

T. C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
ECZACILIK FAKÜLTESİ
KÜTÜPHANESİ

4,4'-DİAMINOKARBANİLİD'İN BAKIR(II) KOMPLEKSİNİN POTANSİYOMETRİK İNCELENMESİ

THE POTENTIOMETRIC INVESTIGATION OF 4,4'-DIAMINOCARBANILIDE - COPPER(II) COMPLEX

Nur YARS* - Mürşit PEKİN* - Emre DÖLEN*

SUMMARY

The stability constants of the complex, $[(C_{13}H_{14}N_4O)_2Cu]^{2+}$, which is formed by 4,4'-diaminocarbanilide and Copper(II), are determined potentiometrically for various ionic strengths, by using CALVIN - BJERRUM and IRVING - ROSSOTTI methods, in this work. The overall protonation constant ($\log \beta_4$) is found to be 19,82 for $I=0,01$; 24,50 for $I=0,11$ and 18,74 for $I=0,21$. It has been found that the fourth proton of the ligand is missing when the ionic strength is high. The overall stability constant of the Copper(II) complex ($\log \beta_4$) is found to be 7,55 for $I=0,01$; 16,05 for $I=0,11$ and 7,10 for $I=0,21$. Both the protonation constants and the stability constants first increase, than decrease together with the increase of the ionic strength. This situation can be explained by the result of the various effects caused by the ionic strengths on the dissociation of the species, which are derived from the ligand and which carry various charges.

ÖZET

Bu çalışmada, 4,4'-diaminokarbanilid'in bakır(II) ile oluşturduğu ve formülü $[(C_{13}H_{14}N_4O)_2Cu]^{2+}$ olan kompleksin kararlılık sabitleri CALVIN - BJERRUM ve IRVING - ROSSOTTI yöntemleri kullanılarak potansiyometrik yoldan çeşitli iyonik kuvvetler için tayin edildi. Toplam protonlanma sabiti ($\log \beta_4$), $I=0,01$ için 19,82; $I=0,11$ için 24,50 ve $I=0,21$ için 18,74 olarak bulundu. İyonik kuvvetin yüksek olduğu durumda ligandın dördüncü protonu almadığı saptandı. Bakır(II) kompleksinin toplam kararlılık sabiti ($\log \beta_2$), $I=0,01$ için 7,55; $I=0,11$ için 16,05 ve $I=0,21$ için 7,10 olarak bulundu. Gerek protonlanma sabitleri ve gerekse kararlılık sabitleri iyonik kuvvetin artışı ile birlikte önce artmakta ve sonra azalmaktadır. Bu durum, liganttan türeyen ve farklı yükler taşıyan türlerin disosiyasyonunun iyonik kuvvetten farklı biçimlerde etkilenmesinin bir sonucu olarak açıklanabilir.

* M.Ü. Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı, Nişantaşı/İSTANBUL

GİRİŞ

Simetrik dinitro ve diaminokarbanilidler ilk kez VITTENET ve çalışma arkadaşları tarafından sistematik bir biçimde ve ayrıntılı olarak incelenmişler (1, 2) ve ardından disazo ve azo boyarmaddelerinin sentezlerinde kullanılmaya başlanmışlardır (3). Bu maddeler son kırk yıldır boyarmadde sentezi açısından yeniden gündeme gelmişlerdir (4, 5, 6) ve özellikle 4,4'-diaminokarbanilid substantif azo boyarmaddelerinin yapımında geniş ölçüde kullanılmaya başlanmıştır (1, 7). Karbanilid sistemi içeren simetrik disazoboyarmaddelerinin bakır(II) ile metallendirilmesi yoluyla kolay çözünen ve kuvvetli renkli boyarmaddeler elde edilmiş ve substantifliğin metallendirme ile birlikte arttığı gösterilmiştir (8).

4,4'-diaminokarbanilid, kuaterner amonyum grubu içeren, haslık özellikleri yüksek, suda çözünen ve hipoklorit ile kolaylıkla ağartılabilen kağıt boyalarının (9, 10) ve suda çözünen reaktif azo boyarmaddelerinin (11) yapımında kullanılır.

Son yıllarda gerek çeşitli pigmentler ile boyarmaddelerin ve gerekse çeşitli ilaçların elde edilmesinde kullanılan ve bu açıdan incelenen diaminokarbanilidlerin bakır(II) ile verdikleri komplekslerin oluşumu ve oluşum koşulları spektrofotometrik yöntem ile incelenmiştir (12). VITTENET tarafından 4,4'-diaminokarbanilidin suda çok çözünen beyaz kristaller biçiminde ve $C_{13}H_{14}N_4 \cdot 0.2HCl$ formülünde dihidroklorür oluşturduğu belirtilmektedir (1). Yukarıda belirtilen çalışmada dihidroklorür yerine tetrahidroklorür oluşturduğu kanıtlanmış ve asit sabitleri SPEAKMAN'ın diprotik asitlerin disosiyasyon sabitlerinin tayini için verdiği grafik yöntem (13) kullanılarak tayin edilmiştir (12). SPEAKMAN yöntemi tetraprotik bir asit olan bu maddeye ardışık sabit çiftleri için ayrı ayrı uygulanarak $pK_1=3,548$; $pK_2=3,898$; $pK_3=6,272$ ve $pK_4=7,269$ olarak bulunmuştur. Ayrıca, bakır(II) ile kompleks oluşturması spektrofotometrik olarak $pH=5,25$ de incelenmiş, JOB sürekli değişim yöntemi ile kompleksin bileşiminin Metal/Ligand = 1/2 olduğu bulunmuş ve $I=0,5$ ve $t=20^\circ C$ de çalışılarak iki farklı spektrofotometrik yöntem ile toplam kararlılık sabitleri $\log K=10,95$ ve $\log K=9,99$ olarak bulunmuştur (12).

Bu çalışmada 4,4'-diaminokarbanilidin bakır(II) ile oluşturduğu kompleksin kararlılık sabitleri potansiyometrik yoldan ve çeşitli iyonik kuvvetler için tayin edilmiştir.

DENEL BÖLÜM

4,4'-diaminokarbanilidin elde edilmesi

4,4' - Diaminokarbanilid karşılık olan nitro bileşiğinin indirgenmesi yoluyla elde edildi. Önce 4,4' - dinitrokarbanilid MISTRY ve GUHA'nın yöntemine (14) göre elde edildi. Bunun için 15 g (1/4 mol) üre ile 69,06 g (1/2 mol) p-nitroanilin 250 ml izoamil alkol içinde amonyak çıkışı bitinceye kadar (4 saat süreyle) geri soğutucu altında ısıtıldı. Ele geçen ürün süzülde, çok seyreltik HCl çözeltisi ile yıkanarak reaksiyona girmemiş başlangıç maddelerinden temizlendi ve kurutuldu. Verim 43,5 g (% 83,56) dir. E.N. 310° C olarak bulundu.

4,4'-Dinitrokarbanilidin VITTENET'in yöntemine (1) göre Sn+HCl ile indirgenmesiyle 4,4'-diaminokarbanilid tetrahidroklorür elde edildi (*) Bunun için 20 g 4,4'-dinitrokarbanilid kaynar HCl'li ortamda metalik kalay ile indirgendi, sıcakken süzülde ve kristallenmeye bırakıldı. Çöken beyaz kalay tuzu süzülde, önce alkol ve daha sonra eter ile yıkandı ve suda çözüldü. Tiyoasetamid yardımıyla kalay SnS biçiminde çöktürüldü, süzülde, süzüntü vakumda buharlaştırılarak derişikleştirildi ve ortama 10 ml derişik HCl katılarak kristallenmeye bırakıldı. Çöken beyaz kristaller süzülde ve kurutuldu. Verim 15,7 g (% 61,16) dir. Daha sonra sudan yeniden kristallendirilerek saflaştırıldı.

Elde edilen ürünün denetlenmesi potansiyometrik titrasyon ve IR spektrumunun literatürde (12) verilen ile karşılaştırılması yapıldı.

Kullanılan yöntem ve aletler

4,4' - diaminokarbanilid'in bakır(II) kompleksinin kararlılık sabitleri potansiyometrik olarak CALVIN-BJERRUM yöntemi (15, 16) kullanılarak tayin edildi. Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden IRVING-ROSSOTTI yöntemi (17) yardımıyla ligandın protonlanma sabitleri ve oluşan kompleksin kararlılık sabitleri hesaplandı.

CALVIN-BJERRUM yöntemi titrasyonundan önce ortama kuvvetli bir mineral asidin bilinen aşırısının katılması ve bundan sonra karışımın potansiyometrik olarak titrasyonu üzerine

* Bundan sonra 4,4'-diaminokarbanilid (PDAK) ve 4,4'-diaminokarbanilid tetrahidroklorür de (PDAK.4HCl) biçiminde gösterilecektir.

dayanmaktadır. Dört amin azotu içeren ligandin tetrahidroklorüründe (PDAK.4HCl) bu azotların tümü protonlanmış durumdadır. Ligandin tetrahidroklorürünü içeren çözeltilere asit aşırısı katılıp bu çözeltiler titre edildi. Bu durumda protonlanma sabitlerinin hesaplanmasında sonuç alınamadı. Daha sonra yapılan titrasyonlarda, önce ligand nötralleştirildi ve ardından mineral asit ve metal iyonu katılıp karışım potansiyometrik olarak titre edildi. Ligandin donör atomlarının tümünün protonlanmış olduğu bu durumda izlediğimiz yol literatürde bulunmamaktadır.

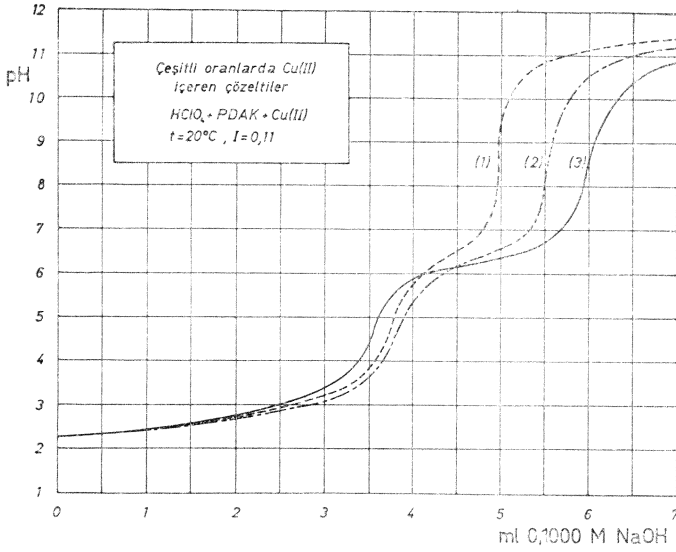
Potansiyometrik titrasyonlar sırasında pH ölçümleri «NEL Model 821» pH-metre ve buna bağlı cam elektrot yardımıyla yapıldı. Büret olarak «Metrohm Multi-Bürette E 485» kullanıldı. Standart 0,1N NaOH çözeltisi «Titrisol Merck Art. 9959» dan hazırlandı. Bakır(II) çözeltisi analitik saflıkta bakır(II) sülfattan hazırlandı ve hazırlanan çözeltinin konsantrasyonu standart 0,1M EDTA çözeltisi ile titre edilerek kontrol edildi.

Potansiyometrik titrasyonlar

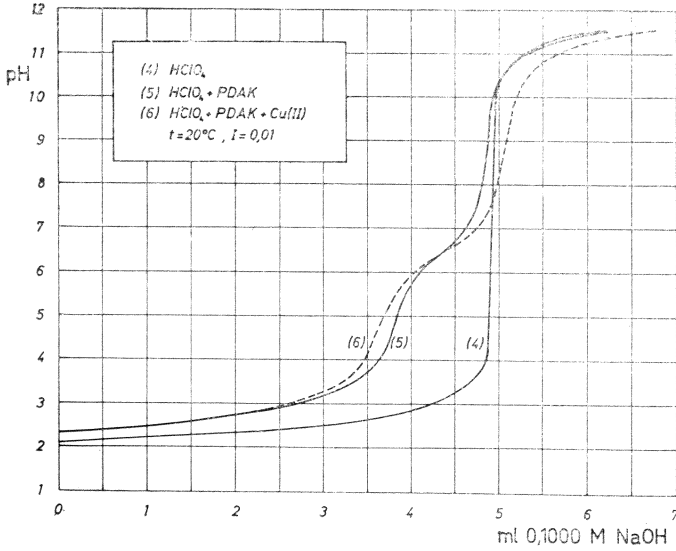
Çeşitli titrasyon karışımları hazırlandı ve bu karışımlar standart 0,1N NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi. Ortama sodyum perklorat çözeltisi katılarak farklı iyonik kuvvetlerde çalışıldı. Titrasyon karışımlarının hazırlanması sırasında ligand çözeltisine sodyum perklorat çözeltisi katıldıktan sonra karışım 0,1N NaOH çözeltisi ile nötralleştirildi, harcanan baz hacmi katılması gereken su hacminden çıkartıldı ve aradaki fark kadar su katıldı. Daha sonra perklorat asidi veya perklorat asidi ve bakır(II) çözeltisi katılıp standart 0,1N NaOH çözeltisi ile titre edildi.

Farklı oranlarda bakır(II) içeren karışımların (Karışım - 1; Karışım - 2 ve Karışım - 3) titrasyon eğrileri (Grafik - 1) de verilmiştir. Titrasyon eğrilerinin incelenmesi, kompleksleşmenin birinci protonun ayrılmasından sonra başladığını ve ikinci protonun ayrılmasından sonra da belirginleştiğini göstermektedir. Titrasyonlar sırasında çözelti meral oranının artışına bağlı olarak azalan pH değerlerinde sarı (pH=4,0 - 2,8), koyu yeşil (pH=6,3 - 5,54), siyah (pH=6,6 - 6,0) renklerini almakta ve daha sonra siyah renkli bir çökelti oluşmaktadır.

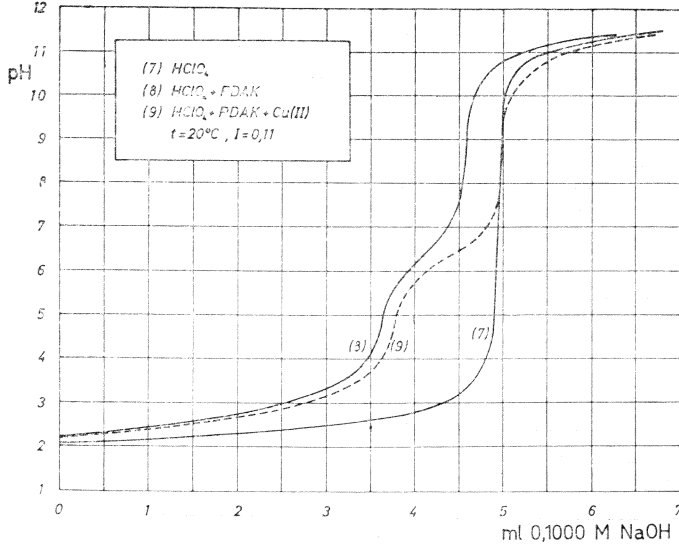
Farklı iyonik kuvvetlerde hazırlanan HClO₄ (Karışım - 4; Karışım - 7 ve Karışım - 10). HClO₄ + PDAK.4HCl (Karışım - 5; Ka-



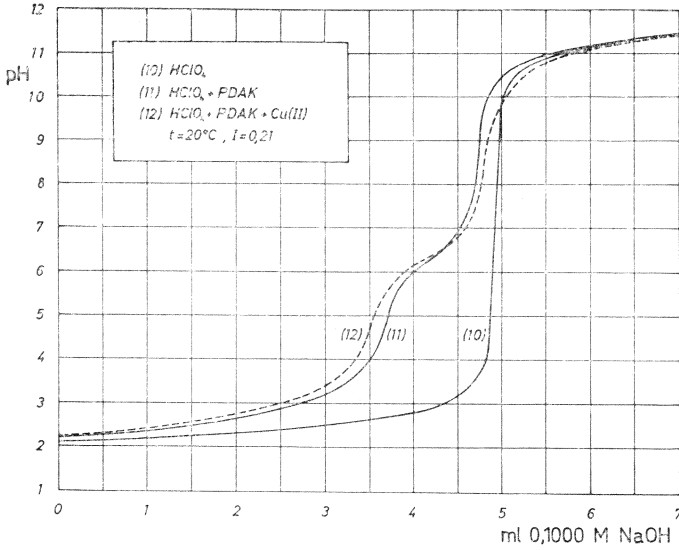
Grafik — 1: Çeşitli oranlarda bakır (II) içeren çözeltilerin potansiyometrik titrasyonu. $[PDAK] = 1.10^{-3}$ M; $[HClO_4] = 1,04.10^{-2}$ M; $[NaClO_4] = 0,1$ M. (1) Metal/Ligand = 1/2; (2) Metal/Ligand = 1/1; (3) Metal/Ligand = 2/1.



Grafik — 2: Potansiyometrik titrasyon eğrileri. (4) $1,04.10^{-2}$ M $HClO_4$; (5) $1,04.10^{-2}$ M $HClO_4$ + 1.10^{-3} M PDAK; (6) $1,04.10^{-2}$ M $HClO_4$ + 1.10^{-3} M PDAK + 5.10^{-4} M Cu (II).



Grafik — 3: Potansiyometrik titrasyon eğrileri. (7) $1,04 \cdot 10^{-2}$ M HClO_4 + 0,1 M NaClO_4 ; (8) $1,04 \cdot 10^{-2}$ M HClO_4 + 0,1 M NaClO_4 + $1 \cdot 10^{-3}$ M PDAK; (9) $1,04 \cdot 10^{-2}$ M HClO_4 + 0,1 M NaClO_4 + $1 \cdot 10^{-3}$ M PDAK + $5 \cdot 10^{-4}$ M Cu (II).



Grafik — 4: Potansiyometrik titrasyon eğrileri. (10) $1,04 \cdot 10^{-2}$ M HClO_4 + 0,2 M NaClO_4 ; (11) $1,04 \cdot 10^{-2}$ M HClO_4 + 0,2 M NaClO_4 + $1 \cdot 10^{-3}$ M PDAK; (12) $1,04 \cdot 10^{-2}$ M HClO_4 + 0,2 M NaClO_4 + $1 \cdot 10^{-3}$ M PDAK + $5 \cdot 10^{-4}$ M Cu (II).

rışım - 8; Karışım - 11) ve $\text{HClO}_4 + \text{PDAK.4HCl} + \text{Cu(II)}$ (Karışım - 6; Karışım - 9 ve Karışım 12) çözeltileri potansiyometrik olarak titre edildi. Çözeltilerin iyonik kuvvetleri NaClO_4 katılarak ayarlandı. İyonik kuvvetlerin hesaplanmasında çözeltide bulunan HClO_4 ile NaClO_4 gözönüne alındı ve öteki bileşenlerden kaynaklanan iyonik kuvvet bunun yanında ihmal edildi. Çözeltilerde $[\text{PDAK.4HCl}] = 0.001 \text{ M}$; $[\text{Cu(II)}] = 0.0005 \text{ M}$; $[\text{HClO}_4] = 0.0104 \text{ M}$ ve $\text{Metal/Ligand} = 1/2$ 'dir. Potansiyometrik titrasyonlara ilişkin titrasyon eğrileri (Grafik - 2), (Grafik - 3) ve (Grafik - 4) de gösterilmiştir.

Protonlanma sabitlerinin bulunması

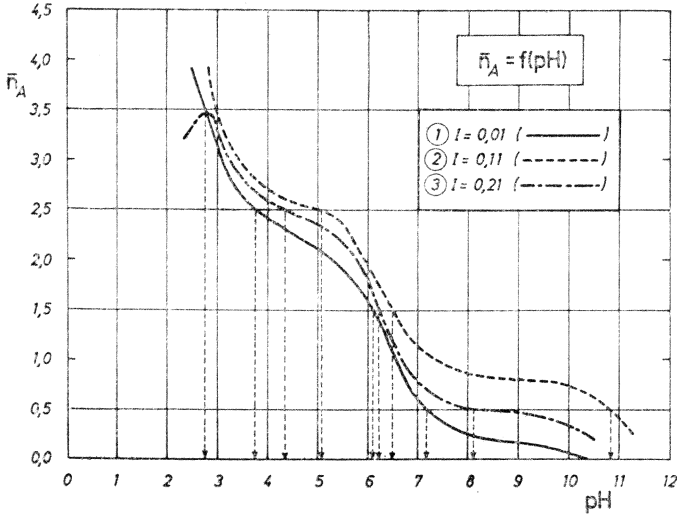
Perklorat asidinin titrasyon eğrileri ile perklorat asidi+ligand karışımının titrasyon eğrileri kullanılarak ligandın çeşitli iyonik kuvvetlerdeki protonlanma sabitleri hesaplandı. Protonlanma sabitlerinin hesaplanmasına IRVING ve ROSSOTTI tarafından verilen,

$$\bar{n}_A = y + \frac{(v_1 - v_2) (N + E^0)}{(V^0 + v_1) T_L^0} \quad (1)$$

formülü kullanıldı ve hesaplamalar bilgisayar yardımıyla yapıldı.

Burada, $y = \text{Ligand moleküllerinin verebileceği proton sayısı } (=0)$; v_1 ve $v_2 = \text{Belirli bir pH değeri için } \text{HClO}_4 \text{ ve } \text{HClO}_4 + \text{ligand karışımı için harcanan standart baz hacmi (ml)}$; $N = \text{Standart bazı çözeltisinin normalitesi (0,1000N)}$; $E^0 = \text{Başlangıçtaki asit konsantrasyonu (0,0104 M)}$; $V^0 = \text{Başlangıç hacmi (50 ml)}$; $T_L^0 = \text{Başlangıçtaki ligand konsantrasyonu (0,001 M)}$ dur.

(Grafik - 2; Eğri - 4 ve 5), (Grafik - 3; Eğri - 7 ve 8) ve (Grafik - 4; Eğri - 10 ve 11) kullanılarak elde edilen \bar{n}_A değerleri yardımıyla çizilen $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafikleri (Grafik - 5) de bu grafiklerden, \bar{n}_A nın $1/2$, $3/2$, $5/2$ ve $7/2$ değerlerine karşılık olan protonlanma sabitleri bulundu. Bulunan değerler ve toplam protonlanma sabitleri (Çizelge - 1) de verilmiştir. Çalışma koşulları altında iyonik kuvvetin yüksek olduğu durumda ($I = 0,21$) ligand dördüncü protonu almamaktadır.

Grafik — 5 : $n_A = f(\text{pH})$ eğrileri.

Çizelge — 1 : Protonlanma sabitleri.

İyonik kuvvet	0,1	0,11	0,21
$\log K_1$	7,18	10,90	8,12
$\log K_2$	6,10	6,55	6,25
$\log K_3$	3,75	5,05	4,37
$\log K_4$	2,79	3,0	—
$\log \beta_4$	19,82	25,50	18,74

Kararlılık sabitlerinin bulunması

Oluşan kompleksin kararlılık sabitlerinin bulunması için daha önce hesaplanan \bar{n}_A değerleri kullanılarak.

$$\bar{n} = \frac{(v_3 - v_2) (N + E^0)}{(V^0 + v_3) \bar{n}_A \cdot T^0_M} \quad (2)$$

formülünden \bar{n} değerleri hesaplandı. Tüm hesaplamalar bilgisayar yardımıyla yapıldı.

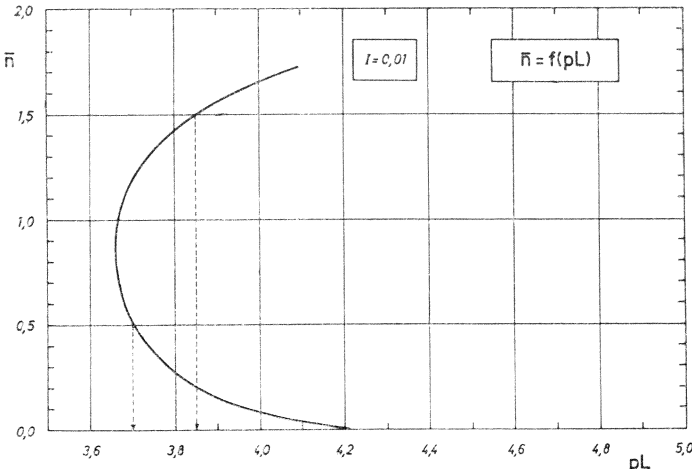
Burada, v_2 ve $v_3 = \text{Göz önüne alınan } \bar{n}_A \text{ değerine karşılık}$ olan pH da $\text{HClO}_4 + \text{ligand karışımı ile } \text{HClO}_4 + \text{ligand} + \text{Cu(II)}$ karışımı için harcanan standart baz hacmi (ml); $T_M = \text{Başlanğıçtaki Cu(II) konsantrasyonu (0,0005 M)}$ dır. Öteki değerler (Formül - 1) de kullanılanların aynıdır. Bulunan \bar{n} değerleri yardımıyla serbest ligand konsantrasyonu,

$$pL = \log \frac{\sum_{j=0}^{j=J} \beta_j^H \left(\frac{1}{\text{antilog } \beta} \right)^j}{T_L^\circ - \bar{n} T_M^\circ} \quad (3)$$

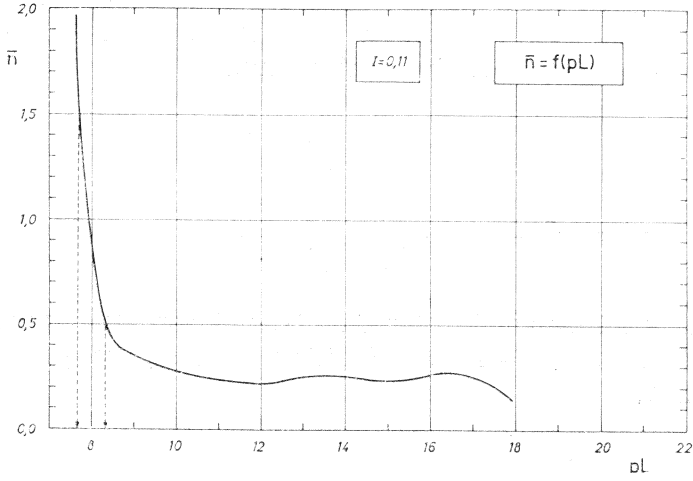
formülünden hesaplandı. Burada, B=pH-metrede okunan değerdir. Bu formül, $j=4$ için $1/\text{antilog } B = [\text{H}^+]$ ve $\beta_0=1$ alınarak açılırsa,

$$pL = \log \frac{1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 + \beta_3[\text{H}^+]^3 + \beta_4[\text{H}^+]^4}{T_L^\circ - \bar{n} T_M^\circ} \quad (4)$$

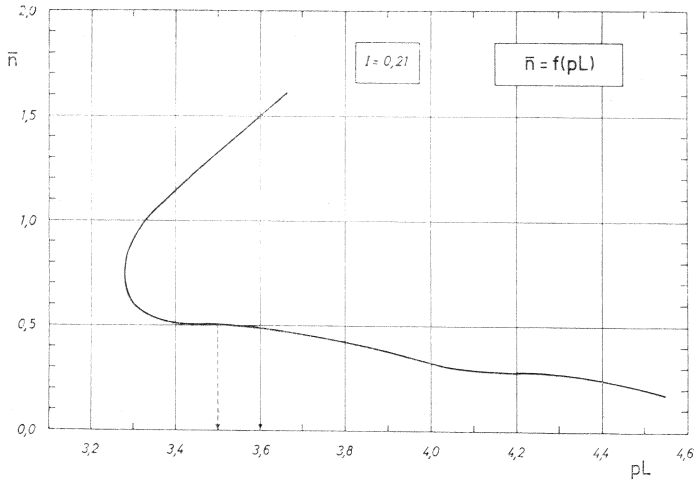
elde edilir. Bu formül β lar yerine (Çizelge - 1) den alınan değerler konularak ($\beta_1 = K_1$; $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$; $\beta_3 = K_1 K_2 K_3$; $\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$) pL değerleri hesaplandı ve $\bar{n} = f(pL)$ grafikleri çizildi. $\bar{n} = f(pL)$ grafikleri (Grafik - 6), (Grafik - 7) ve (Grafik - 8) de gösterilmiştir. Bu grafiklerden $\bar{n} = 1/2$ ve $\bar{n} = 3/2$ değerlerine karşılık olan pL değerleri okundu. Bu değerler oluşum sabitlerinin logaritmalarına eşittir. Bulunan ara basamak ve toplam oluşum sabitleri (Çizelge - 2) de topluca gösterilmiştir.



Grafik -- 6 : $\bar{n} = f(pL)$ grafiği ($I = 0,01$)



Grafik — 7 : $\bar{n} = f(pL)$ grafiği ($I = 0,11$)



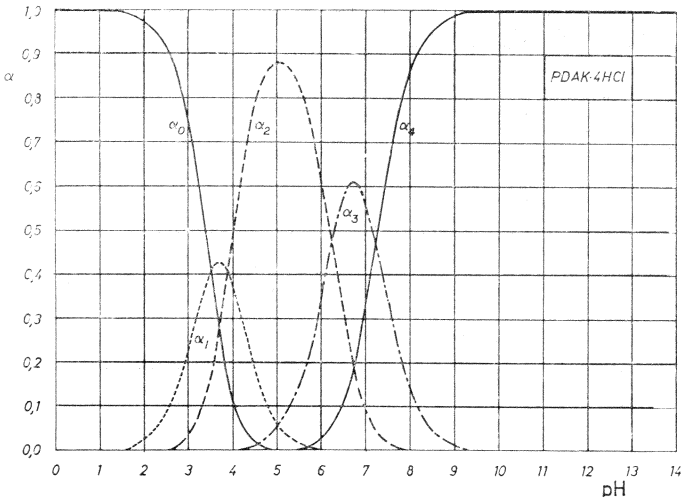
Grafik — 8 : $\bar{n} = f(pL)$ grafiği ($I = 0,21$)

Çizelge - 2 : Cu(II) kompleksinin oluşum sabitleri.

İyonik kuvvet	0,1	0,11	0,21
$\log K_1$	3,70	8,35	3,50
$\log K_2$	3,85	7,70	3,60
$\log \beta_2$	7,55	16,05	7,10
β_2	$3,55 \cdot 10^7$	$1,12 \cdot 10^{16}$	$1,26 \cdot 10^7$

SONUÇ

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinin incelenmesi (Grafik - 1), PDAK.4HCl eğrisi ile PDAK.4HCl + Cu(II) eğrisinin birinci protonun nötralleşmesinden sonra ayrılmaya başladığını (pH~2,5) ve bu ayrılmanın ikinci protonun nötralleşmesinden sonra (pH~3,0) belirginleştiğini göstermektedir. Buna göre, kompleks oluşumu ikinci protonun ayrılmasından sonra önemli oranda artmaktadır. Ligandın tetrahidroklorürünün (PDAK.4HCl) disosiyasyonundan oluşan türlerin bağıl bolluklarının pH'a bağlı olarak değişimi (Grafik - 9) da verilmiştir. Grafiğin çiziminde literatürde verilen asit sabiti değerleri kullanılmıştır (12).



Grafik — 9 : PDAK.4HCl'in disosiyasyonundan oluşan türlerin bağıl bolluklarının pH'a bağlı olarak değişimi. $\alpha_0 = H_4PDAK^{4+}$; $\alpha_1 = H_3PDAK^{3+}$; $\alpha_2 = H_2PDAK^{2+}$; $\alpha_3 = HPDAK^+$; $\alpha_4 = PDAK$ ($pK_1 = 3,548$; $pK_2 = 3,898$; $pK_3 = 6,272$; $pK_4 = 7,269$)

Değişik oranlarda metal içeren çözeltilerin titrasyonu (Grafik - 1) sırasında ortaya çıkan renk değişimleri ve bunların pH ları (Çizelge - 3) de gösterilmiştir.

Çizelge — 3 : Titrasyon sırasındaki renk değişimleri.

Renk	Metal/Ligand		
	1/2	1/1	2/1
Koyu sarı	4,0	3,5	2,8
Sarımsı yeşil	5,7	5,0	4,5
Koyu yeşil	6,3	5,8	5,5
Siyahlaşma	6,6	6,3	6,0
Bulanma ve çökme	6,5	6,4	6,1

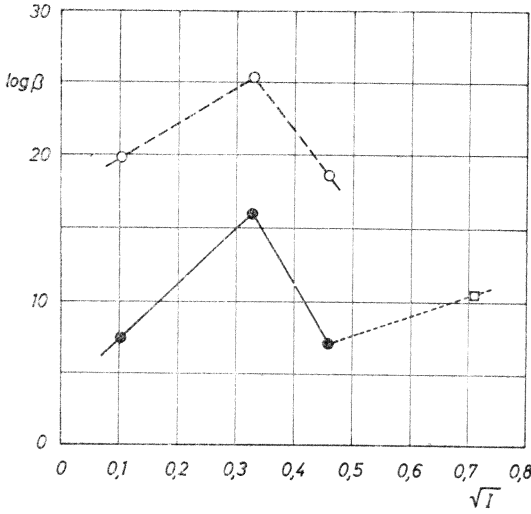
(Çizelge - 3) den görüldüğü gibi, metal oranının ortalaması ile renklerin oluştuğu pH değerleri ve çökmenin başladığı pH düşmektedir. Farklı renklerin, liganddan türeyen protonlu türlerin oluşturdukları ara komplekslerden kaynaklandığı söylenebilir.

Aynı renk değişimleri Metal/Ligand oranı 1/2 olan çözeltilerin farklı iyonik kuvvetlerde yapılan titrasyonlarında da ortaya çıkmakta (Grafik - 2; 3 ve 4) ve iyonik kuvvetin artmasıyla birlikte 0,5 pH birimlik bir düşme göstermektedir.

Protonlanma sabitlerinin tayininde (Çizelge - 1) iyonik kuvvetin yüksek olduğu durumda ($I=0,21$) $\bar{n}_A=3,5$ için bir değer elde edilememekte (Grafik - 5) yani dördüncü proton alınmaktadır. Protonlanma sabitleri iyonik kuvvetin artışıyla birlikte önce artmakta ve sonra azalmaktadır. Bu durum, aktiflik katsayılarının iyonik kuvvetin artışıyla birlikte önce birden küçük kalarak azalması ve sonra bir minimumdan geçerek birden büyük değerler almasıyla açıklanabilir (18). Aktiflik katsayılarındaki bu değişim denge sabitlerini ters yönde etkilemektedir. Protonlanma sabitlerinin iyonik kuvvetin kareköküne göre değişimi (Grafik - 10) da gösterilmiştir.

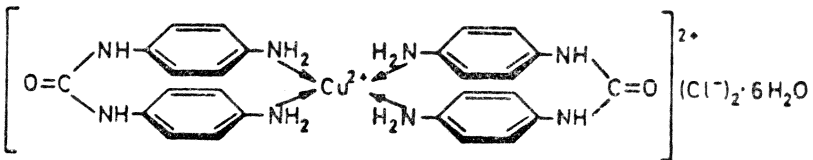
Kompleksin oluşumu sabitlerinin tayininde (Çizelge - 2) iyonik kuvvetin etkisi protonlanma sabitlerindeki paralel bir yol izlemektedir. Düşük ($I=0,01$) ve yüksek ($I=0,21$) iyonik kuvvetlerde elde edilen oluşum eğrileri (Grafik - 6 ve 8) biçim olarak birbirine benzemekte ve K_2 değerleri K_1 değerlerinden büyük

olmaktadır. Bu durum sık rastlanan bir durum olamamakla birlikte literatürde çeşitli örnekleri vardır (19). Orta düzeydeki iyonik kuvvette ise (Grafik - 7) bu durum ortaya çıkmamaktadır. Bu durum, ligandan türeyen ve farklı yükler taşıyan türlerin disosiyasyonunun iyonik kuvvetten farklı biçimlerde etkilenmesinin bir sonucu olarak açıklanabilir. Toplam oluşum sabitlerinin iyonik kuvvetin kareköküne göre değişimi (Grafik - 10) da gösterilmiştir. Grafik üzerinde $I=0,5$ için spektrofotometrik yöntem ile bulunan toplam kararlılık sabitleri de gösterilmiştir.



Grafik — 10 : Toplam protonlanma ve toplam oluşum sabitlerinin iyonik kuvvetin kareköküne göre değişimi. ● = toplam oluşum sabitleri; □ = spektrofotometrik olarak bulunmuş olan toplam oluşum sabiti ($\log K_{\text{ort}} = 10,47$).

Oluşan kompleksin bileşiminin Metal/Ligand=1/2 olduğu, su ve bilinen organik çözücülerde çözünmediği, mineral asitlerde bozunarak çözüldüğü ve 190°C de gaz çıkışı ile bozunduğu ve aşırı klorür içeren çözeltilerden çöken kompleksin yapısının aşağıdaki gibi olduğu daha önceki bir çalışmada gösterilmiştir (12).



KAYNAKLAR

1. Vittenet, H. : *Bull. Soc. Chim.*, [3] 21, 148-158 (1899).
2. Offret, A. ve Vittenet, H. : *Bull. Soc. Chim.*, [3] 21, 788-797 (1899).
3. a) *Beilstein*, 13, 48 (BAYER, DRP 134 932; C., 1902 II, 1023)
b) *Beilstein*, 13, 101 (BASF, DRP 46737, 47902, 50582; *Frdl.*, 2,450-453)
c) *Beilstein*, 131, 32 (BAYER, DRP 216685, 268188, 290437; C., 1910 I,215; 1914 I,315; 1916 I,494. BASF, DRP 286147; C., 1915 II,512. AGFA, DRP 295948; C., 1917 II,296)
d) *Beilstein*, 13 II,52 (I. G. Farbenind., DRP 446496; *Frdl.*, 15, 494)
4. CIBA Ltd. : *Swiss* 263283, Nov. 16, 1949; C.A., 44, 4029 f (1950).
5. Brunner, A. (CIBA Ltd.) : U.S. 2503797, Apr. 11, 1950. *Brit.* 639021, June 21, 1950; C.A., 44, 6882 a (1950).
6. CIBA Ltd. : *Swiss* 268932, Aug. 1, 1950; C.A., 45, 2221 d (1951).
7. Krepelka, V. ve Rais, J. : *Collection Czech. Chem. Commun.*, 15, 412-432 (1950); C.A., 45, 6845 e (1951).
8. Krepelka, V. ve Rais, J. : *Bull. intern. acad. tchéque*, 52, 543-544 (1951); C.A., 49, 9931 a (1955).
9. Jefferies, P.J. ve Crounse, N.N. (Sterling Drug Inc.) : U.S. 3996282, 07 Dec. 1976; C.A., 89, 112303 v (1978).
10. Jefferies, P.J. ve Crounse, N.N. (Sterling Drug Inc.) : U.S. 4103092, 25 Jul 1978; C.A., 90, 105604 m (1979).
11. Niewiarowska-Gierdo, G., Granosik, J., Kopec, K., Drabik-Drabicki, A. ve Zimmicki, J. : *Pol. PL* 115066, 31 Jul 1982; C.A., 99, 24022 d (1983).
12. Dölen, E. : *Diaminokarbanilidlerin Bakır (II) Komplekslerinin incelenmesi*. (Yayınlanmamış doçentlik tezi). İstanbul, 1978.
13. Speakman, J.C. : *J. Chem. Soc.*, 1940, 855-859.
14. Mistry, S.M. ve Guha, P.C. : *J. Indian Chem. Soc.*, 7, 793-797 (1930).
15. Bjerrum, J. : *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*. P. Haase and Son, Copenhagen, 1941.
16. Freiser, H., Charles, R.G. ve Johnstone, W.D. : *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1383 - 1385 (1952).
17. Irwing, H.M. ve Rossotti, H.S. : *J. Chem. Soc.*, 1953, 3397-3405; 1954, 2904 - 2910.
18. Berkem, A.R. : *Elektrolit Teorileri*. İ.Ü. Fen Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1965.
19. Martell, A.E. ve Calvin, M. : *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J. 1956, s. 151.

(Received March 21, 1987)