

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-----------|
| LABORATUVAR KURALLARI | 4 |
| Analitik Verilerin Değerlendirilmesi | 6 |
| Sistemik Belirli Hata | 6 |
| 1. GİRİŞ..... | 8 |
| 1.1. NİTEL ANALİZ YÖNTEMİ | 9 |
| 1.2. NİTEL ANALİZ YÖNTEMİNİN DAYANDIĞI TEMEL ÖZELLİKLER | 10 |
| 2. ÖRNEKLERİN ALINMASI, KALİTATİF ANALİZ İÇİN HAZIRLANMASI | 11 |
| 2.1. ÇÖZELTİLERİN ANALİZİ..... | 11 |
| 2.2. KATI ÖRNEKLERİN ANALİZİ | 12 |
| 2.2.1. Katı Örneklerin Sıvı Reaktiflerle Çözünürleştirilmesi..... | 12 |
| 2.2.2. Katı Örneklerin Eritiş ile Çözünürleştirilmesi:..... | 14 |
| 3.KALİTATİF ANALİZ LABORATUVARI İÇİN KULLANILAN ALET VE MALZEMELERİN KULLANIM AMAÇLARI | 15 |
| 3.1. KULLANILAN ALETLER..... | 15 |
| 3.2. KULLANILAN MALZEMELER | 17 |
| 4.NİTEL ANALİZ SIRASINDA UYGULANAN TEMEL İŞLEMLER | 23 |
| 4.1. ÇÖZELTİNİN ASİTLİĞİNİN KONTROL EDİLMESİ | 23 |
| 4.2.TAMPON OLUŞTURULMASI..... | 23 |
| 4.3. ÇÖZELTİNİN KARIŞTIRILMASI..... | 23 |
| 4.4. ÇÖZELTİNİN ISITILMASI VE BUHARLAŞTIRILMASI..... | 24 |
| 4.5. ÇÖKELEK OLUŞTURULMASI | 24 |
| 4.6. ÇÖKMENİN TAM OLUP OLMADIĞININ KONTROL EDİLMESİ | 24 |
| 4.7. SANTRİFÜJLEME..... | 25 |
| 4.8. ÇÖKELEK İLE ÇÖZELTİNİN BİRBİRİNDEN AYRILMASI..... | 25 |
| 4.9. ÇÖKELEĞİN YIKANMASI | 25 |
| 4.10. ÇÖKELEĞİN KISIMLARA AYRILMASI | 25 |
| 4.11. ÇÖKELEKLERİN ÇÖZÜNMESİ | 26 |
| 4.12. ALEV DENEYİ | 26 |
| 5.KATYONLARIN SİSTEMATİK ANALİZİ | 30 |
| 5.1.I. GRUP KATYONLARIN ANALİZİ | 32 |
| 5.1.1.GÜMÜŞ..... | 32 |
| 5.1.2.KURŞUN..... | 34 |

| | |
|--|----|
| 5.1.3.CİVA..... | 37 |
| 5.1.4. I. GRUP KATYONLARININ SİSTEMATİK ANALİZİ..... | 39 |
| 5.1.5. I. GRUP KATYONLARIN ANALİZİNDE NOTLAR..... | 40 |
| 5.2.II. GRUP KATYONLARIN ANALİZİ..... | 42 |
| 5.2.1.BİZMUT..... | 43 |
| 5.2.2.CİVA..... | 45 |
| 5.2.3.BAKIR..... | 46 |
| 5.2.4.KADMİYUM..... | 47 |
| 5.2.5.KURŞUN..... | 48 |
| 5.2.6.ARSENİK..... | 48 |
| 5.2.7.ANTİMON..... | 49 |
| 5.2.8.KALAY..... | 51 |
| 5.2.9. II. GRUP KATYONLARININ SİSTEMATİK ANALİZİ..... | 53 |
| 5.2.10. II. GRUP KATYONLARININ ANALİZ NOTLARI..... | 56 |
| 6.ANYONLARIN SİSTEMATİK ANALİZİNE GİRİŞ..... | 59 |
| 6.1. I.GRUP ANYONLARIN ANALİZİ..... | 60 |
| 6.1.1. KARBONAT (CO_3^{2-})..... | 60 |
| 6.1.2. FOSFAT (PO_4^{3-})..... | 61 |
| 6.1.3. OKZALAT ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)..... | 62 |
| 6.1.4. FLORÜR (F)..... | 62 |
| 6.1.5. I. GRUP ANYONLARIN SİSTEMATİK ANALİZİ..... | 63 |
| 6.1.6. I. GRUP ANYONLARININ ANALİZ NOTLARI..... | 64 |
| 6.2. II. GRUP ANYONLARININ ANALİZİ..... | 65 |
| 6.2.1. SÜLFAT (SO_4^{2-})..... | 65 |
| 6.2.2. KROMAT (CrO_4^{2-})..... | 66 |
| 6.2.3. II. GRUP ANYONLARININ SİSTEMATİK ANALİZİ..... | 66 |
| 6.2.4. II. GRUP ANYONLARININ ANALİZİNDE NOTLAR..... | 67 |
| 6.3. III. GRUP ANYONLARININ ANALİZİ..... | 67 |
| 6.3.1. SÜLFÜR (S^{2-})..... | 67 |
| 6.3.2. FERROSIYANÜR ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$)..... | 68 |
| 6.3.3. III. GRUP ANYONLARININ SİSTEMATİK ANALİZİ..... | 69 |
| 6.3.4. III. GRUP ANYONLARININ ANALİZİNDE NOTLAR..... | 70 |
| 7. VOLUMETRİ..... | 71 |

| | |
|---|------------|
| 7.1.ÖN BİLGİ | 71 |
| 7.2.NÖTRALLEŞME TİTRASYONLARI | 79 |
| 7.2.1.ÖN BİLGİ | 79 |
| 7.2.2.AYARLI NaOH ÇÖZELTİSİYLE HCl MİKTAR TAYİNİ | 80 |
| 7.2.3.VOLHARD YÖNTEMİ İLE KLORÜR MİKTARI TAYİNİ | 82 |
| 8.YÜKSELTGENME-İNDİRGENME TİTRASYONLARI | 85 |
| 8.1.ÖN BİLGİ | 85 |
| 8.2.POTASYUM PERMANGANAT İLE KALSİYUM MİKTAR TAYİNİ..... | 87 |
| 9.GRAVİMETRİ | 90 |
| 9.1.ÖN BİLGİ | 90 |
| 9.2.GRAVİMETRİK ANALİZLE İLGİLİ UYGULAMALAR..... | 94 |
| 9.2.1.Çimentoda SiO₂ Miktar Tayini | 95 |
| 9.2.2.Çimentoda Toplam Demir ve Aluminyum Tayini | 95 |
| 9.2.3.Çözünebilir Bir Numunede Demir Miktar Tayini | 96 |
| 9.2.4.Çelikte Nikel Miktar Tayini | 97 |
| 9.2.5.Gravimetrik Sülfat Tayini:..... | 98 |
| 9.2.6.Çimentoda Kalsiyum Oksit Miktar Tayini..... | 99 |
| 10.KOMPLEKSOMETRİK TİTRASYONLAR..... | 102 |
| 10.1.ÖNBİLGİ | 102 |
| 10.2.EDTA İLE KALSİYUM VE MAGNEZYUM MİKTAR TAYİNİ | 106 |
| KAYNAKLAR..... | 112 |

LABORATUVAR KURALLARI

Laboratuvarda güvenliğinizi en önemli konudur. Bir laboratuvarda doğabilecek kazaların pek çoğundan basit önlemler olarak korunmak mümkündür. Aşağıda verilen laboratuvar kurallarına uymak suretiyle hem kendinizi hem de laboratuvarda bulunan diğer arkadaşlarınızın karşılaşılabilir problemlerden korumuş olacağınız düşüncesi her zaman aklınızda bulunması gereken konulardan birisidir. Bu nedenle aşağıda verilen kurallara uymak zorunludur.

- Deneylemlerden başarılı olabilmek şartı 50 taban puandır.
- Laboratuvara devam zorunluluğu %80'dir.
- Laboratuvara 10 dakikadan geç gelen öğrenciler deneye alınmayacak ve deneylemlerden başarısız sayılacaktır.
- Öğrenci yapacağı deneye önceden çalışmak zorundadır.
- Dönem sonunda her öğrencinin en fazla 2 telafi hakkı vardır. Bu telafi hakkı içerisine deneye gelmeme/gelememe ve başarısız olmak dâhildir.
- Öğrencinin finale girebilmesi için tüm deneylemlerde başarılı olması gerekmektedir.
- Laboratuvar saati sonunda tüm veriler sorumlular tarafından görülecektir.
- Dönem başında öğrenciye verilen malzemeler öğrencinin üzerine zimmetlenecektir. Her öğrenci zimmet kâğıdını imzalamak zorundadır.
- Zimmetlenen malzemelerde herhangi bir kayıp/kırılma olması durumunda öğrenci o malzemeyi 15 gün içerisinde geri getirecektir.
- Dönem sonunda zimmetlenen malzemeler laboratuvar sorumluları tarafından tekrar kontrol edilecek, eksik olması halinde öğrenci finale alınmayacaktır.
- Ellerde açık yara, kesik, çatlak vs. varsa çalışmaya başlamadan önce mutlaka bandajla kapatınız ve yapacağınız işe uygun eldiven giyiniz.
- Laboratuvarda giyeceğiniz kıyafetler rahat çalışabilmenizi sağlayacak ve sizi olası kazalardan koruyacak şekilde olmasına özen gösteriniz.

- Laboratuvara girmeden önce uzun beyaz önlük giyilmesi ve laboratuvar boyunca önünün ilikli tutulması zorunludur.
- Giyeceğiniz ayakkabı rahat ve düz olmalı, açık ayakkabı giyilmemelidir.
- Saçları uzun olanların saçlarını uygun bir şekilde toplaması gerekmektedir.
- Zararlı, zehirleyici, tahriş edici kimyasallarla çalışırken mutlaka uygun kişisel koruyucu donanımlar (maske, gözlük, eldiven vb.) kullanılmalıdır.
- Laboratuvara yiyecek ve içecek getirmek yasaktır.
- Laboratuvarda, laboratuvar grubuna dâhil olmayan kimse bulunmayacaktır.
- Laboratuvardan çıkarken mutlaka ellerinizi sabunlayarak yıkayınız.
- Laboratuvarda yanıcı ve toksik maddelerle çalışırken mutlaka çeker ocak kullanınız.
- Pipet kullanılırken, pipet puarı kullanılacaktır. Kesinlikle ağız ile çözücü çekilmeyecektir.
- Laboratuvarda bulunan hiçbir kimyasal maddeye dokunmayınız, koklamayınız ve tatmayınız.
- Bir maddenin kokusuna bakmak için, elle açık kaptaki buhar yelpazelenerek buhar buruna doğru gönderilir, direk koklanmaz.
- Herhangi bir cam malzemenin kırılması veya bir kimyasal maddenin dökülmesi durumunda kendiniz müdahale etmeden, mutlaka sorumlu kişiye haber veriniz.
- Laboratuvar sorumluların yönlendirmelerinin aksine harekette bulunmayınız ve uyarılarını kesinlikle dikkate alınız.
- Laboratuvarda çalışmaya başlamadan yapılacak işlemler dikkatle okunmalıdır.
- Laboratuvarda sosyal kurallara uyarak deneyinizin dışında başka işlerle uğraşmayınız, arkadaşlarınıza ve sorumlu görevlilere karşı nazik olunuz, yüksek sesle konuşmayınız.
- Her öğrenci laboratuvara gelirken yanında laboratuvar defteri, deney föyü, cam kalemi (water proof, orta kalınlıkta) ve banko temizleme bezi bulunduracaktır.

- Laboratuvarı terk ederken, çalışma ortamınızı size nasıl teslim edildi ise öyle bırakın.
- Deney sonunda, deneyin sonucu/raporu istenilen biçimde düzgün ve okunaklı yazılarak ilgili araştırma görevlisine teslim edilecektir.

Analitik Verilerin Değerlendirilmesi

Ortalama Değer tekrarlanan ölçüm sonuçlarının toplamının toplam ölçüm sayısına bölünmesiyle elde edilen sayıdır.

Ortanca Değer: analiz sonuçları en küçükten en büyüğe doğru sıraya konduğunda sıranın ortasına düşen sonuç orta değerdir.

Dağılım: Bir analizde elde edilen sonuçların en büyüğü ile en küçüğü arasındaki farka dağılım denir.

Kesinlik: Bir analizde tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların birbirine yakınlığına kesinlik denir. (dağılım, sapma, ortama sapma, bağıl ortalama sapma, varyans, standart sapma, bağıl standart sapma terimleri ile ifade edilir)

Doğruluk: Bir sonucun gerçek değere yakınlığını belirtir. (mutlak hata ve bağıl hata terimleri ile ifade edilir.)

Mutlak hata: ölçülen değerle gerçek değer arasındaki farktır. $E = x_i - x_t$

Bağıl hata: mutlak hatanın gerçek değere oranıdır.

Sistemik Belirli Hata

1- Sabit hatalar: analiz edilen numune miktarından bağımsızdır.

2- Orantılı hatalar: numunenin miktarı ile orantılı olarak azalır veya artar

Sistemik Hataların Tespiti ve Düzeltme Metotları

- Şahit Deney
- Standart Numunenin Analizi
- Standart Ekleme
- Bağımsız Analizler
- Numune Büyüklüğünde Değişme

Deneysel Verilerdeki Hata Tipleri

| | | |
|-----------------------------|---|---|
| | | |
| Büyük (kaba) Hata | Çok az rastlanan, analizciden veya beklenmedik olaylardan kaynaklanan büyük hatalardır. | - Aritmetik işlem hatası yapılması - Rakamların yerlerinin değişik yazılması - (+) yerine (-) yazılması - yanlış skaladan okuma yapılması |
| Sistemik (Belirli) Hata | Kaynakları belirlenebilen ve düzeltilebilen hatalardır. Sonuçların doğruluğuna etki eder. | - Numune Hataları - Alet Hataları - Metot hatalar - Kişisel Hatalar |
| Rastgele (Belirsiz) Hata | Bilinmeyen ve kontrol edilemeyen hata tipidir. Ölçümün kesinliğine etki eden hatadır. | İki ölçüm arasında deney şartlarının az veya çok değişmesidir. |

1. GİRİŞ

Analitik kimya, kimya biliminin belirli bir maddenin kimyasal bileşenlerinin ya da bileşenlerden bir bölümünün niteliğinin ve niceliğinin belirlenmesini (kimyasal analiz) inceleyen koludur.

Analitik kimyada kimyasal analiz kalitatif (nitel) ve kantitatif (nicel) olmak üzere iki şekilde uygulanır. Bir maddenin hangi bileşenlerden (element veya bileşiklerden) meydana geldiğini bulmaya yarayan analiz türüne kalitatif; bu bileşenlerden her birinin miktarlarını sayısal olarak bulmaya yarayan analiz türüne de kantitatif analiz denir. Nicel analizden önce maddenin nitel analizinin yapılması gerekir. Çünkü ne olduğu bilinmeyen türlerin miktarının bulunması hiçbir şey ifade etmez. Analitik kimyacılar hem nitel hem de nicel sorunlarla karşılaşabilirler. Örneğin, damıtık suda bor bulunması mikro-elektronik parçaların üretiminde son derece tahrip edici özelliğe sahip olduğundan ‘Bu damıtık su bor içerir mi?’ şeklinde nitel bir soru sorulabilir. Yine, kriminal bilimlerde toprak örneklerinin karşılaştırılması bir diğer nitel sorunun sorulmasına neden olur: ‘Bu iki toprak örneği aynı alandan gelmiş olabilir mi?’ Diğer durumlarda karşılaşılan sorunlar ise nicel olanlardır. ‘Bu kan serumunda ne kadar albümin vardır?’ ‘Bu çeşme suyu örneğinde ne kadar kurşun bulunmaktadır?’ ‘Bu çelik örneğinde az miktarda krom, tungsten ve mangan vardır-her birinin miktarı nedir?’ Bunlar tek bileşenli veya çok bileşenli nicel analizlere verilebilecek tipik örneklerdir.

Problemlerin Çözümüne Analitik Yaklaşım ve Bir Analizde Temel İşlemler:

Dilerseniz “Bir analitik kimyacı kendinden istenen bir problemi nasıl çözmelidir?” sorusuna yanıt aramaya çalışarak analitik yaklaşımın ne olması gerektiğini ortaya koyalım. Bir analitik kimyacı karşılaştığı bir problemin çözümüne yönelik olarak aşağıdaki basamakları kullanmalı ve bunların doğrulandığını kontrol ederek probleme en azından bir çözüm yolu üretmelidir.

1. Problemi ortaya koy ve olası değişkenlerle iskeletini oluştur!
2. Değişkenlerle ilişkili olarak deneysel adımları oluştur!
3. Deney yap ve veri üret!
4. Deneysel verileri analiz et ve değişkenlerle ilişki kur!
5. Probleme bir çözüm öner!
6. Çözümün kalitesini ispatla!

1.1. NİTEL ANALİZ YÖNTEMİ

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

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

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

b) Tepkime spesifik olmalıdır. Birçok iyonu içeren bir çözeltiye bir reaktif eklendiğinde, bu reaktifle sadece bir tek iyon tepkimeye 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) Tepkime duyarlı olmalıdır. Yani tepkime, düşük iyon derişimlerinde dahi gözlenebilir olmalıdır.

Bir maddenin belirlenmesini sağlayan tepkimenin 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 tepkimeye 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 Kütlesi</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, tepkime sonunda açığa çıkabilen çeşitli zehirli gazların miktarından, çalışma yerinden ve zamandan tasarruf sağlar. Ayrıca bu yöntem diğer mikro yöntemler gibi kullanım güçlüğü 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. NİTEL ANALİZ YÖNTEMİNİN DAYANDIĞI TEMEL ÖZELLİKLER

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

2. ÖRNEKLERİN ALINMASI, KALİTATİF ANALİZ İÇİN HAZIRLANMASI

Kalitatif 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 kalitatif 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.

2.1. ÇÖZELTİLERİN ANALİZİ

Bir örneğin sistematik analizi için hazırlanan örnek çözültiden 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 çözültide 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.

2.2. KATI ÖRNEKLERİN ANALİZİ

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. Örnek çözme işleminden önce bir havanda (veya porselen kapsül içinde) homojen olarak karıştırılıp, iyice toz haline getirilir ve daha sonra çözme işlemine geçilir. İyi bir çözünürleştirmede ilk kural örneğin tamamını çözen uygun bir ortam sağlamaktır. Bir örneğin çözünmesi demek çözücü ortamında hiçbir asılı taneciğin kalmaması ve berrak çözelti elde edilmesi demektir. Katı örneği çözme işlemi ve çözücü türü, örneğin özelliğine göre seçilmelidir.

2.2.1. Katı Örneklerin Sıvı Reaktiflerle Çözünürleştirilmesi

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

- a. Nitrik asit (HNO_3), seyreltik ve derişik,
- b. Hidroklorik asit (HCl), seyreltik ve derişik.
- c. Seyreltik ve derişik nitrik asit ve hidroklorik asit karışımları.

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

Asidin seçimi: Asitte çözünen bileşiklerin büyük çoğunluğu amfiprotik anyonlar (kuvvetli bazik özellikte ye proton alma eğilimi gösteren anyonlar) içeren bileşiklerdir. Örneğin suda çözünmeyen kalsiyum karbonat, asitler tarafından çözülür. Çünkü karbonat iyonu, asitten gelen; protonla tepkimeye giren kuvvetli bir bazdır. Karbonatlar dışında asitte çözünen bileşiklere örnek olarak sülfürler, sülfidler, fosfatlar, arsenatlar, boratlar, kromatlar, arsenidler ve nitritler verilebilir.

Katı örneklerin çözünürleştirilmesi için en çok kullanılan üç asit HCl , HNO_3 ve H_2SO_4 ' dir. Çözünürlük testlerinde bu üç asitten en az kullanılanı sülfürik asittir. Çünkü H_2SO_4 kullanıldığında oluşan sülfat tuzlarının çoğu suda çözünmezler. Bu nedenle katı

örnekler nitrik asit, hidroklorik asit veya ikisinin kral suyunda çözülmeye çalışılmalı, mümkünse tek bir asidin kullanılması tercih edilmelidir.

Cözücü olarak nitrik asidin 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 asidin yükseltgeyici etkisi istenmez. Nitrik asit, sülfür iyonunu serbest kükürt ve sülfat iyonunun karışımına yükseltger. Çöken kükürt bazı katyonlar için yapılan çöktürme denemelerinde şaşırtıcı olabilir. Tepkime sonunda ortaya çıkan sülfat iyonu ise toprak alkali elementlerinin II. ve III. grup katyonları ile birlikte çökmelerine sebep olur. Nitrik asit suda çözünmeyen MnO_2 , SnO_2 ve PbO_2 gibi yükseltgenleri çözemez.

Cözücü olarak hidroklorik asidin kullanılması:

Avantajları: Hidroklorik asit su ve HNO_3 'te çözünmeyen SnO_2 , PbO_2 ve MnO_2 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 , HNO_3 tarafından çözülen 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 H_2SO_4 , $HClO_4$ (perklorik asit), yükselgen karışımlar (HNO_3 - $HClO_4$ karışımı gibi), HF (hidroflorik asit) verilebilir. Genel olarak katı örnekleri bu reaktiflerle çözebilmek için yüksek sıcaklıklara kadar ısıtmak gerekir.

2.2.2. 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°C arasında tepkimeye sokulur. Bu İşlem 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 krozeye 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 krozede 850°C da yapılan bir sodyum karbonat eritişi 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 kroşe 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 çözeltisine 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 tuz ile eritiş yapılmalıdır. Soğuduktan sonra bu kısımda çözümlenerek ana örnek çözeltisine eklenmelidir.

3.KALİTATİF ANALİZ LABORATUVARI İÇİN KULLANILAN ALET VE MALZEMELERİN KULLANIM AMAÇLARI

3.1. KULLANILAN ALETLER

Santrifüj Cihazı: Kalitatif 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 ve 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, dördü, altılı veya daha fazla çift sayıda santrifüj tüplerinin yerleştirildiği bölümler bulunur. İşlem sırasında tüpler karşılıklı yerleştirilir, santrifüj işlemi tek bir tüpe uygulanacaksa aynı seviyede su doldurulmuş bir diğer tüp bu tüpün karşısına yerleştirilerek denge sağlanır. Eğer bu önlem alınmazsa dengesizlik nedeniyle 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 kuvvet 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 parçacıklarının yüze, çevreye saçılması ve kazalara neden olması söz konusu olur. Cihaz durmadan kapağı açılmaz ve elle durdurulmaya çalışılmaz.



Isıtma Tablası (Hot plate): Deneyle sırasında bazı tepkimelerin oluşması, çökeleklerin olgunlaştırılması, kuruluğa kadar buharlaştırma gibi işlemler belirli, sabit sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Bu işlemler 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 işlemlerinde kullanılır. Değişik miktarlarda tartım aralığına sahip olan bu cihazların mekanik ve elektronik türleri vardır.



Su Banyosu Sistemi: Deney sırasında tüplerin ısıtılması gerekirse bu işlem, çeşitli kazalar 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.



3.2. KULLANILAN 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 5 cm boyunda olabildiği gibi daha küçükleri de vardır.

Baget: Deney ve santrifüj tüpleri, beher, erlen gibi cam malzemelerin içerisindeki çözeltilerin karıştırılması için kullanılan cam çubuklardır. Özellikle santrifüj tüpleri ile çalışıldığında, içine konulan 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 ısınan tüpü, porselen kapsülü, porselen krozeyi bir yerden başka bir yere taşımak için kullanılır. Yüksek sıcaklık fırınlarına 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 tepkimeye 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 tepkimesi söz konusu olabilir.

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

Piset: Analiz sırasında seyreltme, çökeleğin yıkanması, ayrılması, 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 miktarlardaki saf suyun aktarılmasında kullanılır. Bir damlalık ile alınan çözeltilerin 20 damlası yaklaşık olarak 1 mL'dir.

Damlalıklı Reaktif Şişesi: Kalitatif 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 birbirine karışarak hatalı sonuçlara neden olurlar.

Porselen Kapsül: Bek alevinde çözelti buharlaştırma işleminin hızlandırılması için porselen kapsül kullanılır. Buharlaştırma yapıldıktan sonra sıcakken porselen kapsülün içine su veya herhangi bir çözelti 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 kullanılırlar. Porselen krozelerin doğrudan yüksek

sıcaklık fırınlarına konulması 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 eritiş 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 olabilecek 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 malzemelerin çatlama ve kırılmalarına 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.

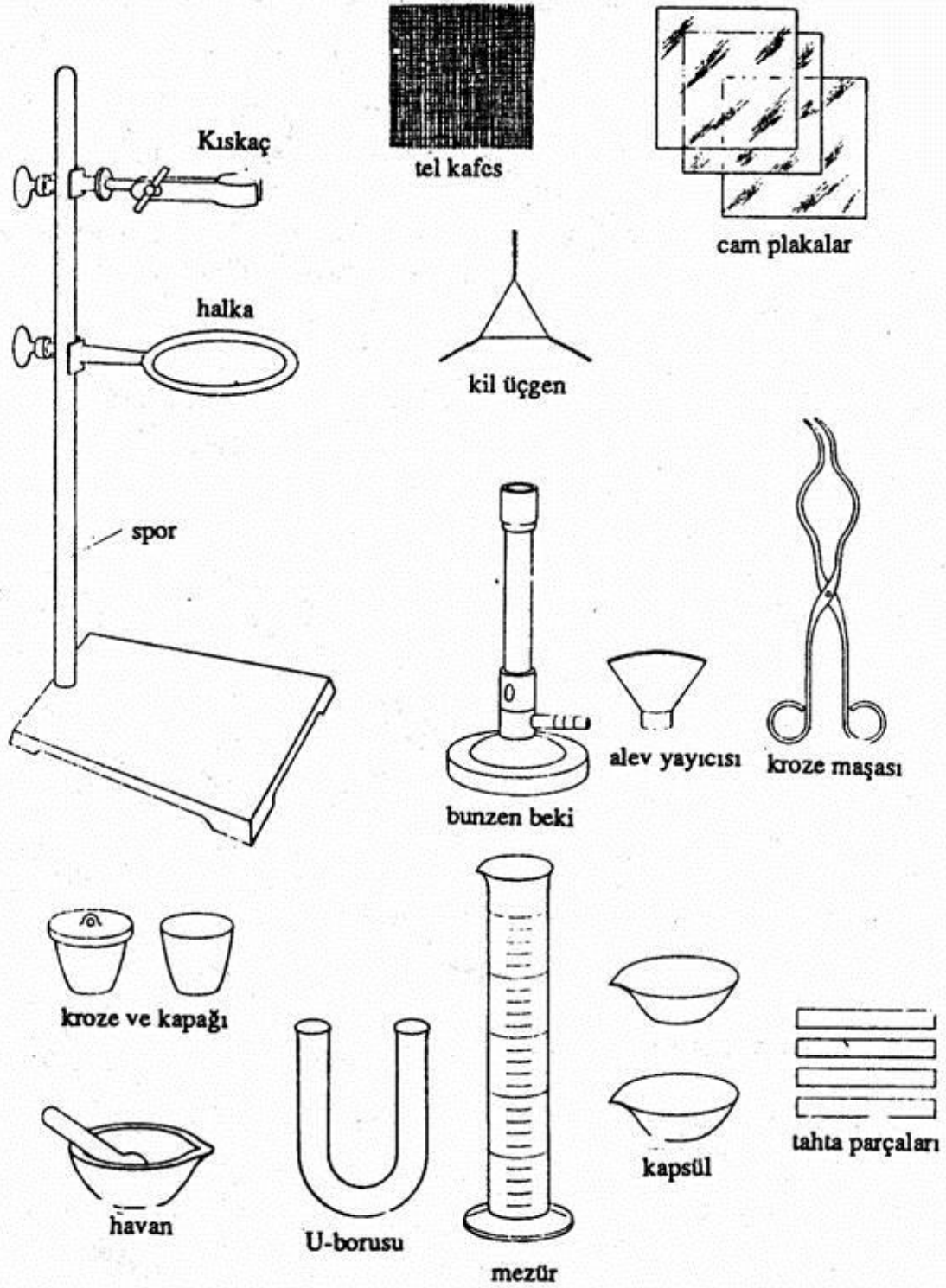
Pipet: Belli bir miktar sıvının veya çözeltilinin bir başka kaba aktarılmasında kullanılan hacim birimine göre kalibre edilmiş cam ince borulardır.

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. Çözelti hazırlanmasında, ısıtılmasında ve su banyosunda kullanılır.

Bunzen Beki: Laboratuvarda alevli ısıtıcı olarak bunzen beki kullanılır. Alevin maksimum sıcaklığı 1000-1100°C civarındadır.

| | | | | | |
|---|--------------------|---|-----------------------|---|----------------------|
|  | MEZUR |  | BÜRET |  | LAMEL |
|  | NUÇE ERLENİ |  | SOĞUTUCU |  | LAM DISPENSER |
|  | BALON-AMBER |  | PETRİ KABI |  | LAM |
|  | BALON joje |  | VAK. DESİKATÖR |  | PIPET STANDI |
|  | ERLEN |  | DESİKATÖR |  | PIPET STANDI |
|  | BALON |  | VAK. DESİKATÖR |  | PASTÖR PİPET |
|  | BEHER |  | HUNI |  | PIPET |





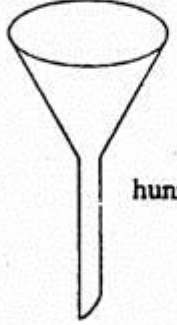
süzgeç kağıdı



lastik tıpa



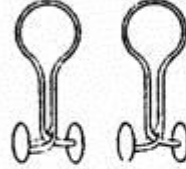
mantar tıpa



huni



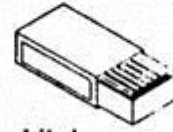
eğme



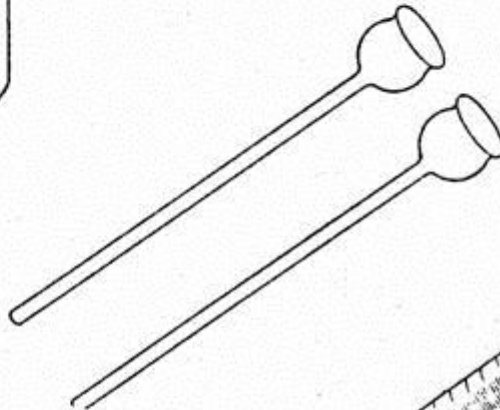
sıkıştırma mandalları



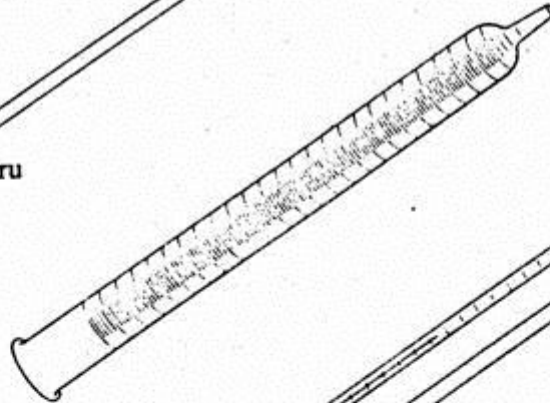
lastik bağlantılar



kibrit



hunili boru

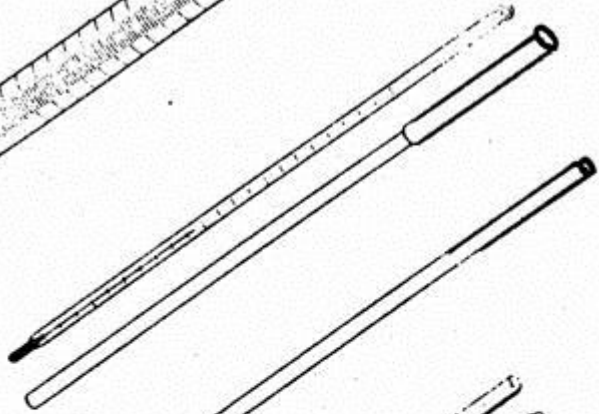


ölçme borusu

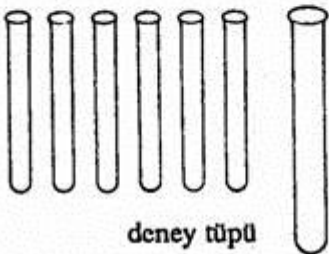


deney tüpü tutucusu

termometre ve kabı



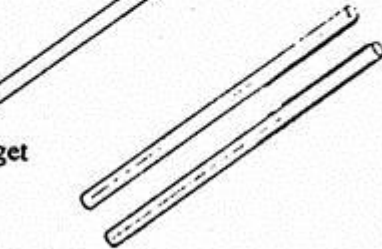
baget



deney tüpü



saat camı



kılcal boru



damlalık

4.NİTEL ANALİZ SIRASINDA UYGULANAN TEMEL İŞLEMLER

4.1. ÇÖZELTİNİN ASİTLİĞİNİN KONTROL EDİLMESİ

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 kağıdı (litmus paper) veya pH kağıdıyla 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 saptanır. Kullanılmış turnusol veya pH kâğıtları ikinci bir kez kullanılmamalıdır. pH kâğıdı ile elde edilen değer yaklaşık bir değerdir.

4.2.TAMPON OLUŞTURULMASI

Sistemik analizdeki bazı tepkimeler belirli bir pH aralığında oluşmaktadır. Bu nedenle çözeltinin pH' ı tepkimenin yürütülebileceği belirli bir aralıkta tutulmalıdır. Analiz sırasında çözeltilere eklenen asit, baz, reaktif çözeltileri ve su, analiz çözeltisinin pH değerinde büyük değişimlere 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 çözeltinin pH'ı çok az miktarda değişir. Örneğin bazik tampon ortamında çalışılması gerektiğinde çözeltilere, belirli oranlarda NH_3 ve NH_4Cl çözeltisi eklenir.

4.3. ÇÖZELTİNİN KARIŞTIRILMASI

Bir çözeltinin seyreltildiğinde veya çözeltilere bir reaktif eklendiğinde, çözeltinin homojen olarak seyrelmesi veya reaktifin çözeltinin tamamı ile hızlı bir şekilde tepkimeye girebilmesi için karıştırma işlemi yapılmalıdır. Ağzı geniş bir kaptaki bulunan çözeltinin karıştırılması manyetik 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 çözeltilerin kolaylıkla karıştırılabilmesi ve karıştırma sırasında çözeltilerin 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 çözeltilerin tümü tepkimeye girmediği için analizin çeşitli basamaklarında sorunlar ortaya çıkar.

4.4. ÇÖZELTİNİN ISITILMASI VE BUHARLAŞTIRILMASI

Bazı tepkimelerin oluşması için çözeltilerin 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 vb. 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 buharlaştırılması gerekebilir. Tüpteki çözeltilerin hacminin fazla olması halinde buharlaştırma işlemi uzun zaman alacağı için çözelti bir porselen kapsüle aktararak yavaşça ısıtılır. Kuruluğa kadar buharlaştırma, kapsülde birkaç damla çözelti kalıncaya kadar yapılır ve hemen ısıtıcıdan uzaklaştırılır.

4.5. ÇÖKELEK OLUŞTURULMASI

Bir maddenin bir reaktifle tepkimesi sonucu belirli doygunluk derişimine ulaşan çözeltilerden, ürünün katı halde ayrılmasına çökme, 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 çözeltilesine çöktürücü reaktif çökme tamamlanıncaya kadar damla damla eklenmeli ve çökelek oluşturulurken karışım bagetle karıştırılmalıdır.

4.6. ÇÖKMENİN TAM OLUP OLMADIĞININ KONTROL EDİLMESİ

Analiz için gerekli ayırmanın tam olabilmesi için örnek çözeltilerdeki iyonun tamamının çökelek oluşturup oluşturmadığı kontrol edilmelidir. Kalitatif çalışmalarda bu

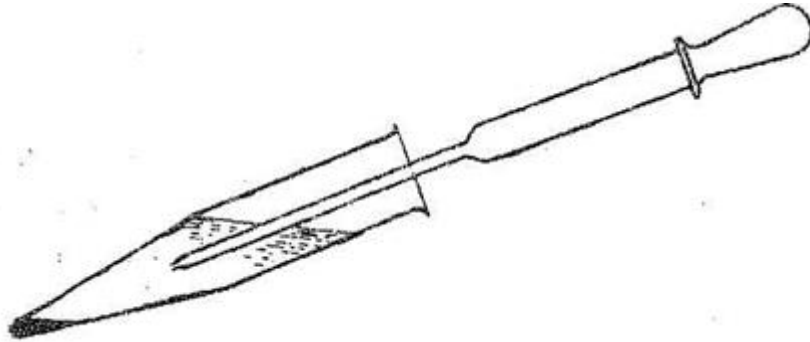
kontrol, çökelek üzerindeki berrak çözeltiden 1-2 damla saat camına alınıp üzerine çöktürücü reaktiften 1-2 damla eklenerek yapılır. Çökme oluyorsa çökme tamamlanmamıştır. Bu durumda tüpteki karışıma bir miktar daha çöktürücü reaktif eklenir ve karıştırılır. Bu işleme temiz bir saat camında çökelek görünmeyinceye kadar devam edilir. Ancak çöktürücü reaktifin aşırısının eklenmesinden de kaçınmalıdır. Çünkü birçok durumda çökeleğin reaktif fazlasında çözünmesi olasıdır.

4.7. SANTRİFÜJLEME

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.)

4.8. ÇÖKELEK İLE ÇÖZELTİNİN BİRBİRİNDEN AYRILMASI

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.



4.9. ÇÖKELEĞİN YIKANMASI

Çözeltisinden ayrılan çökelek, bu çözeltinin iyonlarını içerebilir. Bu iyonların analizdeki bozucu etkisini ortadan kaldırmak için çökeleğin belirtilen uygun bir çözelti ile yıkanması 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.

4.10. ÇÖKELEĞİN KISIMLARA AYRILMASI

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.

4.11. ÇÖKELEKLERİN ÇÖZÜNMESİ

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 tepkimeye girmesi nedeniyle çözücü etkisi azalır.

4.12. ALEV DENEYİ

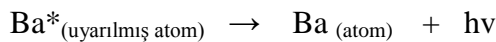
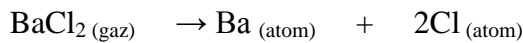
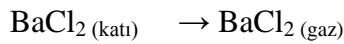
Elementler, yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak uyarıldıklarında farklı dalga boylarında ışın yayarlar. Göz bu ışınların belli dalga boyuna sahip olanlarını algılayabilir. Bu nedenle çıplak gözle ancak bazı elementlerin alevdeki renkleri izlenebilir. Bir platin tel ile bek alevinde karakteristik renkler veren IV. ve V. grup katyonlar şunlardır:

Ba²⁺(sarı-yeşil) Na⁺(parlak sarı)

Ca²⁺(tuğla kırmızısı) K⁺(açık eflatun)

Sr²⁺(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. Sistematik analizde IV. grup katyonlar BaCrO₄, CaC₂O₄ ve SrSO₄ şeklinde ayrılır. Bu tuzlar alev deneyini verebilecek uçuculukta değildirler. Bu nedenle bu tuzlar HCl ile çözülerek uçucu klorürleri haline dönüştürülürler. Bir alev renginin oluşumu Ba²⁺ iyonu için aşağıdaki denklemlerle gösterilebilir.



(sarı-yeşil renk)

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 çözeltisine 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.

ANALİTİK LABORATUVAR ÇALIŞMALARINDA DİKKAT EDİLECEK NOKTALAR

1. Deneylerin anlayarak yapılması için, çalışılan iyonların özellikleri ve tepkimelerle ilgili temel bilgiler bilinmeli. Özellikle grup analizi sonundaki notlar deney öncesinde dikkatlice okunmalıdır.
2. Deneylerde kullanılan malzeme temiz olmalı ve gerektiğinde asit, baz ya da deterjan kullanılarak temizlenip önce bol çeşme suyu, daha sonra as miktarda damıtık suyla bir kaç kez yıkandıktan sonra kullanılmalıdır.
3. Deneyleri yaparken düzenli çalışmak zorunludur. Raflardaki 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 damıtık 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 eklemeyin. Seyreltme işlemini su üzerine asit ekleyerek yapın ve bu işlem sırasında seyreltme kabını dıştan çeşme suyuyla soğutun.

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.

LABORATUVAR KAZALARINDA İLK YARDIM

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 ve 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 bir kaç 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. Hiç bir 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.

5.KATYONLARIN SİSTEMATİK ANALİZİ

Katyonların her birinin çeşitli tepkimeleri olmasına karşın, analizde bunlardan karakteristik olan bir veya ikisi kullanılır. Nitel (kalitatif) ve nicel (kantitatif) analitik kimya kullanılan yönteme bağlı olarak genel olarak üç bölümde incelenir:

- Gravimetrik analiz
- Volumetrik analiz
- Aletli (Enstrümantal) Analiz

Nitel (kalitatif) ve nicel (kantitatif) analizde kullanılacak yöntemin aşağıdaki koşulları sağlaması gerekir.

- a) Reaksiyon belirli ve tek olmalıdır.
- b) Reaksiyon tek yönde oluşmalıdır.
- c) Reaksiyon hızlı olmalıdır.
- d) Reaksiyonun bitimi kolay saptanabilmeli.
- e) Reaksiyon tekrarlanabilir olmalıdır.

Pozitif yüklü iyonlar olan kationların gruplandırılarak tanınmasına kationların sistematik nitel analizi denir. Bazı değişiklikler ile bu bölümde uygulanan Fresenius'un 23 kation içeren sistematik analiz yöntemi ilk kez 1840 yılında yayınlanmış ve günümüze dek güncelliğini korumuştur.

Kationların gruplandırılması klorür, sülfür, hidroksit, karbonat ve fosfat tuzlarının çözünürlüklerinin farklı olması temeline dayanır. Uygulanan yöntemde kationlar önce uygun tepkenlerle klorür, sülfür, hidroksit, karbonat ve fosfat tuzlarına dönüştürülerek, 4'ü grup tepkenleri ile çöken 1'i çözülmüş halde olan 5 ana grupta toplandıktan sonra her bir gruptaki kationlar ayırt edici özellikler ile birbirlerinden ayrılarak tek tek tanımlanır. Çizelge 1'de kation gruplarının çöktürücü tepkenleri ve çöktürme ortamları ile oluşan çökeleklerin kimyasal formülleri ve renkleri topluca görülmektedir. Kationların sistematik nitel analizinde NH_4^+ kationu içeren tepkenler kullanıldığından tüm diğer kationların analizinden önce özgün örnekte bu kationun belirlenmesi gerekir. Bu föy kapsamında her bir kation grubu ayrı ayrı

ele alınarak kapsamlı şekilde incelenecektir. Her grubu oluşturan katyonlarla ilgili ön denemeler, ilgili grubun sistematik analizi ve bu analize açıklık getirici notlar verilecektir.

Çizelge 1. Katyonların gruplandırılması

| Grup | Çöktürme özellikleri | Katyonların formülü | Oluşan çökeleklerin formülü ve rengi |
|------|--|---|---|
| 1 | Seyreltik HCl ile klorürleri çöker. | Ag ⁺ Pb ⁺² Hg ₂ ⁺² | AgCl (beyaz) PbCl ₂ (beyaz) Hg ₂ Cl ₂ (beyaz) |
| 2 | Seyreltik HCl'li ortamda H ₂ S ile sülfürleri çöker. | Hg ⁺² Cu ⁺² Bi ⁺³ Pb ⁺² Cd ⁺² As ⁺³ , As ⁺⁵ Sb ⁺³ , Sb ⁺⁵ Sn ⁺³ , Sn ⁺⁴ | HgS (siyah) CuS (siyah) Bi ₂ S ₃ (kahverengi-siyah) PbS (siyah) CdS (sarı) As ₂ S ₃ (sarı) As ₂ S ₅ (sarı) Sb ₂ S ₃ (turuncu-kırmızı) Sb ₂ S ₅ (turuncu) SnS (kahverengi) SnS ₂ (sarı) |
| 3 | NH ₄ Cl'li ortamda seyreltik NH ₃ çözeltisi ile hidroksitleri ve NH ₄ Cl ve seyreltik NH ₃ 'li ortamda H ₂ S ile sülfürleri çöker. | Al ⁺³ Cr ⁺³ Fe ⁺³ Fe ⁺³ Mn ⁺² Ni ⁺² Co ⁺² Zn ⁺² | Al(OH) ₃ (beyaz) Cr(OH) ₃ (yeşil) Fe(OH) ₃ (kahverengi) Fe ₂ S ₃ (siyah) MnS (açık pembe) NiS (siyah) CoS (siyah) ZnS (beyaz) |
| 4 | NH ₃ ve NH ₄ Cl'li ortamda (NH ₄) ₂ CO ₃ çözeltisi ile karbonatları çöker. (ya da) Kuvvetli NH ₃ 'li ortamda (NH ₄) ₂ HPO ₄ çözeltisi ile fosfatları çöker. | Ba ⁺² Sr ⁺² Ca ⁺² Mg ⁺² Ba ⁺² Sr ⁺² Ca ⁺² Mg ⁺² | BaCO ₃ (beyaz) SrCO ₃ (beyaz) CaCO ₃ (beyaz) MgCO ₃ (NH ₄) ₂ ·CO ₃ ·4H ₂ O (beyaz) Ba ₃ (PO ₄) ₂ (beyaz) Sr ₃ (PO ₄) ₂ (beyaz) Ca ₃ (PO ₄) ₂ (beyaz) MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O (beyaz) |
| 5 | Belirli bir çöktürücü yoktur. | NH ₄ ⁺ Na ⁺ K ⁺ | - - - |

5.1. I. GRUP KATYONLARIN ANALİZİ

Ag^+ , Hg_2^{2+} ve kurşun Pb^{2+} katyonlarının bulunduğu bu gruba hidroklorik asit veya gümüş grubu adları da verilir. Bu grubun en belirgin özelliği çok derişik olmayan HCl ile suda çözünmeyen klorür tuzları vermeleridir. Ancak çizelge 2' de görüldüğü gibi kurşun klorürün suda, özellikle sıcak suda çözünlüğü bir hayli fazladır. Tamamını bu grupta çözdürmek mümkün olmadığı için kurşuna ikinci grupta da rastlanır. Buna rağmen kurşun 1. grupta çöktürülerek analiz edilir.

Bu grup katyonları 0,3 M HCl çöktürülebilir. Daha derişik asitte oluşan tuzların tekrar klorür kompleksleri halinde çözünmeleri söz konusudur.

Çizelge 2. Grup klorür tuzlarının çözünlük sabitleri

| Madde | Çözünlük Çarpımı $K_{\text{çç}}$ |
|--------------------------|----------------------------------|
| AgCl | 1×10^{-10} |
| PbCl_2 | $1,56 \times 10^{-10}$ |
| Hg_2Cl_2 | $2,0 \times 10^{-18}$ |

HCl ile çöktürmeden sonra kurşun sıcak su ile bir miktar çözünerak tanıma deneyi uygulanır. Kalan çökelekte bulunan gümüş ve civa (I) nin ayırımı klorür tuzlarının amonyaktaki çözünlük farklarından faydalanılarak sağlanır. Gümüş amin kompleksi halinde çözülrken civa farklı bir yapıya dönüşerek çökelekte kalır. Daha sonrada her bir iyon özel tepkimeler yardımıyla tanınır.

5.1.1. GÜMÜŞ

Gümüş, elementlerin periyodik tablosunda simgesi Ag olan, beyaz, parlak, kıymetli bir metalik elementtir. Atom numarası 47, atom ağırlığı 107,87 gramdır. Ergime noktası $961,9^\circ\text{C}$, kaynama noktası 1950°C ve özgül ağırlığı da $10,5 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Çoğu bileşiklerinde +1 değerliklidir. Gümüş periyodik cetvelin I B Grubu elementidir.

- **Doğada bulunuşu:**

Doğada metalik şekilde ve mineralleri halinde bulunur. En önemli mineralleri argentit (Ag_2S), arsenikli gümüş (AgCl).

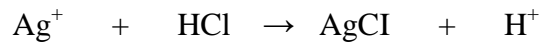
Kullanım Alanları:

- ✓ Gümüş elektriği çok iyi geçirdiğinden ve kolayca tel haline geldiğinden, elektrik teli olarak (Pahalı olduğundan tercih edilmez)
- ✓ Süs eşyası üretiminde,
- ✓ Ayna yapımında,
- ✓ Fotoğrafçılıkta,
- ✓ Bazı ilaçlar ve alaşımların hazırlanmasında
- ✓ Saf gümüş asetik asit, boyalar ve fotoğraf maddeleri elde etmede
- ✓ Toz halinde gümüş, cam ve ahşabı elektrik iletkeni yapmak için yeni seramik tipi kaplama işlerinde
- ✓ Gümüş zeolitler, acil durumlarda, deniz suyundan içilebilir su elde etmek için kullanılabilir.
- **Suda çözünen tuzları:** AgNO₃, AgMnO₄, AgClO₃, AgClO₄
- **Suda çözünmeyen tuzları:** AgCl, AgBr, AgI, Ag₂SO₄, Ag₂C₂O₄, AgCN, Ag₂CrO₄, Ag₂O, Ag₂S, AgSCN, Ag₂CO₃ dır.
- **Başlıca kompleksleri:** Ag(CN)₂⁻, Ag(S₂O₃)₂³⁻, AgCl₂⁻, AgI₂⁻, Ag(NH₃)₂⁺ dır.

GÜMÜŞ İYONUNUN (Ag⁺) ÖN DENEMELERİ

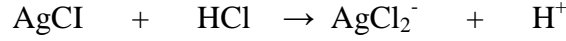
a) Hidroklorik asit çözeltisi (HCl) :

4 - 5 damla Ag⁺ çözeltisine 2 damla 1 M HCl çözeltisi ekleyin.



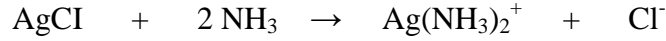
Çökelekli çözeltiyi ikiye ayırın, santrifüjleyerek çözeltileri atın. (çökeleği ikiye ayırın). Elde edilen beyaz çökeleğin,

- i) Birinci kısmına 15-20 damla su koyduktan sonra su banyosunda ısıtarak çözünürlüğünü gözleyin.
- ii) İkinci kısmına çökelek çözününceye kadar derişik HCl çözeltisi ekleyin.



b) Amonyak çözeltisi (NH₃):

AgCl çökeleğini yeniden oluşturduktan sonra, çökelek üzerine çözününceye kadar 6 M NH₃ çözeltisi ekleyin.



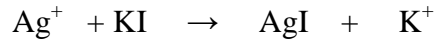
Bu çözeltiyi (c) şıkkı için saklayın.

* Bütün çözünürlük denemelerinde, çökelek üzerindeki çözelti ayrıldıktan sonra çökeleğe istenilen çözücü eklenir.

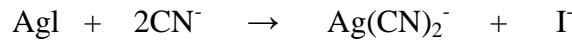
**Bir çökeleğin çözünmesi, çözeltinin tamamen BERRAK olması demektir.

c) Potasyum İyodür Çözeltisi (KI):

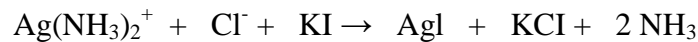
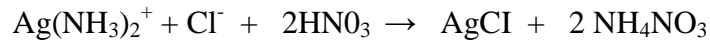
i) 4 damla Ag⁺ çözeltisine 2 damla 1 M KI çözeltisi ekleyin.



Santrifüjleyerek çözeltiyi atın, oluşan AgI çökeleğine çözününceye kadar 0,5 M KCN çözeltisi ekleyin.



ii) b şıkkındaki çözeltiyi ikiye ayırın: Birinci tüpe 1 damla 6 M HNO₃ çözeltisi ve ikinci tüpe 1 damla 0.1M KI çözeltisi damlatın.



5.1.2. KURŞUN

Kurşun periyodik cetvelin IV A Grubu elementidir. Kurşun (Pb) atom numarası 82 ve atom kütlesi 207,19 olan mavi-gümüş rengi karışımı bir elementtir. 327,5°C de erir ve 1740°C de kaynar. Doğada, kütle numaraları 208, 206, 207 ve 204 olmak üzere 4 izotopu vardır. Kurşun genellikle bileşiklerinde +4 yerine +2 değerlik alır.

- **Doğada bulunuşu**

Doğada en yaygın olarak parlak metal görünümlü, grafit renginde galen (PbS) minerali şeklinde bulunur. Kurşunun en çok rastlanılan cevherleri, sülfür minerali galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan serüsit (PbCO₃) ve anglezit'dir (PbSO₄). Bu mineraller arasında en önemli olanı galendir. Genel olarak sfalerit (ZnS), gümüş ve pirit (FeS₂) ile birleşik halde bulunur.

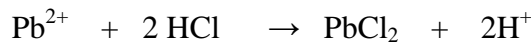
Kullanım Alanları

- ✓ Kurşun metali ve oksidi pillerde,
 - ✓ Petroldeki vuruntuyu önleyici olarak kullanılan PbEt₄ eldesin de,
 - ✓ X-ray cihazları ve nükleer reaktörlerin radyasyondan korumak amacıyla kaplanmasında,
 - ✓ Kristal cam üretiminde,
 - ✓ Kabloları kaplamak için,
 - ✓ Aşındırıcı sıvıların saklanacağı kapların yapımında,
 - ✓ Renksiz lenslerin yapımında (yüksek kırılma indisine sahiptir),
 - ✓ Su taşınması için kullanılan boruların yapımında kullanılmaktadır.
- **Suda çözünen tuzları:** Pb(NO₃)₂, Pb(CH₃COO)₂, Pb(C₁₀H₁₆O₃)₂ ve PbCl₂
 - **Suda çözünmeyen başlıca tuzları:** PbF₂, PbBr₂, PbSO₄, PbC₂O₄, PbS, PbCO₃, PbCrO₄,
 - **Başlıca kompleksleri:** [PbCl₃]⁻, [PbCl₄]²⁻, [PbI₄]²⁻, [Pb(CH₃COO)₄]²⁻, [Pb(S₂O₃)₂]²⁻

KURŞUN İYONUNUN (Pb²⁺) ÖN DENEMELERİ

a) Hidroklorik asit çözeltisi (HCl) :

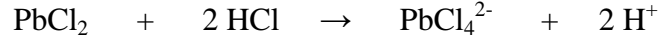
4 - 5 damla Pb²⁺ çözeltisine 4 damla 3 M HCl çözeltisi ekleyin,



Oluşan beyaz çökeleği ikiye ayırın:

- i) Birinci kısmına 20 damla su koyduktan sonra, su banyosunda ısıtarak çözünürlüğünü gözleyin, sonra tekrar soğutun.

ii) İkinci kısmına çökelek çözününceye kadar derişik HCl çözeltisi ekleyin.



b) Potasyum iyodür çözeltisi (KI):

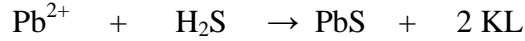
i) 2 damla Pb^{2+} çözeltisine 5 damla su ve 1 damla 1 M KI çözeltisi ekleyin. Karışımı dikkatlice amyant tel üzerinde alevde kaynayıncaya kadar ısıttıktan sonra çeşme suyunda soğutarak sonucu not edin.

ii) i şıkında elde edilen PbI_2 çökeleğinin üzerine 1 M KI çözeltisinin fazlasını ekleyin.

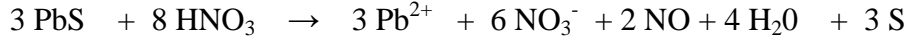


c) Tiyoasetamid çözeltisi:

1-2 damla Pb^{2+} çözeltisine 10 damla su ve 2 damla tiyoasetamid çözeltisi ekleyip su banyosunda 5 dakika ısıtın.

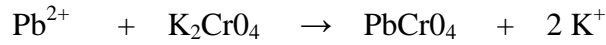


Oluşan çökeleğe çözününceye kadar 3 M HNO_3 çözeltisi ekleyerek su banyosunda ısıtın.



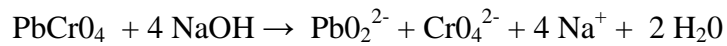
d) Potasyum kromat çözeltisi (K_2CrO_4):

4 - 5 damla Pb^{2+} çözeltisine 10 damla su ve 2-3 damla 0,1 M K_2CrO_4 çözeltisi ekleyin.

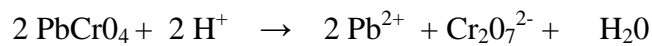


Oluşan çökeleği ikiye ayırın:

i) Birinci kısmına çözününceye kadar 6 M NaOH çözeltisi ekleyin.

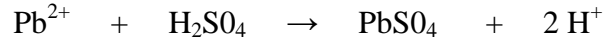


ii) İkinci kısmına çözününceye kadar 6 M HNO_3 çözeltisi ekleyin.

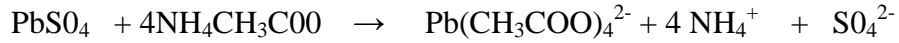


e) Sülfürik asit çözeltisi (H₂SO₄) :

4- 5 damla Pb²⁺ çözeltisine 10 damla su ve 4-5 damla 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi ekleyin.



Oluşan çökeleğe çözününceye kadar amonyum asetat (NH₄CH₃COO) çözeltisi ekleyin



5.1.3. CİVA

Ağır, gümüş renkli bir geçiş metali olan cıva, oda şartlarında (25 °C'de) ya da normal şartlar altında sıvı durumda bulunan beş elementten biridir. Cıva periyodik cetvelin II B grubu elementidir. Atom ağırlığı 200,59 g/mol, yükseltgenme basamağı: +1 ve +2' dir.

- **Doğada bulunuşu**

Doğada en çok zencefre (HgS) şeklinde bulunur. Az oranda bazı kayalar arasında çok ince dağılmış elemental halde de bulunmaktadır.

Kullanım Alanları:

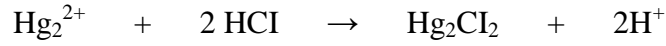
- ✓ Termometre (sıcaklık ölçer) ve barometre (basınçölçer) gibi bilimsel aygıtlarda
- ✓ Cıva, platin ve demir hariç diğer metallerle "amalgam" adı verilen alaşımlar yapar. Gümüş, kalay, kadmiyum ve cıvadan ibaret bir cins amalgam dişleri doldurmakta kullanılır.
- ✓ Kırmızı cıva "(2)" sülfür (HgS) vermilion adı altında kırmızı boya olarak kullanılır. Gemi teknelerinin su altındaki kısmı, bu boyayla boyanarak midye ve istiridyelerin tekneye yapışarak toplanmaları önlenir.
- ✓ Cıva buharlı lambalarda kullanılır.
- ✓ Aynaların sırlanmasında, altın ve gümüş üretiminde, tıpta tedavi maddesi olarak cıvadan faydalanılır.
- ✓ Bazı elektrik devre anahtarlarının yapımında da cıva kullanılır.

- **Suda çözünen başlıca civa(I) tuzları:** $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dir.
- **Suda çözünmeyen civa(I) bileşikleri:** Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2I_2 , Hg_2CrO_4 , Hg_2SO_4 , Hg_2CO_3 , Hg_2S , $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$, $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$, $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dır.

CİVA (I) İYONUNUN (Hg_2^{2+}) ÖN DENEMELERİ

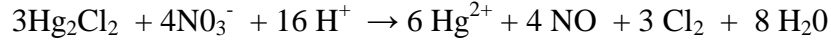
a) Hidroklorik asit çözeltisi (HCl) :

4 - 5 damla Hg_2^{2+} çözeltisine 2 damla 1 M HCl çözeltisi ekleyin.



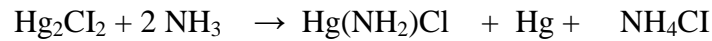
Oluşan beyaz çökeleği ikiye ayırın.

- Birinci kısmına 15-20 damla su koyduktan sonra su banyosunda ısıtarak çözünürlüğünü gözleyin.
- İkinci kısmına çökelek çözününceye kadar kral suyu (1 hacim derişik HNO_3 + 3 hacim HCl) ekleyin.

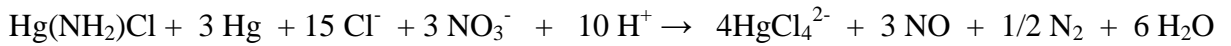


b) Amonyak çözeltisi (NH_3):

Hg_2Cl_2 çökeleğini yeniden oluşturduktan sonra, üzerine 3-4 damla 3 M NH_3 çözeltisi ekleyin.



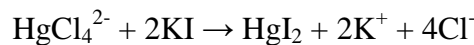
Oluşan çökeleğin üzerine çözününceye kadar kral suyu ekleyin, çözünmezse ısıtın.



Çözeltiyi c şıkkında kullanmak için saklayın.

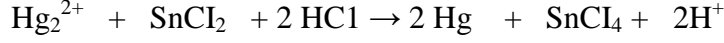
c) Potasyum iyodür çözeltisi (KI):

c şıkkında ayırdığınız çözeltiyeye 3 damla 1 M KI çözeltisi ekleyin



d) Kalay klorür çözeltisi (SnCl₂):

1- 2 damla Hg₂²⁺ çözeltisine 1 - 2 damla 0,1 M SnCl₂ çözeltisi ve 1-2 damla 3 M HCl çözeltisi ekleyin.



e) Bakır şerit (Cu):

Bakır şerit parçasına 4.-5. Derişik HNO₃ çözeltisi ile temiz damla Hg₂²⁺ çözeltisi damlatın



5.1.4. I. GRUP KATYONLARININ SİSTEMATİK ANALİZİ

I. Grup Katyonların Çöktürülmesi

Analiz edilecek çözeltiden bir tüpe 20 damla alınır. Bunun çizerine 5 damla 3 M HCl eklenip iyice karıştırdıktan sonra santrifüjlenir. Çökmenin tam olup olmadığını anlamak için üstteki çözeltiliye 1 damla daha 3 M HCl damlatılır. Yeniden çökelek oluşursa santrifüjlenerek çökelek I ve çözelti I ayrılır.

Çözelti I: II. III. IV. ve V. grup katyonların analizi için saklanır.

Çökelek I: 1 damla 3 M HCl içeren 10 damla soğuk suyla yıkanıp yeniden santrifüjlenir ve yıkama suyu atılır. 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 PbCl₂ ün çözünmesi sağlanır. Karışım sıcakken santrifüjlenir, soğumuş ise yeniden tüp sarsılmadan ısıtılır. Santrifüjledikten sonra çökelek A ve çözelti A olarak ayrılır.

!!! Katı örneğin çözülmesi işleminde HCl çözeltisi kullanıldıysa, ortamda çözünmeden kalan beyaz çökelek I. grup katyonlarının klorürlerini içerebilir. Bu durumda analize çökelek içeren çözelti ile başlanmalıdır.

Çökelek A: AgCl ve Hg₂Cl₂ içerebilir. Bu çökelekte PbCl₂ kalıp kalmadığını anlamak için Çözelti ikiye 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 hallerde yıkama işlemi bir kaç

kez tekrarlanır. Çökelek üzerine 15 damla 3 M NH₃ eklenip bir bagetle iyice karıştırılır. Çözelti bazık yapılıp santrifüjlenir ve ÇÖKELEK B ile ÇÖZELTİ B ayrılır.

Çözelti A: Çözelti A PbCl₂ içerebilir. Çözelti ikiye ayrılır.

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

b) ikinci kısmına 1-2 damla 1 M KI çözeltisi eklenir. Elde edilen sarı çökelek çözününceye kadar amyant tel üzerinde bek alevinde ısıtılıp hemen çeşme suyunda soğutulduğunda oluşan PARLAK SARI KRİSTALLİ ÇÖKELEK Pb⁺² nu gösterir.

Çökelek B: Çökelek B içinde HgNH₂Cl, Hg olabilir. SİYAH-GRİ ÇÖKELEK Hg₂²⁺ nu gösterir. Çökelek 10 damla su ile yıkanıp yıkama suyu atılır. Çökeleğe 20 damla kral suyu eklenir, su banyosunda 5 dakika karıştırılarak ısıtılır, kapsüle alınır ve kuruluğa kadar ısıtılır. Soğuduktan sonra 5 damla suyla seyreltilip berrak çözelti ikiye ayrılır.

a) birinci kısmına 2-3 damla SnCl₂ çözeltisi eklenir, BEYAZ VEYA GRİ ÇÖKELEK Hg₂²⁺ nu gösterir.

b) ikinci kısmına 2-3 damla KI eklenir. PORTAKAL RENKLİ ÇÖKELEK Hg₂²⁺ nu gösterir.

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

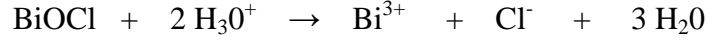
a) birinci kısmı 3 M HNO₃ ile asidik yapılır. AgCl oluşumu nedeniyle BEYAZ ÇÖKELEK elde edilirse Ag⁺ nu gösterir.

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

5.1.5. I. GRUP KATYONLARIN ANALİZİNDE NOTLAR

1. I. grup kationlarını çöktürürken ortam pH 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 tepkimeye göre çözünürler.

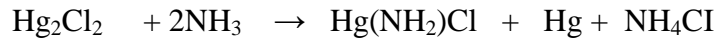
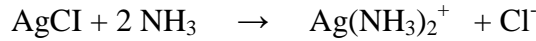


2. Karışımda yalnızca I. grup kationları bulunursa HCl ile çöktürdükten sonra, su banyosunda ısıtmaya geçilir.
3. Kurşun klorür yıkama sırasında önemli ölçüde çözünebilir. Bunu önlemek için, ortak iyon etkisi kurşun klorürün çözünürlüğünü azaltacağından HCl eklenir.
4. Kurşun klorür sıcak suda oldukça 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:

100 mL suda 0°C 0,67 gram PbCl₂

100 mL suda 100°C 3,34 gram PbCl₂

5. AgCl ve Hg₂Cl₂ karışımının NH₃ ile tepkimesi aşağıdaki gibidir:



Kullanılan NH₃ miktarı her iki tepkime için yeterli olmadığında, yalnızca Hg₂Cl₂ ile NH₃ tepkimesi 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.

6. 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.
7. Çözeltinin asitli olup olmadığı turnusol kâğıdı ile incelenir. Ag(NH₃)'nin AgCl'e dönüşmesi için çözelti asidik olmalıdır. Aksi takdirde gümüş iyonu bulunmasına karşılık çökelek gözlenemez.

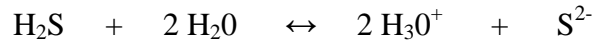
5.2. II. GRUP KATYONLARIN ANALİZİ

Fresenius'un sistematik analizinde ağır metallerin 13 katyonu sülfürleri olarak çökmektedir. Bu sülfürlerin çözünürlükleri ve dolayısıyla da çözünürlük çarpımı ($K_{çç}$) değerleri, geniş bir aralıkta değişmektedir. $K_{çç}$ değerlerindeki bu geniş aralıktan yararlanılarak bu 13 katyondan 8'i 2. grup (Cu^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} , Bi^{+3} , Cd^{+2} , As^{+3} , Sb^{+2} ve Sn^{+2}) geriye kalan 5'i ise 3. grup (Zn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} ve Mn^{+2}) sülfürleri olarak çöktürülebilir. Çizelge 3'de 2. ve 3. grup katyonlarının sülfürlerinin $K_{çç}$ değerleri görülmektedir.

Çizelge 3. 2. ve 3. grup katyonlarının sülfürlerinin $K_{çç}$ değerleri

| 2. Grup | | 2. Grup | | 3. Grup | |
|--------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|---------|-----------------------|
| Sülfür | $K_{çç}$ | Sülfür | $K_{çç}$ | Sülfür | $K_{çç}$ |
| HgS | $3,0 \times 10^{-53}$ | As ₂ S ₃ | $4,4 \times 10^{-27}$ | ZnS | $1,2 \times 10^{-23}$ |
| CuS | $8,5 \times 10^{-45}$ | Sb ₂ S ₃ | 1×10^{-30} | CoS | $7,0 \times 10^{-23}$ |
| Bi ₂ S ₃ | $1,6 \times 10^{-72}$ | SnS | $1,8 \times 10^{-28}$ | NiS | $1,4 \times 10^{-24}$ |
| PbS | $3,4 \times 10^{-28}$ | | | FeS | $3,7 \times 10^{-19}$ |
| CdS | $3,6 \times 10^{-29}$ | | | MnS | $1,4 \times 10^{-15}$ |

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.



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

Doygun H₂S çözeltisi yaklaşık 0,11 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 S²⁻ iyonu derişimi:

$$(0,3)^2 [\text{S}^{2-}] = 6,8 \times 10^{-24} [\text{S}^{2-}] = 7,5 \times 10^{-23} \text{ M olur.}$$

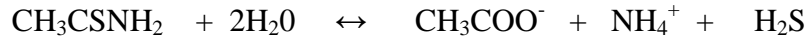
Yarı mikro analiz yönteminde katyonların çökme işleminden önceki başlangıç derişimleri 0,01 M değerine eşit veya daha küçüktür. Bu durum dikkate alındığında iki değerlikli bir katyon(M^{2+}) sülfürünün çözünlük çarpımı:



$$K_{\text{çç}} = [M^{2+}][S^{2-}] = (0,01) (7,5 \times 10^{-23}) = 7,5 \times 10^{-25} \text{ olur.}$$

Daha önce verilen II. grup katyon sülfürlerinin çözünlük çarpımı değerlerinin tamamı $[H_3O^+] = 0,3 \text{ M}$ olan bir çözeltide elde edilen çözünlük çarpımı $7,5 \times 10^{-25}$ değerinden küçük, III. grup katyon sülfürlerinin çözünlük çarpımı değerleri ise $7,5 \times 10^{-25}$ 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 foyde; 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.



5.2.1. BİZMUT

Sembölü Bi olan metalik bir elementtir. Periyodik cetvelde 5A grubunda bulunur ve bu grubun en ağır üyesidir. Orta çağdan beri bilinen bir elementtir. Gri renkli bir metaldir. Doğada serbest olarak ya da sülfür ve oksitleri halinde bulunur. Atom numarası 83, kütle numarası 208,98'dir. Bileşiklerinde -3, +3, +5 değerliklerini alabilir.

- **Doğada bulunuşu:** Doğada az bulunan elementlerdendir. Çok az miktarda serbest halde bulunur. En çok bulunan şekilleri bizmutglanz (Bi_2S_3), bizmutoceter (Bi_2O_3)dir.

Kullanım Alanları:

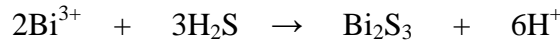
- ✓ Dövülebilir demir üretiminde
- ✓ Akriik fiber yapımında katalizör olarak
- ✓ Termokapılların içerisinde
- ✓ Yangın detektörlerinde ve yangın söndürücülerde
- ✓ İlaç sanayisinde

- ✓ Kozmetik sanayide kullanılır
- **Bizmutun seyrettik asitlerde çözünen tuzları:** BiCl_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ dır.
- **Başlıca kompleksleri:** $\text{Bi}(\text{SCN})_6^{3-}$, BiCl_4^- , BiI_4^- dür.

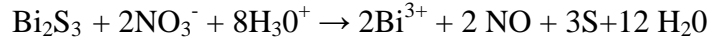
BİZMUT(III) İYONUNUN (Bi^{3+}) ÖN DENEMELERİ

a) Tiyoasetamid çözeltisi:

2-3 damla berrak Bi^{3+} çözeltisine (çözelti berrak değilse berraklaşınca kadar 6 M HCl ekleyin) 1-2 damla tiyoasetamid çözeltisi ekleyip su banyosunda 5 dakika ısıtın.

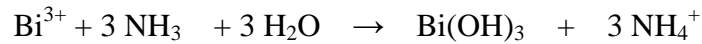


Oluşan kahverengi-siyah çökeleğe sıcak su banyosunda çözününceye kadar 3 M HNO_3 ekleyin.



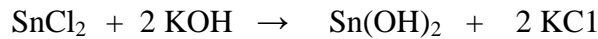
b) Amonyak çözeltisi (NH_3):

3 damla Bi^{3+} çözeltisine 10 damla su ekleyin. Çözelti bazik oluncaya kadar 6 M NH_3 çözeltisi ekleyin. Oluşan çökeleğin üzerine NH_3 çözeltisinin fazlasını ilave ederek çözmeyi deneyin. Aynı deneyi Cu^{2+} ve Cd^{2+} çözeltileri için tekrarlayarak sonuçları karşılaştırın.

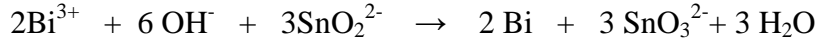


c) Potasyum stannit çözeltisi:

Potasyum stannit çözeltisinin hazırlanışı: 2 damla SnCl_2 çözeltisi / üzerine damla damla 3 M KOH çözeltisi ekleyin. Jelatinimsi çökelek olan $\text{Sn}(\text{OH})_2$ çözününceye kadar KOH eklemeye devam edin.



Süzgeç kâğıdı üzerine 4 damla Bi^{3+} çözeltisi damlatın. Üzerine 2 damla 1 M NaOH ve 2 damla yeni hazırlanmış potasyum stannit çözeltisi damlatın.



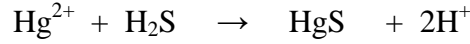
5.2.2. CİVA

- **Suda çözünen civa (II) bileşikleri:** $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ dir.
- **Suda çözünmeyen civa bileşikleri:** HgS , HgI_2 , HgBr_2 , $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, HgO , HgSO_4 dir.
- **Başlıca kompleksleri:** $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$, HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} , HgBr_4^{2-} , HgI_4^{2-} , HgS_2^{2-} dir.

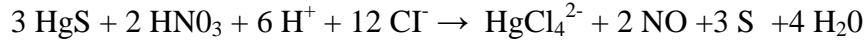
CİVA(II) İYONUNUN (Hg^{2+}) ÖN DENEMELERİ

a) Tiyoasetamid çözeltisi:

2-3 damla Hg^{2+} çözeltisine 1-2 damla tiyoasetamid çözeltisi ekleyin ve su banyosunda 5 dakika ısıtın.

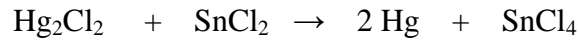
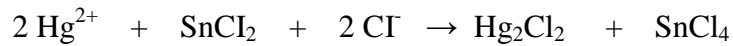


Oluşan siyah çökeleğe çözününceye kadar kral suyu ekleyin.



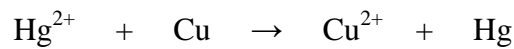
b) Kalay (II) klorür çözeltisi (SnCl_2):

3-4 damla Hg^{2+} çözeltisine 20 damla su ve damla damla 0,1 M SnCl_2 çözeltisi ekleyin.



d) Bakır şerit (Cu):

Derişik HNO_3 çözeltisi ile temizlenmiş bakır şerit parçasına 4-5 damla Hg^{2+} çözeltisi damlatın.



5.2.3. BAKIR

Bakır periyodik cetvelin IB grubu elementidir. Atom ağırlığı 63,54 g/mol'dür. Yükseltgenme basamağı +1, +2 ve +3' tür.

- **Doğada bulunuşu:**

Doğada daha çok bileşikleri halinde bulunur. En çok bulunan mineralleri kuprit (Cu_2O), azurit ($2\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$), kalkoprit (CuFeS_2), bornit (Cu_3FeS_3), molahit $\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$ dir.

Bakır(II) tuzları genellikle suda çözünür.

Suda çözünmeyen bileşikleri: $\text{CuC}_2\text{O}_4, \text{CuCO}_3, \text{CuS}, \text{Cu}(\text{OH})_2$ ve $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$

Kompleksleri: $\text{CuCl}_3^-, \text{CoCl}_4^{2-}, \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}, \text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ ve $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$

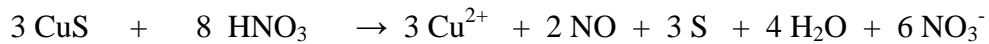
BAKIR(II) İYONUNUN (Cu^{2+}) ÖN DENEMELERİ

a) Tiyoasetamid çözeltisi:

2-3 damla Cu^{2+} çözeltisine 10 damla su ve 1-2 damla tiyoasetamid çözeltisi ekleyip su banyosunda 5 dakika ısıtın.

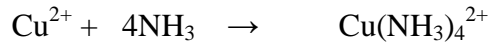


Oluşan siyah çökeleğe sıcak su banyosunda çözününceye kadar 6 M HNO_3 ekleyin.

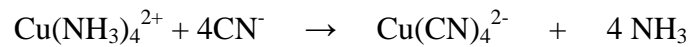


b) Amonyak çözeltisi (NH_3):

3 damla Cu^{2+} çözeltisine berrak bir çözelti elde edilinceye kadar 6 M NH_3 çözeltisi ekleyin.

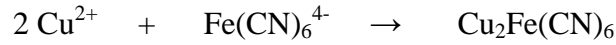


Bu ürüne renk kayboluncaya kadar ve çözelti elde edilinceye kadar damla damla %3'lük KCN çözeltisi ekleyin. (DİKKAT: KCN çok zehirlidir.)



c) Potasyum ferrosiyandır çözeltisi (K₄Fe(CN)₆):

3 damla Cu²⁺ çözeltisine 2 damla 1 M K₄Fe(CN)₆ çözeltisi ekleyin.



5.2.4. KADMİYUM

Kadmiyum, kimyasal simgesi Cd olan, gümüş beyazlığında, kanserojen, toksik bir ağır metaldir. Kadmiyum periyodik cetvelin II B Grubu elementidir. Atom ağırlığı 112,40 g/mol ve yükseltgenme basamağı +2 dir.

- **Doğada bulunuşu:**

Doğada tek başına bulunmaz. Çinko mineralleri yanında % 1 oranına kadar CdCO₃ ve CdS şeklinde bulunur. Kadmiyum nitrat, klorür, bromür, sülfat, asetat, tiyosiyanat ve tiyosülfat suda kolaylıkla çözünür.

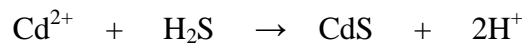
Suda çözünmeyen bileşikleri: CdS, CdCO₃, Cd(OH)₂, Cd(CN)₂

Başlıca kompleksleri, Cd(NH₃)₄²⁺, Cd(CN)₄²⁻, CdI₄²⁻, CdCl₄²⁻ dir.

KADMİYUM İYONUNUN (Cd²⁺) ÖN DENEMELERİ

a) Tiyooasetamid çözeltisi:

2-3 damla Cd²⁺ çözeltisine 5 damla su, 1-2 damla 3 M HCl ve 1-2 damla tiyooasetamid çözeltisi ekleyip su banyosunda 5 dakika ısıtın.

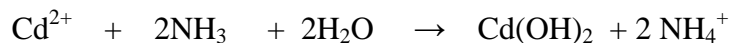


Oluşan sarı çökeleğe sıcak su banyosunda çözününceye kadar 3 M HNO₃ ekleyin.

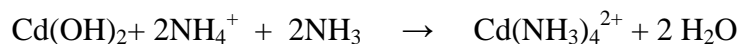


b) Amonyak çökeltisi (NH₃):

3 damla Cd²⁺ çözeltisine 2-3 damla 0,5 M NH₃ çözeltisi ekleyin.



Oluşan çökeleğe çözününceye kadar NH₃ ekleyin.



5.2.5. KURŞUN

Bölüm 5.1.2. ye bakın.

5.2.6. ARSENİK

Arsenik, kimyada As sembolü ile gösterilen ve metal ile ametal arasında bir özelliğe sahip bir elementtir. Atom numarası 33, atom ağırlığı 74,91'dir. Periyodik cetvelin 5A grubunda, fosfor ile antimon arasında olup, ikisinin arasında özellikler gösterir. Arsenik, bileşiklerinde 5+, 3+ ve -3 değerlikleri alabilir. Arsenik periyodik cetvelin V A Grubu elementidir.

- **Doğada bulunuşu:**

Doğada bileşikleri halinde bulunur. Demirli arsenik sülfür [FeAsS(FeAs₂FeS₂)], arsenikli nikel sülfür (NiAsS), demirli arsenik (FeAs₂), realgar (As₄S₄), orpiment (As₂S₃).

Kullanım Alanları:

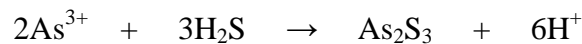
- ✓ Tunç rengi vermek için
- ✓ Organarsin bileşikleri tıp sektöründe ilaç olarak
- ✓ Pb-As bileşikleri saçma yapımında
- ✓ Transistör yapımında doping ajanı olarak kullanılır.

Bütün arsenik bileşikleri zehirlidir. As(III) ve As(V) iyonları oksijenle kovalent bağ yaptıklarından sulu ortamda serbest halde bulunmaz. As(III) bileşikleri arsenit (AsO₃³⁻ veya AsO₂⁻), As(V) bileşikleri ise arsenat (AsO₄³⁻) halinde bulunurlar. Bundan dolayı tepkimeleri katyondan çok anyon tepkimelerine dayanır.

ARSENİK(III) İYONUNUN (As³⁺) ÖN DENEMELERİ

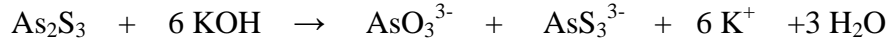
a) Tiyoasetamid çözeltisi:

2-3 damla As³⁺ çözeltisine 3-4 damla 3 M HCl çözeltisi ve 1-2 damla tiyoasetamid çözeltisi ekleyip su banyosunda 5 dakika ısıtın.

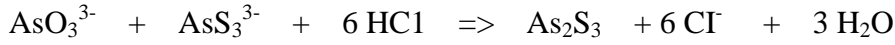


Oluşan sarı çökeleği yıkadıktan sonra ikiye ayırın.

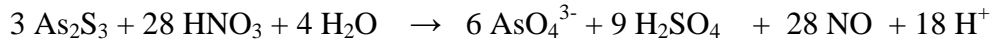
i) Birinci kısmına çökelek çözününceye kadar 3 M KOH çözeltisi ekleyin.



Elde edilen çözeltiyi 3 M HCl çözeltisi ile asitlendirin.

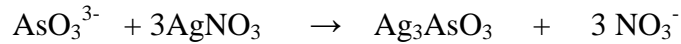


ii) İkinci kısmına sıcak su banyosunda çökelek çözününceye kadar derişik HNO₃ çözeltisi ekleyin.



b) Gümüş nitrat çözeltisi (AgNO₃):

2-3 damla As³⁺ çözeltisine nötr ya da hafif bazik oluncaya kadar 3 M KOH çözeltisi ekledikten sonra, 1-2 damla 0,1 M AgNO₃ çözeltisi ekleyin.



c) Amonyum molibdat çözeltisi (NH₄)₂MoO₄:

2-3 damla As³⁺ çözeltisine asidik oluncaya kadar 3 M HNO₃ çözeltisi ve 12 damla amonyum molibdat çözeltisi ekleyerek su banyosunda 5 dakika ısıtın.



5.2.7. ANTİMON

Antimon, periyodik tablonun 5A grubunda yer alan elementtir. Periyodik tablonun 51. elementidir. Atom numarası 51'dir. Erime noktası 630, kaynama noktası ise 1380 derecedir. Doğal antimon sülfürden (Sb₂S₃) elde edilir. Metale benzeyen, kırılabilen ve kolayca toz durumuna getirilebilen gümüş beyazı renginde bir katıdır. Atom ağırlığı: 121,75 g/mol ve yükseltgenme basamağı +3, -3, +5 dir.

- **Doğada bulunuşu:**

Doğada metal antimonat, antimon sülfür ve oksitler halinde bulunur. Stibnit (Sb_2S_3), bakır antimon karışık sülfür ($4 Cu_2S \cdot Sb_2S_3$), antimon gümüş blendi ($3 Ag_2S \cdot Sb_2S_3$), kurşunlu antimon ($PbS \cdot Sb_2S_3$), antimon blüte (Sb_2O_3), ($2 Sb_2S_3 \cdot Sb_2O_3$) Çift tuz olarak bulunur.

Kullanım alanları:

- ✓ Yarı iletken bir madde olduğu için bu teknolojide kullanılır. Infrared dedektörlerin yapımında,
- ✓ Sertliği arttırmak için alaşımlar halinde kullanılır.
- ✓ Pil, sürtünmeyi önleyen alaşımlar, ayna, kablo yapımında,
- ✓ Oksitleri, sülfürleri, triklorürleri alev geçirmeyen materyallerin yapımında, boya endüstrisinde, seramik ve cam yapımında,
- ✓ Potasyum antimontartarat hidrat ilaç sektöründe kullanılır.

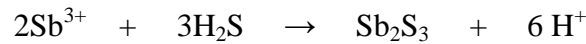
Başlıca kompleksleri: $SbCl_4^-$, $SbCl_6^{3-}$, $SbOC_4H_4O_6^-$ dir.

Kuvvetli hidroliz nedeniyle Sb(III) tuzları ile çözelti elde edilemez (SbO^+ dan dolayı). Sb(III)'ün nitrat, klorat, perklorat, fosfat gibi tuzları bilinmemektedir.

ANTİMON(III) İYONUNUN (Sb^{3+}) ÖN DENEMELERİ

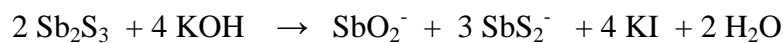
a) Tiyoasetamid çözeltisi:

2-3 damla Sb^{3+} çözeltisine 10 damla su-ve 1-2 damla tiyoasetamid çözeltisi ekleyip su banyosunda 5 dakika ısıtın,

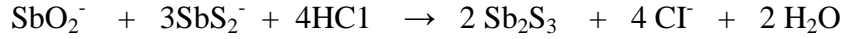


Oluşan turuncu çökeleği ikiye ayırın.

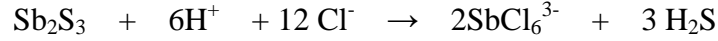
i) Birinci kısmına çökelek çözününceye kadar 3 M KOH çözeltisi ekleyin.



Bu çözeltiyi 3 M HCl çözeltisi ile asitlendirin.

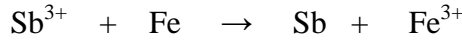


iii) İkinci kısmına sıcak su banyosunda çökelek çözününceye kadar derişik HCl çözeltisi ekleyin.



b) Demir tel (Fe):

Bir parça derişik HCl çözeltisi ile temizlenmiş Fe tel üzerine 3 damla Sb^{3+} çözeltisi ve 2 damla 3 M HCl çözeltisi damlatın.



c) Rodamin B çözeltisi:

İki ayrı saat camına birer spatül ucu katı NaNO_2 koyun, üzerine NO_2 gazı çıkmayıncaya kadar derişik HCl çözeltisi damlatın. Her iki saat camına ikişer damla Rodamin B ekleyin. Saat camlarının birine bir damla su, diğerine bir damla Sb^{3+} çözeltisi ekleyerek, renk farklılığını gözleyin.

5.2.8. KALAY

Kalay periyodik cetvelin IV A Grubu elementidir. Atom ağırlığı: 118,69 g/mol ve yükseltgenme basamağı: +2, +4 dir. Gümüüşmsü gri renktedir. Havada kolaylıkla okside olmaz.

• **Doğada bulunuşu:**

Metalik halde çok az, mineral olarak oksit halinde bulunur. Kasitenit (SnO_2), stannit ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), teallit (PbSnS_2).

Kullanım Alanları:

- Metalleri aşınmaya karşı korumak amacı ile kaplanmasında,
- ✓ $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşığı patiska baskısı uygulamalarında indirgen ajan olarak,

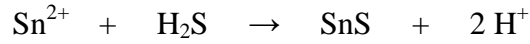
- ✓ Kalay-niobiyum alaşımları düşük sıcaklıkta süperiletkenlik özelliği nedeniyle, miknatis yapımı gibi birçok uygulamada,
- ✓ Kalay tuzlarının cama püskürtülmesi ile camda elektrik iletkenliğini sağlamak amacı ile,
- ✓ Eritilmiş cam içerisine eritilmiş kalay eklenerek camın düzgün yüzeye sahip olması amacıyla kullanılır.

Çözünürlüğü az olan bileşikler: SnS, Sn(OH)₂, SnC₂O₄, SnI₂, Sn₃(PO₄)₂, SnS₂, SnO₂, SnI₄

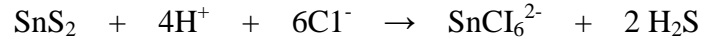
Bilinen kompleksleri: SnCl₆²⁻, SnS₃²⁻, Sn(C₂O₄)₃²⁻

a) Tiyoasetamid çözeltisi:

2-3 damla Sn²⁺ çözeltisini 0,3 M HCl çözeltisi ile asitlendirin. 1-2 damla tiyoasetamid çözeltisi ekleyip su banyosunda ısıtın.

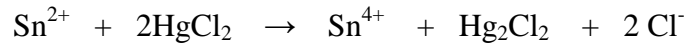


Oluşan kahverengi çökeleğe çözününceye kadar derişik HCl çözeltisi ekleyin.



b) Civa(II) klorür çözeltisi (HgCl₂):

2-3 damla Sn²⁺ çözeltisine 10 damla, su ve 1-2 damla HgCl₂ çözeltisi ekleyin.

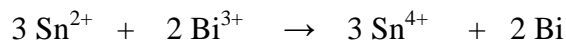


Oluşan çökeleğe 4-5 damla daha Sn²⁺ çözeltisi ekleyip ısıtın.



c) Bazik bizmut (III) çözeltisi (Bi³⁺):

2-3 damla Sn²⁺ çözeltisine 10 damla su, 1-2 damla NaOH ile bazikleştirilmiş Bi³⁺ çözeltisi ekleyin.



5.2.9. II. GRUP KATYONLARININ SİSTEMATİK ANALİZİ

I. gruptan alınan çözelti, II-V grup kationlarından 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 ve tam asit dönüşümüne kadar 3 M HCl den damla damla eklenir. Çözelti hacmi 1 mL oluncaya kadar buharlaştırıldıktan sonra, 2 damla derişik HCl ve 7 damla tiyoasetamid çözeltisi ekleyip su banyosunda 5 dakika ısıtılır. 10 damla damıtık su ve 2-3 damla daha tiyoasetamid ekleyip su banyosunda 5 dakika daha ısıtılır ve santrifüjlenerek çökelek II ile çözelti II ayrılır.

| Çökelek II | Çözelti II |
|---|--|
| II. grup kationlarının sülfürlerini içerebilir. Bunlar As ₂ S ₃ (sarı), As ₂ S ₅ (sarı), Sb ₂ S ₃ (portakal kırmızısı), Sb ₂ S ₅ (portakal rengi), SnS ₂ (sarı), HgS (siyah), PbS (siyah), CuS (siyah), Bi ₂ S ₅ (kahverengi-siyah) ve CdS (sarı) dır. | III., IV. ve V. grup kationlarını içerebilir. H ₂ S kaynatılarak uçurulduktan sonra çözelti diğer grupların aranması için saklanır. |

Grup II-A ile II-B'nin ayrılması: Elde edilen II grubun sülfür çökelekleri 1 damla doymuş NH₄Cl ve 1 damla tiyoasetamid içeren 10 damla su ile yıkanıp, yıkama suyu atılır. 10 damla 3 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 kationlarının sülfürleri (HgS, CuS, CdS, PbS, Bi₂S₃) ve az miktarda S içerebilir. Çökelek 10 damla 3 M KOH ile yıkanır ve çözelti atılır.

Çözelti A: II B grup kationlarının çözünebilen kompleks iyonlarını (AsO₃³⁻, AsS₃³⁻, SbO₂⁻, SbS₂⁻, SnO₂²⁻) içerebilir.

II-A GRUP KATYONLARININ ANALİZİ

Çökelek A: Çökelek, ortamdaki fazla KOH'i uzaklaştırmak için 10 damda damıtık suyla yıkadıktan sonra santrifüjleyip yıkama suyu atılır. Çökelek üzerine 12 damla 6 M HNO₃ eklenir ve su banyosunda karıştırılarak 5 dakika iyice ısıtıldıktan sonra santrifüjlenir. **Çökelek B ve Çözelti B** ayrılır. Çözelti üstüne çıkan serbest kükürt baget ile alınıp atılır.

| Çökelek B | Çözelti B |
|--|--|
| <p>Hg(NO₃)₂.2HgS (beyaz), HgS (siyah) veya S olabilir. Çökelek üzerine 15 damla kral suyu eklenir. Su banyosunda 2-3 dakika ısıtılıp çökelek' çözülür. Çözelti kapsüle alınır ve kurutulur. Soğuduktan sonra üzerine biraz su eklenir ve çözelti ikiye ayrılır.</p> <p>a)birinci kısmına 1 damla SnCl₂ eklenir. Oluşan BEYAZ veya GRİ ÇÖKELEK Hg²⁺ nu gösterir.</p> <p>b)ikinci kısmı temiz bir bakır yüzeye damlatılır ve 5-10 dakika beklenir. Oluşan GRİ kaplama Hg²⁺ nu gösterir.</p> | <p>Pb²⁺, Bi³⁺, Cu²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarını içerebilir. Çözelti üzerine 3 damla derişik H₂SO₄ eklenip beyaz dumanlar görülünceye kadar kapsülde ısıtılır. Bu işleme 2-3 damla madde kalıncaya kadar devam edilir. İyice soğuduktan sonra üzerine dikkatlice 1 ml su eklenip baget ile karıştırılır ve santrifüjlenir. Çökelek C ile çözelti C ayrılır.</p> |

| Çökelek C | Çözelti C |
|--|---|
| <p>Çökelek C içerisinde PbSO₄ olabilir. Çökelek 4 damla suyla yıkama suyunu attıktan sonra 10 damla doymuş NH₄CH₃COO eklenir ve karıştırılarak su banyosunda 5 dakika ısıtılır. Berrak değilse santrifüjlenir ve çökelek atılır. Çözeltiye 1 damla derişik CH₃COOH ve 2 damla 1M K₂CrO₄ eklenir. SARI ÇÖKELEK Pb²⁺ nu gösterir. Çökelek 6 M NaOH de çözünürse Pb²⁺ varlığını kanıtlar.</p> | <p>Bi³⁺, Cu²⁺ ve Cd²⁺ içerebilir. Çözelti üzerine 1 damla Al³⁺ çözeltisi eklenir. Çözelti bazik oluncaya kadar baget ile sürekli karıştırarak damla damla derişik NH₃ eklenir. Daha sonra 3 damla da fazladan derişik NH₃ eklenip santrifüjlenir ve ÇÖKELEK D İLE ÇÖZELTİ D ayrılır.</p> |

| Çökelek D | Çözelti D |
|--|--|
| <p>$\text{Bi}(\text{OH})_3$ ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ olabilir. Çökelek üzerine 5 damla damıtık su eklenerek çökelek yıkanır ve yıkama suyu atılır. Daha sonra çökelek üzerine 10-12 damla yeni hazırlanmış potasyum stannit çözeltisi eklenir. ÇÖKELEKTEKİ ANİ SİYAHLAŞMA Bi^{3+} nun varlığını gösterir.</p> | <p>$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ve $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ içerebilir. Çözeltideki MAVİ RENK Cu^{2+} iyonunu gösterir. Çözelti ikiye ayrılır,</p> <p>a) Çözeltinin bir kısmına 6 M CH_3COOH ve 1 damla $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ eklendiğinde oluşan KIRMIZI ÇÖKELEK varlığını Cu^{+2} nin varlığını gösterir.</p> <p>b) Çözelti D'de Cu olduğundan mavi rengi gidermek için çözeltinin ikinci kısmına damla damla renk kayboluncaya kadar 1 M KCN eklenir. Daha sonra 3 damla da fazladan 1 M KCN ve 2-3 damla tiyo-asetamid çözeltisi eklenip 5 dakika su banyosunda ısıtıldığında oluşan SARI ÇÖKELEK Cd^{2+} nun varlığını gösterir.</p> |

II-B GRUP KATYONLARININ ANALİZİ

Çözelti A: Çözeltiye hafif asidik oluncaya kadar 3 M HCl eklenir. Santrifüjlenerek çözelti atılır. Çökelek üzerine 10 damla derişik HCl eklenip su banyosunda 4-5 dakika karıştırılarak ısıtılır, santrifujlenir ve **ÇÖKELEK E** ile **ÇÖZELTİ E** ayrılır.

Çökelek E: As_2S_3 , As_2S_5 ve S içerebilir. Çökelek su ile 3 kez yıkanır 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 santrifujlenip çökelek atılmalıdır. Bu çökelek ortamdaki uzaklaştırılmayan Cl^- ile Ag^+ nun AgCl oluşturmasından olabilir). Berrak çözelti ikiye ayrılır. Çözeltinin;

a) Birinci kısmına 5 damla 2,5 M NaCH_3COO eklendiğinde oluşan KIRMIZIMSİ KAHVERENGİ ÇÖKELEK (Ag_3AsO_4) As^{3+} varlığını gösterir,

b) İkinci kısmına 3 damla su ile 10 damla amonyum molibdat çözeltisi eklenip su banyosunda 10-15 dakika ısıtıldığında oluşan SARI ÇÖKELEK As^{3+} varlığını gösterir.

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

Sb³⁺ aranması:

a) İki saat camına konulan birer spatül ucu NaNO₂ kristalleri üzerine 4-5 damla 3 M HCl ekleyip NO₂ gazının çıkışı sağlanır. Her ikisinin üstüne rodamin-B eklendikten sonra birine 1 damla su, diğerine ise bilinmeyen örnek çözeltisinden damlatılır. Rodamin-B'nin renginin KIRMIZIDAN MORA DÖNMESİ Sb³⁺ varlığını gösterir.

b) Çözelti E'nin bir kısmına 1 damla tiyoasetamid eklenip ısıtıldığında oluşan PORTAKAL RENKLİ ÇÖKELEK Sb³⁺ varlığını gösterir.

c) Derişik HCl ile temizlenmiş demir tel üzerine 2 damla 3 M HCl damlatıldığında oluşan siyah kaplama Sb³⁺ varlığını gösterir.

Sn²⁺ aranması:

Çözelti E'nin iki kısmı üzerine 5 damla 3 M HCl ve bir parça Mg şerit eklenerek karıştırılır. Üstteki berrak çözelti ikiye ayrılır. Çözeltinin,

a) birinci kısmına 4 damla doymuş HgCl₂ çözeltisi eklendiğinde oluşan BEYAZ veya GRİ ÇÖKELEK Sn²⁺ varlığını gösterir,

b) ikinci kısmı NaOH ile bazikleştirilir ve üzerine NaOH ile bazikleştirilmiş Bi³⁺ çözeltisi eklenir. Oluşan SİYAH ÇÖKELEK Sn²⁺ varlığını gösterir.

5.2.10. II. GRUP KATYONLARININ ANALİZ NOTLARI

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 çözeltide kalır. Bu özellikle kalay, kurşun ve kadmiyum iyonları için geçerlidir. Çözelti yeterince asidik olmadığına ise III. gruptan bazı katyonlar II. grup katyonlarının sülfürleri ile birlikte çökerler. Bu durum da özellikle çinko, nikel ve kobalt iyonları için geçerlidir.

4. $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ damlatılmış süzgeç kağıdı tüpün ağzına kapatılır. Kararmanın olması H_2S varlığını gösterir. Çözeltideki H_2S 'in uçurulmadığı durumda açık havanın etkisiyle S^{2-} , SO_4^{2-} 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 tepkime sonucunda çözer. Sülfür iyonu, nitrat iyonu tarafından serbest kükürde yükseltgenir ve Cl^- iyonu HgCl_4^{2-} kompleksini oluşturur. Çözünmeden kalan kısım ise serbest kükürttür.
7. Kurşun iyonu PbSO_4 şeklinde çöker. Bu çökelek HNO_3 'li ortamda $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ oluşumuyla çözünür. Beyaz SO_3 dumanlarının görülmesi HNO_3 '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 iyonu için yapılan tüm denemelerde olumlu sonuç verir. Ancak kromatla oluşan bizmut çökeleği NaOH içinde çözünmez.
9. Kurşunu, PbCrO_4 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. Al^{3+} eklenerek $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve $\text{Bi}(\text{OH})_3$ çökeleklerinin karışımı elde edilir ve çökelek gözlenebilir duruma getirilir.
11. KCN çok zehirli bir madde olduğundan dikkatli çalışmak gerekir. Eklenen KCN ile $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2^{2+}$ 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 tepkime 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 yıkanıp 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 kasyonlarının çözünmüş tiyo veya oksitiyo komplekslerini içerir. Bu çözelti asitlendirildiğinde kompleks iyonlar bozduğundan II-B grubu kasyonları 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 $\text{H}_2\text{S}'$ ü ortamdan uzaklaştırmak için karışım ısıtılır. H_2S uzaklaştırılmazsa antimon 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 yükseltger. Sb^{5+} 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.

6. ANYONLARIN SİSTEMATİK ANALİZİNE GİRİŞ

Anyonlar, negatif yüklü iyonlardır. Florür, klorür, iyodür, sülfür vb dışındaki anyonlar iki ya da daha çok elementin kimyasal bileşiminden oluşur. Bu tür anyonların kararlılıkları ve tepkimeleri içerdikleri elementlerin kararlılıklarından ve verdiği tepkimelerden çok farklıdır. Anyonlar da katyonlar gibi, uygun çöktürücü reaktifler kullanılarak çeşitli gruplara ayrılabilirler. Anyonların gruplandırılması kalsiyum, baryum, kadmiyum ve gümüş iyonlarının anyonlarla oluşturduğu tuzlarının çözünürlüklerinin farklı olması temeline dayanır. Katyonların çözünen ve çözünmeyen tuzlarının çözünürlük çarpımları birbirinden çok farklı olduğundan katyon analizi, anyon analizine göre daha kolaydır.

Anyonlar katyonlardan daha aktiftirler, bu özellikleri yükseltgenme indirgenme tepkimelerinde daha çok görülür. Uygulanan yöntemde, yükseltgen ve indirgen anyonların birbirleriyle etkileşmesini önlemek veya azaltmak amacıyla, analiz edilen örnek sistematik analiz süresince hafif bazik tutulur. Yükseltgen ve indirgen anyonlar aynı ortamda bulunduğunda, bunlar aralarında tepkimeye girerek yükseltgeyici ve indirgeyici özelliklerini kaybederler. Sülfat iyonu (SO_3^{2-}) ile klorat iyonu (ClO_3^-) 'nun tepkimeye girerek sülfat (SO_4^{2-}) ve klorür (Cl^-) iyonlarını oluşturması bu duruma bir örnektir. İlk üç grup anyonlarda ortamın pH' ını 7 veya daha büyük tutmakla bu tepkimelerin oluşması önlenir. Sodyum, potasyum ve amonyum dışındaki katyonların ortamda bulunması anyonların aranmasında güçlükler doğurabilir. Bu nedenle istenmeyen katyonlar, fazla miktarda sodyum karbonat çözeltisi eklenerek ortamdan çöktürülerek uzaklaştırılmalıdır. Bu durumda karbonat iyonu orijinal örnekten aranmalıdır. Çünkü toz örnekler asitte çözünüyorsa, karbonat iyonu karbon dioksit vererek ortamdan uzaklaşır. Aşağıdaki tabloda sistematik analizde adı geçen anyonların çökme ortamları, çöktürücü reaktifleri ve bu reaktiflerle oluşturdukları çökelekler ve renkleri topluca verilmiştir.

| Grup No | Grup Reaktifi | Anyonlar | Çökeleğin Formülü ve Rengi | Çökme Ortamı |
|---------|--------------------------------------|--|---|---|
| I | Ca(CH ₃ COO) ₂ | CO ₃ ²⁻ PO ₄ ³⁻ C ₂ O ₄ ²⁻ F ⁻ | CaCO ₃ Ca ₃ (PO ₄) ₂ CaF ₂ (hepsi beyaz) | Nötr ya da hafif bazik ortamda kalsiyum tuzları halinde çökerler. |
| II | Ba(CH ₃ COO) ₂ | SO ₄ ²⁻ CrO ₄ ²⁻ | BaSO ₄ (beyaz) BaCrO ₄ (sarı) | Hafif bazik ortamda baryum tuzları halinde çökerler. |
| III | Cd(CH ₃ COO) ₂ | S ²⁻ Fe(CN) ₆ ⁴⁻ | CdS (sarı) Cd ₂ Fe(CN) ₆ (bej) | Nötr ya da hafif bazik ortamda kadmiyum tuzları halinde çökerler. |
| IV | AgCH ₃ COO | SCN ⁻ Cl ⁻ Br ⁻ I ⁻ | AgSCN (beyaz) AgCl (beyaz) AgBr (turuncu) AgI (sarı) | Asidik ortamda gümüş tuzları halinde çökerler |
| V | - | NO ₃ ⁻ | | Önceki gruplarda çökmeyen anyonlardır. |

6.1. I.GRUP ANYONLARIN ANALİZİ

6.1.1. KARBONAT (CO₃²⁻)

Sodyum, potasyum ve amonyum katyonları dışında, diğer katyonlar karbonatla ya doğrudan doğruya az çözünen karbonatları,

LiCO₃, MgCO₃, Ag₂CO₃, BaCO₃, CaCO₃, SrCO₃, ZnCO₃, CdCO₃, MnCO₃, PbCO₃, FeCO₃, NiCO₃, Tl₂CO₃

Ya bazik karbonatları,

CuCO₃.Cu(OH)₂, NiCO₃.Ni(OH)₂

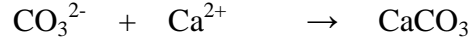
Veya hidroksitleri,

Al(OH)₃, Fe(OH)₃

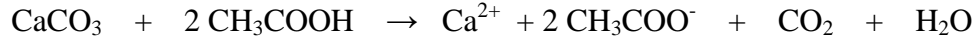
KARBONAT İYONUNUN ÖN DENEMELERİ

a) *Kalsiyum asetat çözeltisi Ca(CH₃COO)₂*

4-5 damla CO₃²⁻ çözeltisine 5-6 damla su ve 1-2 damla 2 M Ca(CH₃COO)₂ çözeltisi ekleyin.

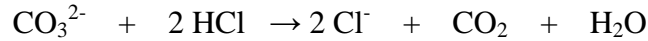


Oluşan beyaz çökelek çözününceye kadar 3 M CH₃COOH ekleyin.

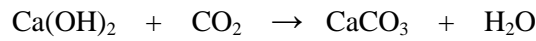
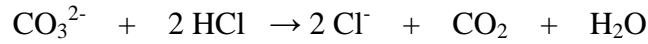


b) *Hidroklorik asit çözeltisi HCl:*

i) Deney tüpüne 3 M HCl, 10 damla su ve bir spatül ucu KClO₃ ekleyin. Üzerine bir spatül ucu katı NaCO₃ ekleyerek oluşan gaz çıkışını (köpürme) gözlemleyin.



ii) 6-7 damla CO₃²⁻ çözeltisine 6-7 damla 3 M HCl ekleyip tüpün ağzına, ucunda 1 damla 0,1 M Ca(OH)₂ çözeltisi bulunan bir baget tutun.



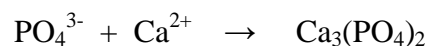
6.1.2. FOSFAT (PO₄³⁻)

Lityum dışında, alkali metal fosfatları ve amonyum fosfat suda çözünürler. Suda çözünmeyen fosfatlar da, fosfat iyonunun bazik özelliğinden dolayı kuvvetli asitlerde çözünürler.

FOSFAT İYONUNUN ÖN DENEMELERİ

a) *Kalsiyum asetat çözeltisi Ca(CH₃COO)₂*

4-5 damla PO₄³⁻ çözeltisine 5-6 damla su ve 4-5 damla 2 M Ca(CH₃COO)₂ çözeltisi ekleyin.

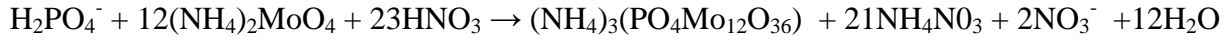


Oluşan beyaz çökelek çözününceye kadar 3 M CH₃COOH ekleyin.



b) Amonyum molibdat çözeltisi $(NH_4)_2MoO_4$

4-5 damla PO_4^{3-} çözeltisine 5 damla su ve 5-6 damla derişik HNO_3 ve 6-7 damla $(NH_4)_2MoO_4$ çözeltisi ekleyerek bagetle karıştırın.



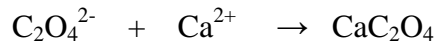
6.1.3. OKZALAT ($C_2O_4^{2-}$)

Demir (III), amonyum ve alkali okzalatlari dışında, okzalatlari genellikle suda çözünmezler. Okzalat anyonu iyi bir kompleksleştiricidir. Özellikle 3+ yükseltgenme basamağına sahip katyonlarla (demir, alüminyum, krom, mangan gibi) sağlam kompleksler verir. Kompleks formülü, $M(C_2O_4)_3^{3-}$ şeklindedir.

OKZALAT İYONUNUN ÖN DENEMELERİ

a) Kalsiyum asetat çözeltisi $Ca(CH_3COO)_2$

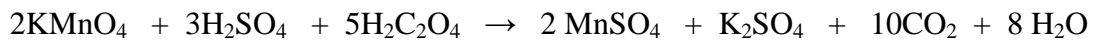
3-4 damla $C_2O_4^{2-}$ çözeltisine 5 damla su ve 1-2 damla 2 M $Ca(CH_3COO)_2$ çözeltisi ekleyin.



Oluşan beyaz çökelek üzerine 3 M CH_3COOH ekleyerek çözünürlüğü gözleyin.

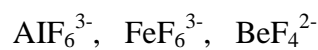
b) Potasyum permanganat çözeltisi $KMnO_4$

3-4 damla $C_2O_4^{2-}$ çözeltisine 10 damla su ve 6-7 damla 1,5 M H_2SO_4 çözeltisi ekleyerek ısıtın. Çözelti sıcakken üzerine 1 damla 0.1 M $KMnO_4$ ekleyin



6.1.4. FLORÜR (F^-)

Sodyum, potasyum, gümüş, civa ve alüminyum florürleri dışında, florürler genellikle suda çözünmezler. Florür iyonu iyi bir kompleksleştiricidir. Alüminyum, demir (III), berilyum katyonlarıyla kararlı kompleksler verir.

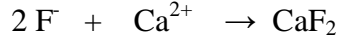


Florür iyonu bazı katyonlarla uçucu bileşikler verir. Örnek olarak BF_3 ve SiF_4 verilebilir.

FLORÜR İYONUNUN ÖN DENEMELERİ

a) Kalsiyum asetat çözeltisi $Ca(CH_3COO)_2$

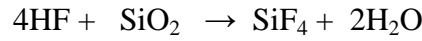
3-4 damla F⁻ çözeltisine 5 damla su ve 3-4 damla 2 M $Ca(CH_3COO)_2$ çözeltisi ekleyin.



Oluşan beyaz çökeleği 3M CH_3COOH çözeltisiyle çözmeyi deneyin.

a) Aşındırma Deneyi

Temiz bir cam üzerine 1 damla F⁻ çözeltisi damlatıp su banyosu üzerinde kurutun. Camın üzerine 1 damla da derişik H_2SO_4 ekleyip yeniden kurutun. 3 saat bekleddikten sonra camı su ile yıkayıp inceleyin.



6.1.5. I. GRUP ANYONLARIN SİSTEMATİK ANALİZİ

KARBONAT ARANMASI: Deney tüpüne 10 damla 3 M HCl , 10 damla su ve bir spatül ucu $KClO_3$ eklenir (1). Bunun üzerine bir tüpte bulunan 10 damla CO_3^{2-} aranılacak çözelti (veya bir spatül ucu toz örnek) aktarılır. **GAZ ÇIKIŞI (KÖPÜRME)** CO_3^{2-} un varlığını gösterir.

I - V GRUP ANYON ANALİZİ İÇİN METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASI

(2) 2 mL örnek çözeltisine 2 mL su eklenerek ısıtılır. Üzerine çözelti bazik oluncaya kadar 1,5 M Na_2CO_3 çözeltisi eklenerek su banyosunda 10 dakika daha ısıtılır. Santrifüjlenerek çökelek atılır. Çökmenin tam olup olmadığı kontrol edildikten sonra çözeltide anyon analizine geçilir.

I. GRUP ANYONLARININ ÇÖKTÜRÜLMESİ: Yukarıda belirtilen metal iyonlarının uzaklaştırıldığı çözelti alınır. Üzerine çökme tamamlanuncaya kadar 2 M $Ca(CH_3COO)_2$ eklenip santrifüjlenir. **Çökelek I ve Çözelti I** ayrılır.

Çökelek I: Karbonat, fosfat, okzalat ve florür iyonlarının kalsiyum tuzlarıdır. Çökelek damıtık suyla üç defa yıkanıp (3) yıkama sulan atılır. Çökelek üzerine asidik oluncaya kadar 6 M CH_3COOH ekleyip iyice karıştırıldıktan sonra santrifüjlenir. **Çökelek A ve Çözelti A** ayrılır.

Çözelti I: II., III., IV. ve V. grup anyonları içerebilir.

| Çökelek A | Çözelti A |
|--|--|
| <p>CH₃COOH de çözünmeyen CaC₂O₄ ve CaF₂ olabilir. Çökelek iki defa damıtık suyla yıkanıp yıkama suyu atılır. Çökelek iki kısma ayrılır,</p> <p>a) İlk kısma 10 damla 1,5 M H₂SO₄ eklenip su banyosunda 1 dakika karıştırılarak ısıtılır. Üzerine 1 damla 0,1 M KMnO₄ çözeltisi eklenir. Çözeltideki PEMBE RENGİN KAYBOLMASI C₂O₄²⁻ nun varlığını gösterir (4).</p> <p>b) İkinci kısım temiz bir cam parçasını üzerine koyulduktan sonra kuruyuncaya kadar su banyosu üzerinde tutulur (5). 1 damla derişik H₂SO₄ kurumuş kısmın üzerine damlatılıp yeniden kurutulur ve 3 saat bekletilir. Sonra cam iyice yıkanır. CAM YÜZEYİNDEKİ AŞINMA F- iyonunun varlığını gösterir (6).</p> | <p>Fosfat iyonunu içerebilir. Çözeltiye 12 damla amonyum molibdat çözeltisi (HNO₃ ile asitlendirilmiş) ekleyip su banyosunda beş dakika ısıtılır. Oluşan SARI ÇÖKELEK PO₄³⁻ anyonunun varlığını gösterir</p> |

6.1.6. I. GRUP ANYONLARININ ANALİZ NOTLARI

1. Eklenen KClO₃ ile çözeltide bulunabilecek sülfat, sülfür ve tiyosülfat iyonları asitli ortamda sülfat iyonu ve serbest kükürde yükseltgenir.
2. Eğer çözeltide sodyum, potasyum ve amonyum katyonlarından başka katyonlar da varsa bu katyonlar Na₂CO₃ eklenmesiyle ortamdan uzaklaştırılır. Çözeltide bu üç katyondan başka katyonun olmadığı biliniyorsa bu İşlemi yapmaya gerek yoktur.
3. Elde edilen, çökelek sarı renkli ise ortamda CrO₄²⁻ iyonu bulunmaktadır. I. grup anyonlarının çökeleklerinin tanınması CrO₄²⁻ iyonunun yanında zor olacağından sarı renk kayboluncaya kadar yıkamaya devam edilmelidir.
4. Kalsiyum okzalat üzerine asit eklenmesiyle oluşan okzalik asit, pembe renkli MnO₄⁻ iyonunu renksiz Mn (II) iyonuna indirger.
5. Aşındırma deneyi sulu ortamda sonuç vermez. Çünkü florür iyonu kolay buharlaşabilen silisyum tetraflorür (SiF₄) ile birleşip çözünmeyen silisik asiti oluşturur

6. Derişik H_2SO_4 , CaF_2 ile birleşerek HF'i oluşturur. HF'de camı aşındırarak uçucu SIF_4 'ü oluşturur. Bu deney yalnız F^- iyonu için karakteristik olduğundan başlangıçtaki örnek çözeltisinden alman 1 damla ile de yapılabilir.

7. PO_4^{3-} iyonunun bulunmadığı durumda beyaz bir çökelek oluşabilir. Bu çökelek, amonyum molibdat çözeltisinin bozunması sonucu oluşur. Bu tür bir çökelek fosfat iyonunun varlığını göstermez.

6.2. II. GRUP ANYONLARININ ANALİZİ

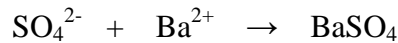
6.2.1. SÜLFAT (SO_4^{2-})

Suda çözünmeyen başlıca sülfatlar : $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$ ve Hg_2SO_4 dır. Gümüş ve kalsiyum sülfatlar suda çözünürler. Kristal suyu İçeren alüminyum ve krom (III) sülfatları suda çözündükleri halde, susuz alüminyum ve krom (III) sülfatları suda çözünmezler. Kurşun (II), saryum (IV) gibi katyonlarla verdiği kompleksler dışında, sülfat iyonu kompleks vermez, $Pb(SO_4)_2^{2-}$, $Ce(SO_4)_3^{2-}$ gibi. Sülfat iyonunun çift tuzları çok bilinmektedir. Örnek olarak $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ verilebilir.

SÜLFAT İYONUNUN ÖN DENEMELERİ

a) Baryum klorür çözeltisi ($BaCl_2$)

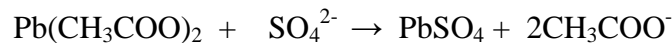
3-4 damla SO_4^{2-} çözeltisine 5 damla su, 3-4 damla 3 M HCl ve 1-2 damla 0,1 M $BaCl_2$ çözeltisi ekleyin.



Oluşan beyaz çökeleği derişik HCl ve derişik HNO_3 asitte çözmeyi deneyin.

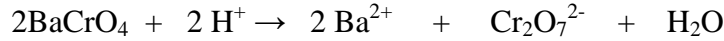
b) Kurşun asetat çözeltisi $Pb(CH_3COO)_2$

3-4 damla SO_4^{2-} çözeltisine 5 damla su ve 3-4 damla 0,5 M $Pb(CH_3COO)_2$ çözeltisi ekleyin.



6.2.2. KROMAT (CrO_4^{2-})

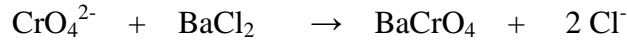
Kromat ve dikromat iyonları kompleks oluşturmazlar. Suda çözünmeyen başlıca kromatlar: BaCrO_4 , PbCrO_4 , Ag_2CrO_4 , Hg_2CrO_4 , SrCrO_4 dır. Bu bileşikler kuvvetli asidik ortamda dikromat vererek çözünürler.



KROMAT İYONUNUN ÖN DENEMELERİ

a) Baryum klorür çözeltisi BaCl_2

3-4 damla CrO_4^{2-} çözeltisine 5 damla su ve 3-4 damla 0,1 M BaCl_2 çözeltisi ekleyin.



Oluşan sarı çökeleğe çözününceye kadar 3 M HCl ekleyin.

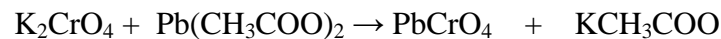


Elde edilen çözeltiliye 10 damla 2,5 M NaCH_3COO ekleyin.

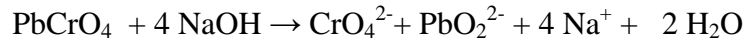


b) Kurşun asetat çözeltisi ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)

3-4 damla CrO_4^{2-} çözeltisine 5 damla su ve 7-8 damla 0,5 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ çözeltisi ekleyin.



Oluşan çökeleğe çözününceye kadar 3 M NaOH çözeltisi ekleyip karıştırın.



6.2.3. II. GRUP ANYONLARININ SİSTEMATİK ANALİZİ

II. GRUP ANYONLARININ ÇÖKTÜRÜLMESİ: I. gruptan alınan çözelti I de II., III., IV., ve V. grup anyonlarının bazıları veya hepsi bulunabilir. Çözelti üzerine çökme tamamlanıncaya kadar 1 M $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ çözeltisi eklenip santrifüjlenir. **Çökelek II** ve **Çözelti II** ayrılır.

| Çökelek II | Çözelti II |
|---|---|
| BaSO ₄ ve BaCrO ₄ olabilir (1*). Çökelek II, 10 damla damıtık suyla yıkanıp yıkama suyu atılır. Çökelek üzerine 5 damla 6 M HCl eklenip iyice karıştırılır, santrifüjlenir. Çökelek A ve çözelti A ayrılır. | III., IV. ve V. grup anyonları içerebilir. |
| Çökelek A | Çözelti A |
| BaSO ₄ olabilir. 10 damla 3 M HCl eklendiğinde (2*) oluşan BEYAZ ÇÖKELEK SO ₄ ²⁻ nun varlığını gösterir. Çünkü BaSO ₄ asitlerde çözünmez. | Çözeltiye 10 damla 2.5 M NaCH ₃ COO (3*) eklenir. Oluşan SARI ÇÖKELEK CrO ₄ ²⁻ nun varlığını gösterir. |

6.2.4. II. GRUP ANYONLARININ ANALİZİNDE NOTLAR

- 1) Eğer çökelek beyaz ise, CrO₄²⁻ iyonunun bulunmadığı anlaşılır. Çünkü BaCrO₄ sarı renkli bir çökelektir ve çözündüğünde sarı renkli çözelti oluşturur.
- 2) Elde edilen çökeleğe eklenen HCl ile I. gruptan kaçabilen anyonlar çözünür.
- 3) NaCH₃COO, çözeltideki hidronyum iyonu derişimini tamponlayarak BaCrO₄'ın çökmesini sağlar.

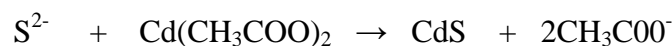
6.3. III. GRUP ANYONLARININ ANALİZİ

6.3.1. SÜLFÜR (S²⁻)

SÜLFÜR İYONUNUN ÖN DENEMELERİ

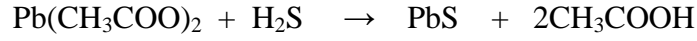
a) Kadmiyum asetat çözeltisi Cd(CH₃COO)₂

3-4 damla S²⁻ çözeltisine 1-2 damla damıtık su ve sarı çökelek oluşuncaya kadar 1 M Cd(CH₃COO)₂ çözeltisi ekleyin.

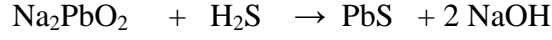


b) Hidroklorik asit çözeltisi HCl

3-4 damla S²⁻ çözeltisine 1-2 damla damıtık su ve 1-2 damla 3 M HCl çözeltisi ekleyip tübün ağzına 0,5 M Pb(CH₃COO)₂ çözeltisi ile ıslatılmış süzgeç kağıdını tutun.



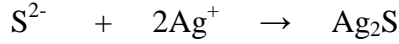
Aynı deneyi sodyum plumbit çözeltisi ile ıslatılmış süzgeç kağıdı kullanarak tekrarlayın.



Sodyum plumbit kurşun asetat çözeltisine oluşan çökelek çözününceye kadar NaOH çözeltisi ekleyerek elde edilir.

c) Gümüş nitrat çözeltisi AgNO_3

3-4 damla S^{2-} çözeltisine 10 damla damıtık su ve 2-3 damla 0,1 M AgNO_3 çözeltisi ekleyin



6.3.2. FERROSİYANÜR ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$)

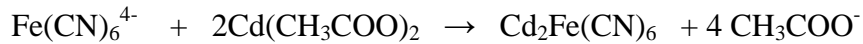
Tamamen çözünen amonyum ve alkali metal ferrosiyanürleri ve kısmen çözünen toprak alkali metal ferrosiyanürleri dışında, ferrosiyanürler genellikle suda ve seyreltik asitlerde çözünmezler.

Ferrosiyanür iyonunun karışık tuzları da bulunmaktadır. Örnek olarak, $\text{K}_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2\text{Mg}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ verilebilir.

FERROSİYANÜR İYONUNUN ÖN DENEMELERİ

a) Kadmiyum asetat çözeltisi $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

3-4 damla $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ çözeltisine 1-2 damla damıtık su ve bej renkli çökelek oluşuncaya kadar 1 M $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ çözeltisi ekleyin.



b) Demir (III) klorür çözeltisi FeCl_3

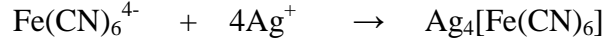
2-3 damla $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ çözeltisine 5 damla su ve 2-3 damla 0,1 M FeCl_3 çözeltisi ekleyin.



Berlin veya Prusya mavisi

c) Gümüş nitrat çözeltisi $AgNO_3$

2-3 damla $Fe(CN)_6^{4-}$ çözeltisine 10 damla damıtık su ve 2-3 damla 0,1 M $AgNO_3$ çözeltisi ekleyin.



Oluşan çökeleğe 2-3 damla derişik HNO_3 ekleyerek ısıtın.



6.3.3. III. GRUP ANYONLARININ SİSTEMATİK ANALİZİ

III. GRUP ANYONLARININ ÇÖKTÜRÜLMESİ

Çözelti II ye çökme tamamlanıncaya kadar 1 M $Cd(CH_3COO)_2$ eklenip santrifüjlenir (1*).
Çökelek III ve Çözelti III ayrılır.

| Çökelek III | Çözelti III |
|--|---|
| <p>CdS ve $Cd_2Fe(CN)_6$ içerebilir (2*). Çökelek sıcak damıtık suyla iki defa yıkayıp yıkama suları atılır (3*). Çökelek iki kısma ayrılır,</p> | <p>IV. ve V. grup anyonları içerebilir.</p> |

Çökelek III ' ün,

a) Birinci kısmına 3-4 damla 3 M HCl ekledikten hemen sonra tüpün ağzına 0,5 M $Pb(CH_3COO)_2$ veya sodyum plumbit çözeltisi ile ıslatılmış süzgeç kağıdı kapatılır. Süzgeç kâğıdında **KAHVERENGİ** veya **SİYAH** rengin oluşması S^{2-} nun varlığını gösterir.

b) Çökeleğin diğer kısmına, çözününceye kadar 3 M HCl (4) ve 1 damla 0,1 M $FeCl_3$ damlatılır. Çözeltideki **KOYU MAVİ RENK** (Prusya mavisi) $Fe(CN)_6^{4-}$ nun varlığını gösterir.

6.3.4. III. GRUP ANYONLARININ ANALİZİNDE NOTLAR

- 1) Çözelti hafif bazik olduğundan $\text{Cd}(\text{OH})_2$ de çökebilir. III. grubun varlığı renkli ve yoğun bir çökelek oluşumundan anlaşılır.
- 2) Çökelek rengi anyon hakkında fikir verebilir. CdS parlak sarı, $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ açık bej rengindedir.
- 3) Çökelek iyice yıkanarak IV. grup anyonlarından tümüyle ayrılmalıdır. Çünkü ferrosiyanürün reaktifi (Fe^{3+}), SCN^- ile tepkimeye girdiğinde oluşan kırmızı renk nedeniyle mavi renk görülmeyebilir.
- 4) Seyreltik HCl , çökelek tam çözününceye kadar ve ortam hafif asidik oluncaya kadar eklenmelidir. Eğer çözelti çok asidik olursa, HCl içinde çözünürlüğü çok olan mavi renkli kompleks görülemez.

7. VOLUMETRİ

7.1.ÖN BİLGİ

Hacim ölçümü temeline dayanan nicel analize volumetrik veya titrimetrik analiz denir. Bir analizin bu yöntemle yapılabilmesi için aşağıdaki koşulları sağlanması gerekir.

- Titre edilen ve titre eden (titrant) arasında uygun bir tepkime olmalıdır.

Bu tepkime;

- Stokiyometrik olmalı,
- Çabuk olmalı,
- Tam olmalı,
- Tepkime tamamlandığında sistemin fiziksel özelliklerinde indikatörle saptanan büyük ve kesin bir değişme olmalıdır.
- Derişimi bilinen uygun bir titrasyon çözeltisi bulunmalıdır.
- Uygun bir indikatör bulunmalıdır.

VOLUMETRİK KAPLAR

Volumetrik yöntemin temeli hacim ölçümü olduğuna göre, sıvı hacimleri ölçmek amacıyla kullanılan kapları (volumetrik kaplar) tanımak gerekir. Hacim, sıcaklığa bağlı olduğundan, kapların hacimlerinin ayarlandığı sıcaklık üzerlerine yazılmıştır. Bütün volumetrik kaplar değişik hacim değerleri için yapılmıştır. Ölçülecek hacim değerine uygun hacimdeki kaplar seçilmelidir. Volumetrik kaplar, içinde en çok kullanılanları şunlardır:

Mezür

Hacim birimine göre derecelendirilmiş silindirik şekilde cam veya plastikten yapılmış kaplardır. Belirli hacimdeki sıvıyı bir kaptan başka bir kaba aktarmak amacıyla kullanılır. Mezür, yaklaşık hacim ölçümleri yapmak için uygundur. En duyarlı ölçüm, istenilen hacime en yakın hacimdeki mezürü kullanarak yapılır. Örneğin 8 mL' lik bir sıvı hacmini ölçmek için 10 mL' lik mezür kullanılmalıdır.

Pipet

Pipet, hacim birimine göre derecelendirilmiş, ucu sivri cam borudur. Belirli bir hacimdeki sıvıyı bir kaptan diğerine aktarmak amacıyla kullanılır. Sıvı, pipet içindeki havanın

emilmesiyle pipet içine alınır. Kullanılan kimyasal madde zehirli veya yakıcı olabileceğinden pipetteki hava ağızla değil, lastik bir puarla çekilmelidir. Puarın bulunmadığı durumlarda sıvının pipet içinde kendiliğinden yükselmesi sağlanır. Sıvı yükseldikten sonra pipetin ağızı sağ el işaret parmağı ile kapatılır ve dış çeperi temiz bir süzgeç kâğıdı ile silindikten sonra sıvı istenen kabın içine aktarılır. Pipetlerin hacmi 1 mL ile 100 mL arasında değişir. Ayrıca hacimleri 0,1 ile 0,01 mL arasında değişen mikro pipetlerde vardır. Ölçülmek istenen hacmin büyüklüğüne uygun hacimdeki bir pipet seçilmelidir. Örneğın 8 mL' lik bir hacim, 10 mL lik pipetle yapılmalıdır. Bu hacim 50 mL' lik bir pipetle ölçülürse hata oranı artar.

Balonjoje

Belirli bir hacim için ayarlanmış cam veya plastikten yapılmış, ağız kapalı bir kaptır. İnce uzun bir boyun ve altı düz yuvarlak gövdesi vardır. Belirli derişim ve hacimde çözelti hazırlamak için kullanılır. Balonjoje kullanılarak çözelti şu şekilde hazırlanır.

Katı Maddeden özelti Hazırlanması

Katıdan gerekli miktar tartılır, tartılan kısım bir beher içine aktarılır ve bir miktar çözücü ile katı, cam bagetle karıştırılarak çözülür. Burada eklenen çözücünün hacmi, çözeltinin toplam hacmini geçmemelidir. Katı, oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda çözünüyorsa, beherde ısıtılarak katının çözünmesi sağlanır. Katının tamamı çözünmeden karışım balonjoje içine aktarılmamalıdır. Çözünme için ısıtma işleminin kesinlikle balonjoje içinde yapılmamalıdır. Beher içindeki katı tamamen çözüldükten ve soğutulduktan sonra, bir am huni yardımıyla etrafa sıçratılmadan balonjojeye aktarılır. Beher, baget ve huni çeperlerinde kalmış olan çözelti, çözücü ile bir kaç kez balonjoje içine yıkanır. Balonjojenin ayar çizgisine kadar çözücü eklenir. Ayar çizgisine yaklaşıldığında çözücü ekleme işleminin yavaş ve çok dikkatli şekilde yapılmalıdır. Bu işlemden sonra balonjojenin kapağı sıkıca kapatılır, tabanı ve ağızından tutularak aşığı yukarı çalkalanarak çözeltinin homojen bir şekilde karışması sağlanır. Tartılan miktar ve çözelti hacminden yararlanılarak hazırlanan çözeltinin derişimi hesaplanır.

Sıvı Maddeden özelti Hazırlanması

Uygun bir pipetle sıvıdan gerekli hacim alınır, balonjojenin içine aktarılır. Pipetin i çeperlerinde kalmış olan sıvı, çözücü ile birkaç kez balonjojenin içine yıkanır. Balonjoje ayar

çizgisine kadar çözücü ile tamamlanarak yukarıda anlatıldığı gibi çalkalanır ve homojen bir çözelti hazırlanır. Seyreltiildiği ha cime göre çözelti derişimi hesaplanır.

Büret

Hacim birimine göre derecelendirilmiş alt ucu musluklu cam borudur. Sıvının büret içinden boşaltılması musluk yardımıyla yapılır. Titrasyon işleminde belirli hacimdeki sıvının bir kaptan diğetine aktarılmasında kullanılır. Değişik hacimlerde büretler vardır. Öğrenci labrotuvarlarında kullanılan büretler genellikle 25-50 mL' lik hacimde olanlardır. Bu büretler, her 1 mL ona bölünerek 0,1 mL ölçülebilecek şekilde derecelendirilmiştir.

Büret Musluğunun Yağlanması

Büret kullanılmadan önce temizlenir ve musluk kısmı yağlanır. Yağlama ile büretteki sıvının musluk çeperlerinden sızması önlenir ve musluğun kolayca dönmesi sağlanır. Yağlama işlemi şu şekilde yapılır: Musluk büretten çıkarılır, sıvının aktığı deliklerin bulunduğu yüzeyler hariç olmak üzere diğerkisimlere bir miktar vaselin sürülür. Vazelinin aşırı derecede sürülüp musluk deliklerini tıkamamasına dikkat edilmelidir. Vazelin sürülen musluk bürete takılır ve sağa sola çevrilerek bütün yüzeylerin ince bir yağ tabakası ile kaplanması sağlanır.

Büret Doldurulması

Temiz ve musluğu yağlanmış bir bürete kullanılacak çözelti bir huni yardımıyla doldurulur. Musluğu açılarak, alt kısmındaki ince cam borunun hava kalmaksızın tamamen çözeltiyle doldurulması sağlanır. Kullanılan büret ıslaksa, su damlacıkları çözelti derişimini değiştireceğinden, büret doldurulmadan önce az miktar çözelti ile bir kaç kez çalkalanır ve çalkalama çözeltileri atılır. Bu işlemden sonra tekrar büret kullanılacak çözeltiyle doldurulur.

Büret Okuması

Volumetrik ölçümlerde en önemli hata kaynaklarından birisi de büret okunmasıdır. Büretteki sıvı seviyesine aşağıdan veya yukarıdan bakılırsa sırasıyla büyük veya küçük hacim değerleri okunur. Büret okunurken gözün, sıvı ile aynı seviyede olması gerekir. Kabı ıslatan sıvılar, büret gibi bir cam boru içinde yükseldiğinde bir çukur oluşturur. Büret okunurken çukurun alt ucuna teğet olan değer alınır. Renksiz sıvılarda çukurun alt ucunu görmek mümkündür. Renkli sıvılarda ise bu görülmediğinden sıvının en üst seviyesi büret okuması

için temel alınır. Daha iyi bir okuma için büretin arkasına yarısı beyaz yarısı siyah bir karton yerleştirilir. Karton, siyah kısmı aşağı gelecek şekilde büretin arkasına yatay olarak tutulur. Karton siyah-beyaz sınırı çukurun seviyesine ayarlanarak okuma yapılır. Balonjoje, mezür ve pipet kullanılırken hacim okunması yukarıda anlatılan büret okuması gibi yapılabilir.

Kaynamış Büret Musluklarının Açılması

Yağlanmayan, içinde çözelti bekletilen veya uzun süre kullanılmayan büretlerde, musluk, büret gövdesine kaynar yani musluk döndürülemez. Bu gibi durumlarda sırası ile aşağıdaki işlemler uygulanmalıdır:

- a) Büret su ile ısıtılır, musluk kısmı, bir kırılma durumunda elleri korumak amacı ile kalınca bir bez parçası veya havlu ile tutulur. Musluğun ince tarafına bir tahta parçasıyla vurularak musluk çevrilmeye çalışılır.
- b) Aynı işlem bu kez tahta parçası yerine kalın bir cam kapak yardımı ile yapılır.
- c) Büretin musluğu sıcak suya daldırılır ve bir süre bekletilir, a veya b' deki işlem tekrarlanır.
- d) Büretin musluğu sıcak bazik bir çözeltiye daldırılır ve bekletilir, a veya b' deki işlemler tekrarlanır.
- e) Musluk hafif (isli) bir alevde ısıtılarak açılmaya çalışılır.

Cam Malzemenin Temizlenmesi

Kapların üzerinde bulunan kaba kirler gözle görülebilirse de, ince film halindeki kirler görülemez. Bir cam kabın kirli olup olmadığı kabın içine su konularak kontrol edilebilir. Su, kabın çeperlerini düzgün şekilde ıslatırsa, kap temiz, ıslatmazsa kirli demektir. Kirli kısımlarda su sızmaları, yer yer yarılıp çizgi oluşturur veya damlalar, halinde toplanır. Kapların temizliği için çeşitli temizleyiciler kullanılır. Cam kaplar için öncelikle deterjan kullanılır. Soğuk veya ılık su ile deterjan kullanılarak cam malzeme yıkanır, musluk suyu ile iyice durulanır ve malzemenin temizlenip temizlenmediği kontrol edilir. Kap temizlenmiş ise bir kaç kez damıtık suyla çalkalanır. Bu işlem sonunda temizlenemeyen cam kap kromik asit çözeltiyle yıkanır. Kromik asit çözeltisi 6,0 g $K_2Cr_2O_7$ 'nin 100 mL derişik H_2SO_4 içinde çözülmesiyle elde edilir. Cam kap bu çözelti ile çalkalanır, gerekirse içinde bir süre bekletilir. Cam kapların çeperlerindeki yağların (örneğin vazelin) temizlenmesinde aseton veya alkol

kullanılır. Bu organik maddelerle temizlenen kaplar, kromik asit ile tekrar yıkanır. Son kalıntılarda, musluk suyu ile çeperlerden uzaklaştırılır. Cam kaplarda permanganattan ileri gelen MnO_2 kirleri HCl çözeltisi ile ve $AgNO_3$ den ileri gelen metalik gümüş kirleri de HNO_3 çözeltisi ile giderilir. Kullanılan kromik asit çözeltisi atılmaz. Bir şişe içinde yeniden kullanılmak üzere saklanır. Deneylerde kullanılacak kaplar musluk suyu ile iyice yıkanır ve damıtık suyla bir kaç kez çalkalanır.

BAZI TEMEL KAVRAMLAR

Titrasyon

Titrasyon, çözeltilerde bulunan bir madde (analit) miktarının, derişimi kesin olarak bilinen bir reaktif (titrant) ile verdiği kimyasal tepkime sonrasında harcanan hacmi, eş değer gram sayısını ve analit ağırlığını bulmak için uygulanan bir yöntemdir. Titrasyonda derişimi iyi bilinen bir reaktif, analiz edilecek çözeltiliye, tepkime tamamlanıncaya kadar eklenir ve eklenen reaktifin hacmi ölçülür. Bu hacim esas alınarak çözeltildeki analit eşdeğer gram sayısı ve ağırlığı hesaplanır.

Titrasyonun Yapılışı

Titrant olarak kullanılan çözeltili bürete doldurulur. Titre edilecek analiti içeren çözeltili ise bir erlene koyulur. Bu çözeltiliye gerekli reaktifler ve indikatör madde eklendikten sonra titrasyon işlemine başlanır. Büret musluğunun altındaki ince cam boru erlenin içine girecek şekilde büret, büret tutacağı ile tutturulur. Sağ el ile erlen, sol el ile büret musluğu tutulur. Büretten başlangıçta hızlı bir şekilde titrant akıtılır, bu sırada erlen sürekli çalkalanarak analit ve titrantın tepkimeye girmesi hızlandırılır. Dönüm noktasına yaklaştıkça titrant eklenmesi yavaşlatılır ve erlenin çeperleri bir piset yardımıyla yıkanır. Böylece çalkalama sırasında erlenin çeperlerine sıçrayan madde, çözeltili içine alınmış olur. Dönüm noktasına yaklaşıncaya titrant çözeltilisinin analit çözeltilisine damladığı noktada indikatörün karakteristik rengi görülmeye başlanır. Ancak çalkalama iyice tekrar rengi kaybolur. Tam dönüm noktasında ise bu renk artık kalıcıdır ve oluştuğu anda titrant eklenmesi kesilir. Bu renk 30-60 saniye kadar kalıcı olmalıdır. Eğer renk bu süreden önce kaybolursa bir iki damla daha titrant eklemek gerekir. Bunun için büret ucunda bir damla çözeltili oluşturulur ve bu damla pisetle erlen içine yıkanır. Bundan sonra harcanan titrant hacmi büretten okunur. Gerekli, hesaplamalarla numune çözeltilisindeki analit ağırlığı veya derişimi bulunur.



Geri Titrasyon

Bu titrasyon yönteminde, analiz edilecek madde ile tepkimeye giren reaktifin aşırısı analiz çözeltisine eklenir. Eklenen reaktifin aşırısı derişimi bilinen başka bir reaktifle geri-titre edilerek incelenen maddenin miktarı bulunur.

Standart Çözelti (Ayarlı Çözelti)

Titrasyonda kullanılan ve derişimi kesin olarak bilinen reaktif çözeltisidir. Bu çözeltinin derişimindeki doğruluk, yöntemin doğruluğunu belirler.

Primer (Birincil) Standart Çözelti

Hassas terazide tartılmış saf reaktif (primer standart madde) uygun bir çözücüde çözülür, değeri kesin olarak bilinen bir hacme tamamlanarak derişimi belli "primer standart çözelti" hazırlanır.

Primer (Birincil) Standart Madde (PST)

Primer standart çözelti hazırlamak için kullanılan reaktiflerdir. Bu tür maddelerin bazı özellikleri olmalıdır:

- Çok saf olmalıdır.
- Kararlı olmalıdır. Atmosferdeki maddelerden etkilenmemelidir.
- Nem çekici olmamalıdır.
- Uygun bir fiyatla her zaman bulunabilmelidir.
- Oldukça büyük bir eşdeğer ağırlığa sahip olmalıdır.

Sekonder (İkincil) Standart Çözelti

Primer standart çözelti olarak hazırlanamayan ancak bir primer standart madde (veya çözelti) ile titre edilerek derişimleri belirlenen çözeltilerdir.

Eşdeğerlik Noktası

Herhangi bir titrasyonda ana amaç, analit çözeltilisine kimyasal eşdeğeri kadar standart titrant çözeltisi eklemektir. Bu koşula eşdeğerlik noktasında erişilir, Eşdeğerlik noktası, analit ve titrantın eşdeğer gram sayılarının teorik olarak eşitlendiği hacim oranlarıdır.

Dönüm Noktası

Titrasyon sırasında çözeltideki bazı fiziksel değişmelerin gözlenmesiyle deneysel olarak eşdeğerlik noktasına erişildiği tahmin edilir. Bu fiziksel değişmeler, titrasyonun tam dönüm noktasında kendilerini göstermelidir. Eşdeğerlik noktası ile dönüm noktası arasındaki titrant hacmi farkının çok küçük olması istenir, Deneysel olarak eşdeğerlik noktasının kesin olarak izlenememesi, kullanılan indikatör tabiatına ve titrasyonu yapan kişiye bağlıdır ve titrasyon hatalarına neden olur.

İndikatör (Belirteç)

Bir titrasyonun eşdeğerlik noktası civarında titrant fazlası ile çözeltideki derişim değişmelerine bağlı olarak renk değiştiren ve dönüm noktasının belirlenmesini sağlayan organik kökenli boyar maddelerdir.

Molarite

Bir litre çözeltide çözülmüş olan maddenin mol sayısıdır. Birimi mol/litre veya milimol/mililitredir.

Tampon Çözelti

Zayıf bir asit (veya baz) ile onun konjugat tuzundan oluşan çözeltilere tampon çözelti denir. Bu çözeltiler, büyük miktarlarda ve hemen hemen aynı derişimlerde konjugat asit-baz çiftini içerir ve istenilen pH'da hazırlanabilir. Analizde önemli rolleri vardır:

- Tampon çözeltilerin pH'ı seyreltmelerle değişmez,

- Tampon çözeltilere az miktarlarda asit ve baz eklenmesinde çözelti pH değişimine karşı koyar.

Standartlaştırma (Ayarlama)

Bir çözeltinin (genellikle titrant olarak kullanılacak bir çözeltinin) derişiminin, primer standart madde ile titre edilerek bulunması işlemine standartlaştırma veya ayarlama denir. Hassas tartımı yapılan A gram primer standart madde, V_s mL çözücüde çözülür ve gerekli ön işlemler tamamlandıktan sonra, derişimi bulunmak istenilen çözelti ile titre edilir. Bu titrasyonda dönüm noktasma kadar V_1 mL primer standart çözeltisi harcanırsa, titrant çözeltisinin derişimi kesin olarak hesaplanır. Titrasyon dönüm noktasında primer standart madde ve titrantın kimyasal olarak eşdeğer gram sayısına eşittir. Bu ilkeden yararlanarak titrantın derişimi hesaplanır ve takip eden tüm titrasyonlarda bu ayarlanmış titrant çözeltisi kullanılır.

$$M_{\text{primer stan}} = A \text{ (g) PST} \times (1 \text{ mol PST} / M_{\text{PST}} \text{ (g) molekül kütlesi PST}) / (1/ V_1 \text{ (L)})$$

Bu eşitlikten çözelti (titrant) derişimi kesin olarak hesaplanır ve bu çözeltiliye sekonder standart çözelti denir. Ayarlama işlemi en az iki kere yapılmalıdır. A_1 gr primer standart madde için V_1 mL titrant, A_2 gr primer standart madde için V_2 mL titrant, harcanırsın. A_1/V_1 ve A_2/V_2 oranları $\pm 0,0005$ den fazla farklı olmamalıdır. Aksi takdirde bu oranlar birbirine yaklaşıncaya kadar ayarlama işlemi tekrarlanmalıdır.

UYGULAMALARI: Volumetrik yöntemler tepkime türüne bağlı olarak dört bölüme ayrılır. Her türe ait bazı deneysel uygulamalar incelenecektir.

- Nötralleşme Titrasyonları,
- Çöktürme Titrasyonları,
- Kompleks Oluşum Titrasyonları,
- Yükseltgenme-İndirgenme Titrasyonları (Redoks Titrasyonları)

7.2.NÖTRALLEŞME TİTRASYONLARI

7.2.1. ÖN BİLGİ

Bu tür titrasyonların temeli bir asitle bazın tepkimesine dayanır.

Nötürleşme Tepkimelerinde Eşdeğer Ağırlık

Volumetrik hesaplamaların yapılabilmesi için tepkimeye giren maddelerin eşdeğer ağırlıklarının bilinmesi gerekir. Nötralleşme tepkimesine giren bir maddenin eşdeğer ağırlığı (eş.ağ), bu tepkimede bir formül gram hidrojen iyonu ile tepkiyen veya bir formül gram hidrojen iyonu veren ağırlığıdır. Örneğin; HCl, KOH, CH₃COOH, NaOH gibi bir hidrojen iyonu veya bir hidroksit iyonu içeren asit ve bazlarda eşdeğer ağırlık formül ağırlığına eşittir. Ba(OH)₂ gibi iki hidroksit iyonu içeren bir bazın eşdeğer ağırlığı, formül ağırlığının yarısına eşittir.

Nötürleşme Tepkimelerinde Kullanılan Ayarlı Reaktifler

Kullanılan ayarlı reaktifler daima kuvvetli bir asit veya kuvvetli bir baz çözeltileridir. Titrant olarak zayıf asit veya baz kullanılmaz.

Nötürleşme Titrasyonları İçin Kullanılan Belirteçler

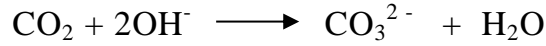
Bu tür titrasyonlarda dönüm noktasının saptanması, eşdeğerlik noktası civarında çözelti pH'ındaki kesin değişimlere dayanır. Kullanılan belirteçler çözelti pH'ına bağlı olarak renk değiştiren organik kökenli boyar maddelerdir. Belirli bir pH aralığında renk değiştiren yapay veya doğal birçok bileşik vardır. Bunlar genellikle zayıf asit veya zayıf baz yapısındaki organik bileşiklerdir. Yapılan titrasyonun eşdeğerlik noktasındaki pH değerine uygun renk değiştiren bir belirteç seçilmelidir. Bu yöntemle ilgili aşağıdaki uygulamalar incelenecektir;

- Ayarlı NaOH çözeltisi ile HCl analizi,
- Sodyum karbonat-Sodyum bikarbonat karışımının analizi,
- Boraks analizi

7.2.2. AYARLI NaOH ÇÖZELTİSİYLE HCl MİKTAR TAYİNİ

Yaklaşık 0,1 M NaOH Çözeltisinin Hazırlanması

NaOH primer standart bir madde değildir. Dolayısıyla derişimi kesin 0,1 M NaOH olarak bilinen bir çözeltisi yerine yaklaşık 0,1 M NaOH olan bir çözeltisi hazırlanır ve kesin derişimi, primer standart bir asit ile titre edilerek ayarlanır. Primer standart olarak kullanılmayışının bir nedeni, NaOH çözeltilerinin atmosferdeki CO₂ ile hızlı bir tepkimeye girmesi ve CO₃²⁻ iyonu oluşturmasıdır.



Oluşan CO₃²⁻ NaOH çözeltisinin ayarlanması sırasında kullanılan asitle tepkimeye girerek H₂CO₃ ve HCO₃⁻ oluşturur. Bazın etkin molaritesini azaltarak karbonat hatası denilen hataya yol açar. Ayrıca NaOH nem çekici bir maddedir.

0,50 g kadar katı NaOH, porselen bir kapsülde ve adi bir terazide çabucak tartılır. Maddeyi örtecek kadar damıtık su eklenir, çalkalanır ve bu su dökülür. Yıkama işlemi az miktar su ile birkaç kez daha tekrarlanır. Yıkamanın amacı, NaOH katı tanecikleri üzerinde oluşmuş olan CO₃²⁻ tabakasını uzaklaştırmaktır. Bu şekilde temizlenmiş olan NaOH, 100 mL' lik bir behere aktarılır. Önceden kaynatılarak soğutulmuş dolayısıyla CO₂ i giderilmiş 50 mL damıtık suda çözülür. Çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra, 100 mL'lik balonjojeye dikkatlice aktarılır. Beher kaynatılarak soğutulmuş damıtık su ile yıkanır, bu su da balonjojeye eklenir ve aynı CO₂ siz su ile 100 mL'ye tamamlanır.

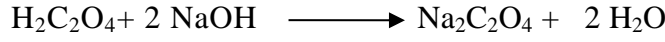
0,1 M NaOH Çözeltisinin Ayarlanması

Okzalik Asit dihidrat (H₂C₂O₄.2H₂O) ile NaOH Çözeltisinin Ayarlanması

Primer standart H₂C₂O₄.2H₂O katısından çıkarma usulü ile 0,25 g kadar (W_s) hassas tartım alınır ve 250 mL' lik bir erlene aktarılır. Erlene CO₂ 'i giderilmiş 5 ml damıtık su koyularak katı çözülür. Bu çözeltiliye belirteç olarak 2-3 damla fenolftalein indikatör çözeltisi damlatılır. Bürete NaOH çözeltisi doldurulur ve erlendeki çözelti titre edilir. Başlangıçta renksiz olan çözelti dönüm noktasında pembeleşir. İlk pembe renk görüldüğü anda titrasyon kesilir. Erlen yavaşça çalkalanır. Oluşan pembe renk 30 saniye kadar kalıcı olmalıdır. Renk daha kısa sürede kaybolursa,

erlen cidarı saf su ile yıkanarak 1-2 damla daha NaOH eklenmelidir. Dönüm noktasına kadar harcanan NaOH çözelti hacmi not edilir.

Titrasyon Tepkimesi :



$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun Molekül kütlesi = 120,070 g/mol

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun Tartılan Kütlesi = W_s , mg

V_{NaOH} = Dönüm noktasına kadar harcanan NaOH hacmi mL

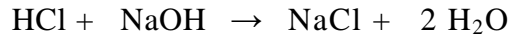
M_{NaOH} = NaOH çözeltisinin molaritesi,

$$M_{\text{NaOH}} = w_s \text{ mg } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mmol } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{126,07 \text{ mg } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} \times \frac{1}{V_{\text{NaOH}}}$$

Örnek Çözeltide HCl Tavini

Verilen örnek çözeltisi üzerine 50 mL kadar saf su ve 2-3 damla fenolftalein çözeltisi eklenir. Bu çözelti ayarlı NaOH çözeltisiyle pembe renk 30 saniye kalıcı oluncaya kadar titre edilir. Harcanan hacim not edilir.

Titrasyon Tepkimesi:



HCl 'in Molekül kütlesi = 36,5 g/mol

HCl 'in Örnekteki Kütlesi = W_{HCl} , mg

V_{NaOH} = Dönüm noktasına kadar harcanan NaOH hacmi mL

M_{NaOH} = NaOH çözeltisinin molaritesi

$$w_{\text{HCl}} = M_{\text{NaOH}} \frac{\text{mmol NaOH}}{\text{mL NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} (\text{mL NaOH çöz.}) \times \frac{1 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mmol NaOH}} \times \frac{1 \text{ mmol HCl}}{36,5 \text{ mg HCl}}$$

7.2.3. VOLHARD YÖNTEMİ İLE KLORÜR MİKTARI TAYİNİ

Volhard yöntemiyle halojenür analizinde saf gümüş nitrat (AgNO_3) primer standart olarak kullanılır. Molekül kütlesi büyüktür ve suda kolay çözünür. Katı AgNO_3 veya hazırlanan çözeltileri tozdan, organik maddelerden ve güneş ışığından titizlikle korunmalıdır. Organik maddelerle indirgenerek veya güneş ışığında fotokimyasal bozunma sonunda metalik gümüş açığa çıkabilir. Reaktif pahalıdır, kullanıldıktan sonra atılmamalı koyu renkli bir cam şişe içerisinde toplanmalıdır.

AgNO_3 kristalleri, 110°C de bir saat kadar kurutulur ve yüzey nemi uzaklaştırılır. Desikatörde saklanan AgNO_3 çıkarma usulü ile 1,7 g kadar hassas tartım yapılır. Balonjojede 100 mL' lik çözeltisi hazırlanır ve çözelti derişimi hesaplanır. Tüm gümüş çözeltileri deney öncesi ve sonrası karanlıkta saklanmalıdır.

0,05 M Potasyum Tiyosiyanat Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması

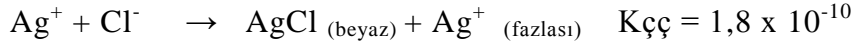
KSCN katısı nem çekicidir. Bu nedenle ayarlı çözeltisi doğrudan hazırlanamaz. Yaklaşık 1,225 g KSCN bir miktar saf suda çözülüp 250 mL' ye tamamlanır. 0,01 mL duyarlıkla ölçülmüş 25 mL standart AgNO_3 çözeltisi erlene koyularak 5 mL 6 M HNO_3 ve 5 mL demir(III) amonyum sülfat belirteci eklenir. Erlendeki gümüş çözeltisi titrant olarak kullanılan KSCN çözeltisi dönüm noktasında oluşan FeSCN^{+2} kompleksinin kırmızı-kahverengi renginin bir dakika kalıcı olduğu noktaya kadar titre edilir. KSCN çözeltisinin derişimi hesaplanır. Ayarlanan KSCN çözeltileri uzun süre ayarı bozulmadan saklanabilir. Belirteç çözeltisi 10 g $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bileşğinin yeni kaynatılmış 100 mL 6 M HNO_3 çözeltisinde çözülmesiyle kolayca hazırlanabilir. HNO_3 çözeltisinin kullanılma amacı Fe(III) iyonlarının hidrolizini engellemektedir.

Klorür İyonu Miktarı Tayini

Analizi yapılacak katı numune, $100-110^\circ\text{C}$ ' da bir saat kadar aktarılır kurutulur ve 0,25-0,35 g arasında 0,1 mg duyarlılıkla (W_S) tartılır. Dikkatle erlene aktarılır ve yaklaşık 100 mL saf suda çözülür. 5 mL 6 M HNO_3 ile asitlendirilir. Bu çözeltiliye belli hacimde (V_{Ag} , 0,01mL duyarlılıkla ölçülmüş) ayarlı AgNO_3 çözeltisi ve 5 mL demir(III) amonyum sülfat belirteci eklenir, çözelti kuvvetlice çalkalanır. Ortamdaki Ag^+ iyonunun fazlası, ayarlı KSCN çözeltisi ile dönüm noktasında oluşan FeSCN^{+2} kompleksinin kırmızı-kahverengi rengi bir dakika kalıcı olana kadar titre edilir.

Harcanan titrant hacmi (V_{KSCN}) not edilir.

Titrasiyondan önce:



Titrasyon Tepkimesi:

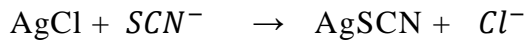


Dönüm noktasında:



Volhard yöntemiyle klorür analizi sırasında dikkat edilmesi gereken noktalar şunlardır:

- Analiz için verilen numuneler çözelti halinde ise, kullanılacak reaktif miktar ve derişimleri laboratuvarında görevli olan araştırma görevlileri tarafından belirtilecektir.
- Analiz için verilen numuneler katı halde ise, başlangıçta eklenmesi gereken ayarlı $AgNO_3$ çözeltisinin hacmi yaklaşık olarak saptanabilir. Bunun için tartılan numune ağırlığı W_s 'nin tamamı %100 NaCl gibi kabul edilerek gerekli $AgNO_3$ miktarı hesaplanır. Pratikte örneğe $AgNO_3$ çözeltisi eklenirken erlen kuvvetle çalkalanır ve $AgCl$ çökmesi için gerekli olan hacmin 3 - 4 ml fazlası eklenir.
- HNO_3 çözeltisi, dönüm noktasının daha iyi gözlenmesi için eklenir.
- Çöken $AgCl$ ' ün ortamdan uzaklaştırılması gerekir.



tepkimesi sonucunda $AgCl$ kısmen çözünerek $AgSCN$ şekilde tekrar çökebilir.

$$[Cl^-] / [SCN^-] \text{ oranı } 1,8 \times 10^{-10} / 1,1 \times 10^{-12} = 164 \text{ dür.}$$

Bunun için $AgCl$ süzülerek veya su ile karışmayan nitrobenzen ($C_6H_5NO_2$) eklenerek ortamdan uzaklaştırılır. Süzme işlemi daha uzun zaman gerektirdiğinden nitrobenzen eklenmesi tercih edilir. Nitrobenzen $AgCl$ çökeleğinin SC^- ile temas etmesini engeller. Nitrobenzen tehlikeli bir madde olduğundan kullanırken dikkatli olmak gerekir. Buharlarının solunması veya sıvının cilde teması zehirlenme yapabilir.

Cilt üzerine dökülürse sabun ve sıcak su ile iyice yıkanmalı, üzerine sıvı dökülen giysiler de değiştirilip yıkanmalıdır.

M_{AgNO_3} = Ayarlı AgNO_3 çözeltisinin molaritesi

M_{KSCN} = Ayarlı KSCN çözeltisinin molaritesi

V_{AgNO_3} = Eklenen AgNO_3 çözeltisinin hacmi, mL

V_{KSCN} = Eklenen KSCN çözeltisinin hacmi, mL

$$\text{Eklenen } \text{AgNO}_3 \text{ mmol sayısı} = M_{\text{AgNO}_3} \frac{\text{mmol } \text{AgNO}_3}{\text{mL } \text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3} (\text{mL}) = X \text{ mmol } \text{AgNO}_3$$

$$\begin{aligned} \text{Kalan } \text{AgNO}_3 \text{ mmol sayısı} &= M_{\text{KSCN}} \frac{\text{mmol } \text{KSCN}}{\text{mL } \text{KSCN}} \times V_{\text{KSCN}} (\text{mL}) \times \frac{1 \text{ mmol } \text{AgNO}_3}{1 \text{ mmol } \text{KSCN}} \\ &= Y \text{ mmol } \text{AgNO}_3 \end{aligned}$$

$$\text{Harcanan } \text{AgNO}_3 \text{ mmol sayısı} = X - Y = Z \text{ mmol } \text{AgNO}_3$$

$$? \text{ mg } \text{Cl}^- = Z \text{ mmol } \text{AgNO}_3 \times \frac{1}{1 \text{ mmol } \text{AgNO}_3} \times \frac{35,5 \text{ mg } \text{Cl}^-}{1 \text{ mmol } \text{Cl}^-} = \dots \text{ mg } \text{Cl}^-$$

8. YÜKSELTGENME-İNDİRGENME TİTRASYONLARI

8.1. ÖN BİLGİ

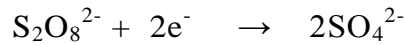
Yükseltgenme-indirgenme (redoks) titrasyonları, eklenen titrant ile çözelti ortamındaki bir grup indirgen veya yükseltgen iyonun elektron alış verişine dayalı volumetrik analiz yöntemidir. Bu tür titrasyonların başarılı olabilmesi için titre edilen ortamdaki iyonların tamamının belli bir yükseltgeme basamağında olması şarttır. Bunu temin edebilmek içinde genellikle ikinci bir indirgen veya yükseltgen reaktif öncelikle ortama eklenir.

Numune olarak bir demir filizi veya alaşımı incelenirse, asitte çözüldüğü zaman ortamda Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları olacaktır. Titrasyonun başarılı olabilmesi için ortamda sadece Fe^{3+} veya Fe^{2+} nin var olması gereklidir. Titrasyon öncesi ortama eklenecek indirgen (tamamını Fe^{2+} ye dönüştürmek için) veya yükseltgen (Fe^{3+} e dönüştürmek için) reaktifler özenle seçilirler. Bu reaktiflerin istenilen yükseltgenmeyi gerçekleştirecek kadar kuvvetli ancak asıl titrasyonu etkilemeyecek kadar da zayıf olması istenir.

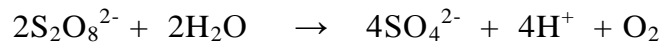
Yükseltgen reaktifler;

Sodyum Bizmutat ($NaBiO_3$): Katı olarak ortama eklenir; Reaksiyon sonucunda $Bi(5+)$ iki elektron alarak $Bi(3+)$ 'e indirgenir. Numune ile beraber kaynatılarak, reaksiyon sonunda kalan katı süzülerek ortamdan uzaklaştırılır.

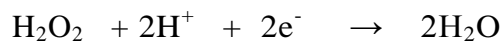
Amonyum Peroksodisülfat ($(NH_4)_2S_2O_8$):



Genellikle Ag^+ iyonları bu reaksiyonu hızlandırır. Ortamdaki reaktif fazlası birkaç dakika kaynatılarak uzaklaştırılır.



Sodyum veya Hidrojen peroksit (Na_2O_2 , H_2O_2):



En çok kullanılan reaktiflerden biridir. Ortamdaki fazlası kaynatılarak uzaklaştırılır.

İndirgen reaktifler:

Metaller: Saf metaller standart elektrot potansiyellerine göre indirgen olarak kullanılırlar. Çinko, kadmiyum, alüminyum, kurşun, nikel, civa ve gümüş en önemlileridir. Bu metaller tel veya levha şeklinde kullanıldığı gibi, toz veya granül halinde de kullanılabilir. Bir cam kolon içerisine granüle (veya toz) metal koyularak, çözelti bu kolon içinden geçirilirse, bu sisteme "**redüktör**" denilir.

Walden (redüktörü) reaktifi: $Ag_{(k)} + Cl^- \rightarrow AgCl_{(k)} + e^-$

Jones reaktifi: $Zn_{(k)} \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Örneğin, her iki reaktifte ortamdaki Fe^{3+} iyonlarını Fe^{2+} ye indirgeyerek redoks titrasyonuna ön hazırlıkta kullanılabilir.

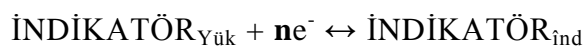
Gaz halindeki indirgenler: H_2S veya SO_2 gazları bu amaç için kullanılabilir. Asidik çözeltilerde kaynatma ile reaktif fazlası ortamdaki uzaklaştırılır. Ancak hem bu gazların zehirleyici, hem de indirgeme reaksiyonlarının en az yarım saat kadar zaman çalması nedeniyle fazla tercih edilmezler.

Redoks titrasyonlarında en çok kullanılan, titrant çözeltileri ise **permanganat** (MnO_4^-), **dikromat** ($Cr_2O_7^{2-}$), **seryum (IV)** (Ce^{4+}), **bromat** (BrO_3^-), **iyodat** (IO_3^-); iyodimetrik yöntemlerde **tiyosülfat** ($S_2O_3^{2-}$) çözeltileridir.

İndirgenme-Yükseltgenme Titrasyonlarında Kullanılan Belirteçler:

Bu tür titrasyonların dönüm noktasında renk deriştiren belirteçlerin, ortamda reaktant derişimi tükendikten sonra eklenen titrantın fazlasıyla indirgenmesi veya yükseltgenmesi gerekir; Ancak $KMnO_4$ titrasyonlarında olduğu gibi bazı titrasyonlarda ayrıca bir belirteç eklenmesi de gerekemeyebilir. Titrantın kendisi, bir belirteçtir. Bazı titrasyonlarda ise diğer grup titrasyon belirteçleri. Örneğin, iyodimetrik veya iyodometrik titrasyonlarda belirteç nişasta çözeltilisidir. Redoks titrasyonlarında kullanılan belirteçlerin:

a) Belli bir **yükseltgenme potansiyelinde** ani renk değişimi göstermesi,



b) Belirteç yükseltgenme potansiyelinin, dönüm noktasında titrant ve reaktif arasındaki tepkimenin **eşdeğerlik potansiyeline çok yakın olması**,

c) Tepkimesinin **tersinir olması**,

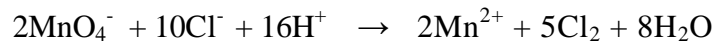
d) ($\pm 0,0059/u$) volt içinde renk değişimini tamamlaması gerekir.

Bu laboratuvarında yapacağınız bazı örnek titrasyonlar şunlardır:

- Potasyum Dikromat ile Kromit filizinde Demir ve Krom miktar tayini,
- Potasyum Permanganat ile Çimentoda Kalsiyum oksit miktar tayini,
- İyodometrik yöntemle pirinçte Bakır miktar tayini,
- İyodimetrik yöntemle C-vitamini (askorbik asit) miktar tayini.

8.2. POTASYUM PERMANGANAT İLE KALSİYUM MİKTAR TAYİNİ

Potasyum permanganat (KMnO_4) oldukça kuvvetli bir yükseltgendir ve yaygın kullanıma sahiptir. Permanganat iyonunun kolay izlenebilir pembe rengi, titrasyonlarında ayrıca bir belirteç kullanılmasını gerektirmez. Ancak çok seyreltik MnO_4^- çözeltileriyle titrasyon yapılırsa, difenilamin sülfonik asit indikatörü eklenebilir. Permanganat titrasyonlarında ortamda çözücü olarak HCl kullanılırsa veya incelenen örnekte Cl^- iyonları varsa, hatalı sonuçlar elde edilir.

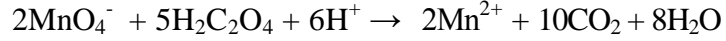
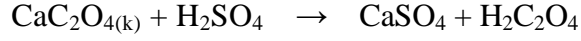


Bir diğer dezavantajı, MnO_4^- çözeltilerinin uzun süre saklanamamasıdır. Işıktaki bekletilmemelidir ve karanlıkta saklansa dahi iki haftada bir yeniden ayarlanmalıdır.

MnO_4^- çözeltileri asidik ortamda beş elektron alarak Mn^{2+} ye 'kadar indirgenebilirken, ortam pH' ı 4,0 üzerine çıkarsa, nötral ve zayıf bazik ortamlarda ancak üç elektron alarak MnO_2 (kahverengi) çökeleği oluşturur. Nötral ortamlardaki bu özelliği, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ve SO_4^{2-} a yükseltgenme gibi titrasyonlarda kullanılabilir. Kuvvetli bazik ortamlarda ise (~1N NaOH gibi) tek elektron alarak MnO_4^{2-} 'e indirgenir ve bazı tipik organik yapıların tayininde kullanılır.

Asidik ortamda I^- , Br^- , As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , H_2O_2 , Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, Mo^{3+} , W^{3+} , U^{4+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ gibi anyon ve katyonları doğrudan yükseltger. Ancak; Ca^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} gibi

bazı kationların nicel analizinde de (**indirekt**) yükseltgen olarak kullanılır. Bu kationlar az çözünür okzalatlardan olarak çöktürülerek süzülür ve yıkanır. Metal oksalatlar asidik ortamda yeniden çözülerek, serbest okzalat iyonları (okzalik asit) MnO_4^- ile titre edilir. Bu yöntem en çok Ca^{2+} tayini için kullanılmaktadır. Amonyum okzalat ile çöktürülen CaC_2O_4 seyreltik H_2SO_4 ile tekrar çözülür.



Bu yöntemin nicel amaçlı uygulamalarında en önemli pozitif hata, çözeltilerde Ca^{2+} derişimine yakın derişimlerde Na^+ veya Mg^{2+} iyonlarının varlığından kaynaklanır.

Yöntemin esasını oluşturan titrasyon tepkimesinin hızı, oda sıcaklığında çok yavaştır. Yüksek sıcaklıklarda dahi yavaş olan bu tepkime, zamanla ortamda Mn^{2+} oluşmasıyla hızlanır. Mn^{2+} permanganat tepkimesini katalizlemektedir. Bu nedenle, başlangıçta MnO_4^- eklenince kalıcı gibi gözükten pembe renk, ortamdaki yavaş yavaş kaybolacak ve titrasyon ilerledikçe oluşan Mn^{2+} derişiminin artmasına paralel pembe rengin kalıcılığı azalacak, tepkime hızlanacaktır. Titrasyonu hızlandırmak için genellikle $60-90^\circ C$ ' a kadar ortamın ısıtılması öngörülmektedir. Dönüm noktasına doğru eklenen MnO_4^- 'in pembe rengi yine ortamdaki yavaş yavaş kaybolacaktır.

DENEYSEL YÖNTEM

Permanganat Çözeltilerinin Hazırlanması ve Ayarlanması:

Yaklaşık 0,1 M $KMnO_4$ ün Hazırlanması: 3,2 g $KMnO_4$ bir cam balonda yaklaşık 1 L suda çözülür. Kaynayınca kadar ısıtılır ve 1 saat kadar sıcak olarak tutulur. Balonun ağzı saat-camı ile kapatılır ve çözelti en az bir gece dinlendirilir. Çözelti Gooche krozesinden veya huniye konmuş bir cam pamuğu üzerinden süzülür. Temiz, cam kapaklı bir şişede titrasyon için saklanır. Kullanılmadığı zamanlarda karanlıkta bekletilmelidir.

Sodyum okzalata karşı ayarlanması: Etüvde $110^\circ C$ da 1 saat kadar kurutularak sabit tartıma getirilmiş olan Sodyum oksalattan ($Na_2C_2O_4$) çıkarma usulü ile 100 mg kadar hassas tartım alınır, temiz bir erlene aktarılır ve 100 mL $0,72 M H_2SO_4$ asit (~10 mL derişik H_2SO_4 asit + 250 mL su karıştırılarak hazırlanır) ilave edilir. $70^\circ C$ ' a kadar ısıtıldıktan sonra (kaynatılmaz) sıcak halde bürette bulunan ayarlanacak permanganat çözeltisiyle titre edilir. Titrasyon

başında permanganat çözeltisinden birkaç damla eklenerek pembe rengin gitmesi beklenir. Erlen dikkatlice çalkalanır ve takip eden eklemeler daha hızlı yapılır. Titrasyonun sonuna doğru permanganat tekrar damla damla eklenir. Titrasyon süresince çözelti daima çalkalanmalıdır. Dönüm noktasına doğru, erlenin kenarları pisetten püskürtülen damıtık suyla dikkatlice yıkanır ve böylece kenarlara bulaşmış olan maddelerin esas çözeltiye, karışması sağlanır. Çözeltide yarım dakika kadar pembe rengin kaldığı anda titrasyon durdurulur. Titrasyon çok uzun sürmemeli ve titrasyon sonunda çözeltinin sıcaklığı 60°C' dan aşağı düşmemelidir. Başka bir erlene başlangıç hacmi kadar su ve H₂SO₄ asit eklenerek, boş çözelti için harcanan KMnO₄ hacmi de bulunur. Her iki titrant hacmi arasındaki farktan ve tartılan Na₂C₂O₄ ağırlığından yararlanarak KMnO₄ çözelti derişimi ayarlanır. Birbirine uyan sonuçlar elde edene kadar bu titrasyon tekrarlanmalıdır.

NOTLAR:

1. KMnO₄ çözeltilerinin büret veya mezürdaki hacimleri, sıvının en üst seviye çizgisi esas alınarak ölçülmelidir.
2. Permanganat çözeltileri bürette uzun süre bekletilmemelidir. MnO₂ oluşumu ile büret musluğunun ağzı tıkanır ve deneysel hatalar artar. Yeni oluşmuş MnO₂ büret ve cam eşyadan az miktarda %3 lük H₂O₂ içeren 1 M H₂SO₄ çözeltisi ile uzaklaştırılabilir.
3. Titrasyon kabının kenarlarına sıçrayan KMnO₄ hemen su ile çözeltiye akıtılmalıdır.
4. Eğer KMnO₄ eklenmesi çok hızlı yapılırsa, Mn²⁺ ile birlikte bir miktar MnO₂ oluşur. Çözeltinin açık kahverengi olması bunun kanıtıdır. Çözeltide, MnO₂' i Mn²⁺ 'ye indirgeyecek miktarda okzalat bulunduğu sürece, bu önemli bir sorun değildir, Bulanıklaşan çözelti ortamı yeniden berraklaşınca kadar titrasyona ara verilir. Eşdeğerlik noktasında çözeltide MnO₂ olmamalıdır.

9. GRAVİMETRİ

9.1. ÖN BİLGİ

Gravimetrik analiz, incelenen numunedeki bir element veya bileşiğinin saf olarak ayrılıp tartılması işlemidir. Element veya formülü iyi bilinen bir bileşiğinin etkin olarak ayrılabilmesi için en uygun yöntem çöktürmedir.

Temel Kavramlar

Analit: Analizi yapılan numunede aranılan anyon, kation veya herhangi bir bileşiğin genel adıdır. Analiz yöntemi ne olursa olsun; gravimetri, volumetri veya aletli analiz, sonuçta analit miktarı veya yüzdesi bulunur.

Kolloid: Maddenin kolloidal hali temel partikül büyüklüğü ile ayırt edilir. Genel olarak kolloidal özellikler maddenin partikül büyüklüğü 0,1 mikron ile 1,0 milimikron arasında olması durumunda gözlenir. Sıradan bir süzgeç kağıdı ile süzme yapılırsa yaklaşık 1,0 mikrondan daha büyük yarıçaplı partiküller tutulacağından, kolloidal yapılar süzme ile tutulamaz. Bu nedenle çöktürme işlemlerinde kolloid oluşumundan kaçınılmalıdır.

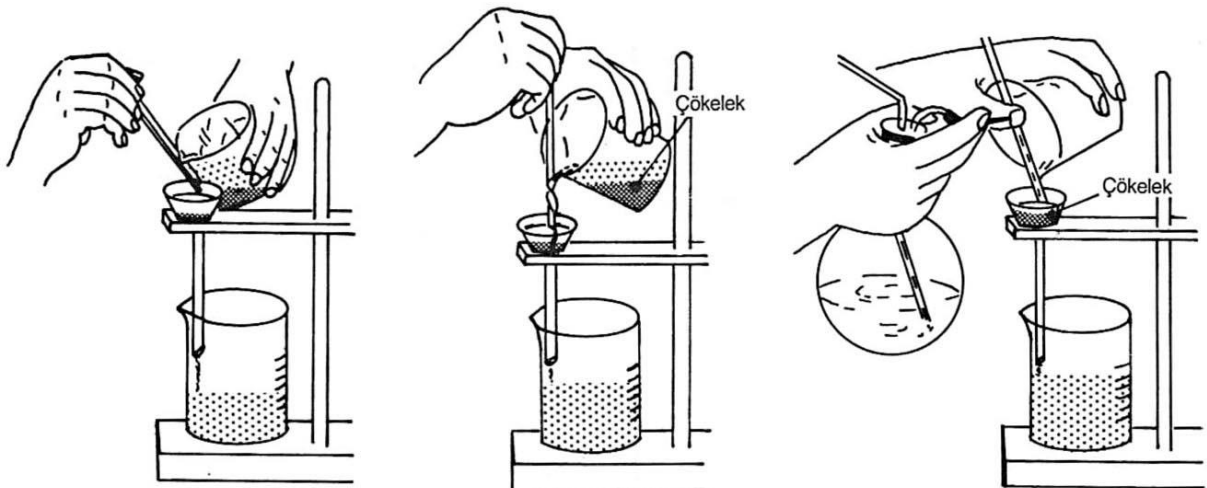
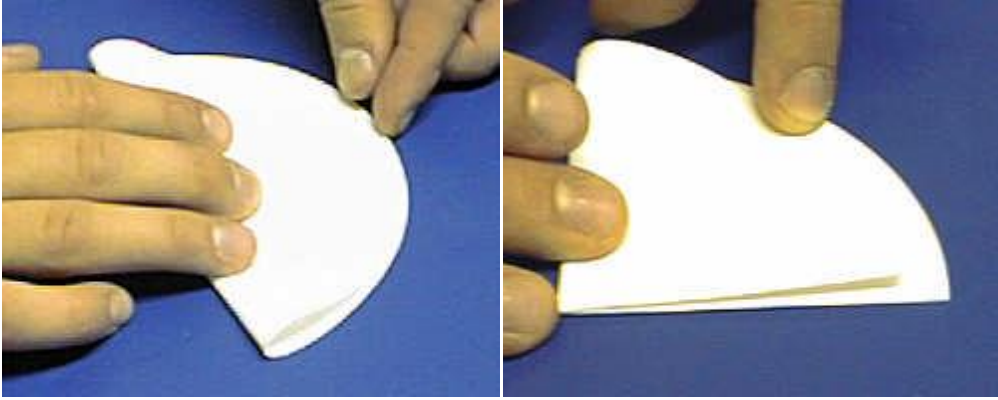
Çökelek: Belli bir doyumluk derişimine ulaşan çözeltilerden, yapının katı halde ayrılmasına çökelme, çöken katıya ise çökelek denir, Gravimetrik analizde, numune çözeltilesindeki bir iyon, çözünürlüğü çok az olan bir bileşiğine dönüştürülerek çöktürülür. Çökelek çözünürlüğünün büyük olması, bir kısmının çözünerek çözeltiliye geçmesine veya hiç çökmemesine neden olur. Bu durumda çökeleğin süzülerek yıkanmasından da madde kaybı artar ve negatif analiz hataları büyür. En uygun çöktürücü reaktifin seçilmesi gerekir ve genelde gerekli olan miktardan daha fazlası ilave edilir.

Süzme: Süzme çökeleğin ayrılması işlemidir, Çökelek çözeltilerden süzme işlemi ile kantitatif (nicel) olarak ayrılır. Süzme işlemi, süzgeç kâğıdı, Gooch krozesi veya çeşitli tipte gözenekli yüzeyler (cam, porselen) kullanılarak yapılabilir.

Süzgeç kâğıdı: Kantitatif süzgeç kâğıdının kül içeriği çok düşüktür. Adi süzgeç kâğıdından farkı, özellikle yakıldığı zaman kül içeriğinin 0,0001 gramı geçmemesidir. Kantitatif süzgeç kâğıdının porozitesi (gözenek büyüklüğü) de oldukça ufaktır ve bu sayede daha küçük çaplı katılar süzülebilir.

Genelde üç tür kantitatif süzgeç kağıdı kullanılır. Partikül büyüklüğü 4,1 mikrondan

daha büyük olan tanecikler için siyah bant, 2,2 mikrondan daha büyük olanlar için beyaz bant ve 1,0 mikrondan büyük olanlar için mavi bant süzgeç kâğıdı seçilmelidir. Süzgeç kâğıdı ile süzme işlemi kantitatif huni kullanılarak yapılır. Süzgeç kâğıdının katlanması ve huniye yerleştirilmesi Şekil 1'de 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, damıtık su ile ıslatarak kâğıdın tamamen huni yüzeyine yapışması sağlanır. Süzgeç kâğıdı huniye düzgünce yerleştirildikten sonra süzme işlemine geçilir.

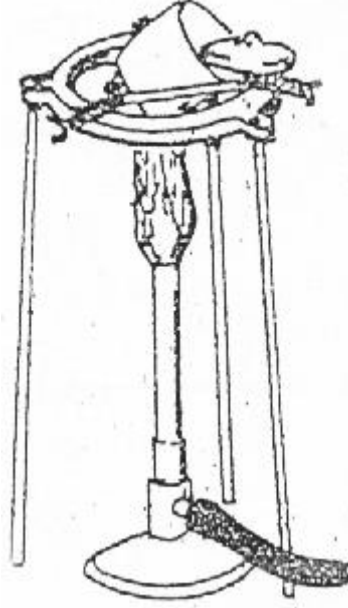


Bir baget yardımı ile önce çözelti kısmı ve sonra çökelek kısmı huniye aktarılır. Çökeleğin üzerindeki çözeltide katı partikül miktarı az olduğundan bu kısmın süzülmesi daha hızlıdır. Çözelti ilk anda karıştırılmadan huniye aktarılır ve hızla süzülür, beherin alt kısımlarına doğru artan çökelek süzmeyi yavaşlatır. Katı partiküller bir ölçüde süzgeç kâğıdının gözeneklerini kapatır. En sonunda beherin alt kısmında kalan az miktardaki çökelek bir pisetten sıkılan saf su ile huniye aktarılır. Bu işlem beherde katı partiküller kalmayınca kadar tekrarlanır.

Gooch krozesi: Gooch krozesinde süzme işlemi vakum uygulanarak hızlandırılır ve kısa sürede tamamlanması sağlanır. Küçük çaplı çökeleklerin süzülmesi uzun zaman almaktadır. Bu sürenin kısaltılması için su-trompu veya vakum pompası kullanarak süzme sistemine alttan vakum yapılır. Cam veya porselenden yapılmış olan sistemin ağız kısmında rodajlı bir kroze vardır. Kantitatif huniye benzeyen bu kroze içine baget yardımıyla akıtılan çözelti ve çökelek, hızla alttan emdirilerek süzülür. Örneğin nikel tayininde elde edilen nikel dimetil glioksim çökeleği, bu şekilde kolayca süzölmektedir.

Çökeleğin yıkanması: Bazı çökeleklerde bir veya birden fazla çözünebilir bileşik, çökme sırasında katı ile birlikte çökmüş veya yüzeysel tutunma ile(adsorpsiyon) dibe sürüklenmiş olabilir. Bu safsızlıklardan kurtulmak için çökeleğin uygun bir çözücü veya çözelti ile (su, NH_4NO_3 çözeltileri gibi) yıkanması gereklidir.

Çökeleğin kurutulması ve yakılması: Çökelek süzölüp yıkandıktan sonra tartılmadan önce sabit bir bileşime getirilmelidir. Bu da çökeleğin kurutulması veya yakılması ile olur. Her iki işlemde çökeleğin belli bir sıcaklıkta ısıtılması demektir. 250°C 'nin altında ısıtılırsa kurutma, 250°C 'nin üzerinde ısıtılırsa yakma diye tanımlanır. Yakma işlemi porselen, nikel veya platin krozede yapılır. Bunun için süzgeç kâğıdı çökelek ile birlikte katlanarak ters şekilde krozeye yerleştirilir, yavaşça bek alevinde ön ısıtma yapılır ve elektrikli fırına yerleştirilerek yakılır. Kurutma işlemi ise 250°C a kadar sıcaklığı ayarlanabilen etüvlerde yapılır.



Sabit tartım: Süzme işlemi tamamlandıktan sonra numunenin yakılması için kullanılacak krozeler sabit tartıma getirilmelidir. Krozeler oda sıcaklığında değişik oranlarda nem ve diğer tutunmuş gazları içerir. Yakma sıcaklığında, krozeler nem ve tutunmuş gazların belirli bir kısmını kaybederler. Bu nedenle oda sıcaklığında tartılan bir kroze yakma sıcaklığında belirli bir süre tutulur ve yeniden tartılırsa, ilk ağırlığının belirli bir kesrini kaybeder. Yapılan deneylerde belirli bir negatif hataya neden olur. Bu hatayı önlemek için başlangıçta boş ve temiz bir kroze alınır ve yakma sıcaklığına ayarlanmış fırında veya kurutma sıcaklığına ayarlanmış etüvde uzunca bir süre tutulur, sonra desikatörde soğutulularak yeniden tartılır. Eğer son tartım ile bir önceki tartım arasındaki ağırlık farkı 0,5 mg veya daha küçükse işleme son verilir. Bu şekilde kroze ağırlığının tayin edilmesine sabit tartıma getirme denir. Kroze ağırlığı, en son tartımda gözlemlenen ağırlıktır. Sabit tartıma gelmeyen krozeler için aynı işlem arka arkaya tekrarlanır. Sabit tartım işlemi numune yakıldıktan sonra da (örnek+kroze için) tekrarlanmalıdır. Numune içeren boş kroze ısıtıldıktan sonra her defasında soğuması için desikatörde bekletilmelidir. Soğutma açık havada yapılırsa kroze yeniden havadan nem kapar ve sabit tartıma gelmez.

Desikatör: Nemi uçurulmuş kroze ve maddelerin tekrar havadan nem kapmalarını engellemek için saklandıkları cam kaba desikatör denir. Desikatör, nemsiz bir ortam sağlar. Normal ve vakum desikatörü olmak üzere iki çeşidi vardır. Uygulanan vakum ile desikatör içindeki havanın büyük bir kısmı boşaltılarak nem miktarı azaltılır.

Desikatöre sıcak maddeler koyulduğunda içindeki hava ısınarak desikatör kapağını

oynatabilir ve bazen fırlatarak kırabilir. Bunu önlemek için belirli aralıklarla kapak aralanmak ve sıcak hava dışarı atılmalıdır. Desikatör kapağına vazelin sürülerek hava sızması önlenebilir ve kapağın rahat hareket etmesi sağlanır.



Desikant Maddeler: Desikatör içerisinde nemsiz bir ortam oluşturmak için kullanılan maddelere desikant maddeler denir. Bu tür maddeler çok kolay nem çekici (**hidroskopik**) özelliğe sahiptir. Desikatör içindeki hava, neminin oldukça büyük bir kesrini kolayca yakalayarak nemsiz bir ortam oluşturur. Genellikle desikant olarak kullanılan katı maddeler; Susuz (kristal suyu olmayan) Kalsiyum klorür (CaCl_2), kalsiyum oksit (CaO), Baryum oksit (BaO), Alüminyum oksit (Al_2O_3), Fosfor pentaoksit (P_2O_5), Kalsiyum sülfat (CaSO_4), Silikajel, Potasyum hidroksit (KOH) gibi yapılarıdır.

9.2. GRAVİMETRİK ANALİZLE İLGİLİ UYGULAMALAR

Çok sayıda gravimetrik analiz uygulamalar arasından sadece beş deney seçilerek detayları ile aşağıda anlatılmaktadır. Bu deneylerle öğrenci yeterli laboratuvar becerisine kavuşacaktır.

- Çimentoda SiO_2 miktar tayini,
- Çimentoda toplam Demir ve Alüminyum miktar tayini,
- Çözünebilir bir numunede Demir miktar tayini,
- Çelikte Nikel miktar tayini,
- Gravimetrik Sülfat tayini,

9.2.1. Çimentoda SiO₂ Miktar Tayini:

Gravimetrik yöntemle toplam silisyum miktarı %SiO₂ şeklinde bulunabilir. 250 mL behere kesin tartımı yapılan 0,50 gram katı numune ve aynı ağırlıkta amonyum klorür konur. Beherin ağzı saat-camı ile kapatılarak, bir pipet yardımıyla 10 mL derişik HC1 beher kenarından yavaşça akıtılır. Cam bagetle karıştırılarak tam çözünme olana, kadar beklenir. Hafifçe ısıtılarak numunenin tam çözünmesi sağlanır. Su banyosu üzerinde kuruluğa kadar (takriben yarım saat) buharlaştırılır. Su banyosundan alınan behere 50 mL, sıcak saf su eklenerek kantitatif (beyaz bant) süzgeç kağıdı ile süzülür. Süzgeç kağıdı üzerindeki çökelek iki kere sıcak, (1:7) seyreltik HC1 ile yıkandıktan sonra, Cl⁻ testi negatif olana kadar saf su ile (tercihen sıcak) yıkanır. Süzüntüler ayrı bir kaptan toplanarak, diğer katyon analizleri için saklanmalıdır. Çökelti kısmı sabit tartıma getirilmiş platin (yoksa porselen) kroze konularak önce bek alevinde süzgeç kağıdı alev almadan kömür haline gelene kadar ve sonra fırında kuvvetlice yakılır. Yakıldıktan sonra **sabit tartıma gelinceye kadar** 1000°C' taki fırında bekletilir.

Hesaplama:

A: Tartılan numune kütlesi

B: Silisyum dioksit kütlesi

$$\% \text{SiO}_2 = (B/A) \times 100$$

9.2.2. Çimentoda Toplam Demir ve Alüminyum Tayini:

Gravimetrik yöntemle çimentoda toplam Fe₂O₃ + Al₂O₃ miktarı bulunabilir. 250 mL behere kesin tartımı yapılan 0,50 gram katı numune ve aynı ağırlıkta amonyum klorür konur. Beherin ağzı saat-camı ile kapatılarak, bir pipet yardımıyla 10 mL derişik HC1 beher kenarında yavaşça akıtılır. Cam bagetle karıştırarak tam çözünme olana kadar beklenir. Hafifçe ısıtılarak numunenin tam çözünmesi sağlanır. Su banyosu üzerinde kuruluğa kadar (takriben yarım saat) buharlaştırılır. Su banyosundan alınan behere 50 mL, sıcak saf su eklenerek kantitatif (beyaz bant) süzgeç kağıdı ile süzülür. Süzgeç kağıdı üzerindeki çökelek iki kere sıcak, (1:7) seyreltik HC1 ile yıkandıktan sonra, Cl⁻ testi negatif olana kadar saf su ile (tercihen sıcak) yıkanır. Süzüntüler ayrı bir kaptan toplanarak, 250 mL' ye seyreltilir. Bu çözeltiden büret yardımı ile 100 mL alınarak 400 mL' lik bir behere aktarılır. Çözeltiye 3-4 damla **metil kırmızısı indikatörü**

damlattıktan sonra çözeltinin rengi sarı oluncaya kadar damla damla derişik amonyak çözeltisi ilave edilir. Amonyak çözeltisinin fazlasından kaçınılmalıdır. Oluşan çökelek, siyah bant süzgeç kâğıdından süzülür ve çökelek sıcak amonyum klorür (20 g/L) çözeltisi ile yıkanır. Süzüntü çimento Örneğinde kalsiyum oksit miktar tayini için saklanır (Bak sayfa 69). Çökelek içeren süzgeç kâğıdı sabit tartıma getirilmiş bir porselen kroze aktarılır. Önce kâğıt yanıcaya kadar yavaş yavaş yakılır ve sonra kızdırılır. Numune kül haline getirildikten sonra 900-1000°C' daki elektrikli fırında yakılır. Sabit tartıma getirilerek toplam Fe₂O₃ + Al₂O₃ miktarı hesaplanır.

Hesaplama: A: Tartılan numune kütlesi

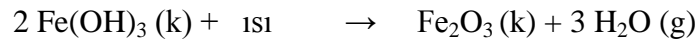
B: Tartılan (Fe₂O₃ + Al₂O₃) kütlesi

C: Seyrelme faktörü

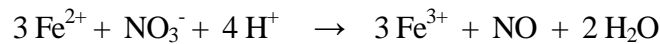
$$\% (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3) = (\text{B}/\text{A}) \times \text{C} \times 100$$

9.2.3. Çözünebilir Bir Numunede Demir Miktar Tayini

Çözünebilir bir numunede demir miktarı demir (III)'ün Demir hidroksit şeklinde çöktürülmesi ve yakılarak Fe₂O₃ halinde tartılması ile yapılır.



Numunedeki demirin tamamını Fe³⁺ iyonu, şekline dönüştürmek için çözeltiye nitrik asit eklenerek aşağıdaki tepkime gerçekleştirilir.



Deneyin Yapılışı:

Deneye başlamadan önce veya deney sırasında iki adet porselen kroze temizlenerek sabit tartıma getirilir. Uygun miktarda (0,50 gram) numunenin kesin tartımı yapılır ve 600 mL' lik behere aktarılır. (1:5)' lik HCl çözeltisinden 30 mL eklenerek numune eklenerek tam çözülür. Ardından 1-2 mL derişik nitrik asit ilave edilir. Yükseltgenmenin tamamlanması ve azot oksitlerinin uzaklaşması için kuvvetlice ısıtılır. Çözelti 100 mL' ye seyreltilir. Çökeltme tam oluncaya kadar, iyice

kariştirarak yavaş yavaş derişik amonyak çözeltili ilave edilir. Çözelti üzerinden amonyak kokusu gelene kadar derişik amonyak çözeltili ilave edilmelidir. Kırmızı kahverengi bir çökelek gözlenmelidir. Eğer siyah çökelek gözlenirse, bu ortamdaki demir (II)' nin varlığını gösterir. Bu durumda örnek atılır.

Çökelme tamamlandıktan sonra siyah bant süzgeç kâğıdından süzölür ve süzölntü bir erlende toplanır. Süzgeç kâğıdındaki çökelek bir kaç kez yeni hazırlanmış %1'lik amonyum nitrat (NH₄NO₃) çözeltili ile yıkanır. Yıkama işlemi sırasında kantitatif huninin ucundan saat camına alınan bir damla süzölntü üzerine bir damla seyreltik nitrik asit ve bir damla gümüş nitrat (AgNO₃) çözeltili ilave edilir. Eğer bu işlemler sonucu saat camında beyaz çökelek oluşuyorsa, amonyum nitrat çözeltili ile yıkama işlemine devam edilir.

Süzme işlemi tamamlandıktan sonra süzgeç kâğıdı çökelek ile iyice katlanarak daha önce sabit tartıma getirilen porselen krozeeye ters şekilde yerleştirilir. Önce bek alevinde sıçrama olmayacak ve alev almayacak şekilde yavaş yavaş ısıtılır. Çökelek kuruduktan sonra, 900-1000°C' daki fırında yakılarak sabit tartıma getirilir. Numunedeki % Fe₂O₃ miktarı hesaplanır.

A = Tartılan numune kütlesi,

B = Tartılan Fe₂O₃ kütlesi,

% Fe₂O₃ = (B/A) x 100

Fe ağırlığı = 2 B x { MW (Fe) / MW (Fe₂O₃) }

9.2.4. Çelikte Nikel Miktar Tayini

Çelik numunesindeki nikel miktar tayini, nikelin hafif bazık ortamda **dimetil glioksim** ile çöktürmesiyle yapılır. Tartarik asit ilâvesi demirin girişimini (birlikte çökmesini) önler. Çöktürücü reaktif olan **dimetil glioksim** ortama alkolde çözölerek eklenir ve fazlası kontrol edilmelidir. Sudaki çözölürlüğü az olmasına karşın ortamdaki alkolün artması ile oluşın nikel bileşiğinin (nikel dimetil glioksimato) çözölürlüğü artar.

Denevin Yapılışı :

1,0 gram civarında nikel tayini yapılacak çelik, numunesi tartıldıktan sonra 100-150 mL' lik beherlere koyulur. En az hacimdeki derişik hidroklorik asitte (20 mL yeterli olmaktadır) çözüdür ve ortamdaki demirin tamamını Fe^{3+} haline yükseltgemek için yeterli miktarda (yaklaşık 5 mL) derişik nitrik asit eklenerek kaynatılır. Seyrelme yapılarak gerekiyorsa kalan katıların uzaklaştırılması için süzülür ve sıcak su ile süzgeç kâğıdı yıkanır. Son çözeltili 250 mL 'ye seyreltilerek 400 mL' lik behere aktarılır. 5,0 gram kadar sitrik veya tartarik asit ilave edilir ve çözeltili seyreltik amonyak çözeltilisi ile nötralleştirilir. Seyreltik hidroklorik asit kullanarak ve turnusol kâğıdı ile kontrol edilerek, ortam hafif asidik hale getirilir. Çözeltili 60-80°C arasında ısıtılır ve %1'lik alkollü dimetilglioksim çözeltilisinden 20-25 mL ilave edilir. Seyreltik amonyak çözeltilisi, ortam hafif bazik olana kadar damla damla eklenir, iyice karıştırdıktan sonra 20-0 dakika su banyosunda bırakılır. Oda sıcaklığında bir saat kadar bekletilir. Sabit tartıma getirilmiş Gooch krozesinden süzülür ve çökelek, serbest klorür iyonundan arındırılana kadar soğuk su ile yıkanır. Çökmenin tam olup olmadığı az miktarda dimetilglioksim çözeltilisi ile test edilebilir. Çökelek 100-120°C 'ta bir saat kadar kurutulur ve $Ni(C_4H_7O_2N_2)$ olarak tartılır; Çökelekteki nikel ve nikel yüzdesi hesaplanır.

Hesaplama:

$$A = \text{Tartılan numune kütlesi,}$$

$$E = \text{Tartılan } Ni(C_4H_7O_2N_2) \text{ kütlesi,}$$

$$C = \text{Nikel ağırlığı} = B.x (MW (Ni) / MW (Ni(C_4H_7O_2N_2)))$$

$$\% Ni = (C / A) x 100$$

9.2.5. Gravimetrik Sülfat Tayini:

Gravimetrik sülfat tayini için numune hidroklorik asit ile zayıf asidik yapılır, sıcak çözeltiliye derişik baryum klorür çözeltilisi eklenerek SO_4^{2-} iyonları $BaSO_4$ olarak çöktürülür. Baryum sülfatın ağırlığından numunedeki sülfat miktarı ve yüzdesi hesap edilir. Baryum sülfat oda sıcaklığında suda 3,0 mg/L kadar bir çözünürlüğe sahiptir. Bisülfat ($SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HSO_4^-$) iyonunun oluşumu yüzünden, mineral asit varlığında baryum sülfatın çözünürlüğü artar. Fakat oldukça fazla miktarda baryum iyonu

varlığında çözünürlük azalır. Kromat, karbonat ve fosfat gibi baryum tuzlarının çökmesini engellemek için ortam asitliğinin iyi kontrol edilmesi lazımdır.

Denevin Yapılışı :

0,3 gram katı (en az 0,05 gram kükürt içeren numune) kesin olarak tartılır ve 400 mL' lik behere aktarılır. Numune yaklaşık 20 mL suda çözülür ve 0,3-0,6 mL derişik hidroklorik asit eklenerek 200 -250 mL' ye seyreltilir. Kaynama sıcaklığına kadar ısıtılan çözeltiliye bir pipet veya büret yardımıyla %5' lik (100 mL suda 5 gram BaCl₂. 2H₂O bulunan, yaklaşık 0,2 M) sıcak baryum klorür çözeltilisinden 10-12 mL ilave edilir. Baryum klorür eklenirken çözeltili sürekli karıştırılır ve çökeleğin oluşması beklenir. Bir kaç damla daha baryum klorür eklenerek çökmenin tamamlanıp tamamlanmadığı test edilir. Çökme tam değilse 3,0 mL daha baryum klorür ilave edilir. Çözeltinin toplam hacmi 150 mL' den daha az olmamalıdır. Çökelek mavi bant süzgeç kâğıdından süzülür ve tekrar baryum klorür ilave edilerek çökmenin tam olup olmadığı kontrol edilir. Eğer çökme varsa süzme işlemine devam edilir. Çökelek en az 8-10 kere sıcak su ile yıkanır. Çökelek süzgeç kâğıdı ile birlikte katlanarak daha önceden sabit tartıma getirilmiş porselen krozeye yerleştirilir. Bek alevinde önce kuruluğa kadar ısıtılır ve daha sonra yakılır. Çökelek beyaz olunca 10-15 dakika daha kroze akkor halde tutulur. 700°C' a ayarlanmış fırında sabit tartıma getirilir. Numunedeki SO₄²⁻ miktarı veya yüzdesi hesaplanır.

Hesaplama:

A = Tartılan numune kütlesi,

B = Tartılan BaSO₄ kütlesi.,

C = Sülfat kütlesi = Bx (MW(SO₄²⁻) / MW(BaSO₄))

%SO₄²⁻ = (C/ A) x 100

9.2.6. Çimentoda Kalsiyum Oksit Miktar Tayini:

Gravimetrik analiz amacıyla tartılan, çözülen ve silisyum, demir, alüminyum bileşenlerinden ayrılmış olan çimento örneğinin çözeltisi balonjojede 200 mL' ye seyreltilir. Bu çözeltiliden büretle 50,0 mL' lik bir kısım alınarak 400 mL' lik bir behere aktarılır ve yaklaşık 100 mL' ye seyreltilir. 60-90°C a ısıtılır ve sıcak çözeltiliye ~50mL sıcak (NH₄)₂C₂O₄ çözeltisi eklenir (yaklaşık 3,0 g kadar amonyum okzalat içermelidir ve eğer (NH₄)₂C₂O₄

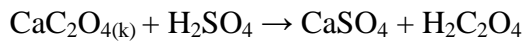
çözeltisi berrak değilse kullanmadan önce süzülmelidir), 3-4 damla metil kırmızısı belirteci ve renk kırmızıdan sarıya dönene kadar pipetten damla damla 1:1' lik NH₃ çözeltisi eklenir. Çözelti ısıtma yapılmaksızın yarım saat kadar (eğer ortamda magnezyum iyonları varsa 1 saatten fazla) bekletilir.

Örnek çözeltisi, huniye yerleştirilen mavi bantlı süzgeç kâğıdından süzülür. Süzgeç kâğıdındaki çökelek saf su ile iyice yıkanır. Yıkama suyu asidik AgNO₃ ile bulanıklık vermeyinceye kadar yıkamaya devam edilir. Süzgeç kâğıdı bir erlene aktarılır, 100 mL su ve 50 mL 3M H₂SO₄ eklenir. Çökeleğin çözünmesi için 80-90°C. a ısıtılır. Süzgeç kâğıdını erlenden çıkarmadan 0,1 M KMnO₄ ile titre edilir. Çözeltinin sıcaklığı 60°C' ın altına düşmemelidir. Dönüm noktasına kadar harcanan titrant hacmi, pembe rengin 30 saniye kadar ortamda kaldığı anda ölçülmelidir. Kağıdın indirmediği KMnO₄ miktarı, aynı asit çözeltisine atılmış bir adet süzgeç; kağıdı için harcanan titrant hacminden bulunur. İki titrant hacmi arasındaki fark alınarak, Örnekteki % CaO hesaplanır.

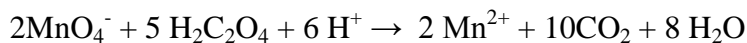
NOT:

Eğer ilk analiz örneği fazla miktarda sodyum ve magnezyum içeriyorsa kalsiyum okzalatin yeniden çöktürülmesi daha doğru sonuçlar verir. Bunun için çözelti süzüldükten sonra, önce 4-5 kez %1' lik (NH₄)₂C₂O₄ ile ve takiben 50 mL sıcak 1:4 lük HCl ile çökelek yıkanır ve yıkama suları çöktürmenin yapıldığı beherde toplanır. Birkaç kez daha 1:100' lük HCl ile yıkandıktan sonra, toplanan yıkama suları son hacim 200 mL' ye seyreltilir. Süzüntüdeki kalsiyum iyonları okzalat ile yeniden çöktürülür, ancak bu defa çökelek Gooche krozesinden süzülür ve soğuk suyla çökelek yıkanır. Analize bu çökelekle yukarıda anlatıldığı gibi devam edilir.

Titrasyon Öncesi:



Titrasyon Tepkimesi:



$M_{\text{MnO}_4^-}$ = Ayarlı MnO₄⁻ çözeltisinin molaritesi,

$V_{\text{MnO}_4^-}$ = Eklenen titrant, MnO₄⁻ hacmi, mL

A = Tartılan çimento kütlesi, mg

H₂C₂O₄ Molekül kütlesi = 90,070 g/mol

CaO Molekül kütlesi = 56,08 g/mol

Seyreltme Faktörü = 12,5

$$\begin{aligned} ? \text{ g CaO} &= M_{MnO_4^-} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \right) \times V_{MnO_4^-} (\text{mL}) \times \frac{5 \text{ mmol } H_2C_2O_4}{2 \text{ mmol } MnO_4^-} \times \frac{1 \text{ mmol } CaSO_4}{1 \text{ mmol } H_2C_2O_4} \\ &\times \frac{1 \text{ mmol } Ca^{2+}}{1 \text{ mmol } CaSO_4} \times \frac{1 \text{ mmol } CaO}{1 \text{ mmol } Ca^{2+}} \times \frac{56,08 \text{ mg } CaO}{1 \text{ mmol } CaO} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times 12,5 \end{aligned}$$

$$\% \text{ CaO} = \frac{\text{Bulunan g CaO miktarı}}{\text{Çimento kütlesi, g}} \times 100$$

10. KOMPLEKSOMETRİK TİTRASYONLAR

10.1. ÖNBİLGİ

Kimyada, iki veya daha fazla sayıdaki bileşiğin bir araya gelerek daha kararlı ve büyük bir molekül oluşturmaya kompleks denebilir. Örneğin, heme denilen ferroporprophyrin ile globin denilen protein, hemoglobin adıyla bilinen kompleksi oluşturur.

Çözeltideki metal iyonları, elektron verebilen bazı tipik anorganik veya organik gruplarla (elektron donorü-**ligand yapılar**) **koordinasyon bileşikleri, veya kompleks iyonlar** oluştururlar. Su, amonyak veya 8-hidroksikinolin, dimetil glioksim, etilen diamintetraasetik asit (EDTA) gibi organik kökenli ligand gruplar, metal iyonları ile iki farklı türde kompleks oluşumu gösterirler.

Bazı organik ve inorganik ligandlarla suda çözünürlüğü çok az olan, **iyonik olmayan** (non-iyonik) **kompleksler** oluşabilir. İkinci olarak da, metal iyonunun yüklü veya yüksüz ligandlarla koordinasyonu-sonucunda net elektriksiz yük taşıyan **iyonik kompleksler** oluşabilir: katyonik, nötral veya anyonik kompleksler gibi:

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ katyonik bakır (tetraamin) kompleksi,

$\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ nötral bakır kompleksi , glysin

CuCl_4^{2-} anyonik bakır (tetra klorür) kompleksi.

Metal komplekslerinde yer alan elektron alıcı (akseptör) merkezi atoma, "**çekirdek atom**" denilir. 3d veya 4d orbitalleri yarı dolu olan, geçiş metalleri: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu vb. gibi, çekirdek atomunu oluştururlar. Çekirdek atomla bağ kuran **ligand atomları** ise iç veya birinci koordinasyon küresini oluştururlar. Birinci koordinasyon küresindeki çekirdek atoma bağlı atomların sayısına, **koordinasyon sayısı** denir. Bir metal iyonunun koordinasyon sayısı iki, dört veya altı olabilir. Bu gerek çekirdek atomun gerekse bağlanan ligandın kimyasal yapısına bağlıdır. Merkezi çekirdek atomun koordinasyon sayısı, genellikle oluşan kompleks molekülün geometrisini de belirler. Koordinasyon sayısı iki olan: $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ gibi yapılar lineer (doğrusal), dört olan kompleksler: ZnCl_4^- , $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ gibi tetrahedral veya $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ gibi kare düzlemsel olabilir. EDTA işe metal iyonla altılı, koordinasyon göstererek oktahedron oluşturur.

Çekirdek atomla ancak tek bağ kurarak iç koordinasyon küresine girebilen ligandlara, "**unidentate**" (**tek dişli**) denir. F⁻, Cl⁻, OH⁻, H₂O, NH₃ ve CN⁻ gibi ligantlardır. Etilen di amin, (NH₂CH₂CH₂NH₂) veya okzalit (C₂O₄²⁻) iyonları ise çekirdek atomu her iki azot veya oksijen üzerinden bağlar ki bunlara da **bidentate** (iki dişli) ligantlar denir. EDTA ise altı pozisyondan iç koordinasyon küresine girer.

Kompleksometrik titrasyon yönteminde, çözeltideki bir metal iyonu eklenen titrant ile kompleks oluşturur. Ancak bu titrasyonlarda unidentate ligandlar tercih edilmez. Çünkü bu reaksiyonlarda ligand bir kaç kademeli reaksiyonla kompleks oluşturur. Oysa bidentate, terdentate (üç dişli), quardidentate (dört dişli) veya sexadentate (altı dişli) ligandlar ile reaksiyon tek kademelidir. Örneğin, bakırın glisin ile verdiği komplekste, glisin ligandında hem karbonil grubunun oksijeni, hem de amin grubunun azotu bakıra bağlanır. Bu tür kompleks oluşumların tümüne "**şelat**" denir.

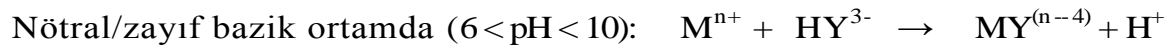
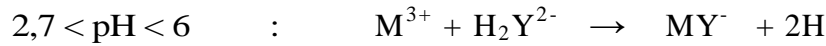
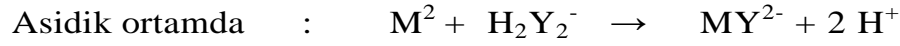
Dimetil glioksim ile nikel, magnezyum ile 8-hidroksikinolin ve daha birçok şelat oluşumu sonunda suda az çözünür, karakteristik renkte, yüksüz koordinasyon bileşikleri oluştururlar ki, bu oluşumların gravimetrik yöntem uygulamalarında önemli yeri vardır. Ancak EDTA gibi metal iyonla 1:1 oranda ve tek kademede yürüyen şelat oluşumlarının kompleksometrik titrasyonlarda da önemli uygulamaları vardır.

Etilendiamin tetraasetik asit (H₄Y), çözelti pH' sına bağlı olarak karboksil grubuna bağlı dört protonunu kaybedebilir. Sırasıyla pK₁ = 2,0, pK₂ =2,67, pK₃ = 6,1 ve pK₄ = 10,26 tür veya pH < 2 de H₄Y, 2 < pH < 2,67 arasında H₃Y⁻, 2,67 < pH < 6,16 arasında H₂Y²⁻, 6.16 < pH < 10,26 arasında HY³⁻ ve pH > 10,26 da ise Y⁴⁻ yapısındadır.

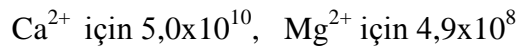
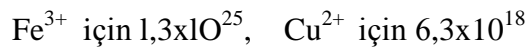
Titrasyonlarda serbest asit (**H₄Y**) veya disodyum tuzu (**Na₂H₂Y.2H₂O**) gerek molekül ağırlığının büyük olmasından ve gerekse kararlı olmasından dolayı **primer standart** olarak kullanılır. Serbest asidi, 145°C'ta bir-iki saat kurutarak ve asgari miktarda baz içinde çözerek kullanılır. Disodyum tuzu ise 80°C ta ve %50 bağıl nemi içeren atmosferde bir kaç gün bekletilerek kullanılır. Ancak stokiometrik oranda su içerdiği için, ağırlık tartımlarında bu düzeltmenin yapılması gereklidir. EDTA'nın ortam pH'ına göre değişen kararlı yapısına göre, titrasyon denkleminin ifadesi de farklı

yazılmalıdır. Aşağıdaki reaksiyonlardan anlaşabileceği gibi **EDTA İle yapılan titrasyonlarda pH'ın sabit tutulması, çözeltide tampon kullanılması zorunludur.**

M^{n+} = (Metal iyonu)



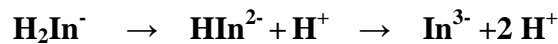
EDTA titrasyonu ile çok sayıda metal tayin edilebilir. Ancak çok seçici bir ligand olmadığı için, fazla sayıda metal iyonları içeren çözeltilerle çalışılmaz. Kompleks oluşum sabit (K_{MY}):



EDTA Titrasyonlarının Dönüm Noktası ve Kullanılan Belirteçler:

EDTA ve benzeri şelat oluşum tepkimelerinde, kompleksometrik titrasyonun dönüm noktasını belirlemek için **metal-iyon belirteçleri** kullanılır. Bu indikatörler aslında organik boyar maddelerdir ve metal iyonları ile renkli şelatlar oluştururlar. Kompleksleri 10^{-6} veya 10^{-7} molar derişimde dahi gözle ayırđedilebilir şiddette renklidir. Bunlardan en çok kullanılanı **ERİO KROM SİYAHİ-T** olarak adlandırılır.

Bu indikatör aynı asit-baz indikatörleri gibi pH ya bağımlı renk değiştirir.



Kırmızı

Mavi

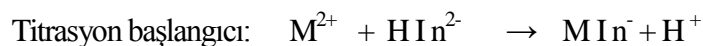
Portakal

(ASİDİK)

(BAZİK)

(KUVVETLİ BAZİK)

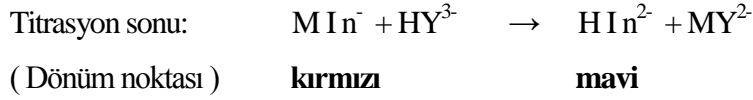
Eriokrom siyahı belirteci, metal iyonları ile kırmızı renkli şelatlar oluşturur ancak eğer ortam pH' ı $> 7,0$ ise belirtecin kendi rengi mavidir.



(pH > 7 ise)

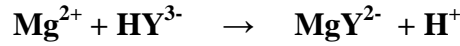
mavi

kırmızı

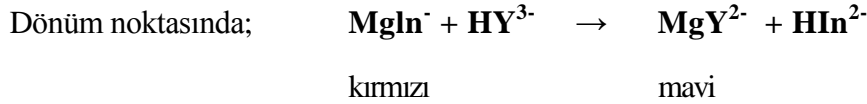


EDTA titrasyonlarında kullanılabilmesi için metal-indikatör kompleks oluşum denge sabitinin aynı metalin, metal-EDTA kompleks oluşum denge sabitinden **en az on misli daha küçük** olması gerekir. Aksi halde dönüm noktasındaki renk değişimi çok yavaş olur (örneğin Ca^{2+} ile) veya hiç olmaz, Mg^{2+}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

Eriokrom siyahı-T eklenince $MgIn^{2-}$ den dolayı çözelti rengi kırmızıdır.



çözelti titrant



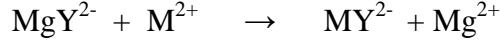
EDTA Titrasyonlarında Kullanılan Yöntemler

EDTA ile yapılan volumetrik analizlerde dört farklı yöntem uygulanır:

1) **Doğrudan Titrasyon. Yöntemi:** Yukarıda verilen titrasyon reçetesi uygulanarak yaklaşık 25 metal iyonunun derişimi bulunabilir. Eriokrom siyahı belirteci varlığında doğrudan EDTA ile titrasyon yapılır.

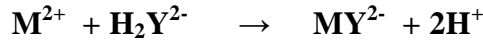
2) **Geri Titrasyon Yöntemi:** EDTA ile çok kararlı kompleks oluşturan katyonların (Th^{4+} , V^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} gibi) veya metal-iyon belirtecinin başarısız olduğu katyonların (Ca^{2+} gibi) titrasyonunda kullanılır. Çözeltiye, hacmi belli fazla miktarda EDTA eklenerek aranılan metalin tamamı kompleks haline geçirilir. Eklenen EDTA fazlası ise standart Mg^{2+} çözeltisi ile geri titre edilir. Eriokrom siyahı son aşamada çözeltiye eklenir. Geri titrasyon yöntemi, özellikle bazı anyonların katyonlarla az çözünür çökelekler oluşturduğu örneklerde tercih edilir. EDTA fazlası bu anyon etkilerini yok ederek çökmeyi önler.

3) **Yerdeğiştirme Titrasyonları:** Bu tür titrasyonlarda çözelti ortamına Mg^{2+} -EDTA kompleks çözeltisinden birkaç damla eklenir. Çözeltideki metal iyonu-EDTA ile daha kararlı kompleks oluşturuyorsa Mg^{2+} ile yer değiştirir.



Açığa çıkan Mg^{2+} , çözeltideki M^{2+} ile eşdeğer ağırlıktadır ve Eriokrom siyahı belirteci ile çok kararlı bir kompleks oluşturur. Standart EDTA ile titrasyonda öncelikle ortamdaki metal iyonu tüketilir ve dönüm noktasında, ortamda metal iyonu kalmayınca, belirtece bağlı Mg^{2+} EDTA ile kompleks yapar. Belirteç rengi kırmızıdan maviye döner.

4) **Alkalimetrik Titrasyonlar ;** Metal iyonu içeren nötral çözeltiye aşırı miktarda disodyum EDTA çözeltisi eklenir ve aşağıda verilen tepkime gereğince stokiometrik oranda açığa çıkan hidronyum iyonlarının derişimi titrasyonla bulunur. Titrasyonda standart bir baz ve asit-baz belirteci kullanılır. Bu yöntem, özellikle çok sayıda metal iyonu içeren örnek çözeltilerindeki **toplam katyon derişimini** bulmak için yapılır.



Bu laboratuvarda yapacağınız bazı örnek titrasyonlar şunlardır:

- **EDTA ile Kalsiyum ve Magnezyum miktar tayini,**
 - a. **Doğrudan Titrasyon Yöntemi ile Magnezyum miktar tayini**
 - b. **Yerdeğiştirme Titrasyonu ile Kalsiyum miktar tayini**
 - c. **Geri Titrasyon Yöntemi ile Kalsiyum miktar tayini**
 - d. **Su sertliği ve toplam Kalsiyum ve Magnezyum miktar tayini**
- **EDTA ile pirinçte Çinko miktar tayini.**

10.2. EDTA İLE KALSİYUM VE MAGNEZYUM MİKTAR TAYİNİ

DENEYSEL YÖNTEM

Standart 0,01 M EDTA Çözeltisinin Hazırlanması: Analitik saflıktaki disodyum dihidrojen etilendiamintetra-asetat ($Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$) primer standart olarak kullanılır. Molekül kütlesi 372,25 g/mol' dür. Yüzey neminin uçurulması için 80°C' da

kurutulursa yukarıda verilen dihidrate yapısı elde edilir. Bu tuzdan 3,722 g çok hassas tartım alınarak 1 litrelik balonjojeye aktarılır ve işaret çizgisine kadar damıtık su ile tamamlanır. Ayarlama yapılmayacağı için yapılacak tartım hatası aynen sonuçlara etki edecektir.

0,1 M Magnezyum-EDTA Kompleks Çözeltisinin Hazırlanması: 500 mL damıtık suda 37,22 g $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ çözülerek üzerine eşdeğer miktarda (24,65 g) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ katılır. Birkaç damla fenolftalein belirteci damlatılır ve açık pembe renkte çözelti elde edinceye kadar sodyum hidroksit çözeltisi eklenir. Son hacim bir litreye seyreltilir. Derişimleri doğru oranda hazırlanmışsa, bu çözeltilerden alınan bir kısmı, örnek üzerine **pH-10 tampon çözeltisi** ve birkaç damla **Eriokrom Siyahı-T** belirteci karıştırıldığında uçuk-menekşe rengini alır. Ayrıca 1 damla 0,01 M EDTA çözeltisi damlatılınca rengi maviye veya 1 damla 0,01 M MgSO_4 çözeltisiyle rengi şarap-kırmızısına dönüşmelidir. Bu özellikler sağlanana kadar Mg^{2+} veya EDTA eklemeleri yapılmalıdır.

Eriokrom Siyahı-T Çözeltisinin Hazırlanması: Yaklaşık 0,2 g katı boyar madde tartılarak 15 mL trietanolamin ve 5 mL mutlak etanol karışımında çözülür. Çözelti soğukta saklanırsa daha geç bozunur.

Tampon Çözeltisinin (pH=10) Hazırlanması: 142 mL derişik NH_3 çözeltisine (Özgül ağırlığı 0,88-0,90) 17,5 g saf NH_4Cl ekleyerek çözülür ve 250mL' ye seyreltilir.

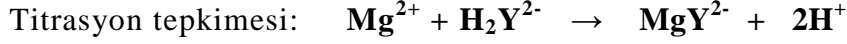
a. DOĞRUDAN TİTRASYON YÖNTEMİ İLE MAGNEZYUM MİKTAR TAYİNİ

Analiz edilecek örnek çözeltilerden belli bir hacim (V_s) ölçülerek dikkatlice 500 mL' lik temiz bir balonjojeye aktarılır ve işaret çizgisine kadar seyreltilir. Bundan 50,00 mL' lik bir kısım alınır, 2 mL kadar **tampon çözeltisi** (pH-10) ve 3-4 damla **Erio T belirteci** eklenir. **0,01 M standart EDTA** çözeltisi ile kırmızıdan tam maviye bir renk değişimi elde edilinceye kadar titre edilir. Dönüm noktasında kırmızı renk hiç bir şekilde izlenmemelidir. Harcanan titrant hacmi not edilir ve örnek çözeltildeki magnezyum miktarı (mg/milimetre) hesaplanır.

NOTLAR:

1. Belirtecinin renk değişimi dönüm noktası yakınlarında yavaştır. Bu noktayı geçirmemek için titrantı damla damla eklemek gerekir.

2. Eğer ortamda toprak alkali -metaller bulunuyorsa, magnezyumla beraber bunlar da titre edilir. Bu tür hataları önlemek için analize başlarken $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ gibi bir reaktif eklenerek ortamdan uzaklaştırılırlar. Birçok polivalent(çok değerlikli) katyonlar da titrasyonu bozar ve hidroksitleri şeklinde çöktürülmeleri gerekir.



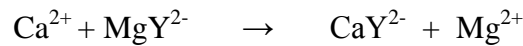
b. YERDEĞİŞTİRME TİTRASYONU İLE KALSİYUM MİKTAR TAYİNİ

CaCO_3 içeren katı örnekten 1,0 g kadar (W_s) hassas tartım alınarak veya sıvı örnekten belli bir hacim (V_s) ölçülerek dikkatlice 500 mL' lik temiz bir balonjojeye aktarılır. Katı örnekten berrak bir çözelti elde edilene kadar damla damla 6,0 M HCl eklenir. Sodyum hidroksit çözeltisi, metil kırmızısı belirtecinin kırmızı rengi kaybolana kadar eklenerek ortam nötralize edilir ve son hacim 500 mL ye seyreltilir.

Titrasyon için 50,00 mL' lik bir kısım alınır ve üzerine 2 mL **tampon çözelti (pH=10)**, 1 ml kadar **Mg-EDTA** çözeltisi ve 3-4 damla **Erio T-belirteci** eklenir. Standart EDTA çözeltisi ile kırmızıdan maviye bir renk değişimi elde edene kadar titre edilir. Harcanan titrant hacmi not edilir ve katı örnekteki kalsiyum oksit yüzdesi veya örnek çözeltideki kalsiyum, miktarı (mg/mililitre) hesaplanır.

NOTLAR:

- 1) Eklenen Mg-EDTA çözeltisinin hacim çok önemli değildir. Ancak titrasyonun hatasız yapılabilmesi için Mg-EDTA kompleksinin (MgY^{2-}) varlığı gereklidir. Ca^{2+} tek başına bulunduğu belirtecin renk değişimi gözlenmez. Kalsiyum EDTA kompleksi daha kararlı olduğundan, Mg-EDTA kompleksiyle gözlenen tepkime şu şekildedir:



Titrasyonda öncelikle kalsiyum tüketilir ve eşdeğerlik noktasında tepkime Erio T belirtecine bağlı Mg^{2+} ile EDTA arasındadır. Belirtecin kırmızıdan maviye dönüşümü çok belirgindir.

- 2) Kalsiyum miktar tayininde Co, Ni, Cu, Zn, Hg ve Mn gibi katyonların varlığı titrasyonu etkiler. Bu durumda ortama hidroksilammonyum klorür veya sodyum siyanür eklenmelidir.



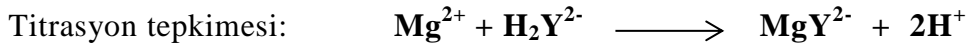
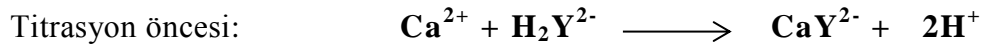
c. GERİ TİTRASYON YÖNTEMİ İLE KALSİYUM MİKTAR TAYİNİ

Katı veya sıvı analiz örneği kalsiyumun yer değiştirme yöntemi ile tayininde anlatıldığı gibi hazırlanır. 50,00mL' lik bir kısma 2 mL **tampon çözeltisi** (pH=10) ve 3-4 damla **Erio-T belirteci** koyulur. Büretten standart EDTA çözeltisinin aşırısını akıtılır ve bu eklenen hacim (V_1) not edilir. Ortamdaki kalsiyumun tamamı eşdeğer miktarda kompleks oluşturduğu için, eklenmiş olan EDTA fazlası **standart MgSO₄** çözeltisi ile belirteç rengi maviden kırmızıya dönene kadar titre edilir. Harcanan titrant hacmi (V_{TITRANT}) not edilir.

NOT:

0,02 M Magnezyum Sülfat Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması:

Yaklaşık 2,5 g MgSO₄.7H₂O tartılarak 1,0 litre damıtık suda çözülür. Hazırlanan çözeltinin kesin derişimini bulmak için standart EDTA çözeltisi ile doğrudan titrasyonu yapılır.



(Aşırısı)

d. SU SERTLİĞİ VE TOPLAM KALSİYUM VE MAGNEZYUM MİKTAR TAYİNİ

Suyun toplam sertliği genellikle suda çözünmüş olarak bulunan kalsiyum ve magnezyum tuzlarından ileri gelir. Aynı ayrı kalsiyum ve magnezyum miktarları tayin edilebilirse de, tek bir titrasyonla her iki katyonun toplam derişimi bulunabilir ve sonuçlar CaCO₃ eşdeğeri olarak ifade edilebilir.

Analiz edilecek su örneğinden yaklaşık 300 mL kadar ölçülür ve 600 mL' lik behere aktarılır. Ortama birkaç damla 6,0 M HCl eklenir ve CO₂' den kurtulmak için birkaç dakika kaynatılır. Soğutulduktan sonra dikkatlice 100 mL bir kısım ölçülerek (**Vs**) temiz bir erlene aktarılır ve birkaç damla **metil kırmızısı** belirteci eklenir. Çözelti **NaOH** ile belirteç rengi kırmızıdan sarıya dönene kadar nötralleştirilir. 2 mL **tampon çözelti** (pH=10) 3-4 damla **Erio T** belirteci, eklendikten sonra standart 0,01 M EDTA çözeltisi ile kırmızıdan tam maviye bir renk değişimi izleninceye kadar titre edilir. Harcanan titrant hacmi not edilir ve sonuçlar litre suda miligram CaCO₃ cinsinden hesaplanır.

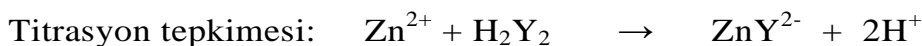
NOT:

Eğer belirtecin renk değişimi yavaş oluyorsa, ortamda Mg²⁺ kasyonu olmadığı anlaşılır. Bu durumda ortama 1-2 mL 0,1 M Mg-EDTA kompleks çökeltisi eklenerek titrasyon tekrarlanır.

$$? mg CaCO_3 = M_{titrant} \left(EDTA, \frac{mmol}{mL} \right) \times \frac{V_{1,titrant} + V_{2,titrant}}{2} (EDTA, mL) \times \frac{1 mmol Ca^{2+}}{1 mmol EDTA} \\ \times \frac{1 mmol CaCO_3}{1 mmol Ca^{2+}} \times \frac{100,08 mg CaCO_3}{1 mmol CaCO_3}$$

DENEYSEL YÖNTEM

Hassas terazide yaklaşık 0,2-0,5 g kadar (W_s) örnek tartılır ve bir behere aktarılır. Üzerine 10 mL su ve 15 mL derişik HNO₃ asit eklenerek, hacim dörtte birine ininceye kadar buharlaştırılır. Çözelti balonjoje içinde 250 mL' ye seyreltilir. **250 mL**' lik balonjojeden **5,0 mL** örnek çözeltisi dikkatle ölçülerek erlene aktarılır. Çökelek oluşuncaya kadar damla damla **seyreltik NH₃ çözeltisi** eklenir ve eklenen bu hacim kadar daha fazlası ortama katılır. Çok aşırı miktarda NH₃ eklenmesi ise hataya neden olur. Çözeltinin mavi rengi kayboluncaya kadar %20' lik **KCN** eklenir ve 100 mL ye seyreltilir. 2 mL %10' luk **formaldehit** ve 3-4 damla **Erio-T belirteci** eklenir. Renk şarap kırmızısı olmalıdır. Değilse biraz daha formaldehit eklenir. Bundan sonra EDTA ile kalıcı mavi renk oluşuncaya kadar titre edilir. Harcanan titrant hacmi not edilir ve pirinçteki çinko miktarı hesaplanır.



KAYNAKLAR

Özyörük, G., Salih, B., Gökoğlu, E., Pekmez, N., Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ders Teksirleri No:30, “Analitik Kimya Laboratuvarı Nitel Analiz Uygulamaları”, Ankara, 1994.

Zor, L.D., Anadolu Üniversitesi Yayınları No: 1079, Açıköğretim Fakültesi Yayınları No: 595, “Fen Bilgisi Öğretmenliği”, Laboratuvar Uygulamaları Ve Fen Öğretiminde Güvenlik.

Dölen, E., Marmara Üniversitesi Yayın No: 455, Eczacılık Fakültesi Yayın No:3, “Analitik Kimya Volumetrik Yöntemler” 1988.

T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Ortaöğretim Projesi Laboratuvar Hizmetleri, “Çözeltileri Ayarlama”, Ankara, 2008.

Onur, F., Biryol, İ., Yücesoy, C., Erk, N., Özkan, A.S., Dermiş, S., Dinç, E., Uslu, B., Yılmaz, N., Ankara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Yayın No: 80, “Analitik Kimya Laboratuvar Föyü 2. Kantitatif Analiz”, 1999.

Pütün, A.E., Kılıç, M., Hoşgün, E.Z., Anadolu Üniversitesi, Mühendislik – Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, “Analitik Kimya Laboratuvarı Deney Föyü”, Kim 230, 2008.

Anonim, “Özel Reaktiflerin Hazırlanması”, www.kimyaevi.com.

Çelikkan, H., Analitik Kimya Ders Notları, 1. Bölüm: Analitik Kimyanın Temel Kavramları.