

Au(III) için Ag(I) kullanılarak spektrofotometrik bir tayin yönteminin geliştirilmesi

Gülbin Erdoğan, Emre Dölen ve Hilmi İbar

ÖZ

Bu çalışmada *m*- ve *p*-fenilendiaminlerin tedavi amaçlı olarak da kullanılan Ag(I) ve Au(III) ile verdiği tepkimeler spektrofotometrik ve potansiyometrik yöntemler kullanılarak bir tayin yönteminin geliştirilmesi amaçlanmıştır. *m*- ve *p*-fenilendiamin karışımlarıyla Ag ve Au(III)'ün verdiği reaksiyonlar sonucunda kompleksleşme üzerinden yürüyen bir oksidasyon olduğu, bu oksidasyona bağlı olarak aminler arasında bir diazo bileşiği oluşurken Ag(I)'in elementel hale Au(III) ün ise Au(I) basamağına indirildiği görülmüştür. Ayrıca Ag(I) ile aminlerin verdiği 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. Deney sonuçlarına göre Ag(I) ve Au(III)'ün aminlerle oluşturdukları oksidatif bağlanma ürünlerinin mol oranları belirlenmiştir.

$Ag(I)/(m+p)fenilendiamin=1$;

$Au(III)/(m+p)fenilendiamin=1/2$

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

Gülbin Erdoğan, Emre Dölen
Marmara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı,
İSTANBUL

Hilmi İbar
Trakya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, EDİRNE

Corresponding Author:
Gülbin Erdoğan
e-posta: gerdogan@marmara.edu.tr
Tel. 0 216 414 29 62 -1163

Submitted / Gönderilme: 14.07.2016 **Revised / Düzeltilme:** 12.01.2017
Accepted / Kabul: 12.01.2017

Giriş

Altın ilk çağlardan beri bilinen bir metaldir. Çok eski zamanlardan beri değerli olduğu bilinmekte olup, günümüzde de bu değerini hala korumaktadır. Altın tüm dünyada uluslararası bir değere sahip olduğu için ideal bir parasal standart olarak kullanılmaktadır. Özellikle kuyumculuk endüstrisinde altın kullanımı yaygındır. Çok sayıda elektrik elektronik devrelerinde güvenilir performans sağlanmasında altın ile kaplanmış elektrikli bağlantılar kullanılmaktadır. Kimya endüstrisinde korozyona dayanıklı donanımların yapımında dayanıklı olduğu için altın tercih edilmektedir.

Diş tedavisinde sağlamlığından dolayı dişlerin yapımında ve kaplanmasında; radyoaktif altın ileri evredeki kanserlerde tedaviye yardımcı olarak; ayrıca romatizmal hastalıkların tedavisinde de kullanılmaktadır.

Para tasarımlarında kullanılmış altının az bir kısmı ve endüstriyel tasarımlarda kullanılan altının önemli miktarları muhakkak geri kazanım ve saflaştırma işlemleri işlemlerinden geçirilmektedir (1).

Düşük konsantrasyonlarda altın içeren çözeltilerdeki altın miktarının basit ve hassas yöntemlerle kısa sürede tayin edilmesi oldukça önem taşır(1).

Altın tayini için çok fazla yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler incelendiğinde özel cihazlar gerektiren örneğin, atomik absorpsiyon yöntemi (AAS), flame (FAAS) ve grafit fırınlı (GFAAS) ve indüktif eşlemeli plazma, kütle spektrometrisi (ICP-MS) gibi çeşitli enstrümental analiz yöntemleri bulunmaktadır (2). Geliştirilen çok sayıda spektrofotometrik ve potansiyometrik yöntemler de olmasına rağmen, bunlarda çok fazla reaktif ve spesifik ekipmanlara ihtiyaç vardır. Bu konuda geliştirilen yöntemler genellikle altın komplekslerinin oluşturulması ve bu komplekslerin belirli bir dalga boyunda absorpsiyonlarının ölçülmesine dayanmaktadır (3). Bu amaçla çeşitli organik maddeler (4), schiff bazları (5) ve özellikle renkli olmalarından (6) dolayı azo boyarmaddelerinin kullanımı tercih edilmektedir.

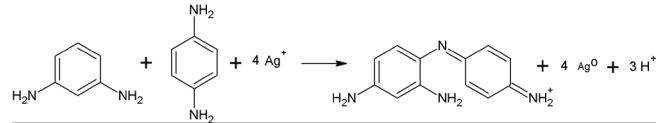
Robertus ve Levin'in yapmış oldukları bir çalışmada (7) susuz ortamda Ag(I) iyonlarının yükseltgen etkisiyle *m*- ve *p*- fenilendiaminlerin bir kenetlenme ürünü verdiğini bulmuşlardır. Bundan yola çıkarak Ag(I) ile Au(III) iyonları aynı grupta olduğu için *m*- ve *p*-fenilendiaminle Ag(I) ve Au(III) ünde aynı tepkimeyi verebilecekleri ve bu nedenle altın için seçiciliği yüksek, duyarlı ve basit bir spektrofotometrik tayin yönteminin geliştirilebileceğini düşündürmüştür. Özellikle deneysel kısım için aminlerden başka belirteçlere ihtiyaç duyulmamış olması, geliştirilecek yöntemin en önemli avantajlarından biri olmuştur.

Altın her zaman metal olarak tayin edilir ve çoğunlukla indirgeyici ajan olarak kükürtdioksit, oksalik asit ve demir sülfat kullanılmaktadır. Çözeltide serbest nitrik asidin (5) veya azot oksitlerin kesinlikle bulunmaması istenmektedir. Böyle girişim yapıcı maddeler genellikle derişik sülfat asidi ile veya derişik hidroklorik asit ile tekrar tekrar buharlaştırma ve daha sonra su ile seyreltme işlemleri ile uzaklaştırılmaktadır. Bundan dolayı, indirgeyici ajan olarak hidrokinon kullanılan bir yöntem geliştirilmiştir. 1,2 mol L⁻¹ hidroklorik asitteki çokmenin hızlı olması ve soğukta 2 saat sonunda tepkimenin bitmiş olması, altının kolayca süzülebilmesi ve platin metalinin absorbe olmasının ihmal edilebilir olması bu yöntemin avantajlarından bir tanesidir. Hidrokinon, potasyum iyodür, askorbik asit ve potasyum siyanürün kullanıldığı titrimetrik metotlar ve kalay(II)klorür, kalay(II) bromür, tetrafenilarsonyumklorür, *o*-toluidin, rodanin veya rodamin-B kullanıldığı kolorimetrik yöntemlerden çoğunluğunun kullanımı, diğer metal iyonları ile girişim yapmalarından dolayı sınırlı kalmıştır (8).

Ag(I) iyonlarının tayininde kullanılan spektrofotometrik yöntemler, ditizon, *p*-dimetilaminobenzalrodanin, toluen-3,4-ditiol, 2-amino-6-metiltiyo-4-pirimidinkarboksilik asit

ya da 4,4'-bis(dimetilamino)tiyobenzofenon gibi ligandlarla kompleksleşme tepkimeleri üzerinedir (9).

m-ve *p*-fenilendiaminlerin kullanıldığı Ag(I) için susuz ortamda yapılan spektrofotometrik tayinde bu aminlerin Ag(I) varlığındaki oksidatif bağlanma tepkimesiyle birbirine bağlanarak yapısal açıdan aşağıda görüldüğü gibi indaminlere benzeyen bir boyarmadde meydana getirdikleri gösterilmiştir (7).



Burada *m*- ve *p*-fenilendiaminler ile AgNO₃'ün çözeltilerinin hazırlanmasında çözücü olarak metanol kullanılmıştır. AgNO₃ tarafından *m*- ve *p*-fenilendiamin'in oksidatif bağlanma ürününün absorpsiyon spektrumu 10 dakika içinde λ=605nm'de pH=6,5-7'de ortaya çıkmıştır. 1,0-10,0 µg mL⁻¹ aralığında gümüş asetat tayin edilmiştir. Bu çalışmada farklı çözücü sistemlerinden isopropanol, aseton, su, metanol-su, etilasetat-su, toluen-su-izopropanol karışımları da denenmiştir. Sulu çözeltilerin pH=7 tamponuna ihtiyaç gösterdiği söylenmiş ve suda λ_{max} = 550 nm olarak belirlenmiştir.

Altın tayini için geliştirilen yöntemlerden bir tanesi de fenilendiamin türevlerinden olan *N,N*-dimetil-*p*-fenilendiamin'le Au(III) arasında renk oluşum reaksiyonuna dayanır. Burada yükseltgeyici olarak potasyum persülfat kullanılmış ve ortamın pH'ı pH=4'de tampon çözelti yardımıyla sabit tutulmuştur. Kalibrasyon grafiği 0-300,0 ng 10ml⁻¹ altın(III) için 552 nm'de lineer olup, bu yöntem 5 fenilendiamin türevine de uygulanmış PFD + Au(III) + potasyum persülfat λ_{max} = 463 nm'de absorpsiyon değeri 0,154 bulunmuştur. Yalnızca PFD + potasyum persülfat'ın 463 nm'de verdiği absorpsiyon değeri 0,102 olarak bulunmuştur. Ayrıca 7 oksidasyon ajanının bu yöntemde Au(III) ve *N,N*-dimetil-*p*-fenilendiamin üzerine etkisi incelenerek, bir tek potasyum persülfat'la yapılan deneyde absorpsiyon değerinde 10 katı şeklinde bir artış olduğu tespit edilmiştir (10).

Au(III) ve Ag(I)'in spektrofotometrik tayini için geliştirilen yöntemlerden bir tanesi de bazı azostiren schiff bazlarının kullanılmasıyla renkli komplekslerin oluşturulmasına dayanan yöntemdir. Bu çalışmada azostiren schiff bazı olarak *p*-2-hidroksi-benzil-2-hidroksiazostiren kullanılmış, farklı pH' larda ve dalga boylarında (M:L) oranları tespit edilmiş

olup, Ag(I) ve Au(III)'le oluşan kompleksin (1:1) (M:L) oranında oluştuğu bulunmuştur (5).

Boyarmadde olan rhodanin ve rhodamin-B kullanılarak Au(III) ve Ag(I)'in iyonlarının spektrofotometrik tayini için geliştirilen metotlar oldukça fazladır (2). Metallerin spektrofotometrik tayinlerinde bunların 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 yöntemlerden bir tanesi de asidik bir boya olan floksin varlığında tiamin ligandının Au(III) ile verdiği kompleks oluşumu üzerinedir. Oluşan kompleks $\lambda = 570$ nm'de maksimum absorpsiyon vermiş ve mol oranı Job yöntemine göre (1:2) (M/L) olarak bulunmuştur (11).

Bir başka yöntem ise Au(III)'le 9 farklı amidinin spektrofotometrik olarak tayin edilmesidir. Çeşitli organik çözücüler kullanılarak kloroform içinde ekstrakte edilerek, Au(III) tayini yapılmıştır (4).

Basit ve hassas spektrofotometrik yöntemlerden bir tanesi de asidik bir boya olan floksin varlığında tiamin ligandının Au(III) ile verdiği kompleks oluşumu üzerine temellenen yöntemdir. Oluşan kompleks $\lambda = 570$ nm'de maksimum absorpsiyon vermiş ve mol oranı Job yöntemine göre (1:2) (M/L) olarak tespit edilmiştir(11).

5-(4-Sodyumsülfonatfenilazo)-8-aminokinolin (SPAQ) ile Au(III)'ün renkli tepkimesi de altın tayini için diğer spektrofotometrik yöntemlere göre önerilen basit, hızlı, hassas ve diğer organik çözücülerde ekstraksiyona ve ısıtma gibi özel durumlara ihtiyaç duyulmadan geliştirilmiş spektrofotometrik bir tayin yöntemidir. Burada sulu çözeltide mikro miktarlardaki altının doğrudan tayini yapılmıştır. Ag(I) ve Cu(II) de dahil olmak üzere çeşitli metal iyonlarının SPAQ ile etkileştiği, bu metal iyonları ile çökelti oluşturan kompleksler verdiği görülmüştür. SPAQ'nün altın ile verdiği absorpsiyon değerinin diğer yöntemlerle karşılaştırılması yapılmıştır(3).

Fenilendiaminler diğer aromatik aminler gibi toksik özelliğe sahiptir. Kürk boyama endüstrisindeki işçilerde *p*-fenilendiaminin buharı ve tozunun inhalasyonundan dolayı solunum yolu hastalıkları ve astım şikayetleri görülür, deriden emilim sonucunda da kan hastalıklarının oluştuğu belirtilmektedir. *p*-Fenilendiamin keratokonjiktivit, şişmiş göz enfeksiyonu, göz kapağında egzamaya sebep olur. Zehirli sarmaşığın benzeyen cilt hastalıkları ile sonuçlanan

alerjik yanıtlar, örneğin *N,N*-dialkil-*p*-fenilendiamin gibi sübstituent grupların modifikasyonu ile giderilebilir (12,13).

Spektrofotometrik ve potansiyometrik olarak yapılan bu çalışmada yeni basit bir spektrofotometrik tayin yönteminin temelleri ortaya konulması amaçlanmıştır..

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

GEREÇ ve YÖNTEM

Kimyasal Maddeler: *m*- ve *p*- fenilendiamin, Perklorik asit, Hidroklorik asit, Kloroform, , standart 0,1 N NaOH çözeltisi “ Titrisol Merck Art 9992”: Merck; AgNO₃ : Fluka ; HNO₃ : 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 Distile su cihazı.

Stok Çözeltilerin Hazırlanması

Ag(I) çözeltisi 0,01 mol L⁻¹ olacak şekilde distile su kullanılarak hazırlanmıştır.

Tartımı bilinen % 99.99'lük saf Au kral suyunda çözüldü, buhar banyosunda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Nitrik asidin uzaklaştırılması amacıyla birkaç kez HCl ile tekrar buharlaştırma işleminden sonra derişimi 0,01 mol L⁻¹ olacak şekilde distile su kullanılarak hazırlanmıştır (5).

Tepkime oluşumunun ortamın pH' ına bağımlılığının incelenmesi

Tepkime oluşumunun ortamın pH' ına bağımlılığını incelemek amacıyla eşit derişimlerde (0,001 mol L⁻¹) MFD, (0,001 mol L⁻¹) PFD ve Ag(I) çözeltileri hazırlanmıştır. 25,00 mL amin üzerine 25 mL,00 Ag(I) çözeltisi ilave edilip karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin pH ları pH=6-8 arasında olduğu için 0,10 mol L⁻¹ NaOH ve 0,10 mol L⁻¹ HClO₄ kullanılarak pH=1 den pH=10 a kadar bir dizi çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin spektrumları alınarak meydana gelen kompleksin mol oranlarının belirlenmiştir. Tablo 1 de MFD+Ag(I), PFD+Ag(I), çözeltilerinin vermiş olduğu belli dalga boyundaki absorpsiyon değerleri verilmiş ve bu değerler pH'a karşı grafiğe geçirilmiştir.

Tablo 1. Farklı pH değerlerinde aminlerle Ag(I) iyonlarının belirli dalga boyunda verdiği absorbans değerleri.

pH	MFD+Ag(I)		PFD+Ag(I)	
	$\lambda=286\text{nm A}$	$\lambda=270\text{nm A}$	$\lambda=325\text{nm A}$	$\lambda=465\text{nm A}$
1	0,07	0,04	-	-
2	0,46	0,18	-	-
3	0,93	0,82	1,00	0,40
4	0,95	1,48	1,43	0,66
5	0,98	1,75	1,46	0,74
6	1,11	1,79	1,67	0,79
7	1,12	2,27	2,01	1,13
8	1,10	2,56	1,99	1,18
9	1,08	2,65	1,73	1,16
10	1,09	2,67	2,80	1,24

25 mL 0,002 mol L⁻¹ MPFD + 25 mL 0,001 mol L⁻¹ Ag(I) ve Au(III) için ayrı ayrı pH=1'den pH=10'a kadar bir dizi çözelti hazırlanarak, spektrumları alınmıştır. Tablo 2 de MPFD+Ag(I), MPFD+Au(III) üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans değişimleri verilmiştir.

Tablo 2. Farklı pH değerlerinde aminlerle Ag(I) ve Au(I) iyonlarının belirli dalga boyunda verdiği absorbans değerleri

pH	MPFD+Ag(I)		MPFD+Au(III)	
	$\lambda=286\text{nm A}$	$\lambda=550\text{nm A}$	$\lambda=290\text{nm A}$	$\lambda=552\text{nm A}$
1	0,11	-	-	-
2	0,39	-	-	-
3	1,26	-	-	-
4	2,13	0,73	2,37	0,97
5	2,62	1,23	2,44	1,23
6	2,67	1,72	2,52	1,36
7	2,66	1,86	2,56	1,38
8	2,72	1,93	2,52	1,37
9	2,67	1,94	-	-
10	2,81	1,96	-	-

SONUÇ VE TARTIŞMA

Ag(I) iyonunun MFD ile tepkimesinde absorbansın ($\lambda=286$ nm) pH=3'den sonra sabit kaldığı görülmektedir (Şekil 1). Tepkime sırasında pH=5'den sonra giderek siyahlaşan bir grileşme ortaya çıkmaktadır. Bu durum gümüşün elementel duruma indirgenmesinin bir kanıtı olarak yorumlanmıştır.

Ag(I) iyonunun PFD ile tepkimesinde absorbans ($\lambda=465$ nm) pH= 4-6 aralığında ve pH > 7 bölgesinde sabit kaldığı görülmektedir (Şekil 2). Bu durum amin gruplarının tuttıkları protonlardan birincisinin pH=4 ve ikincisinin pH=6 dolayında ayrılmasına bağlanabilir(7).

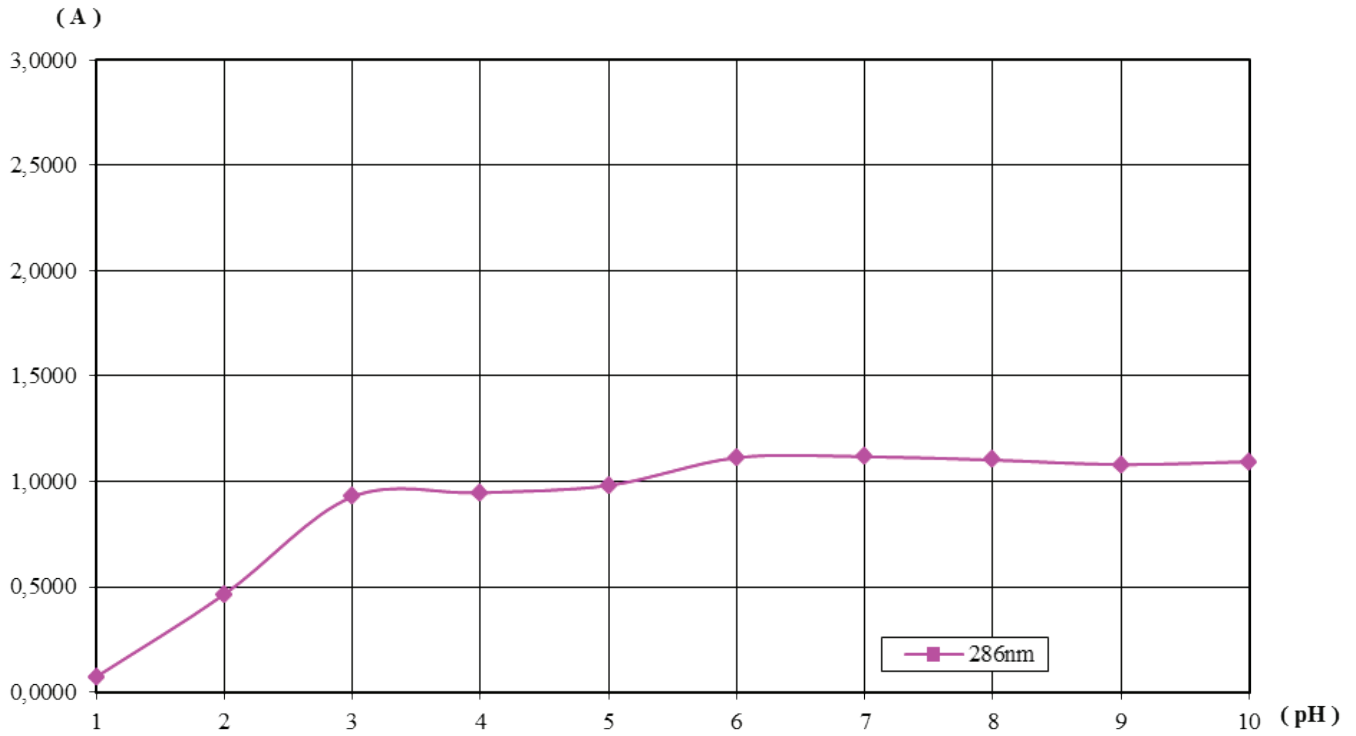
Ag(I) iyonunun MPFD ile karışımı ile tepkimesinde ise absorbans ($\lambda=550$ nm) pH=6 dan sonra sabit kaldığı görülmektedir (Şekil 3). Buna göre gümüşün iki aminin karışımı ile tepkimesi, pH > 6 bölgesinde tam olarak ortaya çıkmaktadır.

Tepkimenin pH=6'da tamamlanma süresi incelendiğinde Ag(I) iyonu ile MPFD karışımının absorbansının ($\lambda=550$ nm) sürekli bir düşme göstererek 140 dakika sonra sabit kaldığı (Şekil 4) yani tepkimenin bu süreler sonucunda tamamlandığı görülmektedir.

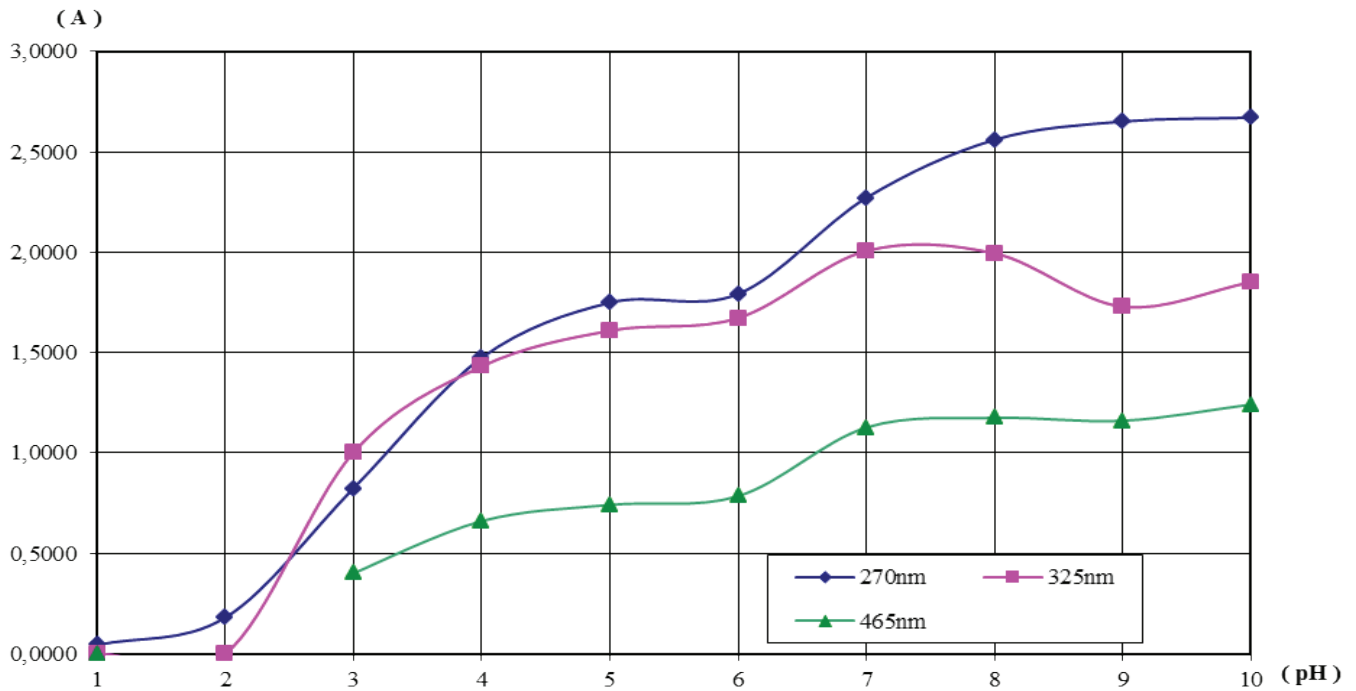
Ag(I) ile tepkimeye giren aminlerin mol oranlarının belirlenmesinde absorbans eğrisinin ($\lambda=552$ nm) [2Ag/(1MFD+1PFD)] =1 noktasından sonra sabit kaldığı(7) görülmektedir (Şekil 5). Buna göre 2Ag(I) iyonu ile 1MFD ve 1PFD reaksiyona girmektedir.

Potansiyometrik titrasyon grafiklerinin (Şekil 6) incelenmesinde Ag(I) iyonunun hidrolizinden kaynaklanan bir proton ayrılmasının olmadığı, Ag(I) + MFD karışımında da bir proton ayrılmasının olmadığı görülmektedir. Buna karşılık Ag(I) + MPFD karışımlarında proton ayrılmasının ortaya çıktığı açıkça görülmektedir. Burada pH=7'de MPFD için ortaya çıkan fazla baz harcaması (proton), PFD için ortaya çıkan fazla baz harcamasının(proton) 3 katı olduğuna göre, yalnız PFD varlığındaki reaksiyonda 1 proton ayrılması söz konusu ise MPFD karışımında ek olarak 3 ve toplam olarak 4 protonun ayrılması söz konusudur.

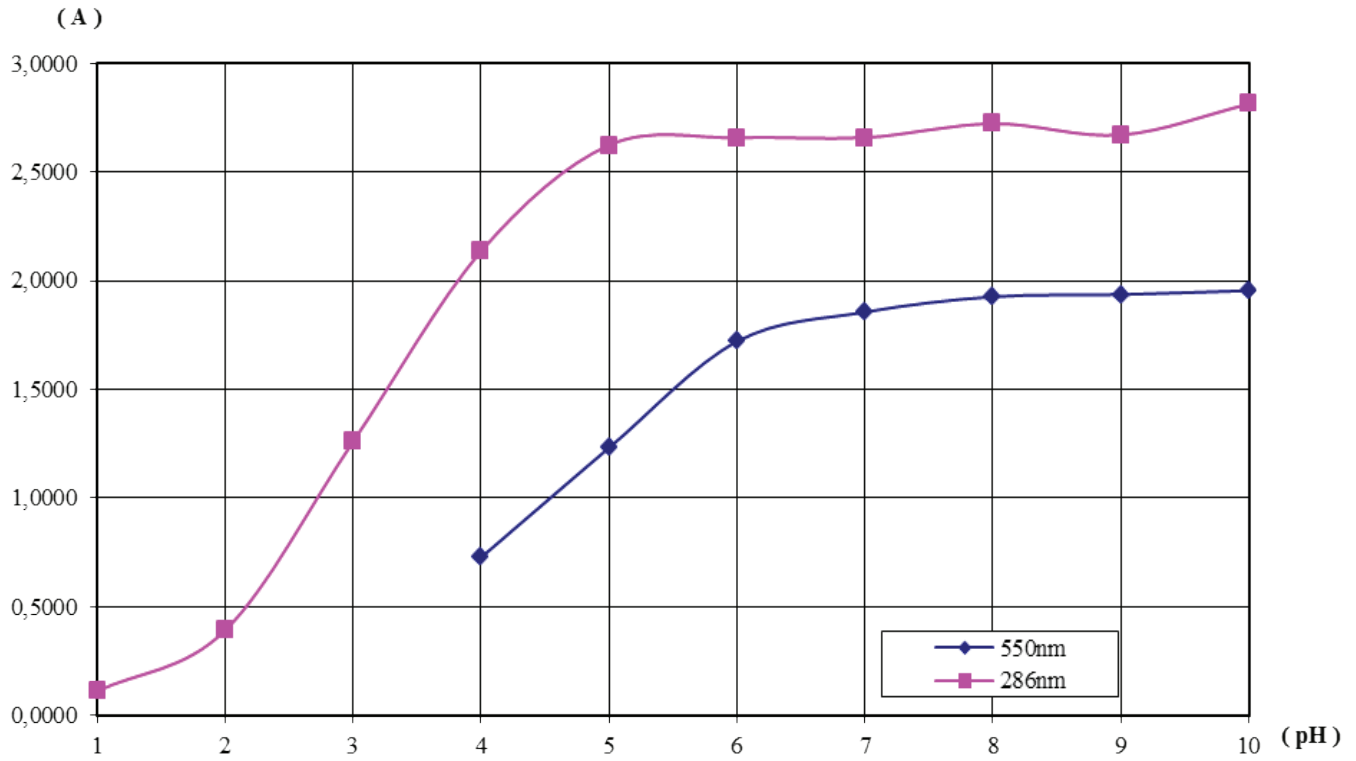
Au(III) iyonunun MPFD ile tepkimesinde absorbans ($\lambda=552$ nm) de pH=5'ten sonra sabit kaldığı görülmektedir(Şekil 7). Tepkime başlangıcında MPFD ilavesiyle birlikte derhal kırmızımsı siyah karışımı bir renk ortaya çıkmaktadır. Bu durum Au(III) ile MPFD arasında kompleks oluşumunu göstermektedir(14).



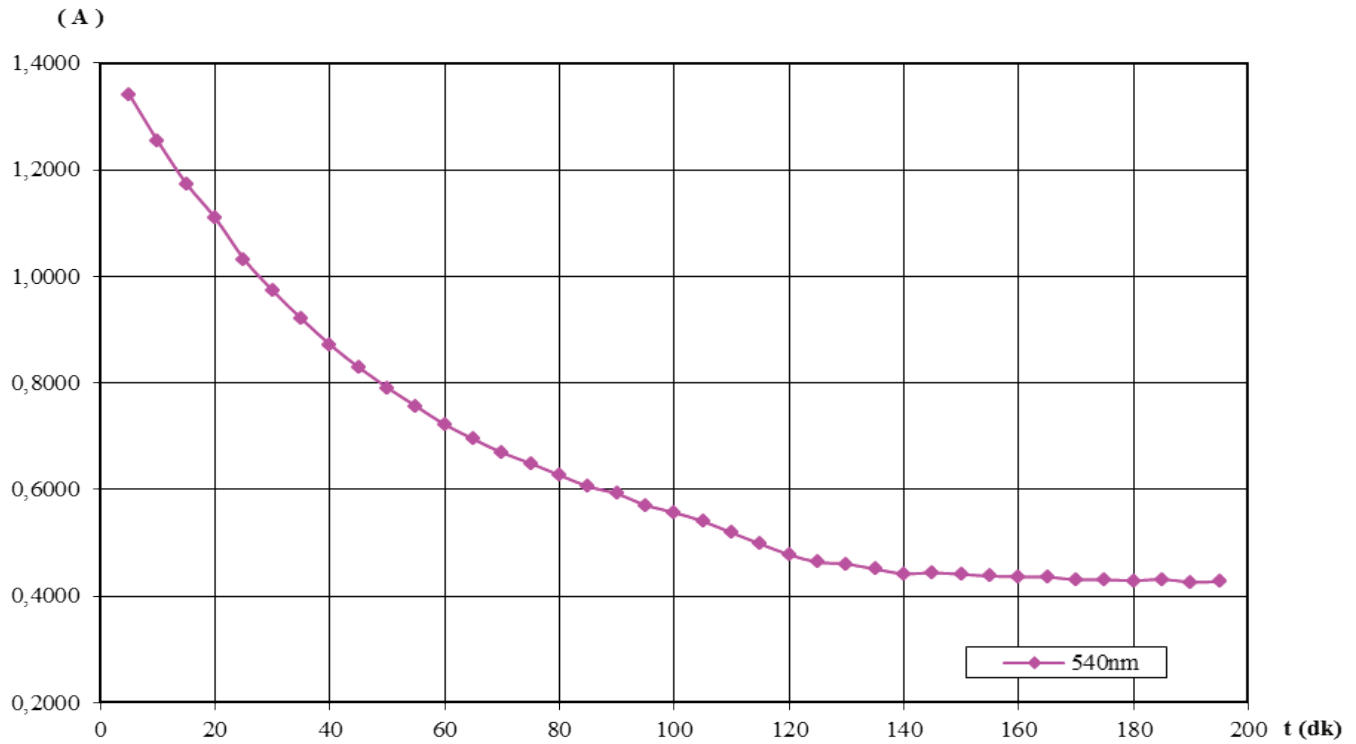
Şekil 1. MFD +Ag(I) ikili sisteminin pH'a bağlı olarak belirli dalga boyundaki absorbans değişimi



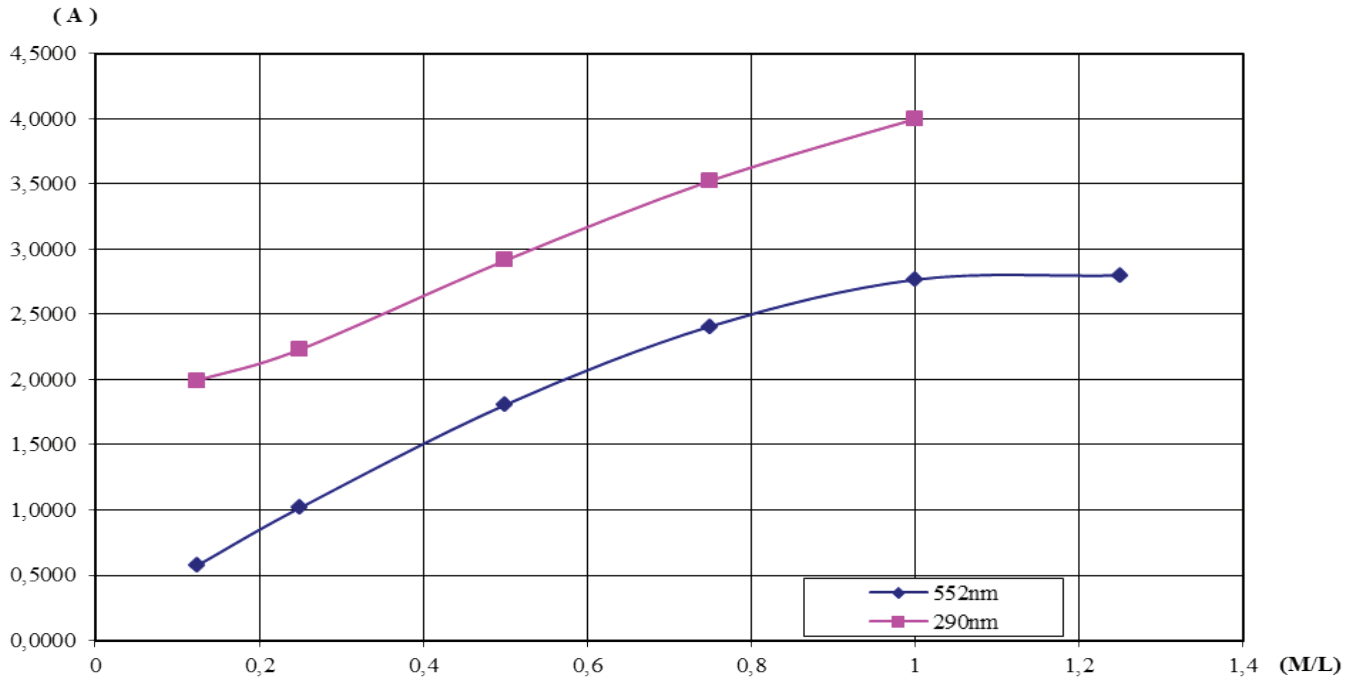
Şekil 2. PFD +Ag(I) ikili sisteminin pH'a bağlı olarak belirli dalga boylarındaki absorbans değişimi



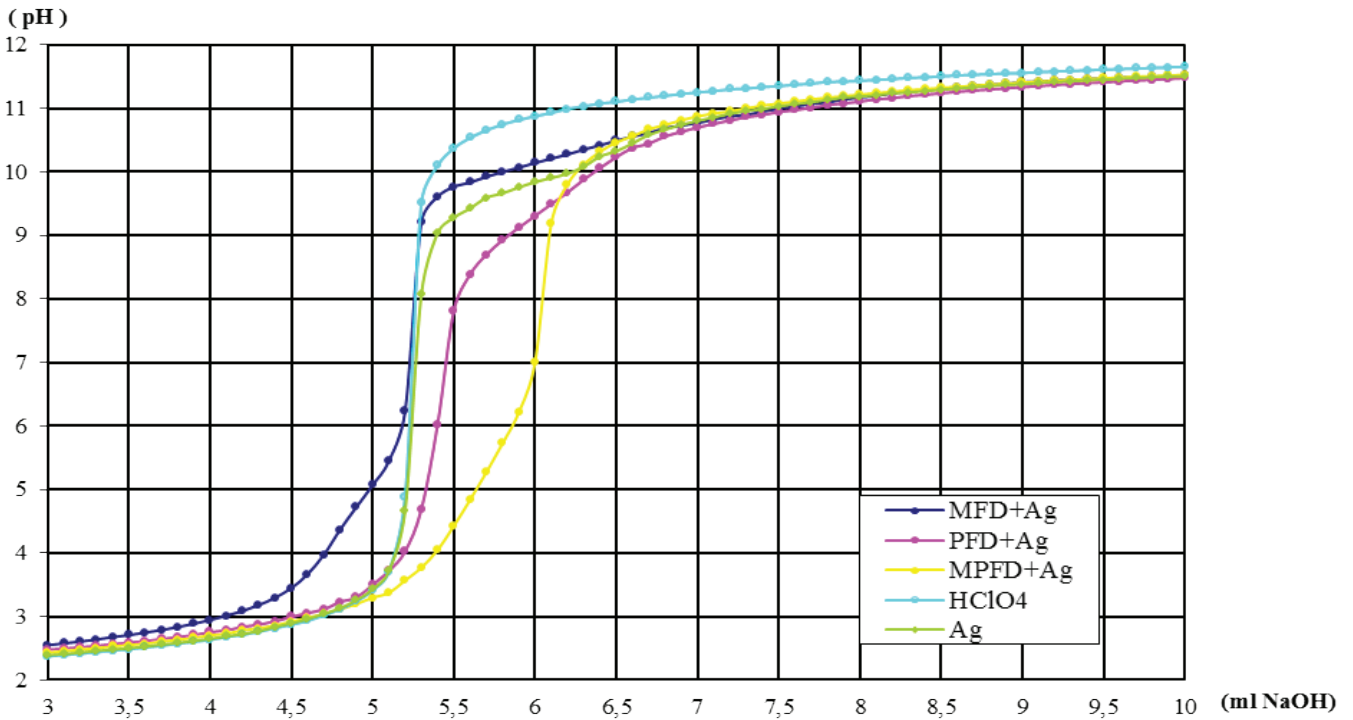
Şekil 3.MPFD +Ag(I) üçlü sisteminin pH'a bağlı olarak belirli dalga boylarındaki absorbans değişimi



Şekil 4.MPFD +Ag(I) üçlü sisteminin zamana bağlı olarak sabit pH belirli dalga boyundaki absorbans değişimi



Şekil 5.MPFD +Ag(I) üçlü sisteminin pH=7 de mol oranlarına (M/L)bağlı olarak absorbans değişimleri



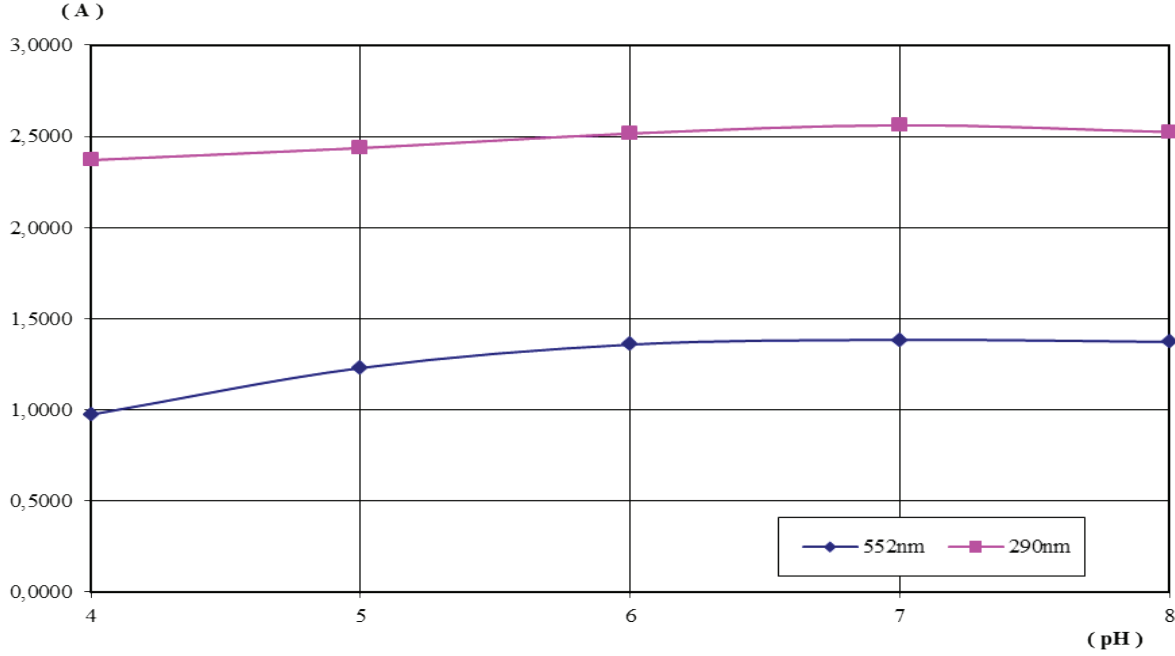
Şekil 6. Aminlerle Ag(I) iyonunun potansiyometrik titrasyon eğrileri

Tepkimenin pH=6'da tamamlanma süresi incelendiğinde Au(III) iyonu ile MPFD karışımının absorbandsının ($\lambda=554$ nm) tepkimenin başlangıcından itibaren (Şekil 8) sabit kaldığı yani tepkimenin hemen oluştuğu görülmektedir.

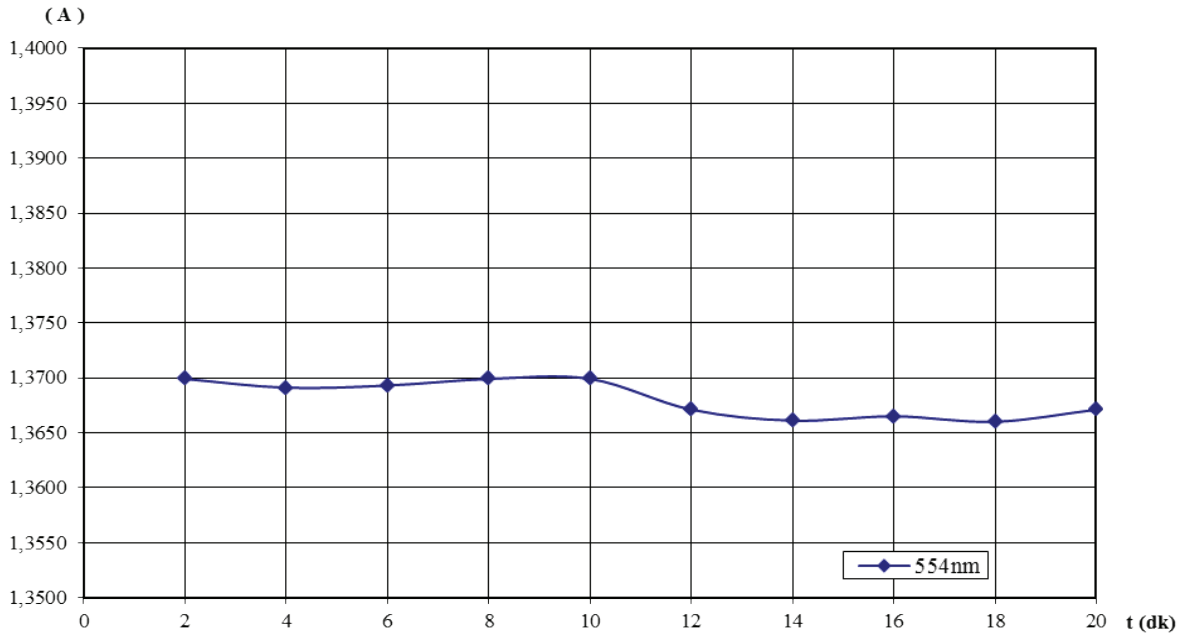
Au(III) ile tepkimeye giren aminlerin mol oranlarının belirlenmesinde Job eğrisine göre (Şekil 9), $\lambda=556$ nm'de

$[1Au/(1MFD+1PFD)] = 0,5$ olarak bulunmuştur.

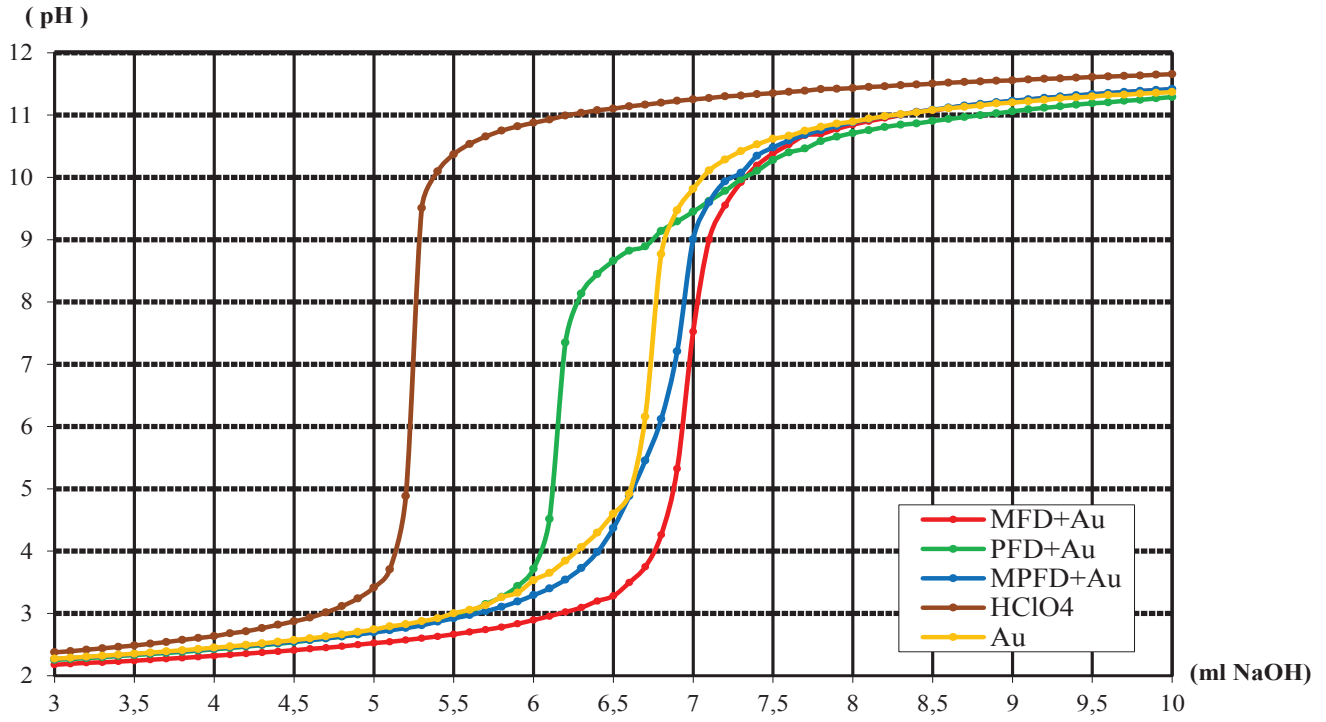
Potansiyometrik titrasyonlar sonucunda aminlerin mol'e mol tepkimeye girmediği, dolayısıyla aminin tümünün harcanmadığı görülmektedir(Şekil 10). Bu da tepkimenin oluşumu için yeterli süre olmamasından ileri geldiğini göstermektedir.



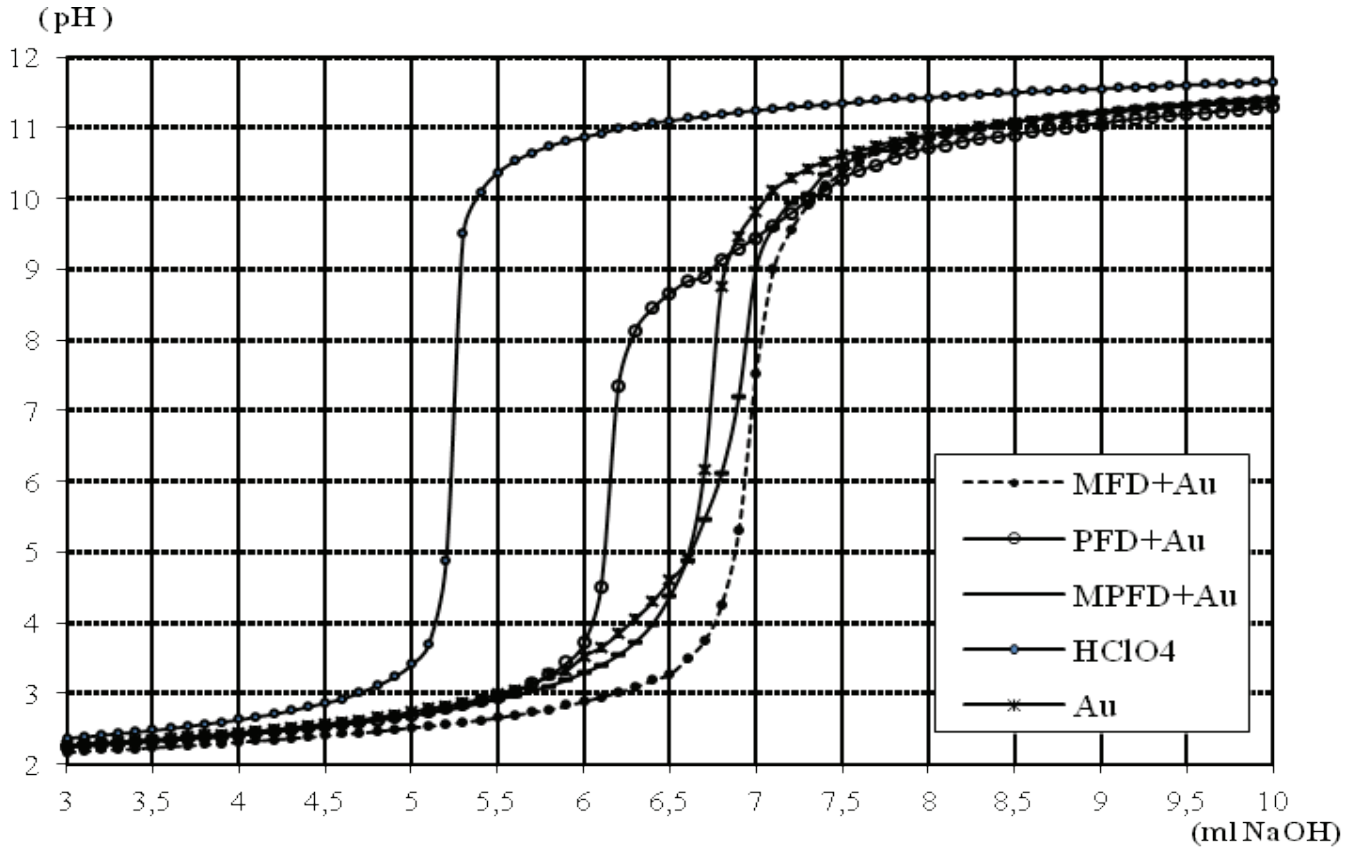
Şekil 7. MPFD+Au(III) üçlü sisteminin pH'a bağlı olarak belirli dalga boylarındaki absorbands değişimleri



Şekil 8. MPFD+Au(III) üçlü sisteminin zamana bağlı olarak sabit pH ve dalga boyundaki absorbands değişimleri



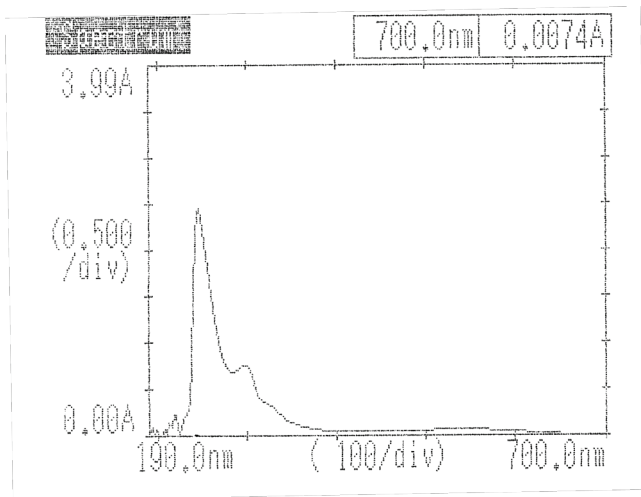
Şekil 9. PFD+MFD+Au(III)'ün mol kesrine karşılık absorbans ölçümlerinden elde edilen Job eğrisi



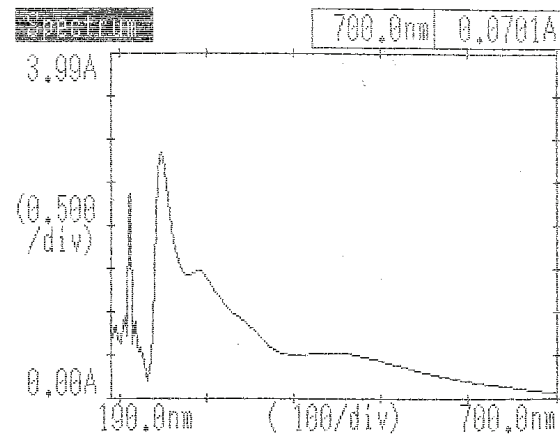
Şekil 10. Aminlerle Au(III)'ün potansiyometrik titrasyon eğrileri

Aminlerle metal tek başına tepkimeye girdiğinde, metalle amin arasında bir koordinasyon ve bir redoksun ortaya çıktığı görülmektedir. Amin karışımları ve metal tepkimeye girdiğinde metalin yardımıyla aminler arasında bir kenetlenme tepkimesi meydana gelmekte ve bunun sonucunda bir azo boyarmaddesi oluşmaktadır.

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



Şekil 11. CHCl₃ içinde Ag(I)+MPFD'in spektrumu.



Şekil 12. CHCl₃ içinde Au(III)+MPFD'in spektrumu.

Ag(I) ve Au(III)'ün her birinin MPFD karışımlarının CHCl₃ ile ekstraksiyonu sonucunda alınan absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması sonucunda (Şekil 11, Şekil 12) MFD ve PFD karışımları ile metallerin verdiği tepkimeler sonucunda kompleksleşme üzerinden giden bir oksidasyon olduğu bu oksidasyon sonucunda aminler arasında bir diazo bileşiği oluşurken Ag(I) nin elementel hale, Au(III) ün ise Au(I) basamağına indirgendiği görülmektedir (6,7). Au(III) durumunda reaksiyon çok hızlı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu durum Au(III)' ün Ag(I) yanında tayin edilebilmesi için iyi bir yöntem geliştirilebileceğini göstermektedir.

Development of spectrophotometric determination method for Au(III) and Ag(I)

ABSTRACT

In this research, a potentiometric and spectrophotometric method was developed to determine Ag(I) and Au(III) based on their reaction with *m* and *p*-phenylenediamine. As a result reactions between Ag(I) and Au(III) and *m*- and *p*-phenylenediamine mixtures was revealed that, there is an oxidation by means of complexation via oxidation, a diazo compound occurred from amines and Ag(I) was reduced to elementel 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 took 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 were determined as follows:
 Ag(I) / (*m*+*p*)phenylenediamine= 1;
 Au(III) / (*m*+*p*)phenylenediamine= 1/2

Keywords: Spectrophotometer, potentiometer, *m*- ve *p*-phenylenediamine, Ag(I) and Au(III).

KAYNAKLAR

1. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Intersinc Published, Newyork. 1966, pp. 10:378, 380-384, 687.
2. Pourreza N, Rastegarzadeh S. Simultaneous Determination of gold and palladium with 5-(p-dimethylaminobenzylidene) rhodanine by using the H-point standard addition method in micellar media. *Anal Chim Acta* 2001; 437: 273-80.
3. Zuotao Z, Qiheng X. Colour reaction of gold with 5-(4-sodium sulphonatophenylazo)-8-aminoquinoline and its analytical application. *Talanta* 1992; 39: 409-13.
4. Das M, Patel KS, Mishra RK. Extraction of gold(III) with various amidines: Spectrophotometric determination of gold in low grade ores. *Analysis* 1989; 17:540-2.
5. Moustafa ME, Mabrouk HA, Dessouki HA, Amine SA. Spectrophotometric Microdetermination of copper(II), silver(I), and gold(III) using azastylene schiff bases. *Microchem J* 1991; 44: 311-7.
6. Gowda HS, Ramappa PG. Spectrophotometric determination of traces of gold with N-substituted phenothiazines. *Fresenius Z Anal Chem* 1976;280: 221-7.
7. Robertus R L Levin V. Spectrophotometric determination of silver(I) in nonaqueous solutions by oxidative coupling of aromatic amines. *Anal Chem* 1968;40:2053-4.
8. Vogel AI. *Quantitative Inorganic Analysis*, 2nd edn. Longmans, London.1951.
9. Bailar JC, Emel us HJ, Trotman-Dickenson AF. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Newyork-Pergamon, 1975.
10. Mori I, Tominaga H, Fujita Y, Matsuo T. New And sensitive spectrophotometric determination of gold(III) with *N,N*-dimethyl-*p*-phenylenediamine and potassium persulfate. *Anal Lett* 1997; 30: 953-61.
11. Fujita Y, Mori I, Matsuo T. Spectrophotometric determination of gold(III) by an association complex formation between gold-thiamine and phloxine. *Anal Sci* 1999; 15:1009-12.
12. Ba er İ, İnanıcı Y. *Boyarmadde Kimyası*. Marmara  niversitesi Yayınları. İstanbul. 1990; pp. 482:24-25, 53-54.
13. Bent RL, Dessloch JC, Duennbier FC, Fassett DW, Glass DB, James TH, Julian DB, Ruby WR, Snell JM, Sterner JH, Thirtle JR, Vittum PW, Weissberger A. Chemical constitution, electrochemical, photographic and allergenic properties of *p*-amino-*N*-dialkyl-anilines. *J Am Chem Soc* 1951; 73:3100-25.
14. Dembinski D, Kurzawa M, Czerniak SA. Spectrophotometric method of the determination of gold (III) by using imipramine hydrochloride and promethazine hydrochloride. *Pak J Sci Ind Res* 2003;46:230-4.