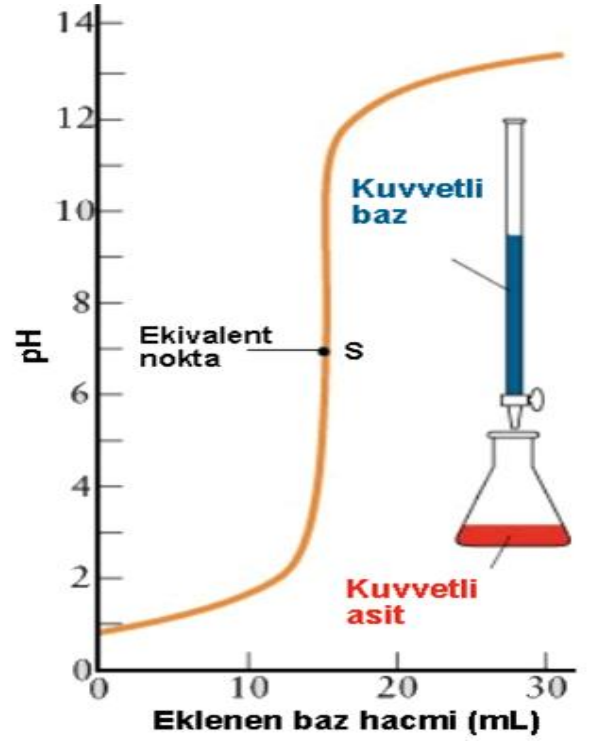


T.C.
KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN FAKÜLTESİ - KİMYA BÖLÜMÜ
ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI



NİTEL ve NİCEL ANALİZ LABORATUVARI UYGULAMALARI



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Nitel Analiz Yöntemi	4
1.2.1. Nitel Analiz Yönteminin Dayandığı Temel Özellikler	5
1.2.2. Örneklerin Nitel Analiz İçin Hazırlanması	5
1.2.3. Çözeltilerin Analizi	5
1.2.4. Katı Örneklerin Analizi	6
1.2.5. Katı Reaktiflerin Sıvı Reaktiflerle Çözünürleştirilmesi	6
1.2.6. Çözücü Olarak Nitrik Asidin (HNO_3) Kullanılması	7
1.2.7. Çözücü Olarak Hidroklorik Asidin (HCl) Kullanılması	7
1.2.8. Katı Örneklerin Eritiş ile Çözünürleştirilmesi	8
1.3. Nitel Analiz Laboratuvarında Kullanılan Alet ve Malzemeler ve Kullanım Amaçları	9
1.3.1. Kullanılan Malzemeler	10
1.3.2. Nitel Analiz Sırasında Uygulanan Temel İşlemler	15
1.3.2.1. Çözeltinin Asitliğinin Kontrol Edilmesi	15
1.3.2.2. Tampon Oluşturulması	16
1.3.2.3. Çözeltinin Karıştırılması	16
1.3.2.4. Çözeltinin Isıtılması ve Buharlaştırılması	16
1.3.2.5. Çökelek Oluşturulması	17
1.3.2.6. Çökmenin Tam Olup Olmadığının Kontrol Edilmesi	17
1.3.2.7. Santrifüjleme	17
1.3.2.8. Çökelek ile Çözeltinin Birbirinden Ayrılması	17
1.3.2.9. Çökeleğin Yıkanması	18
1.3.2.10. Çökeleğin Kısımlara Ayrılması	18
1.3.2.11. Çökeleklerin Çözülmesi	18
1.4. Alev Deneyi	18
1.5. Çözeltiler ve Hazırlanmaları	19
1.5.1. Çözelti Hazırlama ve Derişim Uygulamaları	20
1.5.2. Derişim Birimleri	20
1.6. Çözelti Hazırlarken Dikkat Edilmesi Gereken Kurallar	21
1.7. Çözelti Hazırlamalarında Hesaplama Örnekleri	22
1.8. Laboratuvar Çalışmalarında Dikkat Edilecek Noktalar	23
1.8.1. Güvenlik Önlemleri	24
1.9. Laboratuvar Kazalarında İlk Yardım	24
2. KATYONLARIN SİSTEMATİK ANALİZİ	26
2.1. Katyonların Sistematiğe Giriş	26
2.1.1. I. Grup Katyonlarının Analizi	27
2.1.2. I. Grup Katyonlarının Analiz Şeması	28
2.1.3. I. Grup Katyonların Sistematiğe Giriş	29
2.2. Katyonlarının Analizinde Notlar	30

2.3. II. Grup Katyonlarının Analizi	31
2.4. II. Grup Katyonların Analiz Şeması	33
2.5. II. Grup Katyonların Sistematik Analizi	35
2.5.1. II-A Grup Katyonlarının Analizi	36
2.5.2. II-B Grup Katyonlarının Analizi	37
2.6. II. Grup Katyonlarının Analiz Notları	38
2.7. Deniz Suyu Niçin Tuzludur?	40
3. III. GRUP KATYONLARININ ANALİZİ	41
3.1. III. Grup Katyonların Sistematik Analizi	43
3.1.1. III-A Grup Katyonlarının Analizi	44
3.1.2. III-B Grup Katyonlarının Analizi	45
3.2. III. Grup Katyonlarının Analiz Notları	46
4. IV. GRUP KATYONLARININ ANALİZİ	48
4.1. IV. Grup katyonların Çöktürülmesi	48
4.1.1. IV. grup çöktürücüsü olarak karbonat iyonu	49
4.1.2. IV. grup çöktürücüsü olarak fosfat iyonu	49
4.1.3. VI. grup çöktürücüsü olarak fosfat-karbonat karışımı	49
4.2. Alev Deneyi	49
4.2.1. Alev Deneyin Yapılışı	51
4.3. IV. Grup Katyonların Sistematik Analizi	53
4.4. IV. Grup Katyonlarının Analiz Notları	54
5. V. GRUP KATYONLARININ ANALİZİ	55
5.1. V. Grup katyonlarının sistematik analizi	55
5.2. V. Grup Katyonlarının Analiz Şeması	55
5.3. V. Grup Katyonlarının Analiz Notları	57
6. YARI-MİKRO METOT İLE ANYONLARIN KALİTATİF ANALİZİ	58
6.1. Anyon Analizine Giriş	58
6.2. Soda Ekstraktına Alınamayan Anyonların Analizi	60
6.3. Anyonların Tek Tek Aranması	60
6.3.1. Karbonat İyonu (CO_3^{2-})	60
6.3.2. Sülfat İyonu (SO_4^{2-})	61
6.3.3. Tiyosülfat İyonu ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)	61
6.3.4. Sülfid İyonu (SO_3^{2-})	62
6.3.5. Fosfat İyonu (PO_4^{3-})	63
6.3.6. Borat İyonu (BO_2^- , BO_3^{3-} , $\text{B}_2\text{O}_7^{2-}$)	63
6.3.7. Bromür İyonu (Br^-)	63
6.3.8. İyodür İyonu (I^-)	64
6.3.9. Tiyosiyanat veya Rodanür (SCN^-)	64
6.3.10. Nitrat İyonu (NO_3^-)	64
6.3.11. Asetat İyonu (CH_3COO^-)	65
6.3.12. Reaktif Çözeltilerinin Hazırlanması	65
6.4. Çözümlü Problemler	66

7. NİCEL ANALİZ YÖNTEMLERİ	67
7.1. Nicel Analizin Önemi ve Bölümleri	67
7.2. Nicel Analizin Kısımları	67
7.3. Laboratuvarında Kullanılan Malzemeler	68
7.4. Gravimetrik Analiz	71
7.4.1. Gravimetrik Analizde Kullanılacak Çökeleklere Aranacak Başlıca Özellikler Şunlardır	71
7.4.2. Gravimetrik Analizde Temel İşlemler	71
7.5. Gravimetrik Tekli Tayinler	75
7.5.1. Nikel Tayini	75
7.5.1.1. Nikel Tayini ile İlgili Notlar	76
7.5.2. Baryum ve Sülfat Tayini	77
7.5.2.1. Sülfat Tayini	77
7.5.2.2. Baryum Tayini	77
7.5.2.3. Baryum ve Sülfat Tayini ile İlgili Notlar	78
7.5.3. Demir Tayini	78
7.5.4. Magnezyum Tayini	79
7.5.4.1. Magnezyum Tayini ile İlgili Notlar	80
7.5.6. Çinko Tayini	80
7.5.6.1. Çinko Tayini ile İlgili Notlar	81
7.5.7. Kurşun Tayini	81
7.5.8.1. Sülfat metodu	81
7.5.8.2. Kromat Metodu	81
8. TİTRİMETRİK ANALİZ YÖNTEMLERİ	83
8.1. Volumetrik Analiz	83
8.1.1. Volumetride Kullanılan Aletler	85
8.2. Titrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması ve Ayarlanması	86
8.3. İndikatörler	90
8.4. Volumetrik Analiz Uygulamaları	91
8.4.1. Nötralimetri (Asit–Baz Titrasyonları)	91
8.4.2. Asit-Baz Çözeltilerinin Hazırlanması ve Ayarlanması	93
8.4.2.1. 0,1 M HCl Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması	93
8.4.2.2. 0,1 M NaOH Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması	94
8.4.3. Örnek Analizi	94
8.4.3.1. Sirkede Asetik Asit (CH ₃ COOH) Tayini	94
8.4.3.2. NaOH – Na ₂ CO ₃ Karışımının Analizi	95
8.5. Yükseltgenme - İndirgenme (Redoks) Titrasyonları	95
8.5.1. İndirgenme–Yükseltgenme Tepkimelerinde Eşdeğer Kütle	96
8.5.2. İndirgenme – Yükseltgenme Titrasyonlarında Kullanılan İndikatörler	96
8.6. Permanganatla Yapılan Titrasyonlar (Manganometri)	97
8.6.1. Permanganat Reaksiyonları	97
8.6.1.1. 0,02 M Permanganat Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması	98
8.6.2. KMnO ₄ ile Demir Tayini	99

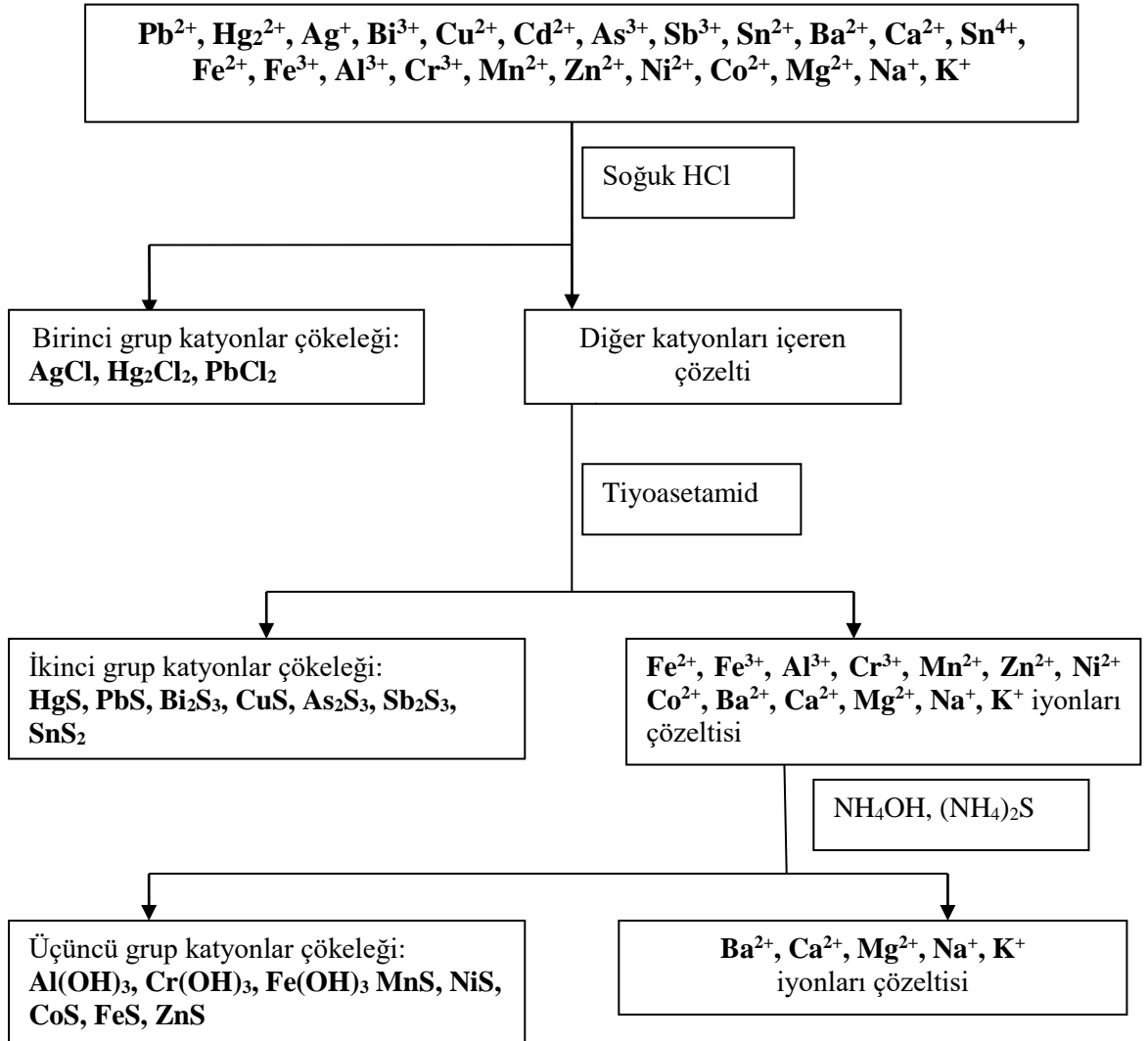
8.6.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	100
8.7. İyodometrik Titrasyonlar	100
8.7.1. Direkt Metot	101
8.7.2. Endirekt Metot	102
8.7.3. 0,1M Sodyum Tiyosülfat Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması	103
8.7.4. İyodometri ile Bakır Tayini	104
8.7.5. İyodimetri Ve İyodometride Dikkat Edilmesi Gereken Bazı Hususlar	104
8.8. Çöktürme Titrasyonları	105
8.8.1. Çöktürme Titrasyonlarında Kullanılan İndikatörler	105
8.9. Arjantometri	106
8.9.1. Ayarlı 0,1 M Gümüş Nitrat Çözeltisinin Hazırlanması ve Saklanması	107
8.9.2. 0,1 M Sodyum Klorür Çözeltisinin Hazırlanması	107
8.9.3. Adsorpsiyon İndikatörleri, Fajans Metodu	107
8.9.4. Demir(III) İyonu, Volhard Metodu	112
8.9.5. Kromat İyonu; Mohr Metodu	109
8.9.6. Mohr Metoduyla Klorür Tayini	111
8.9.6.1. Bozucu Etkiler	111
8.9.7. Volhard Metoduyla Klorür Tayini	112
8.9.7.1. 0,1M Potasyum Tiyosiyanat (Potasyum Rodanür) Çözeltisinin Hazırlanması	112
8.9.7.2. Fajans Metoduyla Klorür Tayini	113
8.10. Kompleksometrik Titrasyonlar	113
8.10.1. EDTA Çözeltisinin Hazırlanması	115
8.10.2. EDTA Titrasyonlarının Dönüm Noktası ve Kullanılan İndikatörler	116
8.10.3. EDTA ile Bazı Katyonların Tayini	117
8.10.3.1. Reaktiflerin ve İndikatör Çözeltilerinin Hazırlanması	117
8.10.4. EDTA ile Kalsiyum Tayini	117
8.10.5. EDTA ile Magnezyum Tayini	117
8.10.6. EDTA ile Kurşun Tayini	117
8.10.7. EDTA ile Çinko Tayini	118
8.10.8. EDTA ile Nikel Tayini	118
8.10.9. EDTA ile Kalsiyum–Magnezyum İkili Tayini	118
9. ELEKTROANALİTİK YÖNTEMLER	119
9.1. Çözelti pH Ölçümü Deneyleri	121
9.2. Kullanılan Çözeltiler	121
9.3. Deneyin Yapılışı	122
9.3.1. Çözelti pH'nın İndikatör ve Elektrokimyasal Yöntemle Ölçümü	122
9.3.2. Çözelti Karışımlarının pH'nın Elektrokimyasal Yöntemle Ölçümü	122
9.4. Potansiyometrik Asit-Baz Titrasyonları	122
9.4.1. Dönüm Noktası Tayin Metotları	124
9.4.2. Kullanılan Çözeltiler	126
9.4.3. Sonuçların Hesaplanması	126
9.5. İletkenlik Ölçümüyle Nötralleşme Titrasyonları (Kondüktometrik Titrasyonlar)	127

9.5.1. İletkenlik (L)	127
9.5.2. Kullanılan Çözeltiler	129
9.5.3. Deneyin Yapılışı	130
9.5.3.1. Ba(OH) ₂ in H ₂ SO ₄ ile Titrasyonu	130
9.5.3.2. HCl'in NaOH ile Titrasyonu	130
9.5.3.3. CH ₃ COOH'in NaOH ile Titrasyonu	131
9.5.3.4. Veriler	131
9.5.4. Bilinmeyen Örnek	131
9.5.4.1. Derişimi Bilinmeyen HCl Çözeltisinin Derişiminin Bulunması	132
9.5.4.2. Derişimi Bilinmeyen CH ₃ COOH Çözeltisinin Derişiminin Bulunması	132
9.5.4.3. Sonuçların Hesaplanması	132
9.6. Fosforik Asidin Titrasyon Eğrisi	133
9.6.1. Kullanılan Çözeltiler	133
9.6.2. Deneyin yapıılışı	133
9.6.3. Sonuçların Hesaplanması	133
9.7. Beyaz Şarapta Tartarik Asit Tayini	134
9.7.1. Sonuçların Hesaplanması	135
9.8. Potansiyometrik Yükseltgenme-İndirgenme Titrasyonları	136
9.8.1. Seryum(IV) Titrasyonu İle Demir(II) Tayini	136
9.8.2. Kullanılan Çözeltiler	137
9.8.3. Deneyin Yapılışı	137
9.8.4. Sonuçların Hesaplanması	140
9.9. Dikromat Titrasyonu İle Demir(II) Tayini	142
9.9.1. Kullanılan Çözeltiler	142
9.9.2. Deneyin Yapılışı	142
9.9.3. Sonuçların Hesaplanması	143

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Nitel Analiz Laboratuvarı; bir yönüyle esas olarak 1920'lerde biçimlendirilmiş bir takım inorganik katyonlar için aşağıdaki analiz şeması ile daha sonraları geliştirilmiş sistematik anyon analiz şemasının uygulanmasına dayanan, eğitim programıdır.



Yukarıdaki ilk cümlelerin eğitim ve uygulama sözcüklerine özel vurgu yapılmalıdır. Bu ders bir eğitim uygulamasıdır. Hem bazı el becerilerinin kazandırılması açısından eğitim çalışmasıdır hem de son derece yalınlaştırılmış ortamlarda, iyi tasarlanmış tanı reaksiyonları çerçevesinde kimya öğrencisini bilginin şaşmaz, somut gözlemleriyle yüz yüze getirilmesi açısından eğiteldir. Yoksa günümüz laboratuvarlarına ne böyle analiz sorunları gelir ne de bu yöntemlerle çözüme ulaşılır.

Yapılan, eninde sonunda yapılandırılmış/düzenlenmiş bir alanda, daha sonrasının çetin analiz şartlarına hazırlıktır.

Sağlam yönergelerle reçetelendirilmiş deneyler sırasında, “verilen örnek üzerine 10 mL su ve 3 mL 6 M HCl ekledikten sonra çökmenin tamamlanmasını bekleyiniz” benzeri anlatımlarla sıklıkla karşılaşılır. Buradan yapılan işin, el ve göz kararıyla uygulanan yemek tarifleri gibi sonuç verebileceği yanılgısına düşülmemelidir. Yönergelerde geçen her damlanın her derişimin önemi, incelikli hesaplara dayandığı, ancak lisans programı tamamlandıktan sonra daha iyi değerlendirilebilir. Bir çözeltide bulunan bir A kationunun çökelek halinde ayrılırken B kationunun çökmemesi; bir C kompleks iyonu derişiminin deney çözeltisinin rengini dönüştürecek düzeye ulaşması hem kullanılan çözeltilerin belli derişimlere sahip olmasına hem de söz konusu yönergelere kesinlikle uyulmasına bağlıdır. Hatta bu titiz uygulama bile doğru sonuçlara ulaşılmasını sağlayamayabilir. Yapılan deneylerin ve kuramsal arka planın tam olarak yerli yerine oturması için, belki de tüm kimya lisans programının tamamlanması gereklidir. Bu aşamada nicel analiz dersinin kuramsal yönü, sadece anılan deneysel reçetelerin açıklayıcı notları biçimindedir.

Nicel analiz kuramı esas olarak çözeltideki iyonların davranışlarını ele alır. Bu ele alış oldukça temel düzeydedir ve genellikle tamamlanamaz. Onun tamamlanmasının lisans programının tamamlanmasıyla ve kısmen olanaklı olduğunu söylememiz boşuna değildir. Bunun iki nedeni; bu aşamada öğrencilerin, tüm kuramı ileri derecede incelemeye yetecek matematiksel bilgilere sahip olmaması ve kuramın önemli bir bölümünün şimdilik akıl yürütmeye dayalı olmasıdır.

İyonik çözeltilerin incelenmesinde, temel konulara genel kimyada şöyle bir dokunulup geçilmiştir. Bu konulara yeniden girilecek ve derinleştirileceklerdir. Nitel analizin genel kimya ile fizikokimya incelemeleri arasında bir köprü olduğu söylenir. Genel kimya ve fizikokimyada ne ihmal edilebilecek ne de hakkıyla işlenebilecek pek çok önemli konuları kapsarlar. Bu kuramsal konular (reaksiyon hızları, iyonlaşma kuramları, çözeltilerin özellikleri, çözünürlük çarpımı ilkesi, kompleks iyon oluşumu, koloidal hal ve yükseltgenme-indirgenme kuramı) Analitik Kimya derslerinde yeterli biçimde ele alınmaktadır.

Yukarıda sıralanan konuların temel irdelemeleriyle bağlantılı olarak neden bazı maddeler çözünürken başkalarının çözünmediğini açıklama girişimleri yapılacaktır. Böyle bir açıklama çözünür ve çözünmez maddelerin genel fiziksel ve kimyasal özelliklerinin açıklanmasını gerektirir. Konunun yüzeysel bir incelemesi bile, atomları ve molekülleri bir arada tutan kuvvet ya da bağların ele alınmasını gerektirir.

Çözeltilerdeki iyonların fiziksel ve kimyasal davranışlarını açıklamak için belirli yasalar keşfedilmiş ve özel kuramlar geliştirilmiştir. Sulu çözeltilerde kurulabilecek çeşitli dengeler için en önemlisi bu yasa ve kuramlardır. Bunların uygulanacağı dengeler için iyonlaşma, çözünürlük, kompleks oluşumu ve redoks dengeleri sayılabilir.

Asetik asit gibi bir zayıf asit sulu çözeltide, su ile asetik asit arasında az miktarda hidronyum ve asetat iyonları oluşturmaya yetecek kadar etkileşim olsa da, büyük ölçüde moleküller biçiminde bulunur. Solvasyon denilen bu reaksiyon, birlikte bulunabilen molekül ve iyonların miktarlarının matematiksel bir bağıntıyla gösterilebildiği bir denge oluşturur. Sulu çözeltide az çözünen bir elektrolitinde de iyonlarıyla arasında bir denge kurulur. Buna göre gümüş klorür suda az miktarda çözünerek gümüş ve klorür iyonları oluşturur ve çözünmemiş gümüş klorür ve bu iyonlar arasında bir denge vardır. Bu dengeyi nicel olarak ifade eden matematiksel bağıntı çözünürlük çarpımı ifadesi diye bilinir. Kompleks iyonlar ile bileşenleri arasında ve redoks reaksiyonlarının ürün ve tepkenler arasındaki dengeler de nicel olarak ifade edilebilir. Nitel analiz laboratuvarındaki gözlemler büyük ölçüde bu denge bağıntılarına dayanır.

Nitel analiz laboratuvarı işlemleri, bir maddede bulunan bileşenlerin tanısı (teşhisi) için tasarlanmıştır. Nitel analiz işlemleri, bileşenlerin kesin miktarlarının tayin edildiği nicel analiz işlemlerinden farklıdır. Nitel analiz reaksiyonları iyonik reaksiyonlardır ve çoğu zaman analiz edilen maddenin bileşenleri iyonlar halinde tanılanır. Örneğin; magnezyum klorür gibi bir iyonik bileşiğin nitel analizi yapılırsa, tanı deneyleri magnezyum klorür bileşiğini ya da magnezyum ve klor atomlarını değil, magnezyum ve klorür iyonlarını gösterecektir.

Nitel analizde tanılanan iyonlar iki gruba ayrılır: Bunlar; pozitif yük taşıyan **katyonlar** ve negatif yük taşıyan **anyonlar** dır. Bunun sonucu olarak laboratuvar işlemleri de çeşitli katyonların ve çeşitli anyonların tanısını kapsayan iki ana bölüme ayrılır. Ne bu anyon analizleri ne de katyon analizleri şemaları alanlarının tamamını kapsama iddiasında değildir. Bu laboratuvar kapsamında uygulanan işlemler 23 katyonu ve 21 anyonu kapsamaktadır. Bu şemaları kullanarak öğrenciler, kendilerine verilen yaygın inorganik maddelerin iyonik bileşenlerinin hemen hemen tamamını ayırıp tanılama imkânına kavuşurlar.

Nitel analiz laboratuvarının temel hedefi, öğrenciyi bu iki analiz şemasının uygulanmasına alıştırmak değildir. Laboratuvar ve endüstriyel uygulamalarda doğrulanacak ya da savunulacak bir analiz şeması yoktur. Endüstride bu geleneksel analiz işlemleri uzun zamandır yerlerini enstrümental yöntemlere ve nokta deneylerine bırakmıştır. Kimya lisans programlarının üçüncü yarıyılında yer alan bu ders kapsamındaki deneyler, yukarıda değinilen el becerilerinin geliştirilmesi yanında, bir takım inorganik kimya bilgilerini pekiştirmek amaçlı bir araç olarak tasarlanmıştır. Bu analitik işlemler sürecinde öğrencinin belirli inorganik kimya gerçeklerinin özümlemesinin yanında, öğrencinin kendi laboratuvar tekniği konusunda güven kazanması mümkün olabilecek ve tek başına yaptığı analizlerde karar verme özgüveni bir ölçüde gelişecektir.

1.2. Nitel Analiz Yöntemi

Bilinmeyen bir örneğin kimyasal analizinde önce nitel analiz uygulanır, daha sonra nicel analiz yapılır. Çünkü bir kimyasal analizde ilk amaç, maddenin hangi bileşenlerden oluştuğunun belirlenmesidir. Nitel analizin temeli, incelenen maddenin çözelti haline getirilmesinden sonra, bu çözeltinin çeşitli reaktiflerle reaksiyona sokulması ve bu reaksiyonların özelliklerinden yararlanılarak bilinmeyen maddenin bileşenlerinin belirlenmesidir.

Bir reaksiyonun analitik amaçlı kullanılabilmesi için, bu reaksiyonun bazı özelliklere sahip olması gerekir. Bu özellikler kısaca şöyle sıralanabilir.

a) Reaksiyon karakteristik olmalıdır. Yani; reaksiyon sonunda bir çökelek oluşumu, çökeleğin çözünmesi, renk değişimi veya gaz çıkışı gibi gözlenebilen bir değişim olmalıdır.

b) Reaksiyon spesifik olmalıdır. Birçok iyonu içeren bir çözeltiye bir reaktif eklendiğinde, bu reaktifle sadece bir tek İyon reaksiyona girmelidir. Örneğin; Ag^+ , Pb^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarını içeren asidik bir çözeltiye bir damla NH_4SCN eklendiğinde oluşan koyu kırmızı renk yalnızca Fe^{3+} iyonu için karakteristiktir. Çünkü bu çözeltide bulunan Fe^{3+} dışındaki iyonlar, NH_4SCN ile kırmızı renkli bir kompleks oluşturmazlar.

c) Reaksiyon duyarlı olmalıdır. Yani reaksiyon, düşük iyon derişimlerinde dahi gözlenebilir olmalıdır.

Bir maddenin belirlenmesini sağlayan reaksiyonun oluşabilmesi için gerekli olan en düşük madde derişimine "*derişim sınırı*" veya "*yakalama sınırı*" denir ve g/mL olarak verilir. Bu değer maddeden maddeye ve aynı maddenin farklı reaktiflerle reaksiyona girmesi halinde değişir. Nitel analiz yöntemleri, analiz edilecek madde miktarına bağlı olarak sınıflandırılır. Analiz edilen madde miktarına göre yöntemin türü aşağıda belirtilmiştir.

<u>Analiz Yöntemi</u>	<u>İncelenen Madde Ağırlığı</u>
Makro analiz	50 mg'dan büyük
Yarı-mikro analiz	10–50 mg
Mikro analiz	1 – 10 mg
Ultra-mikro analiz	0.001 – 1 mg
Sub-mikro analiz	0.001 mg'dan az

Makro analiz yönteminde, büyük miktarda örneklerle çalışıldığından hem zaman alıcı işlemler, hem de büyük miktarlarda reaktif kullanılması gerekir. Mikro teknikler ise çok küçük aletlerle yapılan, tecrübe gerektiren özel tekniklerdir. Bu nedenle nitel analizin yeni öğrenilmeye başlandığı, öğrenci laboratuvarlarında kullanılan en uygun yöntem yarı-mikro analiz yöntemidir; Yarı-mikro analiz yöntemi, diğer analiz yöntemlerinin iyi yönlerini birleştirir, aksak yönlerini

ortadan kaldırır. Bu yöntem makro analize göre kullanılan reaktiflerden, sudan, enerjiden, reaksiyon sonunda açığa çıkabilen çeşitli zehirli gazların miktarından, çalışma yerinden ve zamandan tasarruf sağlar. Ayrıca bu yöntem diğer mikro yöntemler gibi kullanım gücülüğü olan küçük aletleri gerektirmez.

Bu ders notunda 10 – 50 mg katı veya 0,05 – 5 mL örnek çözeltisiyle çalışılan yarı - mikro nitel analiz ile yapılan analizler incelenecektir.

1.2.1. Nitel Analiz Yönteminin Dayandığı Temel Özellikler

- a) Reaksiyon sonunda oluşan çökeleklerin çözünürlük farklılıkları, renk farklılıkları, değişik çözelti ortamlarındaki çözünürlük farklılıkları gibi özelliklerinden,
- b) Bek alevinde bazı iyonların gösterdikleri renk farklılıklarından,
- c) Reaksiyon sonunda renkli çözünür kompleks iyonlarının oluşumlarından,
- d) Reaksiyon sırasında iyonların yükseltgenme ve indirgenme özelliklerinden yararlanılarak nitel analiz yapılır.

1.2.2. Örneklerin Nitel Analiz İçin Hazırlanması

Nitel analiz için öğrencilere verilen örnek tipleri genel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Çözelti,
2. Metalik olmayan katı (tek bir bileşik veya bileşiklerin karışımı),
3. Metal, metal karışımı veya alaşım,
4. Doğal örnekler (cevher).

Bir örneğin sistematik analizine başlamadan önce, örneğin fiziksel özellikleri önemli bilgiler verebilir. Bunlar arasında özellikle renk, kristal yapı, iletkenlik vb. sayılabilir. Ancak ilk kez nitel analizde çalışmaya başlayan bir öğrenci bu fiziksel özelliklerden yararlanacak bilgiye sahip değildir. Ayrıca çözücü olarak su ve değişik asitlerde çözünürlük denemeleri yine sistematik analizden önce örnek hakkında faydalı bilgiler verebilir. Öğrencinin bir el kitabını (handbook) kullanmayı öğrenmesi bu aşamada oldukça önemlidir, çünkü çözünürlük tabloları ve bileşiklerin çözünürlükleri hakkındaki bilgileri edinmesi, örnek analizinde kendisine büyük yararlar sağlayacaktır.

1.2.3. Çözeltilerin Analizi

Bir örneğin sistematik analizi için hazırlanan örnek çözeltiden 1 mL (20 damla) bir santrifüj tüpüne alınır ve sistematik analize başlanır. Çözeltinin geriye kalan kısmı mutlaka saklanmalıdır. Çünkü analizin herhangi bir basamağında çeşitli nedenlerden dolayı analize baştan başlamak gerekebilir.

Sistematik analize geçmeden önce çözeltinin rengi bazı ön bilgiler verebilir. Ancak bazı renkler birbirini kapattığı için renge bağlı incelemeler oldukça sınırlıdır. Fikir edinilmesi açısından bazı katyon ve anyonların çözelti renkleri şu şekildedir: Bakır iyonu, mavi veya mavi-yeşildir. Kobalt(II) iyonu içeren sulu çözelti pembe renklidir. Bakır ve kobaltın hidrate iyonları renklidir. Nikel iyonu, yeşil veya mavimsi-yeşildir. Mangan(II) iyonu pembe, fakat seyreltik bir çözeltide hemen hemen renksizdir. Demir (III) iyonu, çözeltinin derişime bağlı olarak sarıdan kahverengiye kadar değişir. Demir (II) iyonu çözeltisi ise açık yeşildir. Krom(III) iyonu koyu mavi veya yeşilimsi siyahtır. Bu renk farkı, komplekse koordinasyonla bağlı su molekülleri ve anyonların sayısından kaynaklanır. Kromat iyonu sarı, bikromat iyonu turuncu-kırmızı, ferrosiyanyür iyonu ise açık sarıdır.

1.2.4. Katı Örneklerin Analizi

Analizler genel olarak çözelti haline getirilen örneklerle yapılır. Katı örnekler analizden önce toz haline getirilerek yüzey alanları büyütülür. Böylece bir çözücüde çözünmeleri daha kısa zamanda gerçekleşir. Çözme işleminden örnek önce bir havanda (veya porselen kapsül içinde) homojen olarak karıştırılıp iyice toz haline getirilir ve daha sonra çözme işlemine geçilir.

İyi bir çözümlerleştirmede ilk kural örneğin tamamını çözen uygun bir ortam sağlamaktır. Bir örneğin çözümlenmesi demek çözücü ortamında hiçbir asılı taneciğin kalmaması ve berrak çözelti elde edilmesi demektir. Katı örneği çözme işlemi ve çözücü türü, örneğin özelliğine göre seçilmelidir.

1.2.5. Katı Reaktiflerin Sıvı Reaktiflerle Çözümlerleştirmesi

Çözme işleminde çok küçük bir örnek kısmı (bir spatül ucu) deney tüpü içine alınır ve üzerine birkaç mL seçilen çözücünden eklenir. Çözmede önce çözücü olarak su kullanılır. Eğer örnek suda çözümlerse 1 mL örnek çözeltisi hazırlanarak sistematik analiz işlemlerine başlanır. Eğer katı örnek suda çözümlenmezse; çok ince toz halindeki örnekten küçük kısımlar alınır sırası ile aşağıdaki asitler ile çözme işlemi denir.

1. Nitrik asit (HNO_3); seyreltik ve derişik,
2. Hidroklorik asit (HCl); seyreltik ve derişik.
3. Seyreltik-derişik nitrik asit ve hidroklorik asit karışımları.

Çözünürlük testleri yukarıda verilen sıraya göre yapılarak, örneği en iyi çözen çözücü seçilir. Katı örneğin az çözümlenmesi veya gaz çıkışı gözlemlendiği halde, örnek hala tümüyle çözümlenmezse su banyosunda ısıtılarak tamamen çözümlenmesi sağlanır.

Asidin seçimi: Asitte çözümlenen bileşiklerin büyük çoğunluğu amfiprotik anyonlar (kuvvetli bazik özellikte ve proton alma eğilimi gösteren anyonlar) içeren bileşiklerdir. Örneğin suda çözümlenmeyen kalsiyum karbonat, asitler tarafından çözümlenir. Çünkü karbonat iyonu, asitten gelen

protonla reaksiyona giren kuvvetli bir bazdır. Karbonatlar dışında asitte çözünen bileşiklere örnek olarak sülfürler, sülfidler, fosfatlar, arsenatlar, boratlar, kromatlar, arsenitler ve nitritler verilebilir.

Katı örneklerin çözünürleştirilmesi için en çok kullanılan üç asit HCl, HNO₃ ve H₂SO₄'dir. Çözünürlük testlerinde bu üç asitten en az kullanılanı sülfürik asittir. Çünkü H₂SO₄ kullanıldığında oluşan sülfat tuzlarının çoğu suda çözünmezler. Bu nedenle katı örnekler nitrik asit, hidroklorik asit veya ikisinin karışımı olan kral suyunda (**3 kısım HCl + 1 kısım HNO₃**) çözülmeye çalışılmalı, mümkünse tek bir asidin kullanılması tercih edilmelidir.

1.2.6. Çözücü Olarak Nitrik Asidin (HNO₃) Kullanılması

Avantajları: Bütün nitratlar genellikle klorürlerden daha iyi çözünürler. Nitratlar klorürlerden daha az uçucu olduğundan, asit fazlasını uzaklaştırmak için çözelti buharlaştırıldığında nitratların kaybedilmesi daha az olur. Nitrik asit bir çözücü olarak yalnız iyi bir hidrojen iyonları kaynağı değil, aynı zamanda iyi bir yükseltgeyicidir. Nitrat iyonu, yalnız başına hidrojen iyonlarından etkilenmeyen bazı maddeleri, hidrojen iyonu yanında çözünür bir şekilde yükseltger.

Dezavantajları: Çözünme tamamlandıktan sonra bütün katyon analizi boyunca nitrik asitin yükseltgeyici etkisi istenmez. Nitrik asit, sülfür iyonunu serbest kükürt ve sülfat iyonunun karışımına yükseltger. Çöken kükürt bazı katyonlar için yapılan çöktürme denemelerinde şaşırtıcı olabilir. Reaksiyon sonunda ortaya çıkan sülfat iyonu ise toprak alkali elementlerinin II. ve III. grup katyonları ile birlikte çökmelerine sebep olur. Nitrik asit suda çözünmeyen MnO₂, SnO₂ ve PbO₂ gibi yükseltgenleri çözemez.

1.2.7. Çözücü Olarak Hidroklorik Asidin (HCl) Kullanılması

Avantajları: Hidroklorik asit; su ve nitrik asitte çözünmeyen SnO₂, PbO₂ ve MnO₂ gibi yükseltgenleri çözer. Klorür bileşiklerinin daha fazla uçucu olmaları nedeniyle hidroklorik asitte çözülmüş katyonlar, nitrik asitte çözülmüş olanlardan daha iyi alev denemesi gösterirler.

Dezavantajları: Gümüş, kurşun ve civa(I) iyonlarının, hidroklorik asit ile çözünmeyen klorürleri oluşur. Klorür iyonunun fazlası bazı katyonların kompleks iyonlarını oluştururlar. Ayrıca HCl, HNO₃ tarafından çözünen suda çözünmeyen birçok sülfürü çözemez. Mineraller, silikat içeren doğal türler, demir alaşımları, paslanmaz çelik, bazı metaller, metal oksitleri ve organik bileşiklerin parçalanması ve çözünürleştirilmesinde yukarıda anlatıldığı gibi su, asitler ve asit karışımları yetersiz kalabilir. Madde kaybı olmadan berrak bir çözelti elde etmek için uygulanan işlemlerde farklı sıvı reaktifler de kullanılabilir. Bunlara örnek olarak H₂SO₄, HClO₄ (perklorik asit), yükseltgen karışımlar (HNO₃ - HClO₄ karışımı gibi), HF (hidroflorik asit) verilebilir. Genel olarak katı örnekleri bu reaktiflerle çözebilmek için yüksek sıcaklıklara kadar ısıtmak gerekir. Ancak

sıcaklık ve derişik H_2SO_4 ve $HClO_4$ ile bunların karışımı tehlikeli olduğundan (patlama gibi) özel tedbirler alınmadan kullanılmamalıdır.

1.2.8. Katı Örneklerin Eritiş ile Çözünürleştirilmesi

Silikatlar, bazı mineral oksitleri ve demir alaşımları normal sıvı reaktiflerde çok yavaş çözünür. Bu durumda **eritiş** yapmak daha uygun olur. Örnek, eritiş maddesi ile $300-1000^\circ C$ arasında reaksiyona sokulur. Bu işlem için örneğin 10 katı kadar eritiş maddesi, örneğe eklenerek bir kroze içinde yüksek sıcaklıklara ısıtılır ve eritiş yapılarak maddenin su ve diğer çözücülerde kolaylıkla çözünebildiği bir eriyik elde edilir. Eriyikteki örnek yapısının parçalanması ile oluşan yeni tuzların çözünürlükleri fazladır.

Eritiş maddesi olarak kullanılan maddeler: Eritiş maddeleri olarak en çok alkali metal bileşikleri kullanılır. Asidik yapıdaki örnekler için bazik özellik taşıyan eriticiler; sodyum veya kalsiyum karbonat, sodyum veya potasyum hidroksit, sodyum veya potasyum peroksit kullanılır. Bazik yapıdaki örneklerde ise asidik özellik taşıyan eriticiler; potasyum piro sülfat, asit florürler ve borik asit kullanılır. Yükseltgenmenin gerekli olduğu eritişlerde; sodyum peroksit veya az miktarda alkali nitrat ve klorat eritiş maddesi ile birlikte örneğe eklenmelidir.

Eritiş yöntemi: Eritiş yapılacak katı örnek, öncelikle öğütülerek toz haline getirilir ve yüzey alanı artırılır. Yeterli miktarda örnek (bir spatül ucu) ve 10 katı kadar eritiş maddesi karıştırılarak, kullanılacak kroze ye baget yardımıyla aktarılır. Krozelerin porselen, platin, nikel, demirden yapılan türleri vardır. Kroze seçimi, eritiş türüne bağlı olarak yapılır ve genellikle yarıdan fazla doldurulmaz. Sıçramaları önlemek için gerekirse kroze kapağı kapatılır. Sabit bir sıcaklığa ayarlanmış fırına krozeyi koymadan önce mutlaka bek alevinde yavaş bir ön ısıtma yapılmalıdır. Ön ısıtma ile ani sıcaklık farkından doğacak madde sıçramaları ve kaybı önlenir. Örneğin, platin kroze de $850^\circ C$ 'de yapılan bir sodyum karbonat eritiş i 3-5 dakikadan, birkaç saate kadar sürebilir. Eritiş, berrak bir çözelti kıvamına gelince sona erdirilir ve kroze fırından alınır. Kroze içindeki kütle yavaş yavaş soğurken, katılaşma başlamadan hemen önce, kendi ekseninin etrafında döndürülerek örneğin kroze çeperlerinde ince bir tabaka halinde katılaşması sağlanır. Oda sıcaklığına soğuyan kroze dikkatlice çözücü ile yıkanarak çözünürleştirme işlemi tamamlanır.

Eritiş ile çözünürleştirmenin bazı sakıncaları da vardır. Eklenen eritiş maddesi miktarının fazla olması, örnek çözeltilisine safsızlık getirebilir, yüksek sıcaklık nedeniyle kullanılan kroze kısmen ortamı kirletebilir ve örnekte uçuculuk kayıpları artabilir. Zor çözünen yapılar içeren örnekler öncelikle sıvı reaktiflerle çözünürleştirilmeli ve geriye kalan çözünmemiş kısım süzülerek ayrılmalı ve mümkün olan en az miktarda eritiş maddesi ile eritiş yapılmalıdır. Soğuduktan sonra bu kısımda çözümlenerek ana örnek çözeltilisine eklenmelidir.

1.3. Nitel Analiz Laboratuvarında Kullanılan Alet ve Malzemeler ve Kullanım Amaçları

Santrifüj Cihazı: Nitel analiz laboratuvarında, analiz sırasında çöktürme işlemi sıkça uygulanan bir işlemdir. Çözeltide bulunan bazı iyon ve iyon grupları uygun reaktifler kullanarak çökelek oluşumu ile ayrılır. Çökeleğin çözeltiden hızlı bir şekilde ayrılması çözeltide asılı kalan küçük partiküllerin (kolloidler hariç) tam olarak tüpün dibine çökmesinin sağlanması amacı ile santrifüjleme işlemi yapılır. Bu işlem için santrifüj cihazı kullanılır. Santrifüj cihazında ikili, dörtlü, altılı veya daha fazla çift sayıda santrifüj tüplerinin yerleştirildiği bölümler bulunur. İşlem sırasında tüpler karşılıklı yerleştirilir, santrifüj işlemi tek tüpe uygulanacaksa aynı seviyede su doldurulmuş bir diğer tüp bu tüpün karşısına yerleştirilerek denge sağlanır. Eğer bu önlem alınmazsa dengesizlik nedeni ile tüp kırılır. Tüpler cihaza yerleştirildikten sonra elektronik motor çalıştırılır, tüplerin yerleştirildiği kısım dönmeye başlar. Tüpler dik durumdan hafif yatay duruma geçer ve dışarıya doğru merkezkaç kuvveti oluşur. Bu kuvvetin etkisi ile çözelti içinde bulunan yoğunluğu büyük olan tanecikler tüpün dibine çöker. Santrifüj işlemi sırasında cihazın kapağı açılmamalıdır. Aksi takdirde tüpün kırılması durumunda cam kırıklarının çevreye saçılması ile kazalar olabilir. Cihaz durmadan kapağı açılmaz ve elle durdurulmaya çalışılmaz.

Isıtma Tablası (Hot Plate): Deneyler sırasında bazı reaksiyonların oluşması, çökeleklerin olgunlaştırılması, kuruluğa kadar buharlaştırma gibi işlemler belirli sabit sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Bu işlemleri için değişik sıcaklıklara ayarlanabilen termostatlı cihazlara ısıtma tablası denir.

Yüksek Sıcaklık Fırınları: Eritiş, yakma ve sabit tartıma getirme işlemleri için kullanılan fırınlardır. Elektrikli ısıtma sistemleri ile çalışan bu fırınlar, 1400°C'a kadar istenilen sıcaklıklara ayarlanabilirler.

Etüvler: Yüksek sıcaklık fırınlarına göre daha düşük sıcaklıkta çalışırlar. Bu cihazlar, örneklerin ve standart maddelerin neminin uçurulması, malzemelerin sabit tartıma getirilmesi, cam malzemelerin kurutulması amacı ile kullanılırlar. Genellikle 50-350°C arasındaki sıcaklıklarda çalışırlar ve istenilen sıcaklığa ayarlanabilirler.

Tartım Cihazları: Örneklerin, kimyasal maddelerin, malzemelerin tartım işleminde kullanılır. Değişik miktarda tartım aralığına sahip olan bu cihazların mekanik ve elektronik türleri vardır.

Su Banyosu Sistemi: Deney sırasında tüplerin ısıtılması gerekiyorsa bu işlem, çeşitli kazaları ve örnek kaybını önlemek amacıyla açık bek alevinde yapılmamalıdır. Bu nedenle tüpler, içinde kaynayan su bulunan 250–400 mL'lik beherlere (su banyosu) daldırılıp ısıtılır.

1.3.1. Kullanılan Malzemeler

Deney Tüpü: Yarı mikro analiz yönteminin uygulandığı laboratuvarlarda deneyler deney tüpünde yapılır. Deney tüpleri genellikle 1 cm çapında 10 cm boyundadır.

Santrifüj Tüpü: Santrifüj işleminde kullanılan alt ucu konik olan tüplerdir. Bu tüpler kullanılan santrifüj cihazının cinsine göre seçilir. Bunlar 1 cm çapında ve 5 cm boyunda olabildiği gibi daha küçük olanlarda vardır.

Baget: Deney ve santrifüj tüpleri, beher, erlen gibi cam malzemelerin içerisindeki çözeltilerin karıştırılması için kullanılan cam çubuklardır. Özellikle santrifüj tüpleri ile çalışıldığında, içine kullanılan reaktifler sallanarak karıştırılmadığından, her reaktif eklendikten sonra baget kullanılmalıdır. Karıştırma işlemlerinde metalik çubuklar veya spatül kullanılmaz. Çünkü ortamda bulunan kimyasal maddeler metal çubuk veya spatülü çözebileceğinden deney hatalarına neden olur.

Tahta Maşa: Isıtma işlemlerinden sonra ısınana tüpü, porselen krozeyi bir yerden başka bir yere taşımak için kullanılır. Yüksek sıcaklık fırınlarında krozelerin yerleştirilmesi veya alınması için ise metal maşalar kullanılır.

Spatül: Katı reaktiflerin aktarılması için kullanılan bu malzeme camdan, metalden ve porselenden yapılmıştır. Metal olanların kullanımı daha sınırlıdır, çünkü metal bazı kimyasal maddelerle reaksiyona girerek istenmeyen sonuçlara neden olur. Spatüllerin bıçağa, kaşığa benzeyen veya her ikisini birlikte içeren türleri vardır.

Tüp Fırçası: Tüplerin ve bazı derin cam malzemelerin su veya sabunlu su ile temizlenmesi amacı ile kullanılır. Asit, baz veya yıkama suyu gibi çözeltilerle temizleme işlemi sırasında tüp fırçası kullanılmaz. Çünkü fırçanın gövdesi metaldir, reaktiflerle reaksiyonu söz konusu olabilir.

Tüplük: Deney sırasında tüplerin yerleştirildiği metal veya tahtadan yapılan malzemedir.

Piset: Analiz sırasında seyreltme, çökeleğin yıkanması, çözme, kullanılan malzemelerin son çalkalanması gibi işlemlerde saf su kullanılır. Saf suyun saklandığı ağzı kapalı cam veya plastikten yapılmış kaplara piset denir.

Damlalık: Örnek çözeltilerinin, reaktif çözeltilerinin ve az miktardaki saf suyun aktarılmasında kullanılır. Bir damlalık ile alınan çözeltilerin 20 damlası yaklaşık olarak 1 mL'dir.

Damlalıklı Reaktif Şişesi: Nitel çalışmalarda yarı mikro analiz yöntemi uygulanırken az miktarda çeşitli reaktif çözeltileri kullanılır. Bu çözeltiler damlalıklı reaktif şişeleri ile kolaylıkla bir başka tüpe aktarılabilir. Her şişede farklı bir reaktif çözeltisi bulunduğundan şişe kapakları kesinlikle değiştirilmemelidir. Aksi takdirde farklı reaktifler birbirlerine karışarak hatalı sonuçlara neden olurlar.

Porselen Kapsül: Bek alevinde çözeltili buharlaştırma işleminin hızlandırılması için porselen kapsül kullanılır. Buharlaştırma yapıldıktan sonra sıcakken porselen kapsülün içine su veya herhangi bir çözeltili eklenmez. Ani sıcaklık değişimi sıçramalara ve kapsülün çatlamasına neden olur.

Porselen Kroze: Eritiş, yakma ve sabit tartıma getirme işlemlerinde kullanılır. Kapaklı olanları sıçramaların olduğu durumlarda kullanılır. Krozelerin metal (nikel, demir, platin) olanları vardır ve değişik amaçlar için kullanılır. Porselen krozeler doğrudan yüksek sıcaklık fırınlarına konulmaları sakıncalıdır. Bu nedenle krozedeki ön yakma işlemleri kil üçgen üzerinde bek alevinde önce yavaş yavaş sonra hızlıca yapılır. Daha sonra kroze metal maşa ile alınıp yüksek sıcaklık fırınlarına yerleştirilir.

Kil Üçgen: Bek alevinde kroze ile yakma ve eritme işlemlerinde kullanılır. Kroze kil üçgen içine hafif eğimli olarak oturtulur, krozenin ağzının çevrede çalışanlara doğru dönük olmamasına dikkat edilmelidir. Böylece kroze içindeki maddelerin sıçramaları sonucu oluşabilecek kazaların önlenmesi sağlanır. Kroze içerisindeki maddelerin alev alarak yanmaması için ısıtma işlemi bek döndürülerek kontrolü ısıtma ile yapılmalıdır.

Amyant Tel: Isıtma işlemlerinde ani sıcaklık değişimleri cam malzemelerde çatlama ve kırılmalara neden olur. Bunu önlemek için ısıtılan malzeme bek alevi üzerine doğrudan konulmaz, malzeme amyant tel üzerine oturtulur. Amyant tel sıcaklığın yavaş yavaş artmasına neden olarak emniyeti sağlar.

Pipet: Belli bir hacimdeki sıvının veya çözeltilinin bir başka kaba aktarılmasında kullanılan hacim birimlerine göre kalibre edilmiş ince cam borulardır. Zararlı ve zehirli sıvıların pipete doldurulmasında mutlaka "*pipet puarı*" denilen lastik pompa kullanılmalıdır.

Mezür: belirli bir hacimdeki sıvının veya çözeltilinin bir başka kaba aktarılmasında kullanılan silindirik cam veya plastik malzemelerdir.

Beher: Değişik hacimlerde cam veya plastikten yapılmış silindirik malzemedir. Çözeltili hazırlanmasında, ısıtmada ve su banyosu olarak kullanılır.

Bunsen Beki: Laboratuvarlarda alevli ısıtıcı olarak bunsen beki kullanılır. Alevin maksimum sıcaklığı 1000-1100°C civarındadır.

KİMYA LABORATUVARLARINDA KULLANILAN MALZEMELER



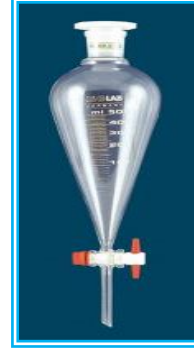
Erlen



Mezür



Balon joje



Ayrırma hunisi



Huni



Beher



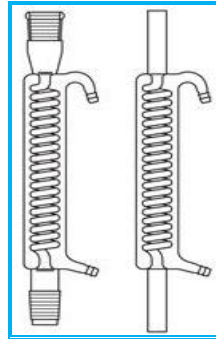
Metal-porselen spatül



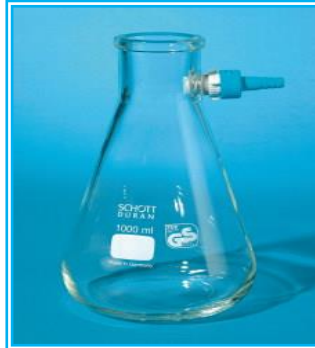
Saar camı



Cam balon



Soğutucu



Nuçe erleni



Piset



Cam kroze



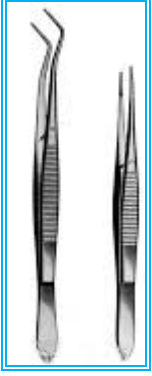
Porselen kroze



Porselen havan



Buchner hunisi



Pens



Metal maşa



Spor



Büret



Cam pipet



Bunzen beki



Plastik pastör pipet



Lastik puar



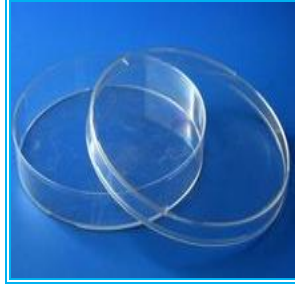
Tahta maşa



Filtre kâğıdı



Deney Tüpü



Petri Kabi



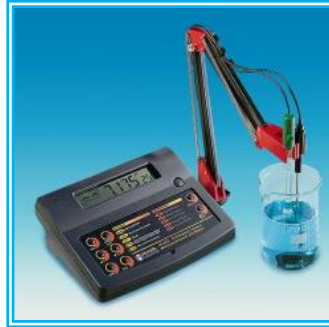
Manyetik Karıştırıcı



Vakumlu desikatör



Koruyucu eldiven



Masaüstü pH metre



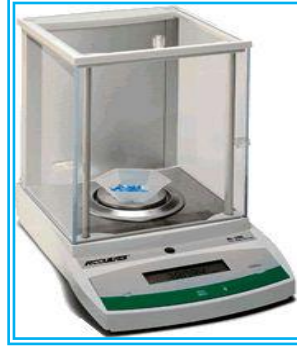
Amyant ve uçayak



Fırın



Etüv



Hassas terazi



Su banyosu



Genel olarak bir kimya laboratuvarından görünüm

1.3.2. Nitel Analiz Sırasında Uygulanan Temel İşlemler

1.3.2.1. Çözeltinin Asitliğinin Kontrol Edilmesi

İyonların herhangi bir reaktifle çökelek vermeleri veya çökeleklerin çözünmesi, asidik veya bazik ortamlarda gerçekleşir. Bu nedenle bu işlemlere başlamadan önce çözeltinin asit veya bazlığı kontrol edilmeli ve analiz için gerekli çözelti ortamı sağlanmalıdır. Buradaki laboratuvar çalışmalarında, çözeltinin asit veya baz özelliği taşıdığı kontrolü turnusol kâğıdı (litmus paper) veya pH kâğıdıyla yapılır. Turnusol kâğıdı; bir indikatörün özel bir kâğıda emdirilmesiyle elde edilir. Turnusol kâğıdına çözelti damlatıldığında, kâğıdın rengi kırmızı ise çözelti asidik, mavi ise çözelti bazik demektir. Çözeltinin pH değerinin yaklaşık olarak belirlenmesi için ise pH kâğıdı kullanılır. Bu kâğıt genellikle 1-14 pH aralığında farklı renk tonları oluşturur. Duyarlı pH ölçümü, pH metre adı verilen aletler (düzenekler) kullanılarak elde edilir. Ancak katyon anyon analizindeki işlemler için pH kâğıdının duyarlılığı yeterlidir. Turnusol ve pH kâğıtları çözeltinin asitliğinin kontrolü sırasında kesinlikle çözelti içine atılmamalıdır. Bir damlalık yardımıyla alınan bir damla test çözeltisi turnusol veya pH kâğıdının küçük bir parçasına damlatılır, bu kâğıdın rengi pH kâğıdının renk skalası ile karşılaştırıldığında çözeltinin pH değeri belirlenir. Kullanılmış turnusol veya pH kâğıtları ikinci bir kez kullanılmamalıdır. pH kâğıdı ile elde edilen değer yaklaşık bir değerdir.

1.3.2.2. Tampon Oluşturulması

Sistematik analizdeki bazı reaksiyonlar belirli bir pH aralığında oluşmaktadır. Bu nedenle çözeltinin pH'ı reaksiyonun yürütülebileceği belirli bir aralıkta tutulmalıdır. Analiz sırasında çözeltiliye eklenen asit, baz, reaktif çözeltileri ve su, analiz çözeltisinin pH değerinde büyük değişmelere neden olur. Bu pH değişimini engellemek amacıyla *tampon çözeltiler* kullanılır. Tampon çözelti, zayıf asit ve bu asidin tuzundan (asidik tampon) veya bir zayıf baz ile bu bazın tuzundan (bazik tampon) oluşturulan çözeltilerdir. Bu çözeltiler, belirli bir miktar asit veya baz eklendiğinde ve çözelti seyreltildiğinde pH değişimine karşı koyarlar ve pH'ı çok az miktarda değiştirir. Örneğin; bazik tampon ortamında çalışılması gerektiğinde çözeltiliye, belirli oranlarda NH_3 ve NH_4Cl çözeltisi eklenir.

1.3.2.3. Çözeltinin Karıştırılması

Bir çözelti, seyreltildiğinde veya çözeltiliye bir reaktif eklendiğinde, çözeltinin homojen olarak seyrelmesi veya reaktifin çözeltinin tamamı ile hızlı bir şekilde reaksiyona girebilmesi için karıştırma işlemi yapılmalıdır. Ağzı geniş bir kaptaki bulunan çözeltinin karıştırılması magnetik karıştırıcılarla yapılabildiği gibi, basitçe bir cam baget yardımıyla da yapılabilir. Bu laboratuvar

çalışmasında analizler, deney veya santrifüj tüplerinde gerçekleştirilir. Tüplerdeki karıştırma işlemi de cam bagetle yapılır. Tüpün içindeki çözeltinin kolaylıkla karıştırılabilmesi ve karıştırma sırasında çözeltinin tüpün dışına taşmaması için tüp yandan fazla doldurulmamalıdır. Eğer tüpteki çözelti miktarı çok az ise tüp sol elle tutulur, diğer elin orta parmağı ile tüpün dibine vurularak veya tüp iki parmak arasında tutulup sağa sola çalkalanarak karıştırma sağlanabilir. Karıştırma işlemi yapılmadığında reaktifin ve çözeltinin tümü reaksiyona girmediği için analizin çeşitli basamaklarında sorunlar ortaya çıkar.

1.3.2.4. Çözeltinin Isıtılması ve Buharlaştırılması

Bazı reaksiyonların oluşması için çözeltinin ısıtılması gerekir. Isıtma işlemi ısıtma tablası gibi elektrikli ısıtıcılarda, su banyolarında veya doğrudan bek alevi üzerinde yapılabilir. Beher, erlen, porselen kapsül içinde bulunan çözeltilerin ısıtılması elektrikli ısıtıcılarda veya amyant tel üzerinde bek alevinde yapılır. Bek ile ısıtma işlemi kolay alev alabilen (eter, alkol v.b gibi) çözeltilere uygulanmaz. Genellikle su banyosu gibi çeşitli banyolar veya elektrikli ısıtıcılar kullanılmalıdır.

Dikkat: Tüplerin açık bek alevinde ısıtılmasında meydana gelen sıçrama ve taşmalar hem madde kaybına hem de kazalara neden olur. Tüpteki çözeltilerin ısıtılması için su banyosu kullanılır. Bazı işlemlerde çözelti hacminin azaltılması veya kuruluğa kadar buharlaştırma gerekebilir. Tüpteki çözeltinin hacminin fazla olması halinde buharlaştırma işlemi uzun zaman alacağı için çözelti bir porselen kapsüle aktarılarak yavaşça ısıtılır. Kuruluğa kadar buharlaştırma, kapsülde birkaç damla çözelti kalıncaya kadar yapılır ve hemen ısıtıcıdan uzaklaştırılır. Buharlaştırma esnasında zehirli gaz oluşumu var ise kesinlikle açıkta buharlaştırma yapılmaz, mutlaka iyi çeken bir çeker ocak içinde işlem yapılmalıdır.

1.3.2.5. Çökelek Oluşturulması

Bir maddenin bir reaktifle reaksiyonu sonucu belirli doygunluk derişimine ulaşan çözeltilerden, ürünün katı halde ayrılmasına çökelme, çöken katıya ise çökelek denir. Örnek çözeltilerdeki bir iyon, çözünürlüğü çok az olan bir bileşimine dönüştürülerek çöktürülür. Bu laboratuvar çalışmasında yapılan sistematik analizde çöktürme işlemi santrifüj tüpünde yapılır. Tüpte bulunan örnek çözeltilisine çöktürücü reaktif çökme tamamlanıncaya kadar damla damla eklenmeli ve çökelek oluşturulurken karışım bagetle karıştırılmalıdır.

1.3.2.6. Çökmenin Tam Olup Olmadığının Kontrol Edilmesi

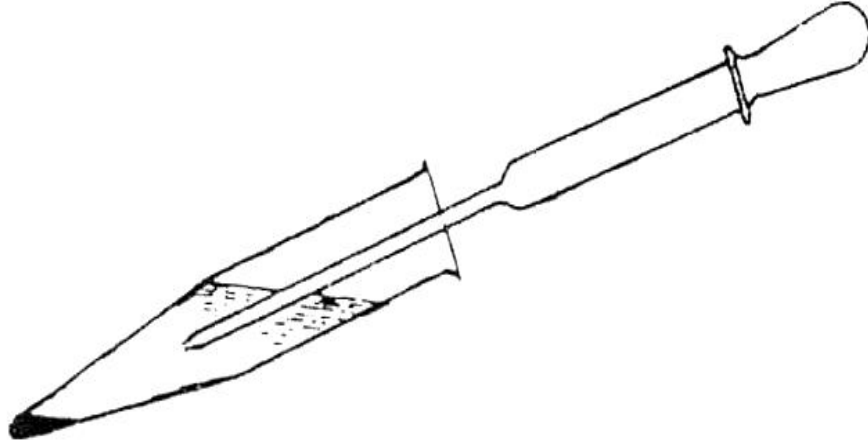
Analiz için gerekli ayırmanın tam olabilmesi için örnek çözeltisindeki iyonun tamamının çökelek oluşturup oluşturmadığı kontrol edilmelidir. Nitel çalışmalarda bu kontrol, çökelek üzerindeki berrak çözeltiden 1-2 damla saat camına alınıp üzerine çöktürücü reaktiften 1-2 damla eklenerek yapılır. Çökme oluyorsa çökme tamamlanmamıştır. Bu durumda tüpteki karışıma bir miktar daha çöktürücü reaktif eklenir ve karıştırılır. Bu işleme temiz bir saat camında çökelek görünmeyinceye kadar devam edilir. Ancak çöktürücü reaktifin aşırısının eklenmesinden de kaçınılmalıdır. Çünkü birçok durumda çökeleğin reaktif fazlasında çözünmesi olasıdır.

1.3.2.7. Santrifüjleme

Bölüm 3’de belirtildiği gibi santrifüjleme işlemi çökelek ile çözeltinin yani katı faz ile sıvı fazın ayrılmasını hızlandırır (**Dikkat:** Çözeltide katı faz yoksa bu işlem uygulanmaz).

1.3.2.8. Çökelek ile Çözeltinin Birbirinden Ayrılması

Santrifüj işleminden sonra tüpteki çökelek ve çözeltinin birbirinden ayrılması için tüp 45° eğimle sarsılmadan tutulur, lastiği önceden sıkılmış olan damlalık, çözelti kısmına daldırılır. Yavaş yavaş lastik bırakılarak çözeltinin damlalık içine dolması sağlanır. Damlalık içindeki çözelti başka bir tüpe aktarılır. Bu işleme çökelek üzerinde çözelti kalmayınca kadar devam edilir.



1.3.2.9. Çökeleğin Yıkınması

Çözeltisinden ayrılan çökelek, bu çözeltinin iyonlarını içerebilir. Bu iyonların analizdeki bozucu etkisini ortadan kaldırmak için çökeleğin belirtilen uygun bir çözelti ile yıkınması gereklidir. Aksi söylenmedikçe yıkama saf su ile yapılır. Yıkama işlemi sırasında uygun miktarda yıkama suyu eklenir, bagetle karıştırılır, santrifüjlenir ve çözeltisi atılır. Bu işlem bir kaç kez tekrarlanır.

1.3.2.10. Çökeleğin Kısımlara Ayrılması

Bazı durumlarda çökeleğe birden fazla test uygulanması gerekebilir. Bunun için çökelek üzerine az miktarda genellikle saf su eklenir ve karıştırılır. Damlalıkla karışımdan bir miktar alınır ve temiz bir tüpe aktarılır. Karışım santrifüjlenir, üstteki çözelti atılır. Bu yolla çökelek istenilen sayıda kısımlara bölünebilir.

1.3.2.11. Çökeleklerin Çözülmesi

Çökeleğin herhangi bir çözücüde çözünmesi gerekiyorsa, çökelek üzerindeki çözelti uzaklaştırıldıktan sonra, çözücü reaktif damla damla eklenir ve bagetle karıştırılır. Bu işleme çökelek çözününceye kadar devam edilir, gerekirse su banyosunda ısıtılır. Çökelek üzerindeki çözelti uzaklaştırılmazsa, çözücü reaktifin seyrelmesi veya çözelti ile reaksiyona girmesi nedeniyle çözücü etkisi azalır.

1.4. Alev Deneyi

Bazı elementler, alev sıcaklığında atomlaşır ve uyarıldıklarında farklı dalga boylarında ışın yayarlar. Göz bu ışınların belli dalga boyuna sahip olanların algılayabilir. Bu nedenle çıplak gözle ancak bazı elementlerin alevdeki renkleri izlenebilir. Bir platin tel ile bek alevinde karakteristik renkler veren IV. ve V. grup katyonlar şunlardır.

Ba ²⁺ (sarı - yeşil)	Na ⁺ (parlak sarı)
Ca ²⁺ (tuğla kırmızısı)	K ⁺ (açık eflatun)
Sr ²⁺ (karmen kırmızısı)	

Katyon örnek çözeltilisinde, bu katyonların alevdeki karakteristik renklerinin izlenebilmesi için bunların sistematik analiz ile ayrılması gerekir. Aksi takdirde girişimler nedeniyle bu renkler izlenemez.

Alev deneyi, bek alevinin en sıcak olduğu içteki mavi koninin tepe noktasında yapılır. Bu test için cam baget ucuna tutturulmuş 2–3 cm boyunda platin (Pt) tel kullanılır. Kullanılmadan önce platin tel, derişik HCl çözeltisine daldırılıp alevin en sıcak bölgesine tutularak temizlenmelidir. Bu işlem platin tel alevde renk vermeyinceye kadar tekrarlanır. Temizlenmiş platin tel alev testi yapılacak katyon çözeltilisine daldırılır ve alevin rengi izlenir. V. grup katyonlarından Na⁺ ve K⁺ iyonları bir arada bulunursa sodyumun parlak sarı rengi, potasyumun açık eflatun rengini kapatır. Bu durumda **kobalt camı** kullanılır. Kobalt camı, sodyumun yaydığı sarı renkli ışını absorpladığından potasyumun yaydığı eflatun renkli ışının izlenmesini sağlar. Bu nedenle potasyum iyonunun alev testi kobalt camından bakılarak yapılmalıdır.

1.5. Çözeltiler ve Hazırlanmaları

Çözeltiler en az iki farklı maddeden oluşan tek fazlı (homojen) karışımlardır. Bir çözeltilerin kimyasal içeriklerini gösteren ve en önemli şiddet özelliği **derişimdir**. Derişim, çeşitli birimlerle ifade edilen çözelti veya çözücünün birim miktarında çözünenin bağıl miktarını gösteren bir büyüklüktür. Derişim birimlerinin bir kısmı hacim temelinde, bir kısmı kütle temelinde, bir kısmı ise mol sayısı temelinde tanımlanmıştır. Bu birimlerin birbiri cinsinden karşılıklarının bulunması için çözünen ve çözücünün mol kütleleri değerlerinin yanı sıra çözeltinin yoğunluğunun bilinmesi çoğunlukla yeterli olabilmektedir. Hacim temelinde derişimi bilinen çözelti hazırlarken, çözeltiliye eklenecek çözücü miktarı ile ilgilenilmezken, diğer derişim birimlerinde çözelti hazırlanırken, eklenecek çözücü miktarı da mutlaka hesaplanmalıdır.

Hacim Bazındaki Derişimler: Molarite (M), Normalite (N), Hacimde kütlece % (a/v, w/v)

Kütle Bazındaki Derişimler: Yüzde kütle (%a), Molalite (m), ppt, ppm, ppb

Mol Bazındaki Derişimler: Yüzde mol ve mol kesri (fizikokimyasal büyüklükler için)

Çözeltilerin seyreltilmesi genel olarak çözünen/çözücü oranı şeklinde tanımlanabilen derişimin azaltılması anlamına geldiği için çözücü eklenerek, deriştirilmesi ise derişimin artırılması anlamına geldiği için çözünen eklenerek veya çoğunlukla buhar basıncı yüksek olan çözücünün buharlaştırılarak uzaklaştırılmasıyla mümkün olabilmektedir.

Hacim bazındaki çözeltilerin seyreltilmeleri kolayken ($M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$), kütle bazındaki derişim birimlerinde ise çok daha büyük hassasiyetle hazırlama kolaylığı ve balon jojeye gereksinim duyulmaması gibi kolaylıkları vardır.

1.5.1. Çözelti Hazırlama ve Derişim Uygulamaları

Çözelti derişimlerinin ifadesinde en sıklıkla kullanılan; % kütle, % hacim, molarite, molalite, ppm, normalite, % mol ve mol kesri tanımlarını bilen öğrenciler tarafından aşağıdaki deneyler, gereksiz kimyasal madde ve saf su israfından kaçınılarak kolayca yapılabilecektir.

Çözelti yoğunluğunun bilinmesi gereken durumlarda pipetle bilinen hacimde alınan çözeltinin önceden darası alınmış veya elektronik terazide darası sıfırlanmış temiz ve kuru bir behere aktarılarak kütlelerinin ölçülmesinden yararlanılacak, yoğunluğun kütle/hacim oluşu hatırlanacaktır.

1.5.2. Derişim Birimleri

Çözeltilerin derişiminin belirtilmesinde yaygın olarak kullanılan derişim birimi tanımları ve ilgili eşitlikleri aşağıda verilmiştir:

1. Kütle Yüzdesi: 100 gram çözeltide çözülmüş maddenin gram cinsinden miktarıdır.

$$\% a = (g_{\text{çözünen}} / g_{\text{çözelti}}) \times 100$$

2. Hacim Yüzdesi: 100 ml çözeltide çözünen maddenin hacim miktarıdır.

$$\% \text{ Hacim} = (V_{\text{çözünen}} / V_{\text{çözelti}}) \times 100$$

3. Mol Yüzdesi: 100 mol çözeltideki mol sayısı cinsinden çözünen madde miktarıdır.

$$\% \text{ Mol} = (n_{\text{çözünen}} / n_{\text{çözelti}}) \times 100$$

4. Mol Kesri: Çözünenin mol sayısının çözeltideki bileşenlerin toplam mol sayısına oranıdır.

$$X = n_{\text{çözünen}} / n_{\text{toplam}}$$

5. Molarite : 1 litre çözeltide çözülmüş olan maddenin mol sayısıdır.

$$M = n_{\text{çözünen}} / V_{\text{çözelti}} \text{ (litre cinsinden)}$$

6. Normalite : 1 litre çözeltide çözünen maddenin eşdeğer gram sayısı

$$N = n_{\text{çözünen}} \times T / V_{\text{çözelti}} \text{ (litre)}$$

7. Molalite : 1000 gram çözücüde çözünen maddenin mol sayısı

$$m = n_{\text{çözünen}} \times 1000 / \text{gram cinsinden çözücünün miktarı}$$

1.6. Çözelti Hazırlarken Dikkat Edilmesi Gereken Kurallar

1. Çözelti hazırlamada kullanılan cam kaplar temiz ve kuru olmalıdır. Ancak daha sonra üzerine su eklenecek balon joculararın kurutulması gerekli değildir.

2. Herhangi bir maddenin istenen çözeltisinin hazırlanmasında, o maddenin orjinal şişesinin etiketinde yazılı olan % derişim ve yoğunluk bilgilerine dikkat edilmelidir,

3. Çözelti hazırlamada kullanılan su, oda sıcaklığında ve saf olmalıdır.

4. Katıların çözeltisi hazırlanırken, tartımı alınan katının önce bir beher ya da erlende çözülmesi, sonra bir balon jocularara aktarılması gerekir. Kullanılan beherin bir miktar daha saf su ile çalkalanıp bu suyun da çözeltiye eklenmesi yararlı olur.

5. Belli hacimdeki sıvının aktarılmasında pipetler kullanılır. Zehirli veya kolay buharlaşan maddelerin aktarılmasında ağız ile emme yapılmaz. Bunun için puarlar ya da plastik şırıngalar kullanılır. Pipet işaret çizgisine kadar doldurulduktan sonra çözelti damla damla gereken yere boşaltılır.

6. Balon joculararda çalkalama özel bir dikkat gerektirir. Bunun için balon joculararın kapağı sıkıca kapatıldıktan sonra kapak avuç içine alınıp ters çevrilir ve öteki el ile balonun geniş kısmından tutulur. Bu şekilde iyice çalkalandıktan sonra tekrar eski duruma getirilir.

7. Balon jodede kesinlikle çözelti saklanmaz. Hazırlanan çözelti uygun hacimdeki temiz ve kuru bir şişeye boşaltılır ve etiketlenir. Etiket üzerine çözeltinin cinsi ve derişimi, hazırlandığı günün tarihi yazılır.

8. Çözeltisi hazırlanacak olan madde asit ise, balon jodaye önceden bir miktar saf su konur. Asit bu suyun üzerine yavaş yavaş eklenir.

9. Balon jodeler kesinlikle ısıtılmazlar.

10. Çözelti hazırlamaya başlamadan önce yapılan hesaplama bir kez daha gözden geçirilmelidir.

11. Hacim ölçümlerinde kullanılan kaplar belli seviyelerine kadar doldurulur iken, cidarlarında hava kabarcığı kalmamasına ve cidarının tamamen sıvı ile ıslanmış olmasına, bu volumetrik kapların kalibrasyonu 20°C için yapılmış olduğundan, ölçülen sıvanın bu sıcaklıkta (ya da oda sıcaklığında) olmasına özen gösterilmelidir.

12. Çözeltilerin derişimleri onların hangi duyarlık ve dikkatle hazırlandığını da gösterir. Örneğin; 0,25 M çözelti ile 0,2500 M çözelti hazırlanışları farklıdır ve birbirlerinin yerine kullanılamazlar ancak ayarlama yaptıktan sonra kullanılmalıdırlar.

1.7. Çözelti Hazırlamalarında Hesaplama Örnekleri

1) Kütlece % 96'lık (w/w) $K_3Fe(CN)_6$ katısından 1,872 g alınarak çözülmüş ve hacmi saf su ile 500 mL'ye tamamlanmıştır. Buna göre;

- Çözeltinin molar derişimini bulunuz.
- Çözeltideki K^+ iyonunun ppm olarak derişimini bulunuz.
- (CN^-) iyonun molar derişimini bulunuz.

Çözüm:

$$a) 1,872 \text{ g madde} \times \frac{96 \text{ g } K_3Fe(CN)_6}{100 \text{ g madde}} \times \frac{1 \text{ mol } K_3Fe(CN)_6}{329.12 \text{ g } K_3Fe(CN)_6} \times \frac{1}{0.5 \text{ L}} = 0,0109 \text{ M}$$

$$b) 1,872 \text{ g madde} \times \frac{96 \text{ g } K_3Fe(CN)_6}{100 \text{ g madde}} \times \frac{1 \text{ mol } K_3Fe(CN)_6}{329.12 \text{ g } K_3Fe(CN)_6} \times \frac{117.27 \text{ g } K^+}{1 \text{ mol } K_3Fe(CN)_6} \times$$

$$\frac{1000 \text{ mg } K^+}{1 \text{ g } K^+} \times \frac{1}{0.5 \text{ L}} = 1281 \text{ ppm } K^+$$

$$c) 1,872 \text{ g madde} \times \frac{96 \text{ g } K_3Fe(CN)_6}{100 \text{ g madde}} \times \frac{1 \text{ mol } K_3Fe(CN)_6}{329.12 \text{ g } K_3Fe(CN)_6} \times \frac{6 \text{ mol } CN^-}{1 \text{ mol } K_3Fe(CN)_6} \times$$

$$\frac{1}{0.5 \text{ L}} = 0,0655 \text{ M}$$

2) % 4,6 safsızlık içeren $Al_2(SO_4)_3$ katısından yararlanarak aşağıdaki çözeltilerin her birinden 500'er mL hazırlayınız.

- 0,5 M $Al_2(SO_4)_3$ çözeltisi,
- 1200 ppm Al^{3+} çözeltisi (ppm = mg/ L),
- 1 M SO_4^{2-} çözeltisi,

Çözüm:

a) 0,5 M $Al_2(SO_4)_3$ çözeltisi;

$$500 \text{ mL} \times \frac{0.5 \text{ mol } Al_2(SO_4)_3}{1000 \text{ mL}} \times \frac{342.14 \text{ g } Al_2(SO_4)_3}{1 \text{ mol } Al_2(SO_4)_3} \times \frac{100 \text{ g madde}}{95.4 \text{ g } Al_2(SO_4)_3} = 89,659 \text{ g}$$

$Al_2(SO_4)_3(k)$ tartılır ve çözülerek hacmi 500 mL'lik bir balon jode 500 mL'ye tamamlanır.

b) 1200 ppm Al^{3+} çözeltisi; (ppm = mg/L)

$$0,5 \text{ L} \times \frac{1200 \text{ mg } Al^{3+}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mmol } Al_2(SO_4)_3}{53,96 \text{ mg } Al^{3+}} \times \frac{342.14 \text{ mg } Al_2(SO_4)_3}{1 \text{ mmol } Al_2(SO_4)_3} \times \frac{100 \text{ g madde}}{95.4 \text{ g } Al_2(SO_4)_3} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}$$

= 3,988 g $Al_2(SO_4)_3$ tartılır ve çözüldükten sonra hacmi saf su ile 500 mL'ye tamamlanır.

c) 1 M SO_4^{2-} çözeltisi;

$$0,5 \text{ L} \times \frac{1 \text{ mol } (SO_4^{2-})}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol } Al_2(SO_4)_3}{3 \text{ mol } (SO_4^{2-})} \times \frac{342.14 \text{ g } Al_2(SO_4)_3}{1 \text{ mol } Al_2(SO_4)_3} \times \frac{100 \text{ g madde}}{95.4 \text{ g } Al_2(SO_4)_3} = 59,773 \text{ g}$$

59,773 g $Al_2(SO_4)_3(k)$ tartılır ve çözüldükten sonra hacmi saf su ile 500 mL'ye tamamlanır.

1.8. Laboratuvar Çalışmalarında Dikkat Edilecek Noktalar

1. Laboratuvar çalışmaları önemsenmeli, işin ciddiyeti hiçbir zaman unutulmamalıdır. Laboratuvara vaktinde ve laboratuvar çalışmasına her açıdan hazır gelinmelidir. Deneylerin anlayarak yapılması için, çalışılan iyonların özellikleri ve reaksiyonlarla ilgili temel bilgiler bilinmeli; özellikle grup analizi sonundaki notlar deney öncesinde dikkatlice okunmalıdır.

2. Deneylerde kullanılan malzeme temiz olmalı ve gerektiğinde deterjan, asit ya da baz kullanılarak temizlenip önce bol çeşme suyu daha sonra az miktarda saf suyla birkaç kez yıkandıktan sonra kullanılmalıdır.

3. Deneyleri yaparken düzenli çalışmak zorunludur. Damlalıklı şişeler kullanıldıktan sonra yerlerine bırakılmalı ve kesinlikle bir şişenin damlalığı başka bir şişeye konulmamalıdır, Böyle bir durumda, karışan maddeler deney sonuçlarının yanlış çıkmasına neden olur.

4. Damlalıklı şişelerin damlalıkları dışında; analiz için kullanılan damlalıklar önce içinde

çeşme suyu bulunan bir beherde iyice yıkanmalı, daha sonra da saf suyla dolu başka bir beherde içine su çekilerek bekletilmelidir.

5. Derişik asitler ve derişik bazlar gibi, damlalıksız şişelerde saklanan sıvı maddeler ya da çözeltiler önce az miktarda pipet ile bir deney tüpüne alınmalı, gerektiğinde istenilen miktar kadar bu tüpten alınarak kullanılmalıdır.

Dikkat: Derişik asitlere özellikle sülfürik asit üzerine kesinlikle su eklemeyiniz. Seyreltme işlemini su üzerine asit ekleyerek yapınız ve bu işlem sırasında seyreltme kabını dıştan çeşme suyuyla soğutunuz.

6. Katı maddeleri kullanmak gerektiğinde, yeterli madde önce kuru bir saat camına dökülür. Daha sonra istenilen miktardaki madde kuru bir saat camından alınır. Katı madde doğrudan spatülle kutusundan alınmaz ve saat camında kalan fazla madde de yeniden kutuya dökülmez.

7. Atılmak istenen kuvvetli asit ve kuvvetli baz çözeltileri kullanıldıktan sonra çeşme suyuyla seyreltilir ve çeşmesi açık olan bir lavaboya dökülür.

8. Bilinmeyen örneğin analizi sırasında gözlenen her sonuç veri defterine not edilir.

9. Yakın izleme gerektirmeyen deneysel işlemler bile kendi haline bırakılıp gidilmemeli, çok zorunlu bir durum varsa bir başka öğrenci ya da laboratuvar sorumlusuna haber verilmelidir.

10. Laboratuvarında, laboratuvar sorumlularının yapacağı genel açıklamalar ve uyarılar özenle izlenmeli ve kesinlikle dikkate alınmalıdır.

11. Deneyde beklenmedik bir gelişme olursa bu durum laboratuvar sorumlusuna haber verilmelidir.

12. Her öğrencinin aşağıdaki malzemeleri sağlaması zorunludur:

- ✓ Bir adet küçük boy pens
- ✓ Bir adet küçük boy spatül
- ✓ 10 adet uzun damlalık
- ✓ Veri defteri
- ✓ Etiket ya da cama yazar kalem
- ✓ Havlu
- ✓ Sabun, sıvı deterjan vb. temizlik malzemesi

1.8.1. Güvenlik Önlemleri

1. Uzun saçlı öğrencilerin saçlarını toplamaları,
2. Laboratuvar önlüğünün uzun olması ve düğmelenerek çalışılması,
3. Yangından korunmak için;
 - a) Gaz musluklarının işi bittikten sonra kapatılması,

b) Alev alıcı çözücülerle (alkol eter vb.) çalışırken su banyosu veya elektrikli ısıtıcıların kullanılması,

c) Bir yangın anında paniğe kapılmadan yangın söndürücülerin kullanılması veya üzerinin kalın bir örtü (önlük vb.) ile hava almayacak şekilde kapatılması **zorunludur**.

1.9. Laboratuvar Kazalarında İlk Yardım

Ağır olaylarda derhal doktora başvurulmalıdır. Buradaki uyarılar ilk yardım niteliğinde olup dikkatle uygulanmalıdır.

1. Alev veya sıcak bir cisme dokunarak oluşan yanıklar önce alkol ile yıkanmalı sonra vazelin veya yanık merhemi sürülerek üstü açık bırakılmalıdır. Asit yanıklarında önce bol su ile yıkanmalı sonra doymuş sodyum bikarbonat çözeltisi ile ve tekrar su ile yıkanmalıdır. Baz yanıklarında ise önce bol su sonra %1'lik asetik asit sonra tekrar bol su ile yıkanır. Brom yanıklarında petrol eteri ile yıkanır yanan yer gliserinli pamuk ile silinir. Bu ilk yardımlardan sonra tıbbi yardıma başvurulmalıdır.

2. Göz yanıklarında ise tıbbi yardım zorunludur. Ancak yapılacak ilk yardımlar şunlardır: Asitler göze sıçrarsa göz kapağı açılarak göz, bol su ile yıkanır ve %1'lik sodyum bikarbonat çözeltisi ile banyo yapılır. Bazlar göze sıçrarsa göz bol suyla yıkanır ve %1'lik borik asit çözeltisi ile banyo yapılır. Mümkünse gözlük ile çalışmak gözü herhangi bir kazadan korur.

3. Kesik kazalarında, kanın birkaç saniye akmasına müsaade edilir ve varsa cam parçacıkları bir pens ile toplanıp yara alkol veya oksijenli su ile yıkanır gerekirse sarılır. Derin kesiklerde ise mutlaka tıbbi yardım gereklidir.

4. Hiçbir katı ve sıvı kimyasal maddenin tadına bakılmaz ve yutulmaz. Kaza ile asit yutulursa önce bol su, kireç suyu veya karbonat içirilir, baz yutulursa önce bol su sonra sirke veya limon suyu içirilmelidir. Yutulan bir metal tuzu ise süt veya yumurta akı içirilir. Arsenik, antimon, bakır, kurşun, civa, gümüş gibi metal veya tuzları yutulmuş ise tuzlu su içirilerek midenin boşaltılması sağlanır.

5. Çözme işlemlerinde kullanılan derişik asitlerin buharlaştırılması, tiyoasetamid (hidrojen sülfür) ve klorlu su ile çalışırken mutlaka **çeker ocak** kullanılmalıdır. Buna rağmen bir gaz zehirlenmesi olmuşsa tıbbi yardım zorunludur ve bu yardım sağlanıncaya kadar kişi açık havaya çıkarılır bol oksijen alması sağlanır.

2. KATYONLARIN SİSTEMATİK ANALİZİ

2.1. Katyonların Sistematiğe Giriş

Katyonların herbirinin çeşitli reaksiyonları olmasına karşın, analizde bunlardan karakteristik olan bir veya ikisi kullanılır. Katyonların analizi, katyon tuzlarının çözünürlüklerine göre bir takım gruplara ayırıp daha sonra her iyonu ayrı ayrı belirleme esasına dayanır. Buradaki gruplar ile periyodik sistemdeki gruplara ayırma arasında bir benzerlik yoktur. Periyodik sistemin IB grubunda bulunan gümüşle, IVA grubunda bulunan kurşun nitel analizde aynı gruba düşerler. Katyonların bu şekilde gruplara ayrılarak analiz edilmelerine katyonların *sistematiğe nitel (kalitatif) analizi* denir.

Genel olarak gruplandırmada klorür, sülfür, hidroksit, karbonat ve fosfatların çözünürlüklerinin farklı olmasından yararlanır. Örneğin, çeşitli katyonları içeren bir çözeltiye seyreltik HCl asit çözeltisi eklendiğinde oluşan beyaz çökelek; gümüş, kurşun ve civa (I) klorürlerinin karışımından oluşur. Bu nedenle, bu katyonlar aralarında bir grup oluştururlar ve buna sistematiğe analizde birinci grup katyonlar denir. Çeşitli katyonları içeren başlangıç çözeltisinden birinci grup katyonlar çöktürülerek ayrıldıktan sonra, kalan çözeltiye asidik ortamda TİYOASETAMİD eklenirse ikinci grup çöktürülür. Benzer şekilde uygun reaktifler kullanılarak diğer katyonlar da çeşitli gruplara ayrılabilirler. Ancak V. grup katyonlarından olan amonyum iyonu hiçbir grupta aranmaz ve orijinal örnek çözeltisinden aranır. Çünkü daha önceki gruplardaki katyonları çöktürmek için amonyak ve/veya amonyum tuzları ortama eklenmektedir.

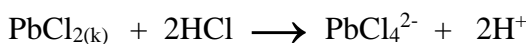
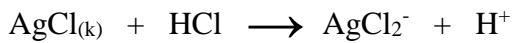
Bu kitapta her bir katyon grubu ayrı ayrı ele alınarak kapsamlı şekilde incelenecektir. Her grubu oluşturan katyonlarla ilgili ön denemeler, ilgili grubun sistematiğe analizi ve bu analize açıklık getirici notlar verilecektir. Ön denemelerdeki kimyasal reaksiyonların büyük çoğunluğu sistematiğe analizde de yer aldığından, bunların anlayarak yapılması analiz sırasında öğrenciye büyük kolaylık sağlar. Her grup analizinin sonunda verilen notlar ise analizle ilgili açıklayıcı ve tamamlayıcı bilgilerden oluşur.

Tablo. I-V Grup Katyonları ve Özellikleri

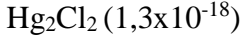
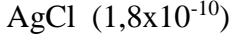
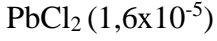
Grup No	Grup Reaktifi	Katyonlar	Çökeleğin Formülü ve Rengi	Ayırt Edici Özellik
I	Seyreltik HCl	Ag ⁺ Pb ²⁺ Hg ₂ ²⁺	AgCl PbCl ₂ Hg ₂ Cl ₂ (hepsi beyaz)	Klorürler seyreltik HCl'de çözünmezler
II	Seyreltik HCl'li ortamda TİYOASETAMİD	Hg ²⁺ Pb ²⁺ Bi ³⁺ Cu ²⁺ Cd ²⁺ Sn ²⁺ As ³⁺ Sb ³⁺ Sn ⁴⁺	HgS(siyah), PbS(siyah), Bi ₂ S ₃ (kahverengi –siyah), CuS (siyah), CdS (sarı), Sb ₂ S ₃ (turuncu), SnS (kahverengi), SnS ₂ (sarı)	Sülfürler seyreltik HCl'de çözünmezler
III	NH ₄ Cl'li ortamda seyreltik NH ₃ NH ₄ Cl ve seyreltik NH ₃ 'lı ortamda TİYOASETAMİD	Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺	Al(OH) ₃ (beyaz), Cr(OH) ₃ (yeşil), Fe(OH) ₃ (kahverengi) NiS(siyah), CoS (Siyah) MnS (açık pembe), ZnS (beyaz)	Hidroksitler NH ₄ Cl lü ortamda NH ₃ eklenerek çökerler Sülfürler, NH ₄ Cl ve seyreltik NH ₃ 'lı ortamda TİYOASETAMİD ile çökerler.
IV	NH ₃ ve NH ₄ lü ortamda (NH ₄) ₂ CO ₃ Kuvvetli NH ₃ 'lı ortamda (NH ₄) ₂ HPO ₄	Ba ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Mg ²⁺ Ba ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Mg ²⁺	BaCO ₃ , CaCO ₃ , SrCO ₃ , MgCO ₃ Ba ₃ (PO ₄) ₂ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ , Sr ₃ (PO ₄) ₂ MgNH ₄ PO ₄	Karbonatlar, NH ₄ 'lü ortamda (NH ₄) ₂ CO ₃ eklenerek çökerler. Fosfatlar, NH ₃ 'lı ortamda (NH ₄) ₂ HPO ₄ eklenerek çökerler
V	-	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺	Önceki gruplarda çökmeyen katyonlar	

2.1.1. I. Grup Katyonlarının Analizi

I. Grup katyonları gümüş (Ag⁺), kurşun (Pb²⁺) ve civa(I) (Hg₂²⁺) iyonlarıdır. Bu iyonlar sulu ortamda klorürleri şeklinde çöktürülerek ayrılır (AgCl, PbCl₂, Hg₂Cl₂). Bu grup katyonların çöktürülmesi seyreltik (3 M) HCl çözeltisiyle gerçekleştirilir. Derişik HCl çözeltisi kullanıldığında AgCl ve PbCl₂ aşağıdaki reaksiyonlara göre kompleks iyonlarını oluşturarak çözünürler. Bu nedenle çöktürme ortamının pH'ı iyi ayarlanmalıdır.

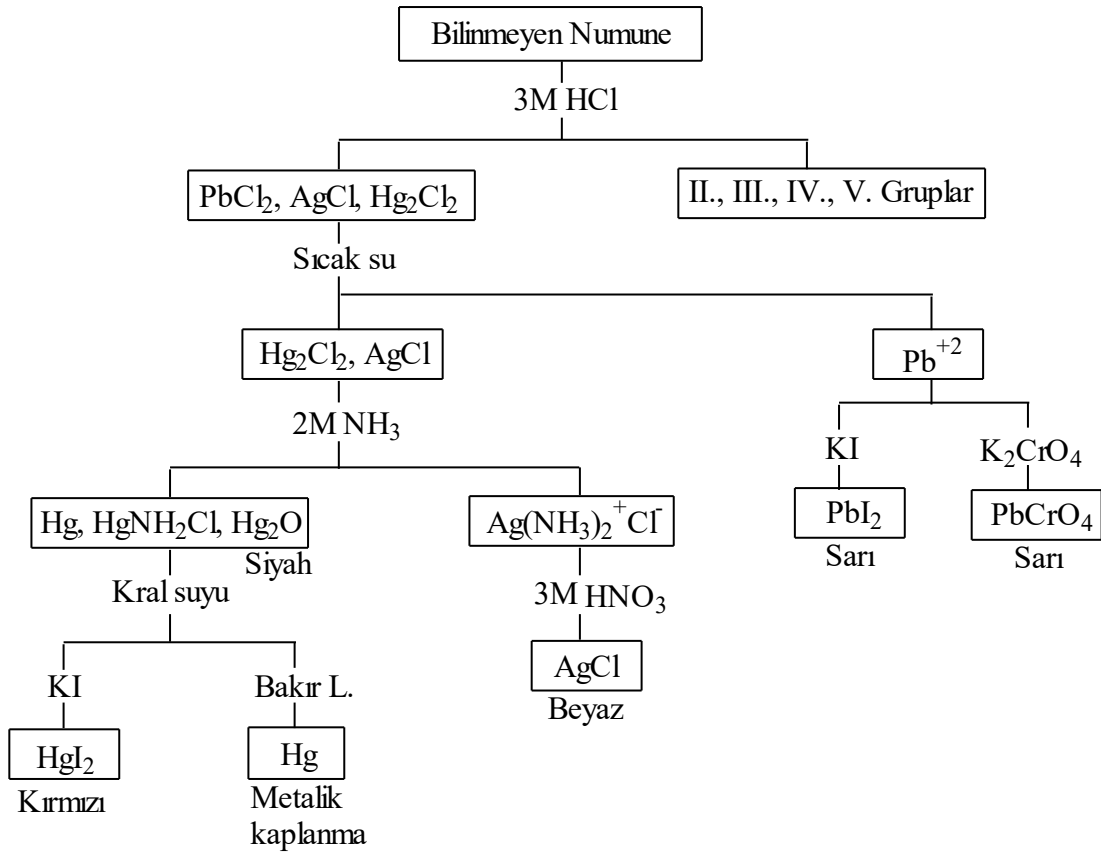


Oluşan I. Grup katyon klorürlerinin çözünürlük çarpımı $K_{çç}$ değerleri aşağıda verilmiştir:



PbCl_2 bileşiğinin çözünürlüğü AgCl ve Hg_2Cl_2 'e göre oldukça büyük olduğundan, Pb^{2+} iyonu klorürü halinde çözüldükten tamamen çöktürülüp ayrılamaz. Bu nedenle Pb^{2+} iyonu II. Grup katyon analizinde de gözlenebilir.

2.1.2. I. Grup Katyonlarının Analiz Şeması



2.1.3. I. Grup Katyonların Sistematik Analizi

I. GRUP KATYONLARIN ÇÖKTÜRÜLMESİ: Analiz edilecek çözeltiden bir tüpe 20 damla alınır (1)*. Bunun üzerine 5 damla 3 M HCl eklenip iyice karıştırıldıktan sonra santrifüjlenir (2). Çökmenin tam olup olmadığını anlamak için üstteki çözeltiye 1 damla daha 3 M HCl damlatılır. Yeniden çökelek oluşursa santrifüjlenerek **Çökelek I** ve **Çözelti I** ayrılır.

Çökelek I. Elde edilen beyaz çökelek AgCl, PbCl₂ ve Hg₂Cl₂ içerebilir. **Çökelek-I** üzerine 6-7 damla su eklenerek karıştırılır ve 4-5 dakika su banyosunda ısıtılarak eğer örneğinizde mevcutsa çöken PbCl₂'ün çözünmesi sağlanır. Karışım sıcakken santrifüjlenir, soğumuş ise yeniden tüp sarsılmadan ısıtılır ve üstteki berrak kısım bir plastik pipet yardımıyla başka bir tüpe alınır. Önce **Çözelti A** çalışılır.

Çözelti I:

- Tam katyon analizi yapılıyorsa II., III, IV., ve IV. Grup katyonların analizi için saklanır.
- Sadece I. Grup katyonlar analiz ediliyorsa atılır.

Çökelek A: Çökelek AgCl ve Hg₂Cl₂ içerebilir (**NOT: Eğer çözelti A'da Pb²⁺ bulunmadığı belirlenmişse aşağıdaki yıkama işlemleri yapılmadan NH₃ ekleme işlemine geçilir**). Bu çökelekte PbCl₂ kalıp kalmadığını anlamak için çökeleğe 3-4 damla su eklenir ve su banyosunda ısıtılır. Üstteki çözeltiden 1 damla saat camına alınarak üzerine 1 damla 1 M K₂CrO₄ çözeltisi eklenir, sarı renkli PbCrO₄ çökeleği oluşmazsa çökelek A da PbCl₂ yok demektir. Aksi takdirde (yani PbCrO₄ çökeleği oluşuyorsa çökelek oluşmayana dek) yıkama işlemi birkaç kez tekrarlanır. **Çökelek üzerine 15 damla 3 M NH₃ eklenip bir bagetle iyice karıştırılır. Çözelti bazık yapıp santrifüjlenir (5) ve Çökelek B ile Çözelti B ayrılır.**

Çözelti A: Çözelti PbCl₂ içerebilir. Çözelti ikiye ayrılır.

a) Birinci kısmına 4 damla 1 M K₂CrO₄ eklenince oluşan **SARI ÇÖKELEK** Pb²⁺ iyonunu gösterir. Bu çökelek üzerine 10 damla 2,5 M H₂SO₄ eklenip bagetle iyice karıştırılır. PbSO₄ oluşumu nedeniyle beyaz çökelek elde edilirse Pb²⁺ vardır. Ayrıca bu çökelek (PbSO₄) üzerine 10 damla amonyum asetat eklendiğinde çökeleğin çözünmesi Pb²⁺ unun varlığını destekler.

b) İkinci kısmına 1-2 damla 1 M KI eklenir. Elde edilen sarı çökelek çözününceye kadar amyant tel üzerinde bek alevinde ısıtılıp hemen çeşme suyunda soğutulduğunda oluşan **PARLAK SARI KRİSTALLİ ÇÖKELEK** örneğinizin Pb²⁺ iyonlarını içerdiğini gösterir.

Çökelek B: HgNH₂Cl, Hg olabilir (6). Siyah gri çökelek Hg₂²⁺ nu gösterir. Çökelek 10 damla su ile yıkayıp yıkama suyu atılır. Çökeleğe 20 damla kral suyu (3 hacim HCl + 1 hacim HNO₃) eklenir, su banyosunda 5 dakika karıştırılarak ısıtılır. Soğuduktan sonra 5 damla suyla seyreltilip berrak çözelti ikiye ayrılır.

a) Birinci kısım saat camına alınır üzerine bir parça bakır tel ilâve edilir. Tel **BEYAZ-GRİ** kaplanırsa Hg₂²⁺ nu gösterir.

b) İkinci kısmına 2-3 damla KI eklenir. **PORTAKAL RENKLİ ÇÖKELEK** örneğinizde Hg₂²⁺ iyonlarının varlığını gösterir.

Çözelti B: Çözelti Ag(NH₃)₂⁺ ve Cl⁻ içerebilir. Çözelti ikiye ayrılır.

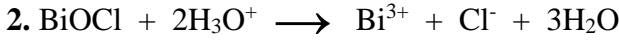
a) Birinci kısmı 3 M HNO₃ ile asidik yapılır(7). AgCl oluşumu nedeniyle **BEYAZ ÇÖKELEK** elde edilirse Ag⁺ nu vardır.

b) İkinci kısmına 2 damla 0,1 M KI çözeltisi eklendiğinde **AÇIK SARI ÇÖKELEK** Ag⁺ nu gösterir. Bu çökeleğin üzerine 10 damla 0,5 M KCN eklendiğinde çözünmesi örneğinizde Ag⁺ iyonlarının varlığını destekler.

Dikkat: Katı örneğin çözülmesi işleminde HCl çözeltisi kullanıldıysa, ortamda çözünmeden kalan beyaz çökelek I. Grup kationlarının klorürlerini içerebilir. Bu durumda analize çökelek içeren çözelti ile başlanmalıdır.

2.2. Kationlarının Analizinde Notlar

1. I. grup kationlarını çöktürürken ortam pH'ı iyi ayarlanmalıdır. HCl çözeltisinin fazla eklenmesi durumunda, I.grup kation klorürleri kompleks iyonlarını oluşturarak çözünürler. HCl çözeltisinin az eklenmesi durumunda ise Sb(III) ve Bi(III)'ün beyaz renkli oksiklorürleri (SbOCl, BiOCl) hidroliz nedeniyle çökerler. Bu nedenle seyreltik HCl çözeltisi kullanılır ve bu oksiklorürler aşağıdaki reaksiyona göre çözünürler.



3. Karışımda yalnızca I. grup kationları bulunursa HCl ile çöktürdükten sonra, su banyosunda ısıtmaya geçilir.

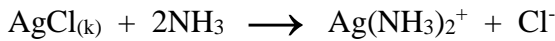
4. Kurşun klorür yıkama sırasında önemli ölçüde çözünebilir. Bunu önlemek için, ortak iyon etkisi kurşun klorürün çözünürlüğünü azaltacağından HCl eklenir.

5. Kurşun klorür sıcak suda oldukça iyi çözünmesine karşılık, çözelti soğuduğunda çöker. Kurşun iyonu için deneyin çoğu kez yanlış çıkması, bu noktaya dikkat edilmemesinden kaynaklanır. Kurşun klorürün çözünürlüğü sıcaklıkla şöyle değişir.

a. 100 mL suda 0°C 0,67 gram PbCl₂

b. 100 mL suda 100°C 3,34 gram PbCl₂

6. AgCl ve Hg₂Cl₂ karışımının NH₃ ile reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



7. Kullanılan NH₃ miktarı her iki reaksiyon için yeterli olmadığında, yalnızca Hg₂Cl₂ ile NH₃ reaksiyonu olur ve çözünmeden kalır. Bu nedenle, eğer ortamda oldukça çok civa(I) bulunuyorsa (NH₃ ilk eklendiğinde oluşan siyah veya gri çökelek bunu gösterir) gümüş kaçırılabilir. Bunu önlemek için, ikinci bir kısım daha eklenerek çözeltinin bazik olması sağlanır.

8. Civa(I) iyonu varsa, amonyak eklendiğinde oluşan çökelek siyah veya gri renkte olur. Bu aşamada oluşan beyaz bir çökelek, ayrılamamış kurşun klorür ile amonyağın oluşturduğu kurşun

oksiklorür olabileceği gibi, çözünmeden kalan gümüş klorür de olabilir. Bu nedenle amonyağın yeterli miktarda eklenmesine özen gösterilmelidir.

9. Çözeltinin asitli olup olmadığı turnusol kâğıdı ile incelenir. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 'nin AgCl 'ye dönüşmesi için çözelti asidik olmalıdır. Aksi takdirde gümüş iyonu bulunmasına karşılık çökelek gözlenemez.

2.3. II. Grup Katyonlarının Analizi

Bu gruptaki katyonlar civa(II) (Hg^{2+}), kurşun (II) (Pb^{2+}), bizmut(III) (Bi^{3+}), kadmiyum (Cd^{2+}), arsenik(III) (As^{3+}), antimon(III) (Sb^{3+}) ve kalay(II) (Sn^{2+}) dir. Bu katyonların klorür tuzları sulu ortamda çözünürken I. grup katyonlar, klorürleri halinde çökerler. II. grup katyonlar çözeltide kalır ve 0,3 M HCl ortamında sülfürleri halinde çöktürülür. Bundan sonraki bölümde incelenecek olan III. grup katyonlarından mangan (Mn^{2+}), çinko (Zn^{2+}), kobalt (Co^{2+}), nikel (Ni^{2+}) ve demir (Fe^{3+}) iyonları da sülfürleri halinde çöktürülerek çözeltiden ayrılır. Ancak bu iki grubun sülfürlerinin ayrılması ortamın pH'ına bağlıdır. II. ve III. grup katyon sülfürlerinin çözünürlük çarpımı değerleri aşağıda verilmiştir.

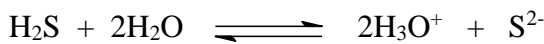
II. grup katyon sülfürlerinin Kçç değerleri

CdS	: $2,0 \times 10^{-28}$
PbS	: $7,0 \times 10^{-28}$
CuS	: $6,0 \times 10^{-36}$
HgS	: $1,6 \times 10^{-52}$
Sb_2S_3	: $1,7 \times 10^{-93}$
Bi_2S_3	: $1,0 \times 10^{-97}$

III. grup katyon sülfürlerinin Kçç değerleri

MnS	: $3,0 \times 10^{-13}$
FeS	: $6,0 \times 10^{-18}$
NiS	: $1,0 \times 10^{-22}$
CoS	: $5,0 \times 10^{-22}$
ZnS	: $4,5 \times 10^{-24}$

II. ve III. grup katyonları ayırmak için bu sülfürlerin çözünürlüklerindeki geniş farklılıktan yararlanılır. 0,3 M HCl çözeltisinde II. grup katyonlar sülfürleri halinde çökerken, III grup katyonlar çökelek oluşturmayıp çözeltide kalırlar. Hidronyum iyonu derişiminin önemi, sülfür iyonu derişimini kontrol etmesinden kaynaklanır.



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 6,8 \cdot 10^{-23}$$

Doğun H_2S çözeltisi yaklaşık 0.1 M dır. Bu durumda;

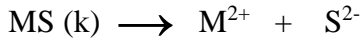
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = 6,8 \times 10^{-24}$$

II. grup katyonların sülfürleri halinde çökmesini sağlayan hidronyum iyonu derişimi 0.3 M (pH= 0.5) kabul edilirse katyonu çöktürmek için gerekli S^{2-} iyonu derişimi:

$$(0,3)^2 \times [S^{2-}] = 6,8 \times 10^{-24}$$

$$[S^{2-}] = 7,55 \times 10^{-23} \text{ M olur.}$$

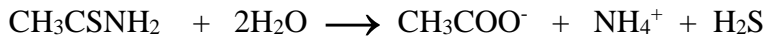
Yarı mikro analiz yönteminde katyonların çökme işleminden önceki başlangıç derişimleri 0.01 M değerine eşit veya daha küçüktür. Bu durum dikkate alındığında iki değerlikli bir katyon (M^{2+}) sülfürünün çözünürlük çarpımı:



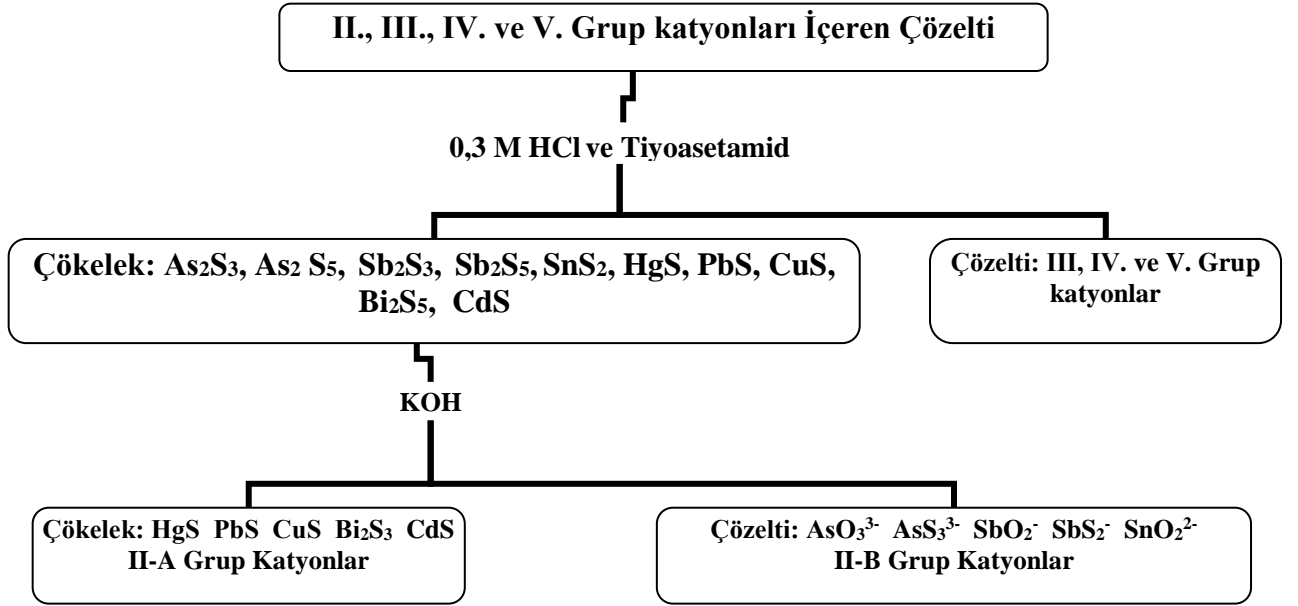
$$K_{\text{çç}} = [M^{2+}] [S^{2-}] = (0,01) (7,55 \times 10^{-23}) = 7,55 \times 10^{-25} \text{ olur.}$$

Daha önce verilen II. grup katyon sülfürlerinin çözünürlük çarpımı değerlerinin tamamı $[H_3O^+] = 0,3 \text{ M}$ olan bir çözeltide elde edilen çözünürlük çarpımı $7,55 \times 10^{-25}$ değerinden küçük, III. grup katyon sülfürlerinin çözünürlük çarpımı değerleri ise $7,55 \times 10^{-25}$ değerinden daha büyüktür. Dolayısıyla bu ortamda yalnızca II. grup katyonlar çökecektir. III. grup katyonlarını sülfürleri halinde çöktürmek için ortamın pH'ını yeniden ayarlamak gerekir.

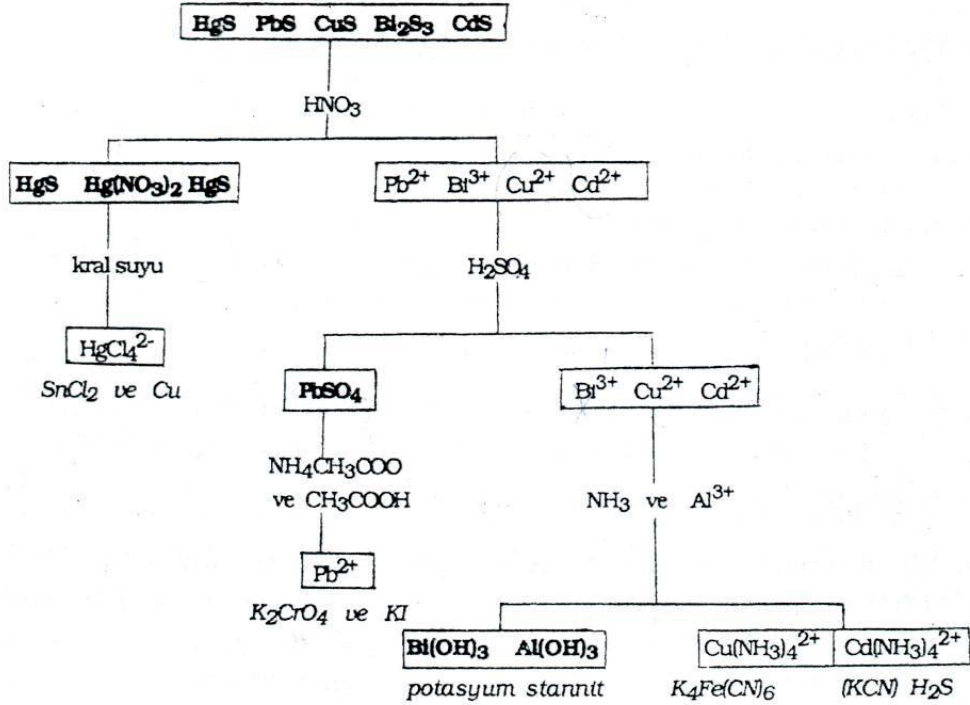
II. ve III. grup sülfürlerinin çöktürülmesi için gerekli olan H_2S ; tiyoasetamid (CH_3CSNH_2) ve demir sülfür gibi çeşitli bileşiklerden elde edilebilir. Bu teksirde; H_2S yerine, en kolay elde edildiği **tiyoasetamid** bileşiğinin kullanılması önerilmiştir. Çünkü tiyoasetamid bileşiği, suda kolay çözünür ve H_2S oluşturması için sadece ısıtmak yeterlidir, tek dezavantajı pahalı olmasıdır. Tiyoasetamid ısıtılınca hidrolizlenerek H_2S oluşturur.



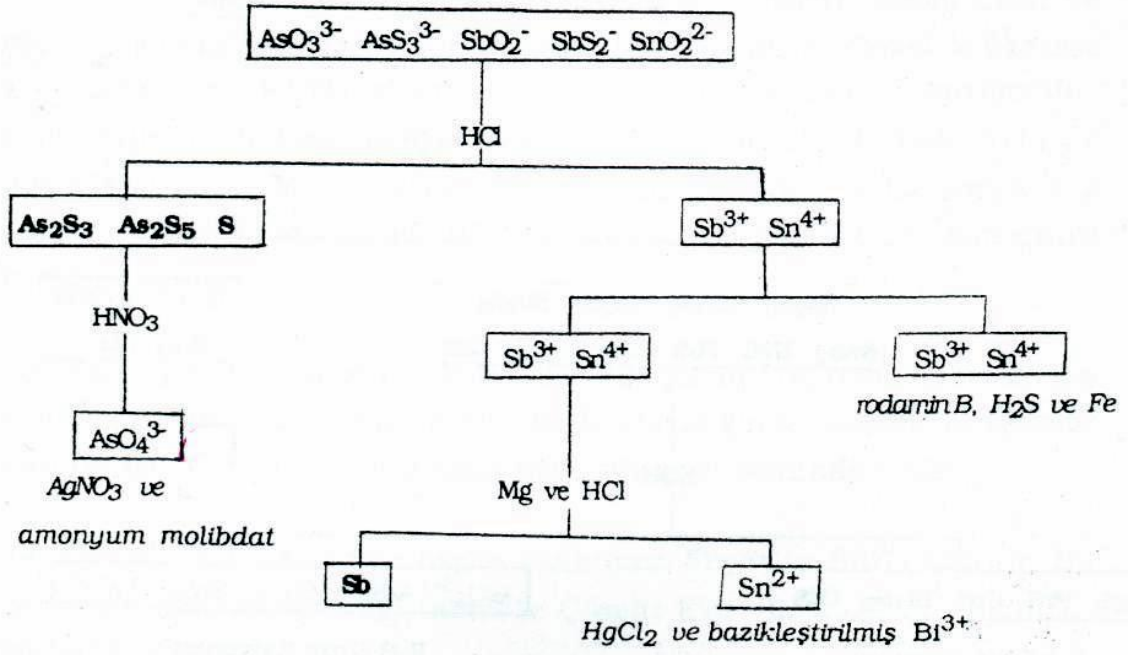
2.4. II. Grup Katyonların Analiz Şeması



II-A Grup Katyonlar



II-B Grup Katyonlar



2.5. II. Grup Katyonların Sistematiik Analizi

II. Grup katyonların Çöktürülmesi: Tam Katyon Analizi Yapılıyorsa : I. Gruptan alınan çözelti, II-V. grup katyonlarından bazılarını ya da tümünü içerebilir. Bu çözeltinin üzerine 3 M HNO₃ den 2 damla eklendikten sonra su banyosunda 3 dakika ısıtılır. Çözelti hafif bazik oluncaya kadar 3 M NH₃ den tam asit dönüşümüne kadar 3 M HCl den damla damla eklenir ve çözelti hacmi 2 mL oluncaya kadar buharlaştırılır (1). **Sadece II. Grup Katyonların Analizi Yapılıyorsa:** Bir santrifüj tüpüne 2 mL örnek alınır sonra 4 damla derişik HCl ve 15 damla tiyoasetamid çözeltisi ekleyip su banyosunda 5 dakika ısıtılır (2). 10 damla saf su ve 5 damla daha tiyoasetamid ekleyip su banyosunda 5 dakika daha ısıtılır (3) ve santrifüjlenerek **Çökelek II** ve **Çözelti II** ayrılır.

Çökelek II: II. Grup katyonlarının sülfürlerini içerebilir. Bunlar As₂S₃ (sarı), As₂S₅ (sarı), Sb₂S₃ (**portakal**), Sb₂S₅ (**portakal rengi**), SnS₂ (**koyu kahve-sarı**), HgS (**siyah**), PbS (**siyah**), CuS (**siyah**), Bi₂S₅ (kahverengi-siyah) ve

Çözelti II:

a) III., IV. Ve V. grup katyonlarını içerebilir. H₂S kaynatılarak uçurulduktan sonra (çeker ocak içinde) çözelti diğer grupların aranması için saklanır.
b) Sadece II. Grup katyonlar analiz

Grup II-A ile II-B'nin ayrılması: Çökelek-II üzerine 10 damla 6 M KOH eklendikten sonra su banyosunda 3 dakika karıştırılarak ısıtılır. Santrifüjlenerek **Çökelek A** (grup II-A) ile **Çözelti A** (grup II-B) ayrılır.

Çökelek A: II-A grup katyonlarının sülfürleri (HgS, CuS, CdS, PbS, Bi₂S₃) ve az miktarda S içerebilir. Çökelek 10 damla 3 M KOH ile yıkanır ve çözelti atılır.

Sayfa 36'daki **Çökelek A** kısmından devam ediniz.

Çözelti A: II-B grup katyonlarının çözülebilen kompleks iyonlarını (AsO₃³⁻, AsS₃³⁻, SbO₂⁻, SbS₂⁻, SnO₂²⁻) içerebilir.

Sayfa 37'deki **Çözelti A** kısmından devam ediniz.

DİKKAT: II. Grup katyonların analizinde içeriğinde hangi iyonların bulunduğunu belirlemeniz istenen örnekte (bilinmeyen örnek) sadece Hg²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Sb²⁺ ve Sn²⁺ olabilir. Toksik etkilerinden dolayı bu grup analizinde diğer iyonlar örnek çözeltilerine dahil edilmemiştir.

2.5.1. II-A Grup Katyonlarının Analizi

Çökelek A: Çökelek üzerine 12 damla 6 M HNO₃ eklenir (5) ve su banyosunda karıştırılarak 5 dakika iyice ısıtıldıktan sonra santrifüjlenir. Çökelek B ile çözelti B ayrılır. Çözelti üzerine çıkan serbest kükürt baget ile alınıp atılır.

Çözelti B: Pb²⁺, Bi³⁺, Cu²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarını içerebilir. Çözelti üzerine 3 damla derişik H₂SO₄ eklenip beyaz dumanlar görülünceye kadar çeker ocak içinde kapsülde ısıtılır (7). Bu işleme 2-3 damla madde kalıncaya kadar devam edilir. İyice soğuduktan sonra üzerine dikkatlice 1 mL su eklenip baget ile karıştırılır ve santrifüjlenir (8). Çökelek C ile Çözelti C ayrılır.

Çökelek B: Hg(NO₃)₂·2H₂S (beyaz), HgS (siyah) veya S olabilir. Çökelek üzerine 15 damla kral suyu eklenir. Su banyosunda 2-3 dakika ısıtılıp çökelek çözülür (6). Çözelti kapsüle alınır ve kurutulur. Soğuduktan sonra üzerine biraz su eklenir ve çözelti ikiye ayrılır.
a) Birinci kısmına 1 damla SnCl₂ eklenir. Oluşan BEYAZ yada GRİ ÇÖKELEK Hg²⁺ nu gösterir.
b) İkinci kısmı temiz bir bakır yüzeye damlatılır ve 5-10 dakika beklenir. Oluşan GRİ KAPLAMA Hg²⁺ nu gösterir.

Çözelti C: Bi³⁺, Cu²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarını içerebilir. Çözelti üzerine 1 damla Al³⁺ çözeltisi eklenir (10). Çözelti bazik oluncaya kadar baget ile sürekli karıştırılarak damla damla derişik NH₃ eklenir. Daha sonra 3 damla da fazladan derişik NH₃ eklenip santrifüjlenir ve çökelek D ile Çözelti D ayrılır.

Çökelek C: PbSO₄ olabilir. Çökelek 4 damla suyla yıkanıp yıkama suyunuattıktan sonra 10 damla doymuş NH₄CH₃COO eklenir ve karıştırılarak su banyosunda 5 dakika ısıtılır. Berrak değilse santrifüjlenir ve çökelek atılır. Çözeltiye 1 damla derişik CH₃COOH (9) ve 2 damla 1 M K₂CrO₄ eklenir. Sarı çökelek Pb²⁺ nu gösterir. Çökelek 6 M NaOH de çözünürse Pb²⁺ nun varlığını kanıtlar.

Çökelek D: Bi(OH)₃ ve yukarıdaki işlemde eklenen Al(OH)₃ olabilir. Çökelek üzerine 5 damla saf su eklenerek çökelek yıkanır ve yıkama suyu atılır. Daha sonra çökelek üzerine 10-12 damla yeni hazırlanmış potasyum stannit çözeltisi eklenir.
ÇÖKELEKTEKİ ANİ SİYAHLAŞMA Bi³⁺ nun varlığını gösterir.

Çözelti D: Cu(NH₃)₄²⁺ ve Cd(NH₃)₄²⁺ içerebilir. Çözeltideki MAVİ RENK Cu²⁺ iyonunu gösterir. Çözelti ikiye ayrılır.
a) Çözeltinin bu kısmına 6 M CH₃COOH ve 1 damla K₄Fe(CN)₆ eklendiğinde oluşan KIRMIZI ÇÖKELEK Cu²⁺ nun varlığını gösterir.
a) Çözeltinin bu kısmına 6 M CH₃COOH ve 1 damla K₄Fe(CN)₆ eklendiğinde oluşan KIRMIZI ÇÖKELEK Cu²⁺ nun varlığını gösterir.
b) Çözelti D'de mavi renk varsa (Cu²⁺ dan dolayı mavi renk gözlenir) mavi rengi gidermek için çözeltiye damla damla renk kayboluncaya kadar 1 M KCN eklenir. (Mavi renk yoksa KCN çözeltisi eklenmez) (11). Daha sonra 3 damla da fazladan 1 M KCN ve 2-3 damla tiyoasetamid çözeltisi eklenip 5 dakika su banyosunda ısıtıldığında oluşan SARI ÇÖKELEK Cd²⁺ nun varlığını gösterir (12).

2.5.2. II-B Grup Katyonlarının Analizi

Çözelti A: Çözeltiye hafif asidik oluncaya kadar 3 M HCl eklenir (13). Santrifüjlenerek çözelti atılır. (Örnek içinde As^{3+} ve As^{5+} bulunması durumunda çökelek üzerine 10 damla derişik HCl (14) eklenip su banyosunda 4-5 dakika karıştırılarak ısıtılır (15), santrifüjlenir ve çökelek E ile çözelti E ayrılır.

Çökelek E: As_2S_3 , As_2S_5 ve S içerebilir. Çökelek su ile 3 kez yıkanır (16) ve yıkama suları atılır. Çökelek üzerine 10 damla derişik HNO_3 eklenerek su banyosunda 5 dakika karıştırılır. Bunun üzerine 5 damla 0,5 M $AgNO_3$ eklenip karıştırılır (eğer beyaz çökelek oluşursa santrifüjlenip çökelek atılmalıdır. Bu çökelek ortamdaki uzaklaştırılmayan Cl^- ile Ag^+ 'nin $AgCl$ oluşturmasından olabilir). Berrak çözelti ikiye ayrılır. Çözeltinin;

a) birinci kısmına 5 damla 2,5 M $NaCH_3COO$ eklendiğinde oluşan kırmızımsı kahverengi çökelek (Ag_3AsO_4), As^{3+} varlığını gösterir

b) ikinci kısmına 3 damla su ile 10 damla amonyum molibdat çözeltisi eklenip su banyosunda 10–15 dakika ısıtıldığında oluşan sarı çökelek As^{3+} varlığını gösterir (17).

Çözelti E: Sn^{4+} ve Sb^{3+} iyonlarını içerebilir.
Çözelti 2 kısma ayrılır.

Sb^{3+} aranması: Çözelti iki kısma ayrılır

a) İki saat camına konulan birer spatül ucu $NaNO_2$ kristalleri üzerine 4-5 damla 3 M HCl ekleyip NO_2 gazının çıkışı sağlanır. Her ikisinin üstüne rodamin B eklendikten sonra birine bir damla su, diğerine ise bilinmeyen örnek çözeltisinden damlatılır. Rodamin B'nin renginin KIRMIZIDAN MORA DÖNMESİ Sb^{3+} varlığını gösterir (18).

b) Çözelti E'nin bir kısmına 1 damla tiyoasetamid eklenip ısıtıldığında oluşan PORTAKAL RENKLİ ÇÖKELEK Sb^{3+} varlığını gösterir.

Sn^{2+} aranması: Çözelti E'nin üzerine 5 damla 3 M HCl ve bir parça Mg şerit eklenerek karıştırılır (19). Üstteki berrak çözelti iki kısma ayrılır.

a) Çözeltinin birinci kısmına 4 damla doymuş $HgCl_2$ çözeltisi eklendiğinde oluşan BEYAZ veya GRİ ÇÖKELEK Sn^{2+} varlığını gösterir.

b) Çözeltinin ikinci kısmı NaOH ile bazikleştirilir ve üzerine NaOH ile bazikleştirilmiş Bi^{3+} çözeltisi eklenir. Oluşan SİYAH ÇÖKELEK Sn^{2+} varlığını gösterir.

2.6. II. Grup Katyonlarının Analiz Notları

1. Çözelti bazik duruma getirilirken çökme olabilirse de HCl eklenmesi ile bir kısım çökelek yeniden çözünür. Tiyoasetamid eklendiğinde çözünmenin tam olması gerekmediğinden fazla HCl eklenmemelidir.

2. Arseniğin H₂S ile çökmesi için ortam sıcak ve asidik olmalıdır.

3. İşlemler sonucu oluşan çözelti hidronyum iyonu yönünden 0.3 M olmalıdır. Bu asitlik II, ve III. grup katyonlarının birbirlerinden ayrılması için uygundur. Çözelti fazla asidik olduğunda bazı II. grup katyonları tam çökmez ve çözültide kalır. Bu özellikle kalay, kurşun ve kadmiyum iyonları için geçerlidir. Çözelti yeterince asidik olmadığında ise III. gruptan bazı katyonlar II. grup katyonlarının sülfürleri ile birlikte çökerler. Bu durum da özellikle çinko, nikel ve kobalt iyonları için geçerlidir.

4. Pb(CH₃COO)₂ damlatılmış süzgeç kâğıdı tüpün ağzına kapatılır. Kararmanın olması H₂S varlığını gösterir. Çözeltideki H₂S 'in uçurulmadığı durumda açık havanın etkisiyle S²⁻, SO₄²⁻ iyonlarına yükseltgenir. Ortamdaki sülfat iyonları ile de IV. grup katyonları, özellikle baryum, sülfat halinde çöker. Çözeltide II. gruptan başka bir katyon grubu yoksa bu işlem yapılmaz.

5. Bakır, bizmut, kadmiyum ve kurşun sülfürleri, sülfür iyonunun nitrat iyonu tarafından serbest kükürde yükseltgenmesiyle çözünürler.

6. Kral suyu, HgS'ü iki tür reaksiyon sonucunda çözer. Sülfür iyonu, nitrat iyonu tarafından serbest kükürde yükseltgenir ve Cl⁻ iyonu HgCl₄²⁻ kompleksini oluşturur. Çözünmeden kalan kısım ise serbest kükürttür. .

7. Kurşun iyonu PbSO₄ şeklinde çöker. Bu çökelek HNO₃'li ortamda Pb(HSO₄)₂ oluşumuyla çözünür. Beyaz SO₃ dumanlarının görülmesi HNO₃ 'in uzaklaştığını gösterir.

8. Bu karışım seyreltikten sonra iki dakikadan fazla kalmamalıdır. Bu süre içinde kullanıldığında bazik beyaz bizmut sülfat çökeleği oluşur. Santrifüj işleminden sonra elde edilen çökelek kurşun İyonu İçin yapılan tüm denemelerde olumlu sonuç verir. Ancak kromatla oluşan bizmut çökeleği NaOH içinde çözünmez.

9. Kurşunu, PbCrO₄ şeklinde çöktürmeden önce çözelti asetik asit ile asitlendirilmelidir. Bu yapılmadığı durumda ortamda bulunabilecek olan bizmut, kromat halinde çöker.

10. Bizmut hidroksit jelimsi bir katı olduğundan gözlemek güçtür. Al³⁺ eklenerek Al(OH)₃ ve Bi(OH)₃ çökeleklerinin karışımı elde edilir ve çökelek gözlenebilir duruma getirilir.

11. KCN çok zehirli bir madde olduğundan dikkatli çalışmak gerekir. Eklenen KCN ile $\text{Cu}(\text{NH})_4^{2+}$ ayrılarak $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ kompleksi oluşur. Cu^{2+} yoksa çözeltinin rengi mavi olmayacağı için KCN eklemeye gerek yoktur ve doğrudan Cd^{2+} analizine geçilir. Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının beraber bulunduğu bir çözeltide bakır iyonları KCN çözeltisi ile tutulur. $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ kompleksi H_2S ile reaksiyon vermez ve Cd^{2+} bu ortamda H_2S ile belirlenir.

12. Bu aşamada siyah çökelek elde edildiyse çözelti kısmı atılır ve çökelek 5 damla suyla yıkayıp yıkama suyu da atılır. Çökelek üzerine 10 damla 1 M H_2SO_4 eklenip su banyosunda 4 dakika karıştırılır, santrifüjlenerek çözünmeyen kısım atılır. Çözelti derişik NH_3 ile nötrleştirilip 3 M asetik asitle hafif asidik yapılır. Daha sonra 1-2 damla tiyoasetamid eklenir. SARI ÇÖKELEK oluşumu Cd^{2+} iyonunun varlığını gösterir.

13. Bazik çözelti II-B grubu katyonlarının çözünmüş tiyo- veya oksitiyo- komplekslerini içerir. Bu çözelti asitlendirildiğinde kompleks iyonlar bozduğundan II-B grubu katyonları sülfürler şeklinde çöker.

14. Derişik HCl ortamında As_2S_3 çözünmez, Sb_2S_3 ve SnS çözünür. Bu işlem dikkatli yapılmadığı takdirde Çözelti E'de Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonları gözlenmez.

15. Çözeltideki H_2S ' ü ortamdan uzaklaştırmak için karışım ısıtılır. H_2S uzaklaştırılmazsa antimona ve kalay HCl çözeltisi ile seyreltiğinden yeniden çöker. Çökelek oluşuncaya kadar ısıtılmalıdır.

16. Yıkama işlemi klor iyonunu ortamdan uzaklaştırmayı amaçlar. Bu işlem yapılmadığında As^{3+} gözlenemez.

17. Amonyum molibdat istenilenden 1-2 damla daha çok kullanılmalıdır. Bu ekleme yapılmadığında oluşan çökelek HNO_3 çözeltisinde çözünür. As^{3+} 'ün bulunmadığı ortamda kirli beyaz renkli H_2MoO_4 oluşur.

18. Sodyum nitrit, Sb^{3+} 'ü Sb^{5+} 'e yükseltir. Sb^{5+} ise Rodamin-B'yi yükseltgeyip renk değişimini sağlar. Çok miktarda NaNO_2 kullanıldığında renk değişimi gözlenemez.

19. Bu durumda eklenen metalik Mg, Sb^{3+} 'ü metalik antimona ve Sn^{4+} 'ü Sn^{2+} 'ye indirger.

2.7. Deniz Suyu Niçin Tuzludur?

Deniz suyunun ortalama tuzluluk derecesi ağırlığa oranla % 3.5'dir. Kabaca bir hespla, Okyanuslardaki tuz miktarının, kıtaların 152300 m. kalınlığında bir tuz tabakasıyla kaplanmasına yeteceğini söyleyebiliriz. Doğal olarak oluşan elementlerin hemen hepsine deniz suyunda rastlanılır, deniz tuzunun % 85'inden fazlası, sodyum klorür, başka bir deyişle sofratuzundan oluşur.

Nehirler tarafından taşınan sodyum gibi mineraller toprak ve kayaların aşınması sonucu ortaya çıkan eriyik ve süspansiyonlardan oluşur. Fakat klor ve bor gibi diğer elementlerin varlığı, nehirlerin getirdikleri ile açıklanamamakta, dolayısıyla bu oluşumda diğer süreçlerin de rol oynadığı akla gelmektedir.

Yeryüzü tarihinin ilk dönemlerinde yer kabuğu ile yer merkezi arasında kalan katmanın zehirli gazlardan arınması sırasında diğer maddelerin yanı sıra su ve klor da yer kabuğunun altındaki erimiş volkanik kayaların arasında ortaya çıkmış olabilir. Günümüzde volkanik etkinlikler sonucu atmosfere yayılan elementler okyanuslara, yağmur ve kar yağışlarıyla taşınmaktadır. Öte yandan deniz hayvanları öldüklerinde de, iskeletleri ayrılarak mineralleri denize geri verirler.

Elementler denizlere sürekli olarak aktarılınca, denizler giderek daha da tuzlaşmaz mı? Gerçekte, deniz suyundaki tuz miktarında, yüz milyonlarca yıldan bu yana önemli bir değişim olmamıştır. Çözünmüş maddelerin miktarları zamana ve yere göre değişmekle birlikte, belli başlı, elementlerin okyanuslarda her zaman, hemen hemen aynı yoğunlukta bulunduğu kabul ediliyor.

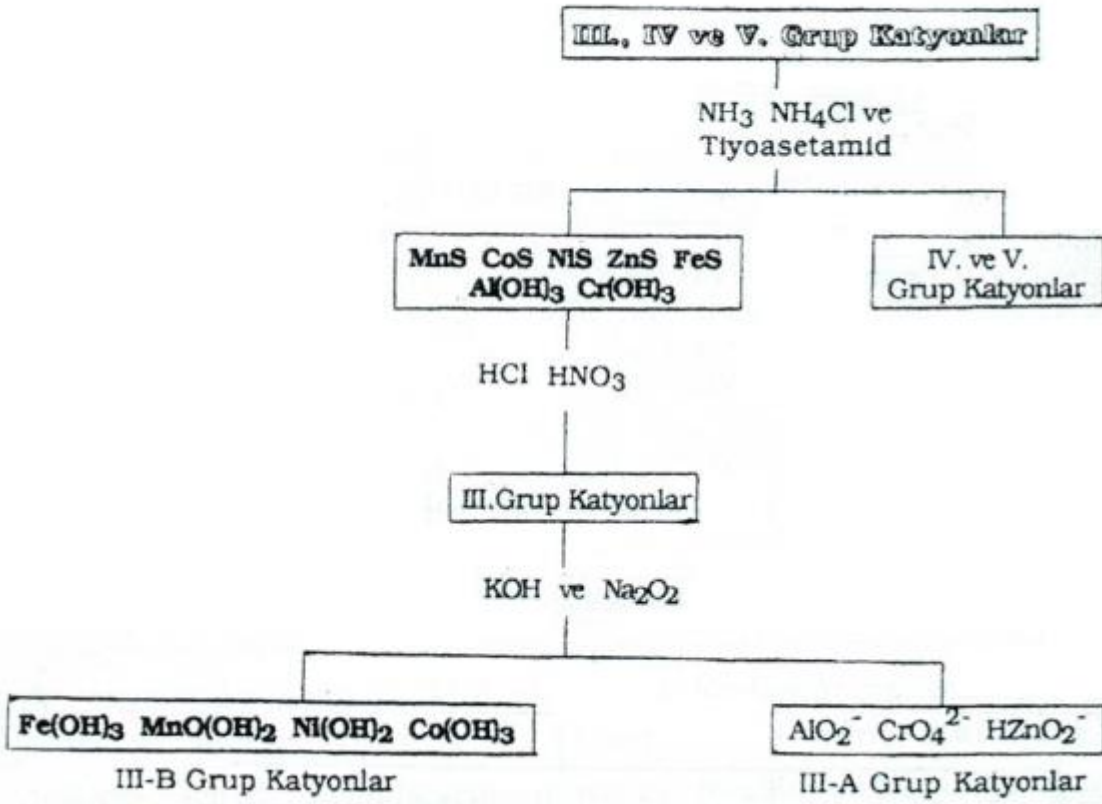
Okyanus elementlerin, bir yandan hemen hemen tam dengeyi koruyacak oranlarda suya eklenip, diğer yandan sürekli olarak nakledildiği bir tanka benzetilebilir. Örneğin, elementlerden bazıları kayalarla birleşir, toprak tarafından emilir ve çözüldükten ayrılarak çökelti haline gelirler. Deniz bitkileri ve hayvanları da bunları kullanarak büyür ve gelişirler.

Not: Yazı, Bilim ve Teknik dergisi sayı 188'den alınmıştır.

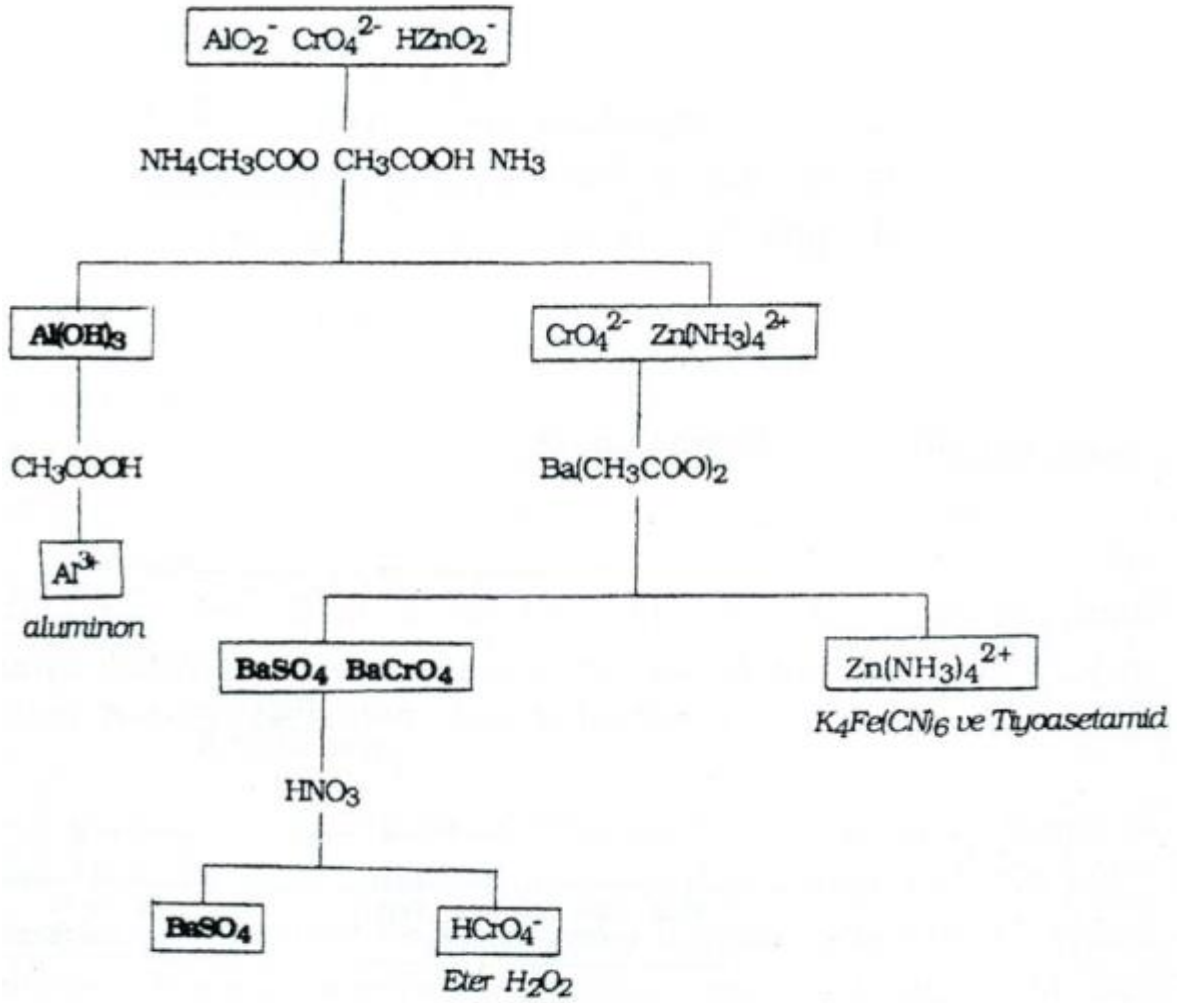
3. III.GRUP KATYONLARININ ANALİZİ

III. grup kationları demir(III) (Fe^{3+}), alüminyum(III) (Al^{3+}), krom(III) (Cr^{3+}), nikel(II) (Ni^{2+}), cobalt(II) (Co^{2+}), mangan(II) (Mn^{2+}), çinko(II) (Zn^{2+})'dur. Bu kationlar I. ve II. grup kationlarının çöktürücü reaktifleriyle çökelek oluşturmazlar. Bunlar NH_3 - NH_4Cl ortamında sülfürleri ve hidroksitleri halinde çöktürülerek çözeltiden ayrılırlar. Bu ortamda Cr^{3+} ve Al^{3+} iyonları hidroksitleri, diğerleri ise sülfürleri halinde çökerler.

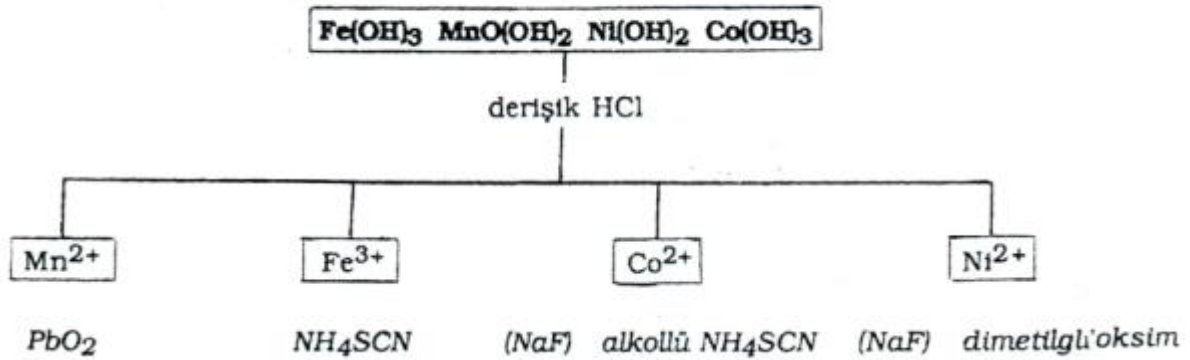
III. Grup Kationlarının Analiz Şeması



III - A Grubu Katyonları



III - B Grubu Katyonları



3.1. III. Grup Katyonların Sistematik Analizi

III. Grup Katyonlarının Çöktürülmesi: Sadece III. Grup katyonları içeren örneğiniz (veya tam analiz yapıyorsanız II. Gruptan ayrılan Çözelti II) üzerine 4 damla doymun NH_4Cl ve iyice bazik olana kadar (turnusol kâğıdı mavi oluncaya kadar) damla damla derişik NH_3 eklenir (1). **Çökelek III** ve **Çözelti III** ayrılır.

Çökelek III: FeS (siyah), ZnS (beyaz), NiS (siyah), MnS (açık pembe), CoS (siyah), Al(OH)_3 (beyaz) ve Cr(OH)_3 (yeşil) içerebilir. Çökelek üzerine 10 damla derişik HCl eklendikten sonra çökelek baget ile karıştırılır (4). Su banyosunda ısıtılarak çökeleğin çözünmesi için derişik HNO_3 eklenir ve berrak kısım başka bir santrifüj tüpüne alınır.

Çözelti III: IV. Ve V. grup katyonlarını içerebilir. Bu çözelti 3 M HCl ile asitlendirildikten sonra çözelti hacmi yarıya ininceye kadar su banyosunda ısıtılır. Oluşan çökelek atılır. Berrak ve renksiz çözelti saklanır.

Grup III-A ile III-B'nin ayrılması: Çökelek III den elde edilen çözelti 6 M KOH ile bazikleştirildikten sonra dört damla H_2O_2 eklenir (5). Çözelti 5 dakika su banyosunda ısıtılır ve santrifüjlenir. **Çökelek A (grup III-B)** ve **Çözelti A (grup III-A)** ayrılır.

Çözelti A: AlO_2^- , CrO_4^{2-} ve ZnO_2^- içerebilir. Bunlar III-A grubu katyonlarını oluşturur. Sayfa 47'deki **Çözelti A** kısmından devam ediniz.

Çökelek A: Çökelek 10 damla suyla yıkanıp yıkama suyu atılır. Çökelek Fe(OH)_3 , MnO(OH)_2 , Ni(OH)_2 ve Co(OH)_3 içerebilir. Bunlar III-B grubu katyonlarını oluşturur. Sayfa 48'deki **Çökelek A** kısmından devam ediniz.

DİKKAT: III. Grup katyonların analizinde içeriğinde hangi iyonların bulunduğunu belirlemeniz istenen örnekte (bilinmeyen örnek) sadece Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} olabilir. Girişim etkilerinden dolayı bu grup analizinde Zn^{2+} , Mn^{2+} ve Al^{3+} iyonları örnek çözeltilerine dahil edilmemiştir.

3.1.1. III-A Grup Katyonlarının Analizi

Çözelti A: Aluminat (AlO_2^-), **kromat** (CrO_4^{2-}) ve çinkat (ZnO_2^-) iyonlarını içerebilir. Bu çözeltiye 10 damla doymun $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ve çözelti tam asidik oluncaya kadar 3M CH_3COOH eklenir. Daha sonra hafifçe bazik oluncaya kadar (turnusol kâğıdının ilk maviye dönüştüğü noktaya kadar) 3 M NH_3 eklenip çözelti santrifüjlenir (6). Çökelek B ve çözelti B ayrılır.

Çözelti B: CrO_4^{2-} veya $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ içerebilir (8). Çözelti üzerine çökme tamamlanincaya kadar 1 M $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ eklenip santrifüjlenir. **Çökelek C** ve **Çözelti C** ayrılır.

Çökelek B: $\text{Al}(\text{OH})_3$ olabilir. Çökelek 10 damla suyla yıkanıp yıkama suyu atıldıktan sonra çökelek çözününceye kadar damla damla 3 M CH_3COOH eklenir. Çözeltiye 3 damla doymun $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ile 3 damla aluminon eklendikten sonra 3 M NH_3 ile hafifçe bazik duruma getirilir. 2 dakika bekledikten sonra santrifüjlenir (7). Oluşan **KIRMIZI ÇÖKELEK** Al^{3+} nın varlığını belirler.

Çökelek C: BaSO_4 ve/veya **BaCrO_4** olabilir (9). **SARI ÇÖKELEK** Cr^{3+} nın varlığını gösterir. Çökelek üzerine 6–7 damla 3 M HNO_3 eklenip su banyosunda 5 dakika ısıtılır. Üzerine 2 damla 1 M Na_2SO_4 çözeltisi eklenip santrifüjlenir ve berrak çözelti alınır. Bu çözelti üzerine 1 cm yüksekliğinde karbontetraklorür (CCl_4) eklenip tüpün dışı çeşme suyunda soğutulur ve %3 lük H_2O_2 den 3 damla eklenip hemen karıştırılır. Eter tabakasındaki **MAVİ RENK** Cr^{3+} nın varlığını belirler (10). Bu renk geçici olabilir.

Çözelti C: Çözelti $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ içerebilir. Çözelti 3 M CH_3COOH ile hafif asidik yapıldıktan sonra berrak çözelti ikiye ayrılır.

a) Birinci kısmına $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözeltisi eklenir. Oluşan **BEYAZ ÇÖKELEK** Zn^{2+} nın varlığını gösterir.

b) İkinci kısmına 5 damla tiyoasetamid ekleyip su banyosunda 5 dakika ısıtılır. Oluşan **BEYAZ ÇÖKELEK** Zn^{2+} nın

3.1.2. III-B Grup Katyonlarının Analizi

Çökelek A: Çökelek $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ve $\text{Co}(\text{OH})_3$ içerebilir. Çökeleğe tiyoasetamid ilâve edilir sonrada tamamen çözününceye kadar kral suyu eklenir gerekirse su banyosunda ısıtılır. Soğuyan tüpe 2 mL su eklenerek **çözelti dört eşit kısma bölünür.**

Birinci Kısım: Çözeltiye 3 damla 3M NH_4SCN ekleyip karıştırılır. Çözeltide oluşan KOYU KIRMIZI RENK Fe^{3+} nın varlığını gösterir (13).

İkinci Kısım: Eğer birinci kısımda demir belirlenmişse demiri maskeleyerek için çözeltiye çözünmeyen katı kalıncaya kadar parça parça katı NaF eklenir (14). Çözelti 3 M NH_3 ile bazikleştirilip, 6 damla dimetilgloksim eklenir. Oluşan PEMBE ÇÖKELEK Ni^{2+} nın varlığını gösterir (15).

Üçüncü Kısım: çözeltiye 7–8 damla derişik HNO_3 ve bir spatül ucu PbO_2 ekleyip 5 dakika karıştırılarak su banyosunda ısıtılır. Tüp içinde PbO_2 kalmamışsa dipte az miktarda kalacak şekilde tekrar PbO_2 eklenip 5 dakika kaynatılır ve 5 dakikada tüplükte bekletilir. Çözeltide oluşan MOR RENK Mn^{2+} nın varlığını gösterir (12).

Dördüncü Kısım: Çözeltiye çözünmeyen katı kalıncaya ve kırmızı renk kayboluncaya kadar parça parça katı NaF eklenir (14). Daha sonra bir spatül ucu NH_4SCN eklendikten sonra 10 damla alkollü (amil alkol) NH_4SCN tüpün kenarından içindeki çözeltiye karıştırılmadan eklenir. İki sıvının arasındaki yüzeyde görülen MAVİ-YEŞİL RENK Co^{2+} nın varlığını gösterir.

3.2. III.Grup Katyonlarının Analiz Notları

1. TİYOASETAMİD ile III. grup katyonlarının reaksiyonu sonucunda oluşan hidrojen iyonunun derişimi, sülfürlerin tümüyle çökmesine engel olacak düzeydedir. Çökmenin tamamlanması için çözeltinin bazik yapılması gerekir. Bununla birlikte, IV.grup katyonlarından Mg^{2+} 'nin $Mg(OH)_2$ şeklinde çökmesini önlemek için OH^- derişimi düşük tutulmalıdır. Bu durumu sağlamak ve ortamı tamponlamak için NH_4Cl eklenmelidir.

Başlangıçtaki çözeltiliye NH_3 eklendiğinde oluşan ve aşırı NH_3 de çözünmeyen KIRMIZI KAHVERENGİ ÇÖKELEK demir(III) iyonunun, RENKSİZ JELATİNİMSİ ÇÖKELEK ise alüminyum(III) iyonunun varlığını gösterir.

2. Çökmenin tam olup olmadığını anlamak amacıyla elde edilen berrak çözeltiliye bir damla daha tiyoasetamid eklenir ve beş dakika daha ısıtılır. Oluşan BEYAZ ÇÖKELEK Fe(III), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının bulunmadığını gösterir.

3. Sülfür iyonu asitlendirilip ortamdan uzaklaştırılmazsa atmosferdeki oksijenin etkisiyle S^{2-} , SO_4^{2-} iyonuna yükseltgenir ve IV.grup katyonlarından özellikle baryumun sülfat şeklinde ortamdan çökerek ayrılmasına neden olur,

4. Çökelek tümüyle çözünürse Ni^{2+} ve Co^{2+} 'nin bulunmadığı anlaşılır. Bunun nedeni bu katyonların HCl 'de oldukça yavaş çözümleridir. Bu aşamada elde edilen ve yalnızca HNO_3 eklendiğinde çözünen SİYAH ÇÖKELEK Ni^{2+} veya Co^{2+} 'nin bulunduğunu ya da her ikisinin birlikte bulunduğunu gösterir.

5. Çok fazla miktarda Na_2O_2 eklemekten kaçınılmalıdır. Çözeltiden bir dakika süreyle hava kabarcıkları çıkaracak kadar Na_2O_2 eklemek yeterlidir. Fazla miktarda eklenen Na_2O_2 nedeniyle demir, kobalt ve nikel hidroksitleri çözeltiliye geçip alüminyum ve çinko iyonlarının bulunmasını güçleştirirler (bu aşamada Na_2O_2 eklenmesinin nedeni Cr(III), Fe(II), ve Co(II) iyonlarını sırasıyla Cr(IV), Fe(III), ve Co(III)'e, ayrıca $Mn(H_2O)_2^{2+}$ iyonunu da $MnO(OH)_2$ ye yükseltgemektedir).

6. NH_3 ve NH_4CH_3COO ile tamponlanmış bir çözeltilide $Al(OH)_3$ yaklaşık tümüyle çöktürülür. Bu durumda Zn^{2+} , hidroksit halinde çöktürülmeyip $Zn(NH_3)_4^{2+}$ şeklinde çözeltilide kalır.

7. Burada alüminyum hidroksit çökeleği üzerine adsorplanan aluminon KOYU PEMBE RENKLİ çökelek oluşturur.

8. Eğer çözeltilide krom iyonu varsa çözeltili sarı renkli olmalıdır. $Ba(NO_3)_2$ eklendiğinde renk kayboluyorsa Cr^{3+} nun varlığı kesinleşir.

9. Tiyoasetamid ile oluşturulan sülfürler HNO_3 ile çözünürken sülfürün bir kısmı sülfat iyonuna yükseltgenir. BaSO_4 'ın çözünürlüğü çok düşük olduğundan Ba^{2+} , BEYAZ ÇÖKELEK oluşturarak BaSO_4 halinde çöker. Ortamda CrO_4^{2-} olduğunda BaSO_4 ve BaCrO_4 birlikte çökerler.

10. CrO_4^{2-} içeren asidik bir çözeltiye eklenen H_2O_2 , CrO_5 oluşumu nedeniyle MAVİ bir renk oluşturur. Bu bileşik kararsız olup oksijen çıkararak hemen bozunur ve renk de kaybolur.

11. Süt görünümündeki BEYAZ ÇÖKELEK Zn^{2+} iyonunu gösterir. Bununla birlikte, FeS ve CoS halinde çöken az miktardaki Fe^{2+} ve Co^{2+} iyonlarıyla, II. gruptan kaçan ve PbS halinde çöken Pb^{2+} iyonu nedeniyle çökelekte siyahlaşma olabilir. Bu durumda, 3 M HCl eklendiğinde ZnS , FeS ve PbS çözünür, CoS ise çökelek halinde kalır. Santrifüjlenerek alınan berrak çözeltiye 0,05 gr Na_2O_2 ve 20 damla 3 M KOH eklenir. Bir dakika kaynatılarak oluşabilecek çökelek atılır. Çözelti 1,5 M H_2SO_4 ile asitlendirilip, bu aşamada da oluşan çökelek atılır. 3 M NH_3 ile hafifçe bazik yapılan çözelti daha sonra 3 M CH_3COOH ile asitlendirilip üzerine 2–3 damla tiyoasetamid eklenir. Oluşan BEYAZ ÇÖKELEK ZnS olup Zn^{2+} nun varlığını gösterir.

12. Asidik çözeltiye eklenen PbO_2 (veya NaBiO_3) mangan(II) iyonunu MOR RENKLİ permanganat iyonuna yükseltger.

13. Çözeltinin rengi KOYU KIRMIZIMSİ - KAHVERENGİ olmalıdır. Kullanılan malzeme ve maddelerden gelebilecek eser miktardaki demir(III) iyonu AÇIK KIRMIZI RENK verir.

14. Fe^{3+} iyonunun varlığı Co^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarını kapatır. Fe^{3+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının karışımını içeren bir çözeltiye eklenen F^- iyonu Fe^{3+} iyonu ile kompleks oluşturarak tutar. Bu durumda Co^{2+} ile Ni^{2+} deneyin yapılması mümkün olur.

15. Co^{2+} iyonu varsa, dimetilgliksim ile kahverengi bir kompleks vererek Ni^{2+} iyonunu kapatabilir. Bunu önlemek için 1-2 damla fazla dimetilgliksim eklenmelidir.

4. IV.GRUP KATYONLARININ ANALİZİ

Bu grubun katyonları baryum (Ba^{2+}), kalsiyum (Ca^{2+}), magnezyum (Mg^{2+}) ve stronsiyum (Sr^{2+})'dur. IV.Grup katyonları olarak çöken dört element, periyodik cetvelin II A grubu elementleridir. Kimyasal özellikleri oldukça birbirine benzeyen bu katyonlar sadece 2+ yükseltgenme basamağına sahiptirler ve kompleks iyon oluşturma eğilimleri çok zayıftır. Ayrıca Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Sr^{2+} katyonları karakteristik alev renkleri verirler.

4.1. IV.Grup katyonların Çöktürülmesi

IV. grup katyonlarının hepsinin suda az çözünür tuzları karbonat ve fosfatlarıdır. Bu tuzların çözünürlükleri ve çözünürlük çarpımları aşağıda verilmiştir. Görüldüğü gibi çözünürlükleri küçük olup, magnezyum tuzları dışındakiler için 10^{-3} g/100 mL değerindedir.

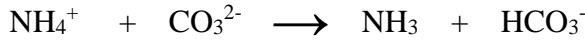
Bileşik	g/100 mL	Kçç
$BaCO_3$	10^{-3}	10^{-9}
$Ba_3(PO_4)_2$	10^{-3}	10^{-39}
$CaCO_3$	10^{-3}	5×10^{-9}
$Ca_3(PO_4)_2$	10^{-3}	10^{-29}
$MgCO_3$	10^{-2}	10^{-5}
$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	10^{-2}	10^{-13}
$SrCO_3$	10^{-3}	10^{-9}
$Sr_3(PO_4)_2$	10^{-3}	10^{-31}

IV. grup çöktürücü reaktifi olan amonyum karbonat ve amonyum hidrojen fosfat, NH_4^+ iyonu ve NH_3 ortamında aynı etkinlikte değildir. Her iki anyonda grubun tamamen ayrılmasını sağlamaz. Bu nedenle her biri bazı avantaj ve dezavantaja sahiptirler. Bunlar aşağıda kısaca açıklanmıştır.

4.1.1. IV.Grup Çöktürücüsü Olarak Karbonat İyonu

Avantajı: BaCO₃, SrCO₃ ve CaCO₃ içeren IV.grup çökeleği asitte kolay çözünür ve çözme işlemi sırasında CO₃²⁻ iyonu karbondioksit halinde ortamdaki uzaklaşır. Dolayısıyla alev testi bu iyonlara kolaylıkla uygulanır.

Dezavantajı: NH₄⁺ iyonu içeren amonyaklı bir çözeltide IV.grup iyonları tam olarak CO₃²⁻ anyonu ile çöktürülemez. Örnek çözeltisinden I., II. ve III.grup katyonlarının ayrılması işlemi sırasında ortama NH₄⁺ tuzları eklenmektedir. NH₄⁺ iyonu aşağıdaki reaksiyon gereğince karbonat iyonuna proton vererek karbonat iyonunun etkinliğini azaltmaktadır.



4.1.2. IV.Grup Çöktürücüsü Olarak Fosfat İyonu

Avantajı: Fosfat anyonu, Ba²⁺, Ca²⁺ ve Sr²⁺ katyonlarını NH₄⁺ ve NH₃ ortamında tersiyer fosfat tuzları halinde tam olarak çöktürür. Mg²⁺ iyonu ise MgNH₄PO₄ şeklinde tam olarak çöker.

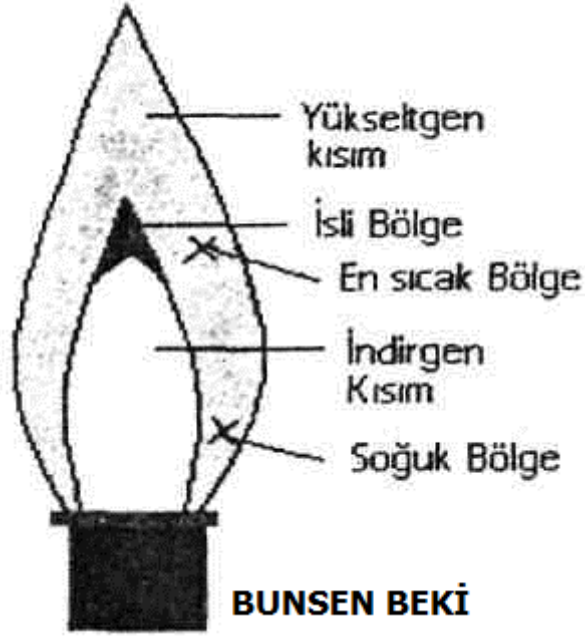
Dezavantajı: Fosfat tuzları asidik ortamda karbonat tuzları gibi kolay çözünmediği için derişik asidin aşırısının kullanılması ve tam bir çözünme sağlamak için örnek çözeltisinin seyreltilmesi gerekir. Ayrıca ayırma için fosfat anyonu kullanılması alev testini güçleştirir.

4.1.3. VI.Grup Çöktürücüsü Olarak Fosfat-Karbonat Karışımı

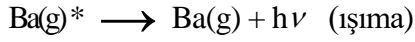
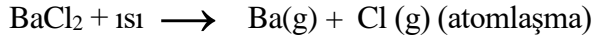
Fosfat veya karbonat iyonlarının grup reaktifi olarak tek başlarına kullanılması yukarıda açıklanan bazı sakıncaları ortaya çıkarır. Diğer yandan fosfat-karbonat karışımının kullanılması avantajlardan bazılarını korurken, dezavantajların hepsini de taşımaz. Bu nedenle IV. Grup çöktürücüsü olarak (NH₄)₂HPO₄ ve (NH₄)₂CO₃ karışımı kullanılır.

4.2. Alev Deneyi

Yeterince yüksek ısı veren bir bunsen alevine metallerin özellikle uçuculuğu yüksek klorür tuzlarının çözeltisi tutulacak olursa, ısı etkisiyle buharlaşma, kuruma, erime ve gaz haline gelme adımları ardından metal iyonları atomlaşır. Gaz halindeki metal atomu temel enerji düzeyinden üst enerji düzeyine ısı etkisiyle uyarılır. Uyarılmış durumdaki bu metal atomları temel enerji düzeylerine dönerken fazla enerjilerini foton (ışınım) şeklinde çevreye yayarlar. Bu elementlerden görünür bölgede (400-800 nm) ışınım yapanların tanınmaları amacıyla klorürlü derişik çözeltilerinin veya katılarının halka şeklinde bükülmüş bir platin tel yardımıyla bunsen alevinin en sıcak kısmına tutulması ile alevde oluşan renk izlenebilir.



Alevde tutulan metal tuzuna örnek olarak ele alınan $BaCl_2$ tuzunun geçirdiği reaksiyon denklemleri:



şeklinde yazılabilir. Uyarılmış Ba atomlarının temel düzeye düşerken yaydıkları fotonlar 513 nm ve 553,5 nm dalga boylarındadır. Bunlardan 513 nm dalga boylu olan yeterince şiddetli olmadığından gözle fark edilebilir bir renklenmeye yol açmazken, 553.5 nm dalga boylu ışınım açık yeşil renklenmeye yol açar. Ba ile aynı şekilde alevde renklenmeye yol açan katyonlar ve tanınmalarına esas renkleri, alevdeki görünüm özellikleri aşağıdadır:

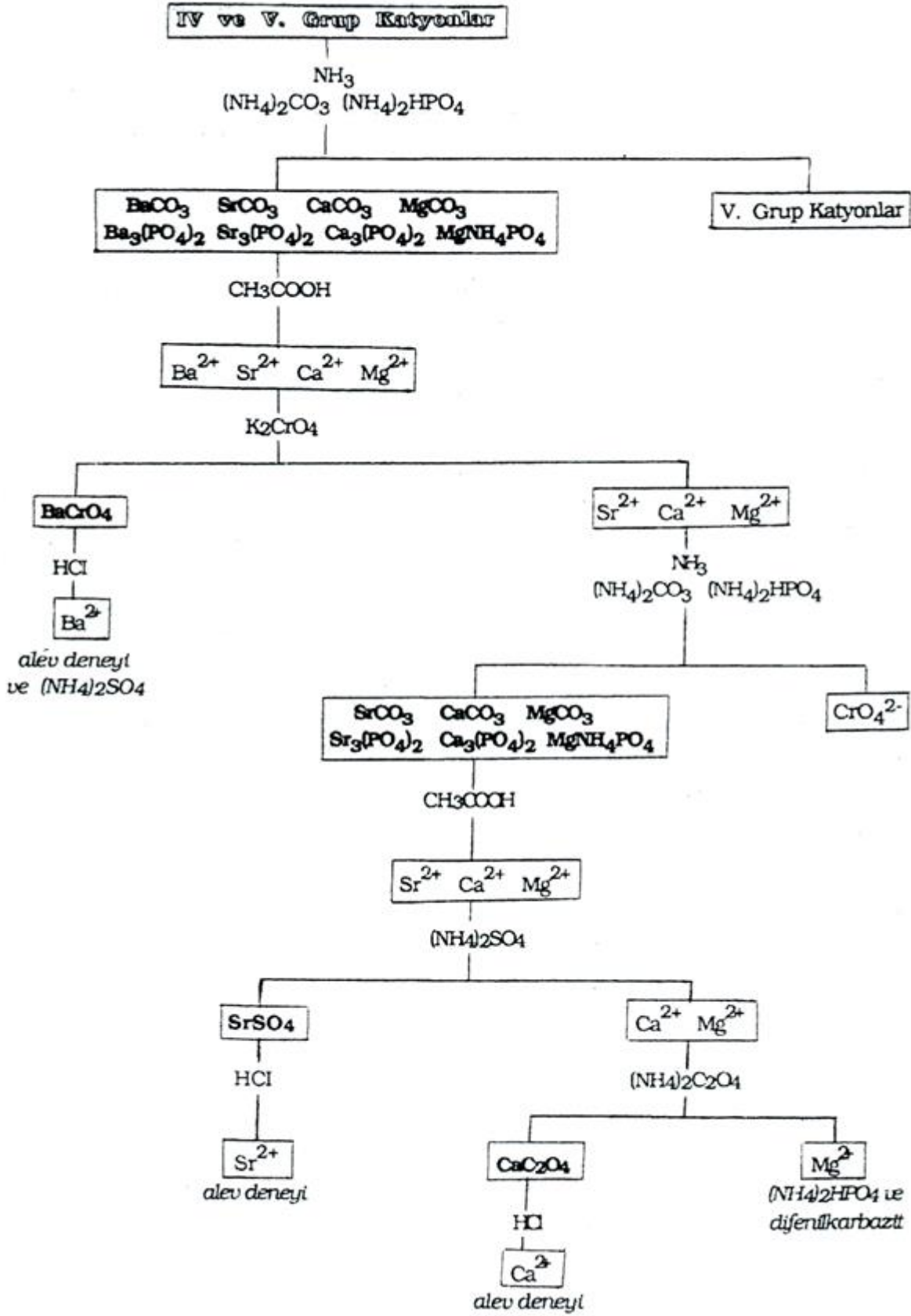
Baryum	: Sarı- yeşil
Kalsiyum	: Turuncu - kırmızı - tuğla kırmızısı (kısa süreli)
Stronsiyum	: Koyu kırmızı - Karmen kırmızısı
Bakır	: Parlak mavi-yeşil
Sodyum	: Koyu sarı (uzun süreli)
Potasyum	: Açık viyole
Lityum	: Kırmızı

Bunların dışındaki elementler görünür bölgede yeterince şiddetli ışınım yapmazlar.

4.2.1. Alev Deneyin Yapılışı

Alev denemesinde kullanılmak üzere hazırlanmış cam çubuk ucuna tutturulmuş platin tel, önce derişik HCl çözeltisine batırıldıktan sonra alevin en sıcak bölgesine artık aleve renk vermeyinceye kadar tutularak, önceki kalıntılarından kurtarılır. İncelenecek katyonun veya örneğin derişik HCl ile asitlendirilmiş çözeltisine Pt halka kısmı daldırılarak önce alevin düşük sıcaklık bölgesinde suyunun uçurulması sağlanır, sonra yavaşça alevin daha üst kısmındaki sıcak bölgeye çıkartılarak alevde oluşan renklenme izlenir. Emin olmak için bu işlem birkaç kez yinelenir. Sodyum alevinin baskın olduğu durumlarda potasyum varlığına bakılırken kobalt camından yararlanılmalıdır. Alev denemesi sırasında Pt telin cama tutturulduğu bölge ve cam çubuğun aleve temas etmemesine özen gösterilmelidir.

IV. Grup Katyonlarının Analiz Şeması



4.3. IV. Grup Katyonların Sistematiik Analizi

IV. GRUP KATYONLARIN ÇÖKTÜRÜLMESİ: Sadece IV. Grup katyonları içeren örneğiniz (veya tam analiz yapıyorsanız III. Gruptan ayrılan Çözelti III) üzerine 5 damla 2 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ve 10 damla 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ eklenir. Çözelti derişik NH_3 çözeltisi ile kuvvetlice bazik yapılır (1) çökmenin tam olup olmadığı reaktiflerden 1-2 damla daha damlatılarak kontrol edilir, çözelti santrifüjlenir. **Çökelek IV** ve **Çözelti IV** ayrılır.

Çökelek IV: Çökelek baryum, kalsiyum, stronsiyum ve magnezyum karbonat ve fosfatlarını içerebilir. Çökelek 5 damla su ile yıkanır, yıkama suyu atılır. Çökelek çözününceye kadar damla damla en az ölçüde derişik CH_3COOH çözeltisi eklenir (2). Çözelti 2mL ye seyreltilip 5 damla 1 M K_2CrO_4 eklenir ve 1 dakika karıştırılır. Çökmenin tam olup olmadığı belirlendikten sonra santrifüjlenir, çökelek A ve çözelti A ayrılır.

Çözelti IV: Çözelti V. Grup katyon analizi için saklanır.

Çözelti A: Sr^{2+} , Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarını ve Ba^{2+} un çöktürme işleminden kalan fazla CrO_4^{2-} iyonlarını içerebilir. 5 damla 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ve 3 damla 2 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ eklenir. Çözelti derişik NH_3 çözeltisi ile kuvvetlice bazik yapılır ve santrifüjlenir. **Çökelek B** ve **Çözelti B** ayrılır.

Çökelek A: Çökelek BaCrO_4 olabilir. Çökelek 6-8 damla derişik HCl de çözülür ve çözelti hacmi yarıya inene kadar bir kapsülde ısıtılır (3). Kalan çözelti ikiye ayrılır.

- Çözeltinin ilk kısmında Ba^{2+} için alev deneyi yapılır. Alevdeki SARI-YEŞİL RENK Ba^{2+} un varlığını gösterir.
- Çözeltinin ikinci kısmına 4-5 damla 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ eklenir. Oluşan beyaz çökelek Ba^{2+} nun varlığını gösterir. Oluşan bu çökelek hiçbir asitte çözünmez.

Çökelek B: Stronsiyum, kalsiyum ve magnezyumun fosfat ve karbonatları olabilir. Çökelek 10 damla derişik CH_3COOH çözeltisinde çözülür ve 5 damla su eklenir. 4-5 damla 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ eklenip su banyosunda ısıtılır, soğutulup çökmenin tam olup olmadığı anlaşıldıktan sonra santrifüjlenir. **Çökelek C** ve **Çözelti C** ayrılır.

Çözelti B: Çözelti CrO_4^{2-} iyonlarını içerdüğinden atılır.

ÇÖZELTİ C için bir sonraki sayfaya (Sayfa 54) bakınız.

Çökelek C: SrSO_4 olabilir (4). Çökelek üç kez sıcak su ile yıkayıp yıkama suları atıldıktan sonra üzerine 3 damla derişik HCl eklenir. Daha sonra alev deneyi uygulanır. Alevdeki KOYU KIRMIZI (KARMEN KIRMIZISI) RENK Sr^{2+} un varlığını gösterir (5).

Çözelti C: Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarını içerebilir. Çözeltiye 4–5 damla 0,25 M (NH₄)₂C₂O₄ eklenip su banyosunda ısıtılır (6) ve santrifüjlenir. **Çökelek D** ve **Çözelti D** ayrılır.

Çökelek D: Çökelek CaC₂O₄ olabilir. Üzerine 2–3 damla derişik HCl eklendikten sonra alev deneyi uygulanır. Alevdeki TUĞLA KIRMIZISI RENK Ca²⁺ un varlığını gösterir.

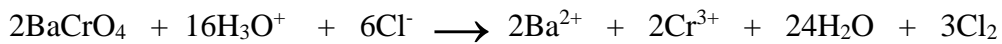
Çözelti D: Çözelti Mg²⁺ içerebilir. Çözeltideki NH₄⁺ ısıtılarak uzaklaştırılır ve çözelti seyreltilir. İkiye ayrılan çözeltinin bir kısmına 0,5 M (NH₄)₂HPO₄ eklenip derişik NH₃ ile çözelti bazik yapılır. Beyaz çökelek Mg²⁺ iyonunun varlığını gösterir. Çözeltinin ikinci kısmıyla karbazit deneyi de yapılabilir.

4.4. IV.Grup Katyonlarının Analiz Notları

1. Baryum, kalsiyum ve stronsiyum fosfatları jelatinimsi çökelek halinde hemen çökerler. Bu çökelekler aynı zamanda magnezyumun da çökmesine yardımcı olurlar. Çözeltide yalnız magnezyum iyonu varsa çökme biraz geç olur. Böyle bir durumda tüpün iç çeperleri bir cam çubukla kaşınmalıdır.

2. Kuvvetli asidik ortamda BaCrO₄ çökemeyeceğinden zayıf bir asit olan CH₃COOH kullanır.

3. BaCrO₄, alev deneyinde renk verecek kadar uçucu bir madde olmadığından, uçucu bir şekilde dönüştürülmelidir. Ayrıca HCl ile ısıtıldığında kromat iyonu krom(III) iyonuna indirgenir.



Ba²⁺ iyonu fazla miktarda HCl'li ortamda alev deneyinde daha iyi sonuç verir.

4. Sr²⁺ iyonu SrSO₄ halinde çöktürülerek Ca²⁺ iyonundan tümüyle ayrılamaz. Ayrıca SrSO₄'ın çözünürlük çarpımı büyük olduğundan tüm Sr²⁺, SrSO₄ halinde çökmez. Bir sonraki deneyde SrC₂O₄ halinde CaC₂O₄ ile birlikte çöker.

5. Metallerin kromat, sülfat ve okzalatlari alev deneyini verebilecek kadar uçucu bileşikler olmadığından HCl ile kolaylıkla buharlaşabilen klorürleri haline dönüştürülürler.

6. Kalsiyum okzalat çözünürlüğü az olmasına rağmen, aşırı doygun çözelti oluşturma eğilimindedir. Bu nedenle çözelti ısıtılıp bir bagetle karıştırılmalı çökme yavaş ve çökelek taneli olmalıdır. Hemen çöken kumlu görünümdeki beyaz çökelek SrSO₄ olabilir.

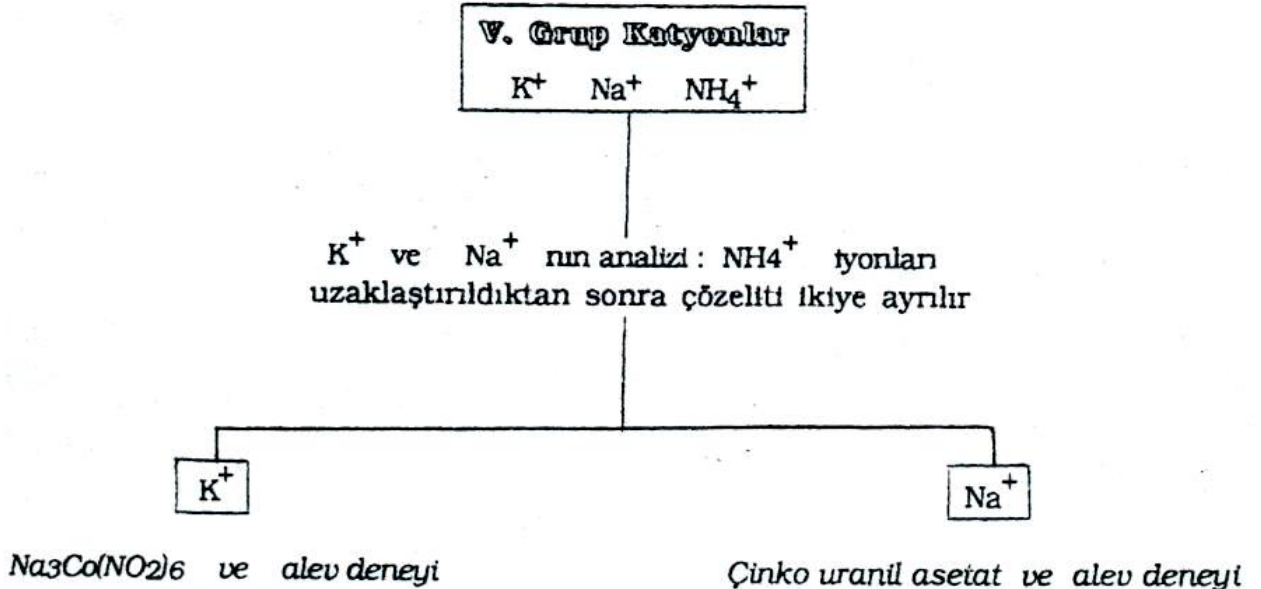
5. V.GRUP KATYONLARININ ANALİZİ

Bu grubun katyonları amonyum (NH_4^+), sodyum (Na^+) ve potasyum (K^+) dur. Bu iyonların birkaç istisna dışında bütün tuzları suda çözünür. Bu nedenle bu grup için herhangi bir çöktürücü reaktif yoktur.

5.1. V.Grup Katyonlarının Sistemik Analizi

Amonyum İyonunun Tanınması: I – V.grup katyonlarının sistemik analizinde, çözeltiliye çeşitli aşamalarda amonyak çözeltisi ya da amonyum tuzları eklendiğinden, amonyum iyonu öncelikle ilk (orijinal) örnek çözeltisinden aranmalıdır. Çözeltiden alınan 5 damla küçük bir tüpe koyulup üzerine 5 damla su eklenir. Çözelti 3 M KOH ile bazikleştirilip ıslatılmış kırmızı turnusol kâğıdı tüpün ağzına tutulur (turnusol kâğıdı tüpe değdirilmeden, tüpün üzerinde pens ile tutulmalıdır) ve çözelti su banyosunda 1 dakika ısıtılır. Kırmızı turnusol kâğıdının maviye dönmesi amonyum iyonunun varlığını gösterir. Aynı tüpün ağzına $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ damlatılmış süzgeç kâğıdı tutulduğunda, süzgeç kâğıdındaki siyahlaşma yine amonyum iyonunun varlığını gösterir.

5.2. V.Grup Katyonlarının Analiz Şeması



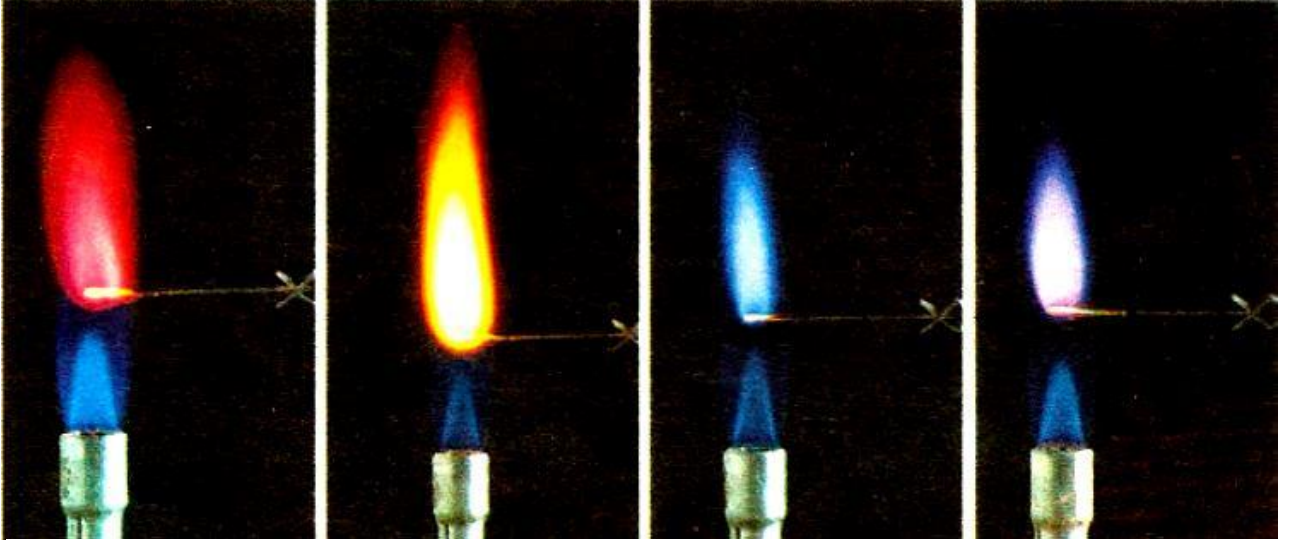
Na⁺ ve K⁺ ANALİZİ İÇİN NH₄⁺ İYONUNUN AYRILMASI: Na⁺ ve K⁺ nın analiz edilebilmesi için NH₄⁺ iyonunun ayrılması gerekmektedir. Bu işlem için örnek çözeltisi (veya tam analiz yapılıyorsa Çözelti IV) kapsüle alınır, kuruluğa kadar ısıtılır ve soğuduktan sonra üzerine 15 damla kral suyu eklenir. Kapsül yeniden kıvılcık renk alıncaya kadar ısıtılarak içindeki çözeltinin kuruması sağlanır. Bu işleme kapsülden beyaz dumanlar çıkmayınca kadar devam edilir. Kapsül iyice soğuduktan sonra 20 damla su eklenip geride kalan katı kısım çözülür. Elde edilen çözelti V Na⁺ ve K⁺ iyonlarını içerir ve dört kısma ayrılır.

Birinci Kısım: Çözelti V in birinci kısmına 7–8 damla çinko uranil asetat çözeltisi ekleyip karıştırılır ve 5 dakika beklenir. Oluşan SARI ÇÖKELEK Na⁺ nın varlığını gösterir (3).

İkinci Kısım: Çözelti V in ikinci kısmına 6–7; damla derişik HCl eklenir ve alev deneyi uygulanır (2). İki saniye kalan AÇIK EFLATUN RENK K⁺ nın varlığını gösterir.

Üçüncü Kısım: Çözelti V'in üçüncü kısmı 6–7 damla derişik HCl ile asitlendirilir ve alev deneyi uygulanır. 5 saniye kalan PARLAK SARI RENK Na⁺ nın varlığını gösterir.

Dördüncü Kısım: Çözelti V in dördüncü kısmına 1 damla yeni hazırlanmış sodyum kobalt(III) hekza nitrit çözeltisi ekleyip beklenir (1). AÇIK SARI ÇÖKELEK K⁺ nın varlığını gösterir. Çökeleği su banyosunda ısıtıp çözdükten sonra soğutup yeniden eklenen sodyum kobalt(III) hekza nitrit çözeltisiyle oluşan AÇIK SARI ÇÖKELEK K⁺ nın varlığını gösterir.



a) Li^+ b) Na^+ c) K^+ d) Rb^+ katyonlarının alev denemeleri

5.3. V.Grup Katyonlarının Analiz Notları

1. Doymuş kobalt(III) hekzanitrit çözeltisi, deneyden önce hazırlanmalıdır (bu çözeltinin rengi sarı olmalıdır, pembe ise çözelti yeniden hazırlanmalıdır).

2. Potasyum bileşikleri, sodyum bileşiklerine oranla daha uçucu olduklarından, potasyumun alev deneyinde görülme süresi sodyuma nazaran daha kısadır. Potasyumun eflatun rengi, sodyumun parlak sarı rengiyle kapatılır. Bu nedenle potasyum ve sodyum birlikte bulunduğunda, potasyumun alev rengi kobalt camıyla gözlenebilir.

3. Doymuş bir çözelti olan çinko uranil asetat çözeltisi sodyum aranırken fazla bekletildiğinde saat camının kenarında iğne şeklinde kristalleşebilir. Sodyum çökeleği ise saydam olmayan kum görünümünde bir çökelektir. Çökeleğin görünümünden kesin sonuç çıkarılamazsa, çökelek üzerine 4–5 damla su eklenip karıştırılır. Bu durumda çinko uranil asetatın çözündüğü gözlenir.

6. YARI-MİKRO METOT İLE ANYONLARIN KALİTATİF ANALİZİ

6.1. Anyon Analizine Giriş

Aşağıda bazı anyonlar ve bunların tuzlarının sudaki çözünürlüklerinin bir sınıflandırılması verilmiştir.

1. Hg^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Pb^{2+} klorürleri hariç, bütün klorürler suda çözünürler.
2. Az çözünen HgBr_2 ve çözünmeyen AgI , AgBr , SnI_4 ve BiI_3 hariç bütün bromür ve iyodürler suda çözünürler.
3. Ag^+ , NH_4^+ ve alkali metalleri florürleri hariç bütün florürler suda çözünmezler.
4. Alkali metal oksitleri ve kısmen toprak alkali metal oksitleri hariç, oksitler suda çözünmezler.
5. NH_4^+ ve alkali metal sülfürleri, tellürleri, selenürleri hariç, diğerleri suda çözünmezler.
6. Genel olarak nitratlar suda çözünürler.
7. K^+ , NH_4^+ perkloratları hariç, diğerleri çözünürler.
8. Ag^+ nitrit ve asetatı hariç, genel olarak diğerleri çözünürler.
9. PbSO_4 , toprak alkali sülfatları ve az çözünen CaSO_4 , Ag_2SO_4 dışında diğer sülfatlar suda çözünürler.
10. NH_4^+ ve alkali metal arsenat, arsenit, borat, karbonat, siyanür, ferrisiyanür, ferrosiyanür, oksalat, fosfat ve sülfütlüleri hariç diğerleri suda çözünmezler.
11. NH_4^+ ve alkali metal kromatları hariç diğerleri suda çözünmezler ancak bütün kromatlar asitli ortamda çözünürler.
12. Pb^{2+} ve Ag^+ tiyosülfatlar hariç diğerleri suda çözünmezler.
13. Alkali metal silikatları hariç, diğerleri çözünmezler. Ancak bütün silikatlar asitlendirildiğinde suda çözünmeyen salisilik asit verirler.
14. Yüksek yüklü ve iyonları ihtiva eden tuzlar hidroliz olurlar.
15. Az çözünen toprak alkali hidroksitleri ve çok çözünen NH_4^+ ve alkali metal hidroksitleri dışında hidroksitler çözünmez.
16. Civa, kurşun ve gümüş tiyosülfatları (rodanürleri) hariç, diğerleri suda çözünürler.

Analiz gidişini ve tanıma reaksiyonlarını, ilâve edilen reaktiflerin bozmaması için anyon analizinde Na^+ , K^+ ve NH_4^+ katyonları dışında başka katyon istemez. Şayet, bu üç katyon dışında analiz için verilen örnekte başka katyon yok ise, doğrudan analize geçilebilir. Bu durum, verilen örnekte çökelek olmamasından kısmen anlaşılabilir. Fakat çökeleğin olmaması, kesinlikle diğer

katyonların olmadığı anlamına gelmez. Bu sebeple istenmeyen katyonlardan kurtulmak için soda ekstraktı dediğimiz işleme başvurulur. Soda ekstraktı şöyle yapılır:

1. Suda Çözünen Örneklerde: Örnek katı halde ise 0.2 g (çözelti halinde ise 2.3 mL) kadar alınarak 2-3 mL suda çözülür. Çözeltinin asidik veya bazik oluşu kontrol edilerek şayet asidik ise bazik oluncaya kadar 6 M NaOH ilâve edilir. Ardından 1-2 damla doymuş sodyum karbonat ilâve edilerek bir çökeleğin oluşup oluşmadığına bakılır. Şayet herhangi bir çökme mevcut değilse bulunması mahzurlu katyonlar yok demektir ve analize doğrudan örnekten devam edilir. Bir çökme gözlenmiş ise 2 mL kadar doymuş sodyum karbonat çözeltisinden ilâve edilerek örnek 10-15 dakika kadar kaynatılır. Buharlaşıma sonucunda eksilen hacim saf su ilâvesiyle tamamlanır ve santrifüjlenerek çözelti ve çökelti ayrılır. Ayrılan çökeleğin 6 M CH₃COOH'de çözünüp çözünmediğine bakılır. Çözünme olmuyorsa çökelek üzerine 2mL daha doymuş sodyum karbonat ilâve edilerek kaynatılır. Santrifüjlenerek çökelek 2-3 mL saf su ile yıkanır ve yıkama suyu ana çözeltiliye ilâve edilir. Çökelek tekrar yıkanarak yeniden 6 M asetik asitte çözünüp çözünmediğine bakılır. Yine çözünme olmuyorsa çökelekte soda ekstraktına alınamayan anyonlar var demektir. Çözeltide ise diğer anyonlar vardır.

2. Suda Çözünmeyen Örneklerde: Katı örnekten alınan 0.2 g üzerine 3-4 mL doymuş Na₂CO₃ çözeltisi ilâve edilir. 10-15 dakika kadar kaynatılır ve soğutularak santrifüjlenir. Çökelek 2 mL kadar saf su ile yıkanarak yıkama suyu ana çözeltiliye ilâve edilir. Çökelek tekrar yıkanarak ikinci yıkama suları ana çözeltiliye ilâve edilmeyip atılır. Çökeleğin 6 M asetik asitte çözünüp çözünmediğine bakılır, çözünmeyen kısım kalıyorsa yeniden doymuş sodyum karbonat çözeltisinden 2 mL daha ilâve edilerek kaynatılır. Soğutularak santrifüjlenir ve çökelek yıkanarak 6 M asetik asitte çözünmesine bakılır. Tekrar çözünmeyen kısım kalmış ise çökelekte soda ekstraktına alınamayan anyonlar var demektir.

Örnek suda çözünmeyip asitte çözünüyorsa, yükseltgen ve indirgen maddelerin birbirlerine etkisini önlemek için soda ekstraktı suda çözünmeyen kısımda yapılmalıdır. Soda ekstraktı ne kadar dikkatli yapılırsa yapılsın bazı anyonları çözeltiliye almak mümkün olmaz. Bu anyonlar soda ekstraktı yapıldıktan sonra çözeltiliden değil ekstrakt artığı, yani 6 M asetik asitte çözünmeyen çökelekten aranır. Çözeltiliye alınamayan bu anyonlar: S²⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, PO₄³⁻ ve silikat anyonlarıdır.

Bu anyonların soda ekstraktı artığı çökelekte aranmaları daha sonra verilecektir. En sık rastlanan ve analizde en çok adı geçen başlıca anyonlar şunlardır:

Karbonat	CO_3^-
Sülfat	SO_4^{2-}
Tiyosülfat	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
Sülfid	SO_3^{2-}
Fosfat	PO_4^{3-}
Borat	$\text{BO}_3^{3-}, \text{BO}_2^-$
Bromür	Br^-
İyodür	I^-
Tiyosiyanat	SCN^- (Rodanür)
Nitrat	NO_3^-
Asetat	CH_3COO^-

6.2. Soda Ekstraktına Alınamayan Anyonların Analizi

Halojenürler (Cl^- ve Br^-): İki değişik yoldan analiz edilebilirler:

a) Çökelekten alınan büyükçe bir kısım 1 mL kadar 3M HNO_3 asit ile karıştırılır ve santrifüjlenir. Çökelek üzerine 1 mL kadar 3M HNO_3 çözeltisi konur ve karıştırılır. Bu çözeltiye tiyoasetamid ilâve edilir. Çözeltide klor, brom ve iyot iyonları kalırken gümüş ve civa sülfürleri halinde çöker.

b) Çökelek üzerine 1 g kadar toz çinko ve 1 mL 3 M H_2SO_4 asit ilâve edilir, halojenler serbest hale gelirken gümüş ve civa metalik hale indirgenir.

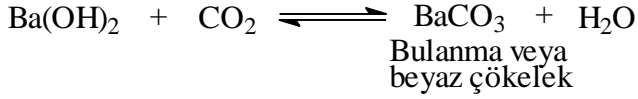
Çözeltiden Cl^- ve Br^- anyonların tanıma denemelerindeki yöntemlerle tanınırlar.

PO_4^{3-} İyonu: Çökelek üzerine 1 mL kadar yarı-yarıya seyreltilmiş nitrik asit ve 10 damla da amonyum molibdat çözeltisi ilâve edilir. 40-50°C'deki su banyosunda 1-2 dakika ısıtılır. Sarı bir çökeleğin oluşumu fosfat iyonunu gösterir.

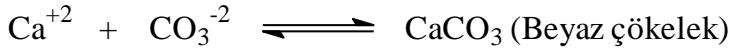
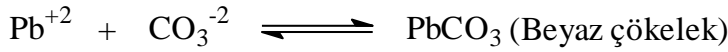
6.3. Anyonların Tek Tek Aranması

6.3.1. Karbonat İyonu (CO_3^{2-})

Deney 1. Çözeltiye 5-6 damla 3 M sülfürik asit damlatılır. Çıkan gaz bir tüp içerisindeki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ veya $\text{Ba}(\text{OH})_2$ çözeltisi içine gönderilir. Bu çözeltilerde meydana gelecek bulanma karbonat iyonunun varlığını gösterir. Seyreltik çözeltilerde çözeltinin biraz ısıtılması veya ilâve edilecek bir miktar toz halindeki çinko reaksiyonu hızlandırır.

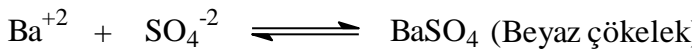


Deney 2. Üç ayrı deney tüpüne 1'er mL örnek alınıp birinin üzerine 0,1 M kurşun, ikincisine 0,1 M kalsiyum ve sonuncusuna da 0,1 M alüminyum çözeltisi damlatılır. Beyaz çökelek meydana gelmişse, bu karbonat iyonunun varlığını gösterir. Daha emin olmak için çökelekler saf su ile yıkanarak çökelek üzerine 3M sülfürik asit çözeltisinden ilâve edilir. Asit ilâvesiyle kurşun ve kalsiyum karbonatlar gaz çıkarak çözündüğü halde alüminyumda bir gaz çıkışı olmaz. Çünkü alüminyum çözeltisine karbonat ilâvesiyle alüminyum karbonat değil, alüminyum hidroksit çöker.



6.3.2. Sülfat İyonu (SO₄²⁻)

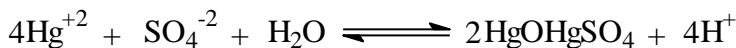
Deney 1: Örnekten alınmış yarım mL kadar kısım HCl ile asitlendirildikten sonra üzerine birkaç damla 0,1 M baryum klorür çözeltisi ilâve edilir. Eğer beyaz bir çökelek meydana gelmiş ise bu BaSO₄ dır ve sülfat iyonunun varlığını gösterir. Ancak ortamda bulunan sülfür, tiyosülfat, sülfid gibi iyonların bulunması halinde, ayrılan elementel kükürt de beyaz bir çökelek meydana getirebilir. Bu karışıklığı önleyebilmek için örneğe asitlendirme işleminden sonra 3-4 damla 0,1 M KMnO₄ ilâve edilir. BaSO₄ çöktürüldükten sonra permanganatın fazlasının rengi hidrojenperoksit ile giderilir. Şayet çökelek pembe renkli ise bu sülfat iyonunun var olduğunu gösterir.



Deney 2: Örnek üzerine birkaç damla HCl asit ve birkaç damla da 0,1M Pb(NO₃)₂ çözeltisi ilâve edilir. Beyaz bir çökelek PbSO₄'ı gösterir. Bu çökelek derişik nitrik, sülfürik asit, amonyum asetat ve sodyum hidroksitte çözünür.



Deney 3: Örnek içine birkaç küçük kristal Hg(NO₃)₂ ilâve edilir. Sarı bir çökeleğin meydana gelmesi sülfat iyonunu gösterir.



Sarı çökelek, bazik civa sülfattır.

6.3.3. Tiyosülfat İyonu (S₂O₃²⁻)

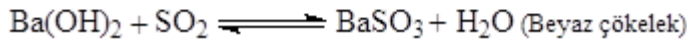
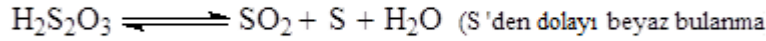
Deney 1: Bu iyonun en spesifik reaksiyonu, gümüş iyonu ile verdiği reaksiyondur. Tiyosülfat, Ag⁺ iyonu ile beyaz bir çökelek verir. Bu çökelek kararsızdır ve beyazdan beyaz-sarı-turuncu-kahverengi ve siyaha kadar renk değiştirir. Bu renk değişimleri sonucu elde edilen siyah çökelek tiyosülfat iyonunu gösterir.



Ancak bu deneme ortamda sülfür iyonu bulunmadığı zaman sonuç verir.

Deney 2: Örnekte sülfat iyonunun olmadığı tespit edilmiş ise, o zaman nötral veya hafif bazik çözelti üzerine 0,1M Pb(CH₃COO)₂ çözeltisi ilâve edilir. Meydana gelen beyaz çökelek tiyosülfat iyonunu gösterir. Eğer kurşun asetat çözeltisi ilâvesine devam edilirse çökelek yeniden çözünür.

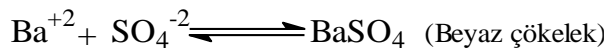
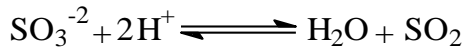
Deney 3: Tiyosülfat iyonu, karbonat iyonuna benzer şekilde de aranabilir. Aynı düzeneği kullanarak örnek üzerine 2-3 damla 3M sülfürik asit çözeltisi damlatılır. Bulanma ile birlikte bir gaz çıkışı olur ve bu gaz baryum hidroksit çözeltisini bulandırırsa örnekte tiyosülfat var demektir.



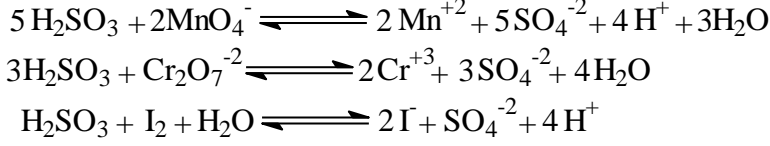
Deney 4: Çözeltiden alınan 1-2 damla üzerine biraz su ve 0,1M hegzamin kobalt-III klorür çözeltisi ilâve edildiğinde meydana gelen sarı-turuncu (portakal) renk tiyosülfatı gösterir.

6.3.4. Sülfid İyonu (SO₃²⁻)

Deney 1: Örnekte bisülfid iyonu yoksa bir miktar örnek gaz absorpsiyon cihazının tüpüne alınarak üzerine çok az sodyum karbonat ve 3M sülfürik asit çözeltisi ilâve edilir. Çıkan gaz diğer tüpte bulunan nitrik asitli ve potasyum permanganatlı baryum klorür çözeltisine gönderilir. Pembe-beyaz renkli bir çökeleğin oluşumu sülfid iyonunu gösterir.

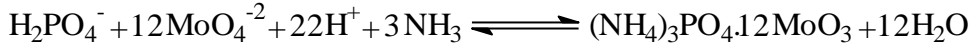


Deney 2: Yukarıdaki deney de çıkan gazı yükseltgen madde ihtiva eden çözeltilere gönderdiğimizde çözeltilerde bir değişme olur. Mesela çözeltide potasyum permanganat varsa pembe renk kaybolur.

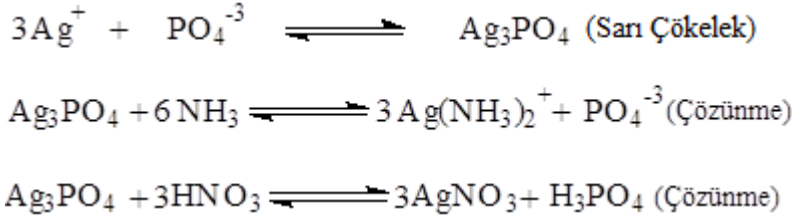


6.3.5. Fosfat İyonu (PO_4^{3-})

Deney 1: Çözeltiye amonyum molibdat çözeltisi ilâve edilir ve yaklaşık 40°C 'ye kadar su banyosunda ısıtılır. Sarı bir çökelek meydana gelmişse bu fosfat iyonunu gösterir. Bu reaksiyon fosfat tayini için spesifik olup genel kullanılan bir yöntemdir.



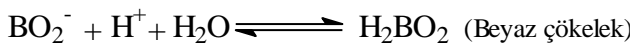
Deney 2: Örnek üzerine birkaç damla 0,1 M AgNO_3 çözeltisi damlatılır. Sarı bir çökelek fosfat iyonunu gösterir. Meydana gelen bu çökelek 6M NH_3 , 6M HNO_3 de çözünür.



6.3.6. Borat İyonu (BO_2^- , BO_3^{3-} , $\text{B}_2\text{O}_7^{2-}$)

Deney 1: Borat anyonu ilk örnekten en kolay alev denemesi ile bulunabilir. Bunun için örnek çözelti halinde ise buharlaştırılır. Geriye kalan katıdan, örnek katı ise 50 mg kadar, katı CaF_2 ile iyice karıştırılır ve 1-2 damla derişik sülfürik asit ile platin tel vasıtasıyla pasta haline getirilir. Bu hazırlanan pastadan küçük bir kısım bunsen beki alevinin yükseltgen kısmına tutulur. Çıkan alevin yeşil renkli olması borat iyonunun varlığını gösterir.

Deney 2: Örnek üzerine 2-3 damla derişik sülfürik asit ilâve edilir. Borat iyonu mevcut ise beyaz kristalin bir çökelek ayrılır.

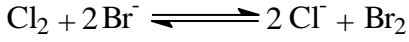


Deney 3: 3-4 damla örnek üzerine yarım mL kadar derişik sülfürik asit ve yarım mL kadar da etil alkol ilâve edilir. Isıtılan tüpten yeşil renkle yanan bir gaz çıkar. Bu borat iyonunu gösterir.

Dikkat: Bu deneme çeker ocak içerisinde yapılmalıdır.

6.3.7. Bromür İyonu (Br⁻)

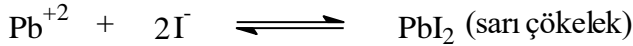
Deney: Örnekten alınan bir kısım üzerine 0,5 mL kadar kloroform veya karbontetraklorür ile 2-3 damla klorlu su ilâve edilerek çalkalanır. Organik faz açığa çıkan bromdan dolayı portakal rengini alır. Bu renk bromür iyonunun varlığını gösterir. Klor, bromdan daha aktif olduğu için bileşikte yerine geçer.



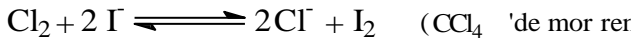
Klorlu suyun fazlası reaksiyonu bozar.

6.3.8. İyodür İyonu (I⁻)

Deney 1: İyodür iyonunu tanımak için en karakteristik deney, Pb²⁺ iyonu ile verdiği reaksiyondur. Numuneye 3-4 damla 0,1M kurşun asetat çözeltisi damlatılır. Sarı bir çökelek meydana gelmişse, çökelek santrifüjlenerek ayrılır ve yıkanır. Yıkanmış çökelek üzerine sıcak su ilâve edilerek ve ısıtılarak çözülür. Soğumaya bırakılan çözeltiliye çok parlak, altın sarısı kristallerin oluşumu iyodür iyonunu gösterir.

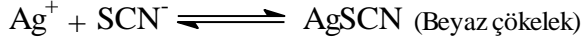


Deney 2: Klor, aynı şekilde bileşiklerinde iyodun yerine geçerek iyodu açığa çıkarır. İyotlu çözeltiliye karbon tetraklorür ile birkaç damla klorlu su ilâve edilir ve çalkalanırsa karbon tetraklorür fazı mor renk alır. Bu renk açığa çıkan serbest iyodu gösterir.

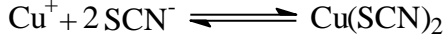


6.3.9. Tiyosiyanat veya Rodanür (SCN⁻)

Deney 1: Tiyosiyanat iyonunda gümüş ile çökelek veren iyonlardandır. Örnek üzerine 0.1M AgNO₃ çözeltisi damlatılır. Beyaz bir çökelek meydana gelmişse çökelek iki kısma ayrılarak biri üzerine 6M NH₃ diğerine 1M HNO₃ ilâve edilir. Tiyosiyanat iyonundan meydana gelen çökelek 6M NH₃ de çözünür. Buna karşılık 1M HNO₃'de çözünmez. Bu durum tiyosiyanat iyonunun varlığını gösterir.



Deney 2: Örnekten bir kısım üzerine birkaç damla 0,1M CuSO₄ çözeltisi damlatılır. Siyah renkli çökelek SCN⁻ iyonunu gösterir.



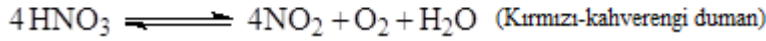
Deney 3: 1 mL kadar suya 1-2 damla 0,1M CuSO₄ çözeltisi ve 1 damla piridin ile birkaç damla da örnek ilâve edilir. Sarı-yeşil bir çökelek, birkaç damla kloroform ilâvesinde yeşil renkte çözünüyorsa tiyosiyanat iyonu vardır.

Deney 4: 1 mL'ye seyreltilmiş 2-3 damla 0,1 M Co(NO₃)₂ çözeltisine 1 mL alkol ve 2-3 damla örnek ilâve edilerek çalkalanır. Amil alkol fazındaki mavi renk tiyosiyanat iyonunu gösterir.

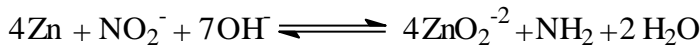
Deney 5: Fe³⁺ iyonu ile koyu kırmızı renkli çözelti verir.

6.3.10. Nitrat İyonu (NO₃⁻)

Deney 1: Katı örnek üzerine derişik sülfürik asit ilâve edilip ısıtıldığında kahve renkli bir gaz çıkışı nitrat iyonunu gösterir.



Deney 2: Örnek üzerine 0,1 gr kadar metalik çinko ve 6M NaOH konup ısıtılır. Çıkan gaza ıslak turnusol kâğıdı tutulursa kırmızı renk maviye döner. Bu renk dönüşümü nitrat iyonunu gösterir. Ancak bu reaksiyonu nitrit, siyanür ve ferrosiyanür iyonları da verir.



Deney 3: En önemli tanınma deneyi, halka deneyi adı verilen denemedir. Bunun için 1 mL çözeltiye 5-6 damla 0,1M FeSO₄ çözeltisi damlatılır. Bir pipet yardımıyla veya tüpün kenarından çok dikkatle derişik sülfürik asit, altta ayrı bir faz teşkil edecek şekilde ilâve edilir. İki faz arasında meydana gelen kahve renkli halka nitrat iyonunu gösterir.

6.3.11. Asetat İyonu (CH₃COO⁻)

Deney 1: Örneğe 3M sülfürik asit ilâve edip ısıtıldığında bir sirke kokusu duyulursa bu asetat iyonu varlığını gösterir.



Deney2: Örnek katı ise bundan alınan bir kısım iki katı kadar potasyumbisülfat (KHSO_4) ile iyice karıştırılır ve bir havanda ezilir. Sirke kokusu asetat iyonunu gösterir.

Deney 3: 0,1M FeCl_3 çözeltisinin örneğe ilâvesinde kırmızı renkli bir çözelti ve bunun su banyosunda ısıtılmasıyla kahve renkli bir çökelek meydana geliyorsa bu asetat iyonunu gösterir.

6.3.12. Reaktif Çözeltilerinin Hazırlanması

Amonyum Molibdat: 2 g amonyum molibdat ve 1,6 mL derişik amonyak suda çözülür ve 10 mL'ye tamamlanır.

Kalay (II) Klorür: 0,56 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 mL derişik HCl'de çözülür, berraklaşınca kadar bekletilir. Çözelti su ile 10 mL'ye seyreltilir.

Stannit Çözeltisi: 0,1 M 2 mL $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine 6M NaOH çözeltisinden damla damla ilâve edilir (NaOH ilâvesi ile meydana gelen çökelek çözünüp berrak çözelti elde edilinceye kadar).

6.4. Çözümlü Problemler

1. %37'lik yoğunluğu 1,19 g/mL olan derişik HCl çözeltisinden 3M 20 mL HCl çözeltisi nasıl hazırlanır?

Çözüm: $m = \% C d V$ $m = \text{Saf madde miktarı}$

$$m = 0,37 \times 1,19 \times 1000 = 440,3 \text{ g saf HCl (Bir litre derişik HCl çözeltisi içerir)}$$

HCl'in molekül ağırlığı= 36,5g/mol

$n = m/M$ $n = 440,3/36,5 = 12,06 \text{ mol} = \text{molar (Derişik HCl 'in molar konsantrasyonu)}$

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$12,06 \times V_1 = 3 \times 20 = 4,97 \text{ mL}$$

~5 mL derişik HCl alınır bir miktar su içeren kaba ilâve edilir ve saf su ile 20 mL'ye tamamlanır.

NOT: Sıvı maddelerin çözeltilerini hazırlayabilmek için % konsantrasyonlarını ve yoğunluklarını bilmemiz gerekiyor.

2. 1M 20 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi nasıl hazırlanır?

Çözüm: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 mol kristal suyu içerir.

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ molekül ağırlığı} = 248 \text{ g/mol}$$

248 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1 mol	1000 mL için	24,8 g gerekirse
24,8 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.1 mol	20 mL için	X

$$X = 20 \times 24,8 / 1000 = 0,496 \text{ g } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

alınır saf su ile 20 mL' ye tamamlanır.

3. 20 mL kral suyu nasıl hazırlanır?

Çözüm: Kral suyu = 3 Kısım derişik HCl + 1 Kısım derişik HNO_3

20/4=5 mL 3×5=15 der HCL+5 der HNO_3 = 20 mL Kral suyu

4. 0,1 M SnCl_2 çözeltisi nasıl hazırlanır?

Çözüm: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ moleköl ağırlığı =226 g/mol

226 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 mol	1000 mL için	22,6 g gerekirse
22.6 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.1 mol	20 mL için	X

$$X = 20 \times 22,6 / 1000 = 0,452 \text{ g } \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

alınır üzerine 5 mL derişik HCl ilâve edilir ve saf su ile 20 mL'ye tamamlanır. Çözelti berrak olmalıdır.

NOT: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suda çözünmez.

7. NİCEL ANALİZ YÖNTEMLERİ

Analitik kimya kalitatif (nitel) ve kantitatif (nicel) analiz olmak üzere iki kısma ayrılır. Nicel analiz; madde içinde bulunan bileşenlerin hangi miktarlarda bulunduğunu anlamak için uygulanır. Nicel analiz, inorganik ve organik olmak üzere iki büyük dala ayrılır. Ancak bu laboratuvarında özellikle inorganik nicel analiz üzerinde durulacaktır. Bu bölümde, bileşeni bilinen maddenin içindeki element ve bileşikler miktarca tayin edilir. Bir maddenin kalitatif analizi bilinmeden nicel analize geçilmez. Bu bakımdan nitel analiz nicel analizin yol göstericisidir. Bununla birlikte tayini yapılacak elementin yanındaki diğer elementlerin bilinmesi, seçilecek metot için önemlidir. Bir element tayin edilirken diğerleri bu tayini bozmamalıdır.

Bunların önceden bilinmesi bize ayırma ve tayin metodumuzu seçmede yardımcı olur. Genel olarak tayini istenen madde içindeki element ve bileşik sayısı ne kadar az olursa nicel analizi o kadar kolay olur.

7.1. Nicel Analizin Önemi ve Bölümleri

Analitik kimyada yapılan çalışmalar nicel olarak verilmezse pek fazla önem taşımaz. Nicel analizde en önemli konu dikkat ve sabırdır. İstenilene en az hata ile tayin edebilmek için metot kadar bu iki unsurda önemlidir. Temizliği de unutmamak gerekir. İyi bir kimyacı iyi bir analizci olmak zorundadır. Her analizci kimyacı olmayabilir. Analizci bir işin esasını bilmeden sadece istenilen işlemi yapabilir. Ama bir kimyacı hem esası hem de yaptığını bilmek zorundadır. Hata için belirli bir sınır vermek mümkün değildir. Bu, tayini istenen maddenin niteliğine göre değişir. Bazılarında % 5–10 hata kabul edilebilir ama bazılarında % 1-2 hata bile çok sayılabilir. Bu büyük ölçüde maddenin cinsine ve seçilen metoda bağlıdır.

7.2. Nicel Analizin Kısımları

Nicel Analiz 4 bölümde incelenebilir:

- a) Gravimetrik analiz
- b) Volumetrik (Titrimetrik) analiz
- c) İnrümental analiz
- d) Gazometrik analiz

7.3. Laboratuvarda Kullanılan Malzemeler

Kimya laboratuvarlarında çalışma bilgisi yanında teknik bilgi de önemlidir. Her maddeyi ve malzemeyi en iyi şekilde nasıl kullanabileceğimizi bilmemiz gerekir. Aksi halde hem analizimiz hatalı olur hem de hayatımız tehlikeye girebilir. Nicel analizde kullanacağımız malzemeler ve özellikleri aşağıda özetlenmiştir.

a) Pisetler: Genellikle saf suyun en uygun şekilde kullanılmasını sağlamak amacıyla yapılmış plastik kaplardır. Bunlar el ile sıkmak suretiyle suyu fişkırtırlar.

b) Porselen Kaplar: Bunların başında krozeler, kapsüller, havanlar, porselen spatül ve kaşıklar gelir. Süzme işlemlerinde porselen nuçeler kullanılır. Nicel analizde kullanılan porselen kaplardan en önemlisi porselen krozelerdir. Çökelekleri sabit tartıma getirme ve yakma işlemlerinde kullanılırlar. Bu kaplar özellikle alkali çözeltilere cam kaplardan çok daha dayanıklıdırlar. Dayanıklılıkları pişirme derecesine ve içerisinde bulunan maddelere bağlıdır. Genellikle 1200°C'ye kadar dayanırlar. Sodyum karbonat ve alkali hidroksitleri bu kapları tahrip ederler. Bu kapların diğer bir özelliği de sıcaklığı az iletmedir.

c) Süzme Hunileri: Herhangi bir çökeleği çözeltilerden ayırmak için kullanılırlar. Çeşitli boylarda olmakla birlikte genel olarak ikiye ayrılırlar.

1. Adi Huniler

2. Nicel Huniler

Bunlar özel olarak yapılmış hunilerdir. Koni açıları 58°C'dir. Bunlar için hazırlanan süzgeç kâğıtlarının açıları 60°C olduğu için iyi süzme yaparlar. Süzgeç kâğıdı önce ekseni boyunca ikiye katlanır ve sonra merkezi dik açı olacak şekilde tekrar katlanır ve koni şekli verilir. Üç kat olan kenardan biri yırtılarak zayıf tarafa dolandırılır ve huniye yerleştirilir. Suyla ıslatılarak kenarları yapıştırılır. İyi bir süzmede hava kabarcığı olmaz ve sürekli bir sıvı akımı sağlanır.

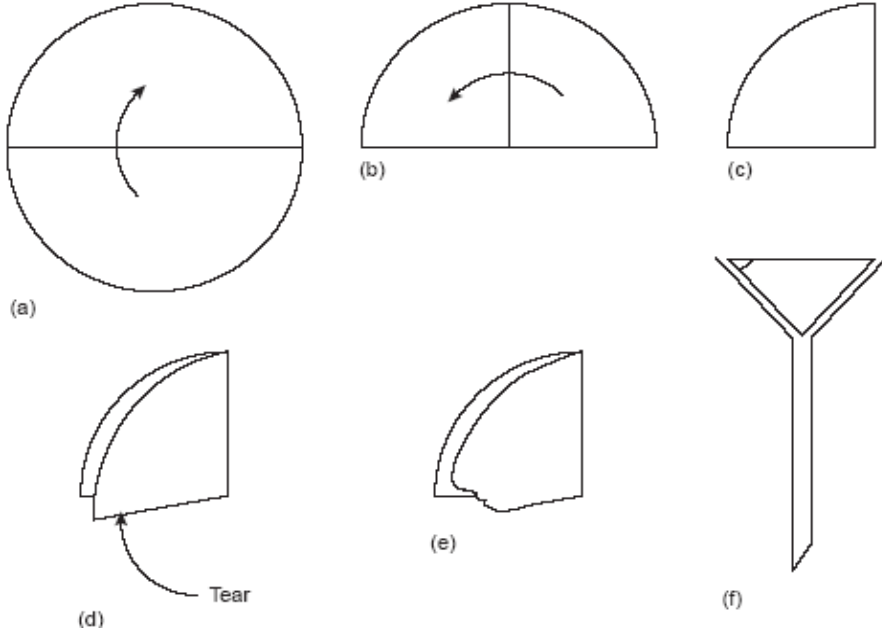
d) Bek: Her türlü ısıtma işleminde kullanılır. Yakıtı hava gazı veya likit petrol gazıdır. İyi bir alev renksiz olmalıdır. Beklerin üzerindeki hava deliği ile hava ayarlanır. Bir bek yakılırken şu sıra izlenir: Bekin ve dedantörün muslukları kapalı olmalıdır. Bekin hava deliği kapatılır. Dedantörün musluğu açılır. Bu arada kibrit yakılır. Bekin musluğu açılarak kibrit yaklaştırılır ve yandıktan sonra hava deliği açılarak uygun alev ayarlanır. Hava gaz akımı iyi ayarlanmazsa bek içten ince bir alevle yanar. Buna içten yanma denir. Bu esnada bek gövdesi kızacağından patlama ve yandırmalara sebep olabilir. Böyle bir durumda bek söndürülüp tekrar yakılır. Taşmalar esnasında taşan sıvı alevi söndürebilir. Bu da dikkat edilmesi gereken bir konudur. Kapatma esnasında şu sıra izlenmelidir: Önce dedantörün musluğu, alev kaybolduktan sonra bekin musluğu ve hava deliği kapatılır.

e) **Süzgeç Kâğıtları:** Beyaz, mavi ve siyah bant olmak üzere üç çeşit süzgeç kâğıdı kullanılır. Bunların çapları 9–11 cm arasında değişir. Yakıldıkları zaman geride kül bırakmadıkları için gravimetrik analizde oldukça önemlidirler.

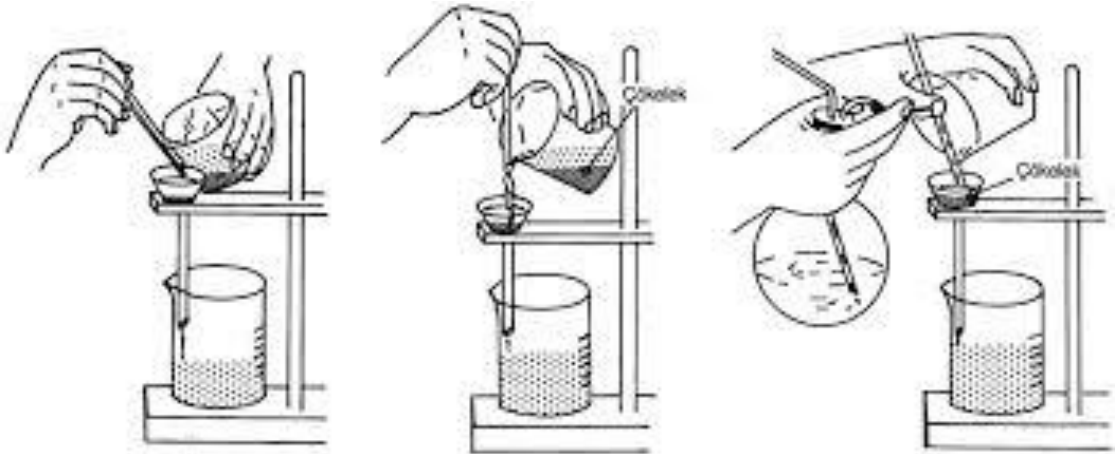
1. **Siyah Bant:** Kaba gözeneklidir ve kaba çökeleklerin süzülmesi için kullanılır. Süzme hızı yüksektir.

2. **Beyaz Bant:** Orta gözenekli ve orta büyüklükteki kristalleri süzmede kullanılır. Süzme hızı ortadır.

3. **Mavi Bant:** Yavaş süzer ve ince kristallerin süzülmesinde kullanılır.



Süzgeç kâğıdının katlanması



Süzgeç kâğıdı ile süzme işlemi nicel huni kullanılarak yapılır. Süzgeç kâğıdının katlanması ve yerleştirilmesi şekilde gösterilmektedir. Süzgeç kâğıdı önce tam ortadan ikiye katlanır. Daha sonra dikine tekrar ikiye katlanır, ancak bu ikinci katlamada iki yüzey arasında 3-4°'lik açı kalmasına dikkat edilir. Ayrıca katlardan birinin boyu diğerine göre biraz kısa tutulur. Kâğıdın huni

çeperine iyi yapışması için bu kısa uçtan bir miktar koparılır. Uzun olan taraftan kat açılır, huniye yerleştirilir ve saf su ile ıslatarak kâğıdın tamamen huni yüzeyine yapışması sağlanır.

Jelatinimsi çökelekler süzgeç kâğıtlarını tıkadıkları için bunlar önce cam pamuğundan süzülürler. Cam pamukları da yakıldığında kül bırakmazlar.

f) Süzme Krozeleri: Bazı üstünlükleri sebebiyle süzme krozeleri daha kullanışlıdır. Bu üstünlükler:

1. Derişik alkali ve asit çözeltilerine dayanıklıdırlar.
2. Süzgeç kâğıtları yakmadan sabit tartıma gelmezler. Süzme krozeleri ise yakmadan sabit tartıma getirilebilir.
3. Vakumla süzme yapılabilir. Süzgeç kâğıtları vakumda yırtılır.
4. Uzun süreli süzme de süzgeç kâğıtları dağılır. Krozeler ise dayanıklıdır.

İki türlü süzme krozesi vardır.

a) Cam Krozeler: Tamamen camdan yapılmıştır. Dip kısımları gözenekli camdır. 500°C'ye kadar dayanıklıdırlar.

b) Gooch Krozeleri: Porselenden yapılmıştır. Alt kısımları gözeneklidir. Hazırlanmaları oldukça güçtür.

Süzme krozeleri yüksek sıcaklıkta sabit tartıma gelen çökelekler için pek kullanışlı değildir.

g) pH Kâğıtları: Çözeltilerin asitlik ve bazlığını anlamak için kullanılırlar. En önemlileri turnusol kâğıtlarıdır.

h) Etüv ve Fırınlar: Etüvler kullanılan kabın kurutulması, bazı maddelerin higroskopik ve kristal sularının uçurulması ve bazı maddelerin sabit tartıma getirilmesi için kullanılan elektrikli ısıtıcılarıdır. En fazla 300°C'ye kadar çıkar.

Fırınlar krozelerin ve çökeleklerin sabit tartıma getirilebilmeleri için kullanılan elektrikli ısıtıcılarıdır. 1000 ile 1600°C arasındaki sıcaklıklara kadar çıkarlar.

i) Desikatörler: Açıkta kaldığı zaman nem kapalı higroskopik maddelerin saklanması için kullanılan bir araçtır. Genellikle camdan yapılır ve taban kısmında nem çekici (kurutucu) bir madde bulunur. Bunun üzerindeki diskin üzerine ise korunan madde konulur. Kurutucu olarak en fazla $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kullanılmakla beraber amaca uygun olarak H_2SO_4 , NaOH (eritilmiş), KOH (eritilmiş), CaSO_4 (susuz), CaCl_2 (susuz), $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (granül), $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, BaO , CaO kullanılabilir.

Bunların dışında nicel analiz laboratuvarlarında kullanılacak malzemeler şunlardır: Nikel maşalar, pens, spatül, su banyosu, pipet, baget, saat camı, kil üçgen, amyant, üç ayak, spor, halka vs.

7.4. Gravimetrik Analiz

Gravimetrik analiz, nicel analizin vazgeçilmez metotlarından birisidir. Metodun esası, analizi yapılacak madde az çözünen bir çökelek halinde çöktürülür. Bu çökelek daha sonra süzülür ve içerisinde bulunabilecek safsızlıklar yıkandıktan sonra uygun işlemlerle bileşimi belirli olan bir ürüne dönüştürülür. Genellikle çözünürlüğü az olan maddeler üzerine kurulmuştur. Böylece hata minimuma indirilmiş olur. Ortamda ne kadar az çökmeyen madde kalırsa hata o kadar azalır. Çözünürlük küçüldükçe hata azalır. Gravimetrik analiz çözünürlüğü büyük olan maddeler için kullanılmaz. Çökeleğin sağlam ve bilinen bir bileşiği halinde sabit tartıma gelmesi gerekir. Çökelek çok iyi çöktürülebiliyor fakat sabit tartıma getirilme esnasında bozuluyorsa bu çökelek gravimetrik yöntemle nicel amaç için uygun değildir.

7.4.1. Gravimetrik Analizde Kullanılacak Çökelelerde Aranacak Başlıca Özellikler Şunlardır:

1. Çökeleğin çözünürlüğü az olmalı,
2. Çökelek kolaylıkla süzülüp yıkanmalı,
3. Çökelek belirli bir bileşimde olmalı,
4. Havada ve kısa sürede bozunmamalı,
5. Çökelek süzülebilir şekilde iri olmalı,
6. Çökelek spesifik olmalı ve sadece aranan madde çökmeli,
7. Çökeleğin formül gramı çöktürülen iyonun iyon gramından büyük olmalıdır.

7.4.2. Gravimetrik Analizde Temel İşlemler

1. Metot Seçimi: Önce yapılacak analize uygun bir yöntem seçilir. Daha sonra bu yöntemde gerekli olan malzemeler ve çözeltiler hazırlanır. Daha sonra da verilen sıraya göre işlemler yapılır.

2. Çöktürme: Gravimetrik analizin en önemli adımlarından biridir. Dikkat isteyen bir işlemdir. Çökeleğin özelliğine göre şartların ayarlanması gerekir. Bazı çöktürmeler soğukta bazı çöktürmeler de sıcakta yapılır. Bazı çökmeler ortamın pH'ına bağlıdır. Bunun için çökme için gerekli şartlar önceden belirlenmelidir. Çöktürmeler bir takım kolaylıkları sebebiyle beherde yapılır. İyi bir çöktürme için şu hususlara özen gösterilmelidir:

a) İşlemler için uygun hacimde bir beher seçilir. Beherin kenarlarında çatlak ve çizikler olmamalıdır. Aynı şey baget için de geçerlidir.

b) Aksine bir şey söylenmemişse çöktürme sıcakta (genellikle su banyosunda) ve azar azar reaktif ilâvesiyle yapılır. Reaktif, bir büretten ve damla damla ilâve edilir. Bu arada çözelti devamlı karıştırılır. Çöktürücü 10–15 dakika içinde ilâve edilir.

c) Fazla çöktürücü ilâvesi, kompleks teşkiliyle tekrar çözünmeye sebep olabilir. Bunun önüne geçmek için istenilen miktar ilâve edildikten sonra bir müddet çökeleğin dibe çökmesi beklenir. Üstteki berrak çözeltiye bir iki damla çöktürücü ilâve edilir. Yeniden bulanma varsa çöktürme tamamlanmamış demektir. Bundan sonra biraz daha çöktürücü ilâve edilerek çökelek olgunlaşmaya bırakılır. Genellikle çöktürücünün % 1-5 fazlası ilâve edilir.

d) Beherin kenarına yapışan maddeler bir ucuna lastik takılmış baget ile temizlenir.

e) Isıtma esnasında ve karıştırırken çözelti kaynatılmaz ve sıçratılmaz.

f) Aksine bir şey söylenmemişse çökelekler genellikle olgunlaşmaya bırakılır. Bazıları sıcakta, bazıları soğukta bekletilir. Bazılarında ise beklemek hatalara sebep olabilir.

Çöktürme yapıldıktan sonra, gravimetrik işlemlerin çoğunda çökelek, çözeltisiyle birlikte ısıtılarak dinlendirmeye bırakılır. Bu işlem dinlendirme olarak adlandırılır ve çökelekteki taneciklerin yavaş kristallenmelerine katkıda bulunur. Bu işlem sırasında genellikle tanecik büyüklüğü artar ve kristalden safsızlıklar atılabilir.

3. Çökeleğin Süzülmesi ve Yıkaması: Süzme ve yıkama şu sıraya göre yapılır: Hangi banttın süzülecek ise o bant usulünce huniye yerleştirilir. Hava kabarcığı olup olmadığı kontrol edilir. Sıçramaları önlemek için huni beherin kenarına temas ettirilir ve süzüntü beherin cidarından aşağıya toplanır.

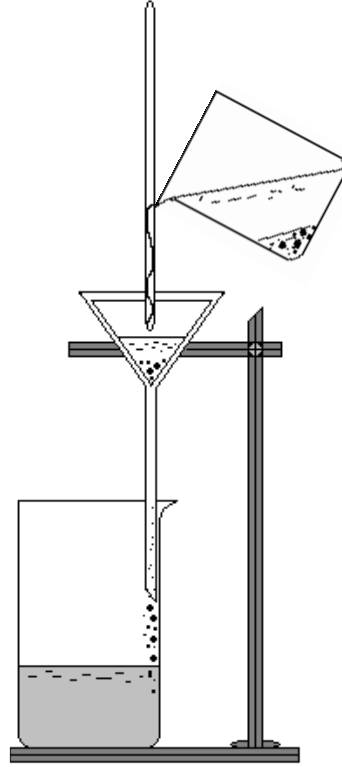
Çökelti bir baget yardımıyla süzgeç kâğıdına aktarılır. Çözelti beher sallanmadan alınır ve ağzından bagete temas ettirilerek akıtılır. Böylece önce üstteki duru kısım süzülmüş olur. Süzgeç kâğıdına 3/2'si doluncaya kadar ilâve edilir ve onun süzülmesi beklenerek ikinci ilâve yapılır. Bekleme esnasında beher sallanmaz ve şekli bozulmaz. Zira dipteki çökelek çözeltiye karışabilir. Süzme devamlı olmalı ve hava emmesine mani olunmalıdır. Bagetin ucu süzgeç kâğıdının çok katlı tarafına tutulur fakat değdirilmez. Kısmen berrak çözelti süzüldükten sonra baget yardımıyla karıştırılır ve dikkatlice kâğıda aktarılır. Daha sonra piset yardımıyla beherin içine su püskürtülerek katı parçacıkları beherin dibine toplanır ve süzgeç kâğıdına aktarılır. Yapışmış olanlar lastik baget yardımıyla temizlenir ve bütün katı parçacıklarının kâğıda aktarılması sağlanır. Bundan sonra çökeleğin yakılması işlemi gelir.

Her çökelek için yıkama suyunun niteliği değişiktir. Hatta son katı parçacıklarının temizlenmesinde de yıkama suyu kullanılır. Zira bazı çökelekler su ile temasta bozunurlar. Yıkamaya geçmeden önce çökeleğin alta geçip geçmediği kontrol edilir. Yıkama suyu genellikle çöktürme yapılan ilk behere konur ve usulünce çökelek üzerine aktarılır. Bunun bitmesi beklenir. Aslında tam bitmesi beklenmemelidir. Çünkü çökelek yarılar ve yıkama suyu bu yarıklardan

görevini yapmadan geçer. Duruma göre yıkama 3–5 defa tekrar edilir. Çökelek kâğıdıyla birlikte kroze alınır.

Süzme işlemi sıcakta, daha kolay ve kısa zamanda yapılır. Çökelek henüz kâğıt yaşken kroze alınır. Kurduğunda bazı sorunlar ortaya çıkar. Temiz bir pens ve el kullanarak katlanır ve kroze yerleştirilir.

4. Çökeleğin Kurutulması ve Yakılması: Çökeleği kurutmak için şöyle bir sıra takip edilir: Şayet vakit uygun ise süzgeç kâğıdı içindeki madde bir gece bekletilir veya 100°C civarındaki etüvde 1–2 saat bekletilerek kurutulur. Buda olmazsa bek alevinde kurutulur. Kurduğu anlaşıldıktan sonra alevin şiddeti yavaş yavaş artırılır. Süzgeç kâğıdının kömürleşmesi sağlanır. Alevin şiddeti artırılarak kâğıt kül edilir. Kurutma ve yakma esnasında alevin şiddeti birden artırılırsa hatalara sebep olacak durumlar ortaya çıkar. Aslında krozelerde kapak bulunmalıdır. En son bek bütün şiddetiyle açılır ve siyahlıklar kayboluncaya kadar ısıtmaya devam edilir. Kroze uygun sıcaklıktaki fırında 1.5 saat kadar bekletildikten sonra desikatöre alınarak soğutulur.



Süzme işleminin uygulanışı

5. Çökeleğin Sabit Tartıma Getirilmesi: Sabit tartıma getirme, gravimetride yapılan temel işlemlerden birisi ve belki de en önemlisidir. Desikatöre alınan kroze, krozeyi ilk sabit tartıma getirirken beklenen süre kadar bekletilerek soğutulur ve tartılır. Sonra kroze fırında tekrar kızdırılarak aynı şekilde soğutulur ve tartılır. İki tartım arasında 0,2 mg'dan az fark kalmışsa çökelek sabit tartıma gelmiş demektir. Her zaman son bulunan miktar geçerlidir.

6. Aranan Maddenin Hesaplanması: Bütün çökelekler yüksek sıcaklıkta sabit tartıma gelmez. Bazıları düşük sıcaklıkta (105–120°C) sabit tartıma gelirler. Bu sıcaklıkta süzgeç kâğıtlarını kül etmek mümkün olmadığı için bu tip çökelekler cam veya gooch krozelerinden süzülürler. Bunlarda süzme vakum ile sağlanır.

Aranan maddenin miktarını bulmak için sabit tartıma gelmiş bulunan çökeleğin belirli bir sayı ile çarpılması gerekir. Bu sayıya gravimetrik, hesap, kimyasal veya çevirme faktörü denirse de bunlardan **gravimetrik faktör** ismini kullanılacaktır. Matematiksel olarak şöyle ifade edilir:

$$A = F \times M$$

A = Aranan madde

F = Gravimetrik faktör

M = Çökelek miktarı.

Aranan maddenin sabit tartıma getirilmiş çökelek içindeki oranıdır. Bu bir örnekle açıklanırsa: Klor tayini yapılırken sabit tartıma gelebilecek ve yapısı belli sağlam bileşiği AgCl'dür. Klorun gümüş klorür içindeki oranı, klor için gravimetrik faktörü verir. Bir formül gram AgCl'deki bir atom gram Cl oranı şöyle hesaplanır.

$$F = \frac{\text{Cl (Gram miktar)}}{\text{AgCl (Gram miktar)}}$$

Bilinen atom ağırlıkları yerlerine konularak;

$$F = \frac{35.457}{143.337} = \frac{\text{Cl}}{\text{AgCl}} = 0.2474 \text{ bulunur.}$$

Bu klorün AgCl'den hesaplanması için bulunan gravimetrik faktördür. Yapılan analiz sonucunda sabit tartıma getirilmiş olan AgCl çökeleği, 0,2364 g bulunmuş ise bundan klor miktarı şöyle hesaplanır.

$$A = 0,2474 \times 0,2364$$

$$A = 0,0585 \text{ g bulunur.}$$

Şunu da hemen belirtelim, faktörün birimi yoktur. Şayet bir maddenin herhangi bir madde içindeki yüzdesi isteniyorsa o zaman analize başlarken bu maddeden belirli bir (T) g tartım almalıyız. Bu taktirde yüzde hesabı şöyle olur:

$$\% A = \frac{F \times M}{T} \times 100 = \frac{0.2474 \times 0.2364}{0.500} \times 100 = \frac{0.0585}{0.5000} \times 100$$

% Cl = 11,7 dir.

Böylece klorün yüzdesi belirlenmiş olur.

Örnek: Bir barit numunesinden alınan 0,400 gramlık bir kısım çözüldükten sonra sülfat asidi ilâvesiyle BaSO₄ çöktürülsün, süzülen ve yıkanan çökelek sabit tartıma getirildikten sonra 0,0960 g bulunsun. Biz buradan baryum miktarını ve numune içindeki baryum yüzdesini hesaplayalım.

Çökelek BaSO₄ olduğuna göre baryum için faktör.

$$F_{Ba} = \frac{Ba}{BaSO_4} = \frac{137.36}{137.36 + 32.066 + 4 \times 16.00} = \frac{137.36}{233.426} = 0.5885$$

Buna göre Ba = F x M = 0.5885 x 0.0960 = 0.0565g

$$\% Ba = \frac{F \times M}{T} \times 100 = \frac{0.0565}{0.4} \times 100 = 14.125$$

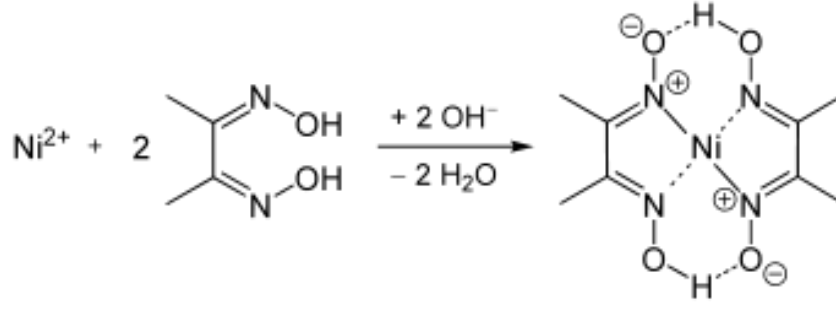
% Ba = 14.125 bulunur.

7.5. Gravimetrik Tekli Tayinler

7.5.1. Nikel Tayini

Nikel genel olarak dimetilgliksimle çöktürülerek tayin edilir. Kısaca tayinin yapılması şöyledir:

Analiz yapılacak örnek behere alınır ve hacmi 100-120 mL ye seyreltilir. 2-3 mL derişik HCl ilâve edilir. Çözelti 60-80°C’de ki su banyosunda ısıtılır. Çözelti amonyak kokana kadar NH₃ ile nötralleştirilir. Çökme sona erinceye kadar %1’lik dimetilgliksim çözeltisi ilâve edilir. Bu esnada yine amonyak kokusu gelmelidir. 10-15 dakika beklenerek çökme kontrol edilir. Ya da amonyak ilâve etmeden ısıtılmış çözeltiye 5 mL %1’lik dimetilgliksim damla damla ilâve edilir. Çökme oluncaya kadar ¼ NH₃ çözeltisi ilâve edilir. Çöktürücü ile çökmenin tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilir. Çökme tamam ise su banyosu üzerinde 30 dakika kadar bekletilir ve cam krozedden süzülen çökelek su ile iyice yıkanır ve etüvde 110-120°C’de 1 saat bekletilerek sabit tartıma getirilir. Nikel dimetilgliksimin formülü [Ni(C₄H₇O₂N₂)₂] dir. Nikel için faktör 0,2031 dir. Sabit tartıma getirilen çökelek bununla çarpılarak nikel miktarı bulunur.



7.5.1.1. Nikel Tayini ile İlgili Notlar

1. Nikel dimetilglioksim kuvvetli asidik ortamda çözünür. Bu nedenle tam çökme büyük ölçüde ortamın pH'ına bağlıdır. Çökme zayıf asitli veya zayıf bazik ortamda oldukça başarılıdır. Örneğin asetatla tamponlanmış ortamda ($\text{CH}_3\text{COOH}+\text{CH}_3\text{COONa}$) pH yaklaşık 5 dolayında iken ve amonyumla tamponlanmış ortamlarda ($\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl}$) pH yaklaşık 9 dolayında iken başarılı bir çöktürme yapılabilir.

2. Çöktürme, kuvvetli asitli ortamda yapıldığında çözünme olurken, kuvvetli bazik ortamlarda stokiyometrik olmayan bir çökelek olduğundan başarılı bir çöktürme yapılamaz.

3. Nikel dimetilglioksim, sudaki çözünürlüğü oldukça düşüktür ($K_{çç}=2,3 \times 10^{-25}$). Ni(II) iyonunun derişimi 10^{-9} mol L^{-1} dolayındadır. Oldukça düşük olan bu çözünürlük çöktürücünün biraz aşırısının eklenmesiyle daha da azaltılabilir.

4. Dimetilglioksim, zayıf bir asit olup, hidrojen iyonu vererek nikel ile halka yapısında bir molekül oluşturur. Dimetilglioksimin çökelek verebilmesi için kationun iki değerlikli olması ve oluşan molekülün kare yapısında olması gerekir. Bu koşulları sağlayan yalnız; nikel, platin ve paladyumdur. Ancak paladyum ve platin, asitli ortamda çöktürüldüğü halde nikel bazik ortamda çöktürülür. Bu nedenle reaksiyon spesifikdir.

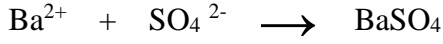
5. Çöktürme ortamında demir bulunuyorsa bu, bazik ortamda $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökeleğini verir. Bu nedenle komplekse alınması gerekir. Bunun için yeterli miktarda tartarik asit veya sitrik asit eklenerek demirle kararlı kompleksler vermesi sağlanır.

6. Dimetilglioksimin sudaki çözünürlüğü oldukça düşüktür. Bu nedenle alkoldeki ve amonyaktaki çözeltisi kullanılır. Nikel dimetilglioksim alkolde çözüldüğünde, çöktürme ortamındaki alkol derişimi %50'yi geçmemelidir.

7. Nikeli, nikel dimetilglioksim halinde tartma yerine, siyah bant süzgeç kağıdı ile süzüp, kızdırma işleminden sonra NiO halinde tartmak önerilebilir. Ancak kızdırma işleminin hava akımlı ortamda ve dikkatle yapılması gerektiğinden pek uygulanmaz.

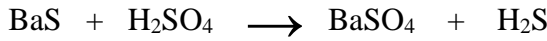
7.5.2. Baryum ve Sülfat Tayini

Gerek baryum gerekse sülfat $BaSO_4$ halinde çöktürülerek sabit tartıma getirilir ve tayin edilirler. İkisi içinde sağlam ve tayine elverişli bir bileşikleridir.



7.5.2.1. Sülfat Tayini

Bir behere Sülfat numunesi alınır ve hacmi yaklaşık 50 mL ye saf su ile seyreltilir. Üzerine 3 mL 1M CH_3COOH ve 3 mL 1M CH_3COONa veya 5 mL 2M HCl ilâve edilir. Isıtılan bu çözeltiye 50 mL sinde 2 damla 1M CH_3COOH ve CH_3COONa bulunduran baryum klorür çözeltisi damla damla ve karıştırılarak ilâve edilir. Zaman zaman çökelpmenin tamamlanıp tamamlanmadığı berrak kısımda kontrol edilir. En son %5 fazla çöktürücü ilâve edilerek 2-3 saat çözelti su banyosunda bekletilir ve sık dokulu (mavi bant) süzgeç kâğıdından süzülür. Çökelek birkaç defa sıcak su (5-10 mL) ile yıkanır. Yıkama suyu olarak sadece sıcak su kullanılır. Sonra kâğıt krozeyle alınarak önce etüvde kurutulur. Sonra hafif alevde ve daha sonrada şiddetli alevde yakılarak kül edilir. Kroze $700^\circ C$ 'deki fırına konur ve 1,5 saat bekletilerek çökelek sabit tartıma getirilir. Sıcaklık hiçbir zaman $850^\circ C$ 'nin üzerine çıkarılmamalıdır. Eğer çıkarsa birkaç damla derişik H_2SO_4 ilâve edilir ve tekrar ısıtılır. Böylece;



reaksiyonuna göre tekrar $BaSO_4$ oluşur. Çünkü $BaSO_4$ yüksek sıcaklıkta bozunur ve BaS oluşur. Fırından alınan çökelek desikatörde soğutulur ve hassas terazide tartılır. $BaSO_4$ miktarı bulunur. Bulunan çökelek $SO_4 / BaSO_4$ faktörü ile çarpılarak sülfat miktarı hesaplanır. Bu faktör 0,4116 dır.

7.5.2.2. Baryum Tayini

Bir behere alınan baryum numunesi yaklaşık olarak 50 mL ye tamamlanır ve üzerine 2 damla derişik HCl ilâve edilir. Herhangi bir bulanma olursa mavi banttandır süzülerek temizlenir. Başka bir behere yaklaşık 50 mL su ve 1 mL derişik H_2SO_4 ilâve edilir. Baryum çözeltisi ve sülfat çözeltisi aynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Sıcak baryum çözeltisi üzerine sülfat çözeltisi yavaş yavaş ve karıştırılarak ilâve edilir. Beher yıkanır ve diğer behere ilâve edilir. Beherin üstü saat camıyla kapatılarak su banyosunda 2–3 saat olgunlaştırılır. Daha sonra sülfat tayininde olduğu gibi yıkanıp kül edilerek sabit tartıma getirilir ve tartılır.

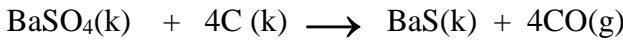
Tartılan çökelekten baryum, $\frac{Ba}{BaSO_4}$ faktörü ile çarpılarak hesaplanır. Bu faktör 0,5885 dir.

7.5.2.3. Baryum ve Sülfat Tayini ile İlgili Notlar

1. Oda sıcaklığında BaSO₄'ın çözünürlüğü 100 g suda 0,3-0,4 mg'dır. Çözünürlüğü mineral asit miktarı arttıkça artar. Örneğin, 2 M HNO₃ içinde 100 g suda 17,0 mg BaSO₄ çözünür. Diğer yandan, çöktürme asidik ortamda yapılmalı, çünkü Ba²⁺ iyonlarının nötral ve bazik çözeltileri var olan PO₄³⁻, CO₃²⁻ veya OH⁻ iyonları ile çökelek oluşturabilir. Zayıf asidik ortamda çöktürme ile iri tanecikler çöker.

2. Dinlendirilmiş çökelek herhangi bir zarar vermeden birkaç gün bekletilebilir.

3. Yüksek sıcaklıkta BaSO₄ süzgeç kâğıdının karbonu ile reaksiyona girer ve BaS'e indirgenebilir.



Süzgeç kâğıdı düşük sıcaklıkta yakılırsa yukarıda ki reaksiyon gerçekleşmez ve indirgenme önlenmiş olur.

4. Eğer yakma çok yüksek sıcaklıkta yapılırsa BaSO₄ aşağıdaki gibi bozunabilir.



5. Bu yöntem ile SO₄²⁻ analizine ek olarak Ba²⁺, Pb²⁺ ve Sr²⁺ analizi de yapılabilir.

7.5.3. Demir Tayini

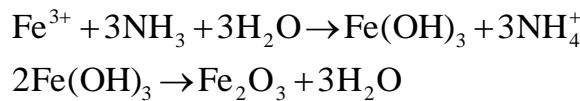
Demir gravimetrik tayininde farklı yöntemler mevcuttur.

1. Demir(III)'ün Fe₃(OH)₃ halinde çöktürülüp Fe₂O₃ şeklinde sabit tartıma getirilir.

2. Demir(III)'ün kupferonat halinde çöktürülüp Fe₂O₃ halinde sabit tartıma getirilir.

3. Demir(III)'ün 8-hidroksikinolinat (oksinat) halinde çöktürülüp Fe₂O₃ halinde sabit tartıma getirilir.

Bu deneyde birinci metodu uygulanacaktır. Demir genellikle NH₃ ile hidroksidi halinde çöktürülür ve oksit halinde sabit tartıma getirilir. Demirin bu şekilde tayin edilebilmesi için Fe³⁺ şeklinde olması gerekir. Bu da bromlu su, derişik HNO₃ veya H₂O₂ ile kaynatılarak elde edilir. Çöktürmede NH₃ dışında NaOH, KOH gibi bazlar kullanılmaz. NH₃ ile çöktürmede dikkat edilmesi gereken hususlar şunlardır.



1. NH₃ çözeltisi saf olmalıdır. Özellikle SiO₂ bulunması hatalara sebep olur. Özellikle de cam kaplar itinalı seçilmelidir.

2. Yakma esnasında Fe₂O₃ fazla kızdırılmamalıdır. Yüksek sıcaklıklarda Fe₂O₃, Fe₃O₄'e dönüşür. Bunun için Bunzen beki alevi yeterlidir.

3. Demir çözeltisi içinde klorür varsa çöktürme işlemi yapıldıktan sonra çökelek iyice yıkanmalıdır. Çünkü kalacak olan FeCl₃, kızdırma esnasında uçar ve sonuç hatalı bulunabilir.

4. Amonyaklı ortamda Fe³⁺ iyonu ile birlikte; çinko, nikel, kobalt, mangan ve karbonattan dolayı kalsiyum çöker.

5. Alüminyum, titan ve krom (III) tayini bozarlar.

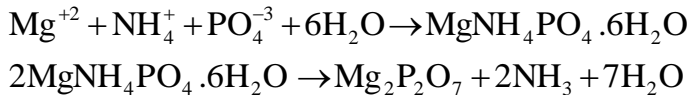
6. Demir-III oksit çökeleği 1100°C civarında kısmen indirgenerek magnetik (Fe₃O₄) verir ve yanlışıklara yol açar.

7. 1200°C civarında ise kısmen metalik demir açığa çıkar. Kızdırma işinde platin kroze kullanılırsa çok zararlı olabilir. Çünkü demir platinle alaşım verir.

Deneyin Yapılışı: 3 damla derişik HCl ile asitlendirilmiş örnek saf suyla yaklaşık 30 mL'ye seyreltilir. Üzerine 2 mL H₂O₂ ilâve edilerek kaynatılır ve peroksidin fazlası uzaklaştırılır. Yükseltgenme tam olmazsa çözelti hafif siyah olur. Bu durumda HCl ile çözülerek tekrar bir miktar H₂O₂ ile kaynatılır (HNO₃ ile de yükseltgemek mümkündür). Bir pisetle beherin kenarları yıkanarak 100 mL'ye seyreltilir ve tekrar ısıtılır. Üzerine yavaş yavaş ve karıştırarak derişik NH₃ damla damla ilâve edilir. Çökmenin tamamlanması kontrol edilir. Dibe çöken kırmızı-kahverengi çökelek siyah banttandır süzülür. Beherde kalan ve alınamayan çökelek seyreltik HCl'de çözülüp tekrar NH₃ ile çöktürülür ve süzülür. Yıkama suyu olarak sıcak su kullanılır ve süzüntü nötral olana kadar yıkamaya devam edilir. Çökelek çok ise önce kurutulur sonra kül edilerek sabit tartıma getirilir ve demir miktarı 2Fe/Fe₂O₃ faktörü ile çarpılarak bulunur. F = 0,6994'dir.

7.5.4. Mağnezyum Tayini

Mağnezyum, amonyak ile kalevileştirilmiş (bazikleştirilmiş) çözeltiler içinde amonyum fosfat ile MgNH₄PO₄.6H₂O şeklinde çöktürülür ve mağnezyum piro fosfat (Mg₂P₂O₇) halinde sabit tartıma getirilir. Bu işlemler esnasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Çöktürücü olarak genellikle diamonyum fosfat veya disodyum fosfat kullanılır.

Deneyin Yapılışı: Beherdeki örneğe 10-15 mL saf su ilâve edilir. Bunun üzerine sıçratmadan ve dikkatlice 2,5 mL derişik HCl ilâve edilir. Beher ısıtılarak çözeltinin berraklaşması sağlanır. Hacmi yaklaşık 15 mL'ye seyreltilir. Bu çözeltiliye 10 mL saf suda çözülmüş 2,5 g amonyum fosfat ilâve edilir. Karıştırılan çözeltiliye birkaç damla metil kırmızısı ilâve edilir. Çözelti

mümkün olduğu kadar soğutulur. Sonra yavaş yavaş ve karıştırılarak derişik NH₃ ilâve edilir. NH₃ ilâvesine renk sarıya dönüşünceye kadar devam edilir. Karıştırma esnasında baget beherin kenarlarına değdirilmez. Sonra 5 mL daha derişik NH₃ ilâve edilir ve birkaç dakika daha karıştırılır ve çökelek dinlendirilmeye bırakılır. Dinlendirme 1-2 saat olmalıdır. Çökelek beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülür ve beherdeki bütün katı maddeler süzgeç kâğıdına alınır. Çökelek 20 kat seyreltilmiş amonyakla yıkanır. Hatayı azaltmak için bu kademedede çökelek 10 kat seyreltilmiş HCl'de çözülür. Çözelti 50 mL'ye seyreltilir ve 10 mL suda çözülmüş (NH₄)₂HPO₄ dan 10 damla damlatılır. Birkaç damla metil kırmızısı ilâve edilerek amonyakla yukarıdaki işlemde olduğu gibi çöktürülür ve çökelek yıkanır. Süzgeç kâğıdı krozeeye alınır ve önce kurutulur ve sonra yakılır. Sıcaklık yavaş yavaş 900°C ye kadar ısıtılır ve bu sıcaklıkta yarım saat sabit tartıma getirilir. MgO miktarını Mg₂P₂O₇ den hesaplamak için 0,3621 faktörü kullanılır.

7.5.4.1. Mağnezyum Tayini ile İlgili Notlar

Bu metodun uygulanması esnasında bazı hususlara dikkat edilmesi gerekir:

1. MgNH₄PO₄'ın çözünürlüğü nicel analizde kullanılan çöktürme şekillerinden çözünürlüğü en fazla olandır. Bu nedenle bazı tedbirlerin alınması gerekir. MgNH₄PO₄'ın çözünürlüğü amonyak ve amonyum klorür ihtiva eden bir çözeltideki çözünürlüğü sudaki çözünürlüğünden azdır. Ayrıca amonyağın aşırısı da çözünürlüğü azaltır. Bunların dışında, küçük hacimlerde çalışmak, çökeleği bekletmek (bir gece), soğukta süzme yapmak ve çökeleği amonyum klorürlü seyreltik amonyakla yıkamak çözünürlüğü azaltacak faktörlerdir.

2. Fosfat, magnezyum dışında birçok katyonla çözünmeyen bileşikler oluşturur.

3. Yakma işlemi düşük sıcaklıklarda yapılmalı ve süzgeç kâğıdının tamamen yanması sağlanmalıdır. Aksi takdirde yüksek sıcaklıklarda çökelek ile karbon arasında reaksiyon sonucu ortamdanda fosfor ayrılır ve bu da hataya yol açar.

7.5.6. Çinko Tayini

Çinko için gravimetrik olarak çok değişik tayin teknikleri vardır. Bunların içinde en çok başvurulanı Mg'da olduğu gibi amonyum fosfat ile çinko amonyum fosfat halinde çöktürüp, çinko pirofosfat halinde sabit tartıma getirmektir.



Deneyin Yapılışı: İçinde çinko iyonları bulunan çözeltiye 5 mL derişik HCl ilâve edilir ve ısıtılır. Su ile 50 mL'ye seyreltilir. Buna 5 g NH₄Cl ve 3-4 mL derişik CH₃COOH konur ve su

banyosunda ısıtılır. Sıcak çözeltiye büret veya pipetten karıştırarak 10 mL %10'luk $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ve birkaç damla metil kırmızısı ilâve edilir. 1/3 oranında seyreltilmiş NH_3 damla damla ilâve edilerek bagetle karıştırılır. Renk sarıya döndüğünde çökme tamamlanır. Aşırı NH_3 ilâvesinde çökelek çözünebilir. Meydana gelen çökelek 2 saat su banyosunda bekletilir ve zaman zaman karıştırılır. Olgunlaşan çökelek mavi banttardan süzülür, soğuk su ile 4-5 defa yıkanır. Önce düşük sıcaklıkta sonra 900°C 'ye kadar ısıtılır ve $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ halinde sabit tartıma getirilir ve 0,4291 faktörü ile çarpılarak çinko miktarı bulunur.

7.5.6.1. Çinko Tayini ile İlgili Notlar

1. Çinko amonyum fosfat fazla amonyakta çözüldüğü için çöktürme nötral ortamda yapılmalı ve çökelek su ile yıkanmalıdır. Zira çinko amonyum fosfatın sudaki çözünürlüğü azdır. En iyi çöktürme $\text{pH}=6.6$ 'da gerçekleşir.

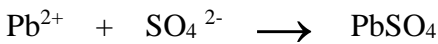
2. Ortama ilâve edilen fazla amonyak çözünürlüğü artıracığından olgunlaştırma işleminin sıcakta yapılması ve tüm fazla amonyağın ortamdaki uzaklaştırılması gerekir.

7.5.7. Kurşun Tayini

Gravimetrik kurşun tayini iki farklı yöntemle yapılabilir.

1. Kurşun sülfat halinde çöktürülüp yine kurşun sülfat halinde sabit tartıma getirmek,
2. Kurşun kromat halinde çöktürülüp kurşun kromat halinde sabit tartıma getirmek.

7.5.8.1. Sülfat metodu



Kurşun çözeltisi üzerine 2–3 damla derişik H_2SO_4 ilâve edilip beyaz dumanlar çıkıncaya kadar ısıtılır. Beher soğutulurken kenarları piset yardımıyla yıkanır. Yıkama suyu 15 mL'yi geçmemelidir. Tekrar beyaz dumanlar çıkıncaya kadar ısıtılır. Tekrar soğutulur ve 50 mL su ilâve edilerek 1 saat dinlendirilir. Dinlendirme esnasında ara sıra karıştırılır. Çökelek süzgeç kâğıdından süzülür. Çökelek %2'lik soğuk H_2SO_4 ile yıkanır. Krozeyle alınarak kurutulur ve yakılır. Yakma esnasında sıcaklık 600°C 'nin üzerine çıkılmamalıdır. Çünkü PbSO_4 800°C 'de bozunmaya başlar. Çökelek sabit tartıma getirilir ve 0,6833 faktörü ile çarpılarak kurşun miktarı bulunur.

7.5.8.2. Kromat Metodu

Kurşun çözeltisinin hacmi yaklaşık 50 mL'ye seyreltilir. Asidik reaksiyon verinceye kadar asetik asit ilâve edilir ve kaynayıncaya kadar ısıtılır. Sonra karıştırılarak damla damla %2'lik kromat çözeltisinden 5-6 mL ilâve edilir. Çökeleğin dibe çökmesi beklenir ve berrak çözeltiye bir

damla kromat çözeltisi damlatılarak çökmenin tamam olup olmadığı kontrol edilir. Çöktürme işlemi tamamsa 10 dakika daha ısıtmaya devam edilir ve durulduktan sonra Gooch krozesinden süzülür. Çökelek sıcak su ile yıkanır ve 110-120°C'de etüvde $PbCrO_4$ halinde sabit tartıma getirilir. Çökeleğin iyi kuruması için etüvde en az 1 saat bekletilir. Sabit tartıma getirilen çökelek 0,6401 faktörüyle çarpılarak kurşun miktarı bulunur.

8. TİTRİMETRİK ANALİZ YÖNTEMLERİ

Konsantrasyonu kesinlikle bilinen bir maddenin (standardın) çözeltisiyle, konsantrasyonu bilinmeyen ve fakat hacmi bilinen bir maddenin çözeltisini kantitatif olarak reaksiyona sokup bilinmeyen konsantrasyonunu hesaplama işlemine **titrimetrik analiz** ya da **titrimetri** denir. Bu analizde kantitatiflik, eşdeğerlik veya ekivalens noktasında titre edicinin mol sayısı ile titre edilenin mol sayısı arasında $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$ şeklinde bir bağıntı vardır. Bu bağıntıda $C_1 \times V_1$ titre edicinin, $C_2 \times V_2$ ise titre edilenin (bilinmeyen numunenin) mol sayısıdır. Bu dört değerden C_1 , V_1 ve V_2 bilindiğinden, bunlar yardımıyla C_2 hesaplanır. Böylece konsantrasyonu bilinmeyen maddenin konsantrasyonu hesaplanır. Maddenin konsantrasyonundan da gerekirse maddenin miktarı veya yüzdesi hesaplanabilir.

Titrimetrik analizde konsantrasyonu kesinlikle bilinen çözeltiye, **ayarlı** veya **standart çözelti** denir. Ayarlı çözelti titre edici olarak kullanılır. Titre edici olarak kullanılan böyle bir çözeltiye **titrant**, titre edilen çözeltiye de **titrant** denir (ya da **analit** de denebilir). Titrant çözeltisi genellikle bir bürete, titre edilenin (analit) çözeltisi de genellikle bir erlene konur.

Titrimetrik analiz üç kısımda incelenir:

1. Volumetrik titrimetri
2. Gravimetrik titrimetri
3. Kulometrik titrimetri

Bu titrimetrik analizlerden en çok kullanılanı volumetrik titrimetridir ve bu laboratuvar kapsamında bu analizle ilgili bilgilere ve bazı uygulamalara yer verilecektir.

8.1. Volumetrik Analiz

Volumetrik analizlerde miktarı bulunacak madde ile tamamen reaksiyona giren ve konsantrasyonu kesin olarak bilinen bir çözeltinin hacmi ölçülür. Analitik kimyada konsantrasyonları kesin olarak bilinen çözeltilere *ayarlı çözeltiler* veya *standart çözeltiler* adı verilir. Bu çözeltilerin litresindeki madde miktarı bellidir.

Standart çözeltiler bir büret yardımıyla miktarı belirlenecek maddenin bulunduğu çözeltiye ilâve edildiği için harcanan miktarları hacim olarak ölçülebilir. Zaten volumetri (hacim ölçme) kelimesi de buradan gelmektedir. Standart çözeltilerin kesin konsantrasyonları bilindiğinden harcanan hacim içerisindeki madde miktarını hesaplamakta oldukça kolaydır. Büretle ilâve edilen ayarlı çözeltiye titrasyon çözeltisi de denir. Titrasyon çözeltisindeki çözünmüş madde ile numune çözeltisindeki aranan madde arasında gözle görünen ani ve belirli bir reaksiyon meydana gelir. Bu

reaksiyondan yararlanarak aranılan madde miktarı şu şekilde tayin edilir; Standart çözeltiden, numune çözelti içindeki maddenin tamamını reaksiyona sokacak kadar ilâve edilir. Kimyasal reaksiyon denklemlerine uygun olarak reaksiyonun sona ermesi, yani titrasyon sonu genellikle indikatörler vasıtasıyla kesin olarak tayin edilir. Reaksiyonun sona erdiği bu noktaya eşdeğerlik noktası denir. Bu noktada sarfedilen titrasyon çözeltilerindeki madde miktarı tayin edilecek madde miktarına karşılık olur. Yani bunlar birbirine eşdeğerdir. Ancak titrasyonda eşdeğerlik noktası deneysel olarak tayin edilemeyen teorik bir noktadır. Bunun yerine fiziksel değişimin gözlemlendiği dönüm noktası belirlenebilir. Titrasyon çözeltisinin konsantrasyonu kesin olarak bilindiğine göre buradan aranan madde miktarı bulunur.

Genel olarak buraya kadar olan işlem titrasyon olarak nitelendirilir.

Bir reaksiyonun volumetrik analizde kullanılabilmesi için şu şartlara uygun olması gerekir.

1. Tayini yapılacak madde ile standart madde arasındaki reaksiyon ani olmalıdır.
2. Reaksiyon belirli olmalı, yani her zaman aynı reaksiyon meydana gelmelidir.
3. Çözeltide bulunan diğer maddelerin reaksiyon gidişini ve analiz sonucunu bozucu etkileri olmamalıdır.
4. Reaksiyon (titrasyon) sonu kesin olarak tespit edilebilmelidir.

Volumetrik metotlar şu esas gruplardan oluşur:

1. Nötralleşme reaksiyonuna dayanan metotlar (asidimetri-alkalimetri)
2. Yükseltgenme-indirgenme (redoks) reaksiyonlarına dayanan metotlar
 - a) Manganometri
 - b) İyodometri
 - c) Kromatometri
 - d) Titanometri vs.
3. Çöktürme reaksiyonuna dayanan metotlar (Arjantometri)
4. Kompleks oluşumuna dayanan metotlar (Kompleksometri)

8.1.1. Volumetride Kullanılan Aletler

Volumetride kullanılan aletler sırasıyla şunlardır:

1. Balon jojeler
2. Büretler
3. Mezürler
4. Pipetlerdir

Balon jojeler: Genellikle konsantrasyonu belli çözelti hazırlanmasında kullanılır. Altı düz ve uzun boyutlu cam balonlardır. İşaret çizgisi belirli bir sıcaklık için belirli bir hacmi gösterir. Hazırlanmak istenen çözelti miktarına ve kullanım amacına göre değişik hacimlerde balon jojeler kullanılır. Ağzıları cam kapaklıdır.

Büretler: Büretler genellikle 12–15 cm çapında 25, 50, 100 mL'lik hacimlerde dibi musluklu cam borulardır. Yukarıdan aşağıya doğru büret hacmine uygun olarak mililitrenin onda birini gösterecek şekilde işaretlenmiştir. Büretin alt kısmı incelik ve buraya çözeltinin kontrollü olarak akıtılmasını sağlayacak bir musluk ilâve edilir. En uç kısmı ise oldukça incelmıştır ve musluklar ayarlanmak suretiyle çözeltinin damla damla akmasına uygundur. Büret içindeki sıvı seviyesinin okunması, çözeltinin cinsine göre değişir. Renksiz çözeltilerde sıvı yüzeyinin alt seviyesi, renkli sıvılarda ise üst seviyesi okunur. Buna rağmen özellikle renksiz sıvıların seviyesinin okunmasında hatalar yapılır. Bu hata çözelti seviyesinin gözle aynı hizaya getirilmemesinden kaynaklanır. Bu hataları ortadan kaldırmak için büretin arka kısmına yarısı beyaz, yarısı siyah bir karton yerleştirilir. Kartonun siyah kısmı aşağıya gelecek şekilde tutularak kartonun siyah beyaz sınırında kolaylıkla okuma yapılabilir.

Kullanılması: Büreti sağlıklı bir şekilde kullanmak için musluklarının devamlı bir şekilde vazelinlenmesi gerekir. Bu işlem musluğun deliğini kapamayacak şekilde yapılmalıdır. Çözeltiler bürete genellikle bir huni yardımıyla ilâve edilir. Büret, içerisine konacak çözelti ile birkaç defa çalkalanmalıdır.

Temizlenmesi: Genellikle temizleme vasıtası olarak kromik asit kullanılır. Kromik asit çözeltisi 15 g teknik $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'ın 100°C 'de 500 mL teknik derişik H_2SO_4 'de çözülmesi ile hazırlanır.

Organik kirlenmeler için aseton ve benzen (yağ) de kullanılabilir. Permanganat çözeltilerinin konulduğu büretler HCl, gümüş nitrat çözeltilerinin konulduğu büretlerde HNO_3 ile temizlenir. Yıkama işlemlerinden sonra bol su ile çalkalanır ve işaret çizgilerine kadar saf su ile doldurularak saklanırlar.

Bazı büretlerin muslukları yağlanmadan ve uzun süre bekletilmeden dolayı kullanılmaz hale gelir. Bu durumda kaynamış muslukların açılması için şu tedbirlere başvurulur.

a) Büretin iç kısmı ısıtılır ve büret elde tutulmak suretiyle musluğun ince tarafından bir tahta ile hafifçe vurulur. Musluk yavaşça döndürülmeye çalışılır.

b) Sadece musluk kısmı sıcak suya batırılarak yukarıdaki işlemler tekrarlanır.

c) Hafif sıcak bazik çözeltiye sokulur.

d) Musluk kısmı hafif isli aleve tutulur ve musluk yavaşça döndürülür.

Bu işlemler yapılırken musluğun çıplak elle tutulmaması, yumuşak bir bez veya havlunun kullanılması önemlidir. Özellikle sert hareketlerden kaçınmak gerekir.

Mezürler: Diğer adıyla ölçü silindirleridir. Değişik hacimlerde olup hassas olarak derecelendirilmişlerdir. Hassaslığı pipet ve bürete göre daha azdır.

Pipetler: Genellikle daha az miktarlardaki çözeltileri diğer kaplara aktarmak için kullanılır. Kullanma amacına göre hassas olarak işaretlenmiş değişik hacimlerde pipetler vardır. Üzerinde yazılan hacim belirli bir sıcaklık içindir. Bu sıcaklığın altında ve üstünde hacim değerinden sapmalar olmaktadır.

8.2. Titrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması ve Ayarlanması

Volumetride en önemli konulardan birisi de çözeltilerin hazırlanmasıdır. Zira titrasyon çözeltisinin (titrant) konsantrasyonunun kesin bilinmesi gerekir. Ayrıca titrasyon için çok derişik ve çok sereltik çözeltilerden de kaçınmak gerekir. Laboratuvarda genellikle 1 ve 0,1 Normal (N) ya da Molar (M) çözeltiler hazırlanır ve kullanılır. Ancak bu laboratuvar uygulamalarında çözeltilerin molar olarak hazırlanması ve ayarlanması konusunda bilgiler ve uygulamalar verilecektir. Normalite, 1L çözeltideki maddenin eşdeğer gram sayısıdır. Molarite ise, 1L çözeltideki maddenin mol sayısıdır. Bir maddenin eşdeğer gramı mol ya da formül kütlelerinin veya element ise atom kütlelerinin etki değerine bölünmesi ile bulunur. Çözeltisi hazırlanacak maddenin ekivalent gramı bu şekilde hesaplanarak hangi konsantrasyonda çözelti hazırlanacak ise buna yetecek kadar madde tartılarak konsantrasyonu belli çözeltiler hazırlanır. Normal çözeltiler hazırlanırken maddelerin tesir değerliklerinin bilinmesi gerekir. Ancak molar çözeltiler hazırlanırken bunu bilmek gerekmez, doğrudan molekül ya da atom ağırlıklarını kullanarak molar çözeltiler hazırlanabilir. Bir maddenin mol gramı değişmediği halde eşdeğer gramı değişebilir. Bir maddenin eşdeğer gramı, büyük ölçüde titrasyonun yapılacağı ortamın pH değerine bağlıdır.

Molar çözeltiler hazırlanırken, çözeltisi hazırlanacak maddenin mol kütlelerinin bilinmesinin yeterli olacağından bahsetmiştik. Örneğin 1 mol NaOH (40 g) saf suda çözülerek 1 L'lik bir çözelti haline getirilirse 1 molar bir çözelti, 0,2 mol NaOH (8 g) saf suda çözülerek 1 L'lik bir çözelti haline getirilirse 0,2 molar bir çözelti elde edilmiş olur ($M = n/V$).

Molariteden normaliteye dönmek için aşağıdaki bağıntı kullanılabilir:

$$N = M \times Td \quad Td: \text{tesir değeri}$$

Ancak birçok sebeplerden dolayı normal ya da molar olarak hazırlanan bu çözeltilerin gerçek konsantrasyonları hesaplanan değerlerle aynı olmaz (primer standart maddelerden hazırlananlar hariç). Bu nedenle yaklaşık konsantrasyonda hazırlanan bu çözeltilerin aşağıda bahsedilen yöntemler kullanılarak ayarlanmaları gerekir.

Standart Çözeltiler: Standart çözeltiler titrimetrik analizin temelini teşkil eder. Bu nedenle, bunların çok iyi ayarlanması ve saklanması gerekir. Standart çözeltiler,

1) Doğrudan

2) Dolaylı

olmak üzere iki şekilde hazırlanır ve ayarlanır.

Doğrudan ayarlama metodunda, hesaplanan miktarda bileşimi ve saflık derecesi kesinlikle bilinen bir *primer standart madde* çok dikkatle tartılır ve ölçülü bir balona alınır. Balonda az saf su ile çözülür ve hacmine kantitatif olarak tamamlanır. İyiçe çalkalandıktan sonra çözelti hazırlanmış olur.

Her kimyasal metot bir *primer standart* (madde) üzerine kurulmuştur. Bir primer standart, çok iyi saflaştırılmış dayanıklı kimyasal bir maddedir. Böyle bir maddeyle standart (konsantrasyonu kesinlikle belli) bir çözelti hazırlanır. Volumetrik metotların doğruluğu çok büyük ölçüde standart çözeltinin doğruluğuna bağlıdır. Standart çözeltiler doğrudan kullanılabilirler gibi, dolaylı olarak da kullanılabilirler. Primer bir standart madde aşağıdaki özelliklere sahiptir:

- 1) Çok saf olmalıdır.
- 2) Genelde hidrat suyu ihtiva etmemelidirler. Zira hidrat suyu içeren maddeler havanın bağıl nemi ile denge halinde bulduklarından hatalara neden olabilirler.
- 3) Titrasyonun yapılacağı çözücüde yeterince çözünmelidir.
- 4) Madde kurutma sıcaklığında bozunmamalı ve kolayca sabit tartıma getirilebilmelidir.
- 5) Tayini istenen madde ile volumetrik reaksiyon şartlarına uygun bir reaksiyon vermelidir.
- 6) Ucuz olmalı ve kolaylıkla temin edilebilmelidir.
- 7) Hava şartlarına karşı dayanıklı olmalıdır.
- 8) Formül kütlesi büyük olmalıdır. Örneğin elimizde saf Na_2CO_3 ve Ti_2CO_3 varsa, formül ağırlığı daha büyük olduğundan Ti_2CO_3 kullanılmalıdır.
- 9) Şayet madde safsızlıklar ihtiva ediyorsa, bu safsızlıklar aranan madde ile reaksiyon vermemelidir.

Bu şartları yerine getiren maddelerin, dolayısıyla primer standart maddelerin sayısı oldukça azdır. Bundan dolayı bazen primer standart madde yerine daha az saf olan bir başka madde de kullanılabilir. Ancak böyle bir durumda maddenin saflık derecesi kesinlikle bilinmeli veya tayin edilebilmelidir.

Dolaylı ayarlama metodu üçe ayrılır:

1. Çözelti, tartımı kesinlikle bilinen bir primer standarda karşı ayarlanır.
2. Çözelti, daha önce hazırlanmış olan başka bir standart çözeltiye karşı ayarlanır.
3. Çözelti, tartımı kesinlikle bilinen bir *sekonder standarda* karşı ayarlanır.

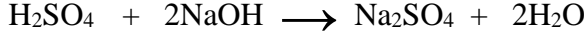
Kendisinden direkt olarak ayarlı çözeltisi hazırlanamayan maddelerden yaklaşık tartımlar alınarak yaklaşık konsantrasyonda çözeltiler hazırlanır. Zira bu maddelerin bileşimleri kesin olarak bilinmediği için istenilen konsantrasyonda çözeltileri hazırlanamaz. Yaklaşık konsantrasyonda hazırlanan çözelti başka bir çözelti ile ayarlanarak, konsantrasyonları kesin belli olan çözeltiler elde edilebilir. Bunun için maddeden alınan yaklaşık bir tartımla belli hacimde çözelti hazırlanır. Bu çözelti konsantrasyonu kesin belli ayarlı bir çözelti veya miktarı kesin belli primer standart bir madde ile ayarlanır. Sekonder standart madde, primer standart maddeden daha az saftır. Ancak yararlanılacak kısmının madde içindeki yüzdesi kesinlikle bellidir. Başka bir deyişle, böyle maddelerde safsızlıklar oldukça fazladır. Ancak yapılan ayarlama işlemine zararlı değildir.

Standart bir çözeltiye veya sekonder standart bir maddeye karşı ayarlanan çözeltilere bazen *sekonder standart çözeltiler* de denir. En iyi çözeltiler primer standart maddelerden hazırlanan çözeltilerdir. Ancak hazırlanacak her standart çözeltinin de primer standardını bulmak mümkün olmaz. Bu nedenle de dolaylı çözelti hazırlama yöntemlerine oldukça fazla başvurulur.

Standart bir çözeltiyle başka bir çözeltinin ayarlanması veya konsantrasyonunun hesaplanması çokça uygulanan bir işlemdir. Böylece kısa yoldan bir çözelti ayarlanabilir. Bunun için aşağıda verilen 6 işlem uygulanır:

- 1) Primer standardın veya standart çözeltinin mmol sayısı hesaplanır.
- 2) Titrasyonda geçen reaksiyonda primer standardın veya standart çözeltinin kaç mmolü, titre edilen analitin kaç mmolüne karşılık geldiği reaksiyon denkleminde hesaplanır.
- 3) Titre edilen analitin mmol sayısı, primer standardın veya standartın mmol sayısına oranlanır (stokiyometrik oran).
- 4) Stokiyometrik oran, primer standardın veya standartın mmol sayısı ile çarpılır.
- 5) 4. maddede bulunan değer, titre edilen analitin mmol sayısına eşit yazılır. Bu eşitlikten analitin (bilinmeyen) konsantrasyonu hesaplanır.
- 6) Konsantrasyonu ve mL'si bilinen maddenin mmol gramından kütlesi hesaplanır.

Örnek: Konsantrasyonu 0,0205 M olan H₂SO₄ çözeltisinden bir behere 30,23 mL alınıyor ve üzerine 1-2 damla metil kırmızısı damlatılıyor. Bu çözelti yeni hazırlanan bir NaOH çözeltisiyle titre ediliyor. Titrasyonda dönüm noktasına kadar 48,52 mL baz kullanıldığına göre NaOH'ın konsantrasyonunu hesaplayınız.



- 1) Stokiyometrik oran = 2 mmol /1 mmol = 2
- 2) Standardın (H₂SO₄) mmol sayısı = 30,23 mL H₂SO₄ x 0,0205 mmol mL⁻¹ H₂SO₄ = 0,6197
- 3) Bu mmol sayısı 2 ile çarpılarak NaOH'ın mmol sayısı bulunur.
- 4) Son olarak mmol sayılarının eşitliği yazılır: mmol NaOH = 2 x 0,6197 = 1,2394

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{2 \times 0.61979 \text{ mmol NaOH}}{48.52 \text{ mL NaOH}} = 0.0255 \text{ mmol mL}^{-1} = 0.0255 \text{ M}$$

Ayarlı Çözeltilerin Saklanması: Bazı ayarlı çözeltilerin, özellikle bazların uzun süre saklanması halinde cam şişelerden çözeltiliye silikat ve alüminat geçerek ayarları bozulur. Böyle çözeltilerin polietilen şişelerde saklanması gerekir. Bazı çözeltiler ise cam üzerine adsorbe olurlar. Bunun yanında ışık etkisi ile bozunabilen AgNO₃, KMnO₄ gibi maddelerin çözeltileri renkli şişelerde saklanmalıdırlar. Eğer madde mikrobiyal bozunmaya uygun ise bu durumda bazı koruyucular eklenebilir. Örneğin, S₂O₃²⁻ 'ün uzun süre saklanması için 1–2 damla kloroform katılır. Çözelti saklama yeri ise sıcaklığın az değiştiği yerler olmalıdır. Sıcak yerde ve ağzı iyice kapatılmamış ortamda saklanan çözeltilerin zamanla buharlaşma nedeniyle derişimleri değiştiğinden ayarları bozulmuş olabilir.

Genel Titrasyon Tekniği: Titrasyonu yaparken gelişi güzel değil, bir takım hususlara dikkat edilerek yapılmalıdır. Çünkü titrasyon esnasında yapılacak hatalar, sonuç üzerine büyük oranlarda yansımaktadır. Titrasyon esnasında dikkat edilmesi gereken bazı hususlar şunlardır:

1. Ölçümler ve çözelti hazırlamaları için kullanılan kaplar hangi sıcaklıkta ayarlanıyorsa o sıcaklıkta kullanılmaktadır. Yani çözelti hazırlama ve ayarlama işlemleri aynı sıcaklıkta yapılmalıdır.

2. Çözelti hazırlanıp ayarlandıktan sonra kabın ağzı sıkıca kapatılarak üzeri etiketlenmeli ve mümkün olduğunca ışıktan korunmalıdır.

3. Çözelti, kullanmadan önce her ihtimale karşı çalkalanmalı ve ondan sonra kullanılmalıdır.

4. Titrant çözeltisi bürete alınmadan önce şayet büret kuru değilse çözelti ile iyice yıkanır ve bu yıkama çözeltisi atılır. Daha sonra yeni çözeltilen aktararak doldurulur.

5. Ana şişeden alınan bir çözelti kullanıldıktan sonra artan miktarı tekrar şişeye geri boşaltılmaz. O nedenle çözeltileri şişelerinden alırken kullanılacak miktarı kadar alınmalı, ziyan ettirilmemelidir.

6. Titrasyon esnasında titrasyon çözeltisi büretten yavaş yavaş ve damla damla akıtılırken, titre edilen çözelti mekanik bir karıştırıcı ile ya da elle devamlı karıştırılmalıdır.

7. Titrasyon sonucu genellikle bir renk değişimiyle gözlenir. Bu renk değişimini tam görebilmek için gün ışığı ile aydınlatılmış yerler seçilmelidir.

8. Büreti kullanırken büretin musluktan sonraki ucunda hava kabarcığı kalmamasına dikkat edilmelidir. Bu hava kabarcığı uygun bir şekilde giderilmelidir.

9. Titrasyon kabının hacmi, titranttan gelecek hacmin yaklaşık iki katı kadar olmalıdır.

10. Titrasyon sonunda titrasyon kabının iç cidarları muhtemel sıçramalara karşı bir pisetle yıkanmalıdır.

11. Titrasyon mümkün olduğunca beyaz bir zemin üzerinde gerçekleştirilmelidir.

8.3. İndikatörler

Bir titrasyonda dönüm noktasını tayin etmek için kullanılan madde ve aletlere *indikatör* denir. İndikatör maddeleri ortama dışarıdan ilâve edilen maddeler olduğu gibi bazı reaksiyonlarda reaksiyona giren ya da çıkan maddelerden birisi de olabilir. Bunlar dönüm noktasını renk değiştirme, çökme vs. gibi değişik şekillerde belli ederler.

Genel olarak i şu gruplar altında toplanabilir:

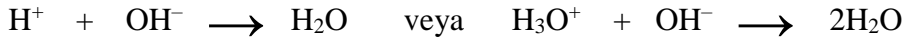
1. **Asit-Baz İndikatörleri:** Ortamın asidik ve bazlığına, kısaca pH'a göre renk değiştiren maddelerdir. Metil oranj, metil kırmızısı, fenol ftalein gibi.
2. **Titrasyona giren maddelerden birinin indikatörlüğü:** Asitli ortamda $KMnO_4$ böyle bir indikatöre örnektir. Çünkü indirgenme ürünü Mn^{2+} renksizdir.
3. **Ortamda teşekkül ettirilen ve ortamda çözünen renkli indikatörler:** Ortama ilâve edilen yardımcı bir madde dönüm noktasından sonra titrasyon maddesiyle renkli bir çözelti verir. Volhard metoduyla gümüş tayininde Fe^{3+} böyle bir indikatördür. Fe^{3+} , SCN^- ile koyu kırmızı bir renk verir.
4. **Ortamda teşekkül ettirilen ve ortamda çözünmeyen renkli indikatörler:** Ortama ilâve edilen yardımcı madde dönüm noktasında titrasyon maddesiyle çözünmeyen renkli bir bileşik verir. Gümüşle klor tayininde ortama ilâve edilen kromat çözeltisi böyle bir indikatördür.
5. **İlk bulanma noktası indikatörleri:** Titrasyon sonunda titrasyon maddesiyle ortamda meydana gelen madde arasında bir çökelek oluşur. Buna ilk bulanma noktası denir.

6. **Adsorpsiyon indikatörü:** Bu tür indikatörler organik molekül veya iyonların adsorplanması esasına dayanır ve adsorplanan madde renkli yeni bir madde verir.
7. **Redoks indikatörleri:** Maddelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin farklı olması prensibine dayanır.
8. **Ekstraksiyon indikatörleri:** Ayrı iki fazda çözünen fakat bu fazların birinde kesin bir renk meydana getiren maddelerin indikatörlüğüne ekstraksiyon indikatörü denir.

8.4. Volumetrik Analiz Uygulamaları

8.4.1. Nötralimetri (Asit–Baz Titrasyonları)

Bilindiği gibi bir asit ile bir baz sulu ortamda karıştırıldığında;



Hidrojen iyonları hidroksit iyonları ile birleşerek suyu oluştururlar. Bu reaksiyona **nötralleşme reaksiyonu** reaksiyonu denir. Başka bir ifade ile bir asitle bir bazdan su ve bir tuz meydana gelmesi olayına **nötralleşme reaksiyonu**, buna dayanılarak yapılan tayinlere de **nötralimetri** denir.

Asitlerin hidrojen iyonları bazların hidroksit iyonları ile nötralleşmesi sonucu çözelti ne asidik ne de bazik özellik gösterir. Ancak bu durum kuvvetli bir asitle yine kuvvetli bir bazın reaksiyonu neticesinde meydana gelen nötr tuz için geçerlidir. Zayıf bir asit ile kuvvetli bir bazın, kuvvetli bir asit ile zayıf bir bazın veya zayıf bir asit ile zayıf bir bazın reaksiyonu neticesinde nötr tuz oluşmaz. Yani, iyonlaşma dereceleri birbirine çok yakın asit ve bazların nötralleşmesinde bu duruma uyulur. Ancak iyonlaşma dereceleri farklı asit ve bazların reaksiyonu neticesinde ise asit ve bazın kuvvetine göre çözelti asidik veya bazik özellik gösterir. Bu durum asit ve bazların titrasyon için uygun olup olmadığı ve indikatör seçimi konusunda önemlidir. Her asit ve bazı nötralimetride kullanabilme imkânı yoktur. Bir asidi ya da bir bazı nötralimetride kullanabilmek için bir takım özelliklere sahip olmaları gerekir:

- 1) Sulu ortamda büyük oranda iyonlaşabilmelidir.
- 2) Hazırlanan seyreltik çözeltilerinde uçucu olmamalıdır.
- 3) Bu çözeltiler havada ve ışıkta bozunmamalıdır.
- 4) Bu çözeltiler kuvvetli indirgen ve yükseltgen olmamalıdır.
- 5) Nötralizasyon sonucu ortamda meydana gelen tuzu suda çözünmelidir.

Volumetride bu şartlara uygun olarak en çok kullanılan asitler şunlardır: Hidroklorik asit (HCl), perklorik asit (HClO₄), asetik asit (CH₃COOH), sülfürik asit (H₂SO₄) ve nitrik asit (HNO₃). Bazlar da; Sodyum hidroksit (NaOH), Potasyum hidroksit (KOH), Sodyum karbonat (Na₂CO₃) ve

Amonyak (NH₃)'tır. Bu asit ve bazların seyreltik ayarlı çözeltileri kolayca hazırlanabilir ve kullanılabilir.

Asit-baz titrasyonlarında bazı hususlara dikkat etmek gerekir:

- 1) Bazik çözeltiler uzun süre cam kaplarda bekletilmemelidir.
- 2) Bazik bir çözelti ile titrasyon yapılmışsa, titrasyondan hemen sonra büret iyice temizlenmeli, içerisinde bazik çözeltinin kalmaması sağlanmalıdır.
- 3) Asit-baz indikatörleri belirli pH aralıklarında renk değiştirdiğinden seçilirken dikkatli olmalı, uygun indikatörü seçmelidir.
- 4) Çözeltiler kapalı kaplarda muhafaza edilmelidir.
- 5) İndikatörler asit ve baz özellikleri gösterdiğinden ortama gereğinden fazla ilâve edilmemelidir.
- 6) Büret her ihtimale karşı titrasyon çözeltisiyle iyice yıkanmalıdır.
- 7) Titrasyon en az iki defa yapılmalı ve bulunan sonuçlar arasında en fazla binde bir-iki fark olmalıdır. Nihai sonuç ise bunların ortalaması alınarak verilmelidir.
- 8) Birden fazla hidrojen iyonu verebilen poliprotik asitlerde her hidrojen iyonu için farklı dönüm noktaları mevcuttur. Bu nedenle her dönüm noktası için ayrı bir indikatör seçilmelidir.

Volumetride kullanılan bazı asit-baz indikatörleri aşağıdaki tabloda verilmiştir:

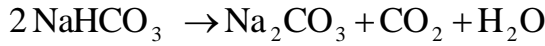
İndikatör	pH aralığı	Asit Rengi	Baz Rengi	İndikatör Derişimi (g/100mL)	Çözücüsü
Timol Mavisi	1.2 – 2.8	Kırmızı	Sarı	0.1	% 95 Etanol
Metil Sarı	2.9 – 4.0	Kırmızı	Sarı	0.5	% 95 Etanol
Bromfenol Mavi	3.0 – 4.6	Sarı	Mavi	0.04	% 20 Etanol
Metil Oranj	3.1 – 4.5	Kırmızı	Sarı	0.1	Su
Bromkrezol Yeşili	3.8 – 5.5	Sarı	Mavi	0.02	% 95 Etanol
Bromfenol Kırmızısı	5.2 – 7.0	Sarı	Kırmızı	0.04	7.8 ml 0.01 N NaOH + su
p-nitrofenol	5.6 – 7.6	Renksiz	Sarı	0.25	% 50 Etanol
Metil Kırmızısı	4.2 – 6.3	Kırmızı	Sarı	0.1	% 95 Etanol
Nitrazin Sarısı	6.0 – 7.0	Sarı	Mavi	0.1	Su
Bromtimol Mavi	6.0 – 7.6	Sarı	Mavi	0.1	% 50 Etanol
Fenol Kırmızısı	6.4 – 8.0	Sarı	Kırmızı	0.1	Su
Nötral Kırmızısı	6.8 – 8.0	Kırmızı	Sarı	0.1	70 ml % 95 Etanol + su
Krezol Kırmızısı	7.2 – 8.8	Sarı	Kırmızı	0.1	Su
Timol Mavi	8.0 – 9.6	Sarı	Mavi	0.1	% 95 Etanol
Fenolftalein	8.3 – 10.0	Renksiz	Kırmızı	1.0	% 50 Etanol
Timolftalein	9.3 – 10.5	Renksiz	Mavi	0.1	% 95 Etanol
Alizarin Sarısı	10.0 – 12.1	Sarı	Viyole	0.1	Su

8.4.2. Asit-Baz Çözeltilerinin Hazırlanması ve Ayarlanması

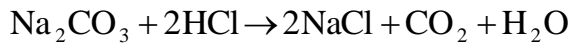
8.4.2.1. 0,1 M HCl Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması

HCl primer standart bir madde olmadığı için önce yaklaşık 0,1 M çözeltisi hazırlanır ve daha sonra primer standart bir maddeye karşı ayarlanır. 0,1 M 100 mL HCl çözeltisi hazırlayabilmek için derişik HCl'den ne kadar alınması gerektiği hesaplanır. Öncelikle 100 mL'lik balon jøjeye bir miktar saf su konur, üzerine hesaplanan hacimde HCl ilâve edilerek tamamen çözünmesi sağlanır ve saf suyla 100 mL'ye tamamlanır.

HCl ayarlanmasında kullanılan primer standart madde Na_2CO_3 'tır. Saf Na_2CO_3 higroskopik olduğundan kullanılmadan önce kapalı bir krozede yarım saat kadar $260\text{--}270^\circ\text{C}$ 'ye ayarlı bir etüvde tutulur. Şayet kimyaca saf Na_2CO_3 bulunmazsa bunu saf NaHCO_3 kullanarak hazırlamak mümkündür. Bunun için 5 g civarında NaHCO_3 bir krozeye alınarak 1–1,5 saat $260\text{--}270^\circ\text{C}$ 'de etüvde tutularak Na_2CO_3 'a dönüştürülür.



Gerek saf Na_2CO_3 gerekse NaHCO_3 'tan elde edilen Na_2CO_3 ısıtma işleminden sonra desikatör içinde saklanır ve tartılırlar. Bu şekilde hazırlanmış Na_2CO_3 'tan 0,1000 g'lık numuneler tartılarak 250 mL'lik erlenlere alınır ve 25 mL saf suda çözülür. Bu çözeltiliye birkaç damla metil oranj indikatörü veya karışık indikatör (metil kırmızısı ve metilen mavisi karışımı) damlatılarak 0,1 M HCl ile titre edilir. Titrasyon esnasında erlen sağ elle tutularak çalkalanırken, büretin musluğu sol elle açılır ve damlalar halinde asit çözeltisi ilâve edilir. Çözelti renginin soluk portakal rengi olmasıyla büretteki titrant daha da yavaş damlatılır. Son damlada görülen portakal kırmızı renk (karışık indikatörde ise yeşil olması) titrasyonun sona erdiğini gösterir. Bu noktada büretteki asit çözeltisinin seviyesi dikkatle okunur ve kaydedilir. İşlem iki ya da üç kez tekrarlanır. Titrasyonda;



reaksiyonu olduğundan 2 mol asit 1 mol bazla reaksiyona girer. Na_2CO_3 'ın moleköl kütlesi $106,00 \text{ g mol}^{-1}$ 'dir.

Na_2CO_3 'ın tartılan kütlesinin 0,1000 g olduğunu ve bu miktarı titrasyonda tamamen nötralleştirmek için 18,05 mL asit çözeltisi sarfedilmişse, asitin gerçek molaritesini şu şekilde bulabiliriz:

$$(0,1000 \text{ g} / 106,00 \text{ g mol}^{-1}) \times 1000 = 0,9432 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3$$

Reaksiyon denkleminde 1 mmol Na_2CO_3 'a karşılık 2 mmol HCl reaksiyona girmiştir. Buna göre;

0,9432 mmol Na₂CO₃ 2 katı HCl tüketecektir.

mmol HCl = 2 × 0,9432 mmol Na₂CO₃ = 1,8868 mmol

1,8868 mmol HCl = V_{HCl} × M_{HCl}

1,8868 mmol HCl = 18,05 mL × M_{HCl}

M_{HCl} = 0,1045 mmol mL⁻¹ yani HCl'nin gerçek molaritesi **0,1045 M** dır.

8.4.2.2. 0,1 M NaOH Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması

NaOH ve KOH gibi çok higroskopik bazlar havada bırakıldıklarında nem ve CO₂ absorbe ederler. Bu nedenle hidroksit parçacıklarının yüzeyi sodyum karbonatla kaplanır. Bu nedenle NaOH çözeltilerinin karbonatsız olması gerekir. Karbonatsız sodyum hidroksit çözeltileri bazı yöntemler uygulanarak hazırlanabilir. Yaklaşık 1 g NaOH 250 mL lik bir balonjode bir miktar saf su ile çözülür ve saf su ile 250 mL ye tamamlanır. Böylece yaklaşık 0,1 M NaOH çözeltisi hazırlanmış olur. Ayarlanması için ya primer standart bir maddeye veya ayarlı bir asit çözeltisine karşı titre edilir ve gerçek molaritesi bulunur. Genellikle ayarlı HCl çözeltisi bu maksatla kullanılır. İndikatör olarak da metil oranj ya da karışık indikatör kullanılabilir. NaOH çözeltisinin rengi değişinceye kadar ayarlı HCl ile titre edilir. Titrasyon sonunda;

$$M_{\text{baz}} \times \text{mL}_{\text{baz}} = M_{\text{asit}} \times \text{mL}_{\text{asit}}$$

bağıntısından molarite bulunur.

İçeriğindeki HCl ve NaOH miktarı bilinmeyen test örneklerinin analizi için ayarlanan çözeltiler kullanılır.

Asit-baz titrasyonlarından faydalanarak yapılan tayinlere nötralimetri demiştik. Ayarlı bir baz çözeltisiyle asit miktarı tayinine **asidimetri**, ayarlı bir asit çözeltisiyle baz tayinine **alkalimetri** denir.

8.4.3. Örnek Analizi

Öncelikle size verilen örneklerin asit mi baz mı olduğunu belirleyerek not edin. Daha sonra hazırlayıp ayarladığımız asit veya baz çözeltilerinden birini kullanarak örneğinizin içerdiği asit veya baz miktarını hesaplayarak rapor edin.

8.4.3.1. Sirkede Asetik Asit (CH₃COOH) Tayini

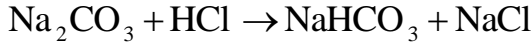
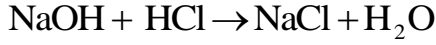
Öncelikle 25 mL sirke örneği bir balon jode alınır ve saf su ile 250 mL'ye tamamlanır. Bu çözeltilerden alınan 50 mL'lik (veya 5 mL) kısım 250 mL'lik bir erlene alınır ve üzerine 1-2 damla fenolftaleinden damlatılır. Çözeltinin rengi pembe oluncaya kadar ayarlı NaOH ile titre edilir.

Titrasyonun bir kaç defa tekrarlanır ve iki titrasyon arasında 0,05 mL'den fazla fark olmamasına dikkat edilir. Harcanan baz hacmini kullanarak sirke içindeki asetik asit miktarı %(a/h) olarak hesaplanır.

8.4.3.2. NaOH – Na₂CO₃ Karışımının Analizi

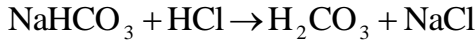
Karışımı içeren örnek, hacmi yaklaşık 20 mL olacak şekilde saf suyla seyreltilir ve fenol ftalein indikatöründen 5 damla damlatılır. Ayarlı HCl çözeltisi ile renk kırmızıya dönünceye kadar titre edilir ve sarfiyat okunur (A mL). Aynı erlen üzerine 5 damla metil oranj indikatörü ilâve edilerek oluşan sarı renk yine aynı ayarlı HCl çözeltisi ile kırmızıya dönünceye kadar titre edilir ve sarfiyat okunur (B mL).

İlk titrasyonda NaOH'ın ve Na₂CO₃'ün NaHCO₃'e kadarki titrasyonu gerçekleşir:



Dolayısıyla harcanan HCl hacmi hem NaOH'i nötralleştirmek hem de Na₂CO₃'ün birinci nötralleşmesi ile NaHCO₃'a dönüşmesi için harcanan hacimdir (A mL) ve eşdeğerlik noktası pH>7'de gözlenir.

İkinci titrasyonda ise Na₂CO₃ dan oluşan NaHCO₃'ün titre edilmesidir (B mL) ve aşağıdaki reaksiyon ile karbonik asite dönüşür. Bu dönüşümün eşdeğerlik noktası pH<7' de gözlenir.



$$(\text{mmol Na}_2\text{CO}_3) = (\text{mmol NaHCO}_3) = B \times M_{\text{HCl}} \quad \text{ve}$$

$$(\text{mmol NaOH}) = (A-B) \times M_{\text{HCl}}$$

Bu verilerden faydalanılarak numunedeki NaOH ve Na₂CO₃ miktarları hesaplanır.

8.5. Yükseltgenme - İndirgenme (Redoks) Titrasyonları

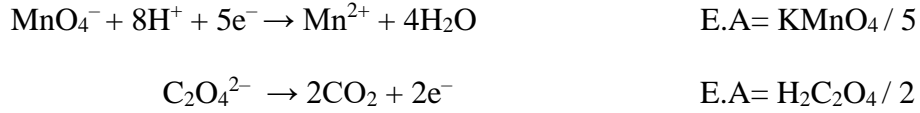
Yükseltgenme-indirgenme (redoks) titrasyonları, eklenen titrant ile çözelti ortamındaki bir grup indirgen veya yükseltgen iyonun elektron alışverişine dayalı volumetrik bir analiz yöntemidir. Bu tür titrasyonların başarılı olabilmesi için titre edilen ortamdaki iyonların tamamının belli bir yükseltgenme basamağında olması şarttır. Bunu temin edebilmek için genellikle ikinci bir indirgen veya yükseltgen reaktif öncelikle ortama eklenir. Örnek olarak bir demir filizi veya alaşımı incelenirse, asitte çözüldüğü zaman ortamda Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonları olacaktır. Titrasyonun başarılı olabilmesi için ortamda sadece Fe³⁺ veya Fe²⁺'nin var olması gereklidir. Titrasyon öncesi ortama

eklenecek indirgen (tamamını Fe²⁺'ye dönüştürmek için) veya yükseltgen (Fe³⁺'e dönüştürmek için) reaktifler özenle seçilirler. Bu reaktiflerin istenilen yükseltgenmeyi gerçekleştirecek kadar kuvvetli ancak asıl titrasyonu etkilemeyecek kadar da zayıf olması istenir.

Redoks titrasyonlarında en çok kullanılan titrant çözeltileri ise **permanganat** (MnO₄), **dikromat** (Cr₂O₇²⁻), **seryum(IV)** (Ce⁴⁺), **bromat** (BrO₃⁻), **iyodat** (IO₃⁻); iyodimetrik yöntemlerde **tiyosülfat** (S₂O₃²⁻) çözeltileridir.

8.5.1. İndirgenme–Yükseltgenme Reaksiyonlarında Eşdeğer Kütle

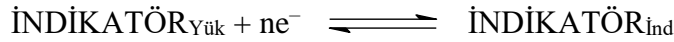
Bu tür titrasyonlara katılan bir maddenin eşdeğer kütlesi (E.A), formül kütlelerini, bir mol maddenin aldığı veya verdiği elektron sayısına oranlayarak bulunur. Bazı örnek hesaplamalar aşağıda verilmiştir.



8.5.2. İndirgenme – Yükseltgenme Titrasyonlarında Kullanılan İndikatörler

Bu tür titrasyonların dönüm noktasında renk değiştiren indikatörlerin ortamda reaktant derişimi tükendikten sonra eklenen titrantın fazlasıyla indirgenmesi veya yükseltgenmesi gerekir. Ancak KMnO₄ titrasyonlarında olduğu gibi bazı titrasyonlarda ayrıca bir indikatör eklenmesi de gerekemeyebilir. Titrantın kendisi bir indikatördür. Bazı titrasyonlarda ise diğer grup titrasyon indikatörleri kullanılır. Örneğin, iyodimetrik veya iyodometrik titrasyonlarda indikatör nişasta çözeltilisidir. Redoks titrasyonlarında kullanılan indikatörlerde aranan özellikler:

1. Belli bir yükseltgenme potansiyelinde olan ani renk değişimi göstermesi,



2. İndikatör yükseltgenme potansiyelinin, dönüm noktasında titrant ve reaktif arasındaki reaksiyonun eşdeğerlik potansiyeline çok yakın olması,
3. Reaksiyonun tersinir olması,
4. ($\pm 0,059 / n$) volt içinde renk değişimini tamamlaması gerekir.

8.6. Permanganatla Yapılan Titrasyonlar (Manganometri)

Potasyum permanganat redoks titrasyonlarında en çok kullanılan maddelerden biridir. Bunun başlıca nedenleri; permanganat iyonunun,

- Kuvvetli bir yükseltgen olması ve zayıf indirgenleri bile yükseltmesi,
- Eşdeğerlik (ekivalens) noktasının tespiti için ayrıca bir indikatöre ihtiyaç göstermemesi, başka bir deyişle, indikatör görevini de kendisinin görmesi,
- Ucuz olması ve kolaylıkla temin edilebilmesidir.

Ancak bu üstün yönlerinin yanında,

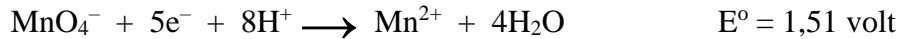
- Dayanıklı olmaması,
- Üniversal bir iyon olan klorürü yükseltmesi gibi iyi olmayan yönleri de vardır.

Permanganat çözeltisi uzun süre bekletildiğinde, sıcak ortamda ya da ışığa maruz bırakıldığında yapısından oksijen ayrışıp kahverengi MnO_2 'ye bozunur. Bu sebeplerden dolayı permanganat primer standart olarak bulunmaz ve hazırlanan çözeltisi primer bir standarda karşı ayarlanır. Permanganat çözeltisi hazırlandıktan sonra da renkli şişelerde saklanmalıdır.

8.6.1. Permanganat Reaksiyonları

Permanganat iyonu indirgenlerle reaksiyona girdiği zaman çeşitli yükseltgenme basamaklarına indirgenir. İndirgenmede ortamın pH'sının rolü büyüktür. Permanganatın çeşitli ortamlardaki reaksiyonları aşağıdakiler gibidir:

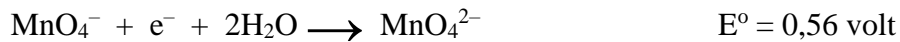
- Kuvvetli asidik ortamlarda (0,10 M sülfürik asit ve daha derişik),



- Zayıf asidik, zayıf bazik ve nötral ortamlarda,



- Kuvvetli bazik ortamlarda (1M sodyum hidroksit ve daha derişik),



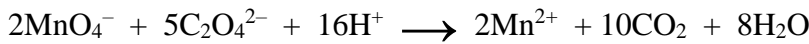
Permanganat iyonu koyu mor renkli olduğundan, özellikle derişik asitli ortamlarda yapılan titrasyonlarda dönüm noktası çok kolay tespit edilir. Çok seyreltik çözeltileri ile bile çalışma imkânı tanır (10^{-5} N). Bir damla permanganat renginin 20–30 saniye solmadan ortamda kalması, dönüm noktasına gelindiğini gösterir.

8.6.1.1. 0,02 M Permanganat Çözeltisinin Hazırlanması Ve Ayarlanması

Potasyum permanganatın mol kütlesi 158,07'dir. Yaklaşık 0,02 M 1L çözeltisini hazırlamak için; $0,02 \times 158,07 = 3,161$ g KMnO_4 gereklidir. Ancak daha sonra primer bir standarda karşı ayarlanacağı için yaklaşık 3,2 g kadar permanganat tartılır, az suda çözülür ve 1L'ye tamamlandıktan sonra kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Kaynatılmadan bu sıcaklıkta yaklaşık yarım saat bekletildikten sonra üzeri saat camı ile kapatılır ve bir gece bekletilir. Ertesi gün cam pamuğundan süzülerek teşekkül eden MnO_2 ve diğer katı parçacıklar uzaklaştırılır. Çözelti renkli ve kapalı bir şişede saklanır.

Yaklaşık 0,02 M olarak hazırlanan permanganat çözeltisini ayarlamak için primer standart madde olarak $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , KI, Ag, demir tel, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kullanılabilir. Burada sodyum okzalit ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ile ayarlanması anlatılacaktır. Sodyum okzalit higroskopik (nem çekici) değildir ve kristal suyu da içermez. Saklanması sırasında herhangi bir bozunma da olmaz. Bu nedenle kıymetli bir üniversal primer standart maddedir. Yaklaşık molaritede hazırlanan permanganatı ayarlama için her ihtimale karşı 105°C 'de etüvde 1,5–2 saat kadar kurutulmuş sodyum okzalattan hassas olarak 0,1–0,15 g civarında üç ayrı tartım alınarak ayrı ayrı erlenlere konur. Tartımlar yaklaşık 50 mL saf suyla çözülür ve 10 mL 3 M H_2SO_4 ilâve edilir. Su banyosunda 60°C 'de iyice karıştırılarak $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın tamamen çözünmesi sağlanır. Okzalitli çözeltiye katalizör olarak küçük bir parça MnSO_4 kristali atılır. Daha sonra KMnO_4 çözeltisi bürete dikkatlice aktarılır, mL seviyesi kaydedildikten sonra titrasyona başlanır.

Başlangıçta ilk damlaların rengi yavaş kaybolurken titrasyon sonuna doğru rengin kaybolması yavaşlar. Bundan sonra titrasyona daha dikkatle devam edilir. Son damlanın rengi kaybolmadan bir sonraki damla ilâve edilmez. Şayet 30 saniye içerisinde renk kaybolmuyorsa titrasyon tamamlanmış demektir. Büretten son sarfiyat okunur ve başlangıçtaki mL seviyesinden çıkartılarak titrasyonda harcanan net hacim bulunur. Uzun süre bekleme ile erlendeki permanganat rengi kaybolur. Bunun çeşitli nedenleri vardır. Önemli olan mor rengin yaklaşık 30 saniye süreyle sabit kalmasıdır. Titrasyon esnasında meydana gelen reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Dönüm noktası yanlışlıkla geçilirse, permanganatın fazlası ayarlı demir(II) çözeltisi ile geri tire edilerek doğru sonuca varılabilir. Yukarıdaki reaksiyon denkleminde yararlanarak permanganatın gerçek molaritesi bulunabilir. Örneğin tartılan okzalitin 0,1445 g olduğunu ve titrasyon sonunda permanganat sarfiyatının 21,0 mL olduğunu farzedelim. Buradan;

$$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 134,0 \text{ g mol}^{-1} \quad 0,1445 \times 1000 = 144,5 \text{ mg okzalit}$$

$$144,5 \text{ mg} / 134,0 \text{ g mol}^{-1} = 1,078 \text{ mmol okzalit}$$

Reaksiyona bakıldığında, 2 mol manganata karşı 5 mol okzalat reaksiyona girmiştir. Dolayısıyla permanganatın mmol'ü,

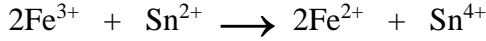
$$1,078 \text{ mmol} \times (2/5) = 0,431 \text{ mmol'dür. Buradan da,}$$

Permanganatın gerçek molaritesi; $M = 0,431 \text{ mmol} / 21,0 \text{ mL} = \mathbf{0,0205 \text{ molar}}$ olarak bulunmuş olur.

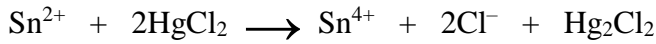
8.6.2. KMnO₄ ile Demir Tayini

En çok başvurulan metot Zimmermann-Reinhard metodudur. Metot genellikle ortamda bol klorür iyonu bulunduğu zaman uygulanır. Daha önce de belirtildiği gibi, permanganatın klorür iyonlarını yükseltgemesi gibi bir mahzuru vardır. Bu mahzurun giderilmesi için Zimmermann-Reinhard metodu kullanılır.

Fe³⁺ iyonlarını içeren gerçek bir numunede manganometrik demir tayini için orijinal numuneden belli bir hacim (15–20 mL) alınır ve ısıtılır. Ortamdaki Fe³⁺ iyonlarının tamamen Fe²⁺'ya indirgenmesi için sıcak çözeltiye damla damla kalay(II) klorür çözeltisi ilâve edilir. Damlatma işlemine çözeltilin FeCl₃'ten kaynaklanan sarı rengi kayboluncaya kadar devam edilir. İndirgeme işlemi,



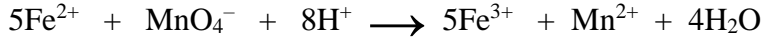
Reaksiyonu gereğince gerçekleşir. Renk kaybolduktan sonra iki damla daha SnCl₂ çözeltisi ilâve edilir. Çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulur. Ortamdaki fazla SnCl₂'ü uzaklaştırmak için çözeltilin üzerine 10 mL %5'lik HgCl₂ çözeltisi aniden dökülür.



Reaksiyonu gereği Sn²⁺ yükseltgenir ve reaksiyonu bozucu etkisi yok edilir. Hg₂Cl₂'nin ise sudaki çözünürlüğü çok az olduğundan ayrı bir faz halinde titrasyona iştirak etmez. Ancak HgCl₂ ilâvesi ani olarak ilâve edilmelidir. Zira reaksiyonun yavaş olması halinde Hg²⁺ iyonları metalik civaya kadar indirgenebilir. Metalik civa da Fe³⁺'ü Fe²⁺'ye indirgediğinden hataya neden olur. Bu nedenle ortama başlangıçta bol miktarda HgCl₂ ilâve edilir. Bu ilâve ile ortamda ipek parlaklığında beyaz bir Hg₂Cl₂ kalomeli teşekkül eder. Şayet bu kalomel rengi siyah veya gri ise indirgeme işlemi yapılmamış demektir. Çözelti dökülerek işlem yeniden tekrarlanır.

Beyaz kalomel teşekkül etmişse bu çözelti 100 mL su ve 25 mL Zimmermann-Reinhard çözeltisi bulunan erlene aktarılır ve kap birkaç defa yıkanarak yıkama suları da erlene aktarılır. Bu çözelti bol miktarda MnSO₄, H₂SO₄ ve H₃PO₄ ihtiva ettiğinden, bol miktardaki Mn²⁺ iyonları permanganatın yükseltgenme potansiyelini düşürür ve bunun sonucunda ortamdaki klorür

iyonlarının yükseltgenmesi güçleşir. Fosfat iyonları da Fe^{3+} iyonları ile renksiz $Fe(PO_4)_2^{3-}$ kompleksini oluşturarak Fe^{3+} 'nın Cl^- iyonları ile verdiği sarı renkli $FeCl_2^-$ kompleksinin oluşumunu önler ve böylece titrasyon sonunun rahat görünmesini sağlar. Sonra büretteki 0,02 M $KMnO_4$ ile titre edilir. Titrasyon sonu ortamdaki permanganat renginin kaybolmasından anlaşılır. Sarfiyat ve bilinen değerlerden orijinal numunedeki toplam demir miktarı gram ya da yüzde cinsinden hesaplanır. Fe^{3+} ile permanganat arasında aşağıda reaksiyon meydana gelir:



Bu reaksiyon denkleminde yararlanarak hesaplamalar yapılır.

Örnek: Bir demir numunesinden alınan 0,4200 g'lık bir tartım içindeki demir çözülerek tamamı Fe^{2+} 'ya indirgendikten sonra 0,02 M $KMnO_4$ çözeltisiyle titre ediliyor ve 42,4 mL sarfiyat okunuyor. Buna göre numunedeki demir yüzdesini bulunuz.

$0,02 \text{ mol L}^{-1} \times 42,4 \text{ mL} = 0,848 \text{ mmol}$ permanganat. Reaksiyon denkleminde,

$0,848 \text{ mmol} \times 5 = 4,24 \text{ mmol } Fe^{2+}$ Buradan,

$4,24 \text{ mmol} \times 0,05585 = 0,2368 \text{ g Fe}$

$\% Fe = (0,2368 \times 100) / 0,4200 = \mathbf{56,38}$ bulunur.

8.6.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

HgCl₂ çözeltisi: 5,0 g $HgCl_2$ alınır saf suda çözülerek 100 mL'ye tamamlanır (%5'lik çözelti).

SnCl₂ çözeltisi: 1,5 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 10 mL 3M HCl'de çözülür. En iyisi $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 'yu önce yarı yarıya seyreltilmiş HCl ile ısıtarak çözüp sonra 10 mL ye saf su ile tamamlanır. Soğukta çözünme güç olduğundan yavaş yavaş ısıtılarak çözülür.

Zimmermann-Reinhard çözeltisi: 3 g $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ 15 mL suda çözülür. Çözme işleminden sonra süzme genellikle iyi netice verir. Bu çözeltiye 7 mL der. H_2SO_4 ve 7 mL der. H_3PO_4 ve 18 mL saf su ilâve edilir ve karıştırılır.

8.7. İyodometrik Titrasyonlar

Ayarlı iyot çözeltisiyle yapılan titrasyonlara **iyodimetrik titrasyonlar**, ortama konan iyodürün bir yükseltgenle yükseltgenmesi sonucu açığa çıkan iyodun ayarlı indirgen bir madde ile titre edilmesi suretiyle bir yükseltgenin tayin edilmesine de **iyodometrik titrasyonlar** denir. Kısaca söylemek gerekirse, iyodun doğrudan reaksiyona girdiği titrasyonlara iyodimetrik, dolaylı olarak reaksiyona girdiği titrasyonlara da iyodometrik titrasyonlar adı verilir.

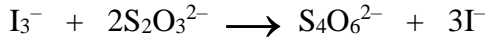
İyot bilindiği gibi yükseltgen bir maddedir ve karşısındakini yükseltirken kendisi de iyodür iyonuna indirgenir.



Ancak iyot suda çok az çözüldüğünden, iyot çözeltisi yerine iyodun KI'de çözülmesiyle elde edilen *triiyodür çözeltisi* kullanılır. Bu nedenle ayarlı iyot çözeltileri KI'de çözülerek elde edilir.



İyot çözeltisi hazırlanırken ortamdaki iyodürün konsantrasyonu oldukça yüksek olmalıdır. İyodun E° yükseltgenme potansiyeli birçok maddenin yükseltgenme potansiyeli arasında olduğundan, MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H_2O_2 , Ce^{4+} , IO_3^- gibi iyonlar asidik ortamda iyodürü iyoda yükseltirken, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HSO_3^- , H_3AsO_3 , H_2S , Sn^{2+} gibi iyonlar ve moleküller de nötral ortamda iyodu iyodüre indirger. İyodun veya triiyodürün (I_3^-) tiyosülfatla verdiği reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Yukarıda da bahsedildiği gibi iyotla ilgili tayinlerde iki metot vardır:

1. Direkt metot
2. Endirekt metot

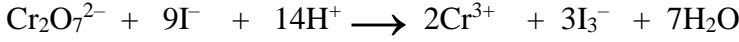
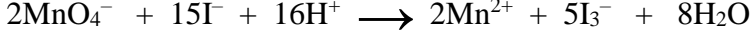
8.7.1. Direkt Metot

Bu metotta reaktif olarak doğrudan iyot çözeltisi kullanılır. Reaksiyon süresince damlatılan iyot çözeltisindeki iyodun koyu esmer rengi kaybolur. Reaksiyon sonunda ise (madde tamamen yükseltgendikten sonra) son damla çözeltiyi sarıya boyar ve bu şekilde titrasyon sonu gözlenir. Ancak bu zayıf bir renk olduğundan genellikle bir indikatöre ihtiyaç duyulur. İyodimetricte en çok iyot ile koyu mavi bir absorpsiyon bileşiği veren “nişasta” kullanılır. Dönüm noktasında son damla ortamdaki iyotla koyu mavi bir renk meydana getirir. Veya iyot çözeltisinin koyu mavi rengi kaybolana kadar titrasyona devam edilir.

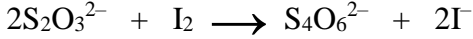
Burada analizi yapılacak numune renksizse (yani titre edilecek numune), dönüm noktasında triiyodürün (I_3^-) ortamı renklendirmesi ana prensiptir. Dönüm noktasında bir damla fazla iyot çözeltisi ortamı renklendirmeye yeter. Fakat yukarıda da söylendiği gibi nişasta indikatörü kullanarak koyu mavi bir renk oluşturup dönüm noktası daha net gözlenir.

8.7.2. Endirekt Metot

Endirekt metotla yapılan titrasyonlarla yükseltgen maddeler tayin edilir. Bu amaçla yükseltgenin bulunduğu çözelti iyice asidik yapıldıktan sonra ortama bol miktarda potasyum iyodür ilâve edilir. Ortamda iyot açığa çıkar ve iyodürün fazlasıyla triiyodür verir. Buna;

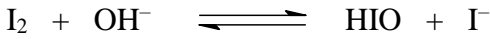


reaksiyonları örnek verilebilir. Ortama bol miktarda KI ilâve edildiğinden I^- 'ün bir kısmı, tayini yapılacak yükseltgen maddeye eşdeğer miktarda yükseltgenir, bir kısmı da ortamda kalır. Böyle reaksiyonlarda açığa çıkan iyot ayarlı tiyosülfat çözeltisiyle titre edilir. Tiyosülfatla ortamda açığa çıkan iyot arasında,

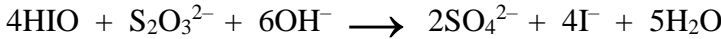


reaksiyonu meydana gelir. Reaksiyon en iyi zayıf asitli (asetik asit) ortamda cereyan eder. Ancak bu her zaman mümkün olmaz. Çünkü bazı maddelerin (permanganat, kromat gibi) indirgenmesi kuvvetli asidik ortamda yapılır. Böyle bir ortamda tiyosülfatın bir kısmı H_2SO_3 haline dönüşerek bozunur. Ortamda bulunma ihtimali olan bazı oksitler de bu reaksiyonu bozar. Reaksiyon ortamından O_2 'i uzaklaştırmak için ortama bir miktar bikarbonat ilâve edilir.

Ortamın bazik olması da çok zararlıdır. Çünkü bazik ortamda iyot *dismütasyon*'a uğrayarak,



şeklinde çözünür. Meydana gelen *hipoyodür asidi* veya *iyot hidroksit* tiyosülfatı,



reaksiyonu gereği tamamen yükseltger. Bu nedenle ortamın bazik olmamasına dikkat edilir.

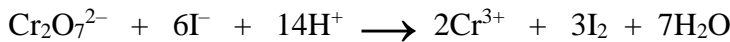
Nişasta Çözeltisinin Hazırlanması: İki türlü nişasta vardır: Birincisi α -amiloz, ikincisi β -amiloz'dur. Bunlardan iyotla koyu mavi renk vereni β -amiloz'dur. α -amiloz ise iyotla soluk kırmızı bir renk verir. Nişasta çözeltisi hazırlamak için nişasta birkaç damla su ile ilk önce hamur haline getirilir. Bu hamur kaynamış saf suda karıştırılarak çözülür. Çözelti 15-20 dakika soğumaya bırakıldıktan sonra, kabın üstünde kalan berrak kısım üstten aktararak alınır ve bir kaptaki muhafaza edilir. Ancak bu çözelti her zaman (günde bir) taze hazırlanmalıdır. Çünkü çözelti bakterilerin üremesi için çok uygun bir ortam olduğundan çabucak bozunur.

8.7.3. 0,1M Sodyum Tiyosülfat Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması

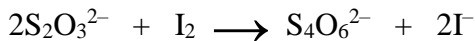
Tiyosülfat çözeltisi sodyum tiyosülfattan hazırlanır. Genellikle pentahidratı ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) halinde bulunan bu madde, kolaylıkla su kaybettiğinden ve bakteriyel bozunmaya uğradığından, primer standart olarak pek kullanılmaz. Onun için başka bir primer standarda veya çözeltiye karşı ayarlanması gerekir. Bu amaçla kullanılan başlıca standartlar $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KIO_3 ve saf bakırdır. Kullanılan başlıca çözeltiler ise KMnO_4 ve I_2 çözeltileridir. Gerek potasyum bikromat ve gerekse potasyum iyodat hem sıcaklığa dayanıklıdır, hem de higroskopik değildir.

Yukarıda da bahsedildiği gibi sodyum tiyosülfat kolaylıkla bozunabildiği için hazırlanırken dikkatli olmak ve ayarlandıktan sonra da sık sık kontrol etmek gerekir. 0,05 M 250 mL tiyosülfat çözeltisi hazırlamak için $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'dan yaklaşık 1,26 g alınır, saf suda çözülür ve balon jodede 250 mL'ye saf suyla tamamlanır. Tiyosülfat çözeltisi kolaylıkla bozunduğundan, muhafaza etmek için çözeltiye 0,05-0,1 g kadar sodyum karbonat veya 0,1 g boraks ya da 1-2 damla kloroform ilâve edilir. Çözelti primer standart potasyum bikromatla titre edilerek ayarlanır.

Primer standart olarak kullanılacak $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ önce etüvde $180\text{--}200^\circ\text{C}$ 'de 1 saat kadar bekletilerek kurutulur. Buradan hassasiyetle tartılmış olan 0,10–0,15 g civarındaki miktarlar titrasyon erlenine alınır. 20 mL saf su ile çözülerek üzerine 1-2 g KI ve 40 mL 1 M HCl ilâve edilerek karıştırılır. Erlenin üzeri kapatılarak (saat camı veya temiz bir kâğıt ile) karanlık bir yerde 3–5 dakika bekletilir. Sonra bürettedeki ayarlı bikromat çözeltisiyle iyodun bir kısmı titre edilir. Titrasyonun sonuna varmadan ortama 3-4 mL kadar taze nişasta çözeltisi ilâve edilir. Titrasyona mavi rengin açık yeşile dönmesine kadar devam edilir. Bundan sonra bilinen bağıntılardan tiyosülfat çözeltisinin molaritesi bulunur. Bikromatla iyodür arasında,



reaksiyonu cereyan eder. Açığa çıkan iyot tiyosülfatla titre edilir. Titrasyon esnasında da tiyosülfatla iyot arasında,



reaksiyonu oluşur. Bu reaksiyonda 2 mol tiyosülfatla 1 mol iyot reaksiyona girer. İki reaksiyondaki stokiometrik oranlardan tiyosülfatın gerçek molaritesi tayin edilir.

Örneğin; bikromattan 0,1223 g tartıldığını ve titrasyon sonunda da 22,3 mL tiyosülfat sarfedildiğini düşünelim:

$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 294,54 \text{ g mol}^{-1}$$

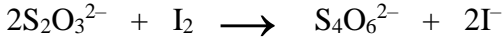
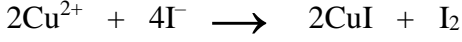
$$\text{Bikromatın mmol sayısı} = 0,1223 / 0,29454 = 0,4152 \text{ mmol}$$

Tiyosülfatın mmol sayısı = 0,4152 mmol × 6 = 2,4913 mmol (stokiyometrik oranlardan)

Tiyosülfatın molaritesi, M = 2,4913 mmol / 22,3 mL = **0,1117 molar**

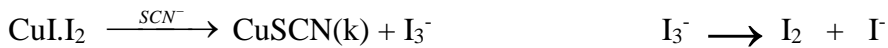
8.7.4. İyodometri ile Bakır Tayini

İyodometri ile bakır tayininde temel reaksiyonlar;



şeklinde. Ortamda teşekkül eden I_2 ayarlı tiyosülfat ile titre edilir ve stokiyometrik oranlardan Cu miktarı tayin edilir. Tayin hafif asidik ortamda daha iyi sonuç verir. Ama nötral ortamda da yapılabilir.

Orijinal numune 15 mL'ye seyreltilerek üzerine bir çökme oluncaya kadar 1M Na_2CO_3 çözeltisi damla damla ilâve edilir. Sonra 1-2 damla asetik asit ilâvesi ile çökelek çözülür ve çözeltiliye 0,2 g kadar KI konularak ışıksız bir yerde 3-5 dakika bekletilir. Koyu sarı renkli çözeltilinin rengi hafif sarı oluncaya kadar ayarlanmış sodyum tiyosülfat çözeltisiyle titre edilir. Renk sarıya döndüğünde 1-2 damla kadar nişasta çözeltisi ilâve edilerek mavi rengin kayboluşuna kadar titrasyona devam edilir. Bu noktadan sonra CuI 'ün adsorbe ettiği iyodu serbest hale getirmek ve daha doğru netice almak için titre ettiğimiz çözeltiliye 0,2 g kadar KSCN veya NH_4SCN ilâve edilir. Koyu sarı renk beyazlaşmaya kadar titrasyona devam edilir. Kaydedilen sarfiyattan ve yukarıdaki denklemlerdeki stokiyometrik oranlardan bilinmeyen numunedeki Cu miktarı tayin edilir.



$$\dots \text{ mg Cu}^{2+} = (\text{V}_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times \text{M}_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}) \text{ mmol} \times (63,54 \text{ mg}) / 1 \text{ mmol Cu}^{2+}$$

Örnek: Bir bakır filizi içindeki bakır tayininde numuneden alınan 1,400 g'lık bir tartım çözüldükten sonra 0,0500 M tiyosülfat çözeltisinin 48,8 mL'si ile titre ediliyor. Buna göre filizdeki Cu yüzdesi nedir?

$$(48,8 \times 0,0500) \text{ mmol} \times (63,54 \text{ mg}) / 1 \text{ mmol Cu}^{2+} = 155,0 \text{ mg Cu}^{2+}$$

$$\% \text{ Cu} = [(155,0 \text{ mg Cu}^{2+}/1000) \times 100] / 1,400 = \mathbf{11,1}$$

8.7.5. İyodimetri Ve İyodometride Dikkat Edilmesi Gereken Bazı Hususlar

1. Titrasyonlar soğukta yapılır. Aksi halde,

- İyodun buharlaşması artar,
- Oksijenle iyodür arasındaki reaksiyon hızlanır ve iyot açığa çıkar.

- Nişasta indikatörünün rengi zayıflar ve dönüm noktasının tayini zorlaşır.
 - Nişasta indikatörü iyodun büyük kısmı titre edildikten sonra ortama ilâve edilir. Çünkü, Erken ilâve edildiğinde, nişasta uzun süre asitli ortamda kalacağından hidroliz olur ve indikatör olma özelliğini kaybeder.
 - Nişasta iyot ve iyodürle fazlaca kompleks verir ve iyodun titrasyonu güçleşir. Renk kaybolur ve tekrar oluşur.
2. İyodometrik titrasyon devamlı karıştırarak veya çalkalayarak yapılır.
 3. Titrasyonun yapılacağı ve iyodürden iyotun açığa çıkarılacağı erlen karanlıkta bekletilir. Çünkü iyodürden ışığın etkisiyle iyot açığa çıkar.
 4. İyot çözeltileri organik maddelerle, özellikle lastik, mantar veya bir plastikte temas ettirilmemelidir.
 5. Azot oksitleri, NO ve NO₂ buharlarından sakınılmalıdır. Bu gazlar, iyodürden önemli miktarda iyot açığa çıkarır.

8.8. Çöktürme Titrasyonları

Volumetrik çöktürme yöntemleri, titre edilen ve titre eden maddelerin (analit ve titrant), reaksiyona sokulmasıyla az çözünen bir tuzun oluşumuna dayanır. Bu yöntemin analiz amacıyla kullanılabilmesi için;

1. Çökelen maddenin çözünürlüğü az olmalı ve dolayısıyla eşdeğerlik noktasında reaksiyonun tamamlanma derecesi yüksek olmalıdır.
2. Çökeltme reaksiyonu hızlı olmalı ve çabuk dengeye gelmelidir.
3. Birlikte çökme, iyon hapsetme veya adsorpsiyon gibi sonucu etkileyecek olaylar olmamalıdır.

İlke olarak bu özellikleri taşıyan her çöktürme reaksiyonu, titrimetrik amaçla kullanılabilir. Ayrıca reaksiyonun bittiğini gösteren bir indikatör de olmalıdır. Titrant olarak potasyum ferrosiyanür, kurşun nitrat, kurşun asetat, baryum klorür, sodyum klorür çözeltileri kullanılarak çinko, sülfat, molibdat, fosfat, oksalat, civa(I) iyonları kantitatif olarak tayin edilebilir. Ancak çöktürme titrasyonları denince akla daha çok gümüş nitratın kullanıldığı ve klorür, bromür ve iyodür tayinleri gelir.

8.8.1. Çöktürme Titrasyonlarında Kullanılan İndikatörler

Çöktürme titrasyonlarında kullanılan indikatörler oldukça değişiktir. Bunlardan bazıları eşdeğerlik noktasının hemen ötesinde çözünürlüğü az olan rengi farklı ikinci bir çökelek, bazıları çökelek yüzeyinde adsorpsiyon sonucu yüzey rengi değişimi, bazıları ise renkli çözeltiler oluşturur.

İndikatör–titrant reaksiyonu, titrasyon reaksiyonundan sonra başlamalıdır. Bunun için indikatör reaksiyonunun denge sabiti, titrasyon reaksiyonunun denge sabitinden küçük olmalıdır.

$$K_d = \frac{1}{K_{\text{çç}}}$$

Ani renk değişimi (keskin dönüm noktası) için kullanılan çözeltinin çok seyreltik olmaması gerekir. Renk değişimi reaktifin veya analitin p değerinin belli bir aralığında görülmelidir. Renk değişimi titrasyon eğrisinin eşdeğerlik bölgesinde ortaya çıkmalıdır.

Tablo. Çöktürme Titrasyonlarında Kullanılan İndikatörler

İndikatör	Kullanıldığı Çöktürmeler	Dönüm Noktasındaki Renk Değişimi
Fluorescein	Ag ⁺ ile Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ ve SCN ⁻	Sarı – yeşil → pembe
Dikloro Fluorescein	Ag ⁺ ile Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ ve SCN ⁻	Sarı – yeşil → kırmızı
Eosin	Ag ⁺ ile Br ⁻ , I ⁻ ve SCN ⁻	Pembe → kırmızı
Rhodamin 6G	Ag ⁺ ile Br ⁻	Pembe → kırmızı

8.9. Arjantometri

Çöktürme titrasyonlarının en tipik uygulamaları, çözünürlüğü çok düşük olan gümüş tuzlarının oluşumuna dayanır. Ayarlı gümüş nitrat çözeltisinin kullanıldığı (ya primer standart gümüş nitrattan ya da saf gümüşün nitrik asitte çözülmesinden veya saflığından şüphe edilen gümüş nitrat çözeltisini, primer standart sodyum klorüre karşı ayarlanmasından elde edilir) titrasyon reaksiyonlarına *arjantometrik titrasyonlar*, bu reaksiyonların kullanıldığı yöntemlere *arjantometrik yöntemler* denir.

Arjantometrik yöntemlerle daha çok anyonların tayini yapılır ve tayini yapılan başlıca anyonlar:

1. Halojenürler,
2. Çift yüklü bazı anyonlar,
3. Bazı yağ asitleri,
4. Merkaptanlar (R–SH),
5. Tiyosiyonat iyonu (SCN⁻)

8.9.1. Ayarlı 0,1 M Gümüş Nitrat Çözeltisinin Hazırlanması ve Saklanması

Primer standart özellikte gümüş nitrat tuzu satın alınabilir. Molekül kütlesi büyüktür ve suda kolay çözünür. Organik maddelerden, güneş ışığından ve tuzu pahalı olduğu için gereksiz kullanımlardan sakınılmalıdır.

Cam kapaklı tartım kabına 17,0 g gümüş nitrat alınıp, kapaksız olarak 100–110°C’de 1 saat kadar etüvde ısıtıldıktan sonra desikatörde soğutulur. Isı ile bozduğundan daha uzun süre ısıtılmamalıdır. Bu esnada renkteki açılma çok önemli değildir. Soğutulan maddeden 0,1 mg duyarlılıkta 16,9920 g kadar gümüş nitrati tarttıktan sonra 1 L’ lik balon jode az saf suda çözülür. Daha sonra balon joje çizgisine kadar saf suyla doldurulur. Böylece 0,1 M gümüş nitrat çözeltisi elde edilir. Gümüş nitratin saflık derecesinden emin olunmadığı hallerde, sodyum klorür ile ayarlanır.

Dikkat !!! Gümüş nitrat çözeltisi ışık geçirmeyen kaplarda saklanmalıdır. Çünkü organik maddelerle indirgenerek veya güneş ışığında fotokimyasal bozunma sonunda metalik gümüş açığa çıkabilir.

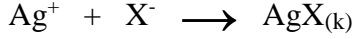
8.9.2. 0,1 M Sodyum Klorür Çözeltisinin Hazırlanması

Sodyum klorür çok saf olarak (%99,9) elde edilebilir. Yalnız biraz nem çekicidir. Bundan dolayı, 250-350°C’de kurutulduktan sonra kullanılır. Anılan sıcaklıkta kurutulduktan sonra, bundan 5,8460 gram alınarak 1 L’lik balon jode konur. Önce az saf suda çözülür, daha sonra litreye tamamlanır. Böylece tam 0,1 M NaCl çözeltisi elde edilmiş olur. Gümüş nitrat saf olmadığı zaman bu çözeltiyle ayarlanır.

8.9.3. Adsorpsiyon İndikatörleri, Fajans Metodu

Özellikle halojenürler ve tiyosiyonat bu yöntemle titre edilir. Bu indikatörlerle dönüm noktasının hemen ötesinde çökeleğin yüzeyinde bir renk değişikliği meydana gelir. Adsorpsiyon indikatörleri genellikle anyondur. Bunlardan en çok kullanılan fluorescein, difluorescein ve eosin (0,1 g eosinin 100 mL %70’lik alkolde veya 0,1 g sodyum tuzunun 100 mL suda çözülmesiyle elde edilir) zayıf asidik bir maddelerdir.

Bu indikatörler bir çöktürme titrasyonunda eşdeğerlik noktası yakınında işlem görür ve sadece bir renk değişimi ile değil aynı zamanda rengin çözeltiden katıya (veya tersi) geçmesi ile sonuçlanır. Çünkü eşdeğerlik noktasında çökeleğin yüzey yükü değişmektedir. Fajans metodunda çöken madde koloidal yapıda olmalı ve çökelek kendi iyonlarını şiddetle adsorplamalıdır. İndikatör de adsorplanan iyonun karşı tabakadaki iyonu olmalıdır. İndikatör Ag^+ ile çökelek vermemelidir. Halojenürler X^- ile gösterilirse, ayarlı bir gümüş nitrat çözeltisiyle titrasyonları esnasında;



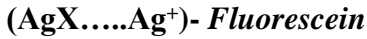
kolloidal çökeleği meydana gelir. Bu çökeleğin özgül yüzeyi çok büyük olduğundan eşdeğerlik noktasına kadar ortamda daha çok,



adsorpsiyonu olduğundan indikatör anyonu çökelek üzerine adsorplanamaz. Eşdeğerlik noktasından sonra ortama ilâve edilen gümüş iyonunun fazlasını hemen adsorbe eder ve



bileşiği meydana gelir. Bu adsorpsiyon bileşiği ortama ilâve edilmiş olan fluorescein ile renkli



kompleks bileşiğini verir (anyon ve katyondan ileri gelen dönüm noktasında pembe renk oluşumu ile çökelek yüzeyine adsorpsiyon). Renklenmenin şiddeti;

1. Ortamdaki $\text{AgX} \dots \text{Ag}^+$ derişimine,
2. Ortamdaki indikatör anyonunun derişimine,
3. Ortamdaki $(\text{AgX} \dots \text{Ag}^+)^-$ Fluorescein bileşiğinin çözünürlük çarpımına bağlıdır.

Bileşiğin meydana gelebilmesi için ortamın gereğinden fazla asidik olmaması gerekir. Çünkü fluorescein asidik bir madde olup fluoresceinat iyonuna dönüşür. Ortam gereğinden fazla asidik olursa, denge sola kayar ve yukarıda verilen renkli kompleks meydana gelemez (yeterli fluoresceinat iyonu olmadığından). Ortam bazik olduğu zaman da Ag^+ iyonu AgOH veya Ag_2O halinde çöker.

Bu metotla F^- iyonu, AgF tuzunun suda çözünürlüğü çok fazla olduğundan, tayin edilemez. Klor tayininde diklorofluorescein belirtecinin kullanılması daha uygun olur. Çünkü AgCl 'ün adsorplama kabiliyeti öteki gümüş halojenürlere göre en azdır.

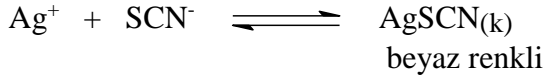
Gümüş halojenürler gün ışınlarına çok duyarlı olduklarından, böyle titrasyonların gün ışınlarının doğrudan geldiği yerlerde yapılmaması gerekir. Aksi halde gri ve hatta siyah renkli çökelekler (metalik gümüş) meydana gelir. Böyle durumlarda dönüm noktası gözetlenemez.

Not: Bu tip titrasyonlarda diğer bir önemli etken de sıcaklıktır. Sıcaklık yüksek olmamalıdır. Çünkü, yüksek sıcaklıkta çökeleklerin kolloidal hale geçme özelliği azalır dolayısıyla bunların da indikatörü adsorplama yeteneği azalır.

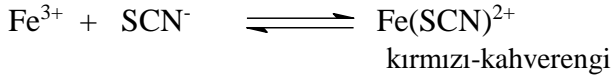
İndikatör çökelek yüzeyinde reaksiyona girdiğinden, yüzeyin mümkün olduğunca geniş olması istenir. Bunun için titrasyon yaparken, mümkün olduğunca küçük parçacık oluşturacak şartlarda çalışılmalıdır. Küçük parçacıklar aynı hacimdeki büyük parçacıklara göre daha fazla yüzeye sahiptir. Bu şartlar, gravimetrik analizde gereken şartların tam aksidir. Çünkü gravimetrik analizde büyük ve kolay süzülebilir tanecikler olması istenir. Düşük elektrolit derişimleri, taneciklerin bir araya gelmelerini önleyerek, küçük parçacık oluşumunu sağlar.

8.9.4. Demir(III) İyonu, Volhard Metodu

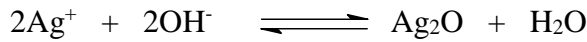
Potasyum veya amonyum tiosiyanat ile gümüş titrasyonu için geliştirilmiş bu yöntem sonraları halojen tayinlerinde “dolaylı” titrasyon şeklinde kullanılmıştır. Dolaylı titrasyon ile halojen tayininde halojen çözeltisine önce aşırı miktarda standart gümüş nitrat konur ve gümüş halojenür çöker. Daha sonra gümüş iyonlarının fazlası standart bir tiosiyanat çözeltisi ile geri titre edilerek tayin edilir.



Eşdeğerlik noktası ortama eklenen demir(III) iyonunun bir indikatör gibi davranarak (indikatör olarak demir amonyum şapı kullanılır) tiosiyanat ile verdiği kırmızı-kahverengi demir(III) tiosiyano kompleksi ile belirlenir. Titrasyon esnasında ortamda bulunan $\text{AgSCN}_{(k)}$ bol miktarda Ag^+ iyonu adsorbe eder ve bu ancak uzun süre çalkalamakla bertaraf edilebilir. O halde çözeltide ilk renklenme olunca, hemen reaksiyonun sonuna gelindiği sanılmamalı ve çökelek devamlı çalkalanmalıdır. Son damla tiosiyanat ile meydana gelen renk uzunca bir süre kalmalıdır.



Volhard metodunda 0,2 M’ dan fazla indikatör konsantrasyonunun Fe^{3+} ün sarı renginden dolayı tiosiyanat kompleksinin renginin gözlenmesini zorlaştıracak kadar çözeltiliye renk verdiği bulunmuştur. Bu yüzden Fe^{3+} ün daha düşük konsantrasyonlarda olduğu belirlenmiştir. Titrasyon seyreltik nitrik asitli ortamda yapılmalıdır. Aksi halde,



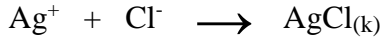
reaksiyonuna göre oluşan gümüş oksit çözünmez ve hata getirir. Ayrıca Fe^{3+} iyonları da $\text{Fe}(\text{OH})_3$ halinde çöker. Ayrıca karbonat, okzalit ve arsenat gibi iyonlar asidik ortamda (nötral ortamda çok az çözünen gümüş tuzları oluşturdukları halde asidik ortamlarda oluşturmazlar) bozucu etki yapmazlar.

8.9.5. Kromat İyonu; Mohr Metodu

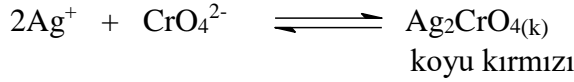
Br^- , Cl^- ve CN^- kromat indikatörü yanında gümüş nitratla tayin edilebilirler. Dönüm noktası koyu kırmızı (tuğla kırmızısı) renkli az çözünen Ag_2CrO_4 ’ın meydana gelmesinden anlaşılabilir. İndikatör az çözünen renkli bir tuzdur. Ama ortamda konsantrasyonu az olduğundan (100 mL çözeltide 0,005 g’ dan fazla potasyum kromat bulunmamalıdır) eşdeğerlik noktasına (pratikte dönüm noktası) gelmeden renkli Ag_2CrO_4 , çözünürlüğü beyaz renkli AgCl ’ünkinden daha büyük

olduğundan, AgCl'ün (AgBr de olabilir) çökmesi sona ermeden çökmez. Kromat indikatörü tek yönlüdür. Bununla ancak ayarlı AgNO₃ çözeltisi ile Cl⁻ belirlenmesi yapılabilir yani ayarlı Cl⁻ çözeltisi ile Ag⁺ belirlenmesi yapılamaz.

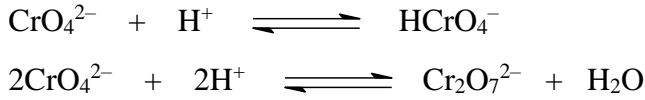
Oldukça koyu sarı renkli [CrO₄²⁻] = 6,6×10⁻³ M'dan büyük olduğu zaman kromat iyonu dönüm noktasını görmeye engel olur ve tuğla kırmızısı çökeleği görmek oldukça güçleşir. Bundan dolayı çökme başlamadan önce gümüş nitratın aşırısı gerekir. Gümüş kromatın görünmesine yetecek miktarda da reaktifin aşırısı ilâve edilmelidir. Bu iki faktör Mohr metodunda (0,1 M'dan daha düşük reaktif konsantrasyonlarında önemli olan) pozitif hata verir ki; bu klorür içermeyen bir kalsiyum karbonat süspansiyonunun titrasyonundan ibaret bir tanık deneyi veya gümüş nitrat çözeltisini primer standart sodyum klorüre karşı ayarlamakla giderilebilir.



Dönüm noktası reaksiyonu;

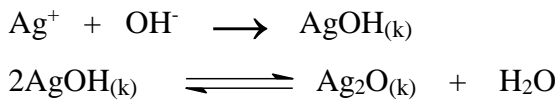


Titrasyonda Ag₂CrO₄'ın istenilen noktada çökmesi için ortamın pH'ı da önemli rol oynar. Ortamın asitliği arttıkça;



reaksiyonları gerçekleşirken oluşan Ag₂Cr₂O₇'ın çözünürlüğü, Ag₂CrO₄'ın çözünürlüğünden daha büyük olduğundan, çökelek meydana gelmesi için daha çok Ag⁺ iyonunun olması, yani daha çok AgNO₃ sarfiyatı ve bu da daha çok hata demektir. Bu metotla klorür tayini yaklaşık nötral (pH=6,5-10) ortamda yapılır (ortama NaHCO₃ veya boraks eklenir).

Daha yüksek pH değerlerinde gümüş hidroksit ve gümüş oksit oluşur. Bu da çok zararlı olur.



Mohr metoduyla oluşan AgF tuzunun sudaki çözünürlüğü büyük olduğundan florür iyonu analizi ve iyodür iyonu da, kromat iyonunun iyodürü iyoda yükseltgemesi ve AgI'ün sarı renkli olması nedeniyle tayini yapılamaz.

8.9.6. Mohr Metoduyla Klorür Tayini

1. **Analiz edilecek örnek katı ise:** 100-110°C’de 1 saat kadar kurutulmuş, nötral klorür numunesinden dikkatlice tartılmış 0,05 g kadarı, 100 mL’lik bir balon jodede oda sıcaklığında çözüldükten sonra hacmi tamamlanır.

2. **Analiz edilecek örnek çözelti ise:** Örnek 100 mL balon jodede su ile seyreltilir.

3. Hazırlanmış olan AgNO₃ çözeltisi primer standart NaCl’e (ya da KCl) karşı ayarlanarak gerçek derişimi bulunur.

4. Örnek çözeltisinden bir erlen içine alınan 25 mL’lik kısmına spatül ucu kadar NaHCO₃ (ortam pH’ını 6,5-10 yapmak üzere) eklenerek gaz çıkışı bitene kadar beklenir.

5. 1-2 mL %5’lik K₂CrO₄ yanında numunenin titrasyonu, çözeltinin devamlı karıştırılması ve damla damla gümüş nitrat ilâvesi ile yapılır.

Dikkat: Reaksiyonun sonuna doğru, damlanın düştüğü yerde oluşan eden kırmızı çökeleğin kaybolması çok yavaş olur. Onun için kap iyice çalkalanır ve ikinci damla düşmeden kırmızı çökeleğin çözünmesi sağlanır. Ag₂CrO₄’ın çözünürlüğü sıcaklıkla arttığından titrasyon oda sıcaklığında yapılmalıdır

6. Renk değişikliğinin devamlı ve hafif farklı olduğu ana kadar titrasyona devam edilir. Bu değişikliği fark etmek için ilk olarak “**Kör Deneme**” yapmak faydalı olur. Bu amaçla içinde titrasyonun yapıldığı erlenin bir benzerinin içine 25 mL saf su, bir damla %5’lik potasyum kromat ve çözeltiye bulanıklık vermek üzere bir miktar da klorürsüz kalsiyum karbonat ilâve edilir. Farklı bir renk elde edilinceye kadar gümüş nitrat ile titre edilerek hacmi (V_k) olarak kaydedilir (genellikle 0,1 mL).

7. Bilinmeyen çözeltinin rengi, titrasyon sonunda kör deneme erlenindeki rengi tutuncaya kadar titre edilir ve kör deneme için sarf edilen bürette okunan miktar toplamdan çıkarılır.

8. Sonucu g Cl⁻ olarak;

$$? \text{ g Cl}^- = (V_d - V_k) \text{ ml AgNO}_3 \times \frac{\dots \text{ mol AgNO}_3}{1000 \text{ ml AgNO}_3} \times \frac{1 \text{ mol Ag}^+}{1 \text{ mol AgNO}_3} \times \frac{1 \text{ mol Cl}^-}{1 \text{ mol Ag}^+} \times \frac{35,457 \text{ g Cl}^-}{1 \text{ mol Cl}^-}$$

bağıntısından hesaplanır.

8.9.6.1. Bozucu Etkiler

1. Ortamda alüminyum, demir, bizmut, kalay gibi iyonlar varsa, hidroksit halinde, baryum, kurşun gibi iyonlar varsa renkli kromat halinde çökerler.

2. Gümüşle az çözünen tuz veren fosfat, arsenat, sülfid, oksalat, karbonat gibi anyonlar da çok zararlıdır.

8.9.7. Volhard Metoduyla Klorür Tayini

8.9.7.1. 0,1M Potasyum Tiyosiyanat (Potasyum Rodanür) Çözeltisinin Hazırlanması

Primer standart olarak bulunabilen potasyum tiyosiyanatın (veya amonyum tiyosinat da primer standart olarak kullanılabilir) ayarlı çözeltisinin hazırlanması için 4–6 g civarında KSCN bir tartım kabına alınarak 100–110°C’de 2 saat kadar ısıtılır. Bir desikatör içinde soğutulan maddeden 2,45 g KSCN bir miktar saf suda çözülüp 250 mL’ye tamamlanır.

Ayarlanması: 25 mL gümüş nitrat çözeltisi erlene koyularak yaklaşık 100 mL’ye seyreltilir. 5 mL 6 M HNO₃ ve 5 mL demir amonyum şapı indikatörü* eklenir. Erlendeki gümüş çözeltisi, titrant olarak kullanılan KSCN çözeltisiyle dönüm noktasında oluşan FeSCN²⁺ kompleksinin kırmızı-kahverengi renginin bir dakika kalıcı olduğu noktaya kadar titre edilir.

* **İndikatör çözeltisi;** 10 gram demir amonyum şapı (NH₄Fe(SO₄)₂ 12H₂O) bileşiğinin 100 mL 6 M HNO₃ çözeltisinde çözülmesiyle hazırlanır. HNO₃ çözeltisinin kullanım amacı, Fe(III) iyonlarının hidrolizini engellemek ve çözeltiyi berraklaştırarak dönüm noktasını daha iyi gözlemleyebilmek içindir. Aksi halde Fe(OH)₃ çöker.

1. Örnek alma Mohr yönteminde olduğu gibidir.
2. Gümüş nitratın fazlası (~ 10 mL hacmi tam olarak not ederek) eklenir.
3. Çözeltiye sırasıyla 5 mL 6 M HNO₃, 5 mL 0,5 M demir amonyum şapı ve 5 mL klorür içermeyen nitrobenzen eklenir. Kuvvetlice çalkalanır.
4. Ortamdaki Ag⁺ iyonunun fazlası ayarlı KSCN çözeltisi ile, oluşan FeSCN²⁺ kompleks bileşiği renginin (çalkalamakla değişmeyen) 1 dakika kadar kalıcı oluncaya dek titre edilir.
5. Sonucu g Cl⁻ olarak;

$$? \text{ g Cl}^{-} = \left(V_{\text{ml AgNO}_3} \times \frac{1}{1000 \text{ ml AgNO}_3} - V_{\text{ml KSCN}} \times \frac{\dots \text{ mol KSCN}}{1000 \text{ ml KSCN}} \times \frac{1}{1 \text{ mol KSCN}} \right) \times \dots \text{ mol AgNO}_3 \times \frac{35,457 \text{ g Cl}^{-}}{1 \text{ mol AgNO}_3}$$

bağıntısı ile verilir.

Dikkat: Nitrobenzen tehlikeli bir madde olduğundan, kullanırken dikkatli olmak gerekir. Buharlarının solunması veya cilde teması zehirlenme yapabilir. Cilt üzerine dökülürse sabun ve sıcak su ile iyice yıkanmalı, üzerine sıvı dökülen giysiler de değiştirilip yıkanmalıdır.

8.9.7.2. Fajans Metoduyla Klorür Tayini

Fajans metoduyla klorür tayini, nötral veya zayıf asitli ortamda, fluorescein* veya daha iyisi diklorofluorescein (adsorpsiyon indikatörleri) kullanılarak yapılır. Hangisi kullanılırsa kullanılsın dönüm noktası, yeşil-sarı çözelti içindeki beyaz çökeleğin aniden hafif kırmızıya (gül pembesi) dönmesiyle anlaşılır. İndikatör olarak feno-safranin boyar maddesi de kullanılabilir.

***Fluorescein Çözeltisi:** 0,2 g fluoresceinin 100 mL %70'lik alkolde çözülmesiyle elde edilir. Bunun için maddenin sodyum tuzu da kullanılabilir.

Bu metot 0,005–0,05 M arasındaki klorür numunelerinde iyi sonuç verir.

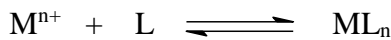
1. Örnek alma Mohr yönteminde olduğu gibidir.
2. İndikatörden her 10 mL Cl⁻ örneği için 2 damla numune çözeltisine damlatılır.
3. Direkt güneş ışığından uzakta ayarlı gümüş nitrat çözeltisi ile damla damla ve devamlı çalkalayarak, rengin gül pembesi oluncaya kadar titre edilir.
4. Sonucu g Cl⁻ olarak aşağıdaki bağıntı ile verilir.

$$? \text{ g Cl}^- = V_d \text{ ml AgNO}_3 \times \frac{\dots \text{ mol AgNO}_3}{1000 \text{ ml AgNO}_3} \times \frac{1 \text{ mol Ag}^+}{1 \text{ mol AgNO}_3} \times \frac{1 \text{ mol Cl}^-}{1 \text{ mol Ag}^+} \times \frac{35,457 \text{ g Cl}^-}{1 \text{ mol Cl}^-}$$

8.10. Kompleksometrik Titrasyonlar

Kompleks teşekkülü üzerine kurulmuş olan titrasyonlara **kompleksometrik titrasyonlar** denir. Lewis asit/baz tanımına göre, kompleksleşme temelde bir asit/baz reaksiyonu, kompleksometrik titrasyonlar da asit/baz titrasyonlarıdır. Böyle titrasyonlarda titre edici (titrant) olarak bir veya birkaç Lewis asidiyle ortaklaşılacak elektron çifti bulunan ayarlı maddeler kullanılır. Bir veya birkaç Lewis asidiyle paylaşılacak elektron çifti bulunan maddelere **ligandlar** denir. Kompleksometrik titrasyonlarda titre edilen (analit, titrand) genelde bir metal katyonudur. Bu bakımdan titrasyon sonunda meydana gelen bileşiklere **koordinasyon bileşikleri** de denir. Koordinasyon bileşiği veren her metal katyonunun kendine has bir *koordinasyon sayısı* vardır. Yükseltgenme basamağı veya yükü +2 olan bir metal katyonunun koordinasyon sayısı 4 veya 6 olabilir.

Mⁿ⁺ metal iyonu, L yüksüz bir ligand olmak üzere genel bir kompleksleşme dengesi aşağıdaki gibi gösterilir:



Ligantlar inorganik ve organik ligantlar olmak üzere ikiye ayrılır. İnorganik ligantların en çok iki yerinde elektron çifti verici grubu bulunurken, organik ligantların 6-7 yerinde bile elektron

çifti verici grubu bulunabilir. İnorganik ligandlara H_2O , Cl^- , CN^- , NH_3 , organik ligandlara da EDTA, $H_2NCH_2CH_2NH_2$, $RCHNH_2COOH$, $RCOCOR$, $H_2CNH_2COO^-$ örnek verilebilir.

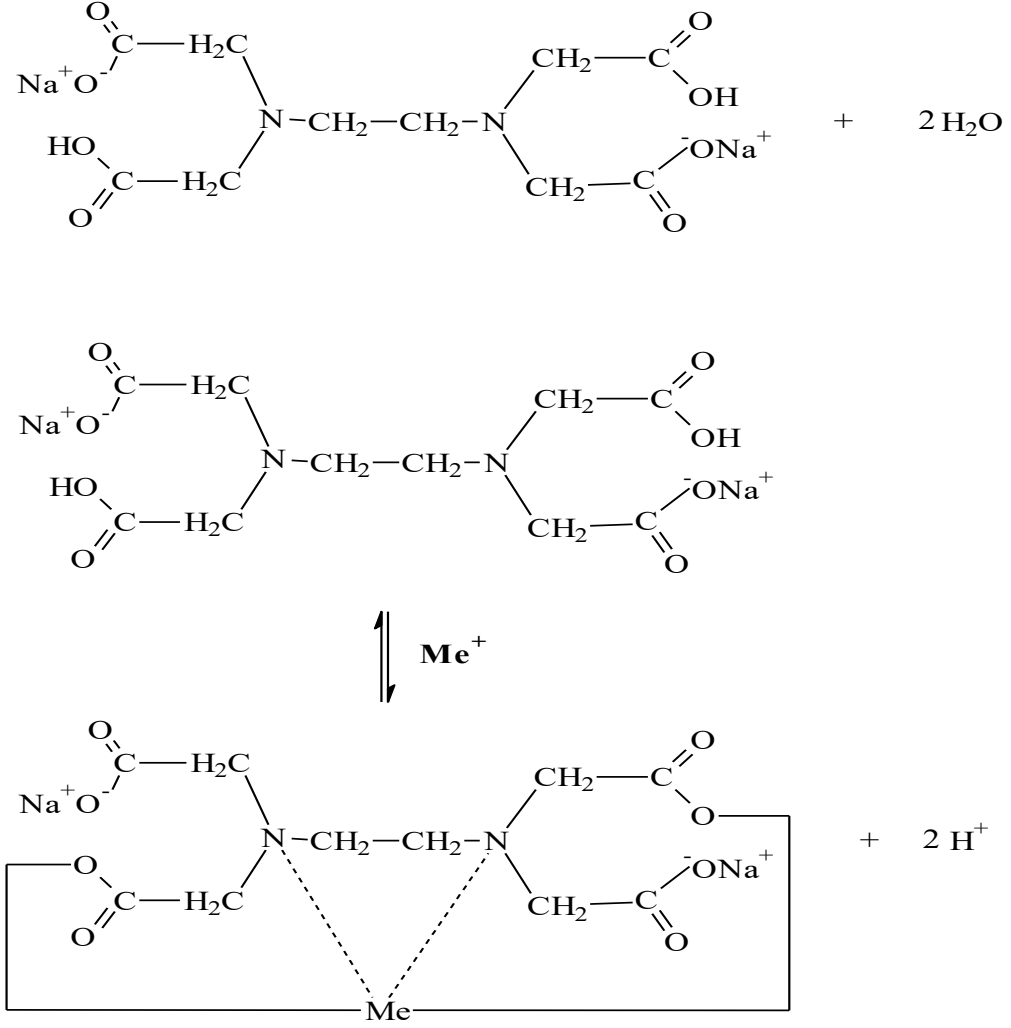
Metal katyonları ile halkalı yapıda bileşikler veren ligandlara *şelat yapıcı ligandlar* denir. Ligandlar bir serbest elektron çifti içerdiklerinde tek dişli (örneğin NH_3) ve iki veya daha çok serbest elektron çifti içerdiklerinde çok dişli olarak adlandırılırlar. Çok dişli ligandlar aynı atom ile iki veya daha fazla koordinasyon bağ oluştururlar ve oluşan halka yapısı sonucu bileşik şelat adını alır. Metal iyonunun elektron verici atomlar ile paylaştığı elektron çifti sayısı (koordinasyon sayısı) genellikle 4 veya 6'dır. Bir şelat yapıcı koordinasyon bağı yapan iki donör atoma sahipse çift dişli, üç grup varsa üç dişli denir. Dört dişli, beş dişli, altı dişli şelat yapıcılarda vardır. Kompleksleşme reaksiyonlarında denge sabitleri oluşum veya karalılık sabitleri olarak adlandırılır. Çok dişli ligandların oluşum sabitleri tek dişli ligandlarınkine oranla daha büyüktür.

Kompleks bileşik veren birçok reaksiyon bilinmesine rağmen titrimetride kullanılmaları oldukça azdır. Bunların başında da kısaca **EDTA** olarak isimlendirilen *etilendiamin tetra asetik asit*'in bazı metal iyonları ile verdiği reaksiyonlar gelir. EDTA zayıf çok protonlu bir asittir. Dört asidik hidrojenine ek olarak her azot atomunun serbest bir elektron çifti vardır. Bu nedenle altı dişli ligand olarak ele alınır. EDTA ve iyonları kısaca H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-} olarak gösterilebilir. EDTA ve tuzları kolayca saf olarak elde edilebildikleri için primer standart olarak kullanılırlar. Bu nedenle çözeltilerinin ayarlanmasına gerek yoktur. Ancak asidin kendisinin suda çözünürlüğü az olduğundan bunun yerine suda çok çözünen disodyum tuzu daha çok kullanılır. Bu madde kısaca $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ şeklinde ifade edilir ve mol başına iki mol su bulundurur.

EDTA'nın bazı üstünlükleri şöyle sıralanabilir.

1. Birçok metal iyonları ile bire-bir oranda sağlam ve çözünen kompleksler oluşturur.
2. Disodyum tuzu primer standart bir maddedir.
3. Dönüm noktası kolay tespit edilir.

Maddenin açık formülü ve metallerle yaptığı kompleks aşağıdaki gibidir:



Etilen diamin tetra asetik asit aminokarboksitli asitlerle genellikle “kompleksonlar” adı verilir. Bu sebeplede EDTA nın çoğu yerde disodyum tuzu ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) “komplekson III”, Triton veya Tripleks III olarak isimlendirilir.

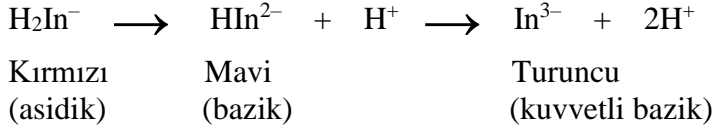
Metal iyonu EDTA kompleksinin oluşumu çözeltinin pH’sına bağlıdır. Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi EDTA ile zayıf kompleks oluşturan iyonların titrasyonu alkali ortamda gerçekleşir. Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının orta kuvvetteki EDTA kompleksleri hafif asidik ortamda olur. EDTA çözeltilerinin pH’ya bağımlılığından dolayı çözeltiler önceden belirlenmiş pH’da tamponlanırlar.

8.10.1. EDTA Çözeltisinin Hazırlanması

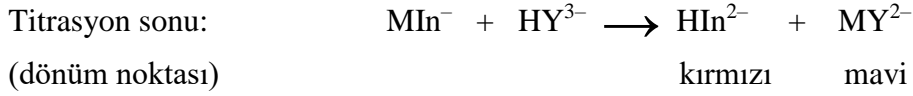
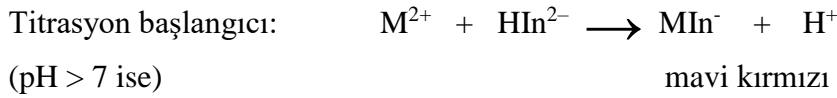
Disodyum tuzunun primer standart olarak hazırlanabileceğini daha önce söylemiştik. Bu nedenle bir miktar madde 80°C ’de etüvde 1 saat kadar bekletilir. Bundan dikkatle 1,8612 g tartılarak 250 mL’lik balon jöjede çözülür ve saf suyla 250 mL’ye tamamlanır. Bu şekilde elde edilen çözeltinin konsantrasyonu tam olarak 0,020 M’dır. Burada dikkat edilmesi gereken konu, çözeltinin mol üzerinden hazırlanmış olmasıdır. Bu nedenle hesap yapılırken miliekivalent gram (meg) yerine milimol gram (mmg) kullanılır.

8.10.2. EDTA Titrasyonlarının Dönüm Noktası ve Kullanılan İndikatörler

EDTA titrasyonlarının dönüm noktalarının gözlenebilmesi için metal indikatörleri kullanılır. Bu indikatörler aslında organik boyar maddelerdir ve metal iyonları ile renkli şelatlar oluştururlar. Kompleksleri 10^{-6} – 10^{-7} molar derişimde dahi gözle ayırt edilebilir şiddette renklidir. Erio krom siyahı T (EBT) en çok bilinen metal indikatörüdür. Bu indikatör aynı asit-baz indikatörleri gibi pH'ya bağımlı renk değiştirir.

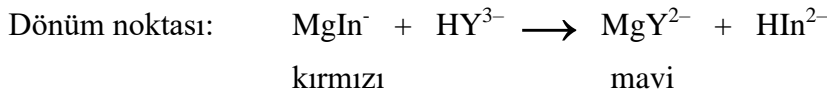
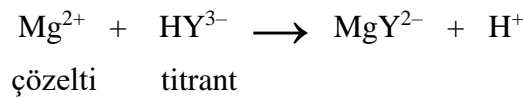


Eriokrom siyahı indikatörü, metal iyonları ile kırmızı renkli şelatlar oluşturur. Ancak ortamın pH'sı $>7,0$ ise indikatörün kendi rengi mavidir.



EDTA, titrasyonlarında kullanılabilmesi için, metal-indikatör kompleks oluşum denge sabitinin aynı metalin metal-EDTA kompleks oluşum denge sabitinden en az on kat daha küçük olması gerekir. Aksi halde dönüm noktasındaki renk değişimi çok yavaş olur (örneğin Ca^{2+} ile) veya hiç olmaz. Bu açıdan Mg^{2+} en ideal katyondur. Örnek olarak pH=10'a tamponlanmış ve Mg^{2+} miktarının tayin edileceği bir çözeltinin EDTA ile titrasyonunu reaksiyonlarla ifade edersek:

Eriokrom siyahı-T eklenince MgIn^{2-} 'den dolayı çözelti rengi kırmızıdır.



8.10.3. EDTA ile Bazı Katyonların Tayini

8.10.3.1. Reaktiflerin ve İndikatör Çözeltilerinin Hazırlanması

Eriochrome Black T: 0,30 g Eriochrome Black T 1 g sodyum boratla birlikte 50 mL metanolde çözülür. Çözelti bu haliyle 3 ay kadar dayanır.

Müreksid İndikatörü: Her defasında taze olarak hazırlanır. Yaklaşık 0,17 g müreksidin 100 mL suda çözülmesiyle hazırlanır.

Tampon Çözelti: 3,35 g NH₄Cl, 28 mL derişik NH₃ karışımı saf suyla 50 mL'ye tamamlanır. Bunun yanı sıra tayin edilecek metalin cinsine göre kullanılacak indikatör ve tampon çözeltisinin bileşimi kısmen değişebilir.

8.10.4. EDTA ile Kalsiyum Tayini

Kalsiyum iyonları bulunan çözeltinin hacmi takriben 50 mL'ye seyreltilerek 1 mL tampon çözelti ve 5-6 damla indikatör (Eriochrome Black T) ilâve edilerek EDTA ile çözeltinin rengi kırmızıdan maviye dönünceye kadar titre edilir.

$$Ca = M \times mL \times mmg$$

1 mL 0,020 M EDTA 0,8016 mg Ca bağıntısından kalsiyum miktarı bulunur. Titrasyon için kalsiyumun mmg = 0,0401 g'dır.

8.10.5. EDTA ile Magnezyum Tayini

Çözelti hacmi yaklaşık 50 mL'ye tamamlanır ve üzerine 10 mL tampon çözelti ve 5-6 damla indikatör konularak renk maviye dönünceye kadar titre edilir. Bu titrasyonda 1 mL 0,020 M EDTA 0,4864 mg magnezyuma eşdeğerdir.

$$\text{Magnezyumun milimolgramı mmg} = 0,02432 \text{ g dır.}$$

$$Mg = M \times mL \times mmg$$

Formülünden magnezyum miktarı hesaplanır.

8.10.6. EDTA ile Kurşun Tayini

Örnek çözeltisi 50 mL'ye seyreltilir içine 5 mL 1 N NaOH ve 10 mL tampon çözelti ilâve edilir. Viole renk lacivert mavi olunca titrasyona son verilir.

Tampon çözelti: 1,57 g NH₄Cl 3,7 mL NH₃ ile karıştırılarak safsuyla 10 mL ye tamamlanır.

1 mL 0,020 M EDTA 4,14 mg kurşuna eşdeğerdir.

Kurşunun mmg = 0,2072 gramdır.

8.10.7. EDTA ile Çinko Tayini

Çözelti 50 mL'ye kadar seyreltilerek 2 mL tampon çözelti ve birkaç damla Eriochrom Black T ilâve edilir. Rengin kırmızıdan maviye dönmesi titrasyonun sona erdiğini gösterir.

1 mL 0,020 M EDTA 1,308 mg çinko

$$\text{Zn} = \text{M} \times \text{mL} \times \text{mmg} \quad \text{mmg} = 0,0654 \text{ g}$$

8.10.8. EDTA ile Nikel Tayini

10 mL ye seyreltilen örneğe nikel-amin kompleksi teşekkül edinceye kadar amonyak ilâve edilir. Sonra koyu sarı renk meydana gelinceye kadar indikatör ilâve edilir. Şayet renk portakal sarısı ise istenilen pH'ya ulaşılmadığı anlaşılır. Bu durumda sarı renk meydana çıkıncaya kadar amonyak ilâvesine devam edilir. Çözelti biraz daha seyreltilerek EDTA ile menekşe renk elde edilinceye kadar titre edilir. Bu esnada birkaç mL daha amonyak ilâve edilerek sarıdan mavi menekşeye kesin renk dönüşümü elde edilir.

1 mL 0,020 M EDTA 1,1738 mg nikeldir.

Nikel için mmg = 0,0587 g

8.10.9. EDTA ile Kalsiyum–Mağnezyum İkili Tayini

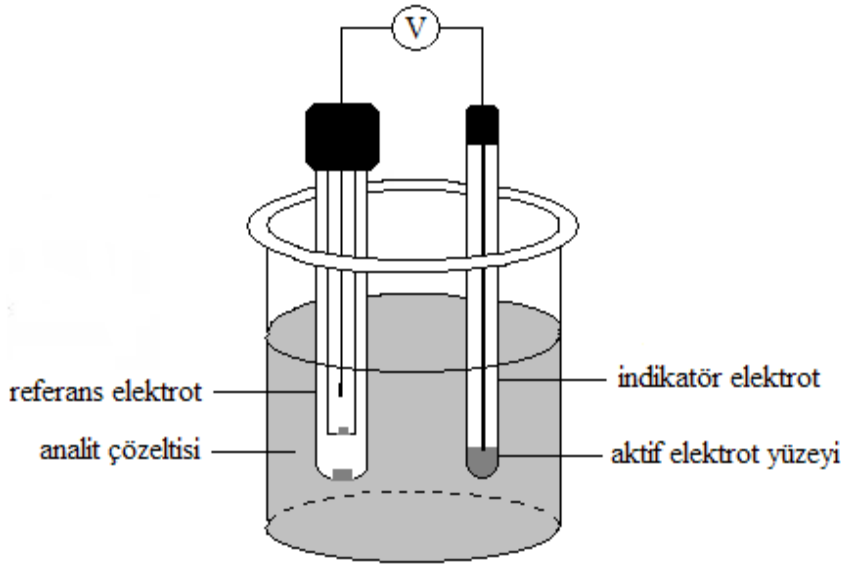
Eriokrom siyahı T indikatörü kullanıldığında dönüm noktasında şarap kırmızısından maviye dönen bir renk gözlenir. Bu dönüm noktasına kadar harcanan EDTA sarfiyatı ile çözeltildeki Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının toplam miktarları tayin edilir. İkinci aşamada sadece Ca^{2+} iyonlarının miktarını tayin etmek için Ca^{2+} iyonları numunesi Müreksit (Amonyum Purpurat) indikatörü eşliğinde çözeltilinin pembe rengi mora dönünceye kadar EDTA ile titre edilir. Harcanan EDTA sarfiyatından Ca^{2+} iyonları miktarı hesaplanır. Her bir örnek üzerine 50 mL saf su eklendikten sonra bir tanesine Eriochrom Black-T indikatöründen 3-5 damla ilâve edilir ve üzerine 5 mL tampon çözelti ilâve edilerek EDTA çözeltisi ile titre edilir. İkinci numuneye 6 M NaOH çözeltisinden 10 mL ilâve edilir. Müreksid indikatöründen 4-5 damla ilâve ettikten sonra EDTA çözeltisi ile çözeltilinin pembe rengi leylak moruna dönünceye kadar titre edilir.

9. ELEKTROANALİTİK YÖNTEMLER

Potansiyel ölçümüne dayalı bu yöntemlerde doğrudan ölçümler yapılabildiği gibi titrimetrik yöntemler kullanılarak da analiz yapılabilir. Bu yöntemler içinde özellikle pH ölçümü için kullanılan elektrot sistemleri, iyon seçici elektrotlar, iletkenlik ölçümünü temel alan konduktometrik analiz sistemleri önemli uygulama alanlarını oluşturur.

Potansiyometri; akımın çok az geçtiği veya hiç geçmediği sistemlerde, indikatör elektrodun referans elektroda karşı gösterdiği ve derişim değişimine bağlı olarak değişen potansiyelin ölçüldüğü tayin yöntemidir. Maddenin elektrikle etkileştiği, indirgendiği veya yükseltgendiği yere de elektrot denir. Elektrodun potansiyeli içine daldırıldığı çözeltilerde bulunan iyonların aktivitelere bağlıdır.

Potansiyometrik sistem, bir test hücresi (elektrolitik çözelti), buna bağlantılı olan indikatör elektrot (değişken potansiyel) ve referans elektrot (sabit potansiyel) ile kararlı bir potansiyometreden oluşur. Bunlara “potansiyometrik hücre elemanları” da denir. Aşağıdaki şekilde basit bir potansiyometrik sistem görülmektedir.



Basit bir potansiyometrik sistem

Analit çözeltisine daldırılan indikatör elektrotta, mevcut iyon veya iyonların derişimine bağlı olan bir potansiyel değişimi meydana gelir. Dolayısıyla potansiyel değişimi ölçülerek iyonların derişimleri tayin edilebilir. Derişim ile elektrot potansiyeli arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir:



Tersinir yarı reaksiyonu ele alındığında, bir elektrodun potansiyel farkı (E), Nernst Eşitliğiyle verilmiştir.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

E = İndikatör elektrot potansiyeli

E° = Standart elektrot potansiyeli

R = Gaz sabiti, 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

T = Sıcaklık, kelvin (0 °C için 273,15 K)

F = Faraday sabiti= (96486 J.volt⁻¹)

[A], [B], [C] ve [D]= Elektrotta hissedilen iyon aktiviteleri

a, b, c ve d= yarı reaksiyonda yer alan her bir türün mol sayısı

n=Alınip-verilen elektron sayısı veya membrandaki aktif iyon yüküdür.

a_i iyon aktivitesi olmak üzere, eşitlik tek bir iyon için yazılırsa, aşağıdaki gibi olur.

$$E = E^{\circ} \pm \frac{RT}{nF} \ln a_i$$

(±); Anyonlar için (-), katyonlar için (+) olur.

Eğer iyon aktivitesi a₁ ' den a₂ ' ye değişirse potansiyel değişimi aşağıdaki gibi olur.

$$E = E^{\circ} \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Eşitliğe göre, çözeltilerde iyon aktivitesinin artması sonucu elektrodun cevabı logaritmik olarak gözlenir.

$$E = E^{\circ} \pm \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{a_2}{a_1}$$

Eğer ölçümler 25°C de alınırsa, sabit sayılar yerine yazıldığında Nernst Eşitliği aşağıdaki gibi olur.

$$E = E^{\circ} \pm \frac{0.0592}{n} \log \frac{a_2}{a_1}$$

Buna göre 25°C'de E-log(a) ilişkisinin teorik değişimi n yüklü iyonlar için 59,2/n mV'dur. Bu değişim genel olarak katyonlar için pozitif anyonlar için negatiftir.

9.1. Çözelti pH Ölçümü Deneyleri

Bu deneyde aşağıdaki başlıkların öğretilmesi hedeflenmiştir.

1. pH'ın potansiyometrik olarak belirlenmesi
2. Cam elektrot
3. pH indikatörleri
4. Asit baz titrasyonları

Bir çözeltinin pH ölçümü için iki yol izlenir.

1. İndikatörler kullanılarak görsel değerlendirilmez. Ölçüm fiziksel bir değişim ile izlendiği için daha kabardır.

2. Hidrojen iyonlarının aktivitesinin bir elektrokimyasal hücre yolu ile ölçümüdür. Elektrokimyasal yöntem doğrudan iyon aktivitesini ölçtüğü için en doğru pH değerlerini verecektir.

Elektrokimyasal bir hücre pH'a duyarlı bir elektrot ve bu elektrotun potansiyelini ölçmek için kullanılan bir referans elektrottan oluşmaktadır. Cam elektrot dışında antimon Sb ve hidrokinnon elektrotlarda pH ölçümü için kullanılır. Elektrotlar pH'ı tam olarak bilinen çözeltilere göre kalibre edilir. Daha sonra da pH ölçümü yapılacak çözeltilere daldırılarak çözeltinin pH'ı ölçülür.

9.2. Kullanılan Çözeltiler

Çalışma çözeltileri balon jöje içerisinde hazırlanır.

1. 100 mL 0,1 M CH_3COOH çözeltisinin pH ölçümü (ÇÖZELTİ A)
2. 100 mL 0,1 M NaOH çözeltisinin pH ölçümü (ÇÖZELTİ B)
3. 100 mL 0,1 M CH_3COONa çözeltisinin pH ölçümü (ÇÖZELTİ C)
4. 100 mL 0,1 M NH_3 çözeltisinin pH ölçümü (ÇÖZELTİ D)
5. 100 mL 0,1 M HCl çözeltisinin pH ölçümü (ÇÖZELTİ E)
6. 100 mL 0,1 M NH_4Cl çözeltisinin pH ölçümü (ÇÖZELTİ F)

Belirteçlerin Hazırlanması: (Tüm gruplar aynı belirteç çözeltisini kullanacaktır).

* 0,2 g metiloranj

* 0,2 g brom timol mavisi

* 0,2 g fenolfitalein tartılır, beher içerisinde 160 mL saf su ve 40 mL etanol ile çözülür.

İndikatör	Asit rengi	Baz rengi	pH aralığı
Timol mavisi	Kırmızı	Sarı	1,2 - 2,8
Metil oranj	Kırmızı	Sarı	3,1 – 4,5
Brom krezol yeşili	Sarı	Mavi	3,8 – 5,5
Metil kırmızısı	Kırmızı	Sarı	4,2 – 6,3
Turnusol	Kırmızı	Mavi	5,0 – 8,0
Brom timol mavisi	Sarı	Mavi	6,0 – 7,6
Timol mavisi	Sarı	Mavi	8,0 – 9,6
Fenolftalein	Renksiz	Kırmızı	8,3 – 10,0
Alizarin sarısı	Sarı	Eflatun	10,0 – 12,1

9.3. Deneyin Yapılışı

9.3.1. Çözelti pH'nın İndikatör ve Elektrokimyasal Yöntemle Ölçümü

1. Hazırlanan çözeltilerin pH değerleri teorik olarak hesaplayınız.
2. Hazırlanan çözeltilerin pH değerleri indikatör kullanılarak belirleyiniz. Hazırlanan çözeltilerden 10 mL'lik kısımları behere alınır, üzerine 3-4 damla indikatör çözeltisi eklenir ve gözlemlenen renkler not edilir.
3. Hazırlanan çözeltilerin pH değerleri elektrokimyasal olarak ölçülür. Hazırlanan çözeltilerden 10 mL'lik kısımları behere alınır, elektrotlar daldırılarak çözeltilerin pH'ları ölçülür ve gözlemler not edilir.

9.3.2. Çözelti Karışımlarının pH'nın Elektrokimyasal Yöntemle Ölçümü

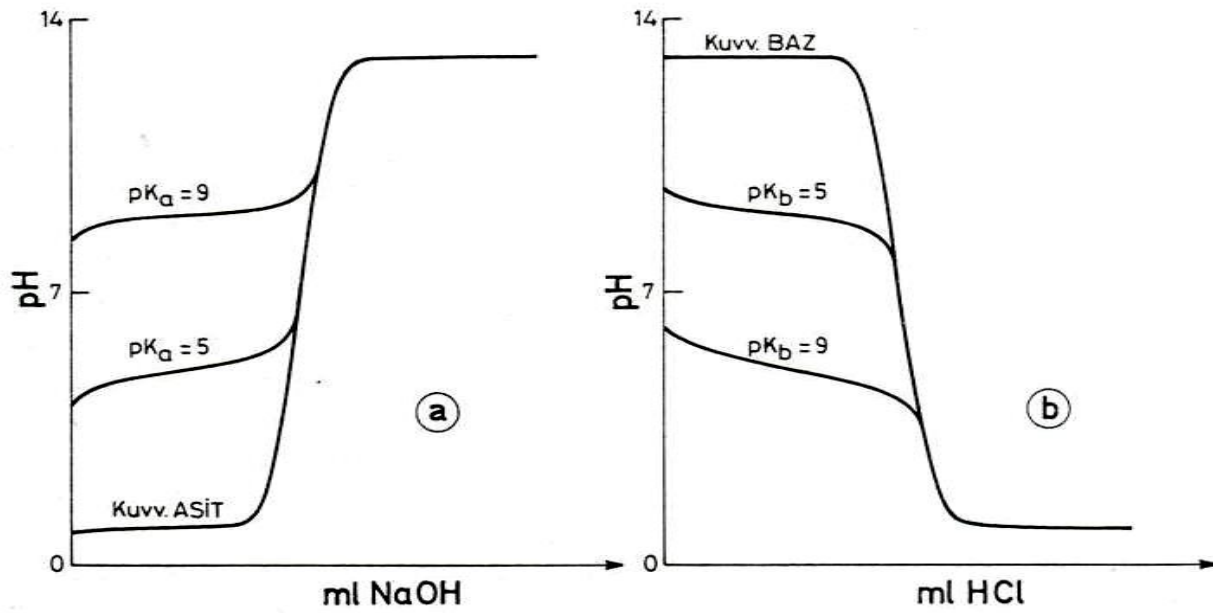
1. 10 mL A çözeltisi ile 10 mL B çözeltisinin karıştırarak pH'nı ölçünüz.
2. 10 mL A çözeltisi ile 5 mL B çözeltisinin karıştırarak pH'nı ölçünüz.
3. 10 mL A çözeltisi ile 10 mL C çözeltisinin karıştırarak pH'nın ölçünüz ve aynı çözelti karışımının 1:1, 1:5 oranında seyreltilmesi sonrasında pH'nı ölçünüz.

9.4. Potansiyometrik Asit-Baz Titrasyonları

Potansiyometrik asit-baz titrasyonlarında her titrant eklenmesinden sonra ölçülen potansiyel veya pH değeri eklenen titrant hacmine karşı grafiğe geçirilerek potansiyometrik titrasyon eğrisi oluşturulur. S şeklinde olan potansiyometrik titrasyon eğrisinde dönüm noktası eğrinin eğiminin en büyük olduğu noktadır. Dönüm noktasının hatasız bir biçimde elde edilebilmesi için eşdeğerlik noktası civarındaki titrant eklenmesi çok özenli olarak yapılmalıdır. Potansiyometrik titrasyon ile

doğru ve kesin sonuçlar elde edilir ve sürekli olarak bir potansiyel değişmesi ölçüldüğünden sıvı temas potansiyelinin ve aktiflik katsayısının ölçümlere etkisinin dikkate alınması gerekmez. Potansiyometrik nötralleşme titrasyonları her tip çözeltilere; asidik ve bazik renkli çözeltilere, asidik ve bazik bulanık çözeltilere (jeller dahil), asit ve baz karışımları, poliasitler ve polibazlara uygulanır. Bu metodun en büyük dezavantajı, diğer indikatörlü metotlara göre daha çok zaman almasıdır. Potansiyometrik titrasyon sudan başka çözücülerde de uygulanabilir. Sudan daha asidik olan asetik asit ve formik asit gibi çözücülerde çok zayıf bir baz olmaları nedeniyle sulu ortamda titre edilemeyen bazlar titre edilebilir. Örneğin, asetik asitte çözünen aminler yine asetik asitte hazırlanmış perklorik asit gibi kuvvetli bir asit çözeltisi ile titre edildiğinde belirgin bir titrasyon eğrisi elde edilir. Sudan daha bazik olan etilendiamin ve piridin gibi çözücülerde ise çok zayıf bir asit olmaları nedeniyle sulu ortamda titre edilemeyen asitler titre edilebilir. Örneğin, etilendiaminde çözülmüş naftol gibi bir zayıf asit yine aynı çözücüde hazırlanmış sodyum metoksit gibi kuvvetli bir baz çözeltisi ile titre edildiğinde belirgin bir dönüm noktası elde edilir.

Asit-baz titrasyonlarında yaygın olarak kullanılan iyon seçici elektrot cam elektrottur. Bu titrasyonlarda eşdeğerlik noktasında pH değerinde birdenbire büyük bir değişme olur. Asitin veya bazın kuvveti azaldıkça yani pK_a veya pK_b değerleri arttıkça dönüm noktasında gözlenen pH değişmesinin büyüklüğü ve keskinliği azalır. Aynı durum kullanılan titrant derişiminin azaldığı zamanve zayıf bir asidin kuvvetli bir baz yerine zayıf bir bazla titre edildiğinde de gözlenir. Aşağıdaki şekilde çeşitli kuvvetteki asitlerin bir kuvvetli bazla ve çeşitli kuvvetteki bazların bir kuvvetli asitle titre edildiklerinde elde edilen titrasyon eğrileri görülmektedir. Potansiyometrik olarak bulunan dönüm noktaları, indikatör kullanılan titrasyonlardan daha doğru sonuç verir.



Çeşitli kuvvetteki (a) asitlerin kuvvetli bir bazla, (b) bazların kuvvetli bir asitle titrasyonunda elde edilen potansiyometrik titrasyon eğrileri

Nötralleşme titrasyonlarında kuvvetli asitler için derişim 3×10^{-4} ve daha büyük, zayıf asitler için ise derişim ile asitlik sabiti çarpımı 10^{-7} ve daha büyük olduğu zaman analiz yapılabilir. Titrasyon eğrilerinden görüldüğü gibi, kuvvetli asit veya bazların titrasyon eğrilerinin dönüm noktası pH değeri 7'dir. Zayıf asitlerin titrasyonunda elde edilecek dönüm noktası pH değeri 7'den büyük, zayıf bazların titrasyonunda elde edilecek dönüm noktası pH değeri ise 7'den küçüktür.

Potansiyometrik titrasyon ayıracın her ilâvesinden sonra potansiyel ölçülmesi üzerine kurulmuştur. Mekanik bir karıştırıcı ile karıştırılan çözeltiliye ayraç başlangıçta fazla fazla eklenir. Dönüm noktasına doğru azaltılır. Dönüm noktasına yaklaşıldığı ölçülen potansiyelin değışme miktarında anlaşılır. Dönüm noktasını kesin olarak bulabilmek için titrasyona dönüm noktasının ötesinde de daha bir süre devam edilir. Titrasyonun dönüm noktası aşağıda gösterilen üç tür grafik çizilerek belirlenir:

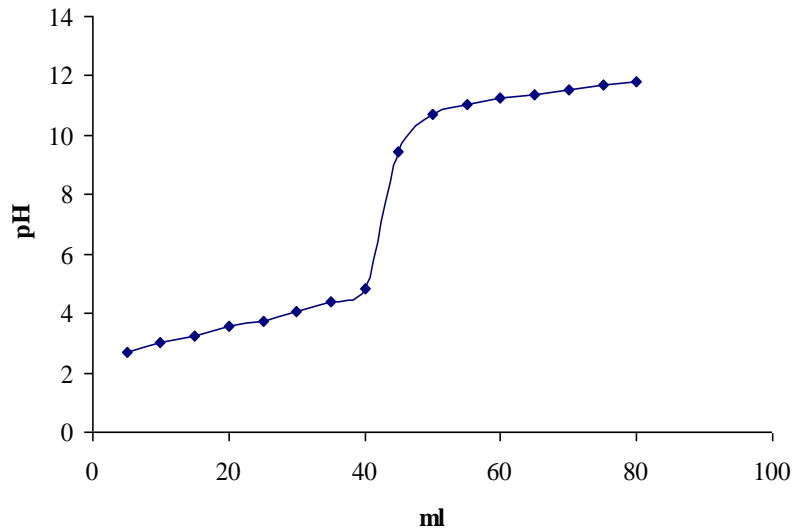
- 1) Titrant hacmine karşı pH grafiği,
- 2) Titrant hacmine karşı $d(\text{pH})/dV$ grafiği,
- 3) Titrant hacmine karşı $d^2(\text{pH})/dV^2$ grafiği.

9.4.1. Dönüm Noktası Tayin Metotları

Potansiyometrik çalışmalarda dönüm noktası çeşitli metotlarla tayin edilir. Bunlar;

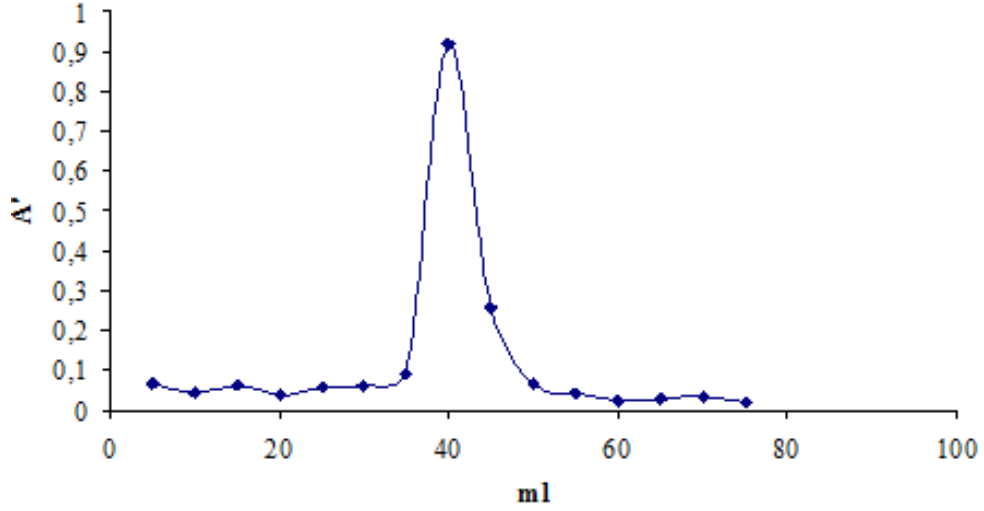
- a) mL-E(pH) grafiğiyle,
- b) mL- $\Delta E(\Delta \text{pH})/\Delta V$ grafiğiyle
- c) mL- $\Delta^2 E(\Delta \text{pH})/\Delta V^2$ grafiğiyle

İlk metotta, harcanan titrantın mL hacmine karşılık okunan potansiyel farkı veya pH grafiği (mL-E veya mL-pH) çizilir. Eğrinin dik olarak yükseldiği kısmın tam ortası bulunur. Buradan mL eksenine indirilen dikmenin bu ekseni kestiği nokta titrasyon için harcanan titrantın hacmini verir.



Hacim-pH grafiği

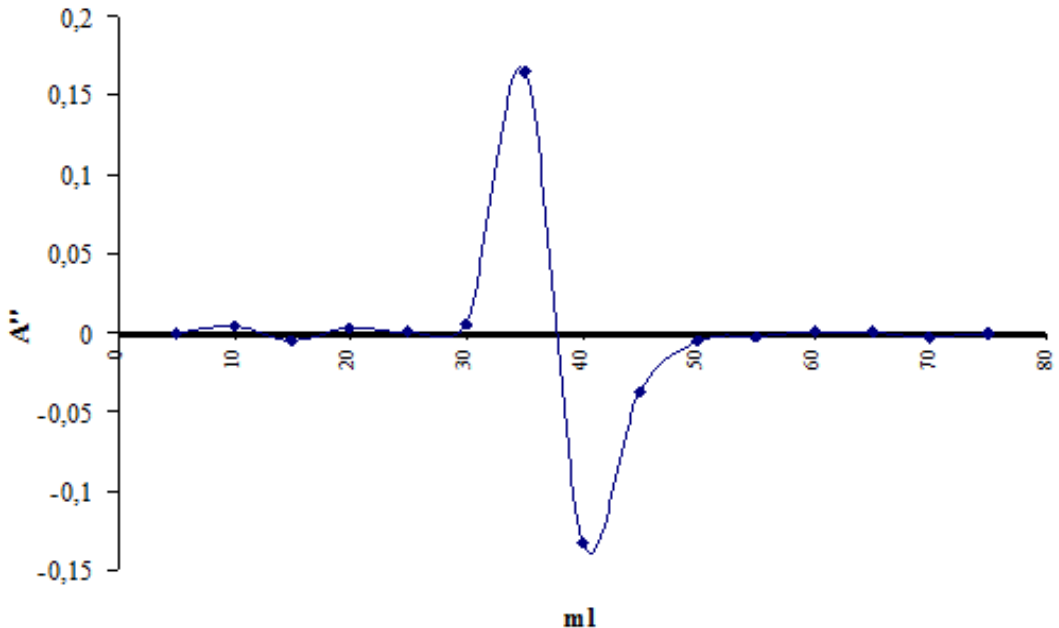
İkinci metotta ortama ilâve edilen titrantın birim hacmi başına potansiyel veya pH değişimleri ($\Delta E/\Delta V$ veya $\Delta pH/\Delta V$) ordinat eksenine titrantın ortalama mL hacimleri de apsis eksenine işaretlenir. Aşağıdaki şekilde titrasyon grafiği türev esasına göre çizilmiştir. Genel olarak bulunan noktaların ekstrapolasyonundan bulunan maksimum, harcanan titrant hacmini verir. Ancak, böyle bir maksimum bulunmasında bir takım hatalar yapılır. Çünkü maksimum noktası ekstrapolasyonun nasıl yapıldığına bağlıdır.



Hacim- $\Delta pH/\Delta V$ grafiği (birinci türev eğrisi)

Her iki metotta da dönüm noktasının bulunmasında, eğrinin eşdeğerlik noktası etrafında simetrik olması esas olarak alınır. Ancak, her titrasyonda da bu esasa rastlanmaz.

Potansiyelin veya pH'ın hacimle değişmesinin ikinci türevi alınmak ve mL- $\Delta^2 E/\Delta V^2$ veya mL- $\Delta^2 pH/\Delta V^2$ grafiği çizilmek suretiyle de dönüm noktası bulunabilir. Böyle bir grafikte $\Delta^2 E/\Delta V^2$ veya $\Delta^2 pH/\Delta V^2$ değerinin sıfır olduğu nokta eşdeğerlik noktası olarak alınır.



Hacim- $\Delta^2 pH/\Delta V^2$ grafiği (ikinci türev eğrisi)

9.4.2. Kullanılan Çözeltiler

1. 0,1 M HCl,
2. 0,1 M NaOH (titrant)
3. 0,1 M CH₃COOH
4. Analizlenecek Örnek (Bilinmeyen derişimlerde HCl ve CH₃COOH karışımı)

Deneyin yapılışı: 20 mL 0,1 M HCl çözeltisini 0,1 M NaOH çözeltisiyle titre edilir. Titrasyon sırasında her 2 mL NaOH ilâvesinden sonra çözeltiyi iyice karıştırılır ve pH'ı ölçülür. Dönüm noktası yakınlığında her 0,5 mL NaOH ilâvesinden sonra ölçüm alınarak verilerdeki tablo tamamlanır. Aynı işlem 20 mL 0,1 M CH₃COOH için tekrar edilir. Daha sonra derişimi bilinmeyen HCl veya CH₃COOH içeren örneği 1'er mL NaOH çözeltisi ilâve edilerek titre edilir ve pH'ları ölçülür.

9.4.3. Sonuçların Hesaplanması

1. Tablodaki verilerden HCl, CH₃COOH ve HCl + CH₃COOH için;
 - a) $V_{\text{NaOH}} - \text{pH}$
 - b) $V_{\text{NaOH}} - d(\text{pH})/dV$
 - c) $V_{\text{NaOH}} - d^2(\text{pH})/dV^2$ grafiklerini çiziniz.
2. Her grafikten titrasyon dönüm noktalarını bulunuz.
3. Karışımdaki asitlerin derişimlerini M olarak bulunuz.

Veriler

HCl Titrasyonu		CH ₃ COOH Titrasyonu		HCl veya CH ₃ COOH Titrasyonu	
V_{NaOH} (mL)	pH	V_{NaOH} (mL)	pH	V_{NaOH} (mL)	pH
0,0		0,0		0,0	
2,0		2,0		1,0	
4,0		4,0		2,0	
6,0		6,0		3,0	
8,0		8,0		4,0	
10,0		10,0		5,0	
12,0		12,0		6,0	
14,0		14,0		7,0	
16,0		16,0		8,0	
18,0		18,0		8,5	
18,5		18,5		9,0	
19,0		19,0		9,50	
19,5		19,5		10,0	
20,0		20,0		10,5	
20,5		20,5		11,0	
21,0		21,0		12,0	
23,0		23,0		13,0	
23,5		23,5		14,0	
24,0		24,0		15,0	
25,0		25,0		16,0	

Normal titrasyon eğrisi, birinci ve ikinci türev eğrilerinin oluşturulmasında yapılacak hesaplamalara bir örnek aşağıda verilmiştir.

Normal Titrasyon		Birinci Türev		İkinci Türev	
Hacim (mL)	pH	Hacim (mL)	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$	Hacim (mL)	$\frac{\Delta^2 pH}{\Delta V^2}$
0.00	2.89	1.00	0.815	2.00	-0.273
2.00	4.52	3.00	0.270	5.00	-0.033
4.00	5.06	7.00	0.138	9.00	-0.002
10.00	5.89	11.00	0.130	12.00	0.055
12.00	6.15	13.00	0.240	13.75	0.140
14.00	6.63	14.50	0.450	14.88	1.19
15.00	7.08	15.25	1.34	15.40	17.2
15.50	7.75	15.55	6.50	15.60	24.0
15.60	8.40	15.65	8.90	15.70	-11.0
15.70	9.29	15.75	7.80	Q5.83	-32.8
15.80	10.07	15.90	2.90	16.20	-3.68
16.00	10.65	16.50	0.690	17.00	-0.400
17.00	11.34	17.50	0.290	18.25	-0.070
18.00	11.63	19.00	0.185	20.50	-0.027
20.00	12.00	22.00	0.103		
24.00	12.41				

9.5. İletkenlik Ölçümüyle Nötralleşme Titrasyonları (Kondüktometrik Titrasyonlar)

Bu deneyin amacı kuvvetli asit, zayıf asit ve bu asitlerin karışımının iletkenlik ölçümüyle titrasyonunun yapılması ve karışımdaki asitlerin miktarının belirlenmesi.

9.5.1. İletkenlik (L)

Isı elektrik ve buna benzer enerji türlerinin bir yerden başka yere taşınabilme yeteneği olarak tanımlanır. Elektriksel iletkenlik iki kısımda incelenebilir.

1. Metalik İletkenlik: Elektronların metal içerisindeki hareketlerinden ileri gelen iletkenliktir. Bu tür iletkenlerde iletim sırasında ve sonunda iletkenin kimyasal özelliğinde bir değişim olmaz.

2. Elektrolitik İletkenlik: İyonik yapıdaki maddelerin polar bir çözücüde çözünmesiyle

oluşan iyonlar vasıtasıyla elektrik akımının iletilmesine denir. Bu tür iletimde elektrotlarda bazı reaksiyonlar meydana gelir ve iletim sonunda elektrotlar arasında bir madde taşınması olduğu gözlenir. Bu tür iletkenlerde sıcaklıkla iletkenlik artar. Elektrolitik iletkenlik; çözeltideki iyonların sayısına, büyüklüğüne, yüküne, çözücü viskozitesine ve ortamın dielektrik sabitine bağlıdır.

Öz İletkenlik (L_s): 1 cm^3 (1 cm uzunluk ve 1 cm^2 kesitinde) maddenin karşılıklı yüzeyleri arasındaki iletkenliğe o maddenin öz iletkenliği denir. Bir çözeltilin herhangi bir sıcaklıktaki öz iletkenliği, sadece o çözeltideki iyonların sayısına bağlıdır. Elektrolitik çözelti seyreltilen olursa her mL çözeltideki iyonların sayısı azalacağından öz iletkenliğin azalması beklenir. Fakat bazı durumlarda seyrelme ile iletkenliğin arttığı görülebilir. Bu durum kuvvetli elektrolitlerde iyonlar arası etkileşimin azalması, zayıf elektrolitlerde ise seyrelmeyle iyonlaşmanın artması şeklinde açıklanabilir.

Eşdeğer İletkenlik (L_e): Birbirlerinden 1 cm uzaklıkta olan iki elektrot arasında bir eşdeğer gram maddenin çözünmesiyle oluşan çözeltilin gösterdiği iletkenliğe o maddenin eşdeğer iletkenliği denir. Kuvvetli elektrolitlerde seyrelme arttıkça eşdeğer iletkenlik artar. Bu artış belli bir seyrelmeden sonra bir sınır değerine erişir. Bu sınır değere sonsuz seyrelmedeki eşdeğer iletkenlik denir. Kesiti A , uzunluğu l olan bir maddenin iletkenliği;

$$L = L_s \cdot A/l$$

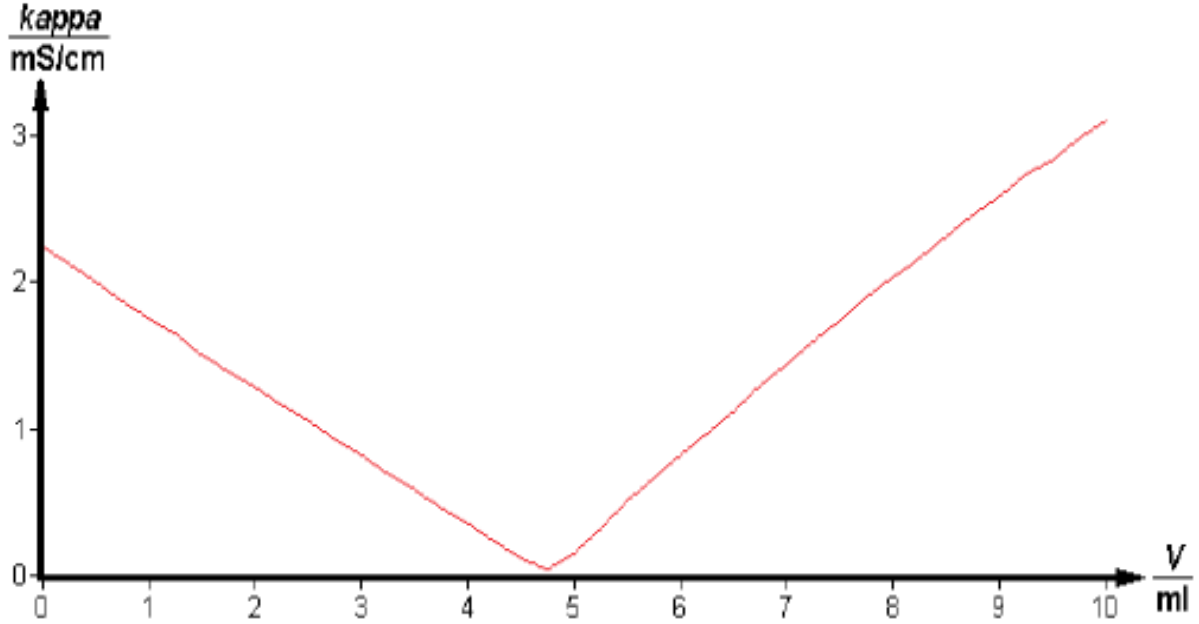
eşitliği ile verilir. İletkenlik direncin tersi olduğu için birimi ohm^{-1} dir. İletkenlik ölçümleri Wheatstone köprüsü temeline dayanan kondüktometre ile yapılır. Wheatstone köprüsünde bilinmeyen direnç yerine bir iletkenlik hücresi bağlanır ve hücre elektrolit ile doldurularak çözelti direnci ölçülür. Sonra bunun tersi alınarak iletkenlik bulunur. Bu metot geliştirilerek kondüktometreler yapılmıştır. Bu kondüktometrelerin skalasından doğrudan iletkenlik okunur.

İletkenlik ölçümlerinin kimyada çok geniş uygulama alanları vardır Bunlardan bazıları şunlardır:

1. Güç çözünen tuzların çözünürlüklerinin saptanması
2. Asitlerin ayrışma sabitlerinin bulunması
3. Çökeltme ve yer değiştirme reaksiyonlarının izlenmesi
4. Reaksiyon hızlarının incelenmesi
5. Nötralleşme titrasyonları

Tüm nötralleşme titrasyonları iletkenlik ölçümüyle izlenebilmektedir. İletkenlik titrasyonlarının dayandığı ilke titrasyon süresince ortamdaki iyonik hareketliliğin değişimidir. Örneğin kuvvetli bir asidin bir bazla titrasyonunu ele alalım. Başlangıçta ortamdaki proton nedeni ile çözeltilin iletkenliği fazladır. Eklenen titranttan gelen OH^- iyonları ortamdaki protonu bağlayarak su oluşturur. Bu nedenle iletkenlik dönüm noktasına kadar azalır. Dönüm noktasından

sonra ortamda bulunan OH⁻ nedeniyle iletkenlik tekrar artar. Bu iki doğrunun kesiştiği nokta dönüm noktasını gösterir. Aşağıda kuvvetli asit, zayıf asit ve kuvvetli asit + zayıf asit karışımının NaOH ile titrasyon eğrileri şematik olarak verilmiştir.



9.5.2. Kullanılan Çözeltiler

1. **0,1M Ba(OH)₂ çözeltisi:** 7,9 g Ba(OH)₂.8H₂O tartılır önce bir beherde saf su ile çözülür ve balon jojeye alınarak hacmi 250 mL'ye tamamlanır, eğer bulanıklık varsa süzülmalıdır. Bu çözelti tüm gruplar için ortak kullanılacaktır.

2. **0,1M H₂SO₄ çözeltisi:** 0,5M'lık M H₂SO₄ çözeltisinden 10 mL alınır ve 50 mL'lik bir balon jojeye konularak hacmi saf su ile 50 mL'ye tamamlanır. Bu çözeltiyi her grup ayrı ayrı hazırlayacaktır.

3. **0,1 M CH₃COOH çözeltisi:** 1,0M'lık M CH₃COOH çözeltisinden 10 mL alınır ve 100 mL'lik bir balonjojeye konularak hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlanır. Bu çözeltiyi her grup ayrı ayrı hazırlayacaktır.

4. **0,1 M HCl çözeltisi:** Derişik HCl çözeltisinden 0,1M derişimli 1 L çözelti hazırlanır. Bu çözelti tüm gruplar için ortak kullanılacaktır.

5. **0,1 M NaOH çözeltisi:** 0,1M derişimli 1 L çözelti hazırlanır. Bu çözelti tüm gruplar için ortak kullanılacaktır.

9.5.3. Deneyin Yapılışı

9.5.3.1. Ba(OH)₂ in H₂SO₄ ile Titrasyonu



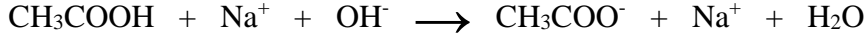
250 mL'lik bir beher alınır ve içine 100 mL saf su koyulur, üzerine 5 mL 0,1M Ba(OH)₂ çözeltisini ekleyerek içine magnetik bar koyup karıştırmaya bırakılır. Bürete 0,1M H₂SO₄ çözeltisini doldurun ve beherin üzerine yerleştirilir. Asiti ilâve etmeden önce iletkenlik ölçüm probunu dikkatlice çözeltiye daldırarak başlangıç iletkenliği not edilir. Daha sonra damla damla asit ilâve ederek iletkenlik değerlerini her 1 mL ilâvesi sonrasında not edilir. Bu işleme 10 mL asit ilâvesine kadar devam edilir.

9.5.3.2. HCl'in NaOH ile Titrasyonu



250 mL'lik bir beher alınır ve içine 100 mL saf su koyulur, üzerine 5 mL 0,1M HCl çözeltisini ekleyerek içine magnetik bar koyup karıştırmaya bırakılır. Bürete 0,1M NaOH çözeltisini doldurulup ve beherin üzerine yerleştirilir. Bazı ilâve etmeden önce iletkenlik ölçüm probu dikkatlice çözeltiye daldırarak başlangıç iletkenliği not edilir. Daha sonra damla damla baz ilâve ederek iletkenlik değerlerini her 1 mL ilâvesi sonrasında not edilir. Bu işleme 10 mL baz ilâvesine kadar devam edilir.

9.5.3.3. CH₃COOH'in NaOH ile Titrasyonu



250 mL'lik bir beher alın ve içine 100 mL saf su koyulur, üzerine 5 mL 0,1M CH₃COOH çözeltisini ekleyerek içine mağnetik bar koyup karıştırmaya bırakılır. Bürete 0,1M NaOH çözeltisini doldurun ve beherin üzerine yerleştirilir. Bazı ilâve etmeden önce iletkenlik ölçüm probunu dikkatlice çözeltiye daldırarak başlangıç iletkenliği not edilir. Daha sonra damla damla baz ilâve ederek iletkenlik değerlerini her 1 mL ilâvesi sonrasında not edilir. Bu işleme 10 mL baz ilâvesine kadar devam edilir.

9.5.3.4. Veriler

Ba(OH) ₂ Titrasyonu		HCl Titrasyonu		CH ₃ COOH Titrasyonu	
V _{H₂SO₄} (mL)	İletkenlik	V _{NaOH} (mL)	İletkenlik	V _{NaOH} (mL)	İletkenlik
0		0		0	
1		1		1	
2		2		2	
3		3		3	
4		4		4	
5		5		5	
6		6		6	
7		7		7	
8		8		8	
9		9		9	
10		10		10	

9.5.4. Bilinmeyen Örnek

9.5.4.1. Derişimi Bilinmeyen HCl Çözeltisinin Derişiminin Bulunması

250 mL'lik bir beher alınır, içine 100 mL saf su ve 5 mL örnekten ekleyerek içine mağnetik bar koyup karıştırmaya bırakılır. Bürete 0,1M NaOH çözeltisini doldurun ve beherin üzerine yerleştirilir. Bazı ilâve etmeden önce iletkenlik ölçüm probunu dikkatlice çözeltiye daldırarak başlangıç iletkenliğini not edilir. Daha sonra damla damla baz ilâve ederek iletkenlik değerlerini her 0,5 mL ilâvesi sonrasında not edilir. Bu işleme 10 mL baz ilâvesine kadar devam edilir.

9.5.4.2. Derişimi Bilinmeyen CH₃COOH Çözeltisinin Derişiminin Bulunması

250 mL'lik bir beher alınır, içine 100 mL saf su ve 5 mL örnekten eklenerek içine mağnetik bar konulup karıştırmaya bırakılır. Bürete 0,1M NaOH çözeltisi doldurulur ve beherin üzerine yerleştirilir. Bazı ilâve etmeden önce iletkenlik ölçüm probu dikkatlice çözeltiye daldırılarak başlangıç iletkenliği not edilir. Daha sonra damla damla baz ilâve edilerek iletkenlik değerleri her 0,5 mL ilâvesi sonrasında not edilir. Bu işleme 10 mL baz ilâvesine kadar devam edilir.

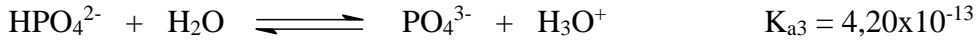
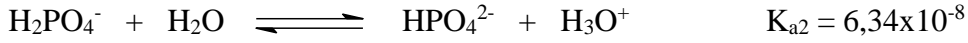
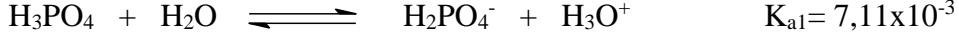
9.5.4.3. Sonuçların Hesaplanması

1. Çizelgedeki verilerden Ba(OH)₂, HCl, CH₃COOH için V_{NaOH}-L grafiklerini çiziniz.
2. Her grafikten titrasyonun dönüm noktasını bulun.
3. Bilinmeyen örneklerin içerdiği asit miktarlarını hesaplayarak rapor ediniz.

Bilinmeyen Örnek HCl Titrasyonu		Bilinmeyen örnek CH ₃ COOH Titrasyonu	
V _{NaOH} (mL)	İletkenlik	V _{NaOH} (mL)	İletkenlik
0,0		0,0	
0,5		0,5	
1,0		1,0	
1,5		1,5	
2,0		2,0	
2,5		2,5	
3,0		3,0	
3,5		3,5	
4,0		4,0	
4,5		4,5	
5,0		5,0	
5,5		5,5	
6,0		6,0	
6,5		6,5	
7,0		7,0	
7,5		7,5	
8,0		8,0	
8,5		8,5	
9,0		9,0	
9,5		9,5	
10,0		10,0	

9.6. Fosforik Asidin Titrasyon Eğrisi

Çözeltide iyonlaştığında birden fazla hidronyum iyonu (H_3O^+) veren asitlere poliprotik veya polifonksiyonlu asitler denir. Poliprotik asitlere, fosforik asit (H_3PO_4), karbonik asit (H_2CO_3) sülfürik asit (H_2SO_4), okzalik asit ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) örnek verilebilir. Örnek olarak fosforik asidi verecek olursa, fosforik asit iyonlaştığı zaman 3 tane H_3O^+ iyonu verebilir.



$$K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$$

9.6.1. Kullanılan Çözeltiler

1. 0,1 M H_3PO_4
2. 0,1 M NaOH (titrant)

9.6.2. Deneyin Yapılışı

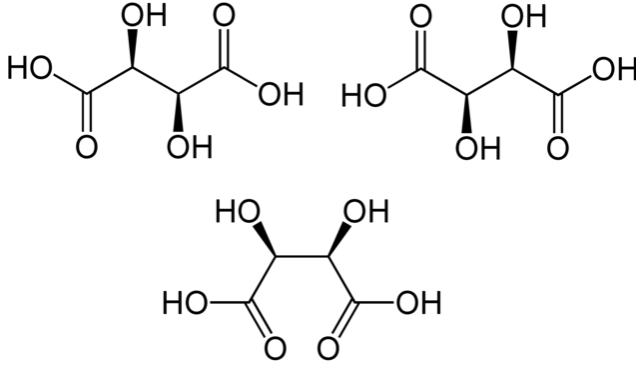
10 mL 0,1M H_3PO_4 çözeltisini 0,1M NaOH çözeltisiyle titre ediniz. Titrasyon sırasında her 1 mL NaOH ilâvesinden sonra çözeltiyi iyice karıştırınız ve pH'ını elektrotla ölçünüz. Elde ettiğiniz verileri aşağıdaki tabloya yazınız.

9.6.3. Sonuçların Hesaplanması

1. Tablodaki verilerden H_3PO_4 için;
 - a) V_{NaOH} - pH grafiğini çiziniz.
2. Grafikten titrasyon dönüm noktalarını bulunuz.

V_{NaOH} (mL)	pH	V_{NaOH} (mL)	pH
0,0		16	
1		17	
2		18	
3		19	
4		20	
5		21	
6		22	
7		23	
8		24	
9		25	
10		26	
11		27	
12		28	
13		29	
14		30	
15		31	

9.7. Beyaz Şarapta Tartarik Asit Tayini



Tartarik asit bitkilerde yaygın olarak bulunan kristal yapılı, renksiz organik asittir. Başta gıda sanayi olmak üzere çeşitli sanayi dallarında kullanılan bu asit, şarabın mayalanması esnasında potasyum bitartarat ve potasyumun yan ürünü olarak elde edilir.

Bu deneyin ana hedefleri :

1. Zayıf bir asit olan tartarik asitin şarap içindeki yüzdesinin (% a/h) belirlenmesi,
2. İki protonlu bu zayıf asitin titrasyon eğrisinin oluşturulması,
3. K_{a1} ve K_{a2} değerlerinin yarı eşdeğerlik hacminden hesaplanması (**Not:** K_{a1} ve K_{a2} değerleri arasındaki oran 10^4 den küçük olduğu için özellikle 2. eşdeğerlik noktası tam olarak gözlenemez).
4. Titrasyon eğrisinden 1. eşdeğerlik noktası için yarı nötralleşme pH'ını kullanarak K_{a1} 'in hesaplanmasıdır.

Bu deneyde iki ayrı titrasyon yapılacaktır. Titrasyona başlamadan önce 0,035 M 100 mL NaOH çözeltisi hazırlanır (**Not:** Daha önceden hazırlanmış 0,1M'lık NaOH çözeltiniz varsa uygun seyreltme ile bu deney için kullanılabilir).

I. Titrasyon: Tartarik asidin her iki protonun nötralleşmesini belirleyen fenolftalein indikatörünün varlığında yapılan titrasyondur. Her iki protonda nötralleştikten sonra fenol ftaleinin rengi pembeye dönüşecektir. Bunun için 25 mL beyaz şarap örneği alınır. Üzerine 2-3 damla fenolftalein damlatılarak 0,035M NaOH ile titre edilir. Harcanan NaOH hacminden şaraptaki tartarik asit içeriği % a/h olarak hesaplanır.

II. Titrasyon: Tartarik asidin 1. ve 2. eşdeğerlik noktalarını belirlemek amacıyla aynı işlemler pH metre kullanarak tekrar edilir. 25 mL tartarik asit içeren çözeltiden alınır ve 0,035M NaOH ile titre edilir. Her 1 mL ilâvesinden sonra pH değeri not edilir ve grafik çizilir.

9.7.1. Sonuçların Hesaplanması

Tablodaki verilerden şarap örneğindeki tartarik asit içeriğini belirlemek için;

1. V_{NaOH} - pH grafiğini çiziniz.
2. Titrasyon dönüm noktasını bulunuz.
3. Şaraptaki tartarik asit içeriği % a/h olarak hesaplayınız.
4. Tartarik asidin titrasyon eğrisinden yarı nötralleşme noktasına karşılık gelen pH değerini kullanarak tartarik asidin pK_{a_1} değerini hesaplayınız.

V_{NaOH}	pH
0	
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	

9.8. Potansiyometrik Yükseltgenme-İndirgenme Titrasyonları

9.8.1. Seryum(IV) Titrasyonu İle Demir(II) Tayini

Potansiyometrik titrasyonda eşdeğerlik noktası, uygun bir referans elektrotla birleştirilmiş indikatör elektrottan oluşan elektrokimyasal hücrenin potansiyeli (elektromotor kuvveti) ölçülerek belirlenir. İndikatör elektrotun potansiyeli, dolayısıyla hücrenin elektromotor kuvveti elektrolit çözeltisindeki iyonik türlerin aktivitesinin (yaklaşık olarak derişimli) bir ölçüsüdür. Demir(II)/Seryum(IV) redoks sisteminde 0,1M demir(II) sülfat çözeltisiyle bilinmeyen bir demir(II) çözeltisinin derişimini belirlemek için potansiyometrik bir titrasyon yapılır.



Potansiyometrik titrasyon deney seti

Potansiyometrik titrasyonda eşdeğerlik noktası, uygun bir referans elektrotla birleştirilmiş indikatör elektrottan oluşan elektrokimyasal bir hücrenin elektromotor kuvvetini ölçerek belirlenir. İndikatör elektrodun potansiyeli, dolayısıyla hücrenin elektromotor kuvveti, elektrolit çözeltisindeki iyonik türlerin aktivitesinin (yaklaşık olarak derişimli) bir ölçüsüdür.

Bu deneyin amacı;

1. Seryum(IV) sülfat çözeltisi için faktör belirlemek amacıyla demir(II)/seryum(IV) redoks sisteminde 0,1M demir(II) sülfat çözeltisiyle potansiyometrik bir titrasyon yapmak,
2. Bilinmeyen bir demir(II) çözeltisinin derişimini belirlemek,
3. Nernst eşitliğine göre titrasyon eğrisinin genel şeklini ele almak.

9.8.2. Kullanılan Çözeltiler

1. 0,1M Ce(SO₄)₂ Çözeltisi: 100 mL'lik behere 20 mL saf su ve magnet konulur ve beher bir magnetik karıştırıcının üzerine yerleştirilir. Pipet kullanılarak yaklaşık 1M sülfürik asit elde etmek için dereceli (ölçülü) bir pipet ile dikkatlice 1,12 mL derişik sülfürik asit sürekli karıştırılan saf suya yavaş yavaş ilâve edilir. Kantitatif olarak tartılmış 2,0215 g seryum(IV) sülfat (Ce(SO₄)₂.4H₂O) bu asit içinde çözülür. Çözme işlemini hızlandırmak için çözelti biraz ısıtılır. Seryum tuzu tamamen çözüldüğünde çözelti soğutulur ve 50 mL'lik ölçülü balon jöjeye aktarılır. Hacmi saf su ile 50 mL'ye tamamlanır.

2. 0,1M FeSO₄ Çözeltisi: Tartılan 0,278 g demir(II) sülfat(FeSO₄.7H₂O) 10 mL'lik balon jöjeye alınır, biraz saf su ilâve edilerek çözülür ve sonra işaret çizgisine kadar saf su ile hacmi tamamlanır.

9.8.3. Deneyin Yapılışı

10 mL 0,1M FeSO₄ çözeltisi 250 mL'lik bir behere alınır, hacmi 150mL'ye seyreltilir içerisine manyetik bar konularak manyetik karıştırıcıya yerleştirilir. Büret manyetik karıştırıcının destek çubuğuna tutturulur ve 0,1M Ce(SO₄)₂ çözeltisi ile doldurulur. Platin elektrot ve referans elektrot dikkatlice çözeltiye daldırılır ve manyetik karıştırıcının rahat dönmesi sağlanır. Manyetik karıştırıcı orta karıştırma hızına ayarlanır. İlk ölçüm değeri (V=0,0 mL için) kaydedilir. Seryum(IV) sülfat çözeltisi 0,2 mL'lik artışlarda eklenir. Her bir eklemede değerin kaydedilmesi için 30s beklenir. Bu işleme toplam 20mL eklenene kadar devam edilir. Elde edilen veriler kullanılarak V(hacim) - mV grafiğı çizilir. Eğrinin eşdeğerlik noktası grafikten belirlenir.

Aşağıdaki reaksiyona göre deneyde seryum(IV) yükseltgeni ile demir(II)'nin yükseltgenmesini içeren potansiyometrik redoks titrasyonu gerçekleştirilir.



Bu iyonların çözeltisi ile temas eden platin indikatör elektrodun potansiyeli titrasyon ilerledikçe açık bir şekilde değışecektir. Bu değışiklikleri izlemek için, ikinci bir referans elektrot (burada Ag_s/AgCl_s/Cl_{aq}) elektriksel devrenin tamamlanması için çözeltiye daldırılır. Hücre, Fe³⁺, Fe²⁺ çifti açısından ifade edilebilir.



ya da Ce⁴⁺, Ce³⁺ çifti açısından



Çözeltide çeşitli iyonik türlerin aktivitelerine bağlı olarak indikatör elektrodun potansiyeli aşağıdaki eşdeğer Nernst eşitliği ile verilmiştir.

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (1a)$$

$$E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ce}^{4+}}}{a_{\text{Ce}^{3+}}} \quad (1b)$$

Hücresinin elektromotor gücü şu şekilde ifade edilebilir;

$$E_h = E_K - E_A$$

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-} \\ &= E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} - E_{\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-} \quad (2a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} - E_{\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-} \\ &= E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Ce}^{4+}}}{c_{\text{Ce}^{3+}}} - E_{\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-} \quad (2b) \end{aligned}$$

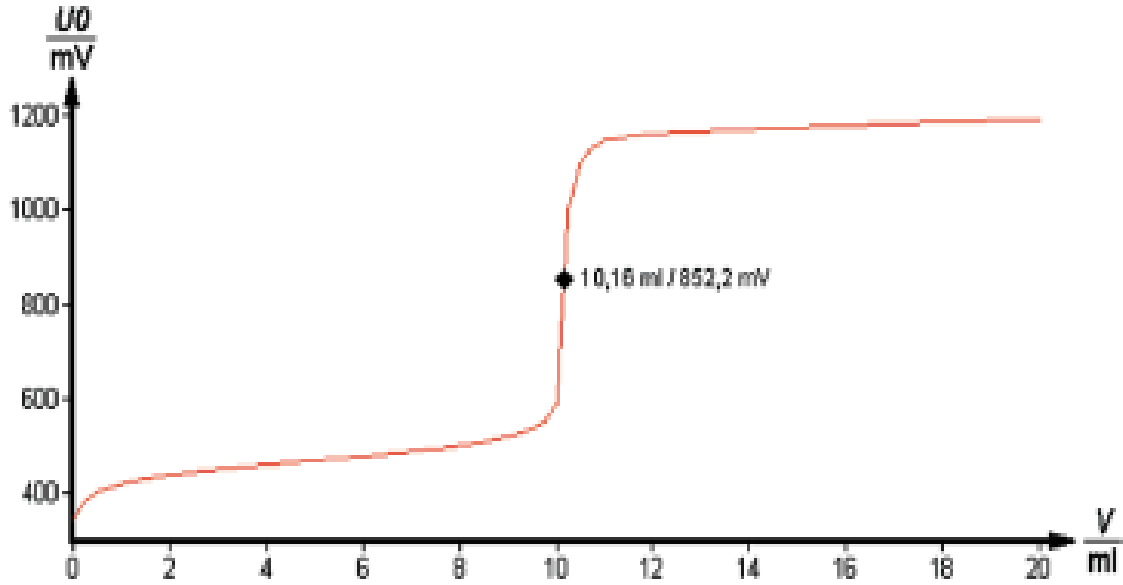
Basitleştirmek için, iyonik aktivite ile iyon derişimi yer değiştirilir. Redoks reaksiyonunda eklenen Seryum(IV) iyonları sürekli harcandığı için, eşdeğerlik noktasına kadar (eşdeğerlik noktasında örneğin tam stokiyometrik miktarı titranta eklenir) çözeltinin elektrikselsel potansiyelinde dolayısıyla hücrenin elektromotor gücündeki değişiklikler Eşitlik 2a ile etkili bir şekilde denetlenir. Eşdeğerlik noktasından sonra çözeltideki tüm Fe(II) yükseltgenir ve çözeltinin potansiyeli $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ derişimi oranı ile belirlenir. Böylece eşdeğerlik noktası, Fe^{3+} , Fe^{2+} iyon çiftinden Ce^{4+} , Ce^{3+} iyon çifti nedeniyle potansiyel hızlı bir şekilde artar.

Burada verilen eklenen titrant hacmine (V, mL) karşı ölçülen E_h değerlerinden oluşturulan eğrisinin şekli potansiyometrik titrasyon eğrisi özelliğindedir. Eşdeğerlik noktasında;

$$c_{\text{Ce}^{4+}} = c_{\text{Fe}^{3+}} \quad \text{ve} \quad c_{\text{Ce}^{3+}} = c_{\text{Fe}^{2+}}$$

dir. Eşitlik 2b'de Ce derişimleri (C_{Ce}) yerine eşdeğerleri yazılarak aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c_{\text{Fe}^{3+}}} - E_{\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-} \quad (3)$$



Fe(II)/Ce(IV) sisteminin potansiyometrik redoks titrasyon eğrisi

Buradan:

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} - E_{\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-} \quad (4)$$

yeniden düzenlenirse ve Eşitlik 2a'da yerine yazılırsa;

$$\ln \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$2E = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} + E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} - 2E_{\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-} \quad (5)$$

2 ile sadeleştirildiğinde ;

$$E = \frac{1}{2} \ln (E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} + E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}}) - E_{\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-} \quad (6)$$

Eşdeğerlik noktasında hücrenin elektromotor kuvveti reaksiyon konsantrasyonlarından bağımsızdır.

Standart elektrot potansiyelleri:

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0.771 \text{ V}$$

$$E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}}^{\ominus} = 1.610 \text{ V}$$

20°C'de $\text{Ag}_s/\text{AgCl}_s/\text{Cl}^-_{\text{aq}}$ elektrodun referans potansiyeli,

$$E_{\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-} = 0.210 \text{ V}$$

ise; eşdeğerlik noktası 0,98 V'luk bir hücre potansiyeline karşılık gelmesi beklenmektedir.

0,1M seryum(IV) sülfat çözeltisinin standardizasyon faktörü (f), gerçek derişimi ile olması gereken konsantrasyon arasındaki farkı düzeltir ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$f = \frac{10}{V_1} \quad (7)$$

$V_1 = 0,1M$ 10 mL demir(II) çözeltisi için harcanan seryum(IV) çözelti hacmi

Demir(II) sülfat çözeltisinin bilinmeyen derişimini aşağıdaki eşitlik ile elde edilir.

$$C_{Fe^{2+}} = \frac{C_{Ce^{4+}} \cdot f \cdot V_2}{V_3} \quad (8)$$

$C_{Fe^{2+}}$: Bilinmeyen demir(II) sülfat çözeltisinin derişimi

$C_{Ce^{4+}}$: Seryum(IV) sülfat çözeltisinin derişimi

f : Seryum(IV) sülfat çözeltisi için faktör

V_2 : Seryum(IV) sülfat çözeltisinin toplam hacmi

V_3 : Titre edilen bilinmeyen demir(II) sülfat çözeltisinin hacmi

Reaksiyonun dengesi ürünler tarafına kaydığı için X mL 0,1M Ce(IV) sülfat ilâvesi $X \cdot 10^{-4}$ mol Ce(IV) katyonu ilâvesine eşdeğerdir ve $X \cdot 10^{-4}$ mol Fe(III) katyonu oluşur. Başlangıçta toplam 150 mL'lik örnek hacminde 10^{-3} mol Fe(II) vardır.

X mL titrant ilâvesi ardından Fe(III) katyonunun derişimi;

$$C_{Fe^{3+}} = \frac{0.1 \cdot x}{150 + x} \quad (9)$$

Fe(II) katyonunun derişimi;

$$C_{Fe^{2+}} = \frac{1 - 0.1 \cdot x}{150 + x} \quad (10)$$

ile hesaplanır.

Eşitlik 2a'ya göre hücrenin elektromotor kuvveti E 'nin $\ln(C_{Fe^{3+}} / C_{Fe^{2+}})$ karşı grafiği eşdeğerlik noktasına kadar 25,3 mV (20°C'de) eğiminde bir doğru olmalıdır.

Fe^{2+} derişimi bilinmeyen örnek için aynı işlemler tekrarlanarak sonuçlar hesaplanır.

9.8.4. Sonuçların Hesaplanması

Tablodaki verilerden

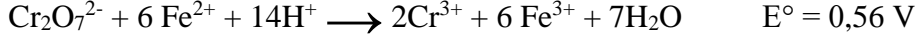
1. $V_{Ce^{4+}-mV}$ grafiğini çiziniz.
2. Titrasyon dönüm noktasını bulunuz ve faktörü hesaplayınız.

3. Örneğinizin titrasyon eğrisini çizerek eşdeğerlik noktası hacminden örnek içindeki Fe^{2+} içeriğini hesaplayınız.

$\text{V}_{\text{Ce}^{4+}}$ (mL)	0,1M 10 mL Fe^{2+} (mV)	Örnek Fe^{2+} (mV)
0		
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		
12		
13		
14		
15		
16		
17		
18		
19		
20		
21		
22		
23		
24		
25		
26		
27		
28		
29		
30		

9.9. Dikromat Titrasyonu İle Demir(II) Tayini

Potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$), $KMnO_4$ uzun süre kadar kuvvetli olmasa da iyi bir yükseltgendir. Ucuz olması, saf olarak bulunması, ayarlama sonrası uzun süre dayanıklılığını koruması nedeniyle tercih edilir. Ayrıca ortamda bulunan Cl^- iyonlarından da etkilenmez.



Yukarda kullanılan tipte bir elektrokimyasal hücre ile demir(II) analizi yapılabilir ve analiz başarılı bir şekilde indikatör kullanılmaksızın gerçekleştirilebilir. Bu deneyin amacı;

1. Dikromat çözeltisi için faktör belirlemek amacıyla demir(II)/dikromat(II) redoks sisteminde 0,1M demir(II) sülfat çözeltisiyle potansiyometrik bir titrasyon yapmak.
2. Bilinmeyen bir demir(II) çözeltisinin derişimini belirlemek.
3. Nernst eşitliğine göre titrasyon eğrisinin genel şeklini ele almak.

9.9.1. Kullanılan Çözeltiler

1. 0,012M $K_2Cr_2O_7$ Çözeltisi: 100 mL'lik behere 20 mL saf su ve magnet konulur ve beher bir magnetik karıştırıcının üzerine yerleştirilir. Daha önceden 150-200°C'de kurutulmuş olan $K_2Cr_2O_7$ 'dan gerekli miktarda tartılarak beherde çözülür ve balon jøjeye aktarılır. Hacmi destile su ile 100 mL'ye tamamlanır.

2. 0,1M $FeSO_4$ Çözeltisi: Tartılan 2,78 g demir(II) sülfat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 100 mL'lik balon jøjeye alınır, biraz saf su ilâve edilerek çözülür ve sonra işaret çizgisine kadar saf su ile hacmi tamamlanır.

9.9.2. Deneyin Yapılışı

10 mL 0,1M $FeSO_4$ (Fe^{2+}) çözeltisi 250mL'lik bir behere alınır, üzerine 2 mL derişik H_2SO_4 ilâve edilerek hacmi 150 mL'ye seyreltilir içerisinde manyetik bar konularak manyetik karıştırıcıya yerleştirilir. Büret manyetik karıştırıcının destek çubuğuna tutturulur ve 0,012 M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile doldurulur. Platin elektrot ve referans elektrot dikkatlice çözeltiliye daldırılır ve manyetik karıştırıcının rahat dönmesi sağlanır. Manyetik karıştırıcı orta karıştırma hızına ayarlanır. İlk ölçüm değeri ($V=0,0$ mL için) kaydedilir. $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi 1 mL'lik artışlarda eklenir. Her bir eklemede değerin kaydedilmesi için 5-10 s beklenir. Bu işleme toplam 30 mL eklenene kadar devam edilir. Elde edilen veriler kullanılarak $V(\text{hacim}) - mV$ grafiği çizilir. Eğrinin eşdeğerlik noktası grafikten belirlenir. Aynı işlemler derişimi bilinmeyen Fe^{2+} örneği için tekrar edilir.

9.9.3. Sonuçların Hesaplanması

Tablodaki verilerden;

1. $V_{Cr_2O_7}$ - mV grafiğini çiziniz.
2. Titrasyon dönüm noktasını bulunuz ve faktörü hesaplayınız.
3. Örneğinizin titrasyon eğrisini çizerek eşdeğerlik noktası hacminden örnek içindeki Fe^{2+} içeriğini hesaplayınız.

$V_{Cr_2O_7}$ (mL)	10 mL 0,1M Fe^{2+} (mV)	Örnek Fe^{2+} (mV)
0		
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		
12		
13		
14		
15		
16		
17		
18		
19		
20		
21		
22		
23		
24		
25		
26		
27		
28		
29		
30		