

## ALTIN İÇİN Cu(II) KULLANILARAK OKSİDATİF KENETLENMEYE DAYANAN SPEKTROFOTOMETRİK BİR TAYİN YÖNTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ

GÜLBİN ERDOĞAN<sup>1\*</sup>, EMRE DÖLEN\* ve HİLMİ İBAR\*\*

\*Marmara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Haydarpaşa-Üsküdar / İSTANBUL

\*\*Trakya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, EDİRNE

e-mail: [gulbiner@yahoo.com](mailto:gulbiner@yahoo.com)

Tel: 0 216 414 29 62 -1163;

Fax: 0 216 345 29 52

**Özet:** Bu çalışmada m- ve p-fenilendiaminlerin Cu(II) ve Au(III) ile verdiği reaksiyonlar spektrofotometrik ve potansiyometrik olarak incelenerek bir tayin yönteminin geliştirilmesi amaçlanmıştır. m- ve p-fenilendiamin karışımları ile Cu(II) ve Au(III)'ün verdiği reaksiyonlar sonucunda kompleksleşme üzerinden giden bir oksidasyon olduğu, bu oksidasyon sonucunda aminler arasında bir diazo bileşiği oluşurken Cu(II)'nin elementel hale Au(III) ün ise Au(I) basamağına indirgendiği görülmüştür. Ayrıca Cu(II) ile aminlerin verdikleri reaksiyonların oluşum koşulları incelenerek, reaksiyonun meydana geldiği pH aralığı, reaksiyonların oluşum süreleri ve bu metallerle aminlerin tam olarak reaksiyona girebilmesi için gerekli olan mol oranları bulunmuştur. Deneylerden elde edilen sonuçlardan Cu(II) ve Au(III)'ün aminlerle oluşturdukları oksidatif bağlanma ürünlerinin mol oranları; Cu(II)/(m+p)fenilendiamin = 1 / 2 ; Au(III) / (m+p)fenilendiamin = 1 / 2 olarak bulunmuştur.

Spektrofotometrik ve potansiyometrik olarak yapılan bu deneyler sonucunda yeni basit bir spektrofotometrik tayin yönteminin temelleri ortaya konmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Spektrofotometre, potansiyometre, m- ve p-fenilendiamin, Cu(II), Au(III)

## DEVELOPMENT OF SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION METHOD OF GOLD BY OXIDATIVE COUPLING

**Abstract:** In this study, m- and p-phenylenediamine's reactions which were in the presence of Cu(II) and Au(III) ions were investigated using spectrophotometric and potentiometric method. The results of the reactions between Cu(II) and Au(III) and m- and p-phenylenediamine mixtures it was found out that, there is an oxidation by means of complexation. And as a result of oxidation, a diazo compound occurred from amines and Cu(II) were reduced to elemental form, Au(III) was reduced to Au(I). Also the formation conditions of the reactions of these metals with amines were investigated, the pH range that the reactions takes place, time needed for the formation of the reactions and the mol ratios needed for the complete reaction of the metals with amines. Mole ratios are calculated as:  $\text{Cu(II)} / (\text{m+p})\text{phenylenediamine} = 1 / 2$ ;  $\text{Au(III)} / (\text{m+p})\text{phenylenediamine} = 1/2$

As a result of these spectrophotometric and potentiometric experiments, the basis of a new and easy determination method for Au(III) brought up.

**Key Words:** Spectrophotometer, potentiometer, m- ve p- phenylenediamine, Cu(II) and Au(III).

\*Anlatım esnasında m-fenilendiamin; MFD, p-fenilendiamin; PFD ve (m+p) fenilendiamin ise MPFD şeklinde kısaltılmış olarak yazılmıştır.

### Giriş

Düşük konsantrasyonlarda altın içeren çözeltilerde altın miktarının basit ve duyarlı bir yöntemle tayini büyük önem taşımaktadır.

Altın tayini için birçok yöntem geliştirilmiş olup, bunlar arasında çeşitli spektrofotometrik(Fujita, vd. 1999, Gowda ve Ramappa 1976, Mishra, vd.1989) ve potansiyometrik yöntemler de mevcuttur ve bu yöntemlerde çok fazla reaktif ve özel ekipmanlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu konuda geliştirilmiş olan yöntemler genel olarak altın

komplekslerinin oluşturulması(Cotton ve Wilkinson 1962, Durrant 1966) ve bunların belirli bir dalga boyunda absorpsiyonlarının ölçülmesine dayanmaktadır. Bu amaçla çeşitli organik maddeler, schiff bazları ve genellikle renkli olmaları nedeniyle azo boyarmaddeleri kullanılmaktadır (Zuotao ve Qiheng, 1992).

(Robertus ve Levin, 1968) susuz ortamda Ag(I) iyonlarının yükseltgen etkisiyle m- ve p- fenilendiaminlerin bir kenetlenme ürünü verdiğini göstermişlerdir. Bunun ışığında Ag(I) ile Cu(II) ve Au(III) iyonları ile aynı grupta olduğu için m- ve p-fenilendiaminle Cu(II) ve Au(III) ünde aynı reaksiyonu verebilecekleri ve bu sebeplerden dolayı da altın için seçimliliği yüksek, duyarlı ve basit bir spektrofotometrik tayin yöntemi geliştirilebileceği düşünülmüştür.

### **Analitik Kimyası**

Altın tayini için spektrofotometrik, alevli atomik absorpsiyon spektrometri yöntemi(FAAS) ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometri yöntemi(GFAAS) ve indüktif eşlemeli plazma-kütle spektrometrisi(ICP-MS) gibi farklı enstrümantal yöntemler mevcuttur.

UV-VIS spektrofotometrik metodlar bunlara göre basit, hassas, kabul edilebilir ve çok çeşitlidir (Pourreza ve Rastegarzadeh, 2001, Dölen 1991).

Altın hemen hemen her zaman metal olarak tayin edilir ve genellikle uygulanan indirgeyici ajanlar kükürtdioksit, oksalik asit ve demir sülfattır. Çözeltide serbest nitrit asidinin (Robertus ve Levin, 1968) veya azot oksitlerin hiç olmaması gerekmektedir. Bu tür girişim yapıcı maddeler genellikle derişik sülfat asidi ile veya derişik HCl ile tekrar tekrar buharlaştırma ve daha sonra su ile seyreltme işlemleri ile uzaklaştırılır. Bu sebeplerden dolayı, indirgeyici ajan olarak hidrokinon kullanılan bir metod geliştirilmiştir. 1,2 mol/L klorür asidindeki çökmenin hızlı olması ve soğukta 2 saat sonunda tamamlanmış olması, altının kolayca filtre edilebilir olması ve platin metallerinin absorbe olmasının ihmal edilebilir düzeyde olması bu metodun avantajıdır. Hidrokinon, potasyum iyodür, askorbik asit ve potasyum siyanürü kullanan titrimetrik metodlar ve SnCl<sub>2</sub>, SnBr<sub>2</sub>, tetrafenilarsonyumklorür, o-toluidin, rodanin veya rodamin-B reaktifleri kullanılan kolorimetrik metodlardan pek çoğunun kullanımı, diğer metal iyonları ile girişim meydana gelmesinden dolayı sınırlıdır (Gündüz, 1993).



etkisi incelenmiş bir tek potasyum persülfat'la yapılan deneyde absorbans değerinde 10 katı şeklinde bir artış olduğu görülmüştür.

Au(III) ve Cu(II)'nin spektrofotometrik tayini için geliştirilen yöntemlerden bir tanesi de bazı azostiren schiff bazlarının kullanılmasıyla renkli komplekslerin oluşturulmasına dayanmaktadır(Hutton ve Irwing, 1980). Bu çalışmada azostiren schiff bazı olarak  $\beta$ -2-hidroksi-benzil-2-hidroksiazostiren kullanılmıştır. Farklı pH' larda ve dalga boylarında (M:L) oranları tespit edilmiştir. Cu(II) ve Au(III)'le oluşan komplekslerin (1:1) ve (1:2) (M:L) oranlarında oluştuğu tespit edilmiştir(Moustafa, vd., 1991).

Boyarmadde olan rhodanin ve rhodamin-B kullanılarak Au(III) ve Cu(II)'in iyonlarının spektrofotometrik tayini için geliştirilen metodlar oldukça yaygındır(Pourreza ve Rastegarzadeh, 2001). Metallerin spektrofotometrik tayinlerinde onların oksidasyonu ile renklenmiş katyon radikalleri (genellikle kırmızı, pembe  $\lambda_{max} = 500-550$  nm) ya da ortak iyonları ile oluşmuş kompleksleri olan fenotiyazin türevleri kullanılmıştır. Basit ve hassas spektrofotometrik metodlardan bir tanesi de asidik bir boya olan phloxin varlığında thiamin ligandının Au(III) ile verdiği kompleks oluşumu üzerine temellenir. Oluşan kompleks  $\lambda = 570$  nm'de maksimum absorbans vermiş ve mol oranı job yöntemine göre (1:2) (M/L) olarak bulunmuştur (Nemcova, vd. 1990 ).

Bir başka spektrofotometrik tayin yöntemide Au(III)'le 9 çeşit amidinin spektrofotometrik tayinidir. Çeşitli organik çözücüler kullanılarak kloroform içine ekstrakte edilmiş, Au(III) tayin edilmiştir (Yıldız ve Genç, 1993).

## Materyal ve Metod

**Kimyasal Maddeler:** m- ve p- fenilendiamin,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $HClO_4$ ,  $HCl$ ,  $CHCl_3$ , standart 0.1 N NaOH çözeltisi “ Titrisol Merck Art 9992”: Merck,  $HNO_3$  : Carlo Erba olup, saf Au piyasadan temin edilmiştir.

**Cihazlar:** Shimadzu AX-200 terazi, Radiometer TIM-800 Titration Manager, ABU901 Autobürette, HI 1131B kombine pH elektrodu, Shimadzu UV-1601 visible spectrophotometer, Epson LX300 printer, GFL 2004 Destile su cihazı.

## Stok Çözeltilerin Hazırlanması

Cu(II) çözeltisi 0,01 mol/L olacak şekilde destile su kullanılarak hazırlandı.

Tartımı bilinen % 99.99'lük saf Au kral suyunda çözüldü, buhar banyosunda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. HNO<sub>3</sub>'ün uzaklaştırılması amacıyla birkaç kez HCl ile tekrar buharlaştırma işleminden sonra konsantrasyonu 0,01 mol/L olacak şekilde destile su kullanılarak hazırlandı (Pourreza ve Rastegarzadeh, 2001).

**Reaksiyon oluşumunun ortamın pH na bağımlılığını incelemek amacıyla;** 25 mL 0,002 mol/L MPFD\* + 25 mL 0,001 mol/L Cu(II) ve Au(III) için ayrı ayrı pH=1 den pH=10 a kadar bir dizi çözelti hazırlanarak, spektrumları Shimadzu UV-1601 visible spectrophotometer ile alındı. Aşağıda Tablo 1'de MPFD\*+Cu(II), MPFD\*+Au(III) üçlü sistemlerinin pH a bağlı olarak A değişimleri verilmiştir.

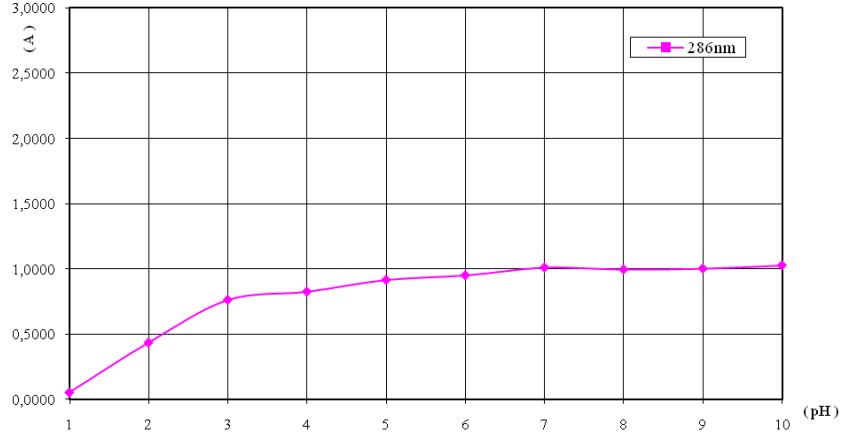
\*Anlatım esnasında m-fenilendiamin; MFD, p-fenilendiamin; PFD ve (m+p) fenilendiamin ise MPFD şeklinde kısaltılmış olarak yazılmıştır.

**Tablo1.** MPFD+Cu(II), MPFD+Au(III) üçlü sistemlerinin pH a bağlı olarak A değişimleri

| pH | MPFD*+Cu(II)             |                          | MPFD*+Au(III)            |                          |
|----|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|    | $\lambda=290\text{nm A}$ | $\lambda=535\text{nm A}$ | $\lambda=290\text{nm A}$ | $\lambda=552\text{nm A}$ |
| 1  | -                        | 0,098                    | -                        | -                        |
| 2  | -                        | 0,556                    | -                        | -                        |
| 3  | -                        | 1,118                    | -                        | -                        |
| 4  | 0,019                    | 1,323                    | 2,370                    | 0,973                    |
| 5  | 0,029                    | 1,461                    | 2,436                    | 1,229                    |
| 6  | 0,161                    | 1,719                    | 2,516                    | 1,357                    |
| 7  | 0,608                    | 2,151                    | 2,561                    | 1,383                    |
| 8  | 0,723                    | 2,450                    | 2,524                    | 1,372                    |
| 9  | 0,823                    | 2,799                    | -                        | -                        |
| 10 | 0,853                    | 2,799                    | -                        | -                        |

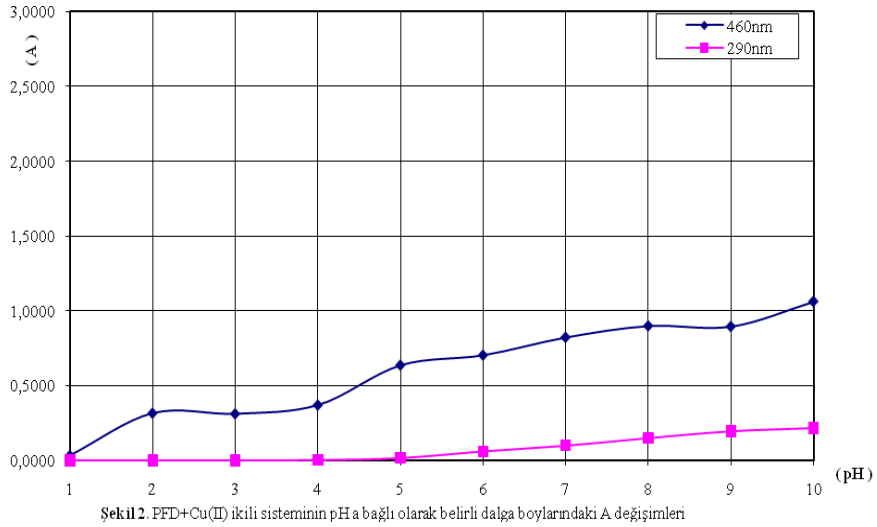
## SONUÇ VE TARTIŞMA

Cu(II) iyonunun MFD\* ile reaksiyonundan absorbans değişimi ( $\lambda=286\text{ nm}$ ) pH=3 ten sonra azalarak pH=7 den itibaren sabit kalmaktadır (Şekil 1). Reaksiyon pH=6 dan sonra mavi-yeşil bir kompleksleşme oluşumu göstermektedir.



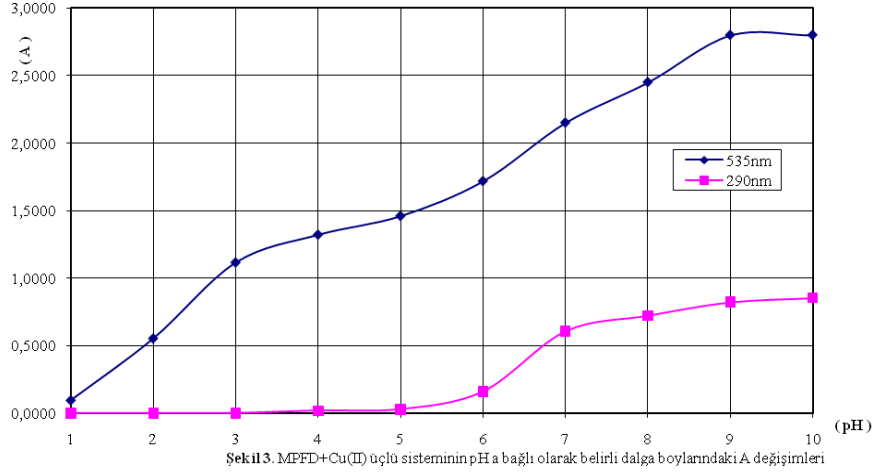
Şekil 1. MFD+Cu(II) ikili sisteminin pH'a bağlı olarak belirli dalga boyundaki A değişimi

Cu(II) iyonunun PFD\* ile reaksiyonunda absorptans ( $\lambda=460$  nm) pH=3-4 aralığında ve pH > 7 bölgesinde sabit kalmaktadır (Şekil 2). Bu durum ise amin gruplarının tuttukları protonlardan, birincisinin pH=4 ve ikincisinin pH=7 civarında ayrılmasına bağlanabilir.

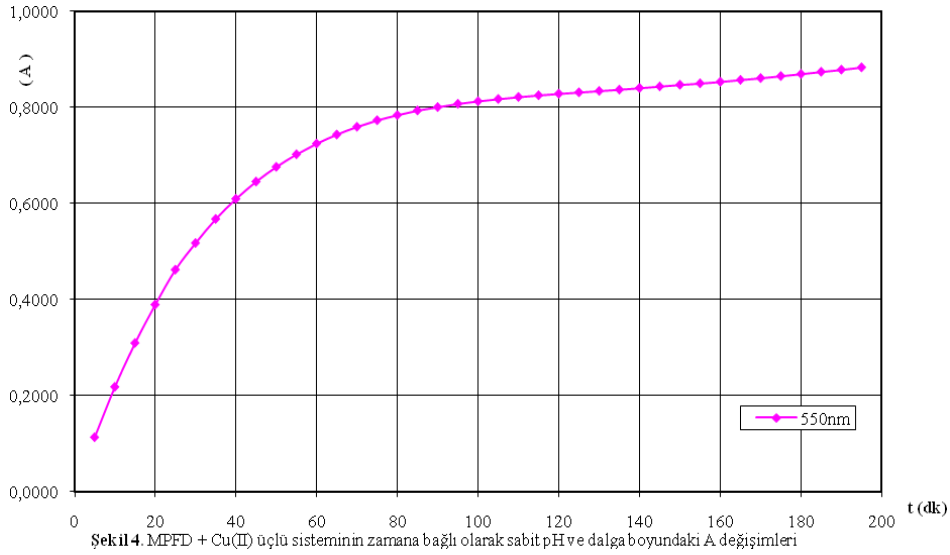


Şekil 2. PFD+Cu(II) ikili sisteminin pH'a bağlı olarak belirli dalga boylarındaki A değişimleri

Cu(II) iyonunun MPFD\* karışımı ile reaksiyonunda ise absorptans ( $\lambda=290$  nm) pH=7-9 bölgesinde sabit kalmaktadır (Şekil 3). Buna göre bakırın iki amin karışımı ile reaksiyonu pH > 5 bölgesinde tam olarak ortaya çıkmaktadır.

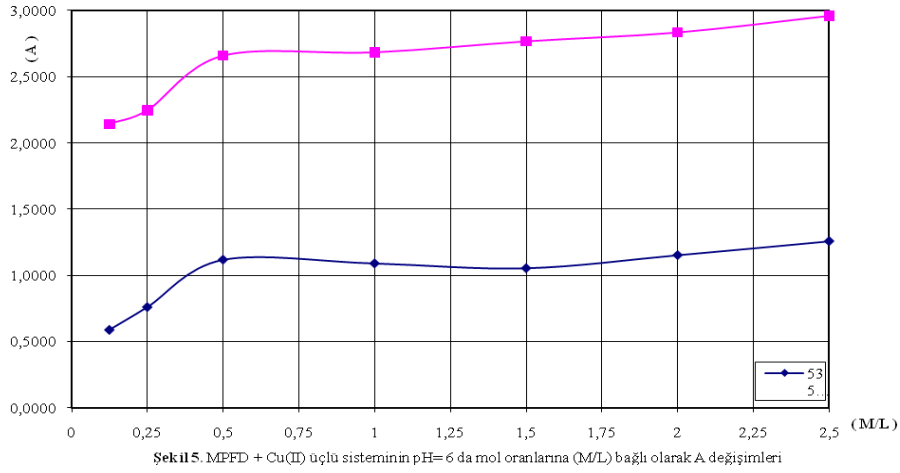


pH=7 de reaksiyonun tamamlanma süresi incelendiğinde Cu(II) iyonu PFD karışımının absorptansının ( $\lambda=460$  nm) 40 dakikadan sonra yavaşlayarak 100 dakikaya kadar yükselen absorptans değerleri vererek devam ederken, buna karşılık pH=6 da Cu(II) ile MPFD\* karışımının ( $\lambda=550$  nm) absorptansının 80 dakika sonra sabit kaldığı (Şekil 4.) yani reaksiyonların bu süreler sonucunda tamamlandığı görülmektedir.



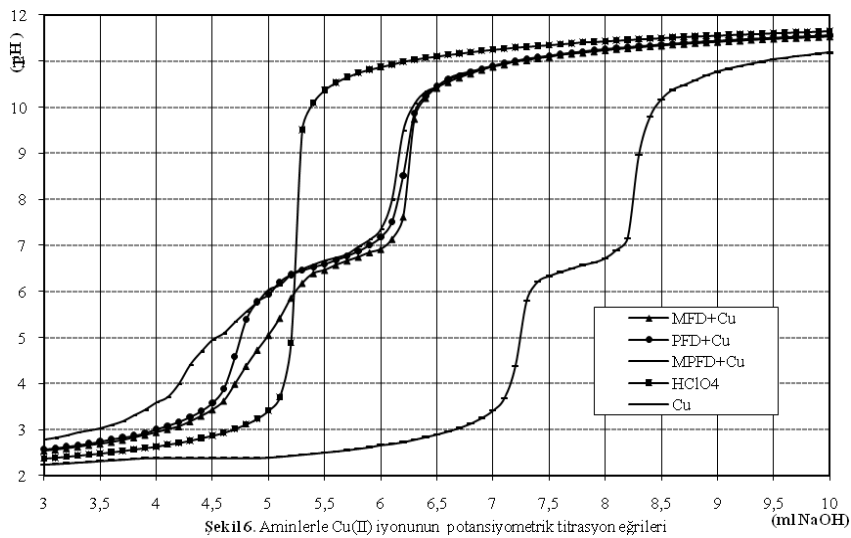
Cu(II) ile reaksiyona giren aminlerin mol oranlarının belirlenmesinde absorptans eğrisinin ( $\lambda=535$  nm),  $[1\text{Cu}/(1\text{MFD}^*+1\text{PFD}^*)] = 0.5$  noktasından sonra sabit kaldığı görülmektedir (Şekil 5). Buna göre bir Cu(II) iyonu ile bir MFD\* ve bir PFD\* reaksiyona girmektedir.





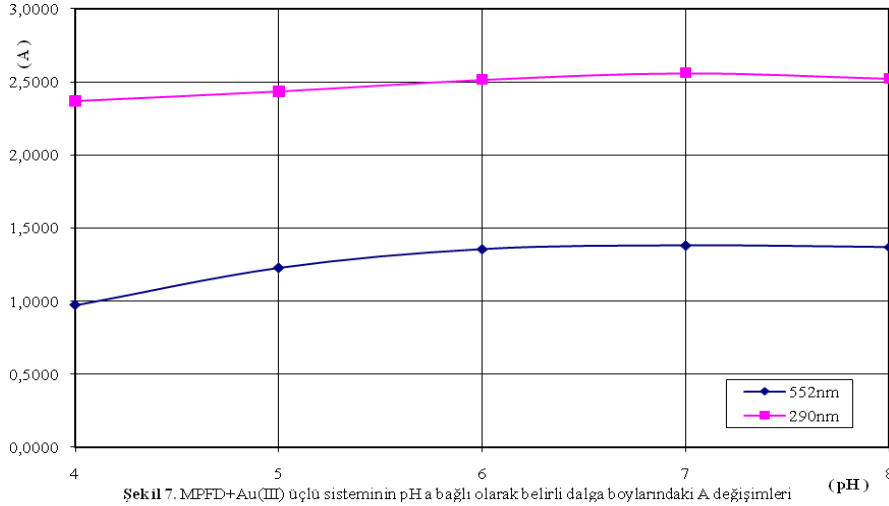
Şekil 5. MPFD + Cu(II) üçlü sisteminin pH=6 da mol oranlarına (M/L) bağlı olarak A değişimleri

Potansiyometrik titrasyon grafiklerinin (Şekil 6) incelenmesinde Cu(II) iyonunun hidrolizinden kaynaklanan 6 proton ayrılması söz konusudur. Ortamda aminlerin varlığında Cu(II) nin hidrolizi bastırılmaktadır. Bunun anlamı Cu(II) varlığında aminlerle kompleksleşmesi veya reaksiyona girmesidir. MFD\*+ Cu(II) varlığında daha fazla miktarda proton serbest kalmakta buna karşılık PFD\*+ Cu(II) ve MPFD\*+Cu(II) karışımları durumunda serbest kalan proton miktarı aynı olmaktadır. Bu durum MFD\* + Cu(II) durumunda Cu(II) nin hidrolizini kısmen bastırdığını, MPFD\* + Cu(II) durumunda PFD\* + Cu(II) karışımı ile aynı baz sarfiyatının olması MFD\* nin reaksiyona girdiğini göstermektedir. Buna göre karışım durumunda 2 proton ayrılması görülmektedir.



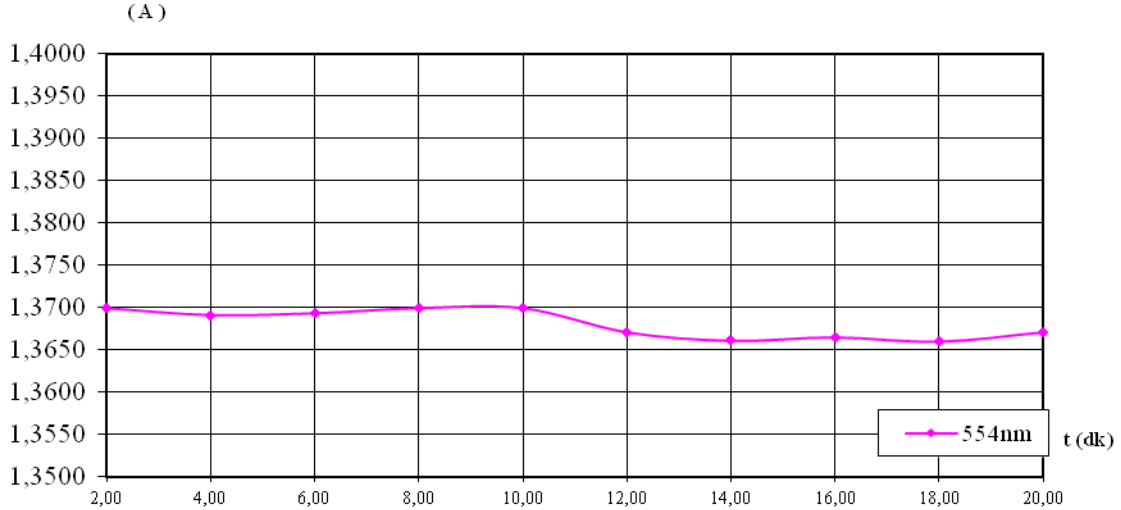
Şekil 6. Aminlerle Cu(II) iyonunun potansiyometrik titrasyon eğrileri

Au(III) iyonunun MPFD\* ile reaksiyonunda absorbans ( $\lambda=552$  nm) de pH=5 ten sonra sabit kalmaktadır (Şekil 7). Reaksiyon başlangıcında MPFD\* ilavesiyle birlikte derhal kırmızımsı siyah karışımı bir renk ortaya çıkmaktadır. Bu durum Au(III) ile MPFD\* arasında kompleks oluşumunu göstermektedir.



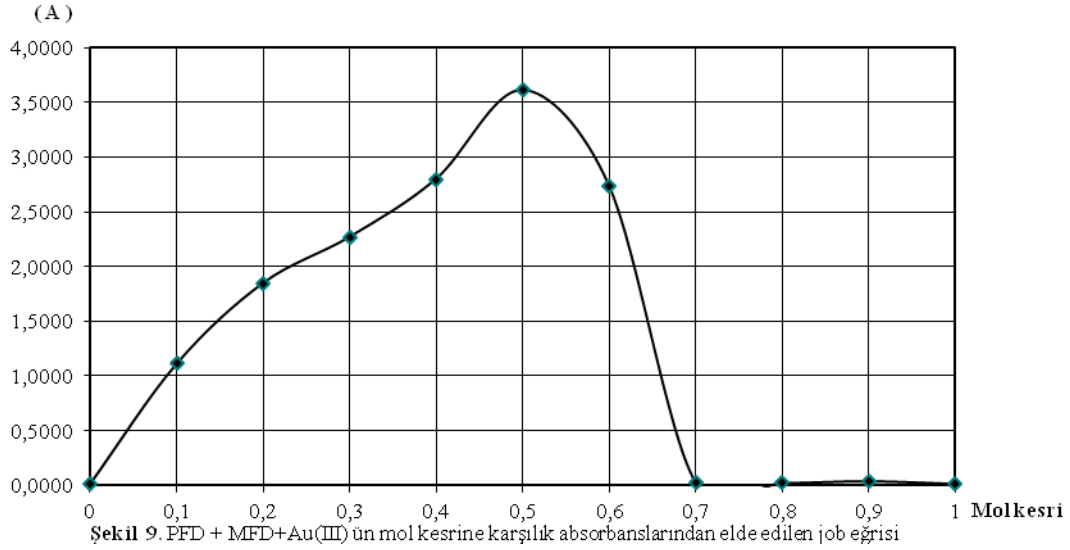
Şekil 7. MPFD+Au(III) üçlü sisteminin pH a bağlı olarak belirli dalga boylarındaki A değişimleri

pH=6 da reaksiyonun tamamlanma süresi incelendiğinde Au(III) iyonu ile MPFD\* karışımının absorbansının ( $\lambda=554$  nm) reaksiyonun başlangıcından itibaren pH=2-10 arasında (Şekil 8) sabit kaldığı yani reaksiyonun hemen oluştuğu görülmektedir.

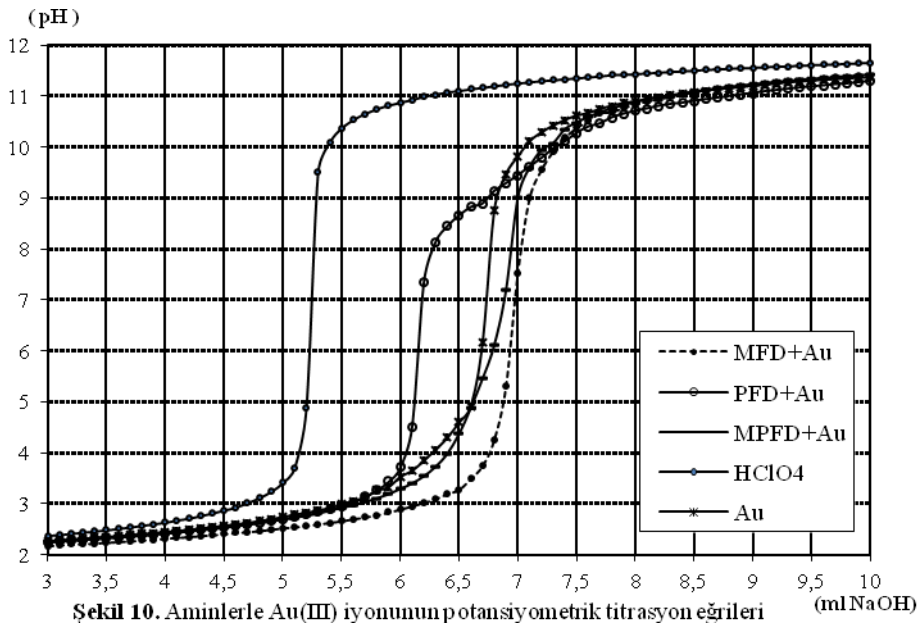


Şekil 8 MPFD + Au(III) üçlü sisteminin zamana bağlı olarak sabit pH ve dalga boyundaki A değişimi

Au(III) ile reaksiyona giren aminlerin mol oranlarının belirlenmesinde job eğrisine göre (Şekil 9),  $\lambda=556$  nm de  $[1Au/(1MFD^*+1PFD^*)] = 0.5$  olarak bulunmuştur.



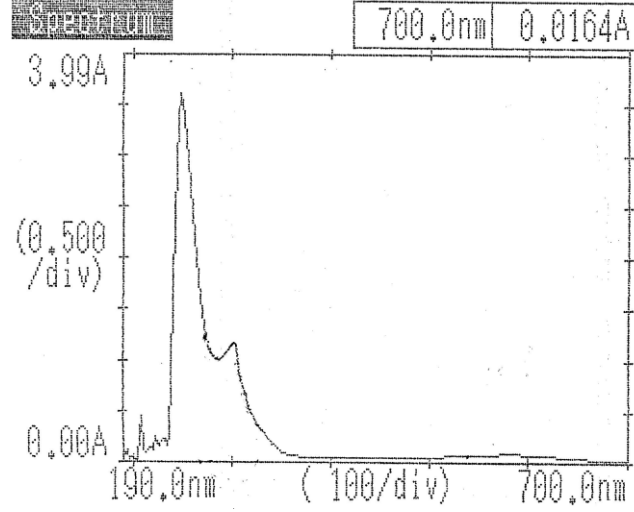
Potansiyometrik titrasyonlar sonucunda aminlerin mol'e mol reaksiyona girmedığı, dolayısıyla aminin tümünün harcanmadığı görülmektedir (Şekil 10 ). Bu da reaksiyonun oluşumu için yeterli süre olmamasından kaynaklanmaktadır.



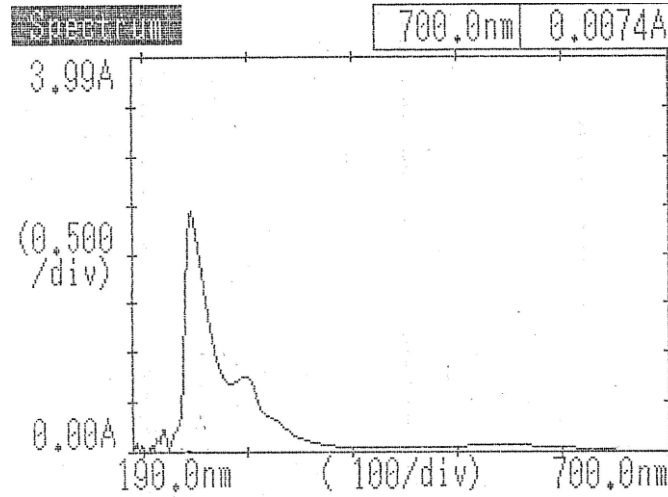
Aminlerle metal tek başına reaksiyona girdiğinde metalle amin arasında bir koordinasyon ve bir redoks ortaya çıkmaktadır. Amin karışımları ve metal reaksiyona girdiğinde metalin yardımıyla aminler arasında bir kenetlenme reaksiyonu meydana gelmekte ve bunun sonucunda bir azo boyarmaddesi oluşmaktadır.

Dolayısıyla reaksiyonlar farklı olduğu için, aminler tek tek iken açığa çıkan protonların toplamı aminlerin karışımında ortaya çıkana eşit değildir.

Cu(II) ve Au(III) ün her birinin MPFD\* karışımlarının  $\text{CHCl}_3$  ile ekstraksiyonu sonucunda alınan spektrumlar karşılaştırıldığında, spektrumların aynı olduğu görülmektedir (Şekil 11, Şekil 12).



Şekil 11.  $\text{CHCl}_3$  içinde Cu(II)+MPFD\* in spektrumu



Şekil 12.  $\text{CHCl}_3$  içinde Au(III)+MPFD\* in spektrumu

İki metal için de absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması sonucunda MFD\* ve PFD\* karışımları ile metallerin verdiği reaksiyonlar sonucunda kompleksleşme üzerinden giden bir oksidasyonun olduğu bu oksidasyon sonucunda aminler arasında bir diazo bileşiği

oluşurken Cu(II)'nin elementel hale, Au(III)'ün ise Au(I) basamağına indirildiği görülmektedir. Au(III) durumunda reaksiyon çok hızlı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu durum Au(III)'ün Cu(II) yanında tayin edilebilmesi için iyi bir yöntem geliştirilebileceğini göstermektedir.

## KAYNAKLAR

- 1) **Apak, R.**, Modern Analiz Yöntemleri Okulu, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul Şubesi Yayınları, İstanbul, s.10-12.,1992.
- 2) **Baddley, W. H., Basolo F., Nötling, C., Poe, A. J.**, *Inorg. Chem.*, 2, p.921-925, 1963.
- 3) **Başer,İ., İnancı, Y.**, Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, No:482, s.24-25, 53-54, 1990.
- 4) **Bailar, C., Emeleus, H.J., Trotman-Dickenson, A.F., et. al.** , *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Newyork-Pergamon, 3, p.129-132, 170-173, 186, 1975.
- 5) **Cotton, F. A., and Wilkinson, G.**, *Advanced Inorg. Chem. A Comprehensive Text*, Interscience Publishers, p. 860-861, 867-869, 1962.
- 6) **Dölen, E.**, Analitik Kimyaya Giriş, Marmara Üniversitesi Eczacılık FakültesiYayınları, No:6, s.666-669., 1991.
- 7) **Durrant, P. J., Durrant B.**, Introduction to Advanced Inorg.Chemistry, Longmans, p.1058-1059, 1966.
- 8) **Fujita, Y., Mori, I., Matsuo,T.**, Analytical Sciences, 15, 1009, 1999.
- 9) **Gowda, H. S., Ramappa, P. G.**, Z. Anal. Chem., 280, 221, 1976.
- 10) **Gündüz, T.**, Enstrümental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara s.20-21, 1993,
- 11) **Hutton, A. T., Irwing, H. M. N.**, Analytica Chimica Acta, 113, 113-122, 1980.
- 12) **Mishra, N., Patel, K. S., Mishra, R. K.**, Analusis, 17, 9, 540-542, 1989.

- 13) Moustafa, M. E., Mabrouk, H.A., Dessouki, H. A., Amine, S. A., *Microchemical Journal*, 44, 311-317, 1991
- 14) Mori, I., Tominaga, H., Fujita, Y., Matsuo, T., *Anal. Letters*, 30 (5), 953-961, 1997.
- 15) Nemcova, I., Rychlovsky, P., Kleszczewska, E., *Talanta*, 37, 8, 855-858, 1990.
- 16) Pourreza, N., Rastegarzadeh, S., *Analytica Chimica Acta*, 437, 273-280, 2001.
- 17) Robertus, R. L., Levin, V., *Anal. Chem.*, 40, 2053-2054, 1968.
- 18) Yıldız A., Genç, Ö., *Enstrümental Analiz*, H.Ü. Yayınları, A-64, Ankara, 1993.
- 19) Zuotao, Z., Qiheng, X., *Talanta*, 39, 4, 409-413, 1992.