

13044.

ANKARA UNIVERSITESI
FEN BILIMLERI ENSTITUSU

SUSUZ ORTAMLARDA CEREYAN EDEN
NOTRALLESME REAKSIYONLARININ INCELENMESI

Adnan KENAR

DOKTORA TEZI
KIMYA ANABILIM DALI

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

Bu tez 28/01/1991 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından
100(Yüz) Not Takdir Edilerek Oybirligi / ~~Oyçokluğu~~
ile Kabul Edilmiştir.



Prof. Dr. Turgut GUNDUZ



Prof. Dr. Mürside TUZUN



Doç. Dr. Ahmet YAŞAR





**SUSUZ ORTAMLARDA CEREYAN EDEB
NÖTRALLEŞME REAKSİYONLARININ
İNCELENMESİ**

Adnan KENAR

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

1991

ÖZET

Doktora Tezi

SUSUZ ORTAMLARDA CEREBAN EDEN
NOTRALLEŞME REAKSIYONLARININ İNCELENMESİ

Adnan KENAR

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Turgut GÜNDOZ

1991, Sayfa 99

Jüri : Prof. Dr. Turgut GÜNDOZ
Prof. Dr. Mürşide TUZUN
Doç. Dr. Ahmet YAŞAR

Bu çalışmada, susuz ortamlarda amonyak, amonyak türevleri (metil, etil, propil ve bütil amin serileri) ve bunların tuzları incelenmiş ve enteresan sayılacak bazı sonuçlar alınmıştır. Bu sonuçlar başlıca iki grupta toplanmıştır. 1) Amonyak ve türevlerinin bazlık sıralarının tespiti, 2) Amonyum tuzlarının kantitatif tayinleri.

Amonyak ve türevlerinin bazlık sıralarını tespit edebilmek için bunların nitrobenzendeki seyreltik çözeltileri pikrik asit ve 3,5-dinitrobenzoik asitle potansiyometrik olarak titre edilmiş ve titrasyon eğrileri çizilmiştir. Bu titrasyon eğrilerinden yarı nötralizasyon potansiyelleri, yarı nötralizasyon potansiyellerinden de nitrobenzendeki bazlık sıraları



bulunmuştur (R= metil, etil, propil ve bütil). Aynı maddelerin hidroklorür tuzlarının piridin ortamında tetraabütillamonyum hidroksitle yapılan potansiyometrik titrasyonlarından da



sırası tespit edilmiştir. Amonyak ve aminlerin piridin ortamında piridinyum perkloratla potansiyometrik titrasyonlarından ise gene aynı bazlık sırası bulunmuştur. Ancak amonyağın bazlığı, birinci sırada tersiyer aminlerin önündeyken, ikincide sırada primer aminlerle aynı seviyeye gelmiştir.

Amonyak tuzlarından, amonyum klorür ve amonyum nitrat susuz piridin ortamında tetraabütillamonyum hidroksitle potansiyometrik olarak, amonyum sülfat ise susuz asetik asit ortamında baryum asetatla kondüktometrik olarak titre edilmişlerdir. Titrasyonların kantitatif ve standard sapmalarının da yüzde birden daha küçük olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Susuz ortam, amonyak, aminler, amonyum tuzları, potansiyometrik titrasyon, kondüktometrik titrasyon

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

INVESTIGATION of NEUTRALIZATION
REACTIONS in NON-AQUEOUS MEDIA

Adnan KENAR

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Turgut GUNDUZ

1991, Page 99

Jury : Prof. Dr. Turgut GUNDUZ
Prof. Dr. Mürside TUZUN
Assoc. Prof. Dr. Ahmet YAŞAR

In this work, ammonia, ammonia derivatives (methyl, ethyl, propyl and butyl series) and the salts of these derivatives have been investigated in non-aqueous media and observed some interesting results. The results observed may be collected in two main groups. a) The relative basicity order of the ammonia and ammonia derivatives, b) Quantitative determination of the ammonium salts. Ammonia and ammonia derivatives have been titrated potentiometrically with picric and 3,5-dinitrobenzoic acids in order to determine the basicity order of these compounds in nitrobenzene solvent. After that, half neutralization potentials have been calculated from their titration curves and the relative basicity order has been found to be as following:



(R: stands for, methyl, ethyl, propyl, butyl)

In addition, hydrochloride salts of these bases have been titrated potentiometrically with tetrabutylammonium hydroxide in pyridine solvent and obtained a basicity order as follows:



Furthermore, an identical basicity order has been observed upon titration of the amines with perchloric acid in pyridine solvent. But the place of the ammonia in the former titrations has shown a great change. While it was before the tertiary amines in the hydrochloride series, it has come to the level of the primary amines in the free amine series.

In quantitative determination of ammonia salts, ammonium chloride and nitrate have been titrated potentiometrically with the tetrabutylammonium hydroxide in pyridine solvent, and ammonium sulfate, however, has been titrated conductimetrically with barium acetate in glacial acetic acid. This titrations have shown that these ammonia salts can be titrated in non-aqueous media quantitatively.

Key words: Non-aqueous media, ammonia, amines, ammonium salts, potentiometric titrations, conductimetric titrations.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı Doktora tezi olarak planlayan, yürütülmesi esnasında çok yakın ilgi ve değerli direktifleri ile büyük emeği geçen Sayın Hocam Prof. Dr. Turgut GÜNDÜZ'e tesekkürü bir borç bilirim.

Arastırma laboratuvarımızın çalışmaya hazır tutulmasında büyük desteğini gördüğümüz Kimya Bölümü Başkanı Sayın Prof. Dr. Necla GÜNDÜZ'e şükranlarımı sunarım.

Ayrıca, deneylerin yürütülmesinde ve elde ettiğim bulguların değerlendirilmesinde kıymetli yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Esmâ Kılıç'a ve Analitik Kimya Anabilim Dalı mensuplarına candan tesekkür ederim.

Adnan KENAR-1991

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKUR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR	x
TABLoların LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ ve AMAC	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1. Susuz Ortam Reaksiyonları	3
2.1.1. Susuz ortamda kullanılan çözücüler ve özellikleri	5
2.1.2. Susuz ortam titrasyonlarında kullanılan titre ediciler.....	7
2.1.2.1. Asidik titre ediciler.....	7
2.1.2.2. Asidik titre edicilerin ayarlanması.....	8
2.1.2.3. Bazik titre ediciler.....	9
2.1.2.4. Bazik titre edicilerin ayarlanması.....	10
2.1.3. Susuz ortam titrasyonlarında kullanılan metotlar	10
2.1.3.1. Potansiyometrik metotlar.....	10
2.1.3.2. Kondüktometrik metotlar.....	15
2.2. Kaynak Arastırması	18

3. MATERYAL ve METOT	39
3.1. Genel Bilgi.....	39
3.2. Kullanılan Aletler	39
3.2.1. Potansiyometre	39
3.2.2. Kondüktometre	40
3.2.3. Titrasyon Kabı.....	40
3.3. Kullanılan Çözücüler.....	42
3.3.1. Nitrobenzen.....	42
3.3.2. Piridin.....	42
3.3.3. Asetik Asit.....	42
3.4. Kullanılan Titre Ediciler.....	43
3.4.1. Pikrik Asit	43
3.4.2. 3,5-Dinitrobenzoik asit.....	43
3.4.3. Tetrabütülamonyum hidroksit.....	43
3.4.4. Piridinyum perklorat.....	44
3.4.5. Baryum asetat	44
3.4.6. Kalsiyum asetat.....	44
3.5. Titre Edilen Maddeler	44
3.5.1. Alifatik aminler	44
3.5.2. Alifatik amin hidroklorürleri	45
3.5.3. Amonyum tuzları.....	46
3.5.4. Aromatik aminler.....	46
3.5.5. Aromatik amin hidroklorürleri.....	47
3.6. Titrasyon Tekniği	47
4. DENEL KISIM	49
4.1. Nitrobenzen Ortamında Yapılan Potansi- yometrik Titrasyonlar.....	49
4.1.1. Pikrik asitle yapılan titrasyon- lar	49
4.1.2. 3,5-Dinitrobenzoik asitle yapı- lan titrasyonlar.....	54

4.2. Nitrobenzen Ortamında Yapılan Kondük- tometrik Titrasyonlar	59
4.2.1. Pikrik asitle yapılan titras- yonlar	59
4.2.2. 3,5-Dinitrobenzoik asitle yapı- lan titrasyonlar	63
4.3. Piridin Ortamında Yapılan Potansiyomet- rik Titrasyonlar	67
4.3.1. Tetrabütülamonyum hidroksitle yapılan Titrasyonlar	67
4.3.1.1. Alifatik amin hidro- klorürlerinin titras- yonları	67
4.3.1.2. Aromatik amin hidro- klorürlerinin titras- yonu	71
4.3.1.3. Amonyum tuzlarının kantitatif tayini	75
4.3.2. Piridinyum Perkloratla Yapılan Titrasyonlar	77
4.4. Asetik Asit Ortamında Yapılan Kondük- tometrik Titrasyonlar	80
4.4.1. Baryum asetat ile yapılan tit- rasyonlar.....	80
4.4.2. Kalsiyum asetat ile yapılan titrasyonlar	82
5. SONUCLAR VE TARTIŞMA.....	83
5.1. Nitrobenzen Ortamında Yapılan Titras- yonlar	83

5.1.1. Pikrik asitle yapılan potansiyometrik titrasyonlar	83
5.1.2. Pikrik asitle yapılan kondüktometrik Titrasyonlar	85
5.1.3. 3,5-Dinitrobenzoik asitle yapılan potansiyometrik titrasyonlar.....	87
5.1.4. 3,5-Dinitrobenzoik asitle yapılan kondüktometrik titrasyonlar.....	88
5.2. Piridin Ortamında Yapılan Potansiyometrik Titrasyonlar.....	88
5.2.1. Tetrabütülamonyum hidroksitle yapılan titrasyonlar	88
5.2.2. Piridinyum perkloratla yapılan titrasyonlar.....	91
5.3. Amonyum Tuzlarının Kantitatif Tayinleri	92
5.3.1. Amonyum klorür ve amonyum nitratın tayini	92
5.3.2. Amonyum sülfatın tayini	93
KAYNAKLAR.....	94

SİMGELER ve KISALTMALAR

B	: Baz
E	: Potansiyel, mV
HA	: Monoprotik asit
M	: Molarite
ml	: mililitre
TBAH	: Tetrabütülamonyum hidroksit
Me	: Metil
Et	: Etil
n-Pr	: normal Propil
n-Bu	: normal Bütil
i-Pr	: izo Propil
s-Bu	: Sekonder bütil
t-Bu	: Tersiyer bütil
R	: Alkil

TABLULARIN LİSTESİ

Tablo 2.1: Organik Cözücülerin Sınıflandırılması

Tablo 2.2. Anilin ve türevlerinin nitrobenzen ortamında perklorik asitle titrasyonlarından elde edilen ynp değerleri (mV).

Tablo 4.1.: Nitrobenzen içinde çeşitli alifatik aminlerin pikrik asit ile potansiyometrik titrasyonlarından elde edilen yarı nötralizasyon potansiyelleri (mV) ve pKa' değerleri

Tablo 4.2.: Nitrobenzen içinde çeşitli alifatik aminlerin 3,5-dinitrobenzoik asit ile potansiyometrik titrasyonlarından elde edilen yarı nötralizasyon potansiyelleri (mV) ve pKa' değerleri

Tablo 4.3.: Piridin içinde alifatik amin hidroklorürlerinin TBAOH ile potansiyometrik titrasyonlarından elde edilen ynp değerleri (mV) ve pKa' değerleri

Tablo 4.4.: Piridin içinde aromatik amin hidroklorürlerinin TBAOH ile potansiyometrik titrasyonlarından elde edilen ynp değerleri (mV) ve pKa' değerleri

Tablo 4.5.: Piridin içinde çeşitli alifatik aminlerin piridinyum perkloratla potansiyometrik titrasyonlarından elde edilen yarı nötralizasyon potansiyelleri (mV) ve pKa' değerleri

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Geçen yüzyıl içinde, çoğu kimyasal maddenin sulu çözeltilerindeki iyonik halleri, iyon hareketlilikleri, iyonik şiddetleri ve bunlardaki farklılıkların karşılaştırılması konusunda yeterli bilgi edinilmiştir. Bununla beraber susuz çözücülerdeki çalışmalar 1950'li yıllara kadar çok az yapılmış, bundan sonraki yıllarda ise bu konuya biraz daha fazla önem verilmeye başlanmıştır. Susuz ortamdaki çalışmalara son yıllarda önem verilmeye başlanmasının sebeplerinin başında, atom enerjisi ve uzay çalışmalarında çok saf metallere ihtiyaç duyulması gelmektedir. Bu metallerin koordinasyon bileşikleri susuz çözücülere ekstrakte edilerek oldukça saf metal ve metal bileşikleri elde edilebilmiştir. Bu sebeple, susuz ortamlardaki iyonik maddelerin doğası ve bu sistemlerdeki kimyasal özelliklerinin anlaşılması gerekmektedir. Bunun için ise, dielektrik sabiti geniş bir skalada değişen ve solvatlama kabiliyetleri farklı çözücülerdeki, çözünen madde-çözücü ilişkilerini anlamak için çok dikkatli ölçümlerin yapılması zorunlu olmuştur (Lagowski 1966).

Bunun yanısıra suda çözünmeyen organik bileşiklerin, asitlik, bazlık, spektroskopik özellikler, iyon hareketliliği gibi bazı özellikleri susuz ortam çözücülerinde incelenebilmiştir.

Su ortamında kuvvetli asitleri asitlik sırasına göre dizmek, suyun seviyelene etkisi sebebiyle mümkün olmamıştır. Halbuki susuz asetik asit ortamında yapılan çalışmalar kuvvetli asitlerin de kendi aralarında bir kuvvetlilik sırasına sahip olduğunu göstermiştir.



Ayrıca çok zayıf asitler ve bazlar su ortamında titre edilememektedir. Buna sebep olarak asit ve bazın asitlik

ve bazlık sabitlerinin çok düşük olmasının yanısıra suyun 14 pH birimlik bir pH skalasına sahip olması da gösterilebilir. Halbuki bazı çözücülerde bu skala 25-30 pH birime kadar çıkabilmekte ve çok zayıf asit ve bazların dönüm noktaları tesbit edilebilmektedir. Bunun yanısıra çok zayıf asitler, bazik karakterli çözücüler içinde, çok zayıf bazlar ise asidik karakterli çözücüler içinde titre edilebilmektedir. Mesela su ortamında çok zayıf baz olan ürenin asidik bir çözücü olan asetanhidritte güzel bir S eğrisi vererek titre edilebileceği gösterilmiştir (Yılmaz 1990).

Alifatik ve aromatik aminler ile bunların hidroklorür tuzları, ilaç sanayi basta olmak üzere boya, sabun, kozmetik gibi çeşitli sanayi dallarının hammadde si olduğu gibi, birçok organik reaksiyonda da kullanılmaktadır. Bu sebeple bunların kimyasal özelliklerinin çeşitli ortamlarda incelenmesi, bu maddelerin özelliklerinin daha iyi tanınmasına yardımcı olacaktır.

Bu amaçla; yapılan çalışmada, alifatik aminlerin nitrobenzen ortamında zayıf asitler olan pikrik asit ve 3,5-dinitrobenzoik asitlerle potansiyometrik ve kondüktometrik titrasyonları yapılarak bu aminlerin bazlık sıraları ve homokonjugasyon verip vermedikleri incelenmeye çalışılmıştır. Bunun yanısıra, yine alifatik aminlerin hidroklorürü ve anilin türevlerinin hidroklorürü, bazik bir çözücü olan piridin ortamında, susuz ortamlarda en kuvvetli baz olarak bilinen tetrabütilyamonyum hidroksit ile titre edilmiştir. Bu titrasyonlar sonucunda alifatik aminlerin bazlık sırası hakkında bir fikir edinilmeye çalışılmıştır. Piridin ortamında aminler, piridinyum perkloratla da titre edilmişlerdir.

Ayrıca, NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$ gibi sınai ve ticari öneme haiz tuzların kantitatif tayinlerinin susuz ortamlarda yapılıp yapılamıyacağı incelenmiştir.

2. TEORİK KISIM

2.1. Susuz Ortam Reaksiyonları

Suyun çözücü olarak kullanılmadığı veya çok düşük oranlarda kullanıldığı reaksiyonlara susuz ortam reaksiyonları denir (Gündüz 1987).

Bilindiği gibi su, bol ve ucuz olarak temin edilebilmesi, canlılar için tehlikesiz ve dielektrik sabitinin büyük olması sebebiyle titrimetrik analizlerin gelişmesinde önemli rol oynamış ve yirminci yüzyılın başlarına kadar sulu ortam reaksiyonları güncelliğini korumuştur. Ancak yirminci yüzyılın başlarından sonra bilim ve teknolojideki gelişmelere su ortamındaki reaksiyonlar cevap verememeye başlamış ve bilim adamlarını sudan başka çözücülerde meydana gelen reaksiyonları araştırmaya itmıştır.

Suyun yetersiz kaldığı durumları şu şekilde sıralayabiliriz.

a) Bir çok organik bileşik suda az çözünmekte veya hiç çözünmemektedir, aminler ve fenoller buna örnek olarak verilebilir.

b) Açıl klorürü ve asitanhidriti gibi bazı bileşikler su ile reaksiyona girerler.

c) Su, yüksek dielektrik sabitine sahip amfiprotik bir çözücüdür. Su içinde en kuvvetli asit H_3O^+ dur ve bu asit anilin gibi çok zayıf bazların titrasyonu için yeterli kuvvette değildir. Aynı zamanda $HClO_4$, HNO_3 , HCl , HBr gibi yapıları farklı, dolayısıyla asitlik güçleri farklı olması gereken asitlerde suda çözüldüklerinde H_3O^+ iyonunu verirler, dolayısıyla bütün bu kuvvetli asitler su ortamında aynı kuvvette görünürler. Buna suyun "seviyeleme etkisi" denir.

Aynı şekilde, su içinde en kuvvetli baz da OH^- dir ve bu da fenol gibi zayıf asitlerin titrasyonu için yeterli kuvvete sahip değildir.

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

Bu ve bunun gibi sebeplerden dolayı sudan başka çözücüler çoğu zaman tercih edilirler.

Susuz ortamın sulu ortama üstünlüklerini de şöyle sıralayabiliriz.

a) Suda çözünmeyen organik maddelerin tayinini mümkün kılar.

b) Seviyeleme etkisi ortadan kalktığı veya bazı çözücülerde farklı bölgelere kaydığı için, su ortamında aynı şiddette görülen bazı asit ve bazların kuvvetlilik sırası tesbit edilebilmektedir.

c) Suyun çalışma pH aralığı 14 dür. Halbuki susuz ortam çözücüleri ile 25-30 pH birimlik bir aralıkta çalışmak mümkün olmaktadır. Bu da bize birkaç fonksiyonlu grubu ihtiva eden madde veya madde karışımlarının dönüm noktalarını bir skalada görülmesini sağlamaktadır.

d) Sulu ortamda sadece Bronsted asitleri titre edilebildiği halde susuz ortamda hem Bronsted, hemde Lewis asitleri titre edilebilmektedir.

e) Su ortamında bozunan bazı ilaç aktif maddelerinin titrasyonu susuz ortamda yapılabilir.

f) Çeşitli organik çözücüler karıştırılarak dielektrik sabiti farklı pek çok yeni çözücü sistemleri elde edilebilmektedir.

g) Suda çözünse bile dissosiasyon sabiti 10^{-8} 'den daha küçük asit ve bazlar sulu ortamda titre

edilemezler. Bunların titrasyonu uygun susuz ortamlarda mümkün olmaktadır.

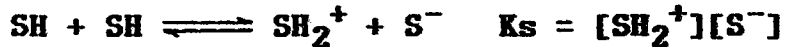
2.1.1. Susuz ortamda kullanılan çözücüler ve özellikleri

Organik Çözücülerin Sınıflandırılması:

İlk olarak Bronsted 1938 yılında, organik çözücülerini, asidik ve bazik özelliklerini temel alarak 4 ana gruba ayırmıştır. 1968 yılında ise Davis, Bronsted'in yaptığı sınıflandırmayı genişletmiş ve herbir sınıfı, dielektrik sabiti 20'den büyük ve küçük çözücüler diye ikiye ayırmıştır. Ayrıca, çok düşük dielektrik sabitinden dolayı, içinde iyonik dengelerden bahsedilmeyen çözücüler inert çözücüler diye ayrı bir sınıfta toplanmıştır. Bu sınıflama geniş bir şekilde örnekleri ile Tablo 2.1'de gösterilmiştir (Kolthoff 1974). Bu Tablonun kesin olarak değil de sadece bir teklif olarak kabul edilmesinde fayda vardır. Şimdi Tabloda geçen ve çözücülerin sınıflandırılmasında kullanılan bazı terimleri açıklamaya çalışalım.

Amfiprotiklik, çözücünün hem asidik hem de bazik karakterinin olduğunu ifade etmektedir. Su gibi, hem asidik hem de bazik karakteri benzer olan çözücüler nötral, sudan daha kuvvetli asit ve daha zayıf baz özelliği gösteren çözücüler protojenik, sudan daha kuvvetli baz daha zayıf asit özelliği gösteren çözücüler ise protofilik çözücüler olarak adlandırılmıştır.

Amfiprotik çözücüler genel olarak SH şeklinde gösterilirler. Böyle çözücüler,



otoprotoliz dengesi ile karakterize edilirler. Dengedeki SH_2^+ 'ya liyonyum iyonu, S^- 'ye ise liyat iyonu adı

verilir. Aprotiklik ise pratikte otoprotoliz dengesi meydana getirmeyen ve çok zayıf asitlik gücüne sahip çözücüleri ifade etmektedir. Ayrıca Tablo 2.1'deki örnekler incelenecek olursa DMSO'in hem amfiprotik protofilik çözücüler sınıfında, hem de aprotik dipolar protofilik çözücüler sınıfında yazıldığı görülür. DMSO'in Dimsil isminde kararlı bir liyat iyonunun olduğu bilinmektedir (Price and Whiting 1963; Kolthoff 1974'den). Dolayısıyla DMSO'in amfiprotik karakteri vardır. Ancak daha önceki literatürlerde aprotik olarak sınıflandırıldığı ve bundan sonra da karışıklığa sebep olmamak amacıyla aprotik çözücüler sınıfına dahil edilmektedir (Kolthoff 1974).

Tablo 2.1: Organik Çözücülerin Sınıflandırılması

		Tip no	ϵ^a	Örnekler
Amfiprotik	Nötral	{1a	+	su, metanol
		{1b	-	t-bütanol, s-heksanol
	Protojenik	{2a	+	H ₂ SO ₄ , HF, HCOOH
		{2b	-	HAc
	Protofilik	{3a	+	DMSO, formamid, tetrametilüre
		{3b	-	etilendiamin, tetrametilguanidin
Aprotik	Dipolar protofilik	{4a	+	DMF, DMSO
		{4b	-	piridin, dioksan, THF
	Dipolar protofobik	{5a	+	asetonitril, aseton nitrometan
		{5b	-	metilizobütilketon metiletilketon
	Inert	{5c	-	alifatik hidrokarbonlar, CCl ₄ , benzen

a) +'lar dielektrik sabiti 20'den büyük, -'ler ise 20'den küçük olanlar

Ayrıca tabloda görülmemekle birlikte pekçok inorganik çözücü de susuz ortam olarak kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak pekçok erimiş inorganik halojen tuzları verilebilir.

2.1.2. Susuz ortam titrasyonlarında kullanılan titre ediciler

2.1.2.1. Asidik titre ediciler

Perklorik Asit: Perklorik asit en kuvvetli asitlerden birisidir. Pekçok organik çözücüde çözünür ve dioksan, asetik asit, nitrobenzen gibi çözücülerde de kararludur. Çalışılacak çözücü içinde perklorik asit kararlı ise, titre edicinin o çözücü içinde hazırlanması uygun olur. Pek çok amaçla yeterli miktarda, %70-72'lik perklorik asidin asetik asit içinde çözülmesi ile hazırlanan perklorik asit kullanılabilir. Ancak çok zayıf bazlar titre edilecekse, perklorik asit içindeki su, asetanhidrit kullanılarak uzaklaştırılmalıdır. Primer ve sekonder aminler asetanhidrit ile asetillenmiş bileşikler meydana getirdiği için, bunların titrasyonu yapılacaksa aset anhidritin fazlasından kaçınılmalıdır (Fritz 1973).

Asetik asitin de su gibi seviyeleme etkisi olduğu için bu gibi durumlarda 1,4-dioksanda hazırlanmış perklorik asit iyi bir titranttır. Titrant içindeki az miktardaki suyun titrasyona etkisi ihmal edilebilir. Dioksan içinde hazırlanmış perklorik asit, hemen hemen tüm çözücülerdeki titrasyonlarda kullanılabilir (Fritz 1973). Perklorik asidin alkollü çözeltisi titrant olarak kullanılıyorsa kesinlikle ısıtılmamalıdır. Fakat asetik asitteki çözelti ısıtılabilen, hatta destillenebilmektedir (Fritz 1973).

Sülfürik Asit: Su içinde perklorik asit ile aynı kuvvette olan sülfürik asit, asetik asit ortamında daha zayıf bir asittir. Sülfürik asitin asetik asit içindeki dissosiasyon sabiti $10^{-7,24}$ dır.

Sülfonik Asitler: p-Toluen sülfonik asit ve diğer sülfonik asitler bazların titrasyonlarında kullanılmaktadırlar. Bunlar perklorik asitten daha zayıf asitlerdir (Fritz 1973).

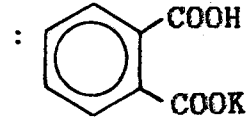
Lewis Asitleri: Çeşitli bazların titrasyonunda Lewis asitleri kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$ ve $TiCl_4$ 'ü sayabiliriz.

Diğer Asidik Titre Ediciler: Literatürde bugüne kadar pek rastlayamadığımız, ancak bu çalışmada kullandığımız pikrik asit ve 3,5-dinitrobenzoik asidi asidik titre ediciler sınıfına dahil etmek mümkündür. Bu asitlerin nitrobenzende hazırlanmış çözeltileri, nitrobenzen ortamındaki titrasyonlar için titrant olarak kullanılmıştır.

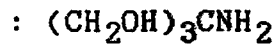
2.1.2.2. Asidik titre edicilerin ayarlanması:

Bu amaçla en çok kullanılan primer standart madde potasyum asit ftalattır. Kullanılan diğer primer standartlar ve formülleri aşağıda verilmiştir

Potasyum asit ftalat



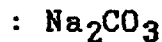
Tris(hidroksimetil)aminometan



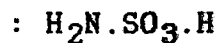
Difenil guanidin



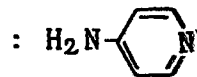
Sodyum Karbonat (Susuz)



Sülfamik Asit

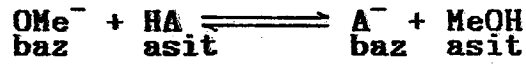


4-Aminopiridin



2.1.2.3. Bazik titre ediciler

Alkali Metal Bazları: Potasyum ve sodyumhidroksitin alkolde hazırlanmış çözeltisi zayıf asitler için iyi bir titre edicidir. Ayrıca zayıf asitler için sodyum ve potasyum metoksit de yaygın bir şekilde titre edici olarak kullanılırlar. Bunlar, metanolde hazırlandıktan sonra benzen ile seyreltilirler. Asidik karakteri nedeni ile fazla metanol, susuz ortamda titre edilen zayıf asitlerin dönüm noktasındaki sıçramayı azaltır.



Kuaterner Amonyum Hidroksit: Potansiyometrik titrasyonlar için en çok kullanılan bazlar tetrametil, tetraetil, tetrabütil gibi kuaterner amonyum hidroksitlerdir. Bunlar kullanıldığında cam elektrotta alkali hatası meydana gelmemekte ve titrasyon sonucu oluşan tetraalkilamonyum tuzları kullanılan çözücüde genelde çözünmektedir. Bu durum tetraalkilamonyum hidroksitler için bir avantajdır.

Kuaterner amonyum tuzlarının elde edilmesi için literatürde iki metot vardır.

Harlow, Noble ve Wyld, kuaterner amonyum iyodürün 2-propanoldeki çözeltisini hidroksil formundaki anyon değiştirici kolondan geçirerek kuaterner amonyum hidroksitleri elde etmişlerdir (Cundiff ve Markunas).



Cundiff ve Markunas, tetrabütilamonyum bromür ve iyodürü metanolde çözüp Ag_2O ile çalkalayarak tetrabütilamonyum hidroksiti hazırlamışlardır (Cundiff ve Markunas).



Böyle hazırlanan titre edici eşit miktarda hidroksit ve metoksit ihtiva eder. Kuaterner amonyum hidroksitler alkollerde kararlı, ancak piridin gibi bazik çözücülerde kararsızdır (Fritz 1973).

Diğer bazik titre ediciler: Tetraalkilamonyum hidroksit ve alkali metal alkoksitlerinden daha kuvvetli olan titre edici bazlar da mevcuttur. Higuchi, Concha ve Kuromato alkoller ve diğer oldukça zayıf asitleri titre etmek için lityum alüminyum amid çözeltisini kullanmışlardır (Fritz 1973). Dimsil de çok kuvvetli bazik titre edicilere örnek olarak verilebilir.

2.1.2.4. Bazik titre edicilerin ayarlanması:

En çok kullanılan primer standard madde benzoik asittir. Ancak sodyum ve potasyum metoksitle yapılan titrasyonlar da jelatinimsi çökelekler vererek indikatörün renk değişimini bozduğundan, benzoik asit yerine 2,4-dinitrobenzen sülfonil klorür'ün primer standard olarak kullanılması Nukhija ve Boparai tarafından teklif edilmiştir (Mukhija ve Boparai 1980).

2.1.3. Susuz ortam titrasyonlarında kullanılan metotlar

2.1.3.1 Potansiyometrik metotlar

Potansiyometrik titrasyon, ayıracın her ilavesinden sonra potansiyel ölçülmesi üzerine kurulmuş bir

metottur. Potansiyometrik titrasyon metodu genellikle zayıf asit ve bazlara, karışımlara ve bilinmeyen kuvvetteki asit veya baz içeren numunelere uygulanabilir. Bu metod benzen, kloroform, dioksan gibi dielektrik sabiti çok küçük olan çözücüler hariç, pek çok organik çözücünde yapılan tayinlerde kullanılabilir. Çok düşük dielektrik sabitli çözücülerde alet yüksek elektriksel direnç gösterdiğinden kararlı potansiyel okumaları elde etmek mümkün olmayabilir.

Susuz ortamlarda yapılan potansiyometrik asit-baz titrasyonlarında da pH-metrelerin kullanılması mümkündür. pH-metreler kullanıldığı zaman pH skalası değil genellikle mV skalası kullanılır.

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

Bu potansiyel farkı ;

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

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

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

ve dolayısıyla

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

olur. Bir cam elektrot için K sabiti, aktivitesi belli bir çözelti alınıp potansiyelin ölçülmesi ile hesapla-

nır. Cam elektrot kullanılmadığı zamanlarda saf su veya çok az asitli suda saklanır. Cam elektrotlar bazı durumlarda hatalı neticeler verirler. Bu hatalar başlıca üçe ayrılır :

a) **Asit hatası:** Düşük pH'larda görülür ve çözeltinin pH'sı genellikle beklenenden daha düşük bulunur.

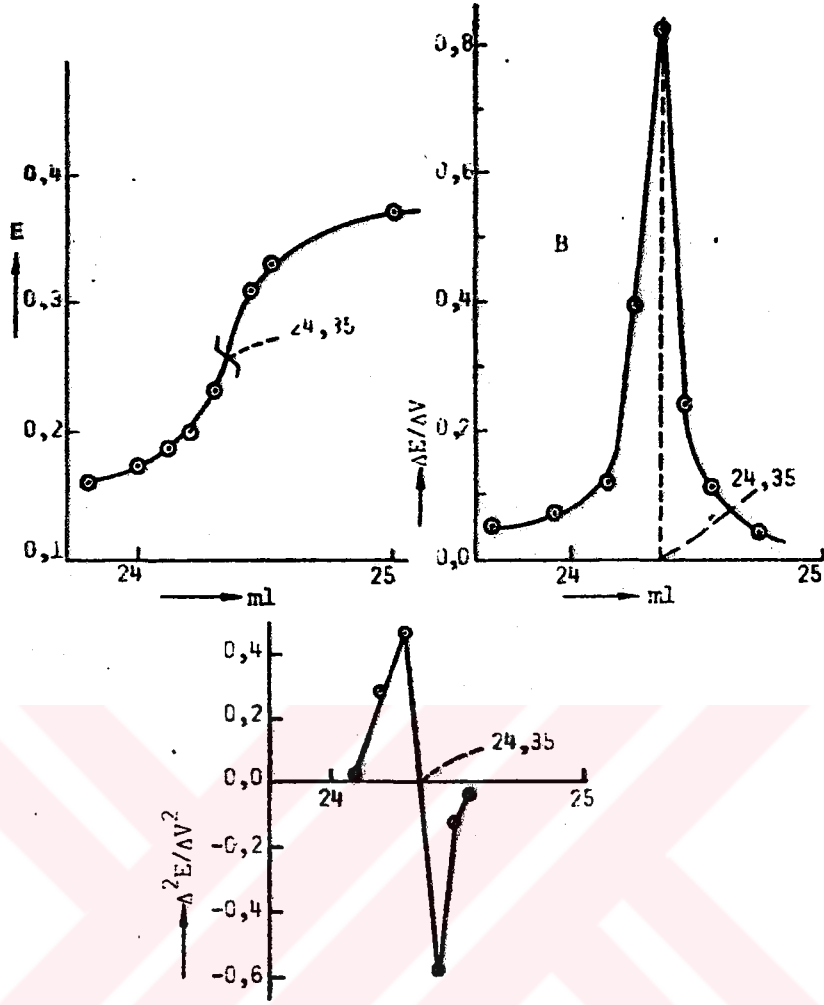
b) **Asimetri hatası:** Devamlı olarak kullanılan cam elektrotlarda daha çok görülür. Cam elektrodu camından yapılmış ince bir levha ile birbirinden ayrılmış iki kabın iki gözüne aynı şartlarda iki çözelti konup, bunlara birbirinin aynı iki referans cam elektrot daldırılır ise, elektrotlar arasında az da olsa bir potansiyel farkı meydana gelir ve buna " Asimetri hatası " denir.

c) **Alkali hatası:** Hidrojen iyonu konsantrasyonunu düşük ise ($\text{pH} > 9$) alkali hatası meydana gelir. Bu durumda cam elektrot pH'yı daha düşük gösterir.

Potansiyometrik çalışmalarda pH ölçümünde çok kullanılan referans elektrotlar Ag - AgCl ve kalomel elektrotlardır.

Potansiyometrik titrasyonlarda dönüm noktası çeşitli şekillerde tespit edilebilir. Bunlar şöyledir:

- a) E-ml grafiğinden,
- b) $\Delta E/\Delta V$ -ml grafiğinden,
- c) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -ml grafiğinden (Gündüz 1990).



Şekil 2.1. Potansiyometrik titrasyonlarda dönüm noktasının bulunması

Potansiyometrik Titrasyon Eğrileri: Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin şekilleri ortamda cereyan eden reaksiyon hakkında önemli ip uçları verir. Bu eğrilerin şekilleri çeşitli faktörlere bağlıdır. Bunlar başlıca şöyledir;

a) Titrantın ve titre edilenin asitlik veya bazlık kuvveti,

b) Titrantın ve titre edilenin konsantrasyonu,

c) Çözücünün cinsi (dielektrik sabiti, dipol

momenti, hidrojen bağı yapıp yapmaması),

d) Ortamda bulunan veya ortama ilave edilen yabancı maddeler.

Dipol momenti büyük olan çözücüler daha çok ortamdaki iyonlar ile dipol bağı vererek onları sabitleştirirler. Bu durumda asidin kuvvetli bir asit olarak davranmasına neden olurlar.

Çözücünün dielektrik sabitinin büyük olması da ortamda meydana gelen iyonlar arasındaki çekimi azaltarak kristallenme ve jellenmeyi önler.

Çözücünün HA asiti ile hidrojen bağı yapması şöyle olur ;

1) Çözücü hidrojen bağı akseptörü olarak davranır

2) Çözücü hidrojen bağı donörü olarak davranır.

Çözücünün hidrojen bağı akseptörü olarak davranması iki şekilde olur:

a) Çözücü yeterince bazik değilse, HA asiti ile hidrojen bağı verir ve onu sabitleştirir. Böyle bir asit daha zayıf bir asitmiş gibi davranır ve titrasyon sıçrama aralığı küçülür. Dönüm noktası tespiti güçleşir.

b) Çözücü yeterince bazik ise hidrojen bağı akseptörlüğü daha ileri gider ve çözücü protonu tamamen üzerine alır. Böylece asit protonu çözücüye aktarılır. Bunun sonucu HA asiti daha kuvvetli bir asit gibi davranır ve sıçrama aralığı büyür. Dönüm noktası tespiti kolaylaşır.

Çözücünün hidrojen bağı donörü olarak davranması da şöyle olur;

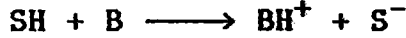
Çözücü molekülü HA asitine değil de onun anyonu

olan A^- anyonuna karşı hidrojen bağı donörü gibi davranır ve A^- iyonunu sabitleştirir. Böyle bir durum da HA asiti yine kuvvetli bir asitmiş gibi davranır ve titrasyon eğrisi sıçrama aralığı büyür.

Bir çözücünün B bazı üzerine etkisi HA asiti üzerine etkisine benzer şekilde açıklanabilir.

a) Çözücü B bazına karşı zayıf hidrojen bağı donörü gibi davranır ve onun bazlığını zayıflatır. Bunun sonucu titrasyon eğrisinin sıçrama aralığı küçülür.

b) Çözücü B bazına karşı kuvvetli hidrojen bağı donörü gibi davranır ve çözücü molekülünde bulunan proton tamamen B'ye transfer olur ve ortamda



reaksiyonu meydana gelir. Böylece B bazı daha kuvvetli olan S^- bazıymış gibi titre edilir, titrasyon eğrisinin sıçrama aralığı büyür.

Bir titrasyonun doğruluğunu etkileyen başlıca faktörler şöyledir;

- a) Çözücünün solvatlaştırma etkisi
- b) Çözücünün saflığı,
- c) Titrantın seçimi
- d) Çalışmacının tecrübesi, bilgi birikimi ve sabrı,
- e) Kullanılan cihazın kalibrasyonu

2.1.3.2. Kondüktometrik metodlar

Elektrolit çözeltilerinin elektrik akımını iletmeleri özeliği üzerine kurulmuş olan metodlar topluluğuna kondüktometri denir. Bir elektrolit çözeltisinin elektrik akımını iletmesi elektrotlar arasına uygulanan bir potansiyel farkı ile iyonların kendi yüklerinden

farklı yükteki elektrotlara göç etmeleriyle olur. İçinde iyon bulunan çözeltiler elektrik akımını iletirler. Sıcaklığın artırılması çözeltilerde, katı yarı iletkenlerde, eritilmiş tuzlarda vs hareketliliği de artırır. Elektrolit çözeltilerinin elektrik akımını iletmeleri, iyonların konsantrasyonlarına, çaplarına, hareketliliklerine, çözücünün cinsine, sıcaklığa ve elektrotlar arasına uygulanan potansiyele göre değişir.

İletkenlik Hücresi: Kullanılacağı işe göre çeşitli iletkenlik hücreleri yapılabilir. En çok kullanılan hücre, yaklaşık 1 cm^2 yüzeyli platinden yapılmış iki elektrot ihtiva eden tiptendir. Bu elektrotlar çözeltiliye daldırıldığı zaman dik durumda bulanacak şekilde imal edilirler. Elektrotlar kalınca bir platin tele kaynak yapılmıştır. Bu tellerde pyrex bir cam içine sıkıca yerleştirilmiştir. Böylece hücredeki çözeltinin karıştırılması esnasında elektrotlarda herhangi bir sallanma meydana gelmez (Gündüz 1988).

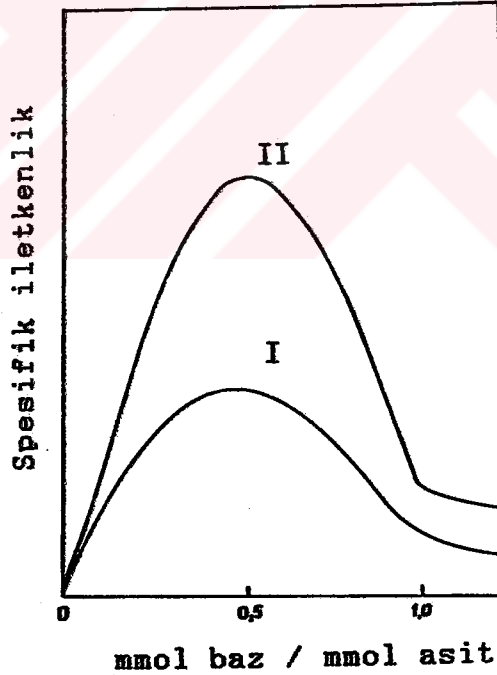
Hücre Sabiti: Bir kondüktometri hücresinde $1/A$ oranına hücre sabiti denir. Bu sabit, çeşitli konsantrasyonlarda öz iletkenliği bilinen KCl yardımı ile hesaplanır.

Kondüktometrik Titrasyon Eğrileri: Kondüktometrik titrasyon, titrasyonu yapılacak çözeltiliye her titrant ilavesinden sonra iletkenlik ölçümleri üzerine kurulmuştur. Bu yöntem ile elde edilen grafik dönüm noktasına kadar lineerdir. Dönüm noktasında eğri az veya çok keskin bir açı ile döner ve yeni bir yöne doğru devam eder. Kondüktometrik titrasyonun potansiyometrik titrasyondan üstün tarafı titrasyon eğrisinin kollarının lineer olmasından dolayı dönüm noktasının ekstrapolasyon ile oldukça kolay bir şekilde bulunabilmesidir. Kondüktometride iyonların elektroliz olmasından değil, onların

elektrotlara göç etmelerinden yararlanılır.

Susuz ortamlarda ise genelde iyon çiftlerinin oluşması sebebiyle, kondüktometrik titrasyon eğrilerinin şekli, sulu ortamdaki eğrilerden daha karışıktır ve açıklanması daha zordur. Buna örnek olarak, 3,5-dinitrobenzoik asitin asetonitril ortamında trietilaminle titrasyonu verilebilir, Şekil 2.2.

Bu eğride %50 nötralizasyon noktasında görülen maksimum, karboksilat iyonunun serbest asitle verdiği homokonjugattan ileri gelir. Karboksilat iyonu protofilik çözücüyle sabitleşemediğinden homokonjugat iyonları (HA_2^-) meydana gelir. Karboksilat iyonları çok protofiliktir. Böyle bir homokonjugat ancak %50 nötralizasyon noktasına kadar artar, ondan sonra azalmaya başlar.



Şekil 2.2. Asetonitril içinde 3,5-dinitrobenzoik asitin trietilaminle kondüktometrik titrasyon eğrileri, I. 0,0187 M asit, II. 0,0619 M asit

Çünkü %50 nötralizasyon noktasında ortamda sadece HA_2^- bulunur. Bundan sonra baz ilave edildikçe ortamda A^- (karboksilat) iyonu meydana gelir. Ancak BH^+A^- tuzunun asetonitrildeki çözünürlüğü, $BH^+HA_2^-$ tuzunun çözünürlüğünden daha az olduğu için, iletkenlik hızla düşer. İletkenlikteki düşme HA_2^- iyonu tamamen A^- iyonuna dönüşünce son bulur. Bu andan itibaren iletkenlik sabit kalır. Çünkü ortamda iletken olmayan trietilamin konsantrasyonu artar. Bu nokta titrasyonun dönüm noktasıdır. Ancak bazı hallerde ortamdaki BH^+ (triethylamonyum iyonu) ile B bazı arasında HB_2^+ homokonjugatı meydana gelir ve iletkenlik tekrar yükselir (Gündüz 1987).

Yukarıda verilen örnek, susuz ortam çözücüleri olarak tanımladığımız çözücülerden sadece bir tanesi içindeki davranışları açıklamaktadır. Bu çözücülerin çok sayıda ve hepsinin farklı özelliklerde olduğu düşünülecek olursa, susuz ortam çözücüleri içindeki olayları anlamının ve açıklamanın zorluğu karşımıza çıkmaktadır.

2.2. Kaynak Araştırması

Bu çalışmada, potansiyometrik ve kondüktometrik metotla asit-baz titrasyonları yapılmıştır. Konu ile ilgili şimdiye kadar yapılan çalışmalar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Susuz ortamda, teorik ve pratik önemi olan ilk makale 1910 yılında Folin ve Wentwort tarafından yayınlanmıştır. Bu çalışmada, yağ asitlerinin kloroform, karbontetraklorür, benzen toluen gibi çözücülerde, fenolftalein indikatörü yanında sodyum alkoksitle titrasyonu için bir metot vermiştir (Folin ve Wentwort 1910: Fritz 1973'den). Ancak bu metot o zamanlarda çok az ilgi görmüş ve bir müddet bu konu ile ilgili makale yayınlanmamıştır.

Bundan sonra, 1927-1930 yılları arasında yapılan önemli birkaç çalışma Conant, Hall ve Werner'in yayınladığı bir seri makale içinde yer almaktadır (Hall ve Conant 1927, Conant ve Hall 1927, Hall ve Werner 1928, Hall 1930). Conant ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada, organik aminlerin susuz asetik asit içinde, perklorik asit gibi kuvvetli asitlerle titre edildiğinde mükemmel dönüm noktaları verdiklerini rapor etmişlerdir. Ayrıca, su ve bazı alkollerde titre edilemeyecek kadar zayıf olan aromatik aminlerin bile asetik asit içinde keskin dönüm noktası vererek titre edilebildiklerini ifade etmişlerdir.

1947 yılında Witschonke ve Kraus nitrobenzende bazı maddelerin iletkenlikleri ve bazikliği üzerine çalışmalar yapmış ve bu çözücüde elektrotların özelliklerini incelemişlerdir. Aynı zamanda asetik asit, metanol, asetonitril ve nitrometan gibi diğer çözücüler içinde bulunan değerlerle nitrobenzendeki değerleri karşılaştırmışlardır (Witschonke ve Kraus 1947: Fritz 1973'den).

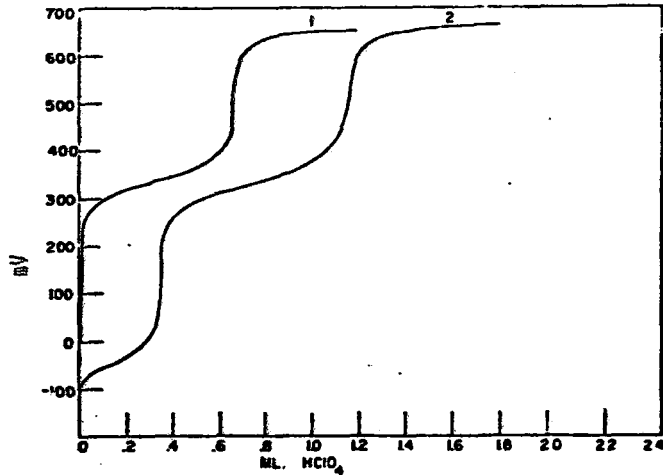
1948'de Mess, Elliot ve Hall, çok zayıf asit olan fenollerin doğru titrasyonları için ilk metodu geliştirmişlerdir (Mess, Elliot ve Hall 1948: Kılıç 1983'den). Bu çalışmacılar çözücü olarak etilendiamini, titre edici olarak ise sodyum amino etoksiti kullanmışlardır.

1950'li yıllar, susuz ortamdaki çalışmaların kıymetinin anlaşıldığı ve susuz ortam ile ilgili bilgilerin çekirdeğini teşkil eden çalışmaların yapıldığı yıllar olarak karşımıza çıkmaktadır.

1953 yılında Pifer, Wollish ve arkadaşları, susuz asetik asit, 1,4-dioksan gibi asidik ve bazik karakterli susuz ortam çözücüleri içinde kinin, tiazol türevleri, alkoloitler gibi zayıf asitlerin ve bazların potansiyometrik metotla ve asit-baz indikatörleri kul-

lanılarak titrasyonları için birkaç çalışma yapmışlardır (Pifer vd 1953). Bu çalışmada, çeşitli ikili karışımların bu ortamlarda titrasyonlarının da yapılabileceğini göstermişlerdir.

Yine 1953 yılında, susuz ortamdaki çalışmalara çok büyük emeği geçen James S. Fritz'in bir makalesi yayınlanmıştır (Fritz 1953). Bu makalede, farklı bazikliğe sahip amin karışımlarının ayrı ayrı dönüm noktası verecek şekilde analizine ait titrasyonların teorisi tartışılmış ve aromatik ve alifatik amin karışımlarının analizine ait örnekler verilmiştir. Ayrıca primer ve sekonder amin karışımlarının da, tek bir titrasyonla ayrı ayrı tayin edilebileceği rapor edilmiştir. Böyle bir karışımın analizi ortama salisil aldehit ilave edilerek primer aminin Schiff bazı oluşturmasına dayandırılmıştır Şekil 2.3. Titrasyonlarda çözücü olarak asetonitril, asetonitril-asetik asit karışımı, titre edici olarak da perklorik asit çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 2.3. Asetonitrilde titrasyonlar, 1. Bütilamin + salisilaldehit, 2. Bütilamin + dibütilamin + salisilaldehit

1956 yılında Cundiff ve Markunas (Cundiff ve Markunas 1956), Harlow, Noble ve arkadaşları (Harlow vd 1956), etilen diamin, piridin gibi susuz çözücülerde, fenol, p,p'-dihidroksidifenilmetan gibi çok zayıf asitlerin titrasyonu için tetrabütülamonyum hidroksitin iyi bir titre edici olduğunu, titrasyon sırasında verdiği tuzların, diğer titre edicilerin verdiği tuzlara nazaran daha fazla çözüldüğünü ve susuz ortamda en kuvvetli baz olarak davrandığını rapor etmişlerdir. Ayrıca bu çalışmacılar, tetrabütülamonyum hidroksitin nasıl hazırlandığını da belirtmişlerdir.

Harlow, Noble ve arkadaşlarının yine 1956 yılında yaptığı çalışmada, indikatör elektrod olarak kullanılan cam elektrodta alternatif bir elektrot olan anodik polarizlenmiş platin tel elektrodun kullanılışı ve bu elektrodun bazı avantajlarından bahsedilmiştir (Harlow vd 1956).

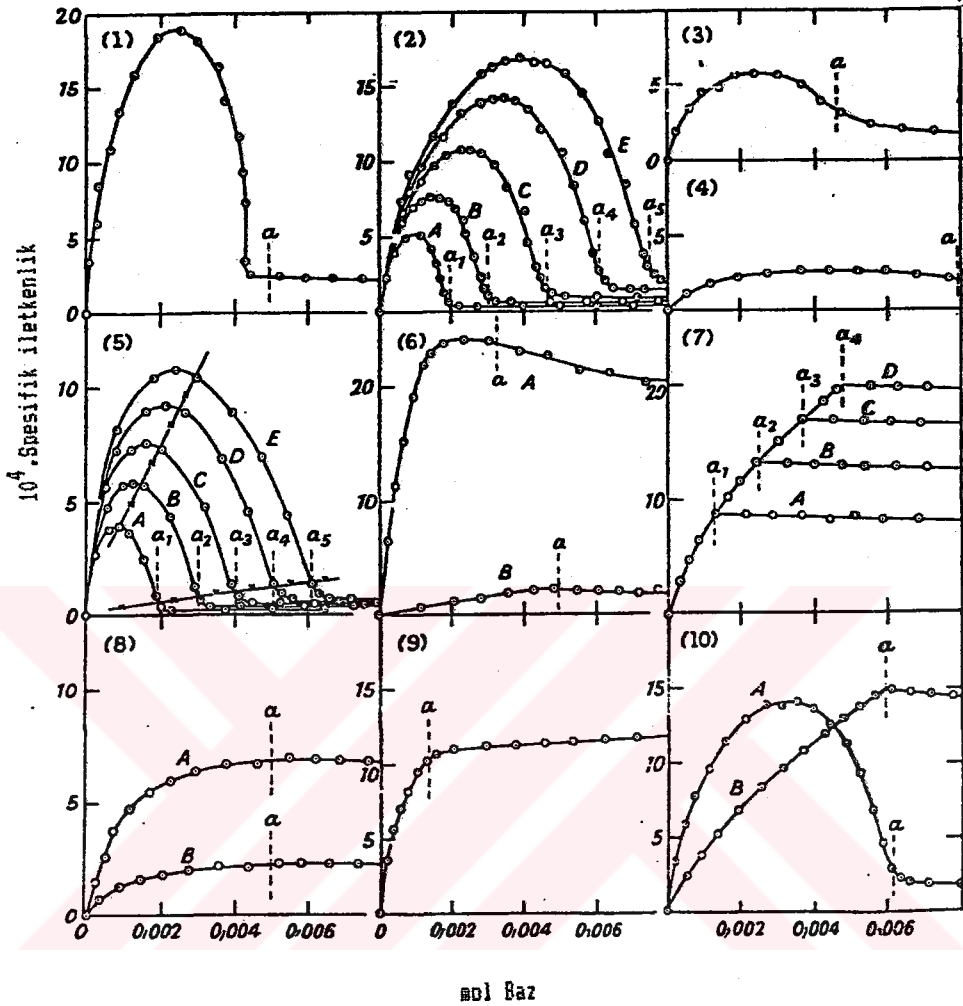
Susuz ortamdaki çalışmalara büyük katkılar sağlayan bir diğer bilim adamı da I.M.Kolthoff'dur. Kolthoff ve arkadaşı Bruckenstein, 1956 ve 1957 yılında yayınladıkları bir seri çalışmada, susuz asetik asit ortamında bazı asit ve bazların spektrofotometrik olarak pKa değerlerini hesaplamış ve yayınlamışlardır (Bruckenstein ve Kolthoff 1956, Kolthoff ve Bruckenstein 1956). Bu değerler kullanarak bir seri asit, baz ve tuzun pK değeri 25°C'de ve potansiyometrik olarak asetik asit ortamında tayin edilmiştir (Bruckenstein ve Kolthoff 1956). Bu çalışmada ayrıca asetik asitin otoprotoliz sabitinin de hesaplandığı da belirtilmiştir. Kolthoff ve Bruckenstein, asetik asit ortamında kantitatif olarak asit-baz titrasyonlarının yapılabileceğini göstermişlerdir (Kolthoff ve Bruckenstein 1957). Yine bu çalışmacılar, asetik asit içindeki asit-baz reaksiyonlarındaki dönüm noktasına suyun etkisini de 1957 yılında yayınladıkları bir çalışmada incelemişlerdir (Bruckenstein ve Kolthoff 1957).

Bir ilaç firmasında çalışan Ciaccio ve arkadaşları, farmakolojide çok yaygın olarak kullanılan 1,4-disübstitüe piperazinlerin susuz ortamda, hızlı, basit, ve ucuz olarak tayin edilebileceğini 1957 yılında yayınladıkları çalışmada belirtmişlerdir (Ciaccio vd 1957). Bu çalışmada çözücü olarak asetik asit, nitrometan ve asetonitril, titre edici olarak da perklorik asit kullanılmışlardır.

1957 yılında Bryant ve Wardrop, aseton ve asetonitril ortamında tersiyer bazlarla organik asitler arasındaki ilişkiyi kondüktometrik olarak incelemiştir (Bryant ve Wardrop 1957). Bu çalışmada aseton ortamında, asetik asit, monokloro-, dikloro-, trikloroasetik asit, 3,5-dinitrobenzoik asit, 3,5-dinitrofenol, pikrik asit, m-nitrofenol gibi organik asitler trietilaminle kondüktometrik olarak titre edilmişlerdir. Titrasyon eğrileri Şekil 2.4' de görülmektedir.

Yine 1957 yılında Fritz ve arkadaşlarının yayınladığı çalışmada 2,4,6 pozisyonlarında en az iki nitro grubu, bir nitro grubu ve bir veya daha fazla kloro grubu ihtiva eden substitüe anilinlerin piridin ortamında trietil-n-bütillamonyum hidroksit ile asit olarak titre edilebileceği göstermişlerdir (Fritz vd 1957).

Bruss ve Harlow, 1958 yılında yayınladıkları makalede, piridin, benzen, ksilen, toluen, karbontetralorür, aseton gibi dielektrik sabiti düşük olan çözücüler içinde fenol ve bazı fenol türevlerinin çeşitli bazlar ile kondüktometrik titrasyonlarını incelemiştir (Bruss ve Harlow 1958). Elde ettikleri sonuçlardan hidrojen bağlı asit-anyon kompleksi ile titrant katyonu arasında iyon çiftlerinin oluştuğunu belirtmişlerdir.



Şekil 2.4. Çeşitli organik asitlerin trietilaminle aseton içinde kondüktometrik titrasyon eğrileri,
 1. Triklorasetikasit,
 2. diklorasetikasit A.0,0653, B.0,100, C.0,154, D.0.203, E.0,250 mol/l ,
 3. Monoklor asetik asit,
 4. Asetik asit,
 5. 3,5-dinitrobenzoik asit A. 0,0612, B. 0,104, C.0,134, D. 0,167, E. 0,204 mol/l,
 6. A. 3,5-dinitrofenol, B. 2,6-dinitrofenol,
 7. Pikrik asit A. 0,0260, B. 0,0503, C.0,0765, D. 0,0991 mol/l,
 8. A. m-nitrofenol, B. o-nitrofenol,
 9. Pikrik asit, piridinle titre edilmiş,
 10. Dikloroasetik asit A.0.205 mol/l aseton içinde, B.0,198 mol/l etilalkol içinde

1958 yılında Streuli, asetanilit, asetamit, kafein, üre, metilüre, kinolin, piridin, tri-n-bütülamın ve anilin türevleri gibi nötral ve anyonik bazların asetanhidritteki titrasyonlarını yapmış ve su içindeki pKa ve asetanhidritteki yarı nötralizasyon potansiyelleri (ynp) arasında lineer bir ilişkinin var olduğunu göstermiştir. Ancak bu ilişkinin nötral bazlarla iyonik bazlarda farklı olduğunu ifade etmiştir (Streuli 1958).

Streuli'nin, 1959 ve 1960 yıllarında yaptığı iki çalışmadan birincisinde, nitrometanın iyi bir susuz ortam çözücüsü olduğunu, aminler, amidler ve ürenin bu ortamda farklı titrasyon karakteristikleri verdiğini rapor etmiştir. Ayrıca bu çalışmada titrasyon davranışları ile yapı arasındaki ilişki incelenmiştir. Titrasyonlarda titre edici olarak perklorik asit kullanılmıştır (Streuli 1959). İkincisinde ise piridin ve su ortamında süstitüe fenollerin bağıl asitlikleri potansiyometrik olarak incelenmiştir (Streuli 1960). Bu çalışmada karboksilik olmayan ve fenolik olmayan asitlerin, piridin ortamında karboksilik asitlere nazaran asitliklerinde bağıl olarak bir artma olduğunu göstermişlerdir.

1959 yılında Meurs ve Dahmen iki ayrı makale yayınlamışlardır. Bunların birincisinde piridin ortamında dikarboksilli asitlerin tetrabütülamonyum hidroksit ile titrasyonları incelenmiştir (Meurs ve Dahmen 1959). Diğer, metilalkol, metilalkol-benzen gibi çözücü sistemlerinde, diaminlerin perklorik asit ile potansiyometrik ve kondüktometrik titrasyonlarının yapıldığı bir çalışmadır. Ayrıca bu titrasyonlara sıcaklığın etkisi de incelenmiştir (Meurs ve Dahmen 1959).

1961 yılında Miron ve Hercules, Süstitüe benzoik asit ve fenollerini asidik davranışlarına piridin asetonitril gibi susuz ortam çözücülerinin etkisini rapor etmişlerdir (Miron ve Hercules 1961). Buna göre çeşitli çözücüler içinde benzoik asit türevlerinde Aynp

(yarı nötralizasyon potansiyelleri) ve pKa lar arasında lineer bir ilişki olduğu bulunmuştur.

Marple ve Fritz 1962 yılında, zayıf asitlerin tetrabütülamonyum hidroksit kullanarak potansiyometrik metotla titrasyonlarını yapmışlardır. Bu çalışmada tetrabütülamonyum hidroksit içindeki amin, karbonat ve gümüş safsızlıkları araştırılmış ve bu safsızlıkların uzaklaştırılması için yapılan çalışmalar değerlendirilmiştir. Ayrıca bu bazın, su, 2-propanol, tert-bütüalkol ve piridin içindeki dayanıklılığı da tayin edilmiştir (Marple ve Fritz 1962).

Bir lastik fabrikasında çalışan Otto Lorenz ve C.R.Parks, 1962 yılında yayınladıkları makalede, kauçuk içinde bulunan N,N'-diaril-p-fenilendiaminler, bunların diiminlerinin karışımları, N,N'-diaril-p-kinondiimin ihtiva eden aminlerin kantitatif tayinleri için titrimetrik bir metot tartışmışlardır. Yapılan bu tayinlerde çözücü olarak aseton, asetik asit, asetonitril, izopropilalkol, etilen glikol, titre edici olarak da perklorik asit kullanılmıştır (Lorenz ve Parks 1962).

I.M.Kolthoff ve Chantooni, 1963 ve 1965 yılında yaptıkları bir çalışmada, asetonitril içinde çeşitli bazların davranışlarını kondüktometrik olarak incelemişlerdir. Bunlardan birincisinde alifatik aminlerin kuvvetli asitler ile, ikincisinde ise zayıf asitlerin primer, sekonder ve tersiyer aminler ile verdiği tuzların asit-baz ayrışma dengeleri araştırılmış ve bunların ayrışma sabitleri ve homokonjügasyon sabitleri hesaplanmıştır (Kolthoff ve Chantooni 1963, Kolthoff ve Chantooni 1965).

Yine aynı çalışmacılar, dimetilsülfoksit (DMSO) içinde yüksüz asitlerin, tek yüklü katyon asitlerinin ve sülfonftaleinlerin ayrışma sabitlerinin tayin edildiği bir çalışmayı 1968 yılında yayınlamışlardır (Kolthoff vd 1968).

1966 yılında Marple ve Scheppers, tert-bütüilalkol içindeki asit-baz dengelerine ait çalışmalarını bir review olarak hazırlamışlardır. Aynı çalışmada, sübstitüe fenollerin, bazı dikarboksilli asitlerin tert-bütüilalkolde hazırlanmış tetrabütüilamonyum hidroksit ile kondüktometrik titrasyonları da rapor edilmiştir (Marple ve Scheppers 1966).

Fritz ve Burgett 1972 yılında yayınladıkları makalede, alifatik ve aromatik amin karışımlarının ayrılması için yapılan titrasyonda asetonu çözücü olarak kullanmışlardır. Çalışmacılar, aynı zamanda asetonun, yüksek dielektrik sabiti, asit-baz titrasyonları için geniş potansiyel aralığı, saflığı ve düşük fiatı ile cazip bir susuz ortam çözücüsü olduğunu vurgulamışlardır (Fritz ve Burgett 1972).

1973 yılında Benoit ve Bunission, DMSO içinde asitlerin ayrışmasını kondüktometrik olarak incelemiş ve triflorometan sülfonik asitin DMSO içinde tamamen disosie olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca diğer asitlerin de K_a sabitleri verilmiş ve DMSO içindeki bu sabitler diğer çözücüler içindeki K_a 'lar ile karşılaştırılmıştır (Benoit ve Bunission 1973).

Kolthoff, 1974 yılında, susuz ortam çözücülerinin sınıflandırılmasına ait bir makale yayınlamıştır. Bu sınıflandırmada, dipolar aprotik çözücülerde kondüktometrik ve potansiyometrik titrasyon eğrileri ve asit-baz dengelerinde hidrojen bağı ile oluşan homo- ve hetero-konjügasyon etkisi esas alınmıştır. Ayrıca çok zayıf asitlerin titrasyonu için protofilik çözücülerin, çok zayıf bazların titrasyonu için ise protofobik çözücülerin kullanımına dair kısa bir review hazırlanmış ve sunulmuştur (Kolthoff 1974).

Mascelloni ve Casolini, 1975 yılında yayınladıkları çalışmada, susuz ortamdaki potansiyometrik çalışmalarda civa asetatın kullanımını rapor etmişlerdir (Mascelloni ve Casolini 1975).

Kolthoff ve arkadaşları, 1977 yılında propilen karbonatı çözücü olarak kullanarak, bazı zayıf asitlerin K_{HA} asitlik sabitlerini ve K_{HA_2} - homokonjügasyon sabitlerini hesaplamışlardır (Kolthoff vd 1977).

1978 yılında Georgieva ve arkadaşları, %80 DMSO-%20 Su karışımında bazı aromatik karboksilli asitlerin asit- baz özelliğini potansiyometrik olarak incelemişler ve bunların pKa değerlerini hesaplamışlardır (Georgieva vd 1978).

Barkley, 1979 yılında yayınladığı makalede, bakır ekstraksiyon işleminde ekstraktant olarak kullanılan substitüe benzofenoksim reaktiflerinin tert-bütanol ortamında tetrabütülamonyum hidroksit ile potansiyometrik olarak tayin edilebileceğini ve syn- ve anti- izomerlerinin bu ortamda farklılandırılabilceğini rapor etmiştir (Barkley 1979).

1980 yılında Mukhija ve Boparai, susuz ortamlarda asit-baz standardı olarak kullanılan benzoik asit yerine 2,4-dinitrobenzen sülfoniklorürün kullanılmasını teklif etmiştir (Mukhija ve Boparai 1980).

Yine 1980 yılında Reyes ve Scott, alifatik aminlerin relatif bazlığına dimetilsülfoksitin spesifik etkisini incelemiş ve yayınladığı makalede DMSO ile primer ve sekonder aminler arasında meydana gelen hidrojen bağının varlığını ve bu hidrojen bağlarının aminlerin bazlığını artırıcı yönde etki ettiğini rapor etmiştir (Reyes ve Scott 1980).

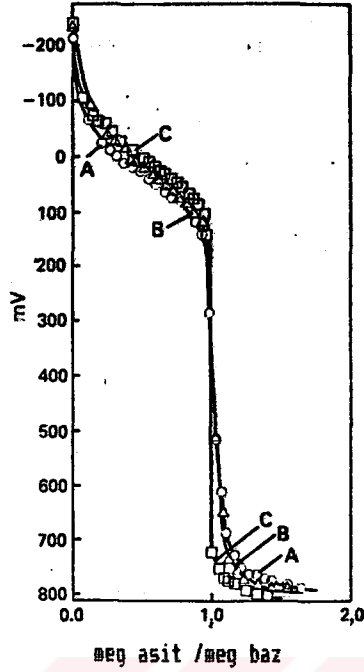
Fresenius, 1981 yılında yayınladığı makalede, tiyoeter ve kükürtlü fonksiyonlu grupları ihtiva eden peptit ve amino asitlerin tayinleri için, susuz ortamda perklorik asitle bir metot teklif etmiştir. Bu metotda, civa asetat ilavesi ile, bu grupların meydana getirdiği civa komplekslerinin karıştırıcı etkisinin nitrometanformik asit çözücü karışımı kullanılarak bertaraf edildiği rapor edilmiştir (Deppeler ve Witthaus 1981).

1981 yılında Benoit ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Anilin, N-metil ve N,N-dimetilanilin ve piri-dinin BH^+ konjuge asitlerinin iyonlaşma sabiti DMSO içinde potansiyometrik olarak tayin edilmiştir. Yayınlanan bu çalışmada DMSO'deki bazlık sırası ile gaz fazındaki bazlık sırası karşılaştırılmıştır (Benoit vd 1981).

Türkiyede, susuz ortamlarla ilgili çalışmaların büyük bir bölümü Prof.Dr. Turgut Gündüz ve arkadaşları tarafından yürütülmektedir. Gündüz, 1986 yılında susuz ortam titrasyonları ana başlığı altındaki bir seri makalenin ilkinin yayınlamıştır (Gündüz ve Kılıç 1986). Gündüz'ün bu başlık altındaki makalelerinin sayısı bugün yirmiyi geçmiştir.

Gündüz ve Kılıç, ilk makalede, nitrobenzen ortamında bazı Schiff bazlarını perklorik asit ile potansiyometrik olarak titre ederek Schiff bazlarının bazlık gücüne etki eden faktörleri incelemişlerdir (Gündüz ve Kılıç 1986). Bu makalede düzgün S şeklinde potansiyometrik titrasyon eğrilerinin elde edildiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, bu makalede, bazlığa etki eden faktörlerin indüktif etki, sterik etki, çözücü etkisi, hidrojen bağları ve rezonans etkisi olduğu vurgulanmıştır.

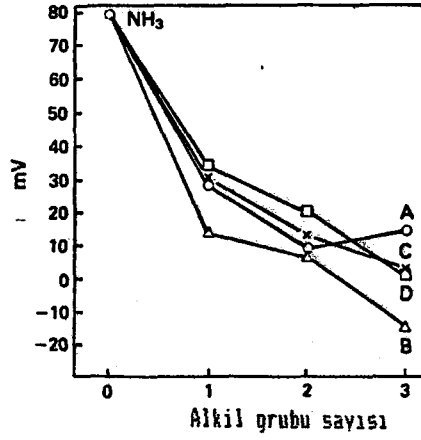
Gündüz ve arkadaşları yine 1986 yılında yayınladıkları bir başka makalede alifatik aminlerin nitrobenzen ortamındaki baziklik sırasını incelemişlerdir (Gündüz vd 1986). Bu çalışmada, çözücü olarak nitrobenzen, titrant olarak perklorik asitin nitrobenzendeki çözeltisi kullanılmıştır. Yapılan titrasyonlarda çok iyi S şeklinde potansiyometrik titrasyon eğrilerinin elde edildiği belirtilmiş ve örnek bir titrasyon eğrisi Şekil 2.5' de verilmiştir.



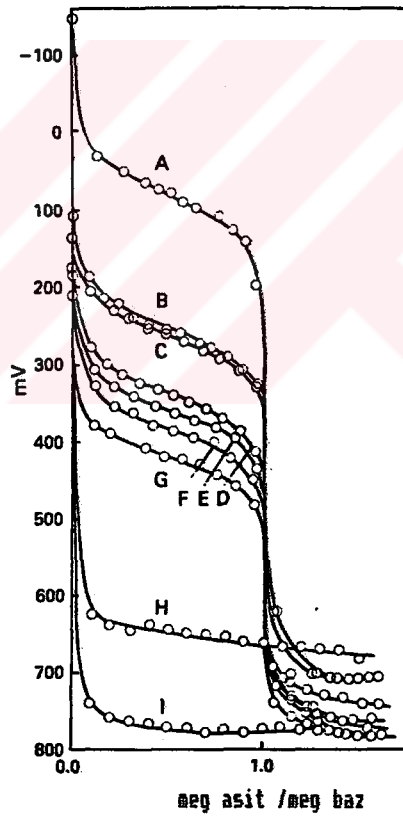
Şekil 2.5. n-Bütil aminlerin nitrobenzen ortamında perklorik asitle titrasyonu A. n-BuNH₂, B. n-Bu₂NH, C. n-Bu₃N

Makalede, aminlerdeki alkil gurubunun sayısının artmasının genelde bazikliği artırıcı yönde ve alkil gurubunun büyüklüğündeki artışın ise genelde bazikliği azaltıcı yönde etki ettiği sonucuna varılmıştır. Alkil guruplarının sayısına karşı ynp değerleri Şekil 2.6' da görülmüştür

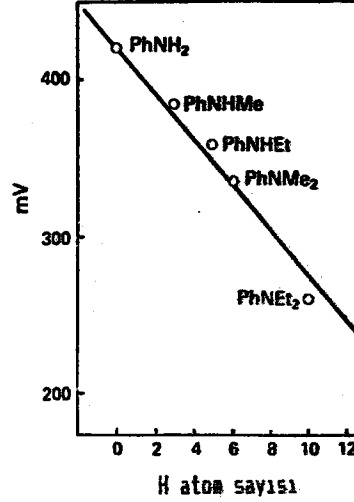
Gündüz ve arkadaşları tarafından 1986 yılında yayınlanan bir diğer makalede, nitrobenzen ortamında anilin, N-alkil ve N-aril süstitüe anilinlerin bazlık sıralarının nasıl değiştiği incelenmiştir (Gündüz vd 1986). Çalışmacılar bu amaçla söz konusu maddeleri perklorik asitle potansiyometrik metot kullanarak titre etmişler ve ynp değerlerini tayin etmişlerdir. Makalede, anilin türevlerinin titrasyon eğrileri toplu olarak verilmektedir. (Şekil 2.7). Ayrıca alkil süstitüe guruplardaki H sayısına bağlı olarak ynp değerleri grafiğe geçirildiğinde lineer bir ilişkinin bulunduğu görülmüştür (Şekil 2.8).



Şekil 2.6. Alifatik aminlerin alkil grubu sayısına karşı nitrobenzen ortamında ynp değerleri A. metil, B. etil, C. n-propil, D. n-bütül



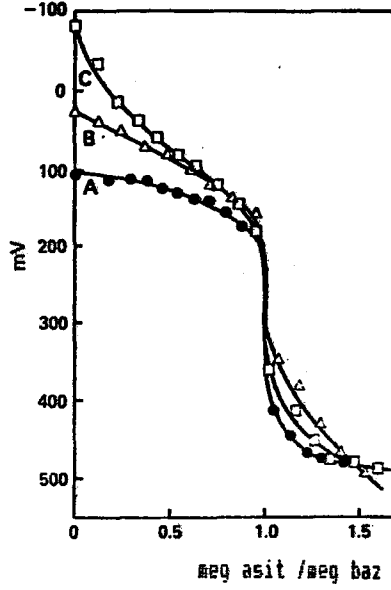
Şekil 2.7. Anilin ve anilin türevlerinin nitrobenzen ortamında potansiyometrik titrasyonu A. Amonyak, B. piridin, C. N,N-dietilanilin, D. N,N-dimetilanilin, E. N-etilanilin, F. N-metilanilin, G. anilin, H. difenilamin, I. trifenilamin



Şekil 2.8. Aminlerdeki hidrojen sayısına karşı yarınötralizasyon potansiyelleri

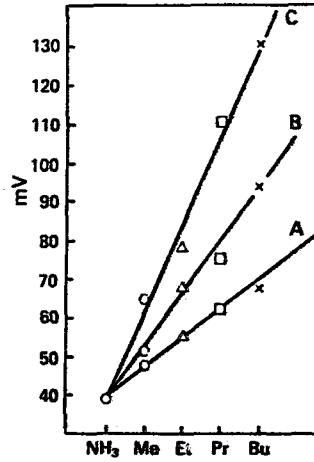
Ayrıca, aniline N-alkil süstitüsyonunun bazlığı artırıcı yönde, N-aril süstitüsyonunun da bazlığı azaltıcı yönde etki yaptığı açıklanmıştır.

Gündüz ve arkadaşlarının yine 1986 yılında yayınladıkları çalışma (Gündüz 1986), alifatik aminlerin bazlığına çözücü etkisini inceleyen önemli bir makaledir. Bu çalışmada, alifatik aminlerin sikloheksan ve heksandaki çözeltileri titre edilmiştir. Çok düşük dielektrik sabitine sahip sikloheksan ve heksan ortamında, o güne kadar literatürde bir çalışma kaydedilmediğini belirten makalede, ayrıca, aminlerin diğer çözücü ortamlarında ve gaz fazında gösterdiği davranışlardan çok farklı şekilde davranış gösterdiği kaydedilmiştir. Bu ortamlardaki titrasyon eğrileri beklenildiğinden daha düzgün S şeklindedir Şekil 2.9. Çalışmacılar bu makalede, aminlerin beklenen özelliklerinin aksine alkil gruplarının sayısının ve büyüklüğünün artmasıyla bazlığın azaldığını, düz zincirli alkil gurubu taşıyan aminlerin, dallanmış zincirli alkil gurubu taşıyan aminlere göre daha bazik olduğunu rapor etmişlerdir.

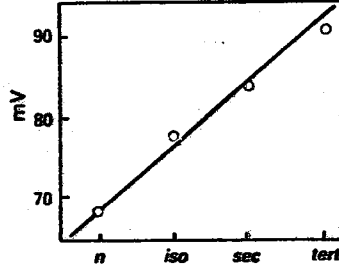


Şekil 2.9. n-Butilaminlerin sikloheksan içinde potansiyometrik titrasyon eğrileri, A. $n\text{-Bu}_3\text{N}$, B. $n\text{-Bu}_2\text{NH}$, C. $n\text{-BuNH}_2$

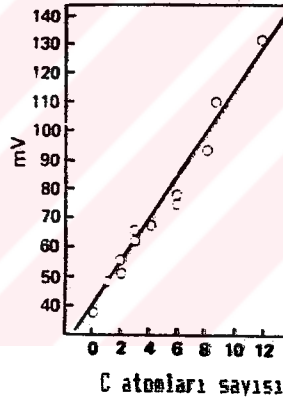
Ayrıca, alkil guruplarının cinsi ve sayısı, dallanması ve moleküldeki karbon atomlarının sayısı ile ynp'ler arasında lineer ilişkiler olduğu vurgulanmıştır. Şekil 2.10 - 2.12.



Şekil 2.10. Aminlerin alkil gurubunun büyüklüğüne karşı ynp değerleri, A. primer, B. sekonder, C. tersiyer aminler



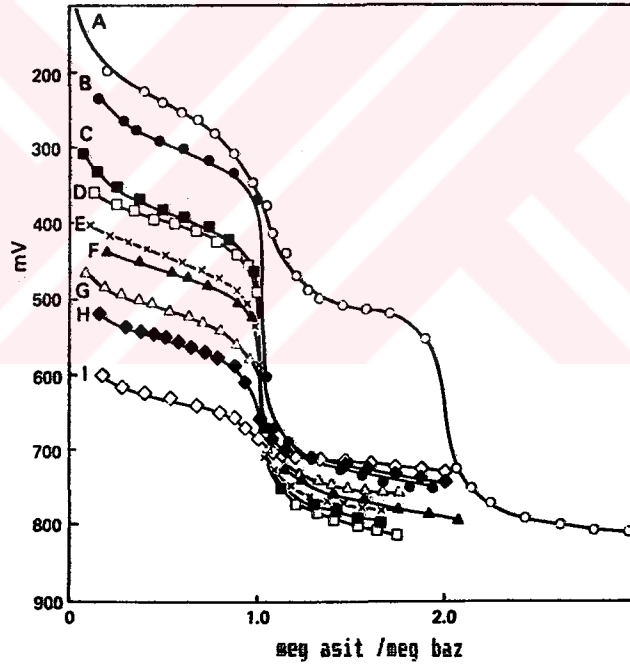
Şekil 2.11. Dallanmış primer bütülinlere karşı ynp değerlerinin grafiği



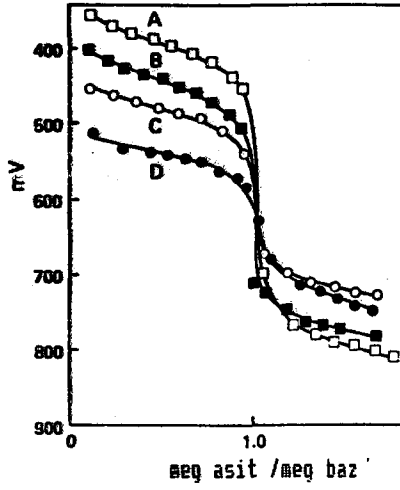
Şekil 2.12. Sikloheksan ortamında aminlerdeki karbon sayısına karşı elde edilen ynp değerleri

Gündüz ve arkadaşlarının 1986 ve 1987 yılında yayınladığı iki çalışmada (Gündüz vd 1986, Gündüz vd 1987) bazı aminlerin ve bunların çeşitli aldehitlerle verdiği Schiff bazlarının asitlik ve bazlık özelliğine süstitüentlerin etkisi incelenmiştir.

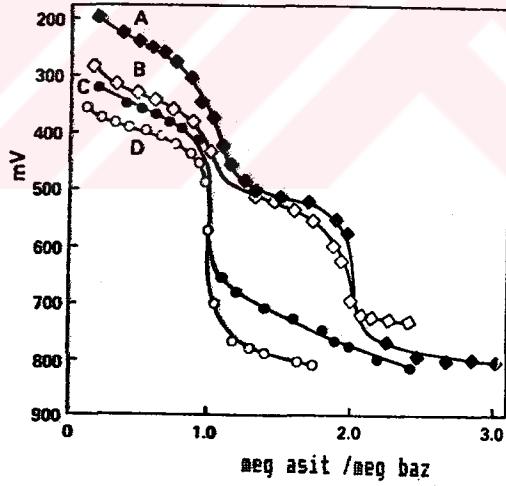
1987 yılında, anilinin bazlığına süstitüentlerin etkisinin incelendiği bir diğer makale yayınlamıştır (Gündüz vd 1987). Bu çalışmada anilinin, o-, m-, p- yerlerine metil-, amino-, hidroksi-, klor-, brom-, iyot-, nitro- ve karboksi gurupları bağlanmasıyla hazırlanan türevlerin nitrobenzen ortamında perklorik asit ile potansiyometrik titrasyonu yapılmıştır. Titrasyon eğrileri Şekil 2.13 - 2.15'de, titrasyon grafiklerinden elde edilen ynp değerleri de Tablo 2.2'de görülmektedir.



Şekil 2.13. Anilin ve anilinin parasüstitüe türevlerinin nitrobenzendeki potansiyometrik titrasyon eğrileri, A. p-aminoanilin, B. p-hidroksianilin, C. p-metilanilin, D. anilin, E. p-kloranilin, F. p-bromanilin, G. p-iyotanilin, H.p-karboksianilin, I. p-iyotanilin



Şekil 2.14. Anilin ve anilin türevlerinin nitrobenzen ortamındaki potansiyometrik titrasyon eğrileri, A. Anilin, B. p-kloranilin, C. m-kloranilin, D. o-kloranilin



Şekil 2.15. Anilin ve aminoanilinlerin nitrobenzen ortamında potansiyometrik titrasyon eğrileri, A. p-aminoanilin, B. m-aminoanilin, C. o-aminoanilin, D. anilin

Tablo 2.2. Anilin ve türevlerinin nitrobenzen ortamında perklorik asitle titrasyonlarından elde edilen ynp değerleri (mV).

Bileşik	Nitrobenzen				Asetik asit	
	ynp ₁	ynp ₂	pKa ₁	pKa ₂	ynp	pKa
Anilin	435	-	-0,77	-	409	-0,20
o-Metilanilin	417	-	-0,47	-	-	-
m-Metilanilin	409	-	-0,33	-	-	-
p-Metilanilin	384	-	0,09	-	-	-
o-Aminoanilin	357	-	0,54	-	-	-
m-Aminoanilin	333	522	0,95	-2,25	-	-
p-Aminoanilin	244	515	2,45	-2,14	-	-
o-Hidroksianilin	376	-	0,22	-	-	-
m-Hidroksianilin	392	-	-0,05	-	-	-
p-Hidroksianilin	292	-	1,64	-	-	-
o-Kloranilin	541	-	-2,58	-	504	-1,81
m-Kloranilin	478	-	-1,51	-	443	-0,78
p-Kloranilin	442	-	-0,90	-	406	-0,15
o-Bromanilin	551	-	-2,74	-	510	-1,91
m-Bromnilin	489	-	-1,69	-	450	-0,90
p-Bromanilin	463	-	-1,25	-	414	-0,29
p-Iyotanilin	513	-	-2,10	-	425	-0,47
o-Nitroanilin	780	-	-6,62	-	645	-4,20
m-Nitroanilin	610	-	-3,74	-	510	-1,91
p-Nitroanilin	628	-	-4,05	-	580	-3,10
o-Karboksianilin	520	-	-2,22	-	-	-
m-Karboksianilin	466	-	-1,31	-	-	-
p-Karboksianilin	541	-	-2,58	-	-	-

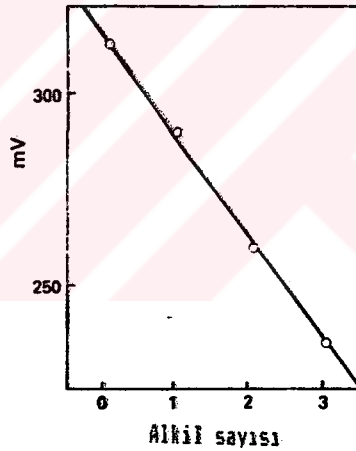
Ayrıca makalede metil-, amino-, hidroksi- gruplarının anilinin bazlığını artırdığı ve bu artırma etkisinin

metil gurubunda $p > n > o$ Amino gurubunda $p > n > o$ hidroksi gurubunda ise $p > o > n$ sırasında olduğu belirtilmiştir.

Nitrobenzen-asetik asit karışımında alkil amonyum klorürlerin civa (II) asetat yanında perklorik asit ile titrasyonuna ait verilerin yayınlandığı bir diğer çalışmada (Gündüz vd 1987), bazlık sırasının



şeklinde değiştiği bulunmuştur. Ayrıca alkil sayısına karşı ynp ler grafiğe geçirildiğinde düzgün bir doğru elde edilmiştir Şekil 2.16.



Şekil 2.16. Alkilamonyum asetatlarda, alkil gurubu sayısına karşı ynp değerleri

Gündüz ve arkadaşlarının 1987 yılında yaptığı başka bir çalışma da, simetrik alifatik diaminlerin salisil aldehitle verdiği Schiff bazlarının asetonitril, nitrobenzen ve asetik asit ortamında, perklorik asitle potansiyometrik titrasyonlarından elde edilen sonuçlardan CH_2 gurubunun artmasıyla titrasyon eğrilerinin şeklinin nasıl değiştiği araştırılmıştır. Ayrıca asetik

asitin kuvvetli bir seviyeleme etkisinin olduğunu rapor etmişlerdir (Gündüz vd 1987).

1989 yılında, çeşitli aromatik ve alifatik karboksilik asitler asetonitril ortamında trietilaminle potansiyometrik ve kondüktometrik olarak titre edilerek Gündüz ve arkadaşları tarafından yayınlanmıştır. Bu çalışmada elde edilen kondüktometrik titrasyon eğrilerinden, asetonitril içinde homokonjugat iyonlarının meydana gelmesinde bu asitlerin asitlik gücünün, konjüge bazların bazlık gücünden daha etkin rol aldığı belirtilmiştir. Ayrıca, bu asitlerin asitlik gücü yeterince kuvvetli ise, kondüktometrik titrasyon eğrilerinde, dönüm noktasından önce ve yaklaşık yarı nötralizasyon noktası civarında bir maksimuma sahip oldukları belirtilmiştir.

1990 yılında Gündüz ve arkadaşları simetrik alifatik dikarboksilik asitlerin piridin ve piridin-benzen karışımlarında, tetrabütülamonyum hidroksitle kondüktometrik olarak titrasyonlarını yapmışlardır. Bu çalışmada, piridin-benzen karışımında, piridin-benzen oranındaki değişimlerin kondüktometrik titrasyon eğrilerinin şekline nasıl etki ettiği araştırılmıştır.

Gündüz ve arkadaşları yine 1990 yılında, çeşitli süstitüe fenollerin asetonitrilde potansiyometrik ve kondüktometrik titrasyonlarını yapmışlardır. Bu çalışmada, zayıf fenollerin trietilaminle kondüktometrik titrasyonu ve tetrabütülamonyum hidroksitle potansiyometrik titrasyonu için asetonitrilin çok uygun bir çözücü olduğu belirtilmiştir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Genel Bilgi

Bu çalışmada.

-alifatik aminler, nitrobenzen ortamında, pikrik asit ve 3,5-dinitrobenzoik asitle potansiyometrik ve kondüktometrik olarak.

-alifatik amin hidroklorürleri ve aromatik amin hidroklorürleri, piridin ortamında tetrabütülamonyum hidroksitle potansiyometrik olarak.

-alifatik aminler, piridin ortamında, piridinyum perklorat ile potansiyometrik olarak.

-amonyum sülfat, asetik asit ortamında baryum asetat ve kalsiyum asetat ile kondüktometrik olarak

-amonyum klorür ve amonyum nitrat, piridin ortamında, tetrabütülamonyum hidroksit ile potansiyometrik olarak

titre edilmişlerdir. Titrasyonlar azot atmosferinde ve 25°C sabit sıcaklıkta yapılmıştır.

3.2. Kullanılan Aletler

3.2.1. Potansiyometre

Potansiyometrik çalışmalar için Orion 720 model potansiyometre, elektrot olarak Ingold marka kombine cam elektrot, kombine elektrotta referans olarak Ag/AgCl elektrodu kullanılmıştır.

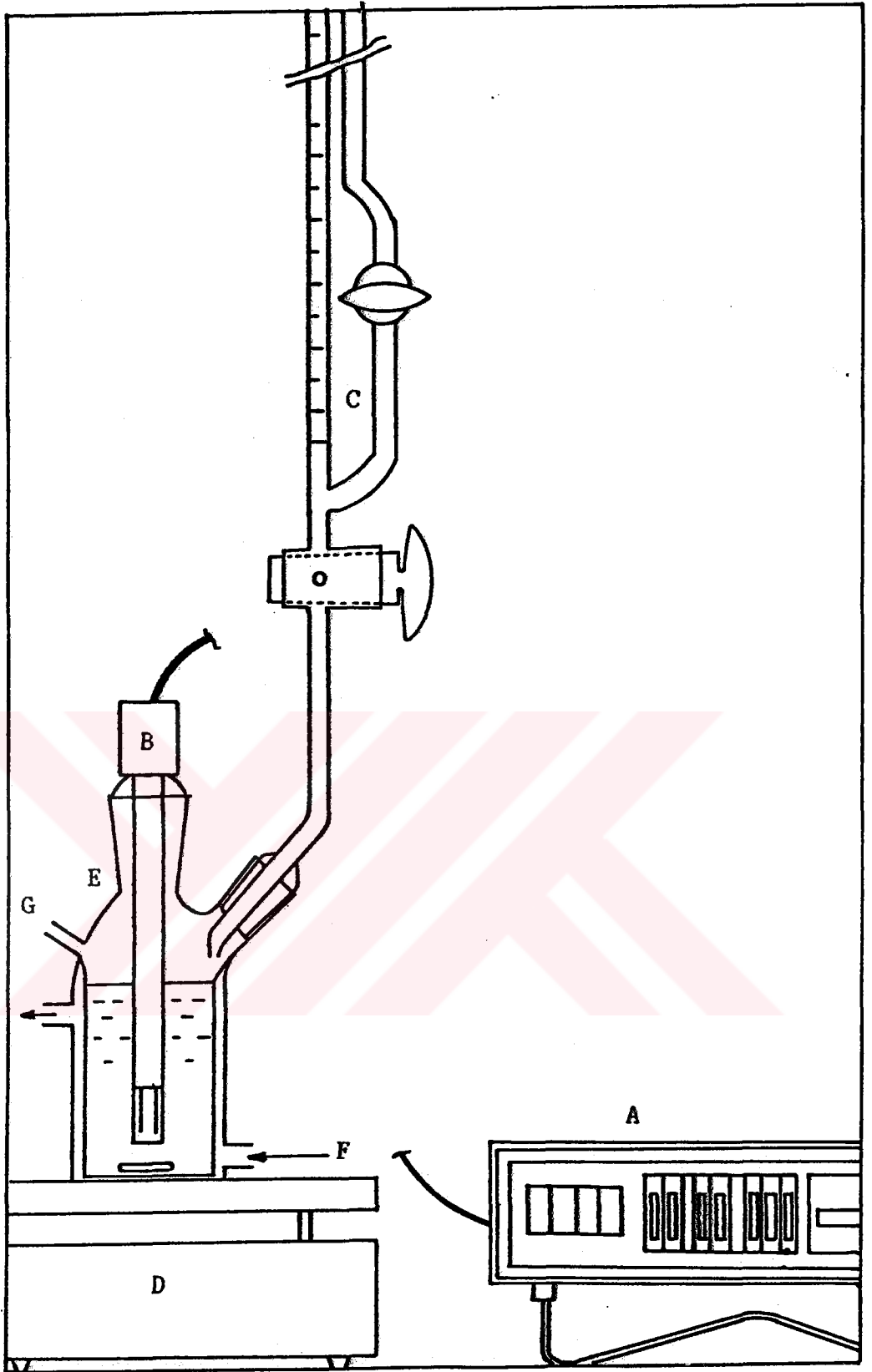
Potansiyometre kullanılmadan önce iki ayrı pH standardı kullanılarak (pH=4.01 ve 9.19) kalibre edilmiş, kalibrasyon sonucu potansiyometrenin eğim (slop) değeri %99.5 olarak tesbit edilmiştir.

3.2.2. Kondüktometre

Kondüktometrik titrasyonlar, ORION 101 digital kondüktometre ile yapılmıştır. Titrasyonlarda bir çift platin ile kaplanmış platin elektrottan oluşmuş hücre ($k=1.05$) kullanılmış, hücre kullanılmadığı zamanlarda saf su içinde saklanmış, kullanılacağı zaman önce alkol daha sonra çalışılan çözücü ile yıkanmış ve o şekilde kullanılmıştır.

3.2.3. Titrasyon Kabı

Yarı nötralizasyon potansiyelleri ve iletkenlik sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir (Meurs ve Dahmen 1959). Bu sebeple, titrasyonların sabit sıcaklıkta yapılması büyük önem arz etmektedir. Ayrıca aminlerin titrasyonunda ve bilhassa bazik çözücü olan piridin ortamında tetrabütülamonyum hidroksitle yapılan titrasyonlarda havadaki CO_2 belirtilen maddeler tarafından absorplanmakta ve hatalara sebebiyet vermektedir. Bu sebeple titrasyon kabının atmosfere kapalı olması ve içinden azot gazı geçirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla tarafımızdan bir titrasyon kabı dizayn edilmiş ve yaptırılmış, tüm titrasyonlar bu kap içinde gerçekleştirilmiştir. Titrasyon kabı ve titrasyonun yapıldığı düzenek Şekil 3.1 de görülmektedir.



Şekil 3.1. Titrasyon kabı ve titrasyon düzeneği. A. Potansiyometre veya kondüktometre. B. İletkenlik hücresi veya kombine kalomel-cam elektrot. C. Mikrobüret, D. Magnetik karıştırıcı, E. Özel titrasyon hücresi. F. Sabit sıcaklık su girişi, G. Azot girişi

3.3 Kullanılan Çözücüler

Susuz ortamda kullanılan çözücülerin saf olması yapılan titrasyonun doğruluğu açısından çok önemlidir. Bu sebeple, güvenilir firmalardan alınan saf çözücülerden bazıları, laboratuvarımızda kullanılmadan önce tekrar saflastırılmış ve ondan sonra kullanılmıştır. Aşağıda, bu çalışmada kullanılan çözücüler ve bunların saflastırılma metotları verilmiştir.

3.3.1. Nitrobenzen: Merck (for synthesis)

Nitrobenzen kullanılmadan önce iki kere vakum destilasyonuna tabi tutulmuştur. Bu amaçla, nitrobenzen öncelikle 2 gün P_2O_5 ile muamele edildikten sonra vakum destilasyon düzeneğine konularak 4-8 mm Hg basıncında destile edilmiştir. Toplanan destilatlar hiç bir işleme tabi tutulmadan ikinci bir defa daha vakumda destillendikten sonra titrasyonlarda kullanılmıştır. $n_D^{20}=1.557$ ($n_D^{20}=1.557$ (4 mm Hg)).

3.3.2. Piridin : Merck (Extra Pure)

En az bir gün katı KOH ile muamele edildikten sonra yine KOH üzerinden destillenmiştir.

3.3.3. Asetik Asit : Merck (Extra Pure)

Asetik asitin saflığındanemin olduğundan destillenmeden kullanılmıştır.

3.4 Kullanılan Titre Ediciler

3.4.1. Pikrik Asit

Pikrik asit etil alkolden kristallendirilerek saflastırılmış ve nitrobenzende 0.02 M'lık çözeltisi hazırlanarak kullanılmıştır.

3.4.2. 3,5-Dinitrobenzoik asit

3,5-Dinitrobenzoik asit, herhangi bir saflastırma işlemine tabi tutulmadan, nitrobenzende 0.02 M'lık çözeltisi hazırlanmış ve kullanılmıştır.

3.4.3. Tetrabütülamonyum hidroksit : Merck. 0.1 M'lık metanoldeki çözeltisi

Tetrabütülamonyum hidroksit fazla dayanıklı bir madde olmadığı için 0.1 M'lık metanoldeki çözeltisi satın alınmıştır. Tetrabütülamonyum hidroksit alkollerde kısmen dayanıklı bir maddedir. Piridin gibi bazik çözücülerde ise dayanıklı değildir (Heijde ve Dahmen 1957). Bu sebeple titrant olarak piridindeki çözeltisi değil izo-propil alkoldeki 0.02 M'lık çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözeltiyi ayarlamak amacıyla süblime benzoik asit primer standard madde olarak kullanılmıştır. Bu amaçla benzoik asidin asetonitril içindeki çözeltisi tetrabütülamonyum hidroksit ile potansiyometrik olarak titre edilmiştir.

3.4.4. Piridinyum perklorat

Esdeğer miktarda piridin ve perklorik asit etil alkolde nötralleştirilmiş ve etilalkolden kristallendirildikten sonra vakum etüvünde kurutulmuştur. 0.02 M'lık piridindeki çözeltisi hazırlanarak kullanılmıştır.

3.4.5. Baryum asetat : Merck

Baryum asetatın asetik asit içinde yaklaşık 0.1 M'lık çözeltisi hazırlanmış ve daha sonra gravimetrik baryum tayini yapılarak çözelti ayarlanmış ve kullanılmıştır.

3.4.6. Kalsiyum asetat : Merck

Kalsiyum asetatın asetik asit içinde yaklaşık 0.1 M'lık çözeltisi hazırlanmış ve daha sonra gravimetrik kalsiyum tayini yapılarak çözelti ayarlanmıştır.

3.5. Titre Edilen Maddeler

3.5.1. Alifatik aminler

Aminlerin yaklaşık 1.10^{-3} molar çözeltileri hazırlanmış ve bunlar titre edilmistir. Metilamin, dime-tilamin, trimetilamin ve etilamin, bu aminlerin hidroklorürlerinden hazırlanmıştır. Bu amaçla, amin hidroklorürler potasyum hidroksit ile etkileştirilmiş, gaz haline getirilen aminler çözücü ortamında tutulmuştur. Diğer alifatik aminler ise saf olarak bulunduğu için olduğu gibi kullanılmıştır.

Bu amin ve amin hidroklorürlerinin marka ve saflık dereceleri şöyledir ;

Metilamin hidroklorür : BDH, %97 (purpose reagent)

Dimetilamin hidroklorür: BDH, %97 (purpose reagent)

Trimetilamin hidroklorür: BDH, %97 (purpose reagent)

Etilamin hidroklorür: BDH, %98 (purpose reagent)

Dietilamin: Riedel %99

Trietilamin: Fluka, %98 (purum)

n-Propilamin: BDH, %98

Di-n-propilamin: BDH, %99

Tri-n-propilamin: BDH, (laboratory reagent)

n-Bütilamin: BDH, %98

Di-n-bütilamin: BDH, %99

Tri-n-bütilamin: BDH, %99

i-bütil amin : BDH, %98 (laboratory reagent)

sec-bütil amin : BDH, %96 (laboratory reagent)

tert-bütilamin : BDH, %98 (laboratory reagent)

3.5.2. Alifatik amin hidroklorürleri

Alifatik amin hidroklorürlerinden metilamin hidroklorür, dimetilamin hidroklorür, trimetilamin hidroklorür, etilaminhidroklorür, dietilaminhidroklorür, trietilaminhidroklorür elimizde mevcut olduğundan bunlar direkt olarak etilalkolde kristallendirildikten sonra kullanılmıştır.

Diğer amin hidroklorürleri ise, serbest aminler dietileter ile çözüldükten sonra içinden kuru HCl gazı

geçirilerek hazırlanmıştır. Elde edilen bu tuzlar etil-alkol-eter karışımında kristallendirildikten sonra kullanılmıştır.

3.5.3 Anonyum tuzları

Anonyum klorür : Merck. Süblimleştirildikten sonra kullanılmıştır.

Anonyum sülfat : Merck. Alkol, su karışımından kristallendirildikten sonra kullanılmıştır.

Anonyum nitrat : Merck

3.5.4. Aromatik aninler

Anilin : Riedel de Haen, (pure), vakumda destillendikten sonra kullanılmıştır.

o-Hidroksi anilin : Riedel de Haen, (pure), benzenden kristallendirildikten sonra oda sıcaklığında vakum desikatöründe kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

m-Hidroksi anilin : Riedel de Haen, (pure), benzenden kristallendirildikten sonra oda sıcaklığında vakum desikatöründe kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

p-Hidroksi anilin : p-Nitrofenolün (Fluka, pure) sulu ortamda sodyum ditiyonit ile indirgenmesi ile elde edilmiş ve etanol-su (1+1) karışımında kristallendirildikten sonra vakum desikatöründe oda sıcaklığında kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

m-Amino anilin : Fluka, (pure), benzenden kristallendirilmiş ve oda sıcaklığında vakum desikatöründe kurutulmuştur.

p-Amino anilin : Fischer Scientific, (C.P.Grade)

o-,m-,p-metilanilin: BDH Chemical, (G.P.R.Grade)

m- ve p-nitro anilinler: Etanolden birkaçkere kristallendirildikten sonra kullanılmıştır.

o-nitro anilin : Fluka

3.5.5. Aromatik amin hidroklorürleri

Aromatik aminlerin alkoldeki çözeltisi üzerine, sulu HCl ilavesi ile aromatik amin hidroklorür tuzları elde edilmiş ve bunlar yine su-alkol karışımından kristallendirilerek vakum etüvünde kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

3.6. Titrasyon Tekniği

Titre edilecek maddelerden $1 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda 10 ml hacminde çözeltiler hazırlanmış ve Şekil 3.1.' de gösterilen titrasyon düzeneğinde sabit sıcaklık (25°C) ve azot atmosferinde 0,02 M konsantrasyondaki titrant ile titre edilmiştir. Titrant, her seferinde 0,05 ml olacak şekilde ilave edilmiş ve yaklaşık 0,5 ml titrant sarfiyatında dönüm noktasına ulaşılmıştır. Böylelikle, seyrelme ile potansiyel değişiminin önüne büyük ölçüde geçilmiştir.

Ilave edilen titrant hacmi apse, buna karşılık gelen potansiyeller mV olarak ordinata işaretlenerek potansiyometrik S eğrisi elde edilmiştir. S eğrisinin sıçrama bölgesinin tam ortası dönüm noktası olarak tesbit edilmiş ve bu noktadaki sarfiyatın tam yarısında-

ki sarfiyata karşılık gelen potansiyel yarı nötralizasyon potansiyeli (ynp) olarak okunmuştur. Zayıf asitlerin titrasyonunda yarı sarfiyattaki pH değeri o zayıf asitin pKa değerine eşit olduğu için (Gündüz 1990) ynp değeride o asidin asitlik kuvveti ile ilgili bir değerdir. Farklı asitlerin veya bazların ynp değerlerini birbiri ile kıyaslıyarak asitlik bazlık sırasını tespit etmek mümkündür.

Bu çalışmada da, potansiyometrik titrasyonlardan ynp değerleri bulunmuş ve titre edilen maddelerin asitlik bazlık güçlerinin birbirine göre olan durumları incelenmeye çalışılmıştır.

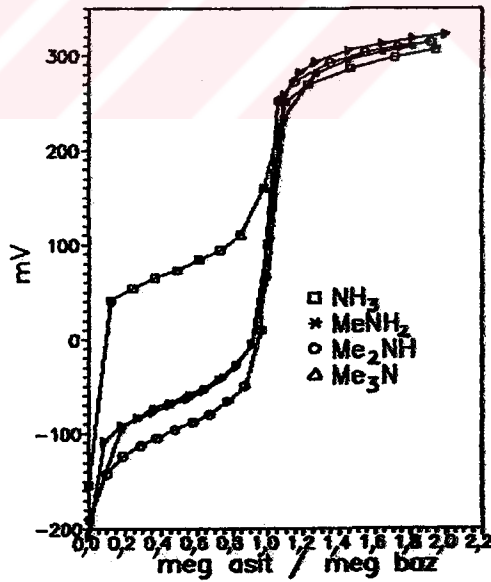
Kondüktometrik titrasyonlarda ise, maddenin kondüktometrik olarak titre edilip edilemeyeceği, dönüm noktasından önce veya sonra homokonjügasyonun olup olmadığı incelenmeye çalışılmıştır. Titrasyonun yapıls şekli potansiyometrik titrasyonla aynı olup sadece cam elektrot yerine iletkenlik hücresi elektrot olarak kullanılmış ve sarfiyata karşılık okunan iletkenlik değeri grafiğe geçirilmiştir.

4. DENEL KISIM

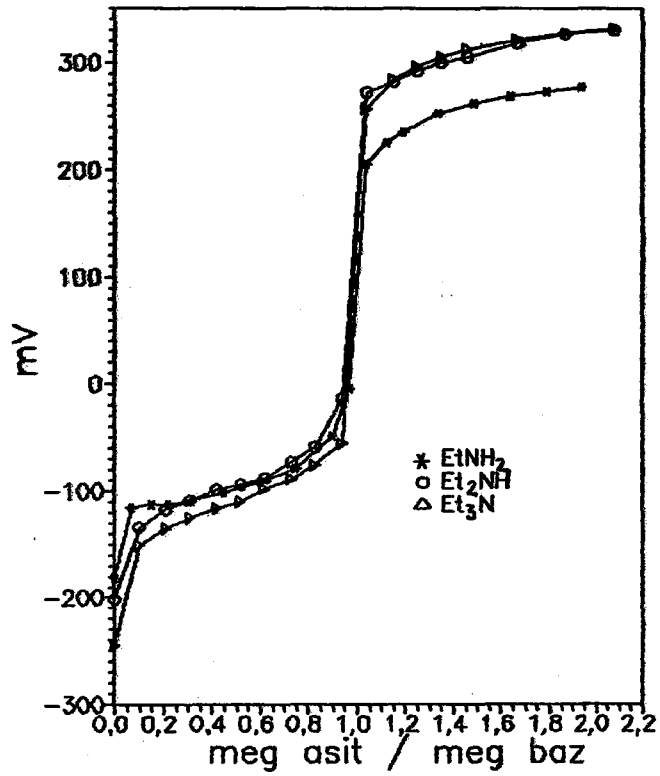
4.1. Nitrobenzen Ortanında Yapılan Potansiyometrik Titrasyonlar

4.1.1. Pikrik asitle yapılan titrasyonlar

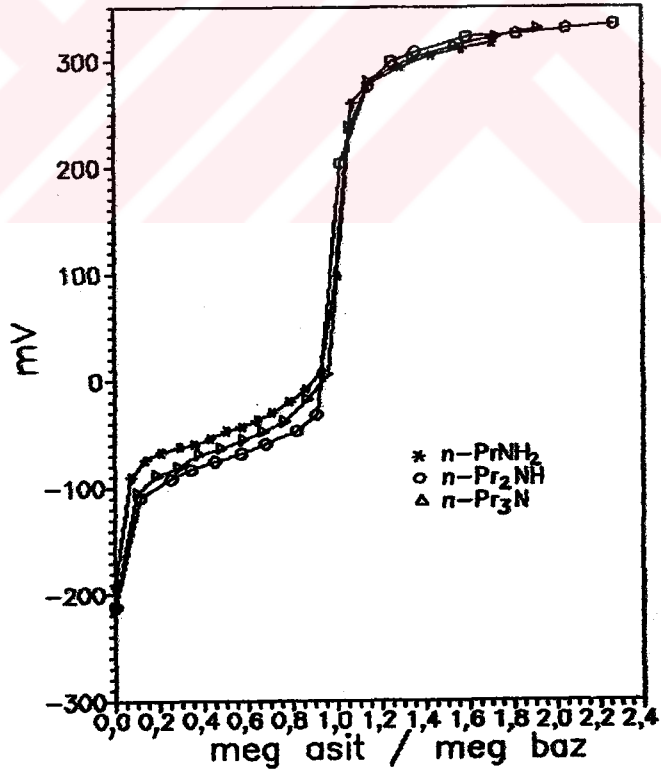
Amonyak ve alifatik aminlerden primer, sekonder ve tersiyer, metil-, etil-, n-propil-, n-bütilamin serileri, izopropilamin, diizopropilamin, i- ve t-bütilaminlerin nitrobenzendeki 10 ml'lik yaklaşık 10^{-3} M'lık çözeltileri, nitrobenzende hazırlanmış 0,02 M'lık pikrik asit çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edilmişlerdir. İlave edilen pikrik asitten meg asit/meg baz değerleri hesaplanarak okunan mV değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu şekilde elde edilen titrasyon eğrileri muntazam S şeklinde olup sıçrama aralığı yaklaşık 200-250 mV tur. Titrasyon eğrileri gruplar halinde Şekil 4.1, - 4.7' de verilmiştir.



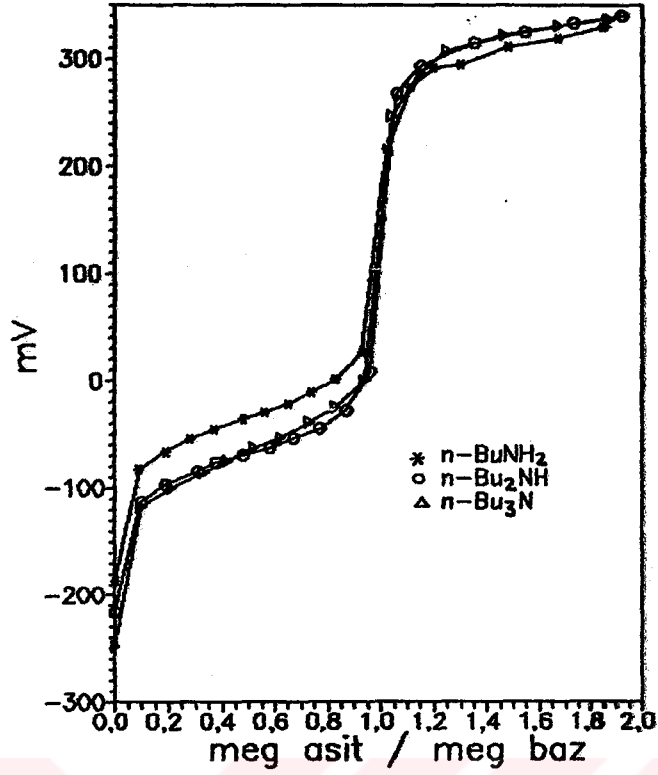
Şekil 4.1. Amonyak ve metilaminlerin nitrobenzen ortamında pikrik asit ile potansiyometrik titrasyonu



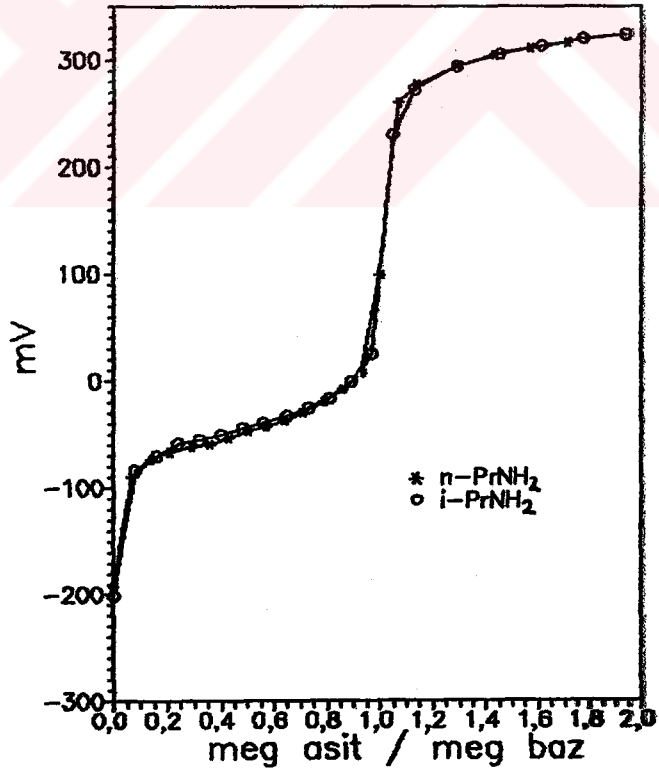
Şekil 4.2. Etilaminlerin nitrobenzen ortamında pikrik asit ile potansiyometrik titrasyonu



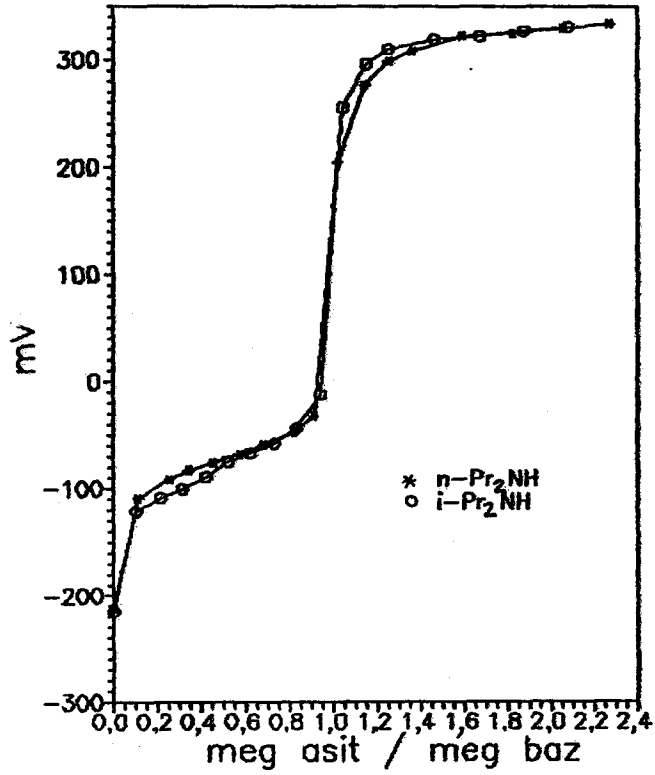
Şekil 4.3. n-Propilaminlerin nitrobenzen ortamında pikrik asit ile potansiyometrik titrasyonu



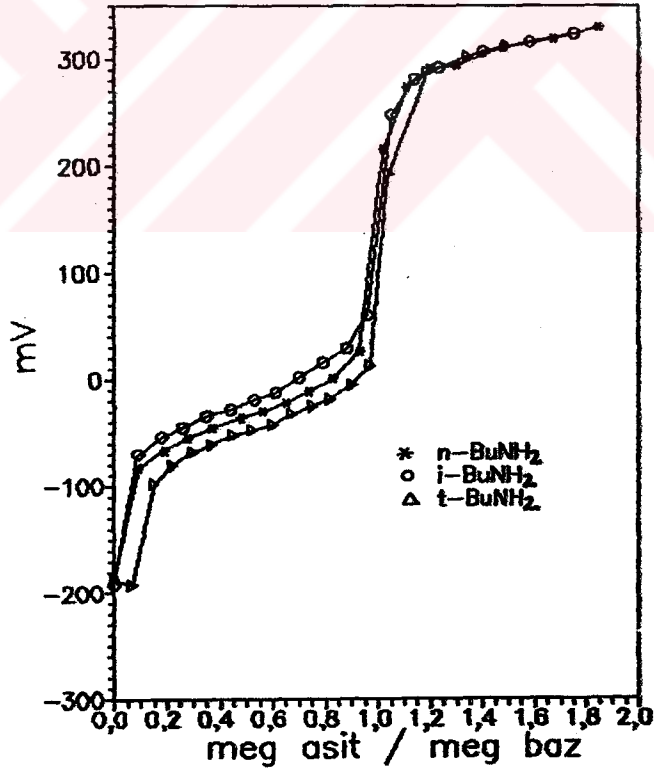
Şekil 4.4. n-Bütülinlerin nitrobenzen ortamında pikrik asit ile potansiyometrik titrasyonu



Şekil 4.5. n-Propil ve i-propilaminlerin nitrobenzen ortamında pikrik asit ile potansiyometrik titrasyonu



Şekil 4.6. n-Dipropilamin ve i-dipropilaminlerin nitrobenzen ortamında pikrik asit ile potansiyometrik titrasyonu



Şekil 4.7. n-Bütilamin, i-bütilamin ve t-bütilaminlerin nitrobenzen ortamında pikrik asit ile potansiyometrik titrasyonu

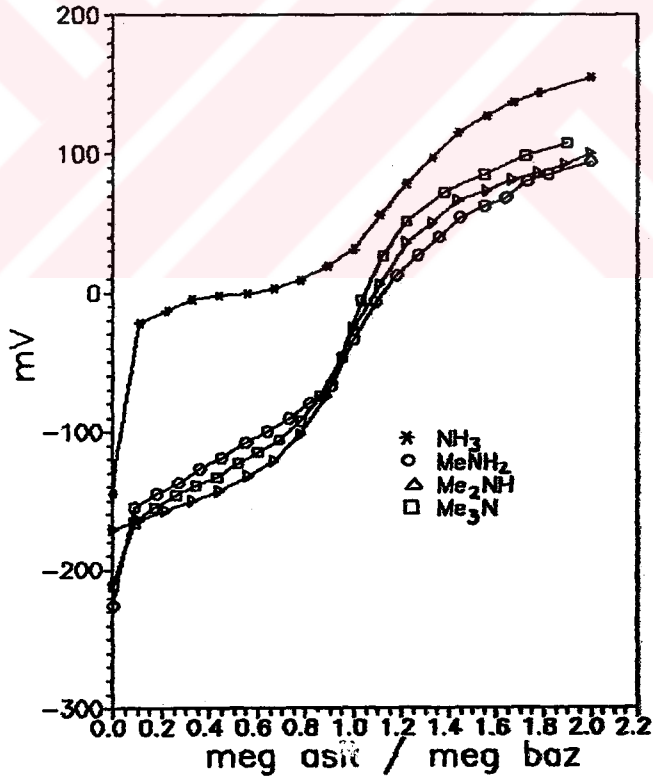
Titrasyon eğrilerinden elde edilen yarınötralizasyon potansiyelleri (ynp) de Tablo 4.1.' de verilmiştir.

Tablo 4.1.: Nitrobenzen içinde çeşitli alifatik aminlerin pikrik asit ile potansiyometrik titrasyonlarından elde edilen yarı nötralizasyon potansiyelleri (mV) ve pKa' değerleri

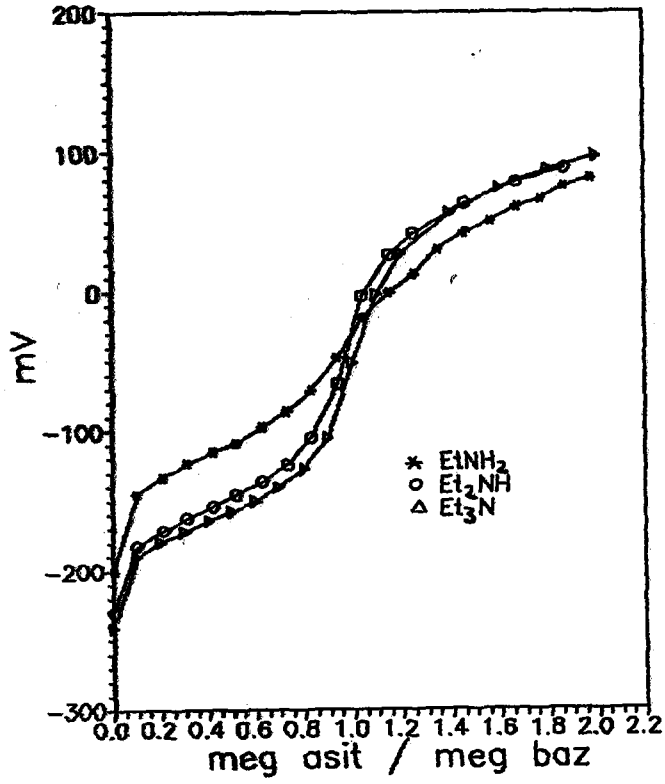
Amin	ynp (mV)	pKa'
NH ₃	+67	6,01
MeNH ₂	-63	8,22
Me ₂ NH	-97	8,80
Me ₃ N	-66	8,27
EtNH ₂	-101	8,87
Et ₂ NH	-96	8,78
Et ₃ N	-110	9,02
n-PrNH ₂	-47	7,95
n-Pr ₂ NH	-71	8,36
n-Pr ₃ N	-61	8,19
i-PrNH ₂	-44	7,90
i-Pr ₂ NH	-79	8,49
n-BuNH ₂	-38	7,79
n-Bu ₂ NH	-70	8,34
n-Bu ₃ N	-63	8,22
i-BuNH ₂	-21	7,50
t-BuNH ₂	-47	7,95

4.1.2. 3,5-Dinitrobenzoik asitle yapılan titrasyonlar

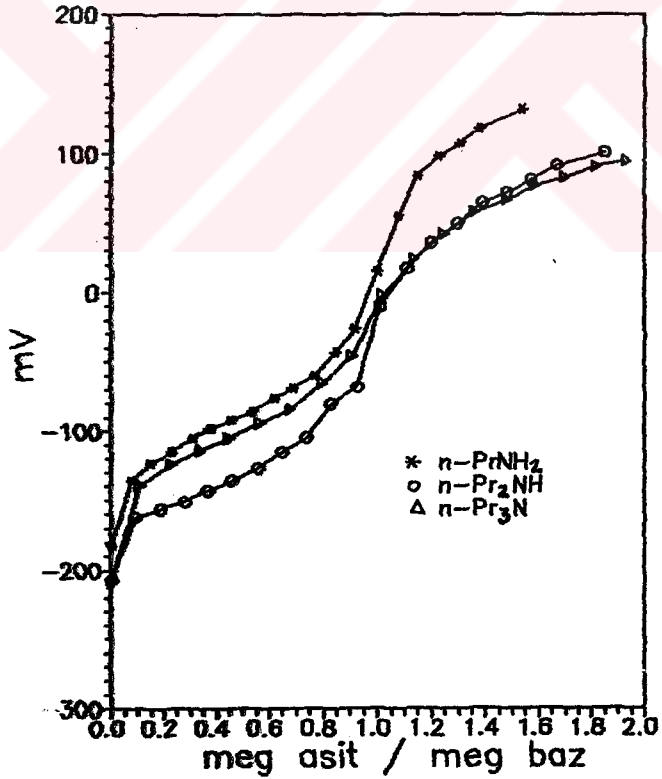
Amonyak ve alifatik aminlerden primer, sekonder ve tersiyer, metil-, etil-, n-propil-, n-bütülamın serileri, izopropilamin, diizopropilamin, i- ve t-bütülamınlerin nitrobenzendeki 10 ml'lik yaklaşık 10^{-3} M'lık çözeltileri, nitrobenzende hazırlanmış 0,02 M'lık 3,5-dinitrobenzoik asit çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edilmişlerdir. İlave edilen 3,5-dinitrobenzoik asitten meg asit/meg baz değerleri hesaplanarak okunan mV değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu şekilde elde edilen titrasyon eğrileri muntazam S şeklinde olmayıp sıçrama aralığı yaklaşık 50-100 mV tur. Titrasyon eğrileri gruplar halinde Şekil 4.8 - 4.14'de verilmiştir.



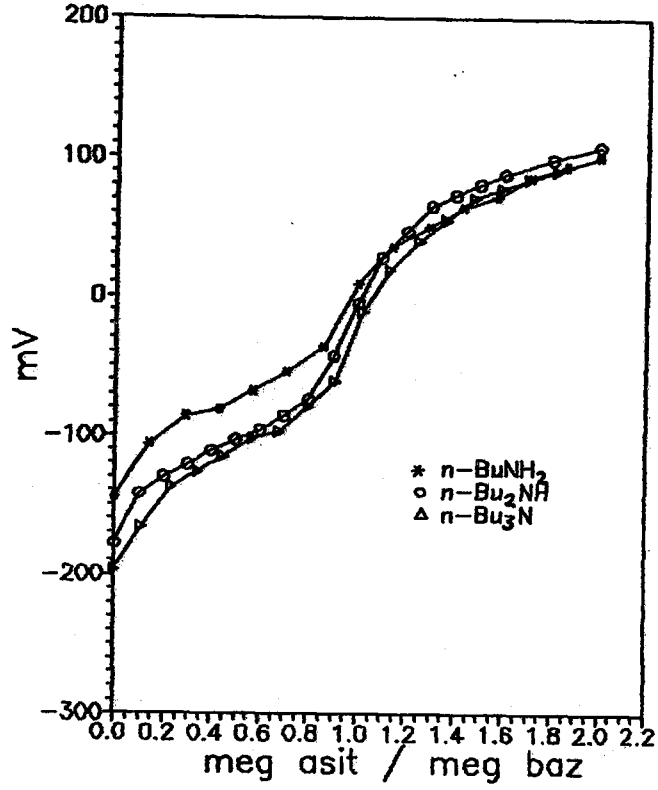
Şekil 4.8. Amonyak ve metilaminlerin nitrobenzen ortamında 3,5-dinitrobenzoik ile potansiyometrik titrasyonu



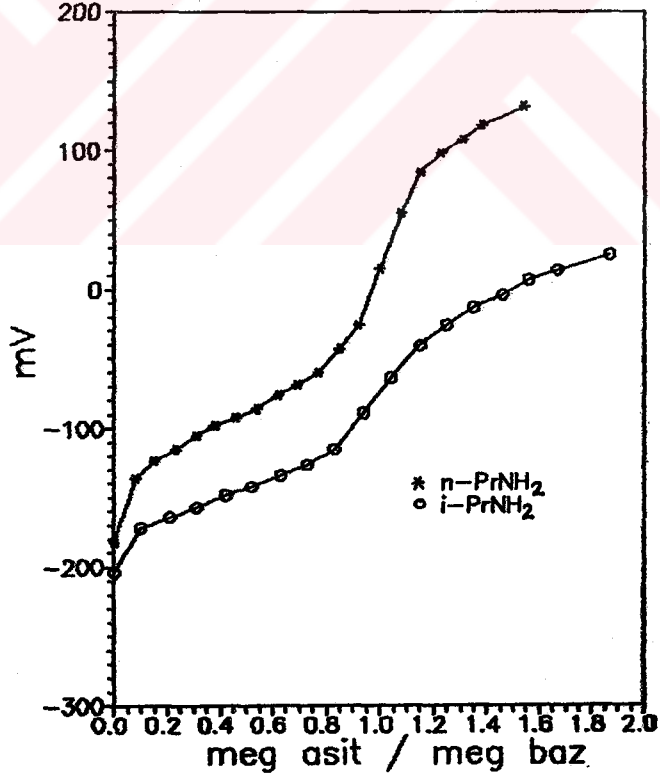
Şekil 4.9. Etilaminlerin nitrobenzen ortamında 3,5-dinitrobenzoik ile potansiyometrik titrasyonu



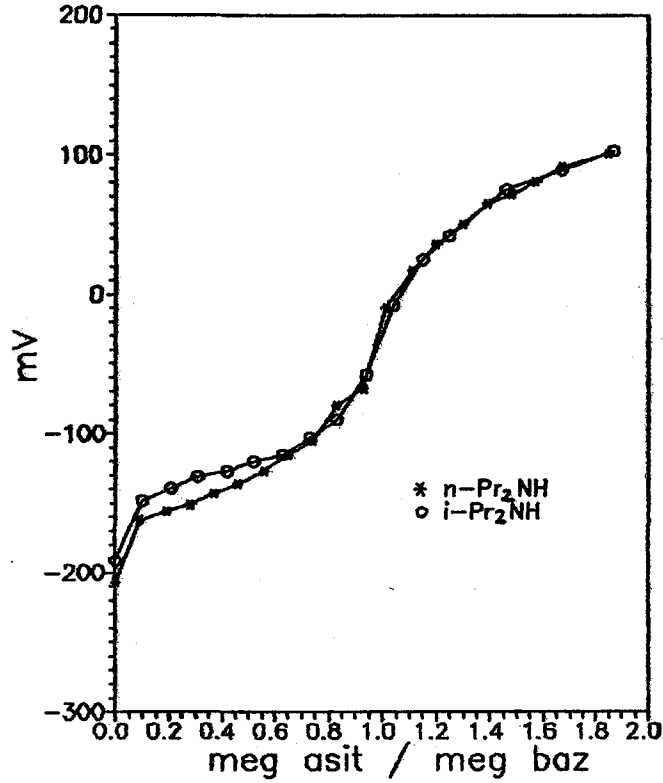
Şekil 4.10. n-Propilaminlerin nitrobenzen ortamında 3,5-dinitrobenzoik ile potansiyometrik titrasyonu



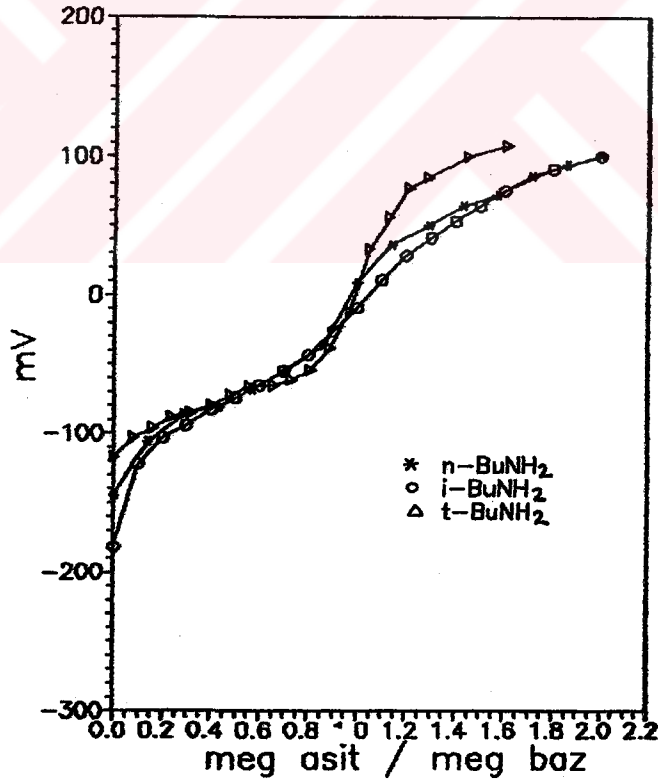
Şekil 4.11. n-Bütülinlerin nitrobenzen ortamında 3,5-dinitrobenzoik ile potansiyometrik titrasyonu



Şekil 4.12. n-Propil ve i-propilaminlerin nitrobenzen ortamında 3,5-dinitrobenzoik ile potansiyometrik titrasyonu



Şekil 4.13. n-Dipropilamin ve i-dipropilaminlerin nitrobenzen ortamında 3,5-dinitrobenzoik ile potansiyometrik titrasyonu



Şekil 4.14. n-Bütilamin, i-bütilamin ve t-bütilaminlerin nitrobenzen ortamında 3,5-dinitrobenzoik ile potansiyometrik titrasyonu

Titrasyon eğrilerinden elde edilen ynp değerleri de Tablo 4.2' de verilmiştir.

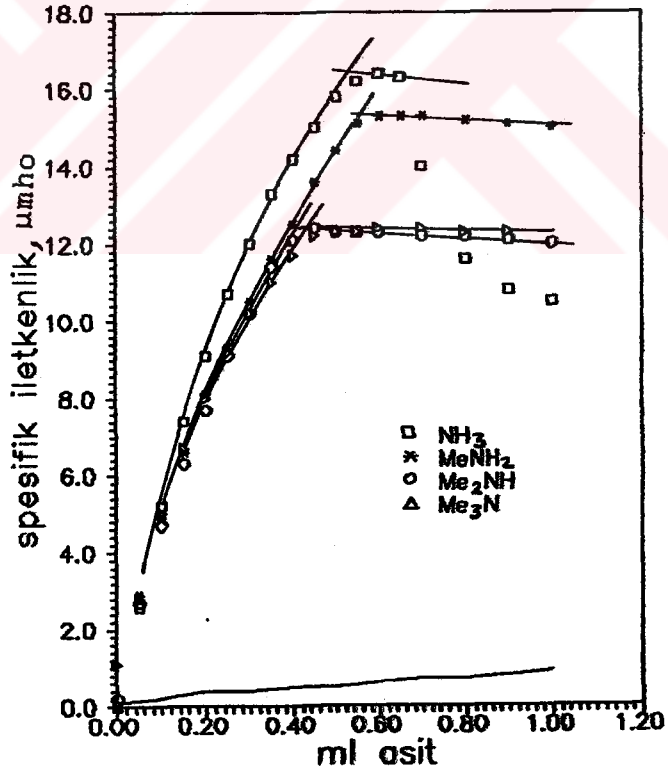
Tablo 4.2.: Nitrobenzen içinde esitli alifatik aminlerin 3,5-dinitrobenzoik asit ile potansiyometrik titrasyonlarından elde edilen yarı nötralizasyon potansiyelleri (mV) ve pKa' değerleri

Amin	ynp (mV)	pKa'
NH ₃	-35	7,74
MeNH ₂	-110	9,02
Me ₂ NH	-141	9,55
Me ₃ N	-121	9,21
EtNH ₂	-108	8,99
Et ₂ NH	-138	9,50
Et ₃ N	-154	9,77
n-PrNH ₂	-89	8,66
n-Pr ₂ NH	-128	9,33
n-Pr ₃ N	-100	8,85
i-PrNH ₂	-142	9,56
i-Pr ₂ NH	-124	9,26
n-BuNH ₂	-77	8,46
n-Bu ₂ NH	-101	8,87
n-Bu ₃ N	-108	8,99
i-BuNH ₂	-77	8,46
t-BuNH ₂	-75	8,42

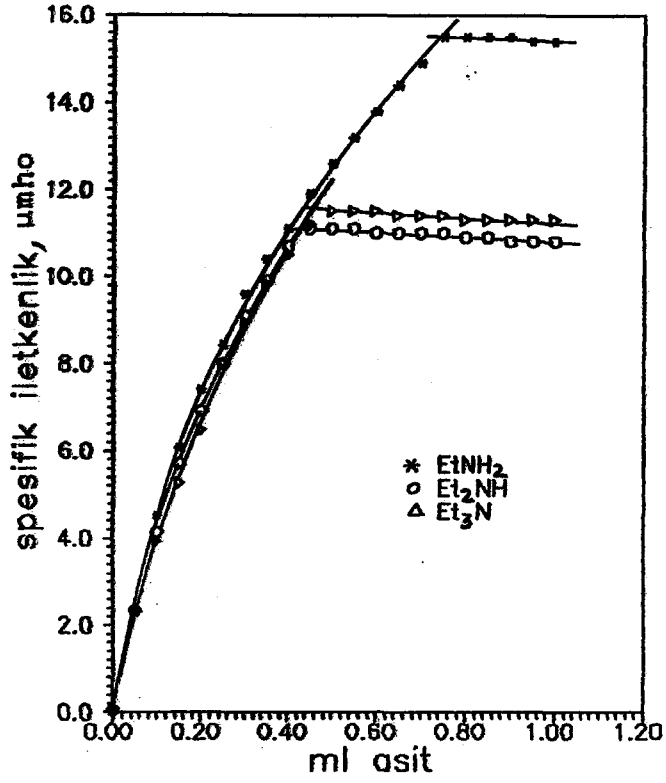
4.2. Nitrobenzen Ortamında Yapılan Kondüktometrik Titrasyonlar

4.2.1. Pikrik asitle yapılan titrasyonlar

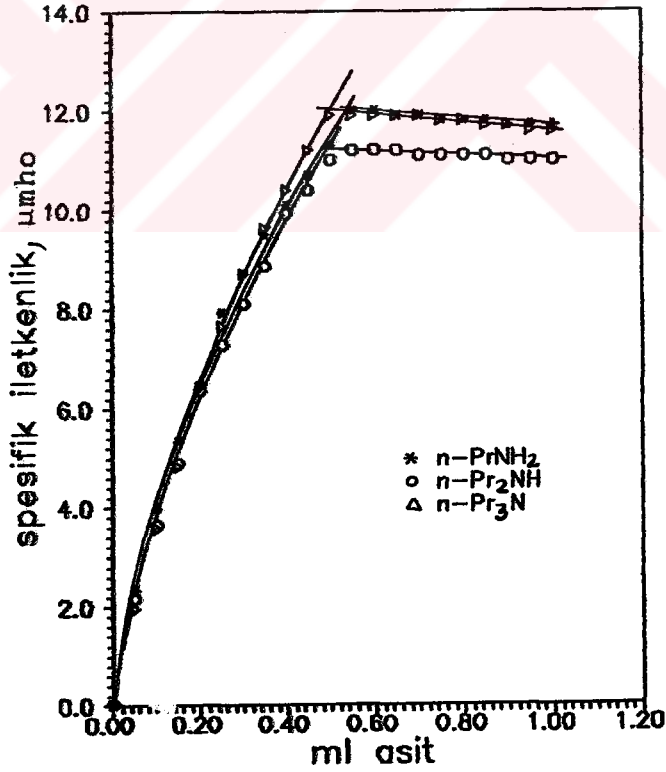
Amonyak ve alifatik aminlerden primer, sekonder ve tersiyer, metil-, etil-, n-propil-, n-bütilamin serileri, izopropilamin, diizopropilamin, i- ve t-bütilaminlerin nitrobenzendeki 10 ml'lik yaklaşık 10^{-3} M'lık çözeltileri, nitrobenzende hazırlanmış 0,02 M'lık pikrik asit çözeltisi ile kondüktometrik olarak titre edilmişlerdir. İlave edilen pikrik asitin mililitresine (ml) karşı, okunan iletkenlik değerleri grafiğe geçirilmiştir. Bu şekilde elde edilen titrasyon eğrilerinde genel olarak, başlangıçta düşük olan iletkenlik, pikrik asit çözeltisinin ilavesi ile artmış ve dönüm noktasından sonra sabit kalmıştır. Titrasyon eğrileri gruplar halinde Şekil 4.15 - 4.21'de verilmiştir.



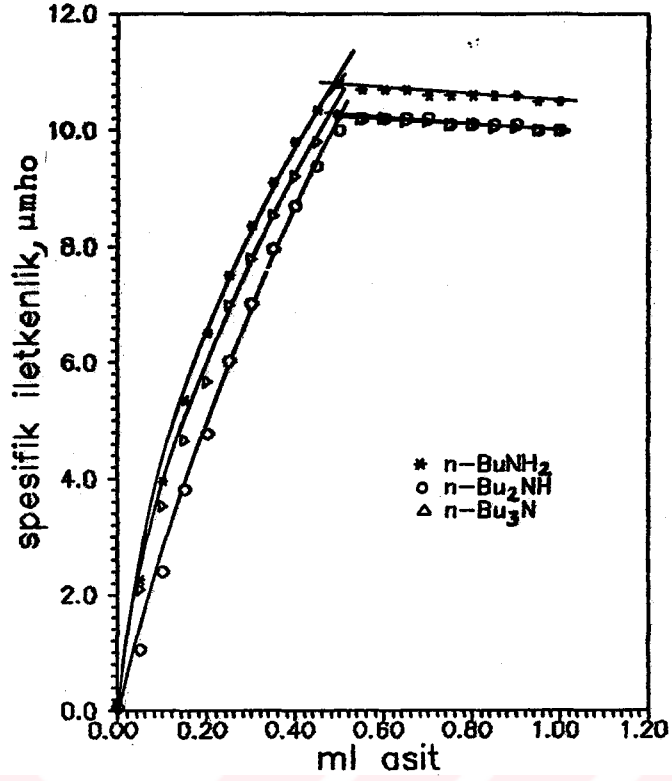
Şekil 4.15. Amonyak, metilaminler ve saf nitrobenzenin, nitrobenzen ortamında pikrik asit ile kondüktometrik titrasyonu



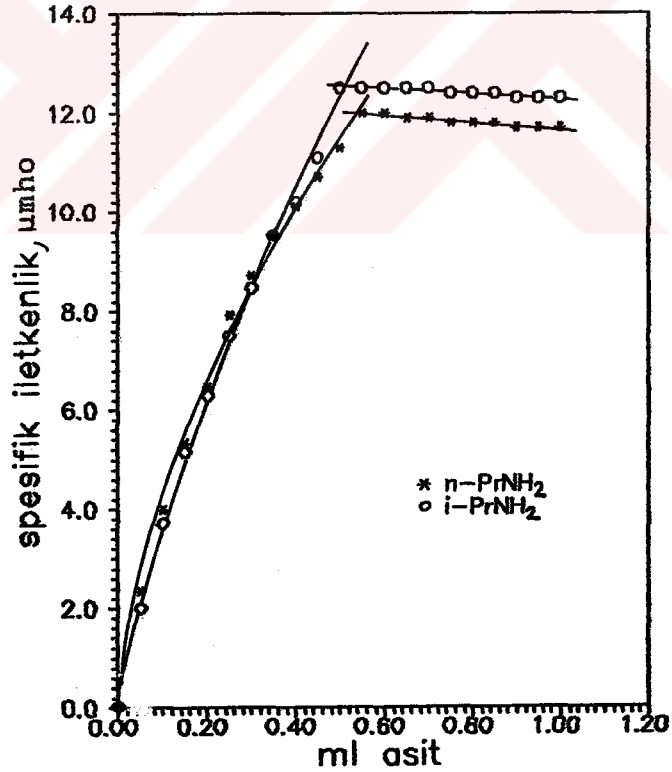
Şekil 4.16. Etilaminlerin nitrobenzen ortamında pikrik asit ile kondüktometrik titrasyonu



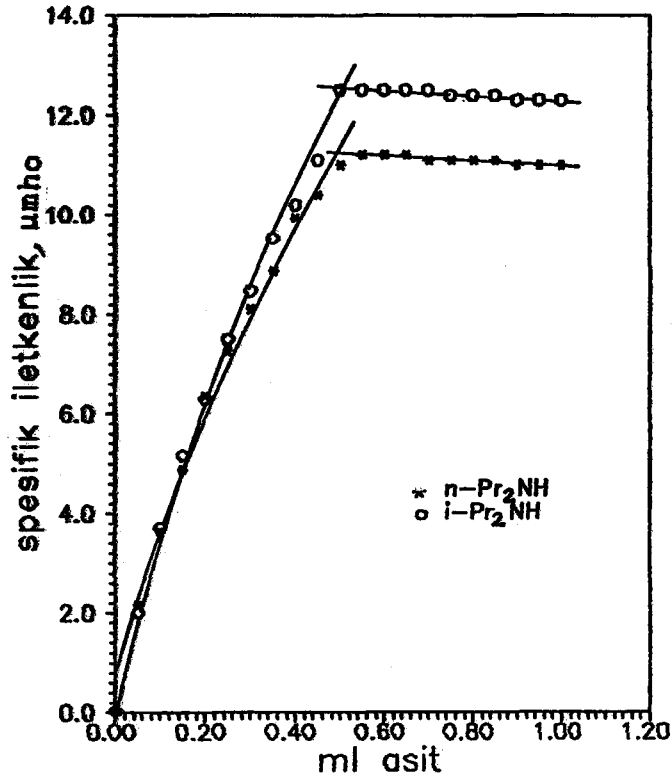
Şekil 4.17. n-Propilaminlerin nitrobenzen ortamında pikrik asit ile kondüktometrik titrasyonu



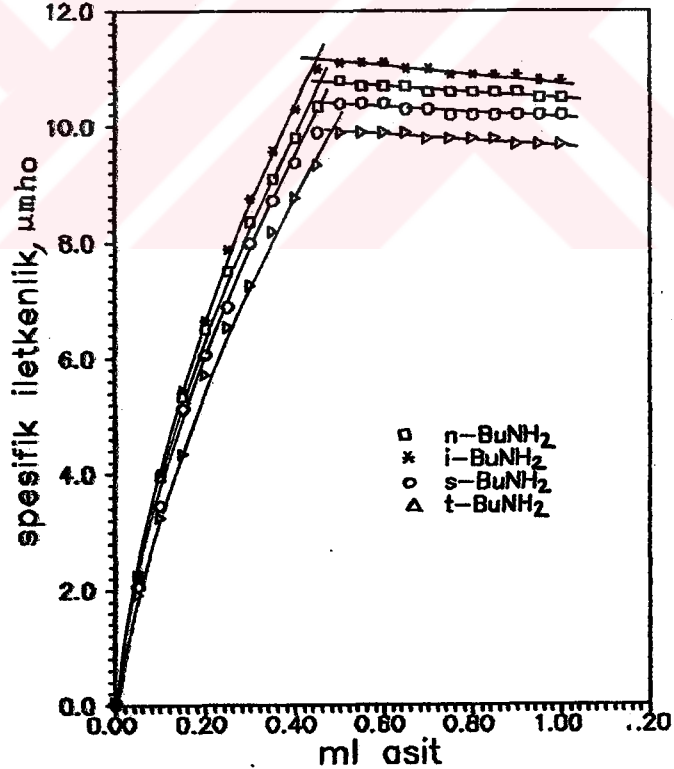
Şekil 4.18. n-Bütülamınlerin nitrobenzen ortamında pikrik asit ile kondüktometrik titrasyonu



Şekil 4.19. n-Propil ve i-propilaminlerin nitrobenzen ortamında pikrik asit ile kondüktometrik titrasyonu



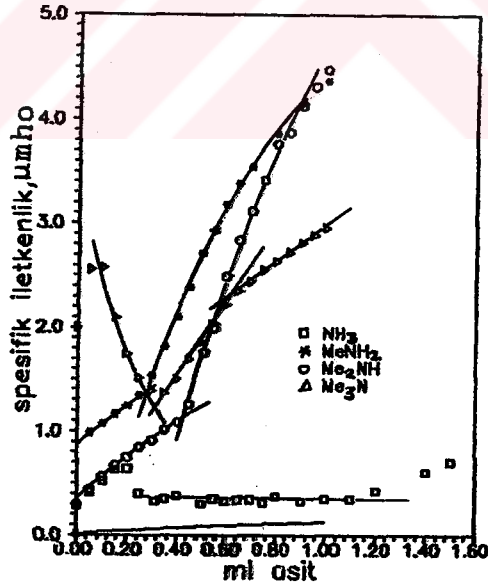
Şekil 4.20. n-Dipropilamin ve i-dipropilaminlerin nitrobenzen ortamında pikrik asit ile kondüktometrik titrasyonu



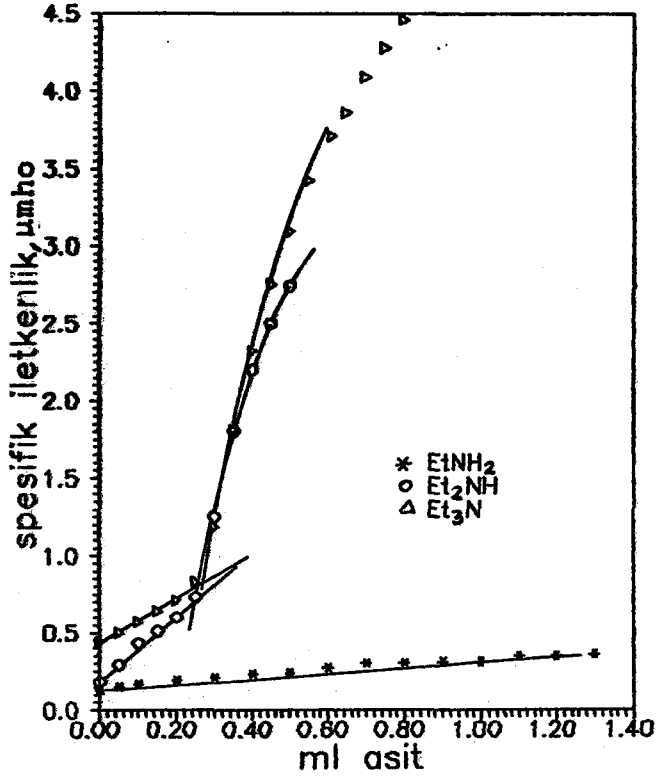
Şekil 4.21. n-Bütilamin, i-bütilamin, s-bütilamin ve t-bütilaminlerin nitrobenzen ortamında pikrik asit ile kondüktometrik titrasyonu

4.2.2. 3,5-Dinitrobenzoik asitle yapılan titrasyonlar

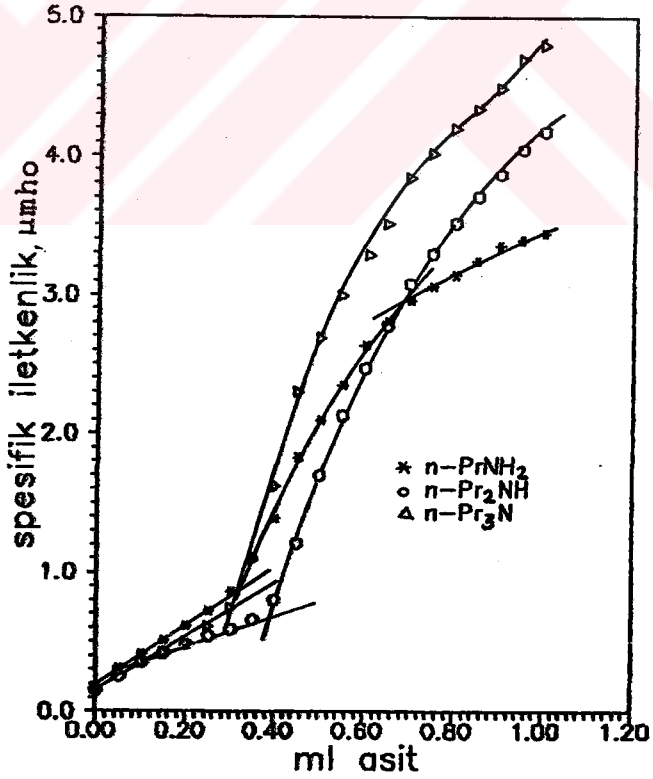
Amonyak ve alifatik aminlerden primer, sekonder ve tersiyer, metil-, etil-, n-propil-, n-bütülamın serileri, izopropilamin, diizopropilamin, i- ve t-bütülamınlerin nitrobenzendeki 10 ml'lik yaklaşık 10^{-3} M'lık çözeltileri, nitrobenzende hazırlanmış 0,02 M'lık 3,5-dinitrobenzoik asit çözeltisi ile kondüktometrik olarak titre edilmişlerdir. İlave edilen 3,5-dinitrobenzoik asitin mililitresine (ml) karşı, okunan iletkenlik değerleri grafiğe geçirilmiştir. Bu şekilde elde edilen titrasyon eğrilerinde genel olarak, başlangıçta düşük olan iletkenlik, 3,5-dinitrobenzoik asit çözeltisinin ilavesi ile düşük bir eğible artmış ve dönüm noktasından sonra iletkenlik artışı daha büyük bir eğim ile devam etmiştir. Ancak amonyak ve küçük moleküllü aminlerin bazılarının titrasyonunda çökelmeler meydana geldiği için eğrilerin şeklinde bozukluklar meydana gelmiştir. Titrasyon eğrileri gruplar halinde Şekil 4.22 - 4.28'de verilmiştir.



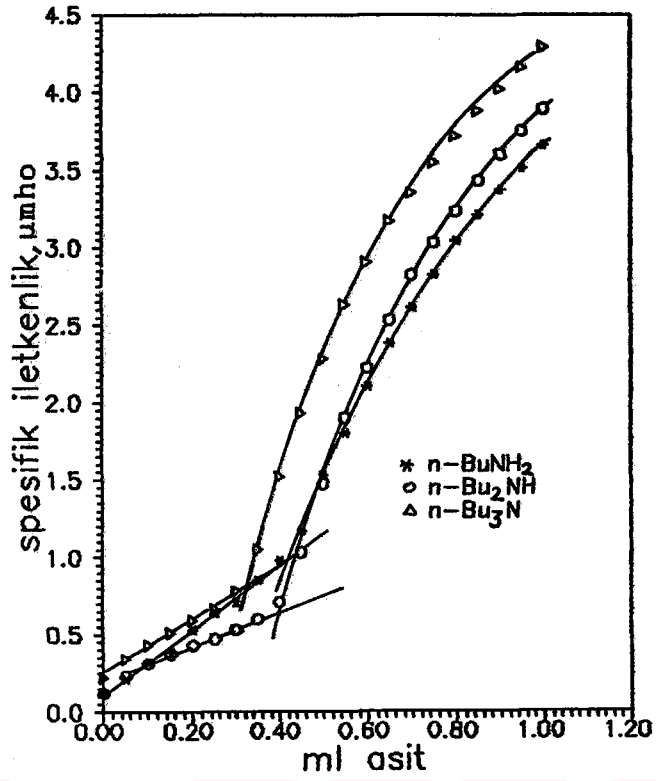
Şekil 4.22. Amonyak, metilaminler ve saf nitrobenzenin, nitrobenzen ortamında 3,5-dinitrobenzoik ile kondüktometrik titrasyonu



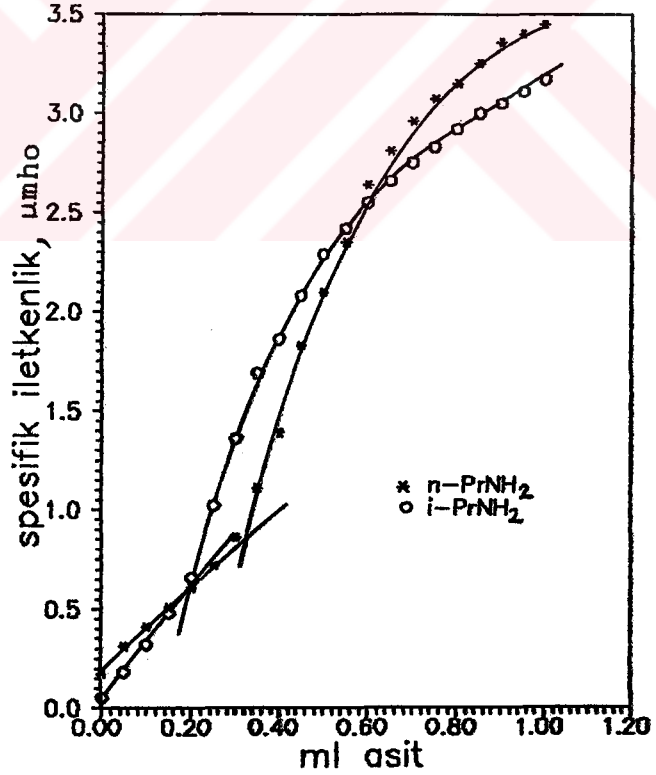
Şekil 4.23. Etilaminlerin nitrobenzen ortamında 3,5-dinitrobenzoik ile kondüktometrik titrasyonu



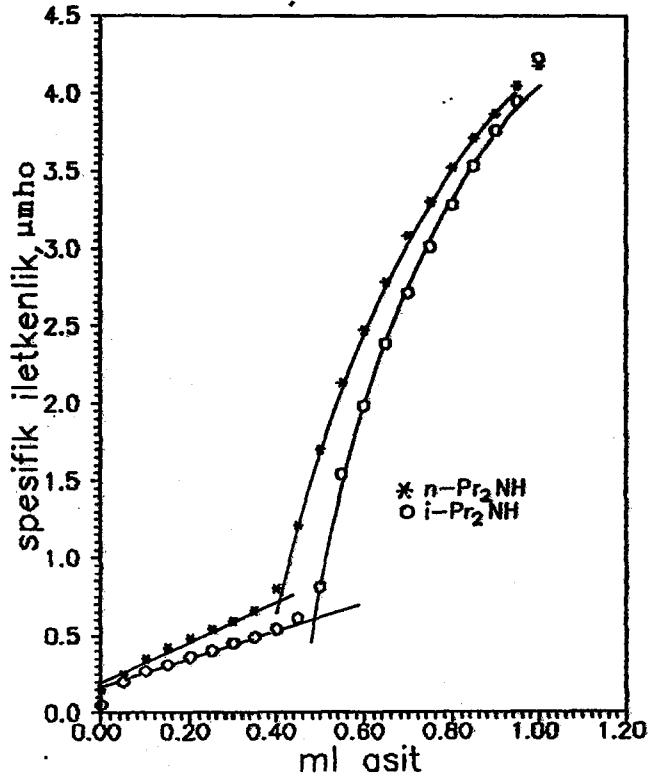
Şekil 4.24. n-Propilaminlerin nitrobenzen ortamında 3,5-dinitrobenzoik ile kondüktometrik titrasyonu



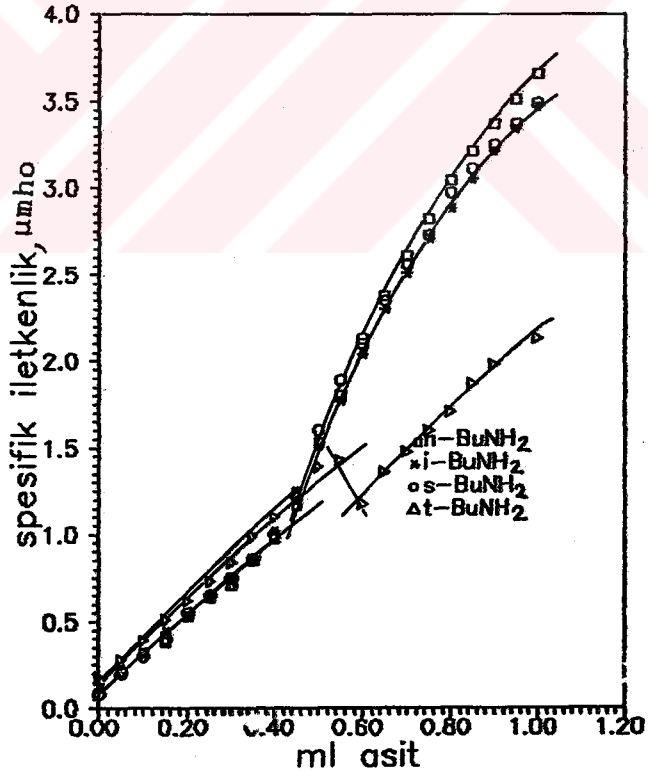
Şekil 4.25. n-Bütülamınlerin nitrobenzen ortamında 3,5-dinitrobenzoik ile kondüktometrik titrasyonu



Şekil 4.26. n-Propil ve i-propilaminlerin nitrobenzen ortamında 3,5-dinitrobenzoik ile kondüktometrik titrasyonu



Şekil 4.27. n-Dipropilamin ve i-dipropilaminlerin nitrobenzen ortamında 3,5-dinitrobenzoik ile kondüktometrik titrasyonu



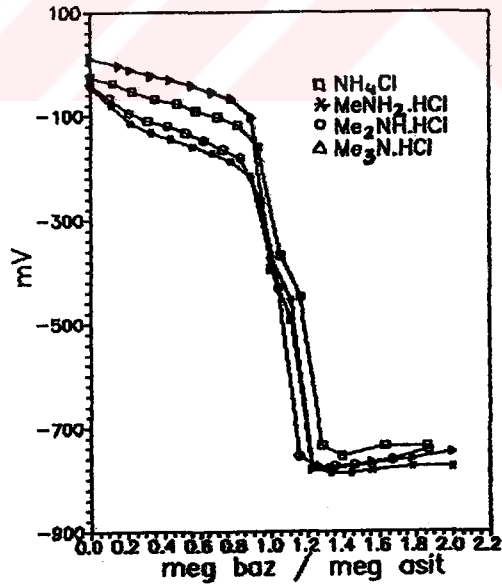
Şekil 4.28. n-Bütilamin, i-bütilamin, s-bütilamin ve t-bütilaminlerin nitrobenzen ortamında 3,5-dinitrobenzoik ile kondüktometrik titrasyonu

4.3. Piridin Ortamında Yapılan Potansiyometrik Titrasyonlar

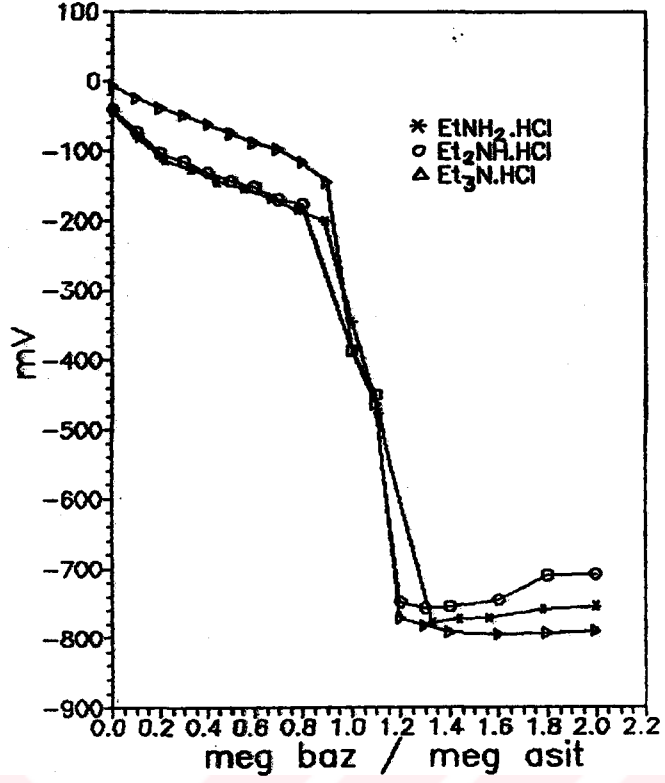
4.3.1. Tetrabütülamonyum hidroksitle yapılan Titrasyonlar

4.3.1.1. Alifatik amin hidroklorürlerinin titrasyonları

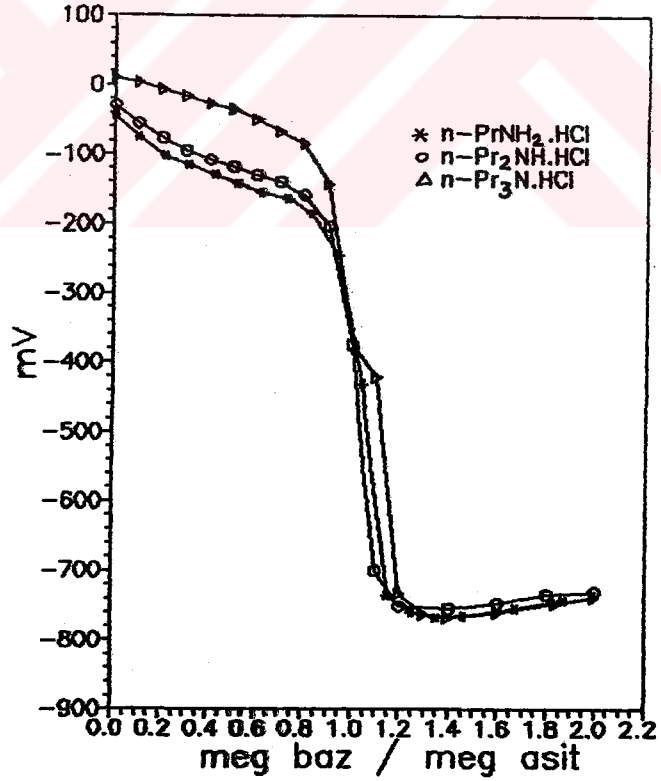
Amonyum klorür ve alifatik aminlerden primer, sekonder ve tersiyer, metil-, etil-, n-propil-, n-bütülamın hidroklorür serileri, izopropilamin, diizopropilamin, i-, s-ve t-bütülamın hidroklorürleri tartıldıktan sonra 0,05 ml su ile çözülüp piridinle 10 ml'ye seyreltilerek hazırlanmış yaklaşık 10^{-3} M'lık çözeltileri, 2-propanolde hazırlanmış 0,02 M'lık Tetrabütülamonyum hidroksit (TBAH) çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edilmişlerdir. İlave edilen TBAH'den meg asit/meg baz değerleri hesaplanarak, okunan mV değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu şekilde elde edilen titrasyon eğrileri muntazam S şeklinde olup sıçrama aralığı yaklaşık 500-550 mV tur. Titrasyon eğrileri gruplar halinde Şekil 4.29 - 4.35' de verilmiştir.



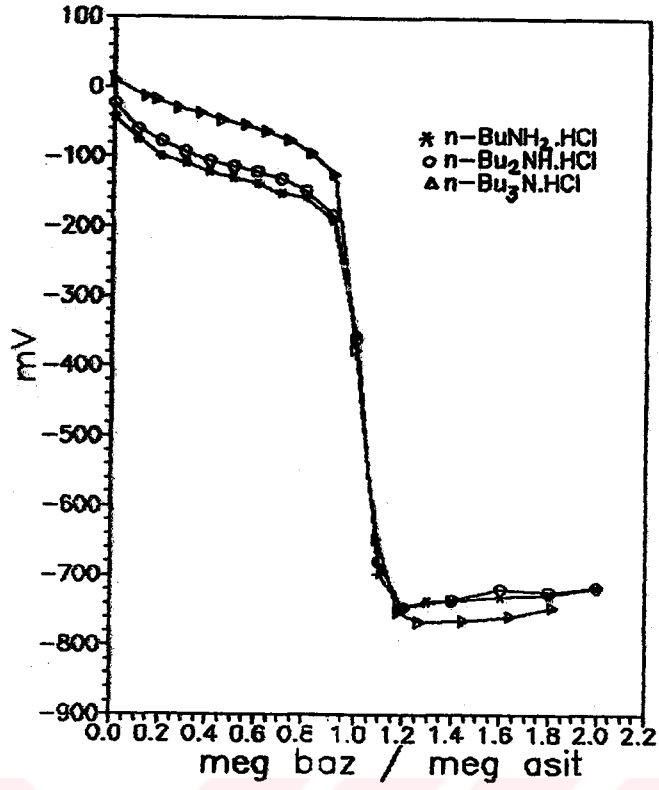
Şekil 4.29. Amonyumklorür ve metilaminhidroklorürlerin piridin ortamında TBAH ile potansiyometrik titrasyonu



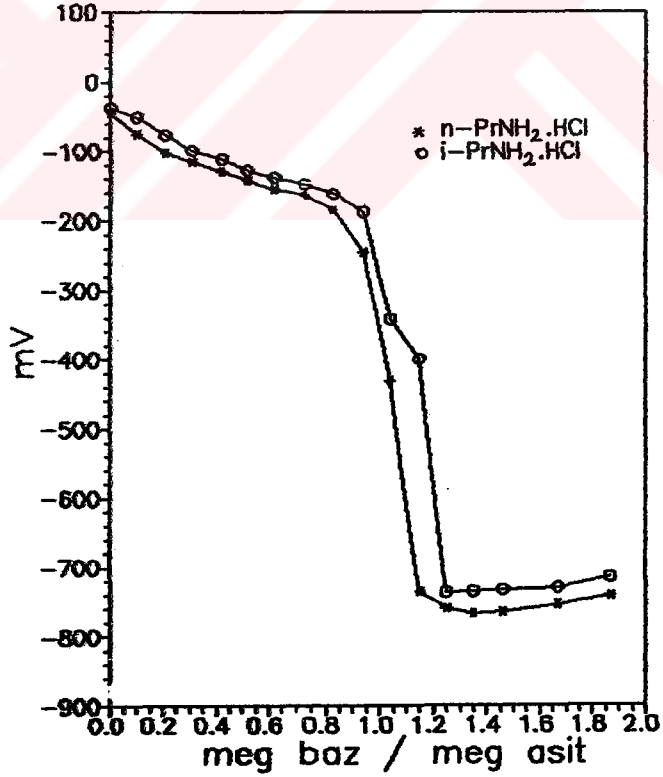
Şekil 4.30. Etilaminhidroklorürlerin piridin ortamında TBAH ile potansiyometrik titrasyonu



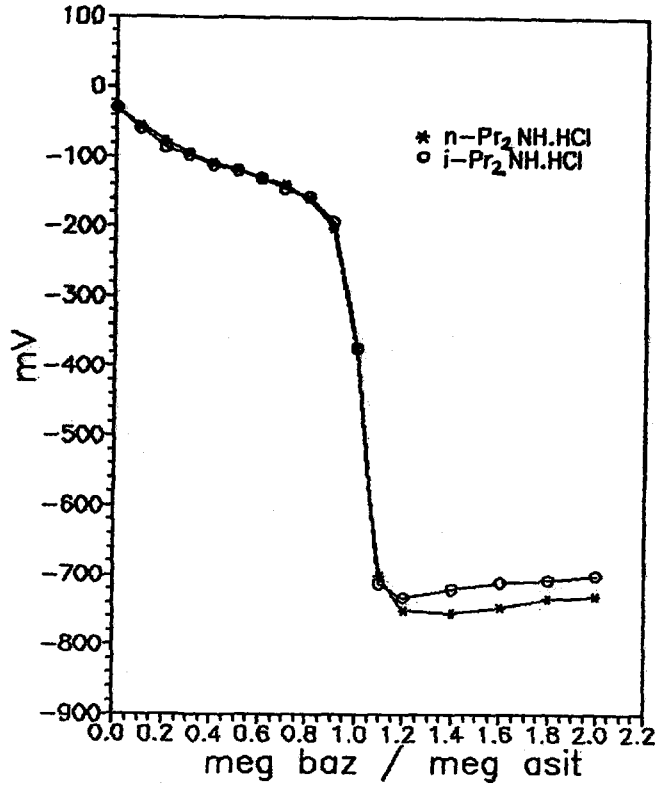
Şekil 4.31. n-Propilaminhidroklorürlerin piridin ortamında TBAH ile potansiyometrik titrasyonu



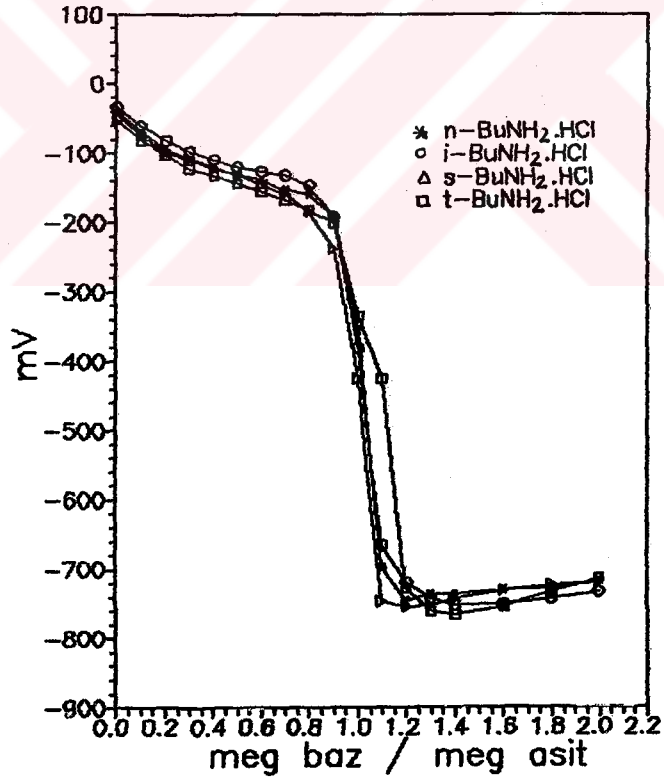
Şekil 4.32. n-Bütülaminhidroklorürlerin piridin ortamında TBAH ile potansiyometrik titrasyonu



Şekil 4.33. n-Propil ve i-propilaminhidroklorürlerin piridin ortamında TBAH ile potansiyometrik titrasyonu



Şekil 4.34. n-Dipropilamin ve i-dipropilaminhidroklorürlerin piridin ortamında TBAH ile potansiyometrik titras-



Şekil 4.35. n-Bütilamin, i-bütilamin, s-bütilamin ve t-bütilaminhidroklorürlerin piridin ortamında TBAH ile potansiyometrik titrasyonu

Titrasyon eğrilerinden elde edilen ynp değerleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

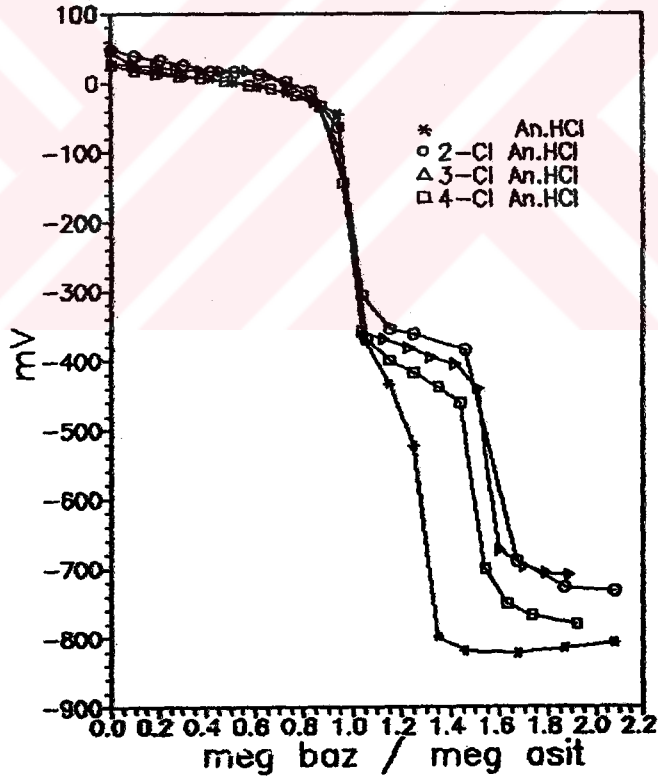
Tablo 4.3.: Piridin içinde alifatik amin hidroklorürlerinin TBAOH ile potansiyometrik titrasyonlarından elde edilen ynp değerleri (mV) ve pKa' değerleri

Amin Hidroklorürü	ynp (mV)	pKa'
NH ₄ Cl	-78	8.48
MeNH ₂ .HCl	-149	8.68
Me ₂ NH.HCl	-128	8.33
Me ₃ N.HCl	-38	7.79
EtNH ₂ .HCl	-144	8.6
Et ₂ NH.HCl	-141	8.55
Et ₃ N.HCl	-70	8.34
n-PrNH ₂ .HCl	-133	8.41
n-Pr ₂ NH.HCl	-114	8.09
n-Pr ₃ N.HCl	-32	7.69
i-PrNH ₂ .HCl	-126	8.29
i-Pr ₂ NH.HCl	-117	8.14
n-BuNH ₂ .HCl	-133	8.41
n-Bu ₂ NH.HCl	-108	8.99
n-Bu ₃ N.HCl	-47	7.95
i-BuNH ₂ .HCl	-107	8.99
s-BuNH ₂ .HCl	-120	8.19
t-BuNH ₂ .HCl	-139	8.51

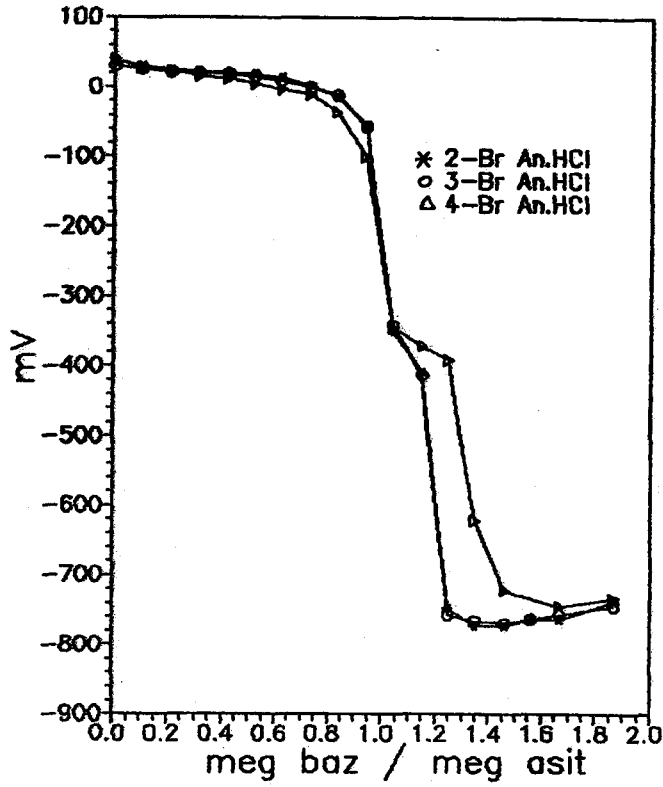
4.3.1.2. Aromatik amin hidroklorürlerinin titrasyonu

Anilin hidroklorür ve 2-, 3-, 4-, kloro-, bromo- ve metilanilin hidroklorürler ve 2,3-dimetil-, 2,6-dimetilanilin hidroklorürler tartıldıktan sonra 0,05 ml su ile çözülüp piridinle 10 ml'ye seyreltilerek hazırlanmış yaklaşık 10⁻³ M'lık çözeltiler, 2-propanolde

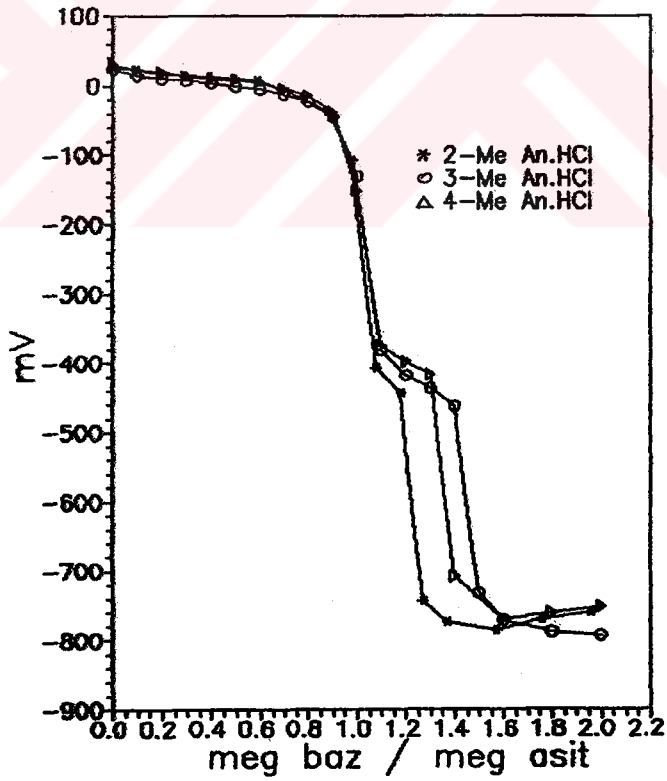
hazırlanmış 0,02 M'lık Tetrabütülamonyum hidroksit (TBAH) çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edilmişlerdir. İlave edilen TBAH'den meg asit/meg baz değerleri hesaplanarak, okunan mV değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu şekilde elde edilen titrasyon eğrileri muntazam S şeklinde olup sıçrama aralığı yaklaşık 500-550 mV tur. Ancak aromatik amin türevlerini çok saf olarak bulmak mümkün olmadığından, bunlardan elde edilen hidroklorür tuzlarının içindede az da olsa safsızlıklar bulunmaktadır. Bu sebeple titrasyon eğrisinin 400-500 mV'luk potansiyel bölgesinde ikinci bir dönüm noktası görülmektedir. Bu dönüm noktası, bazik bir çözücü olan piridinin havanın karbondioksitini bir miktar absorblamasından da meydana gelmektedir. Titrasyon eğrileri gruplar halinde Şekil 4.36 - 4.39' da verilmiştir.



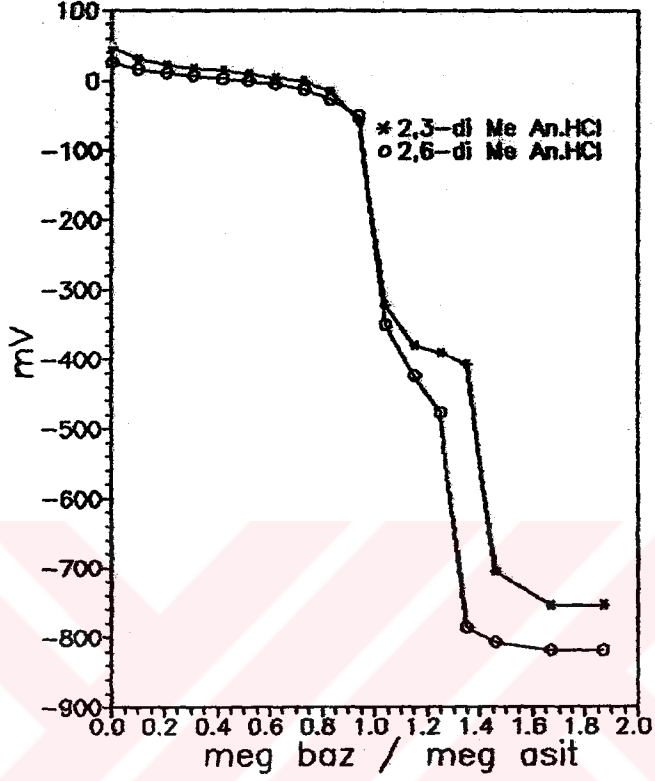
Şekil 4.36. Anilinhidroklorür ve 2-, 3-, 4-Cl anilin hidroklorürlerinin piridin ortamında TBAH ile potansiyometrik titrasyonu



Şekil 4.37. 2-, 3-, 4-Br anilin hidroklorürlerin piridin ortamında TBAH ile potansiyometrik titrasyonu



Şekil 4.38. 2-, 3-, 4-CH₃ anilin hidroklorürlerin piridin ortamında TBAH ile potansiyometrik titrasyonu



Şekil 4.39. 2,3- ve 2,6-dimetil anilin hidroklorürlerinin piridin ortamında TBAH ile potansiyometrik titrasyonu

Titrasyon eğrilerinden elde edilen ynp değerleri Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4.: Piridin içinde aromatik amin hidroklorürlerinin TBAOH ile potansiyometrik titrasyonlarından elde edilen ynp değerleri (mV) ve pKa' değerleri

Aromatik amin Hidroklorürü:	ynp (mV)	pKa'
Anilin.HCl	3	7,09
2-Cl Anilin.HCl	17	6,86
3-Cl Anilin.HCl	15	6,89
4-Cl Anilin.HCl	4	7,08
2-Br Anilin.HCl	16	6,87
3-Br Anilin.HCl	11	7,13
4-Br Anilin.HCl	4	7,08
2-CH ₃ Anilin.HCl	14	6,90
3-CH ₃ Anilin.HCl	-1	7,16
4-CH ₃ Anilin.HCl	5	7,07
2-3 Di CH ₃ Anilin.HCl	20	6,81
2-6 Di CH ₃ Anilin.HCl	1	7,13

4.3.1.3. Amonyum tuzlarının kantitatif tayini

Amonyum klorür ve amonyum nitratın piridin ortamında kantitatif tayinini yapmak amacıyla, bu tuzlardan belli miktarlarda tartımlar alınıp bir miktar (çözünmesine yetecek kadar) suda çözüldükten sonra piridin ile 10 ml ye tamamlanarak ayarlı tetrabütil amonyum hidroksit çözeltisi ile titre edilmiştir, Şekil 4.40.

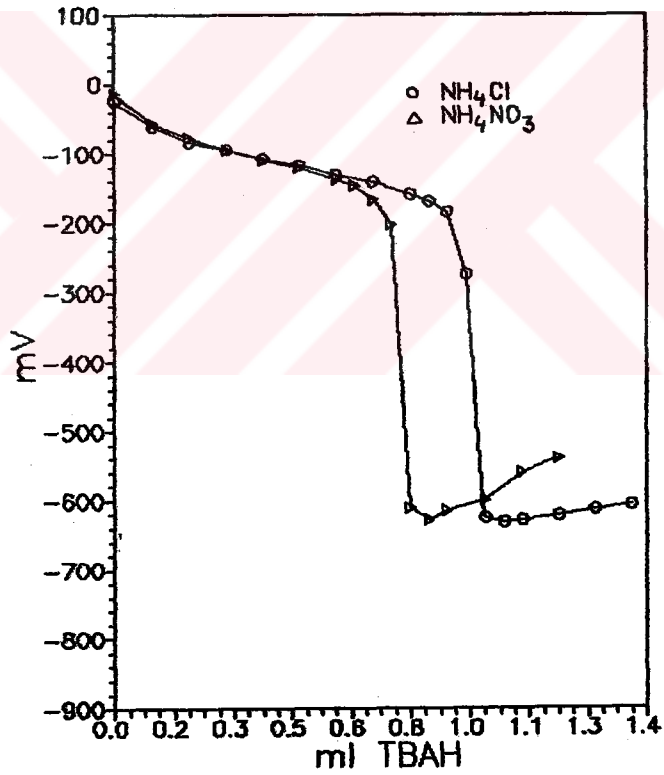
Titrasyon sonucu dönüm noktasından saf madde miktarları hesaplanmış, herbir madde için en az 5'er titrasyon yapılarak ortalama değer ve metodun standard sapması bulunmuştur. Bu değerler aşağıda verilmiştir.

NH_4Cl için: Ortalama değer: %100,91
Standard sapma: %0,98

NH_4NO_3 için: Ortalama değer: %99,57
Standard sapma: %0,36

NH_4Cl için: Orta değer: %101,27
Standard sapma: %1,1

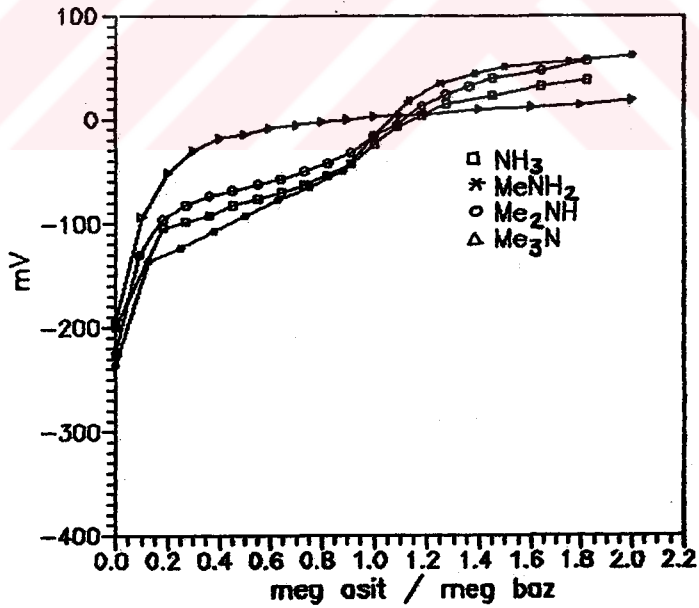
NH_4NO_3 için: Orta değer: %99,49
Standard sapma: %0,37



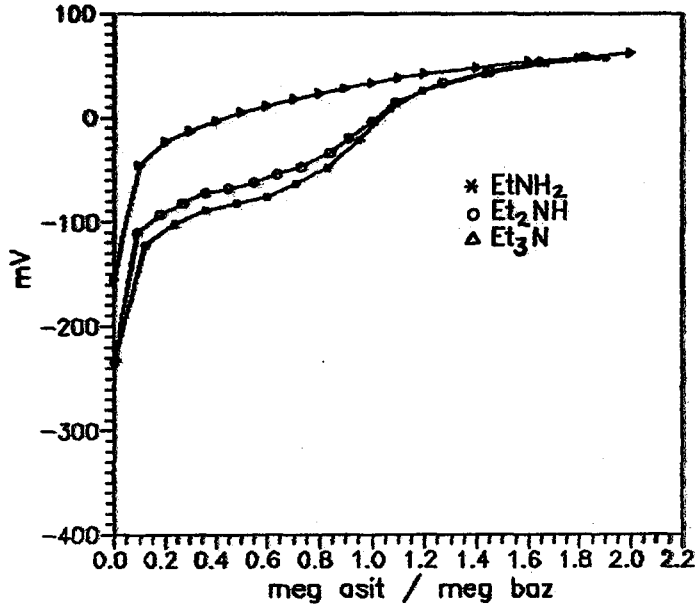
Şekil 4.40. Yaklaşık 10^{-2} M amonyum klorür amonyum nitratın piridin ortamında 0,1000 M TBAH ile titrasyonu

4.3.2. Piridinyum Perkloratla Yapılan Titrasyonlar

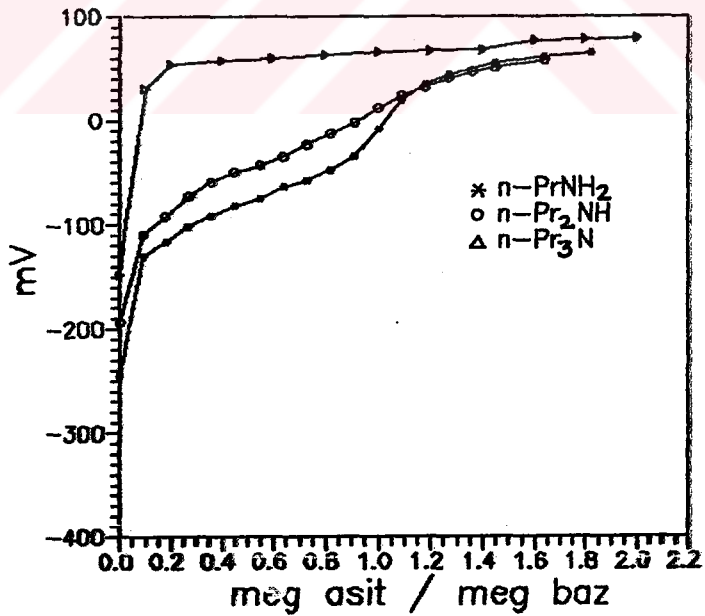
Alifatik aminlerden primer, sekonder ve tersiyer, metil-, etil-, n-propil-, n-bütülamın serileri, piridinde hazırlanmış 10 ml, yaklaşık 10^{-3} M'lık çözeltileri, piridinde hazırlanmış 0,02 M'lık Piridinyum perklorat çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edilmişlerdir. İlave edilen piridinyum perklorattan meg asit/meg baz değerleri hesaplanarak, okunan mV değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu şekilde elde edilen titrasyon eğrilerinde, primer aminlerin titrasyonunda, sıçrama aralığı düşük, dönüm noktası nispeten belirgin potansiyometrik titrasyon eğrileri elde edilmiştir. Sekonder aminlerin titrasyonunda dönüm noktasındaki belirsizlik artmış ve tersiyer aminlerde dönüm noktası görülememiştir. Titrasyon eğrileri gruplar halinde Şekil 4.41 - 4.44' de verilmiştir.



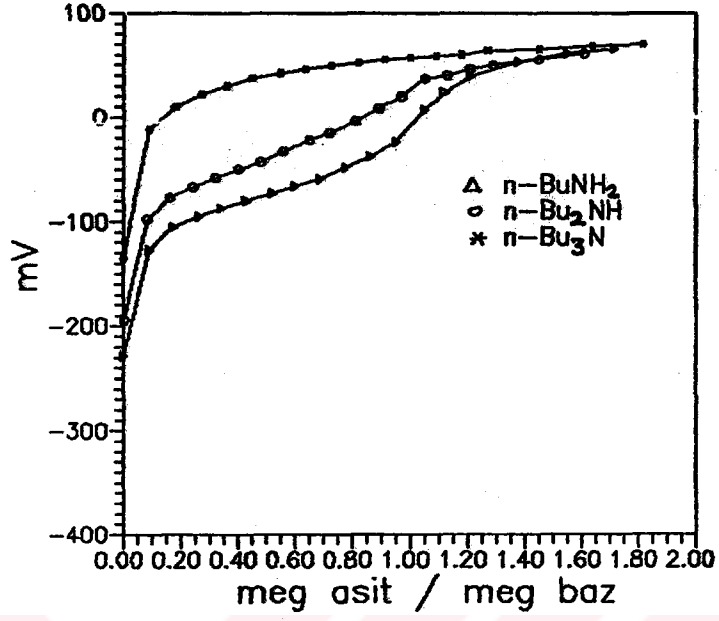
Şekil 4.41. Amonyak ve metilaminlerin piridin ortamında piridinyum perklorat ile potansiyometrik titrasyonu



Şekil 4.42. Etilaminlerin piridin ortamında piridinyum perklorat ile potansiyometrik titrasyonu



Şekil 4.43. n-Propilaminlerin piridin ortamında piridinyum perklorat ile potansiyometrik titrasyonu



Şekil 4.44. n-Bütülinlerin piridin ortamında piridin-yum perklorat ile potansiyometrik titrasyonu

Titrasyon eğrilerinden elde edilen ynp değerlerinde Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.5.: Piridin içinde çeşitli alifatik aminlerin piridinyum perkloratla potansiyometrik titrasyonlarından elde edilen yarı nötralizasyon potansiyelleri (mV) ve pKa' değerleri

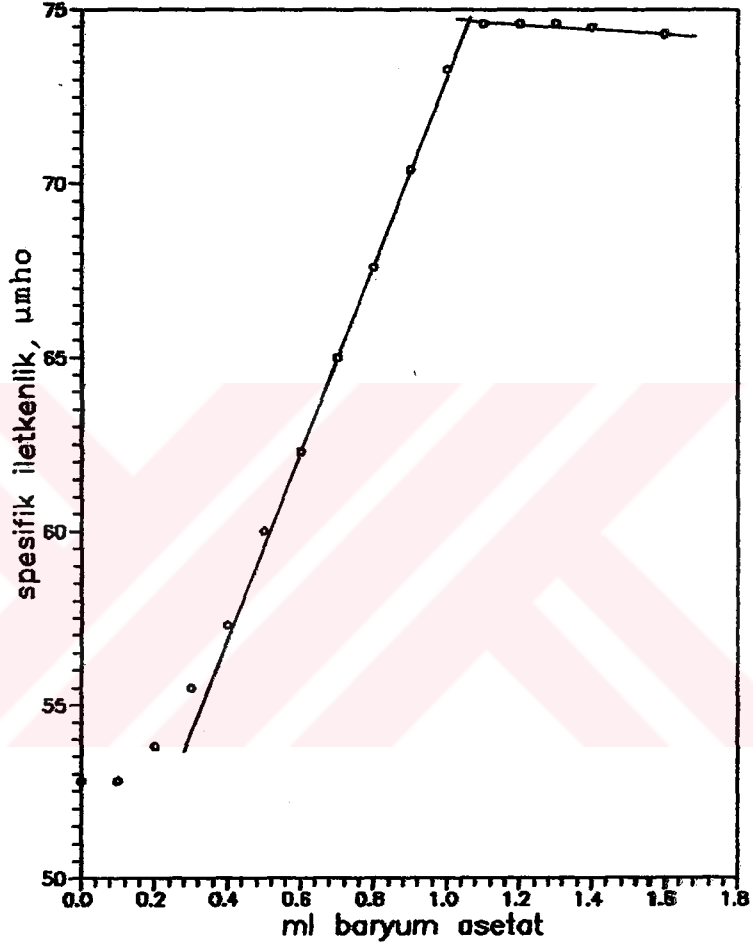
Amin	ynp (mV)	pKa'
NH ₃	-78	8,47
MeNH ₂	-92	8,71
Me ₂ NH	-65	8,26
Me ₃ N	-14	7,39
EtNH ₂	-79	8,49
Et ₂ NH	-65	8,26
Et ₃ N	+5	7,07
n-PrNH ₂	-78	8,47
n-Pr ₂ NH	-47	7,95
n-Pr ₃ N	+59	6,14
i-PrNH ₂	-80	8,51
i-Pr ₂ NH	-41	7,85
n-BuNH ₂	-73	8,39
n-Bu ₂ NH	-44	7,80
n-Bu ₃ N	+40	6,47
i-BuNH ₂	-66	8,27
s-BuNH ₂	-69	8,32
t-BuNH ₂	-82	9,84

4.4. Asetik Asit Ortamında Yapılan Kondüktometrik Titrasyonlar

4.4.1. Baryum asetat ile yapılan titrasyonlar

Amonyum sülfatın kantitatif tayinini asetik asit ortamında yapabilmek amacıyla, amonyum sülfattan alınan belirli miktardaki tartımlar, 0,5 ml suda çözül-

ldükten sonra asetik asit ile 10 ml ye tamamlanmış ve asetik asitte hazırlanmış ayarlı 0,10 M'lık baryum asetat çözeltisi ile kondüktometrik olarak titre edilmiştir. Titrasyonun başlangıcında düşük olan iletkenlik değeri ilave edilen baryum asetat miktarı ile artmakta ve dönüm noktasından sonra hemen hemen sabit kalmaktadır. Titrasyonlarda dönüm noktası oldukça belirgindir. Örnek bir titrasyon eğrisi Şekil 4.45'de görülmektedir.



Şekil 4.45. Yaklaşık 10^{-2} M Amonyum sülfat'ın asetik asit ortamında 0,1000 M baryum asetat ile kondüktometrik titrasyonu

5 ayrı titrasyonda, dönüm noktasındaki baryum asetat sarfiyatından amonyum sülfat yuzdeleri hesaplanmıştır. Bu değerlerden hesaplanan % ortalama amonyum sülfat

değeri ve metodun standard sapması aşağıda verilmiştir.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ için;	Ortalama değer: %94,76
	Standard sapma: %0,32
	Orta değer: %95,22
	Standard sapma: %0,962

4.4.2. Kalsiyum asetat ile yapılan titrasyonlar

Amonyum sülfatın asetik asit ortamında kalsiyum asetat ile yapılan kondüktometrik titrasyonlarından bir sonuç alınamamıştır.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, i-) nitrobenzen ortamında, amonyak ve dört seri alifatik amin (primer, sekonder ve tersiyer, metil-, etil-, n-propil- ve n-bütilamin serileri) pikrik asit ve 3,5-dinitrobenzoik asit ile potansiyometrik ve kondüktometrik olarak, ii-) aynı aminler piridin ortamında piridinyum perkloratla potansiyometrik olarak, iii-) amonyumklorür ve sözkonusu aminlerin hidroklorürleri yine piridin ortamında tetrabütilamonyum hidroksitle potansiyometrik olarak titre edilmişlerdir. iv-) Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden yarı nötralizasyon potansiyelleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.1 - 4.5'de verilmiştir. v-) Bundan başka amonyum klorür, amonyum nitrat ve amonyum sülfat'ın susuz ortamlarda kantitatif tayinleri için metot araştırılmıştır. Bu amaçla, piridin ortamında amonyum klorür ve amonyum nitrat tetrabütilamonyum hidroksitle potansiyometrik olarak, amonyum sülfat ise asetik asit ortamında baryum asetat ile kondüktometrik olarak titre edilmişlerdir. Eğrilerden elde edilen dönüm noktaları sonuçların kantitatif olduğunu göstermiştir.

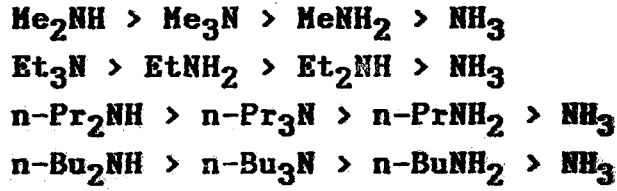
Yukarıda özetlenen çalışmalardan elde edilen sonuçlar gruplar halinde aşağıda verilmiştir.

5.1. Nitrobenzen Ortamında Yapılan Titrasyonlar

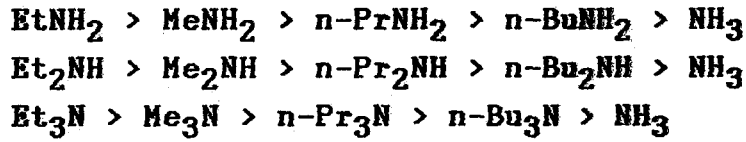
5.1.1. Pikrik asitle yapılan potansiyometrik titrasyonlar

Pikrik asitle titrasyonları yapılan aminler ve bunların ynp değerleri Tablo 4.1.'de verilmiştir. Bu Tablonun incelenmesinden nitrobenzen ortamında amin

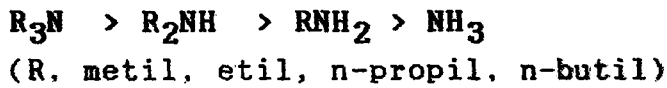
serilerinde bağıl bazlık sıralarınının



olduğu görülmüştür. Ayrıca primer sekonder ve tersiyer aminlerden de



sıraları elde edilmistir. Bunlar içinde en zayıf bazın amonyak olduğu görülmektedir. Burada alkil gruplarının bazikleştirici etkisi dikkati çekmektedir. Alkil gruplarının (etil amin serisi hariç) bazikleştirici etkisi dikkate alındığında, yapılan sıralamalardan ilk dördünde görülen tersiyer ve sekonder aminlerin yerlerinin ters olması beklenirdi. Bu durum, pikrik asitteki pikrat iyonunun sterik etkisiyle açıklanabilir. Nitekim, aynı aminlerin aynı ortamda perklorik asit ile yapılan titrasyonlarından elde edilen bazlık sıraları su sekilde bulunmüstür (Gündüz vd. 1986).



Perklorik asit yerine pikrik asit kullanılmasıyla elde edilen sırada sekonder aminlerin tersiyer aminlerden daha bazik olması sterik etkinin varlığını doğrulamaktadır.

Son üç sırada, metilaminler hariç tutulursa diğerlerinde de sterik etkinin rol oynadığı açıkça görülmektedir. Metilaminlerin böyle farklı davranması, bu

aminlerde azot atomuna yakın daha fazla hidrojen atomu bulunması ve bunların hiperkonjugasyona sebep olmasına bağlanabilir (Gündüz vd 1987).

5.1.2. Pikrik asitle yapılan kondüktometrik Titrasyonlar

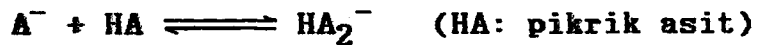
Tablo 4.1.'de verilen aminlerin pikrik asitle yapılan kondüktometrik titrasyonlarına ait eğriler Şekil 4.15 - 4.21 arasında verilmistir.

Bu eğriler incelendiğinde, bütün aminlerde her titre edici ilavesiyle iletkenliğin yükseldiği ve dönüm noktasından sonra sabit kaldığı görülmektedir.

Dönüm noktasına kadar iletkenliğin lineer gitmemesi yani hafif bir bükülme görülmesi, titre edici ilavesiyle iyon çifti oluşumunun artmasıyla açıklanabilir. Bu da, oluşan kuaterner amonyum iyonunun ortamdaki amin ile aşağıdaki gibi homokonjugasyon reaksiyonuna girmediğini veya eser oranda girdiğini göstermektedir.

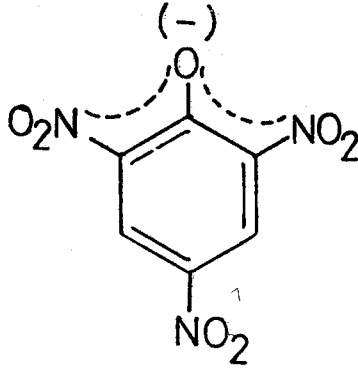


Dönüm noktasından sonra iletkenliğin sabit kalmasından ise pikrik asitin bu ortamda iyonlaşmadığı ve ortamdaki pikrat ile homokonjugatlar meydana getirmediği söylenebilir. Aksi halde,



reaksiyonu gereğince iletkenliğin her ilaveden sonra başka bir eğimle artması beklenirdi. Zira homokonjugatlar, içlerinde bulunan anyonlardan daha az iyon çifti verirler ve daha yüksek iletkenlik gösterirler. Bu ise molekül büyüdükçe yükün molekül içerisine dağılmasından ileri gelir.

Pikrik asitin pikrat anyonu ile homokonjugasyon vernemesi, pikrat anyonundaki elektron delokalizasyonundan dolayıdır, Şekil 5.1.



Şekil 5.1. Pikrat anyonundaki elektron delokalizasyonu

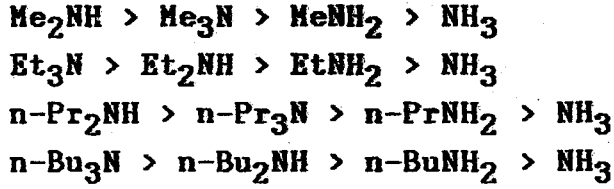
Amonyakta ise dönüm noktasından sonra iletkenliğin düşmesi, oluşan amonyum pikratın çökmesinden kaynaklanmaktadır.

Pikrik asitin nitrobenzen ortamında iyonlaşması (Şekil 4.15), aminlere molekül halinde yaklaştığını göstermekte ve potansiyometrik olarak bulunan bazlık sıralarındaki sterik etki açıklamasını kuvvetlendirmektedir.

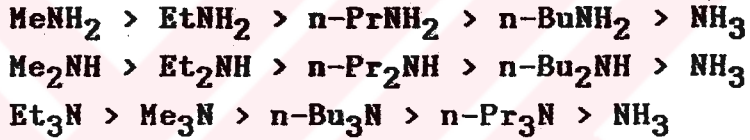
Ayrıca, amonyak ve bütün aminler için, hem potansiyometrik ve hem de kondüktometrik olarak bulunan dönüm noktalarının 1:1 oranında stokiyometriye uyduğu tesbit edilmiştir.

5.1.3. 3,5-Dinitrobenzoik asitle yapılan potansiyometrik titrasyonlar

3,5-Dinitrobenzoik asitle titrasyonları yapılan aminler ve bunların ynp değerleri Tablo 4.2.' de verilmiştir. Bu tablonun incelenmesinden nitrobenzen ortamında amin serilerindeki bağıl bazlık sıralarınının



olduğu görülmüştür. Ayrıca, primer sekonder ve tersiyer aminlerden de



sıraları elde edilmistir.

Burada elde edilen bazlık sıraları, pikrik asitle elde edilen ve Bölüm 5.1.1.'de verilen sıralarla genelde uyuşum halindedir. 3,5-Dinitrobenzoik asitle yapılan titrasyonlarda da amonyak en zayıf baz olarak davranmakta ve alkil gruplarının bazikleştirici etkisi burada da görülmektedir. Bütün eğrilerde, dönüm noktasındaki hesaplamalar titrasyonların stokiyometrik olduğunu göstermektedir.

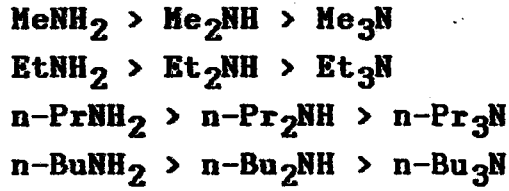
5.1.4. 3,5-Dinitrobenzoik asitle yapılan kondüktometrik titrasyonlar

Tablo 4.2.'de verilen aminlerin nitrobenzen ortamında yapılan kondüktometrik titrasyonlarına ait eğriler Şekil 4.22 - 4.28'de verilmiştir. Kondüktometrik titrasyon eğrileri incelendiğinde, aminlerin pekçoğunda keskin dönüm noktaları görülmesine rağmen, hesaplanan değerler bunların stokiyometriye uymadığını göstermektedir. Ayrıca küçük moleküllü aminlerden bazılarında (EtNH_2 , NH_3 , Me_3N) daha titrasyonun başında çökme başladığından eğrilerin sekinde bozukluklar meydana gelmekte ve iki tanesinde (EtNH_2 , NH_3) dönüm noktası görülememektedir. Ancak yapılan bu titrasyonlardan önemli olan su sonuç çıkarılabilir. 3,5-Dinitrobenzoik asit nitrobenzen ortamında çok düşük iletkenlik göstermekte ve konsantrasyonun artmasıyla iletkenlik değeri artmaktadır (Şekil 4.20). Buna karşılık, titrasyonlarda dönüm noktasından sonra iletkenliklerin çok ve devamlı artması ortamda homokonjugasyon reaksiyonunun meydana geldiğini göstermektedir. HA 3,5-dinitrobenzoik asiti göstermek üzere, bu homokonjugatlar HA_2^- sekinde gösterilebilir.

5.2. Piridin Ortamında Yapılan Potansiyometrik Titrasyonlar

5.2.1. Tetrabütülamonyum hidroksitle yapılan titrasyonlar

Piridin ortamında TBAH ile titrasyonu yapılan alifatik amin hidroklorürleri ve bunların ynp değerleri Tablo 4.3.'de verilmiştir. Bu tablonun incelenmesinden piridin ortamında herbir amin serisi için bağıl bazlık sıralarının

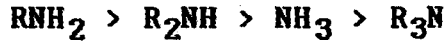


sekinde olduğu tesbit edilmiştir.

Bu sıralar incelendiğinde, herbir seride alkil gurubu sayısının artmasıyla bazlığın azaldığı dikkati çekmektedir. Böyle bir durum alkil gurubunun çok iyi bilinen bazikleştirici etkisine ters düşmektedir. Eğer sadece bu faktör etkin olsaydı yukarıdaki sıranın ters olması beklenirdi. O halde bu sırayı tersine döndüren daha tesirli bir başka etken olmalıdır. Buradaki ilk akla gelen etkenin çözücü olabileceği söylenebilir. Çözücü olarak kullanılan piridin molekülünün iyi bir hidrojen bağı akseptörüdür ve ortamda $\text{N-H}\cdots\text{N}$ şeklinde hidrojen bağları meydana getirir. Böyle bağların meydana gelmesi amin üzerinde bulunan hidrojen sayısı ile orantılı olabilir. Buna göre primer amin iki, sekonder amin ise bir hidrojen bağı verebilir. Ancak tersiyer aminin çözücü ile hidrojen bağı vermesi söz konusu değildir. Bir aminin donör olarak davranıp hidrojen bağı vermesi onun bazlığının artmasına sebep olur (Reyes ve Scott 1980). Çünkü amin azotu ile hidrojen arasındaki bağı elektronları daha çok amin azotu tarafına kayar. Bunun sebebi, hidrojenin hidrojen bağı vererek iki atoma bağlanması sonucu donör atomu ile paylaştığı elektronlara daha az ihtiyaç duymasıdır. Böylece incelediğimiz örneklerde aminlerin hidrojen bağı teşkil etmeleri ile ortaya çıkan bazlıktaki artışın, alkil guruplarının sebep olduğu artıştan daha büyük olduğu söylenebilir. Şöyle ki, metil aminde bir alkil ve iki hidrojen bağı, dimetil aminde iki alkil ve bir hidrojen bağı mevcut olması ve metil aminin dimetil aminden daha bazik olması donör için bir hidrojen bağına bir alkilden daha bazikleştirici olduğunu göstermektedir. Aynı muhakeme trimetil amin için

yapılabileceği gibi, diğer amin serileri için de yapılabilir. Buradan ortaya çıkan bir başka husus da, donör için bir hidrojen bağının meydana getirdiği baziklik herhangi bir alkil gurubunun meydana getirdiği baziklikten daha büyüktür.

Aynı şartlarda amonyum klorür'ün ynp değerinden amonyakın bütün serilerde tersiyer aminlerden daha bazik, sekonder aminlerden ise daha az bazik olduğu ve



sırası meydana getirdiği görülmektedir. Bu sıra amonyakın iki tane piridinle hidrojen bağı yaptığı izlenimini vermektedir. Amonyakın iki hidrojen bağı yapması sterik ve indüktif etki olmak üzere iki şekilde açıklanabilir. Indüktif etkide, iki hidrojen bağı yapmış olan amonyak azotu elektronca iyice zenginleştirdiğinden, azotla üçüncü hidrojen arasındaki bağı elektronları kovalent denecek derecede ortaklaşmış gibi düşünülebilir. Bu ise protonun asitliğini çok zayıflatacağından hidrojen bağı vermesini büyük ölçüde engeller. Sterik etki, amonyak gibi küçük bir molekülün etrafında piridin gibi büyükçe üç tane molekülün tutunması ihtimalinin zayıf olmasıyla açıklanabilir. Aminler arasında amonyakın yeri bu şekilde ortaya konunca, buradan bir hidrojen bağının amonyaka kazandırdığı bazlığın 1,5 alkil gurubunun kazandırdığı bazlıktan daha büyük olduğu ortaya çıkar.

Amonyakın, Tablo 4.3.'de verilen bes sekonder aminden daha az bazik dört tersiyer aminden ise daha bazik olduğu görülmüştür.

Ayrıca aynı ortamda ve aynı titre ediciyle titrasyonu yapılan sübtütüe anilin hidroklorürler ve bunların ynp değerleri Tablo 4.4.'de ve bunların titrasyon eğrileri Şekil 4.36 - 4.39.'da verilmiştir. Tablo 4.4. incelendiğinde bunların hepsinin zayıf amin olduğu görülmüştür. Bu aminlerin bazlık sıraları hakkında önem-

li ip ucu elde edilememiştir. Ancak Tablo 4.4.'deki değerler, alifatikamin hidroklorürlerinin ynp'lerine ait olan Tablo 4.3.'deki değerlerle karşılaştırıldığında, anilin hidroklorür türevlerinin alifatik amin hidroklorür türevlerinden oldukça fazla asidik karakter taşıdıkları görülür. Bu ise beklenen bir sonuçtur.

5.2.2. Piridinyum perkloratla yapılan titrasyonlar

Bölüm 5.2.1.'de alkilamin hidroklorürlerden çıkılarak aminler için bulunan bağıl bazlık sıralarının başka bir yoldan desteklenmesi amacıyla, söz konusu aminlerin piridin ortamındaki çözeltileri piridinde hazırlanmış piridinyum perkloratla titre edilmiştir. Bu titrasyonlardan da aminlerin bağıl bazlık sıraları



(R: metil, etil, n-propil ve n-bütül)

sekinde bulunmuştur. Bütün amin serileri için titrasyon eğrileri Şekil 4.41-4.44, ynp değerleri de Tablo 4.5.'de verilmiştir. Amonyakın serilerdeki yeri, Bölüm 5.2.1.'dekinden oldukça farklıdır. Amonyak bu serilerin bazılarında sekonder aminlerden kuvvetli, pek çoğunda ise hemen hemen primer aminlerle aynı kuvvette görölmektedir. Burada Bölüm 5.2.1.'dekinden farklı olan durum titre ediciyle ortama 2-propanolun girmemesi ve ortamda suyun oluşmamasıdır. Bu da, titrasyon ortamına düşük miktarlarda ilave edilecek herhangi bir başka çözücünün bazlık sırasını önemli ölçüde değiştirdiğini göstermektedir. Bu yüzden mukayeseler yapılırken, bütün şartların aynı tutulmasıyla elde edilen verilerin değerlendirilmesine özellikle dikkat edilmelidir. Susuz ortam reaksiyonlarının esas güçlüğü de burdan kaynaklanmaktadır. Bir ortam için verilen bir özellik sadece o ortam için geçerli

olup, başka bir ortamda bu özelliği kullanmak genellikle doğru değildir. Onun için Bölüm 5.2.1'deki sıra sadece verilen şartlarda geçerlidir. Bir başka ortam için kullanılması uygun değildir.

5.3. Amonyum Tuzlarının Kantitatif Tayinleri

5.3.1. Amonyum klorür ve amonyum nitratın tayini

Cok büyük sınıai ve ticari önemi olan amonyum klorür ve amonyum nitratın kantitatif tayini son derecede önemli olmasına rağmen bugüne kadar su ortamında direkt olarak bir tayin metodu gelistirilememistir. Buna neden, amonyum iyonunun su ortamında son derecede zayıf bir asit olmasıdır. Bu bosluğu doldurmak amacıyla tarafımızdan susuz ortamlarda cesitli çalışmalar yapılmış ve piridin ortamında yapılan potansiyometrik çalışmalardan iyi sayılacak sonuçlar elde edilmiştir, Şekil 4.40. Şöyleki yapılan çalışmalardan:

NH ₄ Cl için:	ortalama değer: %100,91
	Standard sapma: %0,98
NH ₄ NO ₃ için:	ortalama değer: %99,57
	standard sapma: %0.36

değerleri bulunmudur. Metot, süratli olduğu kadar pratiktir. Çünkü, hiçbir yan isleme gerek kalmadan numune direkt olarak tartılmakta, piridinde çözölmekte ve TBAH ile tire edilmektedir. Ayrıca kullanılan cihaz da çok ucuz ve her laboratuvarında bulunabilen bir cihazdır.

5.3.2. Amonyum sülfatın tayini

Amonyum klorür ve amonyum nitrat kadar önemli olan amonyumun diğer bir tuzu da amonyum sülfattır. Bunun için de bu güne kadar sulu ortamda kantitatif tayini için süratli titrimetrik bir metot bulunamamıştır. Çalışmamızda bu boşluğu doldurabilmek amacıyla söz konusu maddenin asetik asit ortamında, baryum asetatla kondüktometrik olarak tayinine ait bir metot geliştirilmiştir. Titrasyona ait eğri Şekil 4.45'de verilmiştir. Bu metotla yapılan titrasyonlardan amonyum sülfat için ortalama değer %94,76, standard sapma %0,32 olarak bulunmuştur. Bu küçük standard sapma değeri metodun uygulanabilirliğinin iyi olmasını göstermesine rağmen ortalama değer küçük olması doğru sonuca varabilmek için bulunan sonuçların 1.05 faktörüyle çarpılması gerektiğini göstermektedir.

Sonuç olarak, susuz ortam reaksiyonlarının sulu ortamlarda gerçekleştirilemeyen bazı reaksiyonlar için iyi bir yol olduğu ortaya çıkmaktadır. Susuz ortamlarda çok çeşitli çözücüler ve bunların karışımları da kullanılabileceğinden, reaksiyonlar için denenecek ortamların sayısı pek çoktur ve gelecek için oldukça ümitli görülmektedir.

KAYNAKLAR

- BARKLEY, D.J., 1979. The Nonaqueous Potentiometric Determinations of Commercial Benzophenone Oxime Extractants. *Analytica Chimica Acta*, 105: 1979.
- BENOIT, R.L., BUISSION, C., 1973. Acides Forts Dans Le DMSO. *Electro Chimica Acta*, 18: 105-110.
- BENOIT, R.L., MACKINNON, M.J., BERGERON, L., 1981. Basicity of N-Substituted anilines and pyridine in DMSO. *Can. J. Chem.*, 59: 1501-1504.
- BRUCKENSTEIN, S. and KOLTHOFF, I.M., 1956. Acid-Base Equilibria in Glacial Acetic Acid. II. Spectrophotometric Determination of The Ionization and Dissociation Constant of p,p'-Dimethylamino Azobenzene and Pyridine The Abnormal Effect of Water on Indicator Bases. *J.Am.Chem.Soc.*, 78: 10.
- BRUCKENSTEIN, S. and KOLTHOFF, I.M., 1956. Acid-Base Equilibria in Glacial Acetic Acid. III. Acidity Scale. Potentiometric Determination of Dissociation Constants of Acids, Bases and Salts. *J.Am.Chem.Soc.*, 78: 2971.
- BRUCKENSTEIN, S., KOLTHOFF, I.M., 1957. Acid-Base Equilibria in Glacial Acetic Acid. V. The Effect of Water on Potentiometric and Indicator End-Points in Acid-Base Titrations in Acetic Acid. *J.Am.Chem.Soc.* 79: 5915.
- BRUSS, D.B., HARLOW, G.A., 1958. Titration of Weak Acids in Nonaqueous Solvents. Conductimetric Studies. *Anal. Chem.*, 30: 1836.
- BRYANT, P.J.R., WARDROP, A.W.H., 1957. A Conductimetric Study of Acid-Base Interactions in Nonaqueous Media. *J. Chem. Soc.*, 169: 895.
- CIACCIO, L.L., MISSAN, S.R., Mc MULLEN, W.H., GRENFEELE, T.C., 1957. Nonaqueous Titrations of 1,4-Disubstituted Piperazines. *Anal. Chem.*, 29:1670-1673.

- CONANT, J.B., HAL, N.F., 1927. A Study of Superacid Solutions. II. A Chemical Investigation of The Hydrogen-Ion Activity of Acetic Acid Solutions. J. Am. Chem. Soc., 49: 3062.
- CUNDIFF, R.H., MARKUNAS, P.C., 1956. Tetrabutylammonium Hydroxide as Titrant for Acids in Nonaqueous Solutions. Anal. Chem., 28: 792.
- DEPPELER, H.P., WITTHAUS, G., 1981. Microtitration of Peptides and Amino Acids. Z. Anal. Chem., 305: 273-276.
- FRITZ, J.S., 1953. Differential Titrations of Amines. Anal. Chem., 25:407-411.
- FRITZ, J.S., 1973. Acid-Base Titrations in Non-aqueous Solvents. Allyn and Bacon, Inc., Boston.
- FRITZ, J.S., BURGETT, C.A., 1972. Titrations of Amines in Acetone. Anal. Chem., 44: 1673.
- FRITZ, J.S., MOYE, A.J., RICHARD, M.J., 1957. Titration of Nitroaromatic Amines as Acids. Anal. Chem., 29: 1685-1688.
- GEORGIEVA, M., VELINOV, G., BUDEVSKY, O., 1978. Acid-Base Equilibria in the Mixed Solvent 80 DMSO-20 Water. Analytica Chimica Acta, 101: 139-144.
- GUNDUZ, T., 1987. Susuz Ortam Reaksiyonları. A.Ü. Fen Fakültesi.
- GUNDUZ, T., 1990. Kantitatif Analiz Ders Kitabı. Bilge Yayıncılık ANKARA.
- GUNDUZ, T., 1990. Instrümental Analiz. Bilge Yayıncılık ANKARA.
- GUNDUZ, T., KILIC, E., 1986. Determination of Factors Influencing the Basicity of Schiff Bases in Nitrobenzene Solvent. Analyst, 111: 949-953.
- GUNDUZ, T., GUNDUZ, N., KILIC, E., GURKAN, P., 1987. Titrations Non-aqueous Media Part VI. Effects of Substituents on Basicity or Acidity of N-Salicylidene-2-Hydroxyaniline. Analyst, 112: 1057-1061.

- GUNDUZ, T., GUNDUZ, N., KILIC, E., ATAKOL, O., KENAR, A., 1987. Titrations in Non-aqueous Media Part VIII. Basicity Order of Alkylammonium Acetates in the Presence of Mercury (II) Acetate in Nitrobenzene-Acetic Acid Mixture. *Analyst*, 112: 1377.
- GUNDUZ, T., GUNDUZ, N., KILIC, E., KENAR, A., 1986. Titrations in Non-aqueous Media Part III. Basicity Order of Aniline, N-Alkyl and N-Aryl substituted Anilines and Pyridine in Nitrobenzene Solvent. *Analyst*, 111: 1103.
- GUNDUZ, T., GUNDUZ, N., KILIC, E., KENAR, A., 1986. Titrations in Non-aqueous Media Part IV. Solvent Effect of Basicity of Aliphatic Amines. *Analyst*, 111: 1345.
- GUNDUZ, T., GUNDUZ, N., KILIC, E., KENAR, A., ATAKOL, O., 1987. Titrations in Non-aqueous Media Part VII. Effects of Substituents on Basicity of Aniline. *Analyst*, 112: 1373.
- GUNDUZ, T., GUNDUZ, N., KILIC, E., KENAR, A., CETINEL, G., 1986. Titrations in Non-aqueous Media Part II. Basicity Order of Aliphatic Amines in Nitrobenzene Solvent. *Analyst*, 111: 1099.
- GUNDUZ, T., KILIC, E., ATAKOL, O., KENAR, A., 1987. Titration in Non-aqueous Media Part VII. Effect of Substituents on Basicity of Aniline. *Analyst*, 112: 1373.
- GUNDUZ, T., KILIC, E., ATAKOL, O., KENAR, A., 1987. Titration in Non-aqueous Media Part IX. Potentiometric Titrations of Symmetrical Aliphatic Diamines and Their Schiff Bases in Different Solvents. *Analyst*, 112: 1735-1738.
- GUNDUZ, T., KILIC, E., ERTUZUN, V., CETINEL, G., 1986. Titrations in Non-aqueous Media Part V. Acid-Base Behaviour of Substituted 2-Amino-3-cyanofurans, 2-Amino-3-cyanothiophenes and 2-Amino-3-cyanopyrrole and their Schiff Bases with Salicylaldehyde and 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde. *Analyst*, 111: 1439-1442.

- GUNDUZ. T., KILIC, E., OZKAN, G., AWAAD, M.F., TASTEKIN M., 1990. Conductimetric and Potentiometric Titrations of Phenolic Acids with Triethylamine and Tetrabutylammonium Hydroxide in Acetonitrile. *Analytica Chimica Acta*, 234: 339-344.
- GUNDUZ. T., KILIC, E., OZKAN, G., AWAAD, M.F., TASTEKIN M., 1990. Conductimetric and Potentiometric Investigation of Acidity on Formation of Homokongugates in Acetonitrile Solvent. *Can. J. Chem.*, 68: 674.
- GUNDUZ. T., KILIC, E., TASTEKIN, M., OZKAN, G., 1990. Conductimetric Titrations of Symmetrical Aliphatic Dicarboxylic Acids in Solvents Pyridine and Pyridine-Benzene Mixtures. *Can. J. Chem.*, 68: 431-434.
- HALL. N.F., 1930. The Strenght of Organic Bases in Glacial Acetic Acid Solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 53: 5115.
- HALL. N.F., CONANT, J.B., 1927. A Study of Super Acid Solutions. I. The Use of The Chloranil Electrode in Glacial Acetic Acid and The Strenght of Certain weak Beses. *J. Am. Chem. Soc.*, 49: 3047.
- HALL. N.F., WERNER, T.H., 1928. A Study of Superacid Solutions. III. The Titration and Dilution Curves of Bases Dissolved in Acetic Acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 50: 2367.
- HARLOW. G.A., NOBLE, C.M., WYLD, G.E.A., 1956. Potentiometric Titration of very Weak Acids. Titration in Ethylene diamine Solution Using Platinum Electrodes. *Anal. Chem.*, 28: 784.
- HARLOW. G.A., NOBLE, C.M., WYLD, G.E.A., 1956. Potentiometric Titration of very Weak Acids. Tetrabutylammonium Hydroxide as Titrant in Nonaqueous Media. *Anal. Chem.*, 28: 787.
- IZUTSU. K., KOLTHOFF, I.M., FUINAGA, T., HATTORI, M., CHANTOONI, M.K., 1977. Acid-Base Equilibria of Some Acids in Propilen Carbonat. *Anal. Chem.*, 49: 503.
- KOLTHOFF, I.M., 1974. Acid-Base Equilibria in Dipolar Aprotic Solvents. *Anal. Chem.*, 46: 1992-2003.

- KOLTHOFF, I.M., BRUCKENSTEIN, S., 1956. Acid-Base Equilibria in Glacial Acetic Acid. I. Spectrophotometric Determination of Acids and Base Strengths and of Some Dissociation Constants. *J. Am. Chem. Soc.* 78:1.
- KOLTHOFF, I.M., BRUCKENSTEIN, S., 1957. Acid-Base Equilibria in Glacial Acetic Acid. IV. Quantitative Interpretation of Acid-Base Titrations in Glacial Acetic Acid. *J. Am. Chem. Soc.* 79:1.
- KOLTHOFF, I.M., CHANTOONI, M.K., 1963. Calculated and Experimental Conductimetric Titration Curves of Intermediately Strong Acids and Bases in Acetonitrile. *J. Am. Chem. Soc.*, 85: 426.
- KOLTHOFF, I.M., CHANTOONI, M.K., 1965. Acid-Base Dissociation of Salts on Conductimetric Titration Curves in Acetonitrile. *J. Am. Chem. Soc.*, 87: 1004.
- KOLTHOFF, I.M., CHANTOONI, M.K., BHOWMIK, S., 1968. Dissociation Constants of Uncharged and Monovalent Cation Acids in DMSO. *J. Am. Chem. Soc.*, 90: 23.
- KILIC, E., 1983. Susuz Ortamda Cesitli Schiff Bazları ve Aminlerin Potansiyometrik Titrasyonları ve pKa Değerlerinin Hesaplanması. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü.
- LAGOWSKI, J.J., 1966. The Chemistry of Non-aqueous Solvents. Vol. I. Principles and Techniques. Academic Press, Newyork.
- LORENZ, O., PARKS, C.R., 1962. Titrimetric Determination of N,N'-Disubstituted p-Phenylenediamines. *Anal. Chem.*, 34: 394,396.
- MASCELLANI, G., CASALINI, C., 1975. Use of Mercuric Acetate in Potantiometric Titrations in a Nonaqueous Medium. *Anal. Chem.*, 47: 2488.
- MARPLE, L.W., FRITZ, J.S., 1962. Potantiometric Studies of the Titration of Weak Acids with Tetrabutyl Ammonium Hydroxide. *Anal. Chem.*, 34: 796.
- MARPLE, L.W., SCHEPPERS, G.J., 1966. Acid-Base Equilibria in tert-Buthyl Alcohol. *Anal. Chem.*, 38: 553.

- MEURS. N.V., DAHMEN, E.A.M.F., 1959. The Conductimetric Titration of Carboxylic and Phenolic Acids in Nonaqueous Solutions. II. Study of the Titration of Dibasic Acids. *Analtica Chemica Acta*, 21: 10.
- MEURS, N.V., DAHMEN, E.A.M.F., 1959. Conductimetric and Potantiometric Titrations of Nitrogen Bases in Nonaqueous Solvents. *Analtica Chemica Acta*, 21: 193.
- MIRON. R.R., HERCULES, D.M., 1961. Behavior of Substituted Aromatic Acids in Selected Nonaqueous Solvent. *Anal. Chem.*, 33: 1770.
- MUKHIJA, S., BOPARAI, K.S., 1980. 2,4-Dinitrobenzene Sulphenyl Chloride as an Acid-Base Standard in Nonaqueous Titrimetry. *Analyst*, 105: 730.
- PIFER, C.W., WALLISH, E.G., SCHMALL, M., 1953. Titrations in Nonaqueous Solutions. Effect of Solvents for Increasing Sensitivity. *Anal. Chem.*, 25: 310.
- REYES, A. and SCOTT, R.M., 1980. Specific Effect of Dimethylsulfoxide on the Relative Basicities of Aliphatic Amines. *J. Phys. Chem.*, 84: 3600-3603.
- STREULI, C.A., 1958. Basic Behaviour of Molecules and Ions in Acetic Anhydride. *Anal. Chem.*, 30: 997-1000.
- STREULI, C.A., 1959. Titration Characteristics of Organic Bases in Nitromethane. *Anal. Chem.*, 31: 1652-1654.
- STREULI, C.A., 1960. Relative Acidities of Substituted Phenols in Pyridine and Water. *Anal. Chem.*, 32: 407.
- YILMAZ, S., 1990. Susuz Ortamlarda Ürenin Kantitatif Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü.