

## **Kararlılık Sabitlerinin Tayini ve Hesaplama Yöntemleri**

### **The Determination of Stability Constants and Calculation Methods**

Havva Demirelli

G.Ü. Gazi eğitim Fakültesi, Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Bölümü,  
Kimya Eğitimi Anabilim Dalı

#### **ÖZET**

*Son yıllarda, özellikle gelişmekte olan ülkeler tarafından yapılan kararlılık sabitleriyle ilgili çalışmalar eleştirilmekte ve bu çalışmaların güvenilirliği tartışılmaktadır. Gelişmekte olan ülkeler arasında yer alan ülkemizde yapılan çalışmalarının güvenilirliğinin artırılabilmesi için neler yapılması gerektiğini araştıran bu çalışmada güvenilirliğin beş faktörün etkilediği ortaya konulmuştur. Ayrıca çalışmaların güvenilirliğin etkileyen faktörlerden biri olan metot seçiminde potansiyometrinin ne zaman seçileceği ve nasıl uygulanacağı tartışılmış, potansiyometrik yöntemdeki hesaplama yöntemleri sunulmuştur. Son olarak kullanılan hesaplama yöntemleri karşılaştırılmıştır.*

**Anahtar Kelimeler:** Kararlılık Sabiti, Hesaplama yöntemi, güvenilirlik

#### **Abstract**

*In recent years there is a quite big controversy upon the reliability of the stability constant studies carried out in developing countries. This study was carried out to determine the steps to be taken to increase the reliability of the studies in our country, which is also a developing country, and it was concluded that there are five factors effecting the reliability of the data . Also the choice of method , one of the factors effecting the reliability , was discussed and the condition to choose potentiometry were evaluated . The ways of potentiometric calculations were also explained . Finally the calculation methods employed were compared .*

**Key Words:** Stability Constant, Calculation method, reliability

## Giriş

"Kararlılık sabitlerinin tayini ile ilgili çalışmaların bir çoğunda araştırmacılar, koordinasyon kimyasının ve bu konuyla ilgili kavramların geliştirilmesi için herhangi bir amaç gütmeyen veya bu sabitlerin diğer çalışma alanları tarafından faydalanılacağını düşünmeden sadece kendi amaçları için kararlılık sabitlerini tayin etmişler ve bu sabitleri yayınlamışlardır. Bu durum, bu araştırma alanının prestijinde azalmaya sebep olmakta ve kararlılık sabiti tayini çalışmalarını yavaş yavaş rutin hale getirmektedir. Bu imaj, özellikle gelişmekte olan ülkelerde kalitesi düşük yayınların sayısının artmasına neden olmaktadır. Hatta rutin yayın sayısının çoğalması, iki veya daha fazla ligandın bir metal iyonuna koordine olması olarak tanımlanan karışık ligand kompleks oluşum sabiti tayininde de artışa sebep olmuş ve bu durum karışık ligand kompleksleriyle ilgili yayınların da kalitesini düşürmüştür(Martell ve Motekaitis, 1988, 2)."

Martell ve Motekaitis

Kararlılık sabiti tayini çalışmalarının önde gelen isimlerinden olan ve bu alanda bir çok çalışması bulunan Martell ve Motekaitis' in gelişmekte olan ülkelerde yapılan çalışmalara bakış açısı, bu konunun kavramsal olarak çok iyi incelenmesi gerektiğini ortaya koymakta ve kompleks oluşum denge çalışmalarında daha itinalı çalışmak gerektiğini ifade etmektedir.

Gelişmekte olan ülkeler arasında yer alan ülkemizde yapılan çalışmaların geçerliliğinin ve güvenilirliğin olabilmesi için deneysel çalışmalarda bazı noktalara dikkat edilmesi gerekmektedir. Kararlılık sabitlerinin güvenilirliğine etki eden faktörler beş grupta toplanır (Chalmers,1970,240). Bunlar;

- a) Deneysel metodun geçerliliği
- b) Deneysel çalışmanın kusursuzluğu
- c) Kompleks oluşumuyla ilgili bütün dengelerin dikkate alınmış olması
- d) Hesaplama metodu
- e) Kullanılan yardımcı verilerin güvenilirliği (konsantrasyonların doğru belirlenmesi, aletin kalibrasyonu vb.)

olarak ifade edilmektedir. Bu faktörlere dikkat edilerek deneysel çalışmaların güvenilirliği artırılabilir. Bu nedenle bu faktörlere nasıl dikkat edilmesi gerektiğinin çok iyi bilinmesi gerekmektedir.

Bu çalışma, kararlılık sabitlerinin güvenilirliğinin artırılabilmesi için metot seçiminde nelere dikkat edilmesi gerektiğini, potansiyometrik metodun kararlılık sabiti tayininde nasıl kullanılabilceğini, potansiyometrik metotlarla elde edilen verilerin değerlendirilmesinde hangi hesaplama metotlarının kullanılabilceğini ve bu metotların birbirinden üstünlüğünü sunmayı amaçlamaktadır.

### 1. Kararlılık Sabitlerinin Tarihçesi

Kompleks oluşum reaksiyonlarının incelenmeye başlaması Alfred Werner' in çalışmalarıyla başlamış ve koordinasyon kimyası olarak isimlendirilmiştir(Martell ve Hancock, 1996, 1). O daha çok inert komplekslerle ilgilenmiş ve koordinasyon sayısı teorisini ortaya koymuştur. Bu çalışmalar daha çok kompleks oluşumunun kalitatif yönüyle ilgilidir.

Kararlılık sabitleriyle ilgili ilk kantitatif çalışma Euler (Euler,1903) ve Bodlander (Bodlander,1902) tarafından yapılmıştır. Bodlander çözünürlük ve potansiyometrik metotları kullanarak kararlılık sabitlerinin bulunabileceğini ifade etmiş ve kompleks oluşumlarının toplam kararlılık sabitlerini tayin etmiştir.

Basamaklı kompleks oluşumunun kararlılık sabitinin ilk olarak tayin edilmesi ise Niels Bjerrum tarafından yapılmıştır(Bjerrum,1921). Bjerrum krom(III) komplekslerini çalışmış ve 1915 yılında krom(III)-tiyosiyanat komplekslerinin kinetik ve denge çalışmaları hakkında birçok makale yayınlamıştır. Aynı yıllarda (1914) Jaques yayınladığı kitabında bir seri elektrod potansiyeli ölçümüyle çözümlenmiş bütün türlerin konsantrasyonunun ve ayrışma sabitlerinin tayin edilebileceğini ifade etmiştir. Ancak Jaques' in metodu 1940' lara kadar ilgi görmemiş ve Jaques' in ismi 1914' den sonra duyulmamıştır(Chalmers,1970,16).

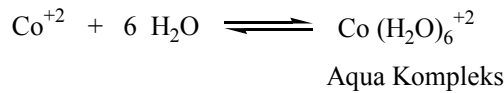
Birinci ve ikinci dünya savaşları arasında pek fazla çalışma yapılmamıştır. Bunlar arasında en önemli olanı Jannik Bjerrum' un bakır(II) amin komplekslerinin kararlılık sabitleri hakkındaki çalışmalarıdır(Bjerrum,1941). Bu yıllarda cam elektrodun keşfi pH

ölçümünün çok kolay yapılabileceğini ortaya koymuş ve Jannik Bjerrum' un araştırmalarıyla potansiyometrik metot kararlılık sabitlerinin tayininde kullanılmaya başlanmıştır.

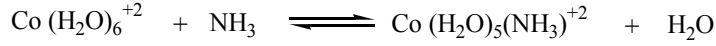
Bu gelişmeden sonra kompleks oluşum denge çalışmaları birçok çalışmanın konusu olmuş ve binlerce maddenin kararlılık sabitleri tayin edilmiştir. Martell ve Sillen kararlılık sabiti değerlerini toplamışlar ve "Kararlılık sabitleri" adı altında yayınlamışlardır(Sillen ve Martell, 1964). Bu kitapta 1029 organik ve 80 inorganik ligandın kararlılık sabiti sunulmuştur. Halen günümüzde kararlılık sabiti ile ilgili çalışmalar düzenli olarak yapılmakta ve yayınlanmaktadır.

## 2. Kompleks Oluşum Reaksiyonlarının Tanımı

Çözeltide cereyan eden dengeler, sadece protonla ilgili dengeler değildir. Dengelerin büyük ve çok önemli bir grubunu, bir metal iyonunun çözelti ortamındaki davranışlarını açıklayan kompleks oluşum reaksiyonları oluşturmaktadır. Çözelti ortamında metal iyonları elektron çifti sunabilen çözücü molekülleri ya da diğer iyonlar tarafından sarılır. Metal iyonunun çözücü ya da diğer iyonlarla olan bu reaksiyonlarına "**kompleks oluşum reaksiyonları**" adı verilir. Metal iyonlarına elektron çifti sunarak koordine kovalent bağ oluşturan iyon ya da moleküllere ise "**ligand**" denir. Ligand koordine bağ oluşturmak için elektronların sadece bir çiftini veriyorsa "**tekdişli**", iki veya daha çok elektron çiftini veriyorsa "**çok dişli**" ligand olarak isimlendirilir. Çok dişli bir ligand aynı metal iyonu ile bir veya daha fazla koordine kovalent bağ oluşturuyorsa, meydana gelen halkalı yapıya "**şelat**" adı verilir. Eğer çözücü ortamında metal tuzlarından başka iyon ya da molekül yoksa metal iyonları sadece çözücü molekülleri tarafından sarılır. Metalin kaç tane ligand tarafından sarılacağı ise metalin koordinasyon sayısına bağlıdır. Koordinasyon sayısı ligand ile metalin yapmış olduğu koordine kovalent bağın sayısıdır. Koordinasyon sayısına bağlı olarak metalin çözücü molekülleriyle sarılmasıyla oluşan komplekslere "**solvo kompleks**" adı verilir. Eğer çözücü su ise oluşan komplekse "**aqua kompleks**" denir(Chalmers,1970,19).



Eğer çözelti çözücü moleküllerinden farklı ligantlar içeriyorsa metale bağlanmış olan çözücü molekülleri bu ligantlar ile yer değiştirir. Metale bağlanmış çözücü molekülleriyle çözeltideki ligantların yer değiştirmesiyle oluşan dengeye “**kompleks oluşum dengesi**” adı verilir. Bu dengenin denge sabitine ise “**kompleks oluşum denge sabiti**” ya da “**kararlılık sabiti**” adı verilir.



Kompleks oluşum denge reaksiyonlarının bu şekilde yazılması zaman alıcı olduğundan genellikle çözücü molekülleri yazılmaz. Bunun sonucu olarak kompleks oluşum denge reaksiyonları aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.



⋮



Metalin koordinasyon sayısına ve ligandın cinsine bağlı olarak yazılan yukarıdaki ifade metal önce bir ligand ile koordine kovalent bağ oluşturmakta daha sonra ikinci ve üçüncü ligandları bağlamaktadır. İlk defa Niels Bjerrum tarafından önerilen bu şekildeki kompleks oluşum dengelerine “**basamaklı kompleks oluşum dengeleri**” adı verilir. Bu dengelerin denge sabitlerine ise “**basamak kararlılık sabitleri**” denir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir(Bjerrum,1921).

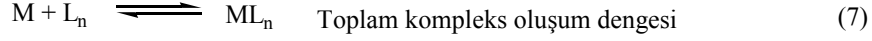
$$K_1 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] [\text{L}]} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{ML}] [\text{L}]} \quad (5)$$

⋮

$$K_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{ML}_{n-1}] [\text{L}]} \quad (6)$$

Basamak denge reaksiyonlarının taraf tarafa toplanmasıyla toplam kompleks oluşum denge reaksiyonu elde edilir.



Bu dengenin denge sabitine “**toplam kararlılık sabiti**” denir ve  $\beta_n$  ile ifade edilir. Toplam kararlılık denge sabiti basamak kararlılık denge sabitlerinin çarpımına eşittir ve aşağıdaki şekilde gösterilir.

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_1 \times K_2 \times \dots \times K_n = \prod K_n \quad (8)$$

### 3. Kararlılık Sabitlerinin Tayini için Deneysel Metotlar

Kompleks oluşum dengelerinde çözeltilerde ölçülebilir değişmelerin olduğu birçok büyüklük vardır. Prensip olarak bu büyüklüklerin ölçülmesi kararlılık sabitlerinin tayininde kullanılabilir. Bu nedenle kararlılık sabitlerinin tayininde birçok farklı yöntem kullanılabilir (Rossotti ve Rossotti, 1961). Bunlar;

- a) Spektrofotometrik metotlar
- b) Kalorimetri
- c) Çözünürlük ölçümleri
- d) İyon değişim ölçümleri
- e) Potansiyometrik metotlar
- f) Polarografik metotlar
- g) Nükleer magnetik rezonans çalışmaları

Bu metotların seçiminde çok dikkatli olunmalıdır. Metot seçimi, ölçülen büyüklüğün kompleks oluşumuna kantitatif olarak etki edip etmediği göz önünde bulundurularak yapılmalıdır. Bunlar arasında klasik metotlar olarak isimlendirilen potansiyometri ve spektrofotometri en fazla kullanılanlarıdır.

#### 3.1. Potansiyometrik Metot

Ortamdaki türlerin konsantrasyonuna bağlı olarak indikatör ve referans elektrotlar arasında oluşan potansiyelin ölçümüne dayanan metotlara "potansiyometrik metot" ya da "potansiyometri" adı verilir (Serjant., 1984). Kompleks oluşum reaksiyonlarında

konsantrasyonun değişimine sebep kompleks oluşumu olduğundan elektrodlar arasında oluşan potansiyel fark direkt olarak kararlılık sabiti hakkında kantitatif bilgi sunar. Kompleks denge çalışmalarında genelde üç farklı potansiyometrik ölçüm yöntemi kullanılır. Bunlar;

- a) Metal iyonunun konsantrasyonundaki değişiminin ölçüldüğü potansiyometrik ölçümler
- b) Ligand konsantrasyonundaki değişiminin ölçüldüğü potansiyometrik ölçümler
- c) Hidrojen iyonu konsantrasyonundaki değişimin ölçüldüğü potansiyometrik ölçümler olarak tanımlanır.

Her üç potansiyel fark ölçümünde kullanılan elektrodun da tersinir olması gerekmektedir. Bu sayede Nernst eşitliği kullanılarak ölçülen potansiyel farktan faydalanılarak konsantrasyonlar yada aktiviteler hesaplanabilir.

Potansiyometrik ölçümlerde en fazla kullanılan yöntem hidrojen aktivitesinin yada konsantrasyonun ölçüldüğü yöntemdir. Bu yöntemin kompleks oluşum denge sabitlerinin tayininde kullanılabilmesi için ligandın zayıf konjuge asit olması gereklidir. Zayıf konjuge asitlerin metal iyonları ile kompleks oluşturmalarında metal iyonu ile proton yarış halindedir. Bunun sonucu olarak ortamdaki protonun konsantrasyonu değişir. Bu değişim cam elektrotta potansiyel farkın doğmasına neden olur. Bu potansiyel farkın ölçülmesiyle hidrojen iyonu aktivitesi ya da konsantrasyonu hesaplanabilir.

#### **4. Kararlılık Sabitlerini Hesaplama Teknikleri**

Denge sabitlerinin hesaplanması için geliştirilen grafiksel ve sayısal metotların bir çoğu kompleks oluşum fonksiyonu olarak isimlendirilen büyüklükle ilişkilidir. Bundan dolayı, denge sabitlerinin değerlendirilmesi için farklı metotlar incelenmeden önce, kompleks oluşum fonksiyonu ve bazı ilişkili genel problemler tartışılacaktır.

Mono nükleer binary komplekslerin basamak oluşumları, denge sabitlerinin bir seti ile tanımlanabilir(Eşitlik 4,5 ve 6). Tek basamaklı dengeler için kararlılık sabitleri direkt ölçümlerle hesaplanamaz. Bu sabitlerin tanımlanabilmesi için deneysel verilerle ilişkili

olan bazı fonksiyonların tanımlanması gerekir. Bu fonksiyonların hesaplanabilmesi için kütle denkliklerinden faydalanılır(Chalmers,1970,32).

Merkez metal iyonun  $M_t$  toplam konsantrasyonu farklı türlerin konsantrasyonlarının toplamıdır ve aşağıdaki şekilde gösterilir.

$$M_t = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N] = \sum_{i=0}^N i[ML_i] \quad (11)$$

Burada L ligandı ifade eder. Benzer şekilde, ligandın toplam konsantrasyonu aşağıdaki şekilde gösterilir.

$$L_t = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N] = [L] + \sum_{i=0}^N i[ML_i] \quad (12)$$

Kütle denkliklerine ve Eşitlik.4,5 ve 6'ya dayanarak toplam konsantrasyonlar aşağıdaki şekilde gösterilir:

$$M_t = [M] \sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i \quad (13)$$

$$L_t = [L] + [M] \sum_{i=1}^N i\beta_i [L]^i \quad (14)$$

Kompleks oluşumunun büyüklüğü Niels Bjerrum tarafından ifade edilen ortalama koordinasyon sayısı veya kompleks fonksiyonu tarafından karakterize edilebilir(Bjerrum,1921).

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N]} = \frac{L_t - [L]}{M_t} \quad (15)$$

Sonuç olarak  $\bar{n}$  ifadesi Eşitlik 13 ve 14 kullanılarak aşağıdaki şekilde gösterilir.

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^N i\beta_i [L]^i}{\sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i} = \frac{\sum_{i=1}^N i\beta_i [L]^i}{1 + \sum_{i=1}^N \beta_i [L]^i} \quad (16)$$



Eşitlik 13.den yararlanarak iki temel sonuç çıkarılabilir. Birincisi, en az N tane farklı toplam ligand konsantrasyonu için serbest ligand konsantrasyonunun ölçülmesi kararlılık sabitlerinin hesaplanmasına olanak tanır. İkincisi ise, metal ve ligandın her ikisinin toplam konsantrasyonları ortalama koordinasyonundan bağımsızdır. Toplam konsantrasyonları  $M_t$  ve  $L_t$  olan çözeltiler birbirinden farklıdır fakat  $\bar{n}$  ve  $[L]$  değerleri aynıdır.

Sistemin oluşum derecesi  $\alpha$  ile tanımlanır ve aşağıdaki eşitlik ile gösterilir.

$$\alpha = \frac{\bar{n}}{N} \quad (17)$$

n. kompleksin oluşum derecesi ise aşağıdaki eşitlik ile verilebilir.

$$\alpha_n = \frac{[ML_n]}{M_t} = \frac{\beta_n [L]^n}{\sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i} \quad (18)$$

#### 4.1 Grafiksel Metotlar

Çeşitli grafiksel metotlar denge çalışmalarında geniş olarak çalışılmıştır. Bu metotlar bazı deneysel verilerin aynı anda incelenmesine ve deneysel hataların açık olarak görülmesine olanak tanır. Bu metotların en önemli dezavantajı, komplike sistemlerin kararlılık sabitlerinin sadece çeşitli adımlarda değerlendirilebilmesidir. Bu nedenle, her bir basamakta yapılan hata diğer basamaklara yansımakta bu da hataların birikmesine yol açmaktadır. Üç tip grafiksel metot vardır(Chalmers, 1970, 56).

- i) Lineer Ekstrapolasyon Metodu
- ii) Eliminasyon Metodu
- iii) Eğri Çakıştırma Metodu

### i) Lineer Ekstrapolasyon Metodu

Bir parametrelili sistemlerde veriler, eğimi veya ordinat parçası sabit olan düz çizgilerle gösterilebilir. N=1 olan sistemler için şöyle bir büyüklüğü tanımlayabiliriz.

$$Q_1 = \frac{\bar{n}}{1-\bar{n}} = \frac{\alpha_1}{1-\alpha_1} = \frac{\alpha_1}{\alpha_0} = \frac{1-\alpha_0}{\alpha_0} = \beta_1 [L] \quad (19)$$

Bu yüzden orijinden  $Q_1$ , [L] noktalarından geçen düz çizginin eğimi olarak  $\beta_1$ 'i elde edebiliriz. Alternatif olarak  $\beta_1$  yatay,  $Q_1/[L]$ , [L] doğrusunun ordinat parçası olarak ta elde edebiliriz veya  $\log \beta_1$  değerini,  $\log Q_1$ ,  $\log [L]$  noktalarından geçen eğimi 1 olan doğrunun ordinat parçası olarak da bulunur.  $Q_1 = \bar{n}/(1-\bar{n})$  değeri  $\bar{n} \sim 0$  veya  $\bar{n} \sim 1$  olduğunda büyük hataya maruz kaldığından dolayı  $0,05 \leq \bar{n} \leq 0,95$  aralığındaki noktalar kullanılmalıdır.

N=2 sistemleri için ;

$$\frac{L_t - L_0}{M_t} = n = \frac{\sum_0^N n \beta_n [L]^n}{\sum_0^N \beta_n [L]^n} \quad (20)$$

ve

$$\alpha_C = \frac{[ML_C]}{M_t} \quad (21)$$

Eşitliklerini aşağıdaki doğrusal fonksiyonlar şeklinde düzenleyebiliriz.

$$Q_2 = \frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})[L]} = \beta_1 + \frac{(2-\bar{n})[L]\beta_2}{(1-\bar{n})} \quad (22)$$

$$Q_2' = \frac{1 - \alpha_0}{\alpha_0 [L]} = \beta_1 + \beta_2 [L] \quad (23)$$

Bu durumda  $\beta_1$  ve  $\beta_2$  değerleri  $(2 - \bar{n})[L]/(1 - \bar{n})$  değerlerine karşı veya  $Q_2'$  değerlerinin  $[L]$ 'ye karşı grafiğe alınmasından elde edilen doğruların ordinat parçası ve eğiminden elde edilir. Benzer şekilde  $\alpha_1$  ve  $\alpha_2$  verilerinden de doğrular elde edilebilir. Fakat her bir durum için  $\bar{n}$  ve  $\alpha_c$  'nin tam değerlere sahip olduğu bölgelerdeki noktalar belirsiz eşitliklerin elde edilmesine yol açarlar ve bu noktalar atılmalıdır. Lineer metotların başka iki dezavantajı vardır:

- i)  $Q_1$ ,  $Q_2$  ve  $Q_3$ ..... fonksiyonları ikincil değişken olan  $\bar{n}$  ve  $\alpha_c$  fonksiyonlarından oldukça farklı olduğundan dolayı, burada elde edilen lineer eğriler sistematik hataları açıkça göstermezler.
- ii)  $[L]$  genellikle büyüklük olarak birkaç merteye değiştiğinden dolayı, noktalar bir araya gelip toplanma meylindeyler.

Bu sebeplerden ekseriya parametrelerin değerlerinin lineer olmayan eğrilerin çakıştırılmasıyla elde edilmesi tercih edilir.

Tek bir lineer eğriden ikiden fazla sabitin değeri elde edilemez. Bununla birlikte üç veya daha fazla kompleks ihtiva eden sistemler ardışık lineer ekstrapolasyonla incelenmektedir. N tane kompleks ihtiva eden bir sistem için  $\alpha_0$  ve  $[L]$  değerlerinin ölçüldüğünü farz edelim. Küçük serbest ligand konsantrasyonlarında sadece birinci kompleks veya ilk iki kompleks oluşacaktır ve böylece  $\beta_1$  ve  $\beta_2$  değerlerini  $(1 - \alpha_0)/\alpha_0 [L]$  nin  $[L]$  ye karşı eğrisinin  $[L] \rightarrow 0$ 'a giderken ordinat parçasını ve eğiminin limitini alarak elde edebiliriz.  $\beta_1$  değerini aşağıdaki fonksiyonu elde etmek için kullanabiliriz.

$$Q_3' = \frac{Q_2 - \beta_1}{[L]} = \beta_2 + \beta_3 + \beta_4 [L]^2 + \dots \quad (24)$$

$[L] \rightarrow 0$ 'a giderken  $Q_3'$  ( $[L]$ ) fonksiyonu düz bir çizgi olmaya meyleder. Doğrunun eğimi  $\beta_3$  'ü verirken ordinat parçasından da  $\beta_2$  elde edilir ve daha önce bulunan değerle

mukayese edilerek kontrol edilir. Prensip olarak bu işlem N tane kararlılık sabiti elde edilinceye kadar tekrar edilebilir. Her bir ardışık ekstrapolasyon sırasında hataların büyümesine rağmen, bu durum aşağıdaki gibi fonksiyonların (1/[L]) grafiklerini kullanmak suretiyle yüksek ligand konsantrasyonlarına benzer şekilde ekstrapolasyon yaparak bazen azaltılabilir.

$$\frac{\alpha_0 - 1}{\alpha_0 [L]^n} = \beta_n + \beta_{n-1} [L]^{-1} + \dots \quad (25)$$

1/[L] →0'a giderken yapılan ekstrapolasyonlarla bütün  $\beta_n$  kararlılık sabitleri elde edilir. Bu yüzden n değerlerinde  $\beta_n$  değerleri [L] →0 'a giderken yapılan ekstrapolasyonla ve daha yüksek komplekslerin  $\beta_n$  değerleri ise [L] '→0 'a giderken yapılan ekstrapolasyonla elde edilebilir. Bununla birlikte bir düzeltme yapılmış olsa bile ardışık yaklaştırma metodu tatminkar değildir ve kullanılacaksa linneer metotların en iyisi ikiden fazla kompleks oluşturmeyen sistemler için kullanılmaktadır.

## ii) Eliminasyon Metodu

Bu metot, eş zamanlı dengelerin gerçekleştiği sistemlerde uygulanabilir. Eliminasyon metodunu Prytz  $\alpha_0(L)$  fonksiyonunu kullanarak Klor-Sn(II) sistemine uygulayarak ilk defa çalışmıştır(Prytz,1928). Daha sonra Schwarzenbach bu yöntemi asitik iyonlaşma ve kompleks kararlılık sabitlerine uygulamıştır(Schwarzenbach ve arkadaşları, 1947, Schwarzenbach ve Ackermann, 1948). Bu metodun genelleştirmesini ise Rossotti-Rossotti yapmıştır(Rossotti-Rossotti, 1961).

Bu metodun uygulanabilmesi için Eşitlik.16 ve 18.de verilen  $\bar{n}$  ve  $\alpha_n$  fonksiyonları tanımlanır. Bu fonksiyonlar kullanılarak aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$xp_1 + yp_2 = 1 \quad (26)$$

Burada x ve y  $\bar{n}$  ve [L]'nin veya  $\alpha_n$  ve [L]'nin bir fonksiyonudur.  $p_1$  ve  $p_2$  parametreleri ise kararlılık sabitleri ile ilişkilidir. Burada  $\bar{n}$  ([L]) ve  $\alpha_n$ ([L]) fonksiyonlarının her biri için altı olası dönüşüm söz konusudur. Bu dönüşüm sonunda x ve y'nin olası fonksiyonları tablolarda verilir(Chalmers, 1970, 56). Bu fonksiyonlardan x ve y

değerlerinin hesaplanmasında deneysel veri çiftleri ( $\bar{n}$ , [L];  $\alpha_0$ , [L];  $\alpha_1$ , [L],  $\alpha_2$ , [L]) kullanılarak kararlılık sabitleri hesaplanabilir.

### iii) Eğri Çakıştırma Metodu

Basit sistemlerde (N=1 veya 2) eğri çakıştırma metodu olarak isimlendirilen bu metot denge sabitlerini tayin etmek için Sillen tarafından geliştirilmiştir (Sillen, 1956). Bu metot bir veya iki basamaklı kompleks oluşum dengelerinin kararlılık sabitlerinin tayini için kullanılabilir. Kararlılık sabitlerinin tayininde deneysel verilerden elde edilen eğrileri ile oluşum eğrileri karşılaştırılır.

ML sistemi için,

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 [L]}{1 + \beta_1 [L]} = \frac{[ML]}{[M][ML]} \quad (27)$$

yazılabilir.  $\beta_1 [L]=1$  yerine 1 koyup,  $\bar{n}$  ye 0-1 arasında çeşitli değerler verilmiştir. Bu değerlere karşı gelen [L]ler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir.

$$\bar{n} = \frac{1}{1+1} \quad (28)$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{1+1} \quad (29)$$

$$1 = \beta_1 [L] \quad (30)$$

Bu değer çiftleri kullanılarak teorik  $\bar{n} - (\log l)$  eğrisi çizilir. Deneysel verilerden de  $\bar{n} - (\log l)$  veya  $\alpha_0 - (\log l)$  eğrisi çizilir. Ancak bu iki eğri çizilirken absislerindeki skalanın aynı olmasına dikkat edilir. İkinci eğri çakışıyorsa sistemimiz ML sistemi olup bozucu herhangi bir etkinin olmadığı sonucuna varılır. Buradan  $\beta_1$  aşağıda anlatıldığı şekilde bulunur.

$\bar{n} = 0,5$  olduğu noktada  $l=1$  dolayısıyla  $\beta_1[L]=1$  olur. Bu yüzden eğriden  $\bar{n}=0,5$ 'e tekabül eden  $[L]$  bulunarak  $[L]=1$  den  $\beta_1$  hesaplanır. Böylece  $\beta_1$  değeri eğri çakıştırma ile kolayca bulunabilir. Tek parametrelili bu tip bir sistem için eğri çakıştırma mükemmel bir metottur. Çünkü, araştırmacının bütün verilere alışmasını sağlar, ayrıca araştırmacıya bazı bölgelerdeki noktaların diğerlerinden daha ağırlıklı öneme sahip olduğunu gösterir.

$ML_2$  türünde bir kompleks oluştuğu zaman,  $\bar{n}-\log[L]$  veya  $\alpha_0-\log[L]$  eğrilerinin şekli kararlılık sabitlerinin bağıl derecelerine bağlıdır. Bu sistemlerin incelenmesinde  $\bar{n}-(\log l)\rho$  normalize eğrileri kullanılır. Bu eğriler,  $10^2$ ,  $10$ ,  $1,0$  değerlerinin alındığı geniş bir aralıkta yayılmış birkaç tane  $\rho=(K_1/K_2)^{1/2}$  değeri kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda elde edilir. Daha sonra  $\bar{n}-\log[L]$  deneysel verileri, teorik eğriler üzerindeki koordinatlarla üst üste çakıştırılır, deneysel eğrinin teorik eğriye uyup uymadığı kontrol edilir. Eğer bir uyum varsa,  $\beta_1$  ve  $\beta_2$ 'nin tayini için birkaç grafiksel metot vardır. En uygun olan metot projeksiyon şerit metodudur.

Üç veya daha fazla kompleks mevcut olduğu zaman bütün konsantrasyon aralığında elde edilen verilerin hepsine birden aynı anda eğri çakıştırma metodu uygulanamaz. Fakat ikiden daha fazla kompleks bulundurmeyen bölgelere ayırarak eğri çakıştırma uygulanabilir. Bu şekilde kararlılık sabitleri için öncül değerler elde edilebilir. Fakat ikiden fazla kompleks ihtiva eden sistemler için sabitlerin daha keskin değerleri elde edilmek istendiğinde bilgisayar metodu grafiksel metotlardan daha uygundur.

#### 4.2 Bilgisayarla Hesaplama Metotları

Kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında bilgisayar programlarının kullanılmaya başlanması 1960'lı yıllara rastlamaktadır. Kararlılık sabitlerinin tayininde kullanılan ilk bilgisayar programı McMasters ve Schaap tarafından geliştirilmiştir (1958). Polarografik verilerin değerlendirilmesinde kullanılan bu programın temeli küçük kareler metoduna dayanmaktadır. Bu metot Rydberg ve Sullivan tarafından geliştirilmiş ve potansiyometrik titrasyon verilerinden kararlılık sabitlerinin hesaplanması için kullanılmıştır (Rydberg ve Sullivan, 1959). Denge sabitlerinin hesaplanmasında küçük kareler yaklaşımı birçok çalışmanın konusu olmuş ve genel bir yaklaşımı Sillen ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Sillen ve ark., 1961). LETAGROP olarak bilinen bu

program, hataların karelerinin toplamı olarak tanımlanan  $U$  fonksiyonunun minimize edilmesi esasına göre çalışmaktadır.  $U$  fonksiyonu aşağıdaki eşitlikle tanımlanabilir.

$$U = \sum \left( Y_{gözlenen} - Y_{hesaplanan} \right)^2$$

Bu eşitlikte  $Y_{gözlenen}$  deneysel ölçümlerde elde edilen verileri,  $Y_{hesaplanan}$  ise tahmini kararlılık sabitleri kullanılarak hesaplanan fonksiyonu ifade etmektedir. Program hesaplama esnasında kararlılık sabitlerine tahmini değerler vermekte ve her tahmini değer için bir  $U$  değeri hesaplamaktadır.  $U$  değerinin en küçük olduğu kararlılık sabiti sonuç olarak verilmektedir.

Günümüzde kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında değişik prensiplere dayanan bilgisayar programları kullanılmakta ve düzenli olarak yeni programlar geliştirilmektedir (Leggett, 1985, Motekaitis ve Martell, 1982). Bu programlar birbiri ile karşılaştırıldığında hiçbir programın diğerinden daha üstün olmadığı görülebilir (Motekaitis ve Martell, 1988). Programlar ancak bazı detaylar yönünden farklıdır. Bu programlar arasında potansiyometrik verilerden kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında en fazla kullanılanı Martell ve Motekaitis tarafından geliştirilen BEST bilgisayar programıdır (Martell ve Motekaitis, 1988).

#### 4.2.1 BEST Bilgisayar programı

Potansiyometrik titrasyon verilerden denge sabitlerinin hesaplanmasını sağlayan bu programın algoritması kütle denkliklerinin hesabına dayanmaktadır ve kütle denklığı aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir (Martell ve Motekaitis, 1988).

$$T_i = \sum_{j=1}^{NS} e_{ij} \beta_j \prod_{k=1}^i [C_k]^{e_{ij}} \quad (31)$$

Varolan türler içinde  $i$  bileşenini içeren bütün türlerin toplamını ifade eden bu eşitlikte  $e_{ij}$  stokiyometrik katsayıyı,  $\beta_j$  toplam denge sabitini,  $[C_k]$  ise denge sabiti ifadesinde yer alan türlerin konsantrasyonunu ifade etmektedir. Bu eşitlik kullanılarak,  $ML_3$  türünde kompleks oluşturan bir sistem için kütle denklikleri aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

$$\begin{aligned}
H_t &= [H] + \beta_1^H [H] [L] + 2 \beta_2^H [H]^2 [L] \\
L_t &= [L] + \beta_1^H [H] [L] + \beta_2^H [H]^2 [L] + \beta_1 [L] [M] + 2 \beta_2 [L]^2 [M] + 3 \beta_3 [L]^3 [M] \\
M_t &= [L] + \beta_1 [L] [M] + \beta_2 [L]^2 [M] + \beta_3 [L]^3 [M]
\end{aligned}$$

Bu eşitliklerde H, protonu, L, ligandı, M ise metali ifade etmektedir.

Bu kütle denkliklerinden faydalanılarak denge sabiti değerlerinin BEST' te hesaplanması ise aşağıdaki şekilde olmaktadır.

1. Bilinen ve tahmin edilen toplam denge sabiti ifadeleri ( $\beta_i$ ) ve kütle denklikleri kullanılarak titrasyonun her bir noktası için pH hesaplanır.
2. Hesaplanan pH lar ile gözlenen pH lar arasındaki sapmaların karelerinin ağırlıklı toplamı hesaplanır. Bunun için aşağıdaki eşitlik kullanılır.

$$U = \sum w \left( p[H]_{\text{gözlenen}} - p[H]_{\text{hesaplanan}} \right)^2 \quad (32)$$

Burada w hesaplamada pH profilinin eğim bölgelerindeki daha az doğru olan pH değerlerinin etkisini azaltmak için kullanılan ağırlık faktörüdür ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir.

$$w = 1 / (p[H]_{i+1} - p[H]_{i-1})^2 \quad (33)$$

3. Sigma fit minimize edilinceye kadar bilinmeyen denge sabiti ifadelerinin yerine yeni değerler yazılarak hesaplamalar tekrarlanır. pH' daki standart sapmayı ifade eden sigma fit aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$\sigma_{\text{fit}} = (U/N)^{1/2} \quad (34)$$

Burada N ağırlık faktörlerinin toplamını göstermektedir.

$$N = \sum w \quad (35)$$

Bu hesaplamalar sonucunda sigma fit' in minimum olduğu kararlılık sabiti değeri sonuç olarak verilir.



## 5. Sonuçlar ve Tartışma

Yaygın olarak kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında iki yaklaşım bulunmaktadır. Bunlar bilgisayar programları ve grafiksel metotlardır. Otoriteler tarafından bilgisayar programları önerilmesine karşın günümüzde hala grafik metodunun kullanıldığı çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle gelişmekte olan ülkeler tarafından yapılan bu çalışmalar ise eleştirilmektedir.

Grafik metotlarından elde edilen verilerin eleştirilmesinin birkaç nedeni vardır. Bunlar; hesaplama yapılırken çözümlenirken bazı dengelerin ihmal edilmesi, eş zamanlı gerçekleşen dengelerde yetersiz kalmasıdır. Örneğin kompleks oluşum dengelerinde protonlu türlerin kompleks oluşum dengeleri ihmal edilmekte bu da verilerin güvenilirliğini azaltmaktadır. Grafik metodunun eleştirilen en büyük eksikliği ise denge hesabında bütün verilerin kullanılmamasıdır. Bu metotta denge sabiti belirlenirken grafikteki sadece belli noktalardaki ( $\bar{n} = 0,5$  veya  $\bar{n} = 1,5$ ) değerler kullanılır. Diğer noktaların denge sabiti hesabında pek önemi yoktur. Bu noktada yapılan hata bütün deney sonucunu etkilemekte bu da çalışmanın güvenilirliğini azaltmaktadır.

Bilgisayar programları ise ortamda oluşabilecek bütün dengeleri dikkate almakta ve denge sabitlerinin hesaplanmasında elde edilen bütün verileri kullanmaktadır. Bu nedenle denge sabitlerinin hesaplanmasında bilgisayar programları kullanılmalıdır. Bu sayede ülkemizde yapılan çalışmaların güvenilirliği artacaktır.

## Kaynaklar

- Bjerrum, J., Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, Copenhagen, 1941, Haase,.  
Bjerrum, N., Z. Anorg. Chem., 1921, 118, 131.  
Bodlander, G., Storbeck, O., 1902, Z. Anorg. Chem., 31, 1.  
Chalmers, R. A., Chemistry of Complex Equilibria, London, 1970, V. N. R. Company,  
Euler, V., H. Ber., 1903, 1854  
Leggett, D.J., Computational Methods for the Determination of Formation Constants,  
New York and London, 1985, Plenum Press.  
Martell, A.E. ve Hancock, R.D., Metal Complexes in Aqueous Solutions, New York  
and London, 1996, Plenum Press.  
Martell, A.E. ve Motekaitis, R.J., The Determination and Use of Stability  
Constants, USA, 1988, VCH.

- McMasters, D.L and Schaap, W.B., *Indiana Acad. Sci.*, 1958, 67,111  
Motekaitis, R.J., ve Martell, A.E., *Can. J. Chem.*, 1982, 60, 168.  
Pryzt, M., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1928, 172, 147.  
Rossotti, F. ve Rossotti, H., *The Determination of Stability Constants*, New York, 1961, McGraw-Hill Book Company.  
Rydberg, J. and Sullivan, J.C., *Acta Chem. Scand.*, 1959, 13, 186  
Schwarzenbach, G. ve Ackermann, H., *Helv. Chim. Acta.*, 1948, 31, 1029.  
Schwarzenbach, G., Willi, A., and Bach, R.O., *Helv. Chim. Acta.*, 1947, 30, 1303.  
Serjeant, E.P., *Potentiometry and Potentiometric Titrations*, New York, 1984, John Wiley and Sons.  
Sillen, L.G, Dyrssen, D. and Ingri, N., *Acta Chem. Scand.*, 1961, 15, 964  
Sillen, L.G. and Martell, A.E., *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, London, 1964, Chemical Soc.