$D_{ss} = D_{s_1} + \delta \cdot C_2$$

(Hasted , 1973)

V_2 : Molar hacim,

D_2 : Çözücünün dielektrik sabiti,

D_1 : Diğer çözücünün dielektrik sabiti,

C_2 : Molar konsantrasyon,

V_s : Çözücü oranı hacmi,

V_T : İki çözücünün toplam hacmi,

d : Yoğunluk,

M_A : Molekül ağırlığı,

δ : Dielektrik sabitindeki artış.

D_{ss} : Karışımın dielektrik sabiti.

Metanol, izo-propil alkol, t-butil alkol, DMSO ve DMF'in % 40 çözücü % 60 su, % 60 çözücü % 40 su ve % 80 çözücü % 20 su oranlarındaki dielektrik sabitleri yukarıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplandı.

Çizelge 6.1. Çözücü karışımlarının hesaplanan dielektrik sabitleri

Çözücüler	Metanol	İzopropil alkol	t-butil alkol	DMSO	DMF
Molekül ağırlığı gr/mol	32	60	74	78,13	73,1
Dielektrik sabitleri D	33	18,3	10,9	45	37
Hesaplanan δ sabiti	-1,798	-4,56	-6,25	-2,24	-3,12
Molar hacim V_2 ml	40,4	76,82	93,79	71,03	77
Karışımın dielek sab.	D_{ss}	D_{ss}	D_{ss}	D_{ss}	D_{ss}
%40 Çözücü					
% 60 su	60,2	54,26	51,3	65,4	61,78
% 60 çözücü					
% 40 su	51,3	42,4	38,00	59,1	53,67
% 80 Çözücü					
% 20 su	42,4	30,5	24,7	52,8	45,56

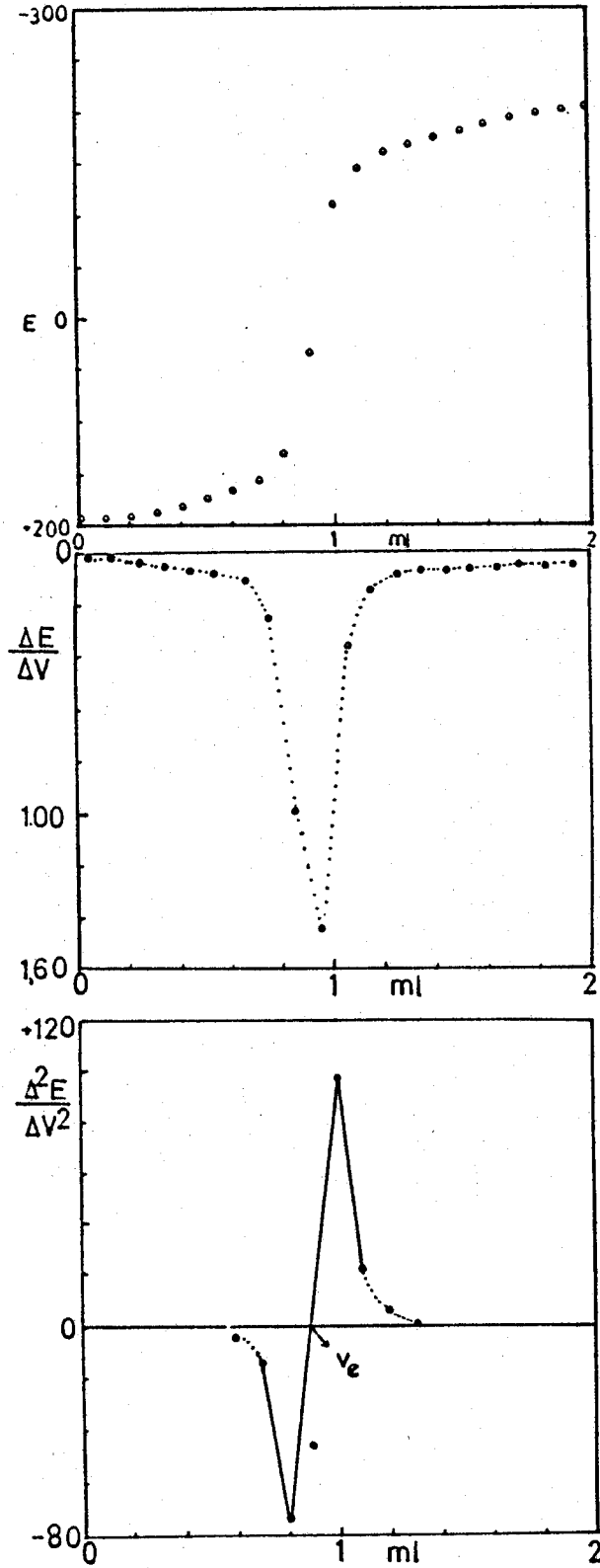
6.2. Türev Yöntemi İle Dönüm Noktası Tayini ve Yarı Nötralizasyondan pK_a Bulunması

Potansiyometrik titrasyonla bulunan pH ve E değerleri türev yöntemi ile dönüm noktası tayini ve yarı nötralizasyondan pK_a 'nın bulunmasına örnek olarak 2,2'-bibenzimidazolün t-butil alkol su karışımlarındaki veriler, hesaplamalar ve şekiller verilmiştir.

Çizelge 6.2. 2,2'-Bibenzimidazolün % 40 t-butil alkol
% 60 su karışımında dönüm noktası tayini

V ml	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$	$\frac{\Delta^2 pH}{\Delta V^2}$	E(mv)	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$
0	3,20	0,6		0,194	-0,02	-
0,1	3,26	0	0	0,192	-0,03	- 1
0,2	3,32	1,0	+4	0,189	-0,04	- 1
0,3	3,42	1,2	+2	0,185	-0,05	- 1
0,4	3,54	1,3	+1	0,180	-0,07	- 2
0,5	3,67	1,4	+1	0,173	-0,07	- 0
0,6	3,81	1,6	+2	0,166	-0,11	- 4
0,7	3,97	4,7	+31	0,155	-0,25	-14
0,8	4,44	18,6	+139*	0,130	-0,98	-73*
0,9	6,30	28,5	+99	0,032	-1,44	-46
1,0	9,15	6,5	-220*	-0,112	-0,36	+108*
1,1	9,80	3,0	-35	-0,148	-0,14	+22
1,2	10,10	1,5	-15	-0,162	-0,08	+ 6
1,3	10,25	1,4	-1	-0,170	-0,07	+ 1
1,4	10,39	1,3	-1	-0,177	-0,07	0
1,5	10,52	1,0	-3	-0,184	-0,06	+ 1
1,6	10,62	1,0	0	-0,190	-0,05	+ 1
1,7	10,72	0,8	-2	-0,195	-0,04	+ 1
1,8	10,80	0,8	0	-0,199	-0,04	0
1,9	10,88	0,8	0	-0,203	-0,04	0
2,0	10,96			-0,207		
2,5	11,35			-0,228		
3,0	11,60			-0,241		

* Max. ve min. değerleri Bakınız sayfa 33



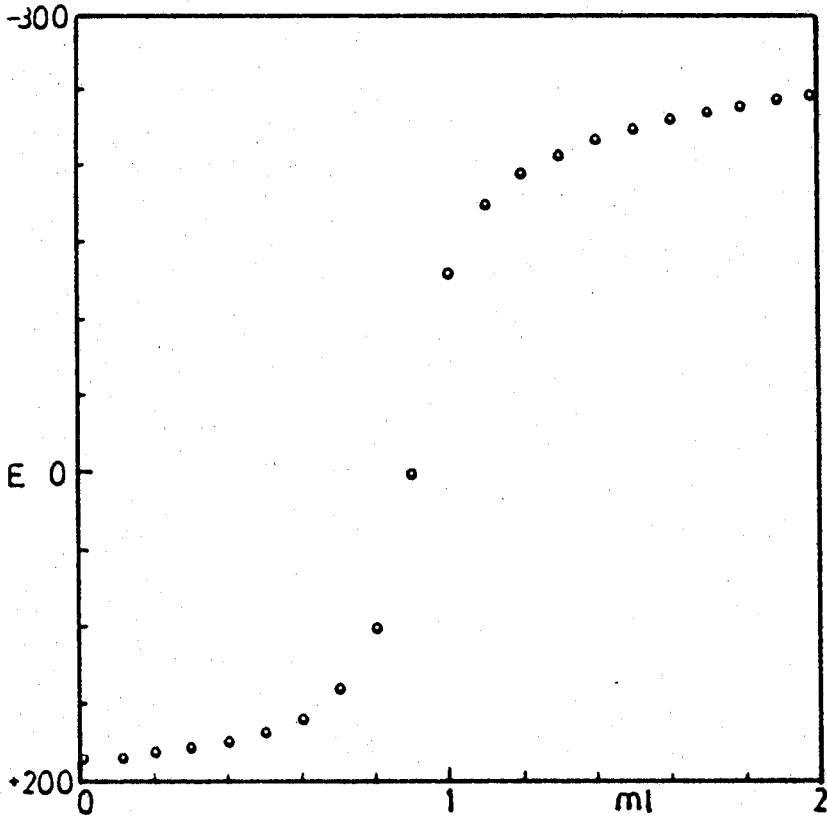
Şekil 6.1. 22'- Bibenzimidazolün % 40 t-butil alkol
% 60 su karışımında türev yöntemiyle
dönüm noktası tayini

$V_e=0,88$ ml Dönüm noktası. Yarı nötralizasyon noktası $\frac{V_e}{2}=\frac{0,88}{2}$
0,44 ml karşılık gelen $pH=p_s Ka=3,59$

Çizelge 6.3. 2,2'-Bibenzimidazolün % 60 t-butil alkol % 40 su karışımında türev yöntemi ile dönüm noktası tayini

V ml	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$	$\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2}$	E(mv)	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$
0	3,40	0,5		0,186	-0,02	
0,1	3,45	0,8	+ 3	0,184	-0,03	-1
0,2	3,53	0,8	0	0,181	-0,03	0
0,3	3,61	0,8	0	0,178	-0,04	-1
0,4	3,69	1,2	+ 4	0,174	-0,04	0
0,5	3,81	1,7	+ 5	0,168	-0,09	-5
0,6	3,98	2,5	+ 8	0,159	-0,19	-10
0,7	4,23	7,7	+ 52	0,140	-0,40	-21
0,8	5,00	20,0	+123*	0,100	-1,00	-60*
0,9	7,00	24,0	+ 40	0,000	-1,30	-30
1,0	9,40	9,7	-143*	-0,130	-0,45	+85*
1,1	10,37	3,8	- 59	-0,175	-0,20	+25
1,2	10,75	2,2	- 16	-0,195	-0,13	+7
1,3	10,97	1,8	- 4	-0,208	-0,09	+4
1,4	11,15	1,6	- 2	-0,217	-0,08	+1
1,5	11,31	1,4	- 2	-0,225	-0,08	0
1,6	11,45	1,1	- 3	-0,233	-0,05	+3
1,7	11,56	0,9	- 2	-0,238	-0,05	0
1,8	11,65	0,9	0	-0,243	-0,04	+1
1,9	11,74	0,6	- 3	-0,247	-0,04	0
2,0	11,80			-0,251		
2,5	12,07			-0,265		
3,0	12,20			-0,272		

* Max. ve min. değerleri Bakınız sayfa 33



Şekil 6.2. 2,2'- Bibenzimidazolün % 60 t-butil alkol % 40 şu karışımındaki titrasyon eğrisi

Hesapla dönüm noktası tayini,

$$\frac{y - y_1}{y_1 - y_2} = \frac{x - x_1}{x_1 - x_2}$$

$$\frac{y + 60}{-60 - 85} = \frac{x - 0,8}{0,8 - 1,0}$$

$$y = 725x - 640$$

$$y = 0$$

$$x = 0,883 \text{ ml}$$

$x = v_e$ dönüm noktası

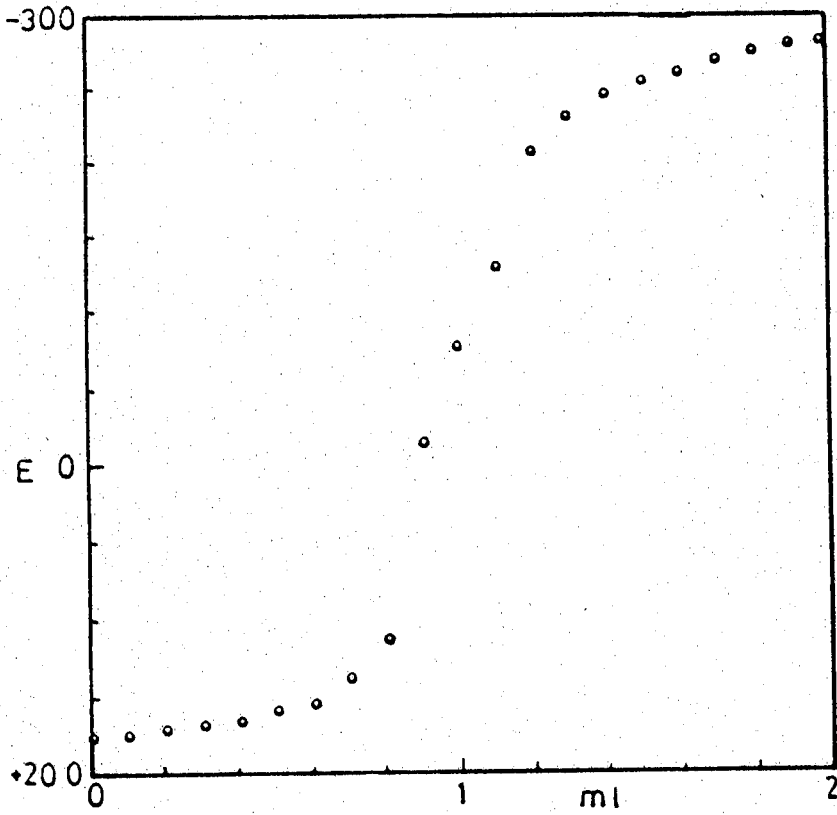
$$\text{Yarı nötralizasyon noktası } \frac{v_e}{2} = \frac{0,883}{2} = 0,4415 \text{ ml}$$

Karşılık gelen $\text{pH} = \text{pK}_a = 3,74$

Çizelge 6.4. 2,2'- Bibenzimidazolün % 80 t-butil alkol
% 20 su karışımında türev yöntemi ile
dönüm noktası tayini

V(ml)	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$	$\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2}$	E(mv)	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$
0	3,56	0,3		0,176	-0,02	
0,1	3,59	0,5	+2	0,174	-0,03	-1
0,2	3,64	0,6	+1	0,171	-0,03	0
0,3	3,70	0,8	+2	0,168	-0,04	-1
0,4	3,78	1,1	+3	0,164	-0,06	-2
0,5	3,89	1,5	+4	0,158	-0,06	0
0,6	4,04	2,2	+7	0,152	-0,14	-8
0,7	4,26	5,2	+30	0,138	-0,26	-12
0,8	4,78	24,2	+190*	0,112	-1,27	-101*
0,9	7,20	12,5	-117	0,015	-0,63	-64
1,0	8,45	10,5	-20	-0,078	-0,52	+11
1,1	9,50	16,5	+60	-0,130	-0,87	-35
1,2	11,15	3,0	-135*	-0,217	-0,17	+70*
1,3	11,45	2,5	-5	-0,234	-0,12	+5
1,4	11,70	2,0	-5	-0,246	-0,10	+2
1,5	11,90	1,5	-5	-0,256	-0,08	+2
1,6	12,05	1,3	-2	-0,264	-0,06	+2
1,7	12,18	1,0	-3	-0,270	-0,06	0
1,8	12,28	0,7	-3	-0,276	-0,04	+2
1,9	12,35	0,7	0	-0,280	-0,03	+1
2,0	12,42			-0,283		
2,5	12,63			-0,292		

* Max. ve min. değerleri Bakınız sayfa 33



Şekil 6.3. 22'- Bibenzimidazol ün % 80 t-butil alkol % 20 su karışımındaki titrasyon eğrisi

$$\frac{y - y_1}{y_1 - y_2} = \frac{x - x_1}{x_1 - x_2}$$

$$\frac{y + 101}{-101 - 70} = \frac{x - 0,8}{0,8 - 1,2}$$

$$y = 427,5x - 443$$

$$y = 0$$

$$x = 1,036 \text{ ml}$$

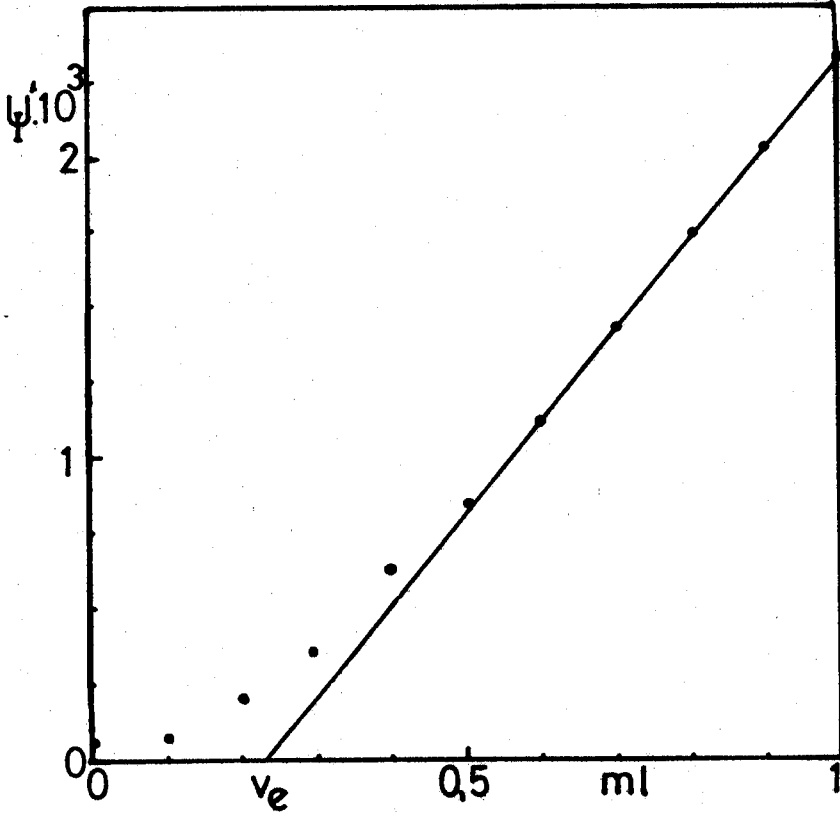
$$v_e = 1,036 \text{ ml}$$

$$\frac{v_e}{2} = 0,518 \text{ ml}$$

$$pK_a = 3,92$$

Çizelge 6.5. 5,5'-Dikloro 2,2'-Bibenzimidazolün % 60 DMF % 40 su karışımında gran yöntemiyle dönüm noktası tayini

V ml	pH	E(mv)	$\Psi' = (V+v) \cdot \frac{EF}{2,303RT}$
0	7,03	+0,003	$2,22 \cdot 10^1$
0,1	7,63	-0,025	$6,64 \cdot 10^1$
0,2	8,10	-0,053	$1,98 \cdot 10^2$
0,3	8,50	-0,070	$3,86 \cdot 10^2$
0,4	8,78	-0,082	$6,19 \cdot 10^2$
0,5	8,92	-0,090	$8,48 \cdot 10^2$
0,6	9,05	-0,097	$1,12 \cdot 10^3$
0,7	9,18	-0,103	$1,42 \cdot 10^3$
0,8	9,28	-0,108	$1,73 \cdot 10^3$
0,9	9,36	-0,112	$2,03 \cdot 10^3$
1,0	9,45	-0,116	$2,38 \cdot 10^3$



Şekli 6.4. 5,5'-Dikloro-2,2'- Bibenzimidazolün
% 60 DMF % 40 su karışımında gran
yöntemiyle dönüm noktası tayini

$V_e = 0,24$ ml Dönüm noktası

$\frac{V_e}{2} = 0,12$ ml Yarı nötralizasyon noktası

Yarı nötralizasyon noktasına karşılık gelen $pH = p_s Ka$
dır. $p_s Ka = 7,73$

6.4. Model Maddelerin Çözücü Karışımlarındaki pH ve E(mv) Değerleri ve Titrasyon Eğrileri

Model maddeler 2,2'- Bibenzimidazol, 5,5'-dimetil 2,2'- Bibenzimidazol ve 5,5'-dikloro 2,2'- Bibenzimidazolün su çözücü karışımlarındaki pH ve E(mv) değerleri ve titrasyon eğrileri.

Çizelge (6.6 - 6.19) ve Şekil (6.5 - 6.31) de verilmiştir.

Bu verilerden bulunan dönüm noktaları ve $p_s K_a$ 'nın bulunmasıyla ilgili grafik ve hesaplamalar verilmemiştir. Sadece bu verilerden bulunan $p_s K_a$ değerleri Çizelge (7.1), (7.2), (7.3)'te verilmiştir.

Çizelge 6.6. 22'- Bibenzimidazolün metanol su karışımlarında pH ve E(mv) değerleri

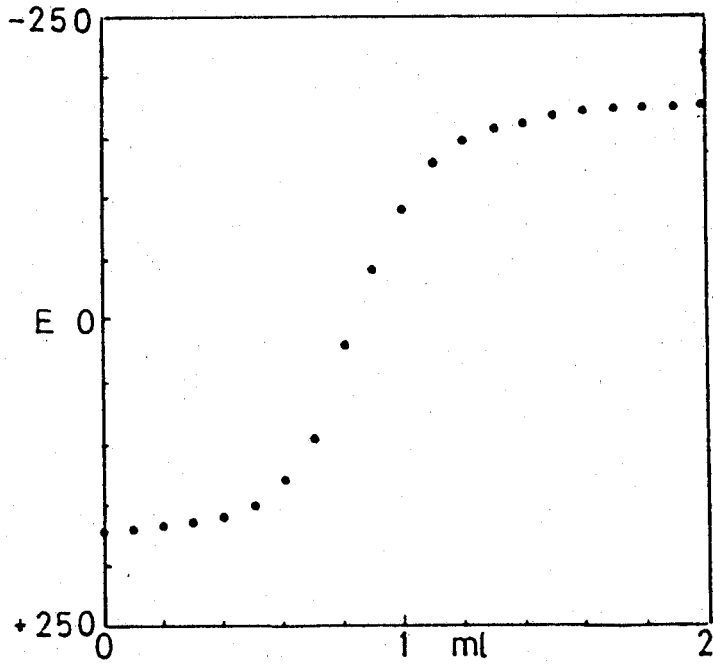
NaOH V(ml)	% 40 Metanol		% 60 Metanol		% 80 Metanol	
	pH	E(mv)	pH	E(mv)	pH	E(mv)
0	3,26	172	3,37	187	3,51	174
0,1	3,32	170	3,42	185	3,60	168
0,2	3,40	167	3,48	183	3,70	162
0,3	3,57	160	3,61	177	6,12	90
0,5	3,77	151	3,75	172	7,40	-10
0,6	4,15	130	3,95	164	8,20	-50
0,7	4,80	95	4,20	152	8,85	-85
0,8	6,60	20	4,80	120	9,65	-118
0,9	7,55	-18	6,70	28	9,95	-132
1,0	8,80	-80	7,50	-25	10,18	-142
1,1	9,60	-131	8,53	-65	10,38	-152
1,2	10,0	-147	9,30	-100	10,54	-160
1,3	10,25	-158	9,62	-118	10,70	-167
1,4	10,35	-162	9,83	-128	10,80	-173
1,5	10,44	-166	10,00	-135	10,88	-177
1,6	10,51	-169	10,14	-143	10,96	-181
1,7	10,56	-172	10,22	-147	11,05	-184
1,8	10,60	-174	10,30	-152	11,12	-187
1,9	10,64	-176	10,38	-156	11,18	-190
2,0	10,68	-178	10,43	-160	11,25	-193

Çizelge 6.7. 5,5'-Dimetil-2,2'- Bibenzimidazolün su metanol karışımlarında pH ve E(mv) değerleri

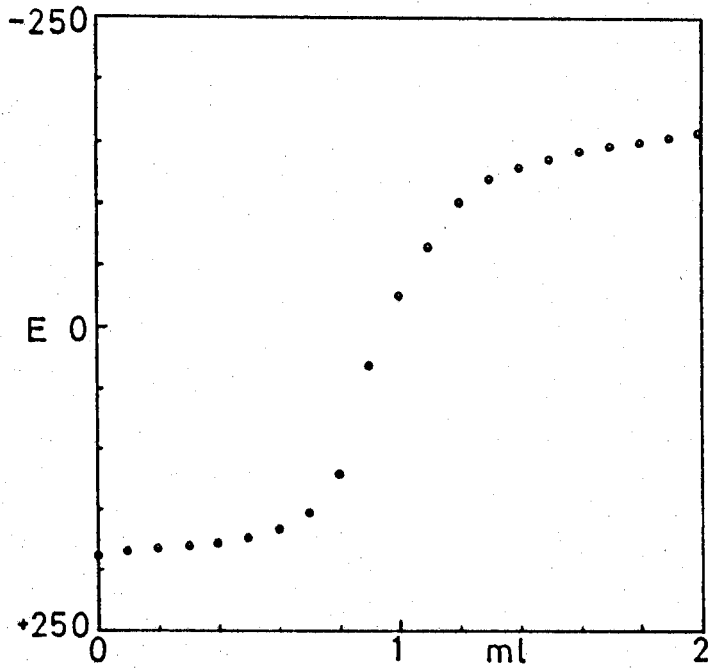
NaOH V(ml)	% 40 Metanol		% 60 Metanol		% 80 Metanol	
	pH	E(mv)	pH	E(mv)	pH	E(mv)
0	Uygun titras-		3,38	195	3,66	186
0,1	yon ortamı		3,44	192	3,70	184
0,2	sağlanama-		3,50	189	3,75	181
0,3	mıştır.		3,58	185	3,80	178
0,4			3,66	181	3,85	175
0,5			3,76	177	3,95	170
0,6			3,95	170	4,15	164
0,7			4,20	160	4,35	154
0,8			4,48	145	4,82	128
0,9			5,20	110	6,40	52
1,0			6,50	35	7,30	7
1,1			7,13	-5	8,00	-26
1,2			7,77	-38	8,80	-66
1,3			8,85	-70	9,50	-100
1,4			9,43	-95	9,90	-120
1,5			9,73	-111	10,10	-132
1,6			9,90	-120	10,27	-140
1,7			10,03	-127	10,45	-147
1,8			10,16	-133	10,57	-153
1,9			10,28	-138	10,67	-158
2,0			10,36	-142	10,76	-162

Çizelge 6.8. 5,5'-Dikloro-2,2'-bibenzimidazolün metanol su karışımında pH ve E(mv) değerleri

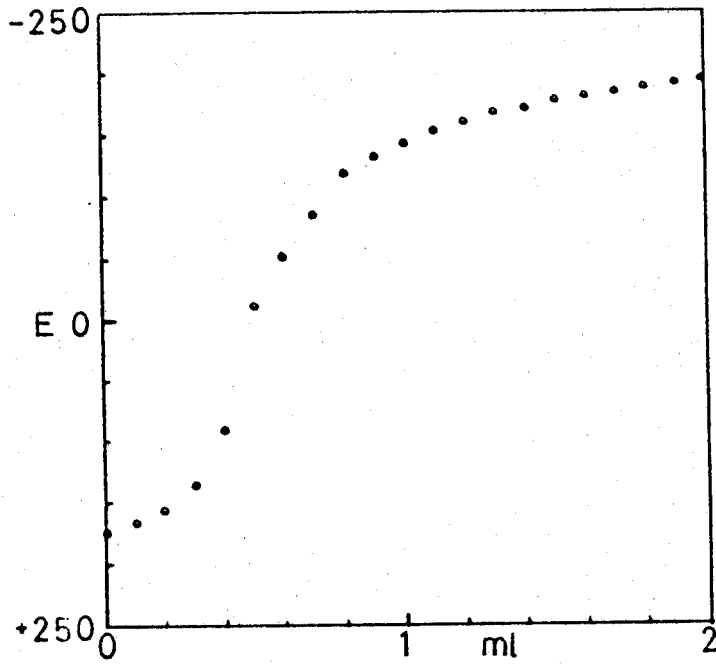
NaOH V(ml)	% 40 Metanol		% 60 Metanol		% 80 Metanol	
	pH	E	pH	E	pH	E
0			6,90	10	8,20	-50
0,1			7,40	-15	8,55	-67
0,2			8,05	-45	9,00	-90
0,3			8,65	-73	9,40	-112
0,4			8,88	-86	9,60	-122
0,5			9,05	-95	9,79	-132
0,6			9,25	-104	9,95	-141
0,7			9,44	-115	10,10	-148
0,9			9,76	-129	10,32	-158
1,0			9,84	-133	10,41	-162
1,5			10,28	-156	10,80	-182
2,0			10,62	-172	11,08	-195



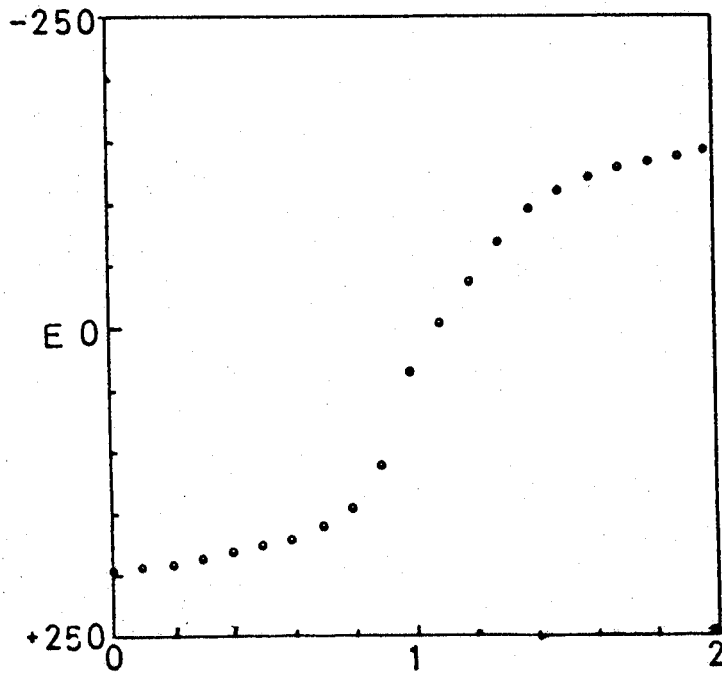
Şekil 6.5. 2,2'-Bibenzimidazolün % 40 metanol % 60 su karışımındaki titrasyon eğrisi



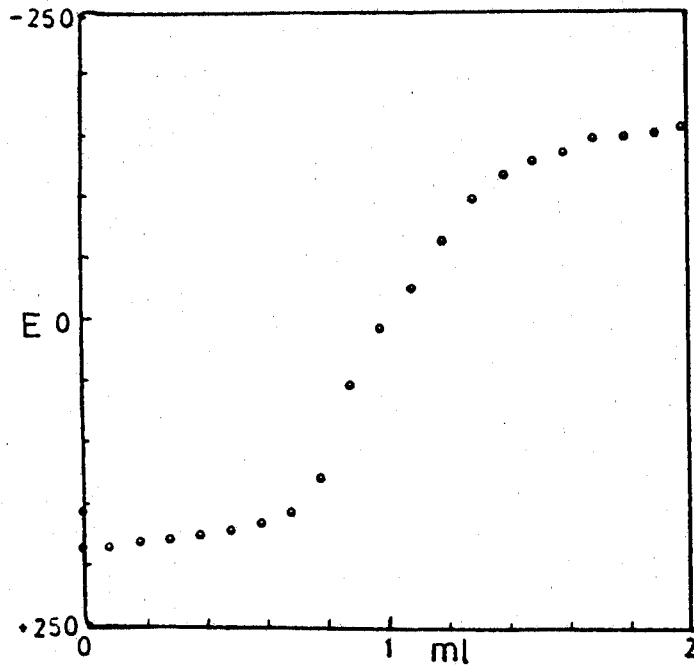
Şekil 6.6. 2,2'-Bibenzimidazolün % 60 metanol % 40 su karışımındaki titrasyon eğrisi



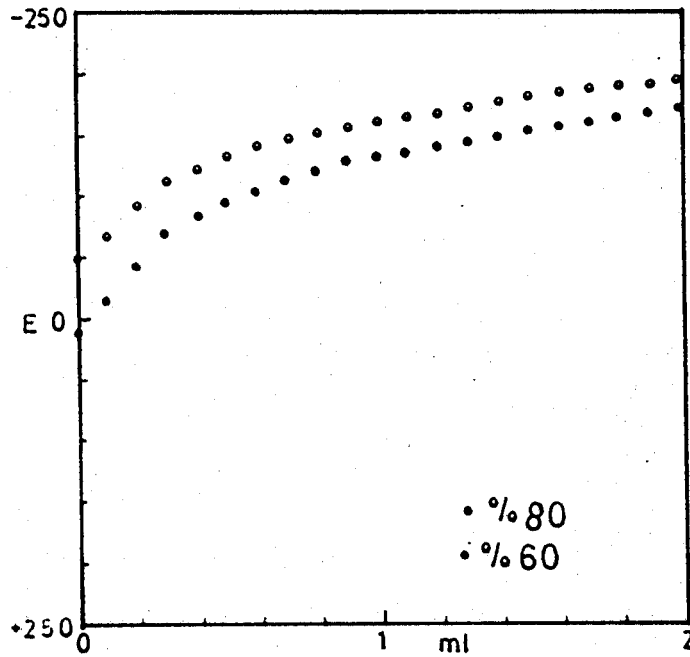
Şekil 6.7. 2,2'-Bibenzimidazolün % 80 metanol % 20 su karışımındaki titrasyon eğrisi



Şekil 6.8. 5,5'-Dimetil-2,2'-Bibenzimidazolün % 60 metanol % 40 su karışımındaki titrasyon eğrisi



Şekil 6.9. 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün % 80 metanol % 20 su karışımındaki titrasyon eğrisi



Şekil 6.10. 5,5'-Dikloro-2,2'-bibenzimidazolün % 60 metanol % 40 su ve % 80 metanol % 20 su karışımlarındaki titrasyon eğrisi

Çizelge 6.9. 2,2'-Bibenzimidazolün izopropil alkol su karışımlarındaki pH ve E(mv) değerleri

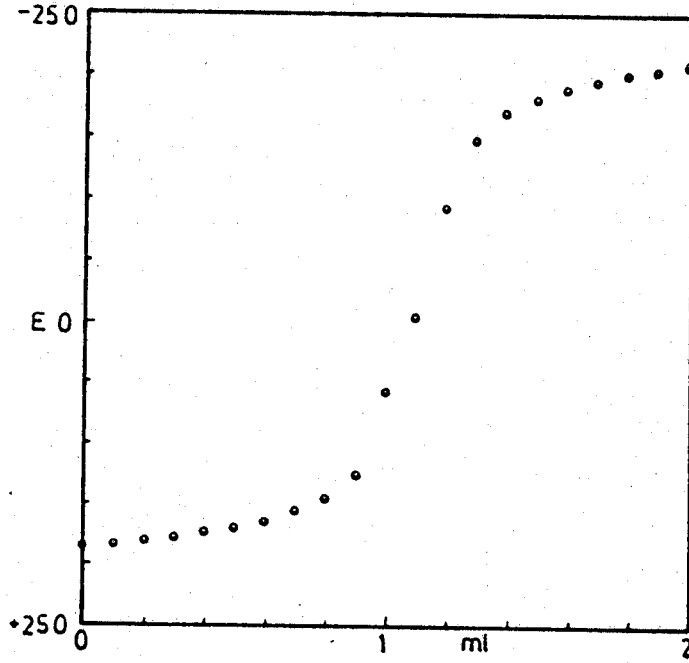
NaOH V(ml)	%40izopropil alkol		%60izopropil alkol		%80 izopropil alkol	
	pH	E	pH	E	pH	E
0	3,15	185	3,33	177	3,50	167
0,1	3,18	183	3,37	175	3,55	165
0,2	3,24	180	3,42	172	3,62	162
0,3	3,30	177	3,48	169	3,68	158
0,4	3,38	173	3,54	165	3,77	154
0,5	3,48	169	3,64	161	3,87	150
0,6	3,60	164	3,73	157	3,98	144
0,7	3,74	155	3,85	151	4,15	136
0,8	3,95	145	4,03	142	4,42	123
0,9	4,40	125	4,32	128	5,05	93
1,0	5,80	55	5,18	85	7,75	-35
1,1	7,07	-5	7,40	-25	9,07	-100
1,2	8,90	-95	9,85	-140	10,46	-160
1,3	10,05	-150	10,75	-185	11,45	-208
1,4	10,50	-172	11,15	-205	11,80	-230
1,5	10,70	-182	11,35	-215	12,06	-243
1,6	10,85	-191	11,52	-222	12,25	-253
1,7	10,98	-198	11,63	-228	12,42	-260
1,8	11,09	-203	11,77	-236	12,53	-266
1,9	11,18	-207	11,87	-240	12,62	-270
2,0	11,26	-211	11,95	-244	12,70	-274

Çizelge 6.10. 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazol'un izopropil alkol su karışımlarındaki pH ve E(mv) değerleri

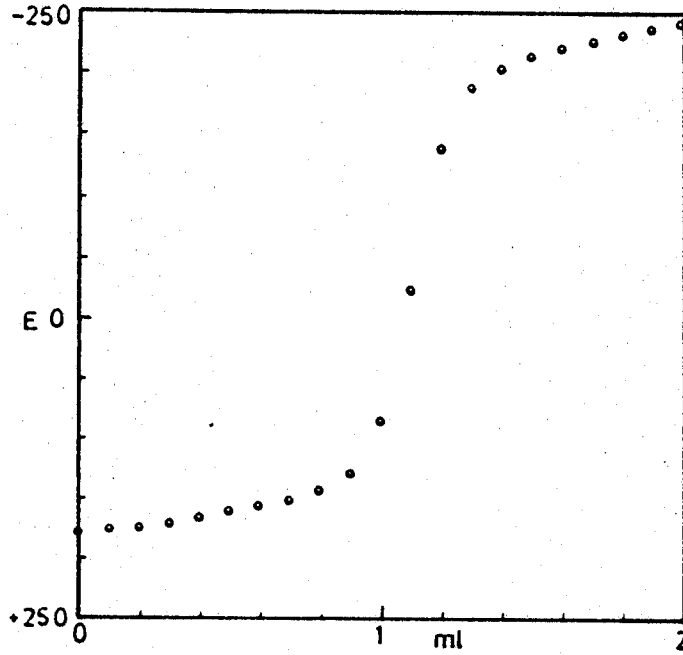
NaOH V(ml)	% 40 izopropil alkol		% 60 izopropil alkol		% 80 izopropil alkol	
	pH	E	pH	E	pH	E
0	3,25	178	3,42	171	3,55	165
0,1	3,31	175	3,46	169	3,61	163
0,2	3,38	173	3,50	167	3,67	161
0,3	3,45	170	3,55	164	3,73	158
0,4	3,52	167	3,50	162	3,80	154
0,5	3,59	163	3,66	159	3,90	151
0,6	3,71	157	3,74	156	4,00	147
0,7	3,90	149	3,82	152	4,15	141
0,8	4,11	137	3,90	147	4,27	134
0,9	4,77	105	4,03	141	4,46	120
1,0	6,55	20	4,22	132	5,10	90
1,1	8,85	-88	4,52	118	7,85	-42
1,2	10,26	-155	5,47	71	9,05	-100
1,3	10,72	-177	7,60	-30	10,05	-145
1,4	10,98	-190	9,85	-140	11,15	-188
1,5	11,19	-200	10,88	-187	11,80	-228
1,6	11,33	-206	11,28	-207	12,08	-240
1,7	11,45	-211	11,55	-220	12,30	-252
1,8	11,55	-215	11,70	-228	12,45	-260
1,9	11,63	-220	11,84	-234	12,58	-265
2,0	11,70	-224	11,92	-238	12,64	-270

Çizelge 6.11. 5,5'-Dikloro 2,2'-bibenzimidazolün izopropil alkol su karışımlarındaki pH ve E(mv) değerleri

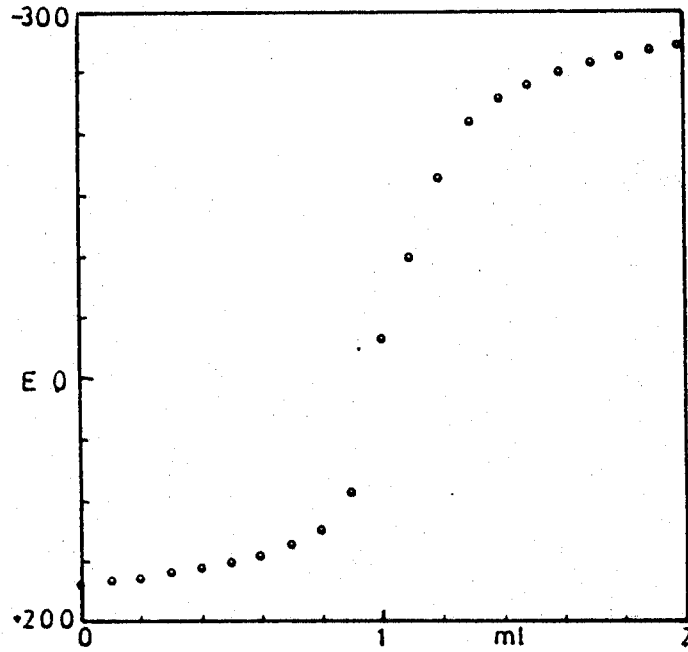
NaOH V(ml)	%40 izopropil alkol		% 60 izopropil alkol		% 80 izopropil alkol	
	pH	E	pH	E	pH	E
0	6,75	32	8,00	-31	8,87	-70
0,1	7,95	-24	9,00	-75	9,87	-116
0,2	8,80	-62	9,68	-108	10,30	-142
0,3	9,07	-80	9,95	-121	10,67	-156
0,4	9,27	-89	10,15	-132	10,86	-166
0,5	9,45	-97	10,32	-140	11,03	-174
0,6	9,60	-104	10,44	-146	11,20	-182
0,7	9,73	-110	10,55	-151	11,33	-189
0,8	9,86	-118	10,64	-155	11,41	-195
0,9	10,00	-125	10,72	-159	11,50	-199
1,0	10,13	-132	10,80	-164	11,58	-203
1,1	10,23	-136	10,90	-168	11,66	207
1,2	10,31	-140	10,98	-172	11,73	210
1,3	10,39	-144	11,05	-175	11,80	213
1,4	10,47	-148	11,13	-178	11,86	215
1,5	10,54	-152	11,20	-182	11,91	-217
1,6	10,62	-155	11,26	185	11,97	-219
1,7	10,68	-158	11,31	188	12,04	-222
1,8	10,73	-161	11,36	190	12,09	225
1,9	10,80	-164	11,40	192	12,13	228
2,0	10,86	-167	11,43	-194	12,18	-230



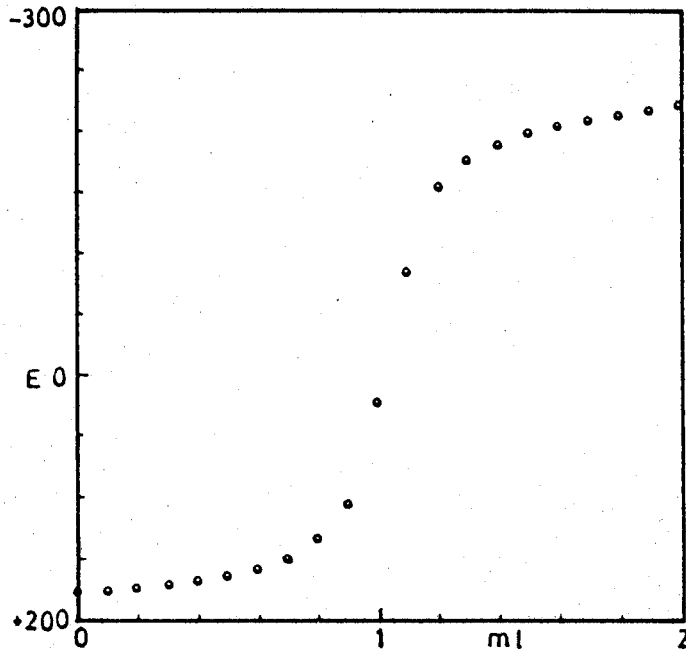
Şekil 6.11. 2,2'-Bibenzimidazolün % 40 izopropil alkol % 60 'su karışımındaki titrasyon eğrisi



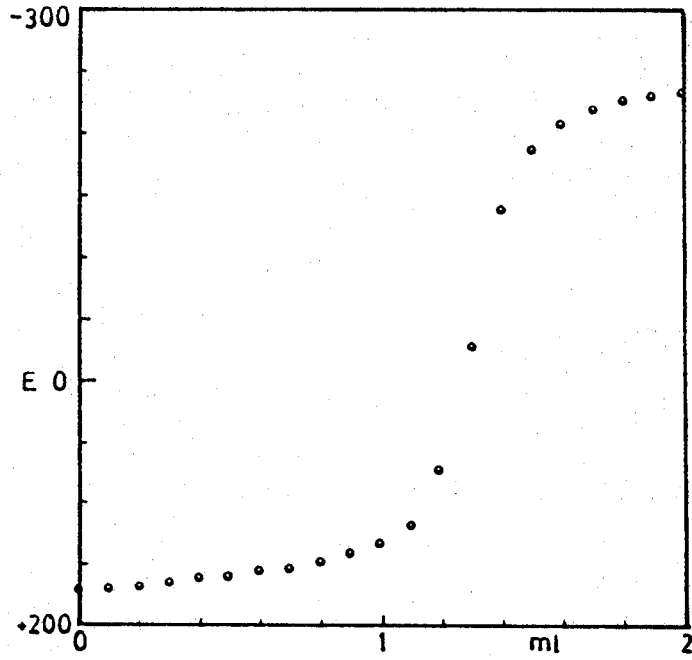
Şekil 6.12. 2,2'- Bibenzimidazolün % 60 izopropil alkol % 40 su karışımındaki titrasyon eğrisi



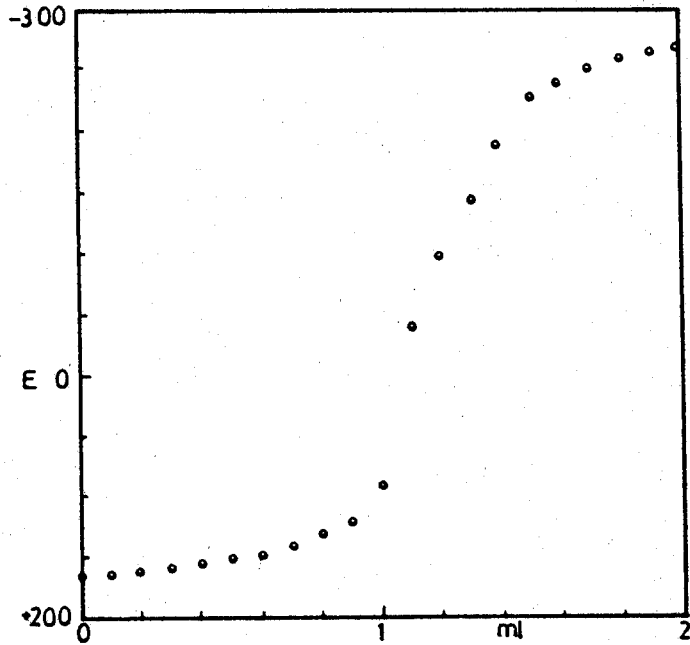
Şekil 6.13. 22' - Bibenzimidazolün % 80 izopropil alkol % 20 su karışımındaki titrasyon eğrisi



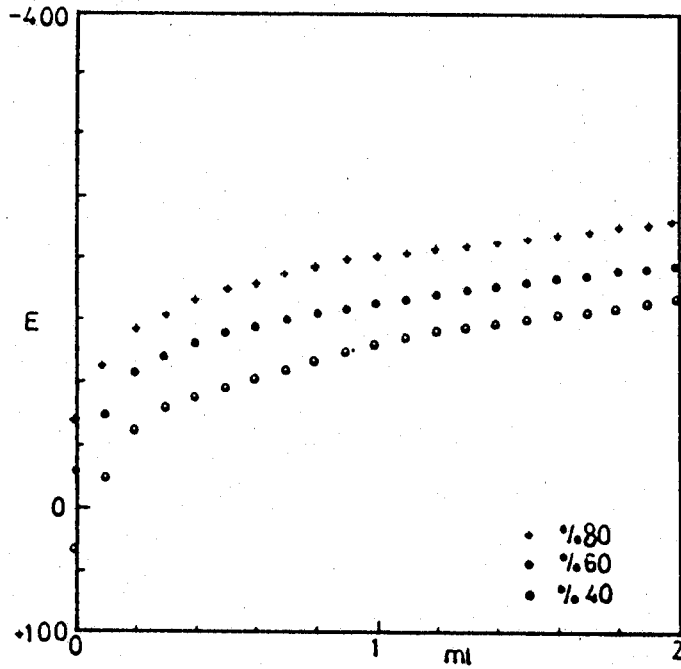
Şekil 6.14. 55'-Dimetil-22' - bibenzimidazolün % 40 izopropil alkol % 60 su karışımındaki titrasyon eğrisi



Şekil 6.15. 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün % 60 izopropil alkol % 40 su karışımındaki titrasyon eğrisi



Şekil 6.16. 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün % 80 izopropil alkol % 20 su karışımındaki titrasyon eğrisi



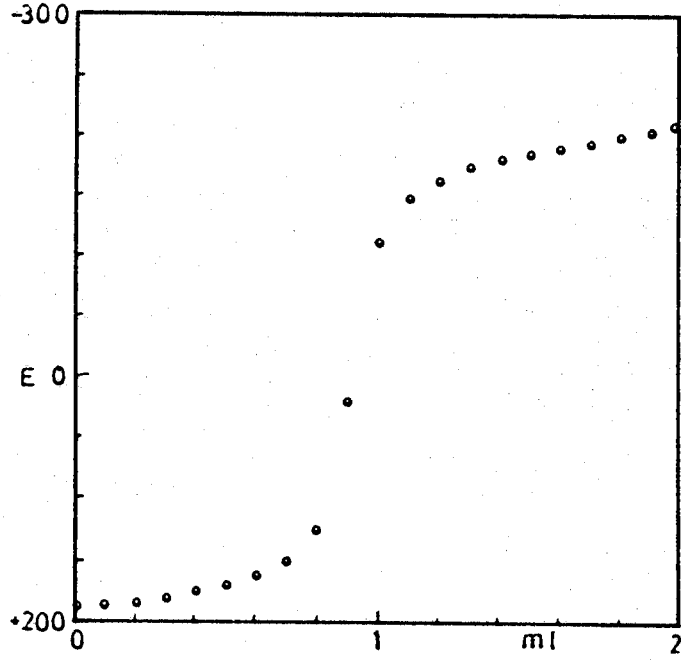
Şekil 6.17. 5,5'-Dikloro 2,2'-bibenzimidazolün % 40 izopropil alkol % 60 su, % 60 izopropil alkol % 40 su ve % 80 izopropil alkol % 20 su karışımlarındaki titrasyon eğrileri

Çizelge 6.12. 5,5'-Di metil-2,2' -bibenzimidazolün
t-butil alkol su karışımlarındaki pH
ve E(mv) değerleri

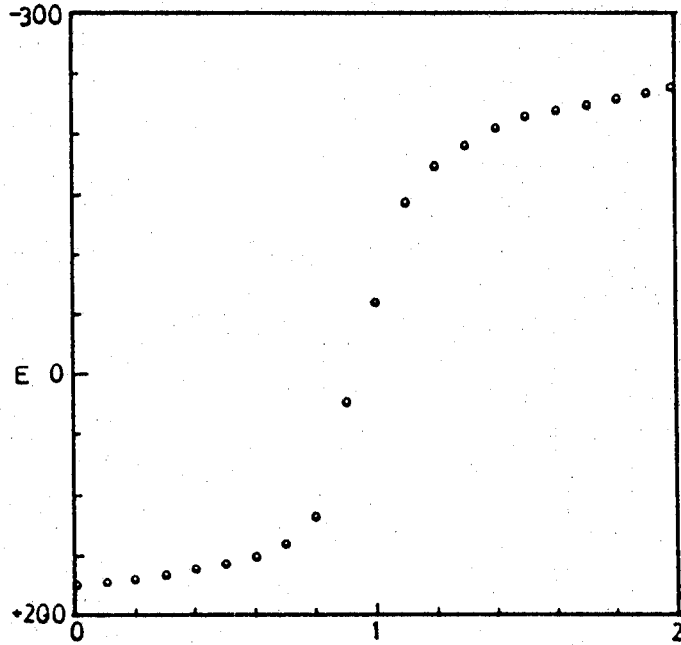
NaOH V(ml)	% 40 t-butil alkol		% 60 t-butil alkol		% 80 t-butil alkol	
	pH	E	pH	E	pH	E
0	3,45	188	3,75	174	4,10	157
0,1	3,50	186	3,81	172	4,13	155
0,2	3,57	184	3,86	169	4,16	153
0,3	3,66	180	3,92	165	4,20	150
0,4	3,74	175	4,00	161	4,29	147
0,5	3,85	169	4,10	157	4,40	142
0,6	4,00	162	4,23	151	4,57	133
0,7	4,22	150	4,42	140	4,88	118
0,8	4,75	125	4,90	117	5,90	67
0,9	6,80	21	6,70	22	8,05	-44
1,0	9,45	-113	8,40	-60	8,95	-87
1,1	10,15	-147	10,10	-145	10,10	-140
1,2	10,45	-162	10,70	-175	11,50	-210
1,3	10,67	-174	11,05	-193	11,95	-238
1,4	10,78	-180	11,26	-205	12,25	-252
1,5	10,93	-186	11,44	-214	12,43	-263
1,6	11,04	-192	11,57	-220	12,57	-270
1,7	11,16	-198	11,69	-226	12,69	-275
1,8	11,27	-204	11,79	-231	12,76	-280
1,9	11,39	-209	11,88	-235	12,85	-284
2,0	11,46	-214	11,95	-239	12,92	-287

Çizelge 6.13. 5,5'-Dikloro-2,2'-bibenzimidazolun t-butil alkol su karışımlarındaki pH ve E(mv) değerleri

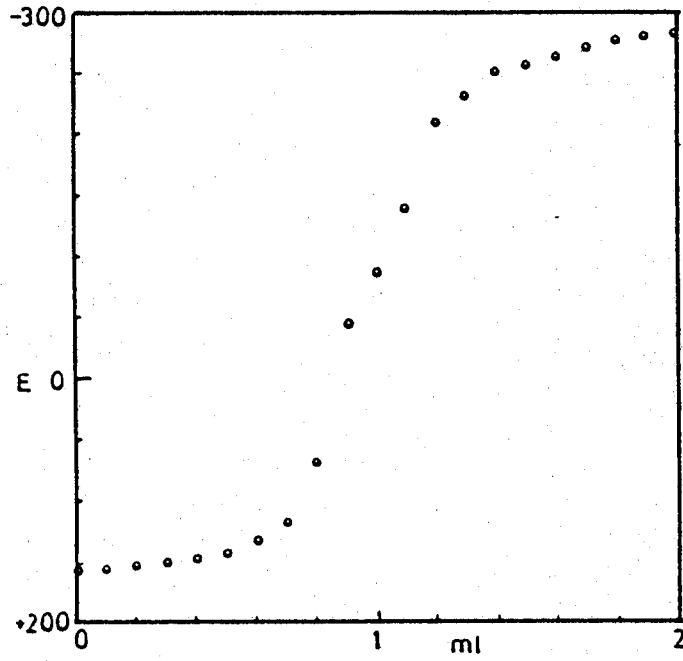
NaOH V(ml)	% 40 t-butil alkol		% 60 t-butil alkol		% 80 t-butil alkol	
	pH	E	pH	E	pH	E
0	6,95	10	7,35	-8	8,40	-60
0,1	7,95	-35	8,45	-60	9,38	-100
0,2	8,75	-75	9,30	-103	10,00	-136
0,3	9,25	-105	9,75	-124	10,35	-150
0,4	9,63	-117	9,95	-135	10,85	-180
0,5	9,80	-128	10,22	-148	11,12	-192
0,6	10,10	-146	10,37	-155	11,36	-205
0,7	10,21	-151	10,50	-161	11,55	-214
0,8	10,31	-154	10,61	-166	11,70	-220
0,9	10,40	-157	10,70	-172	11,80	-225
1,0	10,49	-161	10,80	-177	11,89	-230
1,1	10,58	-164	10,90	-182	11,98	-234
1,2	10,65	-167	11,00	-187	12,08	-239
1,3	10,72	-171	11,11	-192	12,15	-242
1,4	10,80	-174	11,21	-196	12,12	-246
1,5	10,86	-177	11,30	-200	12,30	-249
2,0	11,16	-193	11,74	-223	12,56	-263



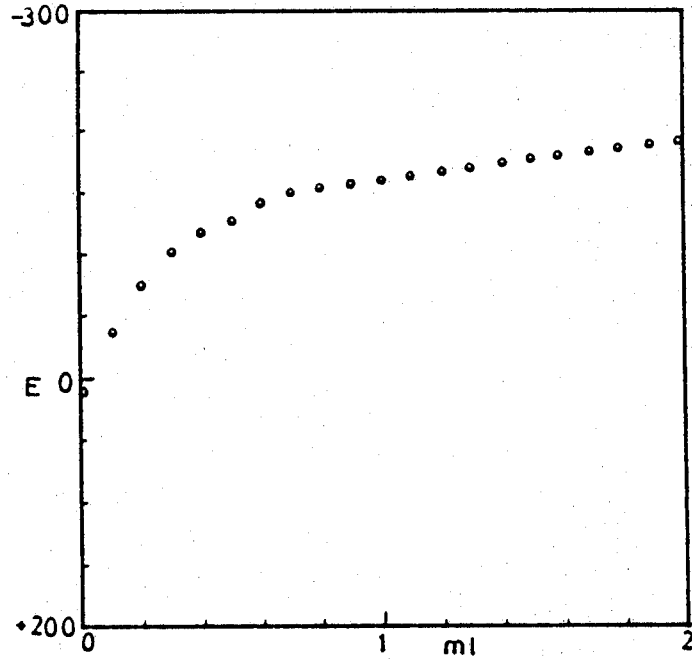
Şekil 6.18. 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün % 40 t-butil alkol % 60 su karışımındaki titrasyon eğrisi



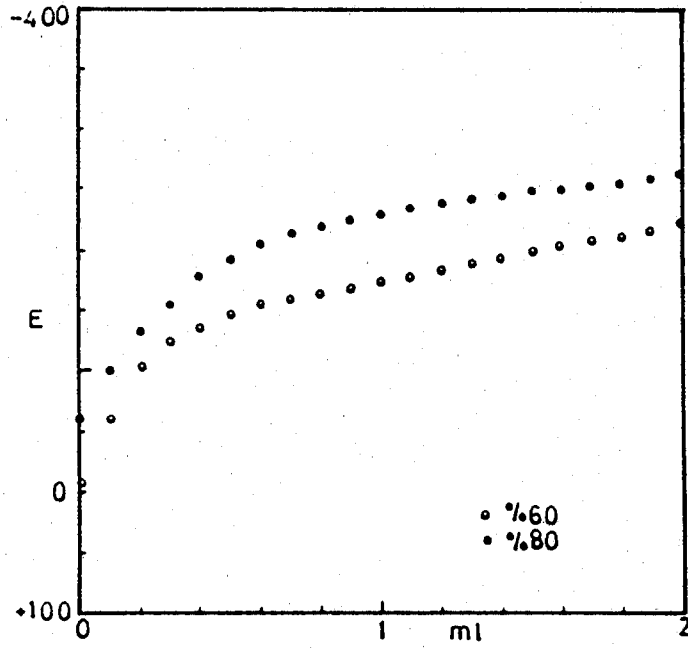
Şekil 6.19. 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün % 60 t-butil alkol % 40 su karışımındaki titrasyon eğrisi



Şekil 6.20. 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün % 80 t-butil alkol % 20 su karışımındaki titrasyon eğrisi



Şekil 6.21. 5,5'-Dikloro-2,2'-bibenzimidazolün % 40 t-butil alkol % 60 su karışımındaki titrasyon eğrisi



Şekil 6.22. 5,5'-Dikloro-2,2'-bibenzimidazolün % 60 t-bütül alkol % 40 su ve % 80 t-butül alkol % 20 su karışımlarındaki titrasyon eğrileri

Çizelge 6.14. 2,2'-Bibenzimidazolün DMSO su karışımlarındaki pH ve E(mv) değerleri

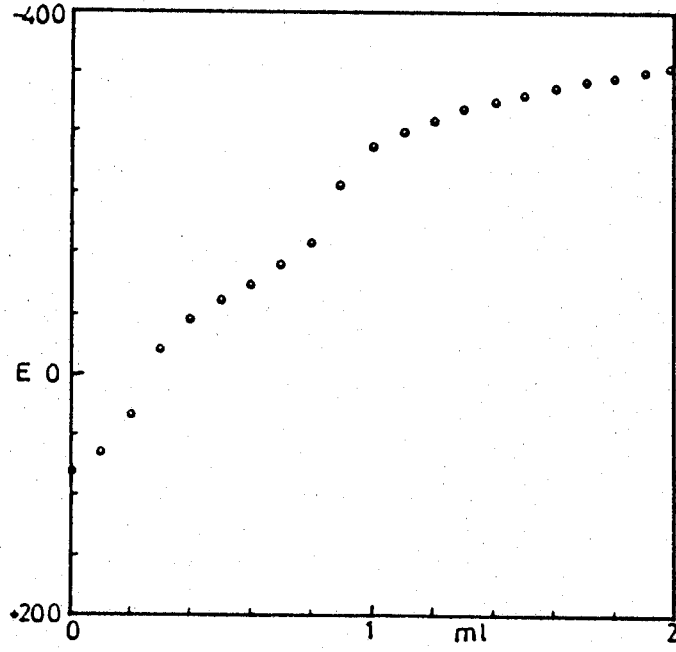
V(ml)	% 40 DMSO		% 60 DMSO		% 80 DMSO	
	pH	E	pH	E	pH	E
0			5,40	+79	5,65	90
0,1	Uygun titras- yon ortamı sağlanama- mıştır.		5,70	+65	5,95	80
0,2			6,30	+37	6,52	55
0,3			7,50	-20	7,42	5
0,4			8,00	-45	8,75	-80
0,5			8,33	-60	9,30	-107
0,6			8,60	-72	9,73	-127
0,7			8,95	-88	10,05	-143
0,8			9,30	-107	10,38	-160
0,9			10,28	-155	10,82	-182
1,0			10,95	-188	11,55	-217
1,1		11,20	-200	12,00	-236	
1,2		11,42	-210	12,25	-250	
1,3		11,63	-220	12,43	-260	
1,4		11,76	-232	12,75	-268	
1,5		11,87	-232	12,75	-275	
1,6		12,00	-238	12,90	-282	
1,7		12,08	-242	13,02	-286	
1,8		12,15	-246	13,15	-294	
1,9		12,22	-251	13,33	-302	
2,0		12,30	-255	13,55	-313	

Çizelge 6.15. 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün DMSO su karışımlarındaki pH ve E(mv) değerleri

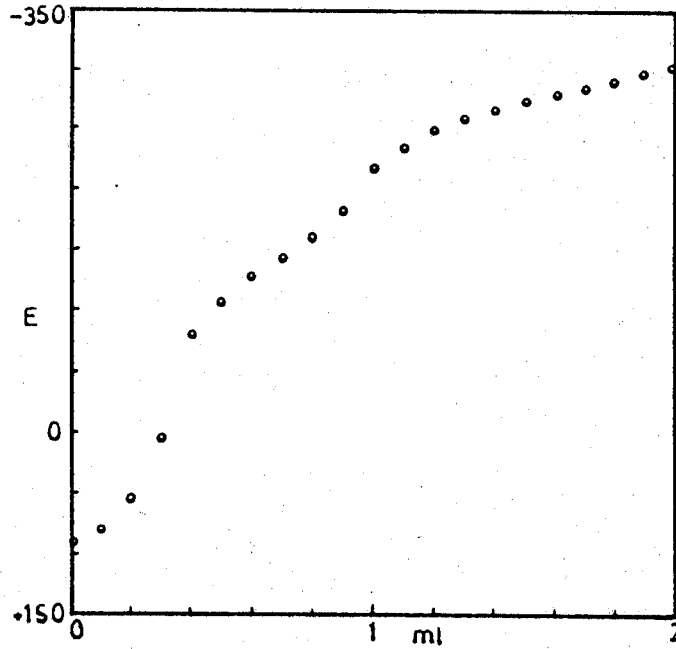
V(ml)	% 40 DMSO		% 60 DMSO		% 80 DMSO	
	pH	E	pH	E	pH	E
0	6,20	88	6,35	77	6,50	98
0,1	6,51	74	6,65	65	6,80	85
0,2	7,05	50	7,20	40	7,35	63
0,3	7,95	+7	8,35	-10	8,95	-40
0,4	8,35	-12	8,90	-38	9,80	-80
0,5	8,70	-28	9,30	-55	10,30	-105
0,6	9,20	-52	9,63	-72	10,56	-116
0,7	11,00	-140	10,20	-100	10,80	-128
0,8	11,60	-170	11,35	-155	11,15	-145
0,9	11,85	-182	11,95	-184	11,60	-166
1,0	12,05	-188	12,45	-208	12,35	-202
1,1	12,25	-198	12,67	-218	12,85	-225
1,2	12,36	-205	12,85	-225	13,20	-243
1,3	12,50	-210	13,02	-233	13,37	-253
1,4	12,60	-215	13,16	-242	13,60	-262
1,5	12,69	-220	13,29	-248	13,72	-268
1,6	12,77	-224	13,45	-256	13,83	-274
1,7	12,86	-228	13,63	-263	13,94	-279
1,8	12,93	-231	13,80	-272	14,02	-282
1,9	12,98	-233	13,96	-280	14,12	-287
2,0	13,04	-236	14,13	-288	14,25	-293

Çizelge 6.16. 5,5'-Dikloro-2,2'-bibenzimidazolün DMSO su karışımlarındaki pH ve E(mv) değerleri

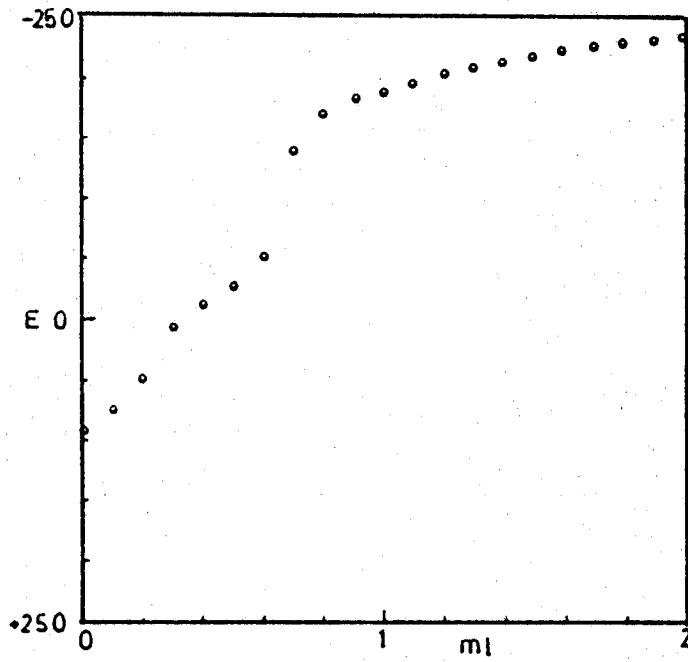
NaOH V(ml)	% 40 DMSO		% 60 DMSO		ml	% 80 DMSO	
	pH	E	pH	E		pH	E
0			6,15	58	0	6,75	22
0,1	Uygun titras- yon ortamı sağlanama- mıştır		6,50	30	0,1	7,00	+4
0,2			6,85	+6	0,2	7,60	-30
0,3			7,65	-30	0,3	8,30	-63
0,4			8,25	-55	0,4	8,70	-82
0,5			8,65	-75	0,5	8,88	-92
0,6			8,83	-85	0,6	9,03	-100
0,7			9,00	-92	0,7	9,16	-105
0,8			9,15	-100	0,8	9,27	-110
0,9			9,30	-107	0,9	9,35	-115
1,0			9,45	-115	1,0	9,42	-120
1,5		9,97	-142	1,5	9,83	-139	
2,0		10,47	-167	2,0	10,17	-156	
2,1		10,62	-174	2,5	10,50	-172	
2,2		10,85	-185	3,0	10,86	-191	
2,3		11,30	-205	3,1	10,96	-196	
2,4		11,58	-217	3,2	11,10	-203	
2,5		11,75	-229	3,3	11,27	-210	
2,6		11,88	-238	3,4	11,55	-220	
2,7		12,01	-245	3,5	12,15	-255	
2,8		12,12	-250	3,6	12,45	-267	
2,9		12,24	-255	3,7	12,65	-275	
3,0		12,35	-260	3,8	12,80	-231	
4,0		12,88	-288	3,9	12,94	-286	
				4,0	13,05	-291	



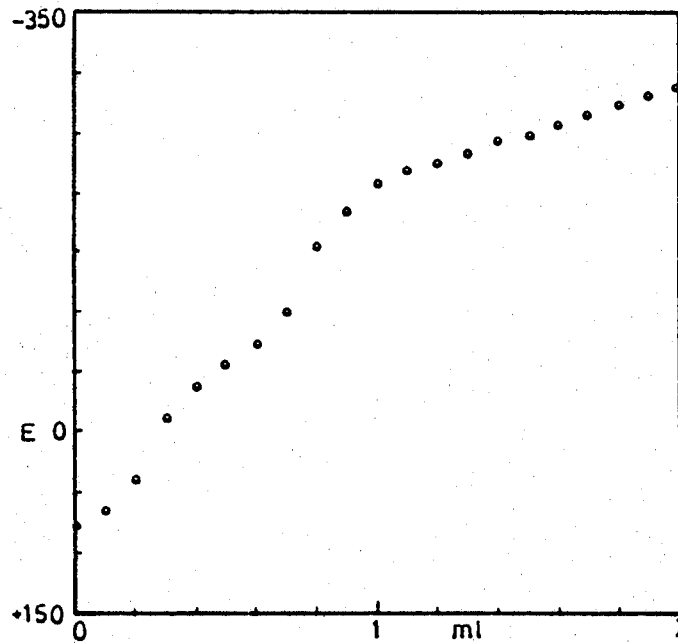
Şekil 6.23. 2,2'-Bibenzimidazolün % 60 DMSO % 40 su karışımındaki titrasyon eğrisi



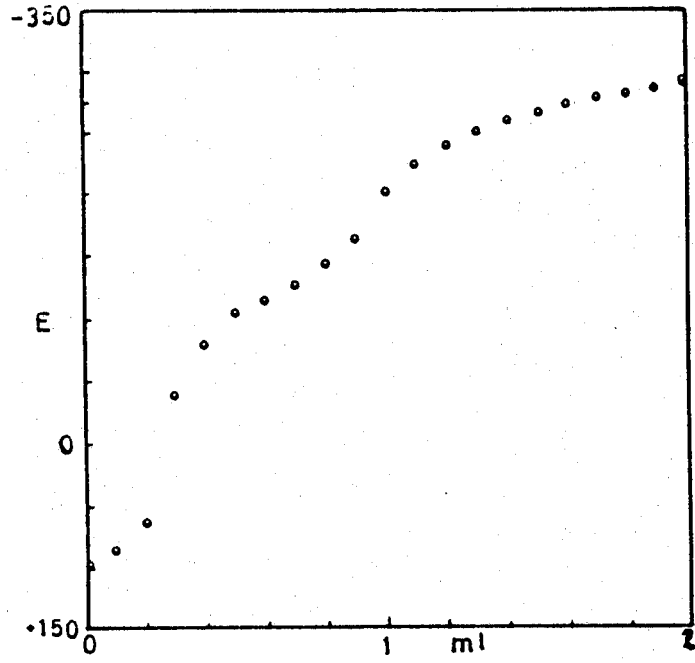
Şekil 6.24. 2,2'-Bibenzimidazolün % 80 DMSO % 20 su karışımındaki titrasyon eğrisi



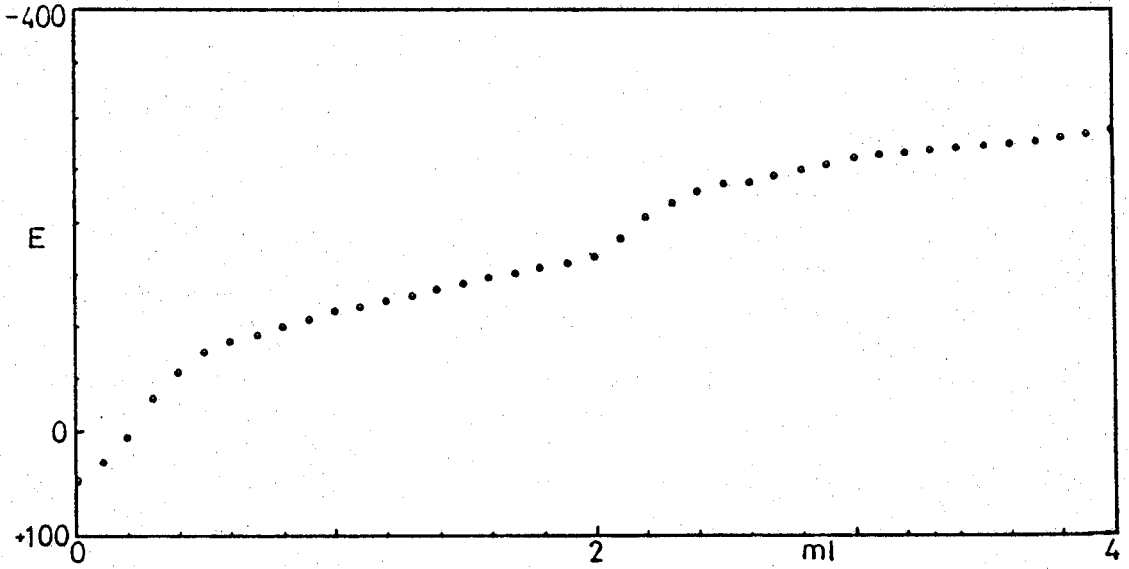
Şekil 6.25. 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün % 40 DMSO % 60 su karışımındaki titrasyon eğrisi



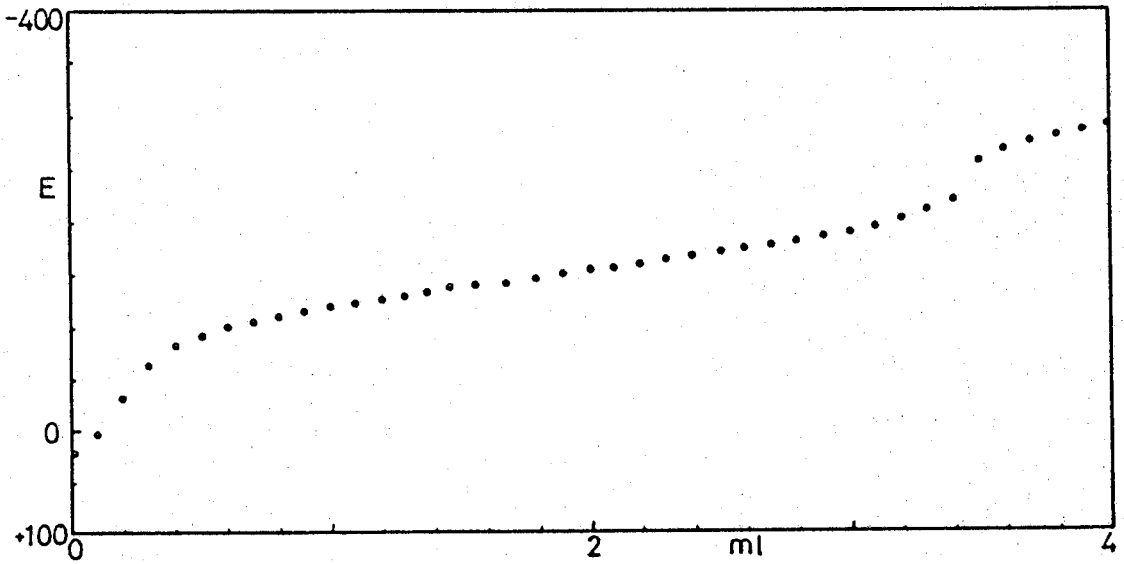
Şekil 6.26. 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün % 60 DMSO % 40 su karışımındaki titrasyon eğrisi



Şekil 6.27. 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün % 80 DMSO % 20 su karışımındaki titrasyon eğrisi



Şekil 6.28. 5,5'-Dikloro-2,2'-bibenzimidazolün % 60 DMSO % 40 su karışımındaki titrasyon eğrisi



Şekil 6.29. 5,5'-Dikloro-2,2'-bibenzimidazolün % 80 DMSO % 20 su karışımındaki titrasyon eğrisi

Çizelge 6.17. 2,2'-Bibenzimidazolün DMF su karışımlarındaki pH ve E(mv) değerleri

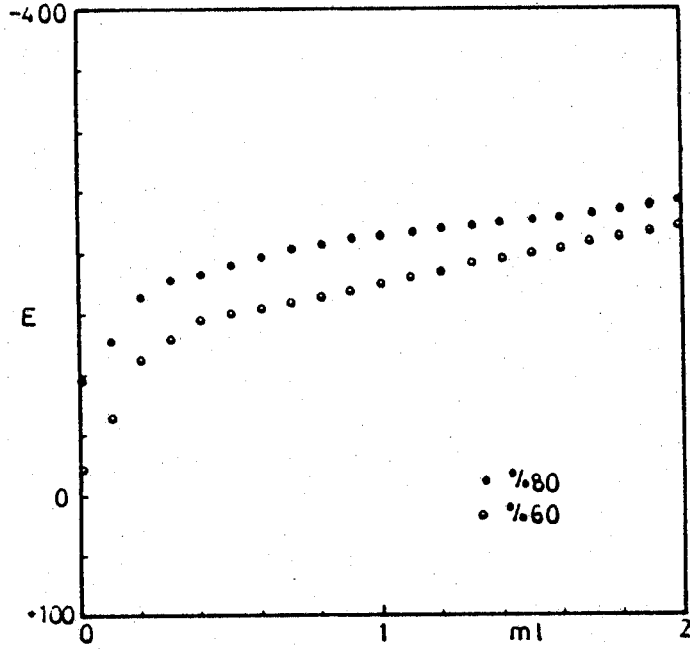
NaOH V(ml)	% 40 DMF		% 60 DMF		% 80 DMF	
	pH	E	pH	E	pH	E
0			7,85	-22	9,45	-98
0,1	Uygun titras- yon ortamı sağlanamamış- tır		8,72	-64	10,00	-128
0,2			9,70	-113	10,70	-164
0,3			10,05	-129	11,05	-178
0,4			10,26	-139	11,09	-183
0,5			10,44	-148	11,32	-192
0,6			10,60	-156	11,46	-198
0,7			10,71	-161	11,58	-204
0,8			10,80	-165	11,68	-208
0,9			10,88	-170	11,78	-212
1,0			11,00	-175	11,87	-215
1,1		11,12	-181	11,93	-218	
1,2		11,24	-187	11,98	-220	
1,3		11,84	-192	12,04	-223	
1,4		11,43	-196	12,10	225	
1,5		11,53	-201	12,16	-228	
2,0		11,93	-221	12,36	-242	
2,5		12,30	-239	12,81	-264	
3,0		12,60	-252	13,28	-287	

Çizelge 6.18. 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün DMF su karışımlarındaki pH ve E(mv) değerleri

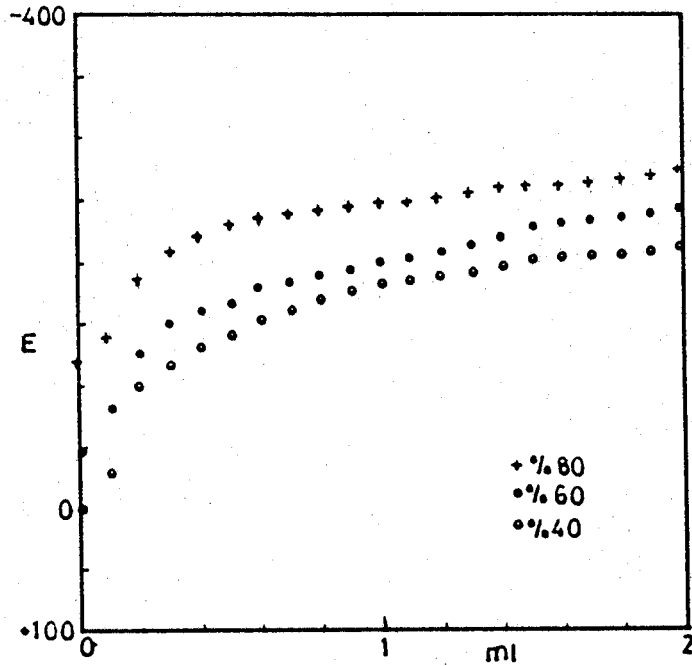
NaOH V(ml)	% 40 DMF		% 60 DMF		% 80 DMF	
	pH	E	pH	E	pH	E
0	7,40	0	8,40	-48	9,80	-120
0,1	8,05	-35	9,12	-82	10,31	-141
0,2	9,15	-100	10,06	-128	11,28	-188
0,3	9,65	-118	10,46	-150	11,60	-207
0,4	10,00	-132	10,76	-163	11,90	-220
0,5	10,30	-143	10,97	-173	12,07	-230
0,6	10,57	-154	11,12	-180	12,17	-235
0,7	10,75	-163	11,22	-185	12,26	-239
0,8	10,90	-170	11,32	-190	12,34	-242
0,9	11,05	-177	11,41	-194	12,42	-245
1,0	11,18	-183	11,52	-200	12,50	-248
1,5	11,58	-203	12,10	-229	12,80	-260
2,0	11,75	-212	12,35	-242	13,10	-275

Çizelge 6.19. 5,5'-Dikloro-2,2'-bibenzimidazolün DMF su karışımlarındaki pH ve E(mv) değerleri

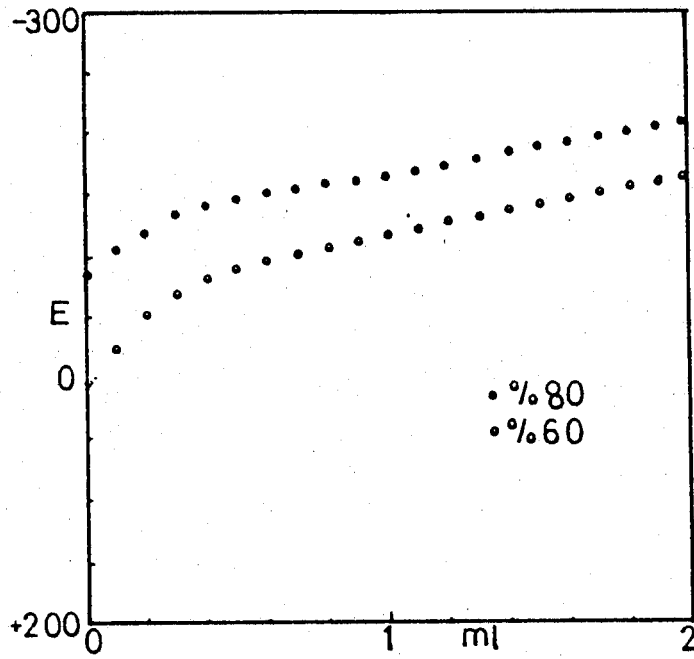
NaOH V(ml)	% 40 DMF		% 60 DMF		% 80 DMF	
	pH	E	pH	E	pH	E
0			7,03	+3	8,70	-85
0,1	Uygun titrasyon ortamı sağlanamamıştır		7,63	-25	9,20	-105
0,2			8,10	-53	9,55	-120
0,3			8,50	-70	9,75	-134
0,4			8,78	-82	9,95	-142
0,5			8,92	-90	10,05	-147
0,6			9,05	-97	10,15	-152
0,7			9,18	-103	10,24	-155
0,8			9,28	-108	10,32	-159
0,9			9,36	-112	10,40	-163
1,0			9,45	-117	10,48	-167
1,1			9,55	-122	10,56	-171
1,2			9,65	-127	10,64	-175
1,3			9,75	-132	10,72	-179
1,4			9,84	-137	10,81	-184
1,5			9,93	-142	10,90	-188
1,6			10,04	-147	10,98	-192
1,7			10,15	-152	11,08	-197
1,8			10,26	-157	11,18	-202
1,9			10,36	-163	11,26	-206
2,0			10,45	-168	11,34	-210



Şekil 6.30. 22'-Bibenzimidazolün % 60 DMF % 40 su ve % 80 DMF % 20 su karışımlarındaki titrasyon eğrileri



Şekil 6.31. 55'-Dimetil-22'-bibenzimidazolün % 40 DMF % 60 su, % 60 DMF % 40 su ve % 80 DMF % 20 su karışımlarındaki titrasyon eğrileri



Şekil 6.32. 5,5'-Dikloro-2,2'-bibenzimidazolün % 60 DMF % 40 su ve % 80 DMF % 20 su karışımlarındaki titrasyon eğrileri

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

2,2'- Bibenzimidazol, 5,5'-dimetil-2,2'- bibenzimidazol ve 5,5'- dikloro-2,2'- bibenzimidazol'ün belirli oranlarda su çözücü karışımlarında potansiyometrik titrasyon sonucu bulunan p_s Ka değerleri Çizelge (7.1, (7.2), (7.3)' te verilmiştir.,

Çizelge 7.1. 2,2'- Bibenzimidazolün su çözücü karışımlarındaki p_s Ka değerleri

Çözücü	% 40 Çözücü		% 60 Çözücü		% 80 Çözücü	
	p_s	Ka	p_s	Ka	p_s	Ka
Metanol.....	3,54		3,65		3,80	
İzopropil alkol.....	3,56		3,69		3,85	
t-butil alkol.....	3,59		3,74		3,92	
DMSO.....	-		5,84		6,34	
.....			8,20		9,16	
DMF.....	-		8,35		9,81	

Çizelge 7.2. 5,5'-Dimetil-2,2'- bibenzimidazolün su çözücü karışımlarındaki p_s Ka değerleri

Çözücü	% 40 Çözücü		% 60 Çözücü		% 80 Çözücü	
	p_s	Ka	p_s	Ka	p_s	Ka
Metanol.....	-		3,73		3,87	
İzopropil alkol.....	3,63		3,79		3,93	
t-butil alkol.....	3,78		4,08		4,32	
.....	6,62		6,79		6,96	
DMSO.....	8,05		8,77		10,19	
.....						
DMF.....	7,86		8,86		10,17	

% 50 Metanol % 50 su karışımındaki p_s Ka=3,67

Çizelge 7.3. 5,5'-Dikloro-2,2'-bibenzimidazolün su çözücü karışımındaki p_s Ka değerleri

Çözücü	% 40 Çözücü p_s Ka	% 60 Çözücü p_s Ka	% 80 Çözücü p_s Ka
Metanol	-	7,29	8,49
İzopropil alkol	7,75	8,70	9,22
t-butil alkol	7,95	8,49	9,03
DMSO	-	6,66 9,60	7,02 10,02
DMF	-	7,73	8,80

Bulunan p_s Ka değerleri çözücü oranı, çözücünün dielektrik sabiti, asitlik bazlık özelliği ve çözücü çözünen etkileşimi açısından değerlendirmek gerekir.

Bu model maddelerin p_s Ka değerlerinde çözücü oranı arttıkça artış gözlemlendi.

p_s Ka'lardaki bu artışa çözücünün dielektrik sabitinin etkisi şöyledir. Bkz. Çizelge 6.1'de görüldüğü gibi çözücü oranının artmasıyla daha düşük dielektrik sabitine sahip çözücüler oluşması nedeniyle $HA + SH \rightleftharpoons SH_2^+ + A^-$ dengesinin sağ yönde azalmasına yol açar. Bu da iyonlaşmayı azaltacağından p_s Ka'da artış gözlenir.

Çözücünün asitlik ve bazlığının pKa ya etkisi değerlendirildiğinde kullanılan amhiprotik çözücülerin bazlık sıralaması aşağıdaki gibidir.

t-butil alkol > izopropil alkol > metanol

Model maddelerin p_s Ka'larında çözücünün bazlığı arttıkça azalma beklenirken p_s Ka'larda artış gözlenmiştir. Bunun nedeni t-butil alkolden metanole doğru gidildikçe dielektrik sabitinin artmasıdır. Dielektrik sabitinin

artması iyonlaşmayı arttıracığından p_sKa 'nın azalmasına neden olur. Bu çözücü karışımlarında spesifik etkileşimden ziyade spesifik olmayan etkileşim daha baskındır.

Çözücünün hidrojen bağı yapma kapasitesinin p_sKa 'ya etkisi ise en düşük hidrojen bağı yapma kapasitesine sahip çözücülerde p_sKa 'larda artma, en yüksek hidrojen bağı yapma kapasitesine sahip çözücülerde p_sKa 'larda azalma görülmesi şeklindedir.

Bu çözücüleri hidrojen bağı yapma kapasitelerine göre sıralanışları aşağıdaki gibidir.

Metanol > İzopropil alkol > t-butil alkol

t-butil alkol en düşük hidrojen bağı yapma kapasitesine sahip çözücü olduğundan p_sKa 'larda artış, metanol en yüksek hidrojen bağı yapma kapasitesine sahip çözücü olduğundan p_sKa 'larda düşüş gözlenmiştir.

Su-çözücü karışımlarında çözücü oranı arttıkça hidrojen bağı yapma kapasitesi azaldığından p_sKa 'larda artış gözlenmiştir.

Model maddelerin DMSO ve DMF içerisinde bulunan p_sKa değerleri alkollere nazaran yaklaşık(3) p_sKa birimi daha fazla bulundu. Bu çözücülerin dielektrik sabitleri alkollere nazaran daha büyük olmasına karşın p_sKa 'ları daha fazla bulunmuştur.

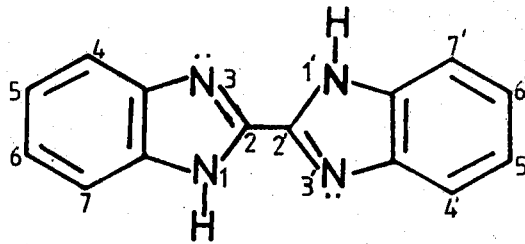
Bu çözücüler inert çözücü olduğundan hidrojen bağı engelleyici özelliğinden dolayı maddelerin hidrojen bağı yapmasını engeller. Bu da maddelerin p_sKa 'larında daha büyük artışa neden olur.

Örneğin, 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün % 40 izo propil alkol % 60 su karışımındaki p_sKa 'sı 3,63 % 40 DMSO % 60 su karışımındaki p_sKa 'sı 6,62 $\Delta p_sKa=2,99$ olarak bulunmuştur.

Bu maddelerin DMSO su karışımlarının titrasyonlarında çift dönüm noktası gözlemlendi. Maddelerin iki asidik protonun varolması nedeniyle bu protonlar ayrı ayrı dönüm noktası verdiler.

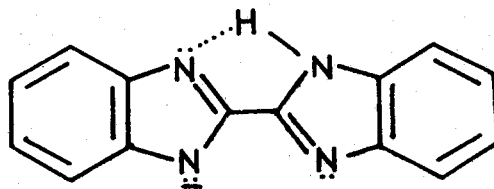
2,2' - Bibenzimidazol, 5,5'-dimetil-2,2'-bibenzimidazol, 5,5'-dikloro-2,2'-bibenzimidazolün asitlikleri mukayese edildiğinde çeşitli çözücü karışımlarında bulunan Bkz. Çizelge (7.1), (7.2), (7.3)'deki $p_s K_a$ değerlerinden asitlik sıralaması aşağıdaki gibidir.

2,2'-Bibenzimidazol > 5,5'-dimetil-2,2'-bibenzimidazol >
5,5'-dikloro-2,2'-bibenzimidazol

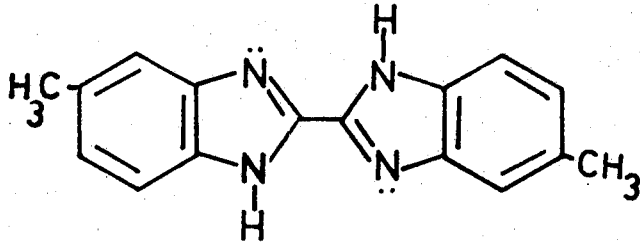


2,2' - Bibenzimidazol

2,2'-Bibenzimidazol'ün asitliği (1) veya (1') konumundaki azota bağlı protonlardan biri koparıldıktan sonra elektronların halka üzerinde dağılımında (3) veya (3') konumundaki azotun elektron yoğunluğu daha da artacağından (1) veya (1') konumundaki azota bağlı proton ile daha kuvvetli hidrojen bağı yapacaktır. diğer protonu koparmak güçleşecektir.

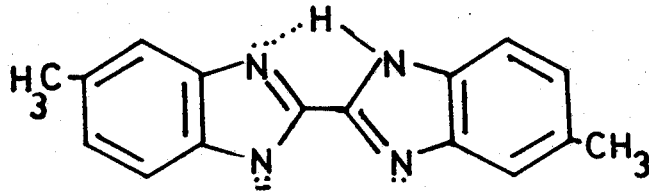


2,2'- Bibenzimidazolün iki asidik protonu bulunduğu halde tek dönüm noktası gözlenmiştir. (1) veya (1') konumundaki proton koparıldıktan sonra buradaki elektron yoğunluğunun halka üzerinde delokalizasyonundan dolayı maddenin kararlılığı arttığından 2,2'-bibenzimidazolün asitliği artmıştır.

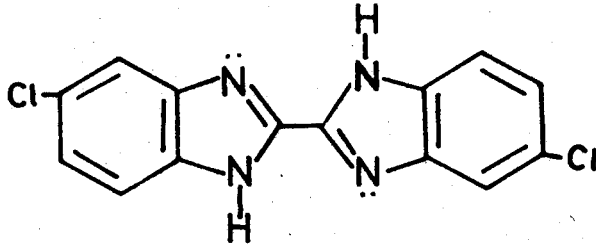


5,5'-Dimetil-2,2'- bibenzimidazol

5,5'-Dimetil-2,2' - bibenzimidazolün asitliğinin ikinci sırada yer alması şu şekilde açıklanabilir. 2,2 - Bibenzimidazolde görülen etkiler aynen görülmektedir. Fakat 5,5' konumundaki (CH₃) gruplarının inductif olarak halkaya elektron vermesi maddenin (1) (1') konumundaki azota bağlı protonun oynaklığını az da olsa azaltacağından 2,2' bi benzimidazole göre asitliğini azaltmıştır.

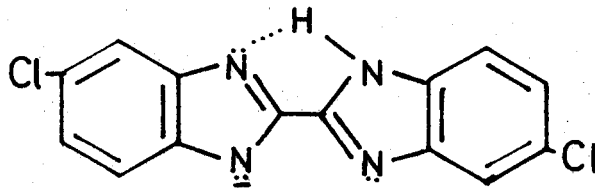


Çizelge (7.1) (7.2) görüldüğü gibi çeşitli su çözücü karışımlarında 2,2'- Bibenzimidazol ve 5,5'-dimetil-2,2'-bibenzimidazolün p_sKa'ları arasında büyük bir fark görülmektedir.



5,5'-Dikloro-2,2'- bibenzimidazol

5,5'-Dikloro-2,2'-bibenzimidazolün asitliği (5) ve (5') konumundaki (Cl) rün mezomerik olarak halkaya elektron vermesi halkanın elektron yoğunluğunu arttıracaktır. (Cl) inductif olarak halkadan elektron çekmesi (1) ve (1') konumundaki azota bağlı protonların asitliğini daha da arttıracadığı düşünülürse de maddenin asitliğini azaltan etkenler vardır. (5) ve (5') konumundaki (Cl), (3) ve (3') konumundaki azotun elektron yoğunluğunu azaltması (1) ve (1') konumundaki azota bağlı protonlar ile hidrojen bağını zayıflatır. Ayrıca maddenin 5 ve 5' konumundaki (Cl) ile maddenin diğer molekülündeki (1) ve (1') konumundaki azota bağlı protonlar ile moleküller arası hidrojen bağı yapacağından protonları koparmak güçleşecektir. Bu da maddenin asitliğinin azalmasına neden olur.



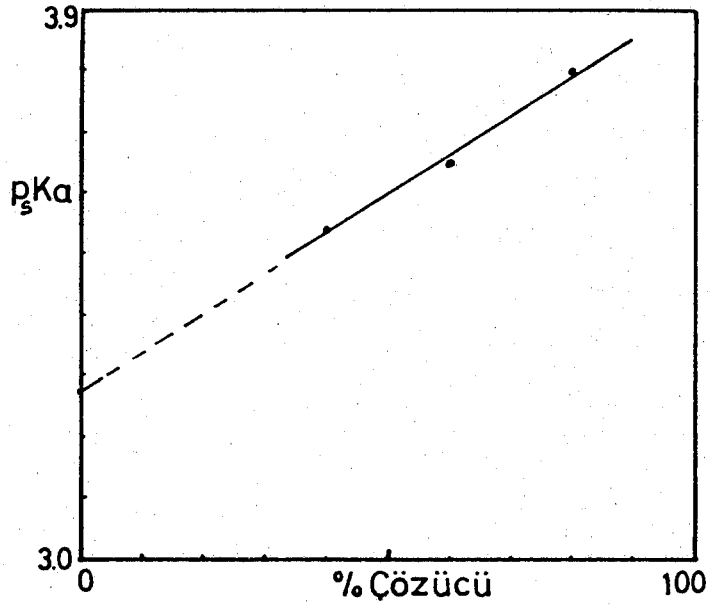
5,5'-Dikloro-2,2'- bibenzimidazolün asitliğin üçüncü sırada yer alması bu etkenlerden kaynaklanır. 5,5'-dikloro

2,2'-bibenzimidazolün p_sKa 'sının bulunmasında titrasyon eğrilerinde (S) eğrisi tam olarak bulunamamıştır. Yarım (S) eğrilerinden türev yöntemiyle dönüm noktası bulunamadığından gran yöntemiyle dönüm noktaları tesbit edilip yarı nötralizasyondan p_sKa ları bulunmuştur. Tam bir (S) eğrisi elde edilememesi bu çözücü karışımlarının 5,5'-dikloro - 2,2' - bibenzimidazol için uygun olmadığını gösterir. Ayrıca DMF su karışımlarında model maddelerin potansiyometrik titrasyonunda yarım (S) eğrisi elde edilmiştir. DMF nin bu maddeler için uygun bir çözücü olmadığı görülmüştür.

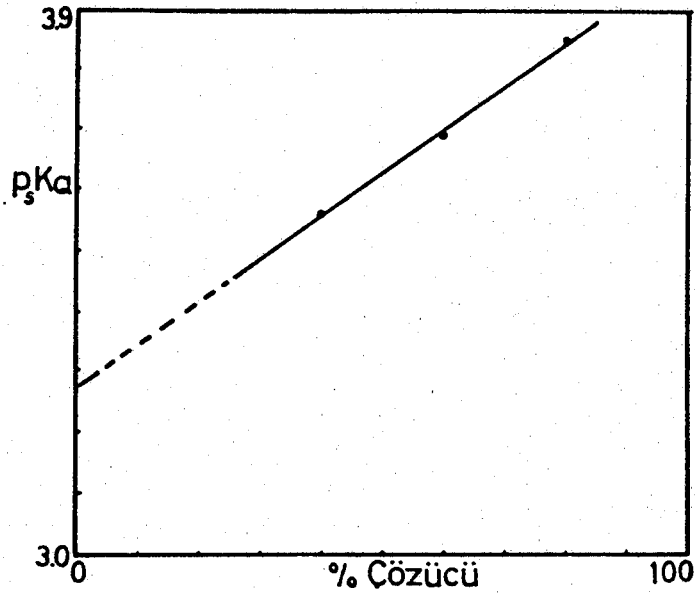
DMSO su karışımlarında model maddelerin potansiyometrik titrasyonunda uygun bir çözücü olduğu görülmüştür.

7.1. Model Maddelerin Çeşitli Çözücü Karışımlarından Bulunan p_sKa Değerlerinden Sudaki pKa Değerlerinin Bulunması

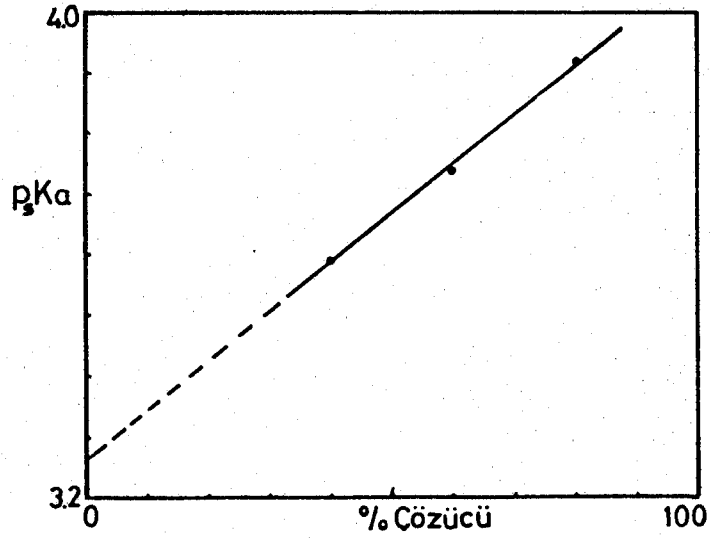
2,2'-bibenzimidazol, 5,5'-dimetil-2,2'-bibenzimidazol ve 5,5'-dikloro-2,2'-bibenzimidazolün çeşitli çözücü karışımlarındaki p_sKa değerlerinden sudaki pKa değerlerini bulabilmek için çözücü karışımlarındaki p_sKa 'nın çözücü oranına karşı çizilmesi ve % 0 çözücü oranına ekstrapolasyonu ile ilgili grafikler Şekil (7.1-7.7)'de görülmektedir.



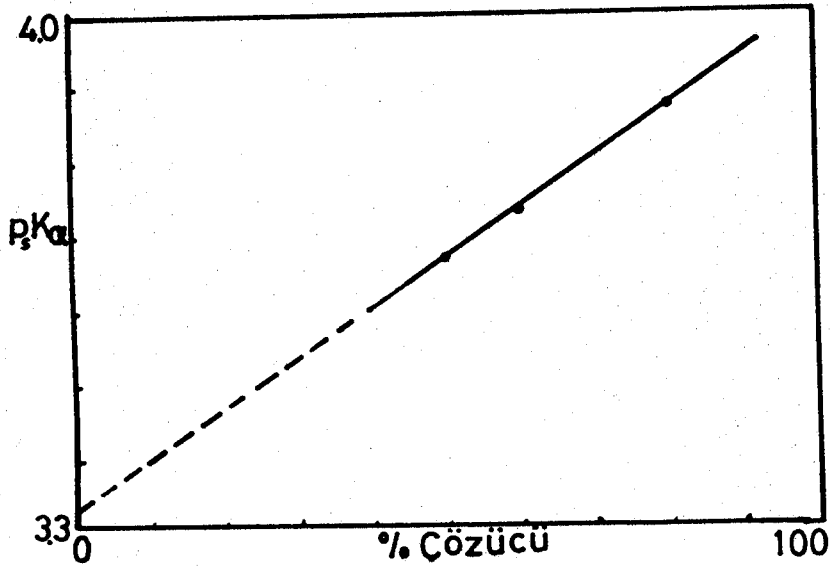
Şekil 7.1. 2,2'-Bibenzimidazolün su metanol karışımlarındaki p_sKa değerlerini çözücü oranına karşı çizilip % 0 metanol oranına ekstrapolasyonu



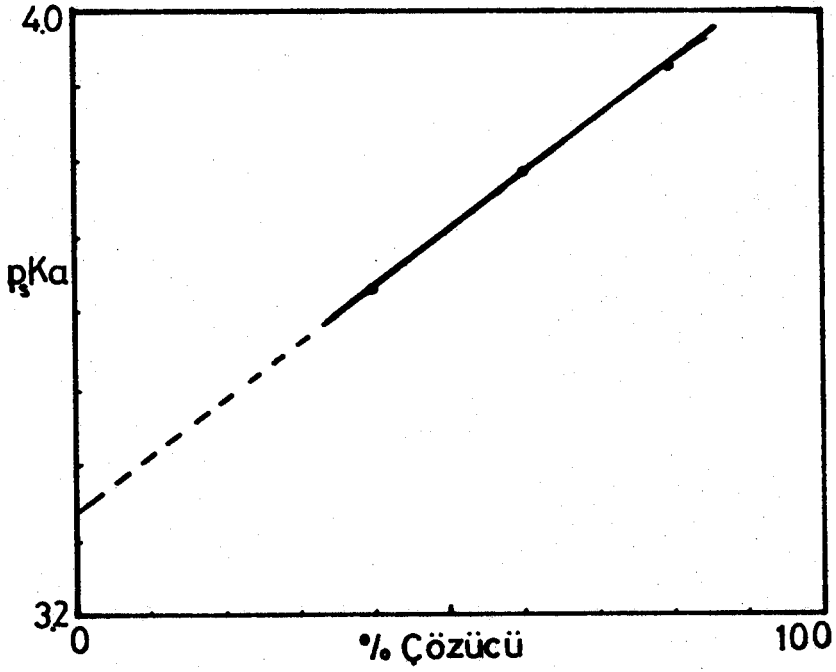
Şekil 7.2. 2,2'-Bibenzimidazolün su izopropil alkol karışımlarındaki p_sKa değerlerinin çözücü oranına karşı çizilip % 0 izopropil alkol oranına ekstrapolasyonu



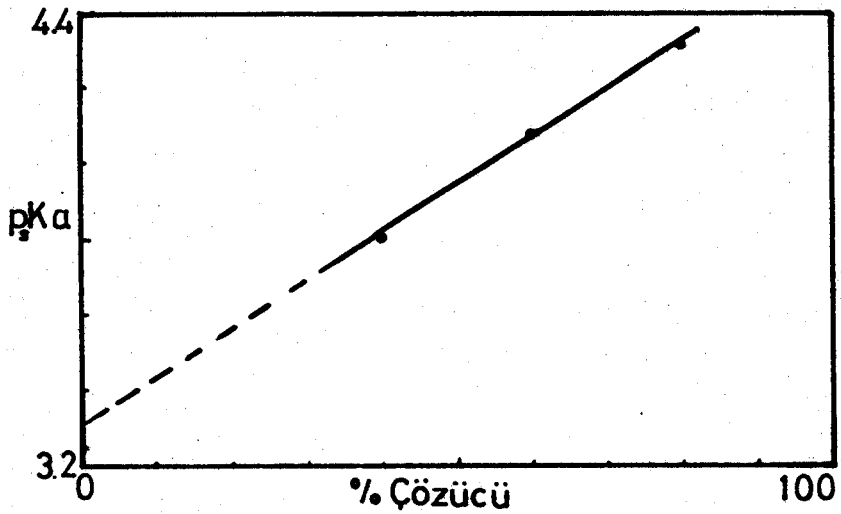
Şekil 7.3. 2,2' - Bibenzimidazolün su t-butil alkol karışımlarındaki $p_s K_a$ değerlerinin çözücü oranına karşı çizilip % 0 t-butil alkol oranına ekstrapolasyonu



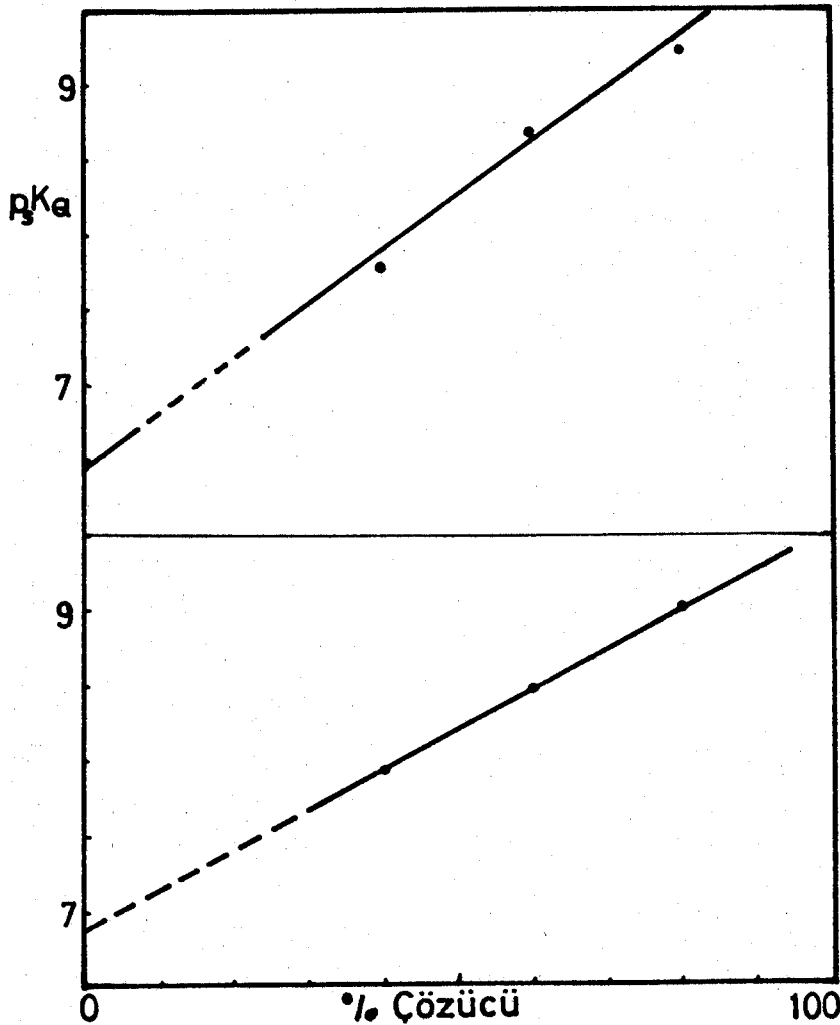
Şekil 7.4. 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün su metanol karışımlarındaki $p_s K_a$ değerlerinin çözücü oranına karşı çizilip % 0 metanol oranına ekstrapolasyonu



Şekil 7.5. 5,5'-Dimetil-2,2' -bibenzimidazolün su izopropil alkol karışımlarındaki $p_s K_a$ değerlerinin çözücü oranına karşı çizilip % 0 izopropil alkol oranına ekstrapolasyonu



Şekil 7.6. 5,5'-Dimetil-2,2' -bibenzimidazolün su t-butil alkol karışımlarındaki $p_s K_a$ değerlerinin çözücü oranına karşı çizilip % 0 t-butil alkol oranına ekstrapolasyonu



Şekil 7.7. 5,5'-Dikloro-2,2' - bibenzimidazolün su izopropil alkol ve su t-butil alkol karışımlarındaki p_sKa değerlerinin çözücü oranına karşı çizilip % 0 izopropil ve t-butil alkol oranına ekstrapolasyonu

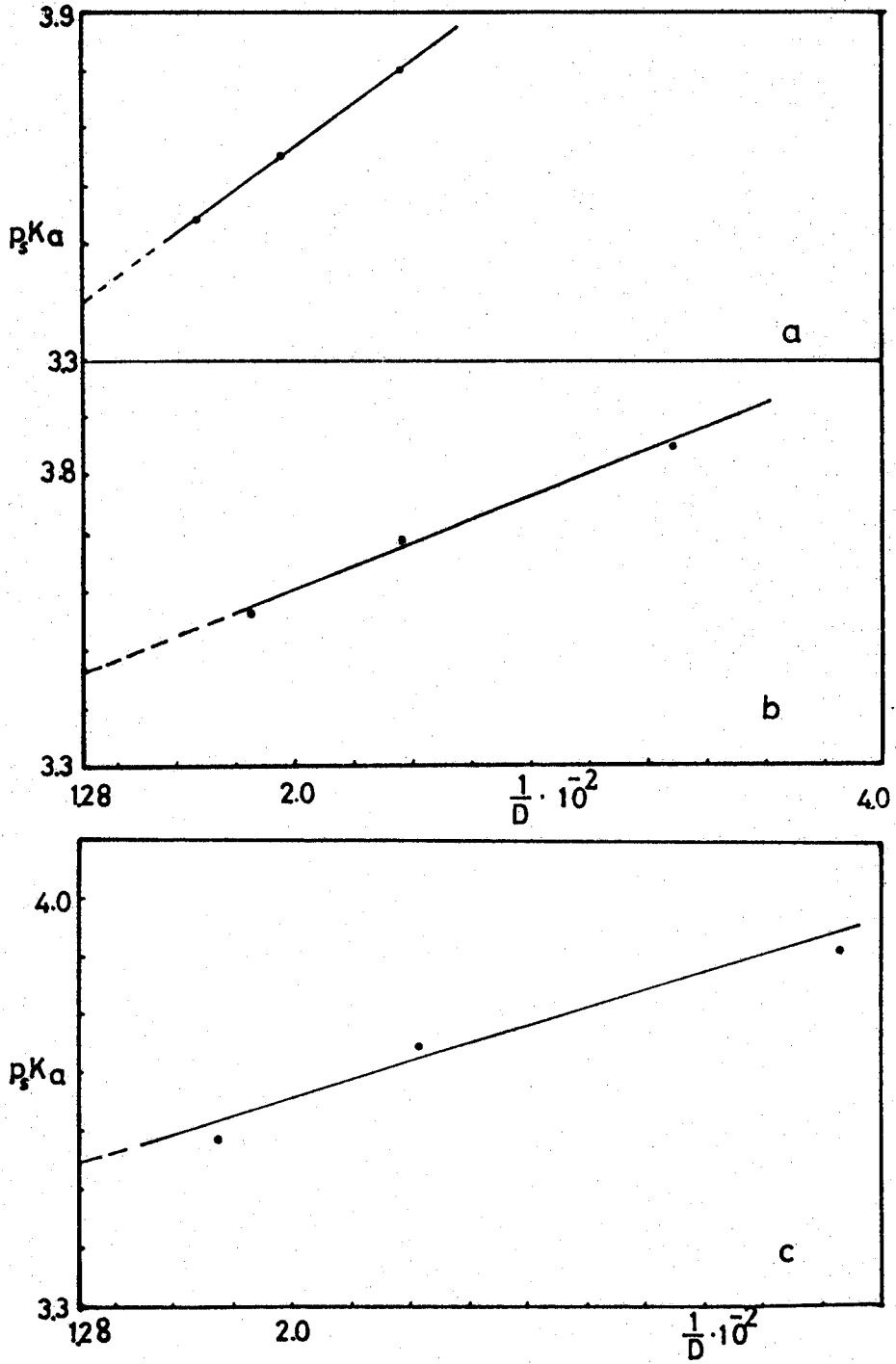
2,2' - Bibenzimidazolün çözücü karışımlarından bulunan p_sKa değerlerinin çözücü oranına karşı çizilip % 0 çözücü oranına ekstrapolasyonundan, Şekil (7.1), (7.2), (7.3)'te görüldüğü gibi su metanol karışımlarından sudaki $pKa=3,27$, su izopropil alkol karışımlarından sudaki $pKa=3,27$ ve su t-butil alkol karışımlarından sudaki $pKa=3,26$ bulunmuştur.

5,5'-Dimetil-2,2'- bibenzimidazolün çözücü karışımlarından bulunan p_sKa değerlerinin çözücü oranına karşı çizilip % 0 çözücü oranına ekstrapolasyonundan, Şekil (7.4),

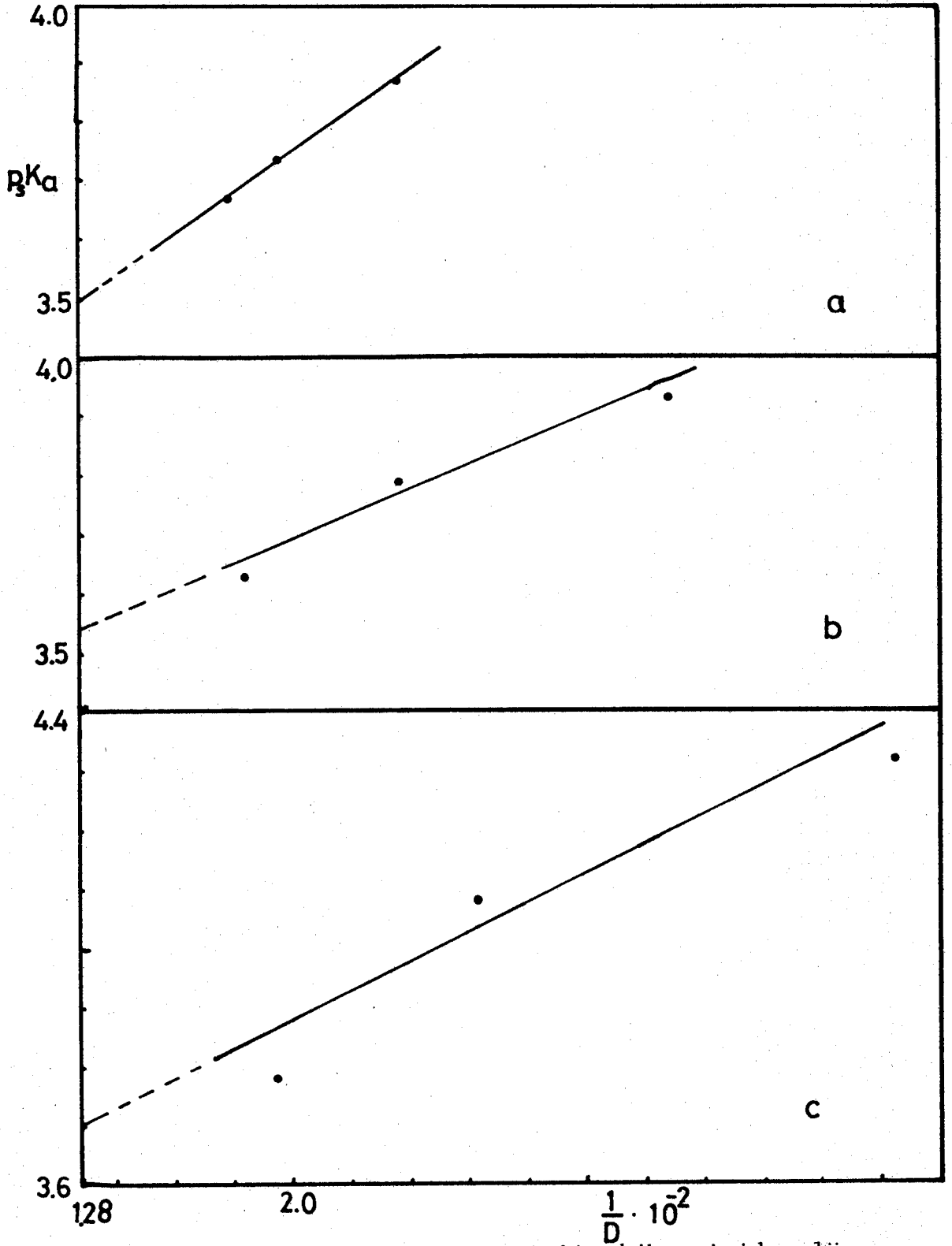
(7.5), (7.6)'da görüldüğü gibi su metanol karışımlarından sudaki $pK_a=3,32$, su izopropil alkol karışımlarından sudaki $pK_a=3,33$ ve su t-butil alkol karışımlarından sudaki $pK_a=3,27$ bulunmuştur.

5,5'-Dikloro-2,2'-bibenzimidazolün çözücü karışımlarından bulunan pK_a değerlerinin çözücü oranına karşı çizilip % 0 çözücü oranına ekstrapolasyonundan, Şekil 7.7.'de görüldüğü gibi su izopropil alkol karışımlarından sudaki $pK_a=6,45$ ve su t-butil alkol karışımlarından sudaki $pK_a=6,90$ bulunmuştur.

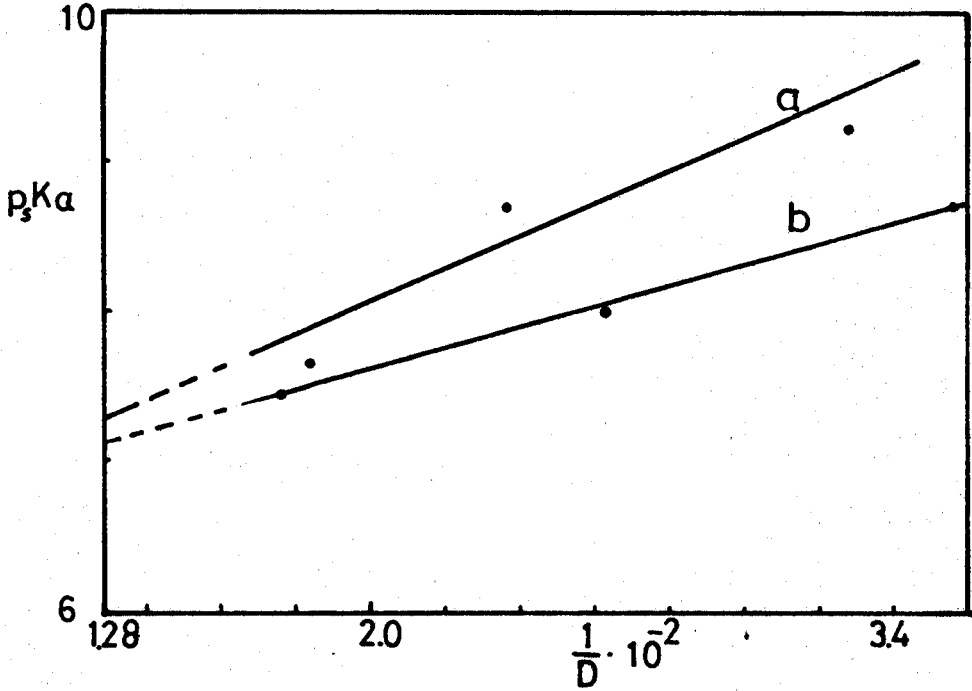
Mantıksal bir yaklaşım olmakla beraber ampirik dayanağının ötesinde teorik bir dayanağı olmayan bu yöntemle bulunan sudaki pK_a değerleri 2,2'-bibenzimidazol ve 5,5'-dimetil-2,2'-bibenzimidazol de çeşitli çözücü karışımlarında uyumlu sonuçlar bulunmuştur. 5,5'-dikloro-2,2'-bibenzimidazolde sudaki pK_a larda uyumlu sonuçlar alınamamıştır.



Şekil 7.8. 2,2' Bibenzimidazolün (a) su metanol, (b) su izopropil alkol, (c) su t-butil alkol karışımlarındaki $p_s K_a$ değerlerinin $\frac{1}{D}$ karşı çiziminden sudaki pK_a 'ya ekstrapolasyonu



Şekil 7.9. 5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün (a) su metanol, (b) su izopropil alkol (c) su t-butil alkol karışımlarındaki $p_s K_a$ değerlerinin $\frac{1}{D}$ karşı çiziminden sudaki pK_a ya ekstrapolasyonu



Şekil 7.10. 5,5'-Dikloro-2,2'-bibenzimidazolün (a) su izopropil alkol, (b) su t-butil alkol karışımlarındaki p_sKa değerlerinin $\frac{1}{D}$ karşı çiziminden sudaki pKa 'ya ekstrapolasyonu

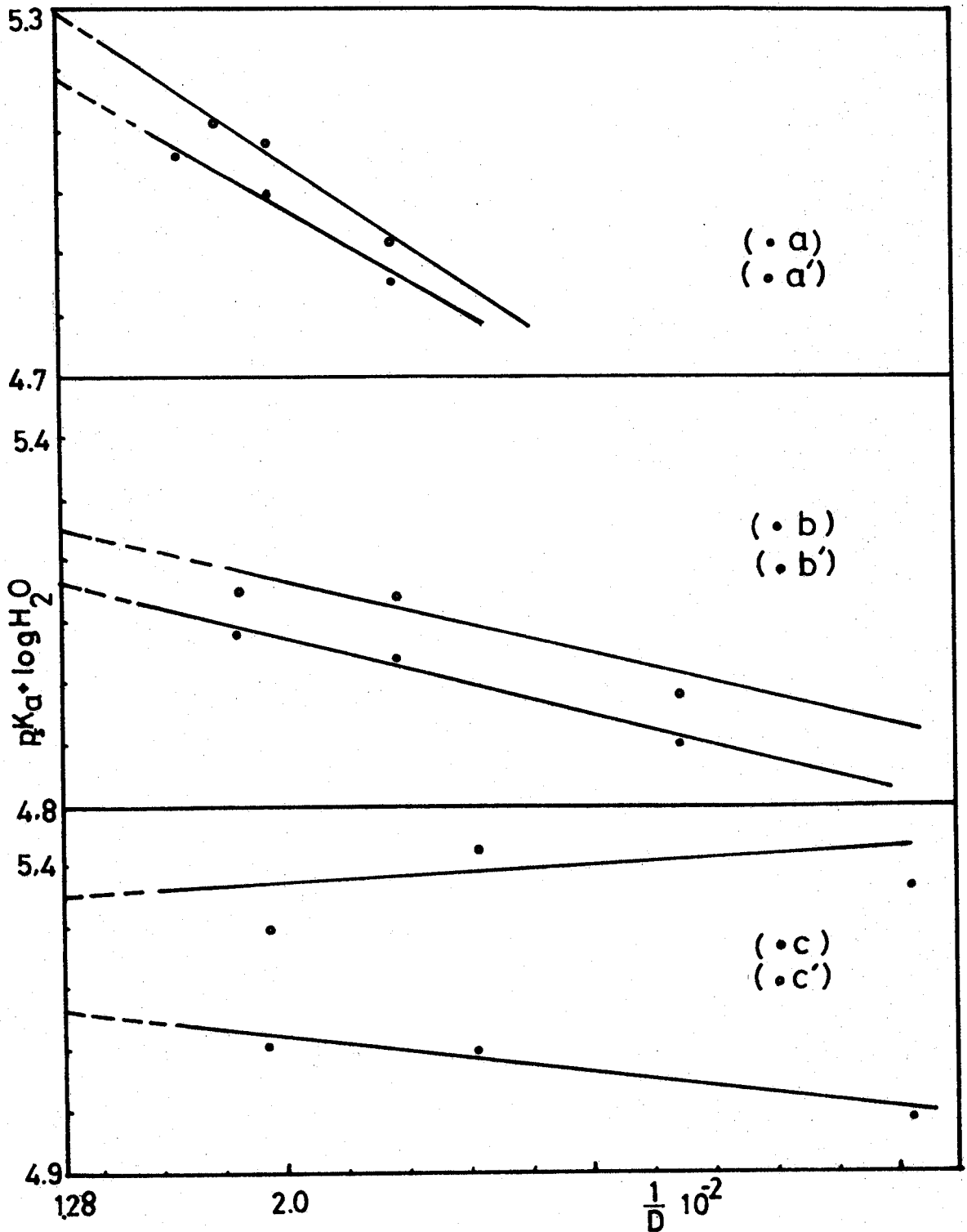
Model maddelerin su çözücü karışımlarından bulunan p_sKa değerleri $\frac{1}{D}$ karşı çiziminde su metanol karışımlarında doğrusallık, su izopropil alkol karışımlarında doğrusallıktan çok az sapma, su t-butil alkol karışımlarında doğrusallıktan sapmanın daha fazla olduğu, bkz. Şekil (7.8) ve (7.9) görülmektedir. Doğrusallıktan sapmanın nedenini şöyle açıklayabiliriz. Su metanol karışımlarının dielektrik sabitleri 60,2-42,4 arasında, su izopropil alkol karışımlarının dielektrik sabitleri 54,26-30,5 arasında ve su t-butil alkol karışımlarının dielektrik sabitleri 51,3-24,7 arasındadır.

Dielektrik sabiti aralıkları metanolde 17,8, izopropil alkolde 23,76, t-butil alkolde 26,6 dır. Metanolden t-butil alkole doğru gidildikçe dielektrik sabitinin değişim aralığı artmaktadır. Dielektrik sabitinin değişim aralığı arttıkça doğrusallıktan sapma gözlenmiştir.

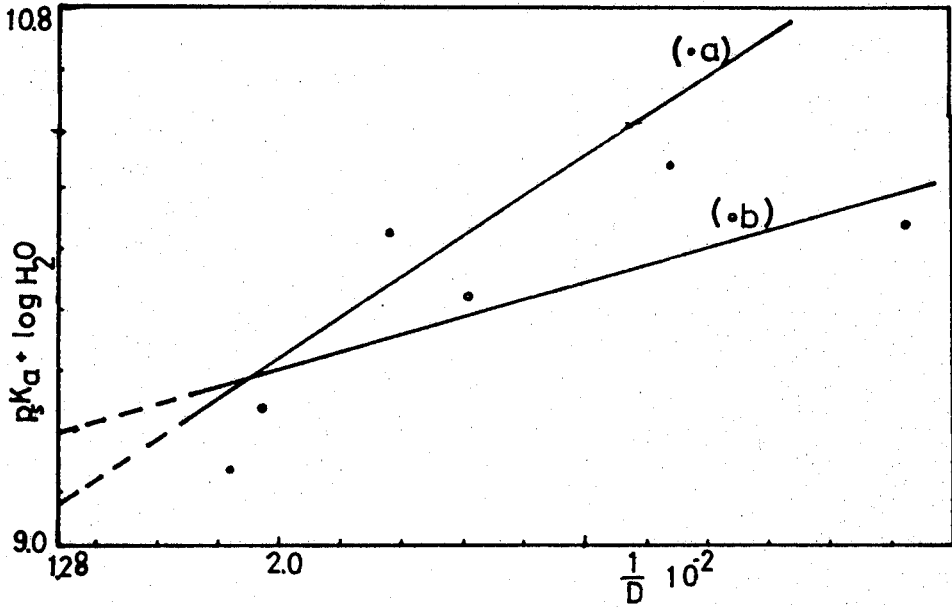
Dielektrik sabiti 40 dan büyük çözücü karışımlarında spesifik etkileşimden ziyade spesifik olmayan etkileşim daha baskın olduğu sonucuna varılmıştır. Su metanol karışımlarında doğrusallığın gözlenmesi bunu doğrulamaktadır.

Model maddelerin çözücü karışımlarındaki p_Ka değerlerinin $\frac{1}{D}$ karşı çizimden sudaki pKa 'sı ekstrapolasyonla 2,2'-Bibenzimidanolün su metanol karışımlarından 3,40, su izopropil alkol karışımlarından 3,46, 5,5'-dimetil-2,2'-bibenzimidazolün su metanol karışımlarından 3,49 su izopropil alkol karışımlarından 3,54 olarak saptanmıştır. Su t-butil alkol karışımlarında doğrusallık gözlenmediğinden sudaki pKa 'sı saptanamamıştır Bkz. Şekil (7.8) ve (7.9).

5,5'-Dimetil-2,2'-bibenzimidazolün su t-butil alkol karışımlarında doğrusallık gözlendi. Sudaki pKa 'sı 7,12, su izopropil alkol karışımlarında tam bir doğrusallık gözlenmemesine rağmen sudaki pKa 7,25 olarak saptanmıştır, Bkz. Şekli 7.10.



Şekil 7.11. 2,2'- Bibenzimidazolün (a) su metanol, (b) su izopropil alkol, (c) su t-butil alkol, 5,5'-dimetil-2,2'- bibenzimidazolün (a') su metanol, (b') su izopropil alkol, (c') su t-butil alkol karışımlarındaki $p_s K_a + \log H_2O$ yun, $1/D$ karşı çizimi



Şekil 7.12. 5,5'-Dikloro-2,2'-bibenzimidazolün (a) su izopropil alkol, (b) su t-butil alkol karışımlarındaki $p_sKa + \log H_2O$ değerlerinin $1/D$ ve karşı çizimi

2,2'-Bibenzimidazol ve 5,5'-dimetil-2,2'-bibenzimidazolün su çözücü karışımlarındaki $p_sKa + \log H_2O$ değerlerinin $\frac{1}{D}$ karşı çiziminde doğrusallık gözlenmiştir. Ekstrapolasyondan sudaki pKa 2,2'-bibenzimidazolün su metanol karışımlarında 3,43, su izopropil alkol karışımlarında 3,41, su t-butil alkol karışımlarında 3,41 olarak saptanmıştır. Ekstrapolasyondan sudaki pKa 5,5'-dimetil-2,2'-bibenzimidazolün su metanol karışımlarında 3,53, su izopropil alkol karışımlarında 3,49 olarak saptanmıştır. Su t-butil alkol karışımlarında doğrusallık gözlenmediğinden sudaki pKa 'sı saptanamamıştır. Bkz. Şekil (7.11).

5,5'-Dikloro-2,2'-bibenzimidazolün su çözücü karışımlarında $p_sKa + \log H_2O$ nun $\frac{1}{D}$ karşı çiziminde doğrusallık gözlenememiştir. Bkz. Şekil (7.12).

2,2'-Bibenzimidazol ve 5,5'-dimetil-2,2'-bibenzimidazolün potansiyometrik titrasyonu için uygun çözücü sıralaması yapıldığında, su metanol karışımı, su izopropil alkol karışımı, su t-butil alkol karışımı olarak sıralayabiliriz.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Acharya, K., and Nayak, B., 1983, *Electro Chimica Acta*, 28, 1041-1046 p.
- Baughman, E.H., and Krevoy, M.M., 1974, *The Journal of Physical Chem*, 78, 421-423 p.
- Benet, L.Z., and Goyan, J.E., 1967, *Pharm Sci* 56, 665.
- Born, M., 1920, *Z. Phys* 1, 45 p.
- Bronsted, J.N, 1923, *Rec, Trav, Chim*, 42, 718 p.
- Chantooni, and Koltfhoff., 1979, *Analytysical Chemistry*, 51, 133-140 p.
- Chatterjee, S.K., 1969, *Canadian Journal of Chemistry*, 47, 2323-2326 p.
- Cookson, R.F., 1974, *Chemical Reviews*, Vol.74, 1, 5-28.
- Cundiff, R.H. and Markunas, P.C., 1956, *Anal Chem* 28, 792 p.
- Deliqny, C.L, et al., 1961, *Rec Trav Chim Pays-Bas*, 80, 725 p.
- Franklin, J., 1938, *Inst.*, 226-293 p.
- Georgieva, M. et al., 1977, *Anal Chim Acta* 90, 83-89 p.
- Grunwald, E. and Berkowitz, B.J., 1951, *J. Amer. Chem Soc*, 73, 4939 p.
- Gutbezahl, B. and Grunwald, E., 1953, *J. Amer Chem Soc* 75, 559 p.
- Gündüz, T., 1983, *Instrumental Analiz*, Ankara.
- Hall, N.F, and Sprinkle, M.R., 1932, *J. Amer Chem Soc*, 54, 3469 p.
- Hantzsch, A., 1923, *Z. Electro Chem*, 29, 221 p.
- Harbert, A, et al., 1975, *Chemical Analysis* 1, 57-121 p.
- Harlow, G.A and Bruss, D.B., 1958, *Anal Chem*, 30, 1833 p.
- Higuchi, T, et al., 1956, *Anal Chem*, 28, 1506 p.

- Hummelstedt, L.E.I. and Hume, D.N., 1960, Anal Chem, 32, 576 p.
- Kolthoff, et al., 1938, J. Amer Chem Soc, 60, 2512 p.
- Kolthoff, et al., 1931, J. Phys., Chem, 35, 2732 p.
- Lowry, T.M., 1923, Chem Ind London, 42, 43 p.
- Lewis, G.N., 1923, Valence and the Structure of Atoms and Molecules, Chemical Catalog Co., Newyork,
- Malstad, H.V., and Feff, E.R., 1954, Anal Chem, 26, 1348 p.
- Mandl and Decroly., 1964, Bull Soc Chim Belq, 73, 741 p.
- Meus, N.V., and Dahmen, E.A.M.F., 1959, Anal Chim Acta, 21, 10, 19 p.
- Mukho Padhyay and Nayak, B., 1980, Electro Chim Acta, 25, 807 p.
- Mukho Padhyay and Nayak, B., 1980, Thermochem Acta, 40, 433 p.
- Muzutani, M., 1925, Zeits Physik Chim, 118, 318-327 p.
- Önen, A., Saraç, S., 1986, Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie Ms No 219p.
- Ritzoulis, G., et al., 1983, Elec. Chim, Acta, 29, 817-819p.
- Robinson, R.A., and Bates, R.G., 1964, Anal Chem, 36, 1971p.
- Rossotti, F.J.C., and Rossotti, H., 1965, J. of Chem Education, 42, 377 p.
- Shedlovsky, T., 1962, Electrolytes, Pergamon, Newyork, 146 p.
- Simon, W., 1964, Angew Chem, Internat. End Engl 2, 661 p.
- Sprengling, G.R., 1954, J. Am., Chem Soc, 76, 1190 p.
- Verhoek, F.H., 1936, J. Am Chem Soc, 58, 2577 p.
- Yasuda, M.B., 1943, Chem Soc, 270 p.