

1. NİCEL ANALİZ YÖNTEMLERİ

Analitik kimya, kalitatif (*nitel*) ve kantitatif (*nicel*) analiz olmak üzere iki kısma ayrılır. Nitelik belirleyen analiz *kalitatif* ya da *nitel analiz*, miktar belirleyen analiz *kantitatif* ya da *nicel analiz* adını alır. Bu iki analizin ardarda uygulanmasıyla yapılan işleme de *kimyasal analiz* adı verilir. Başka bir ifadeyle kalitatif analizde esas soru “*numunenin içinde ne olduğu*”, kantitatif analizde ise “*ne kadar olduğu*” dur. Bir kimyasal analizde önce kalitatif, onu takiben de kantitatif analiz uygulanır.

Nicel analiz, *inorganik* ve *organik* olmak üzere iki büyük dala ayrılır. Ancak bu laboratuvarıda özellikle inorganik nicel analiz üzerinde durulacaktır. Bu bölümde, bileşeni bilinen maddenin içindeki element ve bileşikler miktarca tayin edilir.

Bir maddenin kalitatif analizi bilinmeden kantitatif (nicel) analizine geçilmez. Bu bakımdan nitel analiz nicel analizin yol göstericisidir. Bununla birlikte tayini yapılacak elementin yanındaki diğer elementlerin bilinmesi, seçilecek metot için önemlidir. Bir element tayin edilirken diğerleri bu tayini bozmamalıdır.

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



Kimya laboratuvarından genel bir görünüm

1.1. Nicel Analizin Önemi ve Bölümleri

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

1.2. Nicel Analizin Kısımları

Nicel Analiz 4 bölümde incelenebilir:

1. Gravimetrik analiz
2. Volumetrik (Titrimetrik) analiz
3. Enstrümental analiz
4. Gazometrik analiz

1.3. Laboratuvarda Kullanılan Malzemeler

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

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

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

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

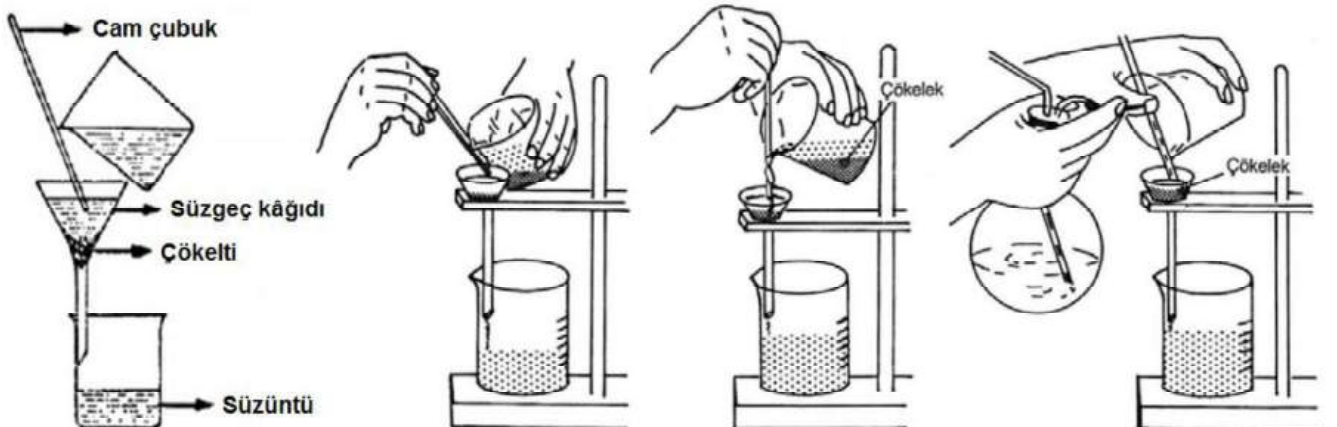
1. Adi Huniler
2. Kantitatif (Nicel) Huniler

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

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

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

- 1. Siyah Bant:** Kaba gözeneklidir ve kaba çökeleklerin süzülmesi için kullanılır. Süzme hızı yüksektir.
- 2. Beyaz Bant:** Orta gözenekli ve orta büyüklükteki kristalleri süzmede kullanılır. Süzme hızı ortadır.
- 3. Mavi Bant:** Yavaş süzer ve ince kristallerin süzülmesinde kullanılır.



Süzgeç kâğıdının katlanması ve süzme işleminin yapılması

Süzgeç kâğıdı ile süzme işlemi nicel huni kullanılarak yapılır. Süzgeç kâğıdının katlanması ve yerleştirilmesi şekilde gösterilmektedir. Süzgeç kâğıdı önce tam ortadan ikiye katlanır. Daha sonra dikine tekrar ikiye katlanır, ancak bu ikinci katlamada iki yüzey arasında 3-4°C'lik açı kalmasına dikkat edilir. Ayrıca katlardan birinin boyu diğerine göre biraz kısa tutulur. Kâğıdın huni çeperine iyi yapışması için bu kısa uçtan bir miktar koparılır. Uzun olan taraftan kat açılır, huniye yerleştirilir ve saf su ile ıslatarak kâğıdın tamamen huni yüzeyine yapışması sağlanır.

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

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

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

İki türlü süzme krozesi vardır.

- a) **Cam Krozeler:** Tamamen camdan yapılmıştır. Dip kısımları gözenekli camdır. 500°C'ye kadar dayanıklıdır.
- b) **Gooch Krozeleri:** Porselenden yapılmıştır. Alt kısımları gözeneklidir. Hazırlanmaları oldukça güçtür.

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

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

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

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

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

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



Erlen



Mezür



Balon joje



Ayrırma hunisi



Huni



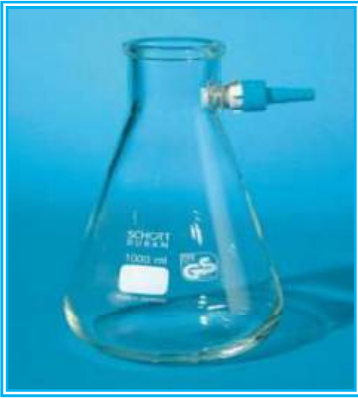
Beher



Metal-porselen spatül



Saat camı



Nuçe erleni



Piset



Cam kroze



Vakumlu desikatör



Spor



Büret



Metal maşa



Cam pipet



Porselen kroze



Porselen havan



Buchner hunisi



Bunzen beki



Plastik pastör pipet



Lastik puar



Tahta maşa



Filtre kâğıdı



Koruyucu eldiven



Masaüstü pH metre



Fırın



Amyant ve uçayak



Etüv



Hassas terazi



Su banyosu

1.4. Çözeltiler ve Hazırlanmaları

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

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

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

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

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

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

1.4.1. Çözelti Hazırlama ve Derişim Uygulamaları

Çözelti derişimlerinin ifadesinde en sıklıkla kullanılanlar;

molarite, normalite, molalite, % kütle, % hacim, ppm, % mol ve mol kesridir.

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

1.4.2. Derişim Birimleri

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

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

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

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

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

3. Molalite : 1000 gram çözücüde çözünen maddenin mol sayısı

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

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

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

5. Hacim Yüzdesi : 100 mL çözeltide çözünen maddenin hacim miktarıdır.

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

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

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

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

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



Çözelti hazırlama

1.5. Çözelti Hazırlarken Dikkat Edilmesi Gereken Kurallar

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

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

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

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

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

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

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

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

9. Balon jojeler kesinlikle ısıtılmazlar.

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

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

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

1.6. Çözelti Hazırlamalarında Hesaplama Örnekleri

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

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

Çözüm:

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

$$b) 1,872 \text{ g madde} \times \frac{96 \text{ g } K_3Fe(CN)_6}{100 \text{ g madde}} \times \frac{1 \text{ mol } K_3Fe(CN)_6}{329.12 \text{ g } K_3Fe(CN)_6} \times \frac{117.27 \text{ g } K^+}{1 \text{ mol } K_3Fe(CN)_6} \times \frac{1000 \text{ mg } K^+}{1 \text{ g } K^+} \times \frac{1}{0.5 \text{ L}} = 1281 \text{ ppm } K^+$$

$$c) 1,872 \text{ g madde} \times \frac{96 \text{ g } K_3Fe(CN)_6}{100 \text{ g madde}} \times \frac{1 \text{ mol } K_3Fe(CN)_6}{329.12 \text{ g } K_3Fe(CN)_6} \times \frac{6 \text{ mol } CN^-}{1 \text{ mol } K_3Fe(CN)_6} \times \frac{1}{0.5 \text{ L}} = 0,0655 \text{ M}$$

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

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

Çözüm: a) 0,5 M $Al_2(SO_4)_3$ çözeltisi;

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

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

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

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

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

c) 1 M SO_4^{2-} çözeltisi;

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

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

1.7. Laboratuvar Çalışmalarında Dikkat Edilecek Noktalar

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

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

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

4. Damlalıklı şişelerin damlalıkları dışında; analiz için kullanılan damlalıklar önce içinde çeşme suyu bulunan bir beherde iyice yıkanmalı, daha sonra da saf suyla dolu başka bir beherde içine su çekilerek bekletilmelidir.

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

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

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

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

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

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

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

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

12. Her öğrencinin aşağıdaki malzemeleri sağlaması zorunludur:

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

1.7.1. Güvenlik Önlemleri

1. Uzun saçlı öğrencilerin saçlarını toplamaları,

2. Laboratuvar önlüğünün uzun olması ve düğmelenererek çalışılması,

3. Yangından korunmak için;

a) Gaz musluklarının işi bittikten sonra kapatılması,

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

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

1.8. Laboratuvar Kazalarında İlk Yardım

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

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

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

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

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

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



2. GRAVİMETRİK ANALİZ

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

2.1.Gravimetrik Analizde Kullanılacak Çökeleklerde Aranacak Başlıca Özellikler Şunlardır:

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

2.2. Gravimetrik Analizde Temel İşlemler

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

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

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

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

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

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

e) Isıtma esnasında ve karıştırırken çözelti kaynatılmaz ve sıçratılmaz.

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

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

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

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

Her çökelek için yıkama suyunun niteliği değişiktir. Hatta son katı parçacıklarının temizlenmesinde de yıkama suyu kullanılır. Zira bazı çökelekler su ile temasta bozunurlar. Yıkamaya geçmeden önce çökeleğin alta geçip geçmediği kontrol edilir. Yıkama suyu genellikle çöktürme yapılan ilk behere konur ve usulünce çökelek üzerine aktarılır. Bunun bitmesi beklenir. Aslında tam bitmesi beklenmemelidir. Çünkü çökelek yarılr ve yıkama suyu bu yarıklardan görevini yapmadan geçer. Duruma göre yıkama 3–5 defa tekrar edilir. Çökelek kâğıdıyla birlikte krozeye alınır.

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

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

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

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

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

$$A = F \times M$$

$$A = \text{Aranan madde}$$

$$F = \text{Gravimetrik faktör}$$

$$M = \text{Çökelek miktarı.}$$

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

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

Bilinen atom ağırlıkları yerlerine konularak;

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

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

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

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

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

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

$$\% \text{Cl} = 11,7 \text{ dir.}$$

Böylece klorün yüzdesi belirlenmiş olur.

Örnek: Bir barit numunesinden alınan 0,400 gramlık bir kısım çözüldükten sonra sülfat asidi ilâvesiyle BaSO_4 çöktürülsün, süzülen ve yıkanan çökelek sabit tartıma getirildikten sonra 0,0960 g bulunsun. Biz buradan baryum miktarını ve numune içindeki baryum yüzdesini hesaplayalım.

Çökelek BaSO_4 olduğuna göre baryum için faktör.

$$F_{\text{Ba}} = \frac{\text{Ba}}{\text{BaSO}_4} = \frac{137.36}{137.36 + 32.066 + 4 \times 16.00} = \frac{137.36}{233.426} = 0.5885$$

$$\text{Buna göre } \text{Ba} = F \times M = 0.5885 \times 0.0960 = 0.0565 \text{ g}$$

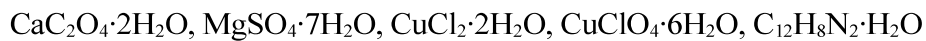
$$\% \text{Ba} = \frac{F \times M}{T} \times 100 = \frac{0.0565}{0.4} \times 100 = 14.125$$

$$\% \text{Ba} = 14.125 \text{ bulunur.}$$

DENEY ADI: BİR HİDRATTAKİ SU YÜZDESİNİN TAYİNİ

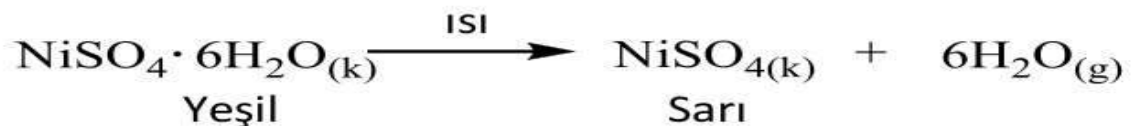
Deneyin Amacı: Bir hidrat bileşiğindeki ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) suyun mol miktarını ve bileşiğin stokiyo metrisini belirlemek.

Teori: Doğada neredeyse her madde kimyasal ve fiziksel yapısına bağlı olarak az yada çok su bağlar. Organik kimyada hidrat, suyun yada elementlerinin bir başka moleküle eklenmesiyle oluşan bir bileşiktir. Örneğin formülü $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ olan etanol, etilen ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) molekülünün hidratı şeklinde düşünülebilir. Belli başlı bileşik sınıflarında molekülün hidrat suyu kaybetmesiyle oluşan susuz formuna **anhidrit** denmektedir. Bazı organik ve bir çok anorganik bileşiklerde ise su molekülünün kimyasal yapısına dâhil olmadan molekül haliyle bağlı olarak bulunur. Bu şekilde kristal yapı içerisinde yer alan suya ise **kristal suyu** denir. Örnek olarak:



moleküllerinde görüldüğü gibi kristal suyu stokiometrik olarak molekül formülü sonuna eklenir.

Kristal olmayan moleküllerin yapısına bağlanan suya **adsorbe edilmiş su** denir. Adsorbe edilen su ya da kristal suyu yapısına katıldığı molekül fiziksel özelliklerini etkiler. Örneğin, yeşil renkli nikel sülfat hekzahidrat bileşiği yeteri kadar ısıtıldığında 6 mol suyu kaybederek sarı renkli anhidrit nikel sülfata dönüşür:



Deneyin yapılışı: Temiz bir porselen kroze alınarak tartılır ve etüvde 100 °C’ da 5 dakika süreyle bekletilir. Soğutulup tekrar tartıldıktan sonra aynı işlem yinelenir. Bu şekilde son iki tartım arasındaki fark 0,01 gramdan az oluncaya kadar işlem tekrarlanır. Bu işleme sabit tartıma getirme işlemi denir. Daha sonra yaklaşık 2 gram bakır sülfat pentahidrat tartılır ve sabit tartıma getirilmiş porselen kroze içerisine alınarak önceden 400 C’ a ayarlanmış fırına alınarak 30 dakika süreyle ısıtılır. Soğutulup tekrar tartılır.

Veriler ve Hesaplama:

Boş kroze (m1) :	gram
Isıtmadan önceki boş kroze+numune (m2) :	gram
Isıtmadan sonraki boş kroze+numune (m3) :	gram
Uzaklaşan su miktarı (m2-m3) :	gram
Uzaklaşan suyun mol sayısı (X):	mol
Anhidrit miktarı (m3-m1) :	gram
Anhidritin mol sayısı (Y):	mol
Bir mol numunedeki suyun mol sayısı (X/Y):	
Bir mol numunedeki suyun mol sayısının teorik değeri:	
DeneySEL Hata (%):	

Hazırlık Soruları:

- 1) Sabit tartıma getirme işlemi neden yapılır?
- 2) Kristal suyu ve adsorbe edilmiş su arasındaki en büyük fark nedir?

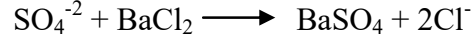
GRAVİMETRİK YÖNTEMLE SÜLFAT İYONU TAYİNİ

Deneyin Amacı

Nicel analitik kimyada kullanılan gravimetrik analiz yöntemiyle sülfat iyonunun tayinini gerçekleştirmek.

Deneyin Kuramı

Gravimetrik yöntemle sülfat tayini; sülfat iyonunun zayıf asitli ortamda baryum klorür çözeltisi ile baryum sülfat olarak çöktürülmesi ve tartılması esasına dayanır.



Çöktürme zayıf asidik ortamda yapıldığı zaman Ba^{+2} ile beraber PO_3^{-3} , CO_3^{-2} ve OH^- iyonlarının çökmesi ile önlenir. Asitlik çok fazla olursa BaSO_4 'ün çözünürlüğü artacağından tam olarak çökme olmaz ve alınan sonuçlarda hata oranı büyür.

Deneyin Yapılışı

1. Örnek etüvde 105–110°C'de 1 saat kurutulur ardından desikatörde soğutulur.
2. Soğutulan örnekten 0,5–1,0 gram civarında tartılır ve 400ml'lik beher içinde 150-200 ml suda çözülür.
3. Çözelti üzerine 6N HCl'den 1ml eklenir, ağzı saat camı ile kapatılır ve su banyosunda kaynama noktasına kadar ısıtılır.
4. Hazırlanan %10'luk $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kaynama noktasına kadar ısıtılır.
5. Sıcak baryum klorür çözeltisinden 10ml alınır ve sıcak örnek çözeltisi üzerine damla damla karıştırılarak tamamı eklenir.
6. Beherin ağzı saat camı ile kapatılıp su banyosunda bekletilir.
7. Çökelek üzerindeki berrak sıvıya 1-2 damla baryum klorür çözeltisi daha eklenip kontrol denemesi yapılır. Çökme tam değil ise 5ml daha baryum klorür çözeltisi eklenip karıştırılır. Çökme tam ise 1-2ml baryum klorür çözeltisinin aşırısı eklenir.
8. Çökelek su banyosunda 1 saat bekletilir (tam çökme olması için bir gece bekletmek uygundur).
9. Çökelek mavi bant süzgeç kâğıdında süzülür. Bunun için önce üstteki berrak sıvı aktarılır, ardından sıcak su ile çökelek yıkanır.
10. Süzgeç kâğıdı dikkatle katlanır ve önceden sabit tartıma getirilmiş olan porselen krozeye yerleştirilir.
11. Kroze kil üçgene yerleştirilir ve önce düşük alevde kurutulup, daha sonra alev yükseltilerek yakılır.

12. Kroze bir alev fırınına alınır ve 800°C’de yarım saat kızdırılır. Ardından soğutulur ve tartılır.
13. Kızdırma ve soğutma işlemine kroze sabit tartıma gelinceye kadar devam edilir.
14. Tüm deneyler iki kez tekrarlanır ve ortalaması alınarak örnekteki sülfat miktarı bulunur.

Deney Verileri

Örnek No	Örnek tartım (g)	Kroze boş tartım (g)	Kroze dolu tartım (g)	Çökelek tartım (g)
1				
2				
3				

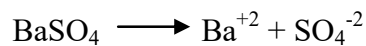
Deney Hesaplaması

$$\%SO_4 = \frac{SO_4}{BaSO_4} \times \frac{\text{Tartım (g)}}{\text{Tartılan örnek (g)}} \times 100$$

Deney Notları

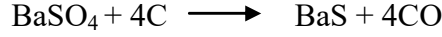
- Baryum sülfat oda sıcaklığında 100 gram suda 0,3–0,4 mg dolayında çözünür. Çözünürlük mineral asitlerle önemli artar. Çöktürmenin asitli ortamda yapılması gerekir. Çünkü Ba^{+2} iyonları nötral veya bazik ortamda PO_4^{-3} , CO_3^{-2} veya OH^- iyonları ile çökelti verir. Bu nedenle çöktürmenin zayıf asitli ortamda, yaklaşık 0,05N derişimde yapılması ve asitin aşırısının eklenmemesi gerekir. Zayıf asitli ortamda çöktürmenin yapılması ile iri taneli çökeleğin elde edilmesi sağlanmış olur.
- Çöktürme ortamına eklenen baryum klorürün biraz aşırısı, ortak iyon etkisi nedeniyle çözünürlüğü önemli ölçüde azaltır.

Dinlendirme sırasında;



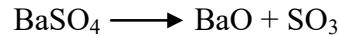
dengeyi sürdüğünden küçük BaSO_4 tanecikleri çözünerek çözeltiye geçerken, çözeltideki iyonlar yeni tanecikler oluşturma yerine önceden oluşmuş taneler üzerinde toplanarak, iri taneli kolay süzülebilir çökeleğin oluşmasını sağlar. Küçük BaSO_4 taneciklerinin çözünmesi sırasında hapsedilmiş olan yabancı iyonlar da çözeltiye geçeceğinden çökeleğin saflığının artmasına katkıda bulunur.

- Baryum sülfat yüksek sıcaklıkta süzgeç kâğıdının karbonu ile kolaylıkla indirgenir



Bu indirgenme süzgeç kâğıdının düşük sıcaklıkta yakılmasıyla giderilir. Böyle bir indirgenme olduğunda çökelek H_2SO_4 ile nemlendirilip tekrar kızdırılarak hata giderilir.

- Kızdırmanın 800°C civarında yapılması gerekmektedir. Çünkü baryum sülfata adsorplanmış olan su molekülleri ancak bu sıcaklıkta uzaklaştırılabilir. Kızdırma 500°C 'nin altında yapılırsa %0,6'lık bir hataya neden olunur. Sıcaklığın çok yüksek olması halinde;



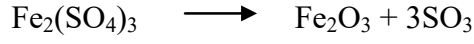
gereğince BaSO_4 bozunabilir.

- Baryum sülfatın ortamda bulunan yabancı iyonları beraberinde sürüklenme eğilimi yüksek olduğundan saf bir çökeleğin elde edilmesi pratik olarak mümkün değildir. Bunun neden olduğu hata birlikte sürüklenen iyonların türüne göre değişir ve bu yöntemle sülfat tayini artı veya eksi yönde mutlaka hata olasılığı taşır.

- Yabancı iyonlardan örneğin; klorür, nitrat ve klorat, baryum tuzları olarak baryum sülfat ile birlikte çöker. Bu durum gerçek değerden daha yüksek bir sonucun bulunmasına neden olur. Baryum klorürün çözeltiye çok yavaş karıştırılarak eklenmesiyle klorürün baryum sülfat ile birlikte çökmesi önlenemez, nitrat ve kloratın birlikte çökmesi ise önlenemez. Bu nedenle bu iyonların ortamda bulunmaması veya varsa HCl ile kaynatılarak uzaklaştırılması gerekir.

- Yabancı katyonlarda örneğin alkali metaller, kalsiyum ve demir (III), sülfat tuzları halinde birlikte çöker. Eğer bunlar kızdırma sırasında bir değişikliğe uğramazlarsa sonucun gerçek değerden daha az bulunmasına neden olurlar. Çünkü baryumun eşdeğer ağırlığı diğer birçok katyonun eşdeğer ağırlığından daha büyüktür. Öte yandan yabancı sülfatlar kızdırma sırasında bir değişikliğe uğrasalar bile aynı şekilde gerçek değerden daha az bir sonucun

ıkmasına neden olurlar. Örneğin amonyum veya demir sülfat kızıdırma sırasında;



- Bu yöntemle sülfat ve baryum tayinlerinin dışında sülfat ile zor çözünen ve bileşik veren kurşun ve stronyum tayinleri de yapılabilir. Ancak bu katyonların çözünürlükleri daha fazla olduğundan çöktürme ve yıkama sırasında bir takım önlemlerin alınması gerekir.

Sorular

1. Gravimetrik yöntemle sülfat iyonu tayini hangi prensibe dayanılarak yapıldığını açıklayınız.
2. ktrme işleminin zayıf asidik ortamda yapılmasının nedenini açıklayınız.
3. Kızıdırma işleminin 800°C’de yapılmasının nedenini açıklayınız.
4. Yabancı iyonların sülfat tayinine etkisini açıklayınız.
5. Yabancı katyonların sülfat tayinine etkisini açıklayınız.

. GRAVİMETRİK DEMİR TAYİNİ

Deneyin Amacı

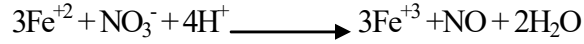
Demir iyonu miktarının gravimetrik yöntem yardımıyla belirlenmesi.

Deney Kuramı

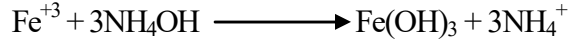
Gravimetrik yöntemle demir tayini, çözeltideki bütün demir iyonlarının demir (III)'e yükseltgenmesinden sonra amonyak çözeltisi ile demir (III) hidroksit halinde çöktürülüp Fe₂O₃ halinde tartılması temeline dayanır.

Deneyin Yapılışı:

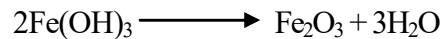
1. Çözünür demir tuzundan 0,5–1,0 gram civarında duyarlı olarak üç tartım alınır ve 400 ml'lik behere konur. Daha sonra 100 ml saf suda çözülür.
2. Örneklerden biri alınır ve içine 1 ml derişik HNO₃ eklenip ısıtılır. Böylece demir(II)'nin, demir (III) 'e yükseltgenmesi sağlanır.



3. Çözelti kaynama noktasına kadar su banyosunda ısıtılır. Daha sonra 6N NH₃ çözeltisinden karıştırılarak damla damla eklenir. Kahverengi çökelek oluşmaya başladığında amonyak çözeltisi daha dikkatlice bütün demir çöktürülünceye kadar devam edilir. Çözeltinin amonyak kokması çökmenin tam olduğunu gösterir.



4. Çökelek yarım saat su banyosunda dinlendirilir.
5. Sıcakken siyah bant süzgeç kâğıdından süzülür. Bunun için çökelek üzerindeki berrak sıvı önce bir baget yardımı ile aktarılır. Daha sonra çökelek 25 ml yıkama çözeltisi (%1'lik NH₄NO₃ çözeltisi) ile yıkanır. Bu işlem 3–4 kez tekrarlanır. Daha sonra çökelek süzgeç kâğıdına alınır.
6. Süzgeç kâğıdı dikkatle katlanır ve önceden sabit tartıma getirilen porselen krozeeye alınır.
7. Kroze bir kil üçgene yerleştirilir ve önce düşük alevde yakılır.
8. Kroze bir alev fırınına alınır ve 800°C'de bir saat kızdırılır. Böylece, Fe(OH)₃'ün Fe₂O₃'e dönüşmesi sağlanır.



9. Kızdırma tamamlandıktan sonra desikatörde soğutulur ve tartılır. Çökelek sabit tartıma gelinceye kadar kızdırma ve tartma işlemine devam edilir. Tartım miktarı yardımıyla demir miktarı hesaplanır.

10. Tüm deneyler iki kez tekrarlanır ve ortalaması alınarak örnekteki sülfat miktarı bulunur.

Deney Verileri

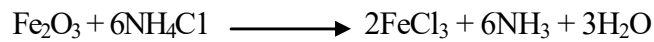
Örnek No	Örnek tartım (g)	Kroze boş tartım (g)	Kroze dolu tartım (g)	Çökelek tartım (g)
1				
2				
3				

Deney Hesaplaması

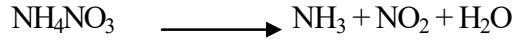
$$\%Fe = \frac{2Fe}{Fe_2O_3} \times \frac{\text{tartım (g)}}{\text{tartılan örnek (g)}} \times 100$$

Deney Notları

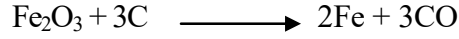
- Demirin çöktürülmesi için başka bir baz kullanılabilse de, en uygunu amonyak çözeltisidir. Alkali bazlarda, katyonlar çökelek tarafından kuvvetle adsorplandığından birlikte çökerler. Bunlar yıkama veya kızdırma sırasında kolaylıkla uzaklaştırılamazlar. Amonyum tuzları ise kızdırma sırasında bozunduğundan kolaylıkla uzaklaştırılırlar.
- Ortamdaki suyun çökelek ile birlikte sürüklenmiş olması nedeniyle çökelek, peltsemi görünümündedir. Bu nedenle çökeleği $Fe(OH)_3$ şeklinde değil $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ şeklinde göstermek daha uygundur.
- Saf su ile yıkama kolloidleşmeye neden olduğundan çökelek bir elektrolit çözeltisi ile yıkanır. Burada asit çözeltisi uygun değildir, çökeleği çözer. Çökeleğin çözünürlüğü yeterince az olduğundan baz çözeltisine de gerek yoktur. Bu nedenle kızdırıldığında buharlaşabilen nötral bir tuz çözeltisi, çoğunlukla amonyum nitrat kullanılır. Amonyum klorür çözeltisi ise tecih edilmez. Çünkü kızdırma sırasında $FeCl_3$ oluşabilir ki, bu da uçucudur.



- Amonyum nitrat yüksek sıcaklıkta aşağıdaki tepkime gereğince bozunup uzaklaşır



- Kızdırma sırasında süzgeç kâğıdının karbonu demiri indirgeyebilir.



- Bu indirgeme süzgeç kâğıdının düşük sıcaklıkta yakılmasıyla önlenabilir. Kızdırma çok yüksek sıcaklıkta (1200°C civarında) yapılırsa, manyetik demir okside (Fe_3O_4) dönüşme olabilir. Kızdırmanın bek alevinde yapılması yeterlidir.
- Silis (SiO_2) ve silikat (SiO_3^{-2}) iyonu demir (III) hidroksit tarafından soğurulabilir veya tutulabilir. Bu nedenle çöktürme işleminden önce bunların uzaklaştırılması ve kullanılacak bazda çözünmüş olarak bulunmamaları gerekir.
- Çöktürme ortamında Al^{+3} , Cr^{+3} , Ti^{+3} , Co^{+3} gibi üç değerlikli katyonların bulunmaması gerekir. Bunlar da amonyum hidroksit ile hidroksitleri halinde çökelek verir. Zn^{+2} , Ni^{+2} gibi bazı katyonlar da yalnız bulunduklarında çökelek vermezken, demir ile birlikte çökerler. Dolayısı ile bunların da ortamda bulunmaması gerekir.
- Katyonlar gibi PO_4^{-3} , arsenat AsO_4^{-3} , vanadat VO_4^{-3} gibi anyonlar demir ile birlikte çöktüklerinden, tartarat ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{-2}$) ve sitrat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{-3}$) gibi anyonlar ise demir ile sağlam kompleksler vererek amonyak ile demirin çökmesini önleyebileceklerinden ortamda bulunmamaları gerekir.
- Bu yöntemle demirden başka, Al, Cr ve Ti gibi birçok metaller hidroksitleri halinde çöktürülür. Mangan ise brom, peroksit veya persülfat ile amonyaklı ortamda mangandioksit çökeleğini verir. Çökelekler kızdırılıp Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 ve Mn_3O_4 şekline dönüştürülüp tartılırlar.

Sorular

- 1- Gravimetrik yöntem nedir? Gravimetrik demir iyonu tayini hangi temele dayanır?
- 2- Demirin çöktürülmesi için kullanılan çözelti ve özelliği nedir?
- 3- Oluşan çökelek peltemsi görünümündedir, nedenini açıklayınız.
- 4- Oluşan çökelek neden amonyum nitrat çözeltisi ile yıkanır?
- 5- Kroze sabit tartıma geldiğinde içinde 1gram çökelek (Fe_2O_3) oluşması için % 75 demir içeren demir tuzu örneğinden kaç gram almak gerekir? (Fe= 56 g/mol, H=1 g/mol,O:16g/mol).

KANTİTATİF ANALİTİK KİMYA UYGULAMALARINA GİRİŞ

Kantitatif analiz yöntemleri, maddenin miktar tayinlerine dayalı analiz yöntemleridir. Günümüzde miktar tayinine yönelik birçok yöntem bilinmektedir. Pratik çalışmalarda miktarı tayin edilecek maddenin yapısal özelliklerinden hareketle; hassasiyet, doğruluk, güvenilirlik, uygulanabilme kolaylığı ve ekonomiklik bu yöntemlerden herhangi birinin seçiminde etken olur. Bu laboratuvarında volümetrik ve aletli analiz yöntemleri ile miktar tayinine yönelik çalışmalar yapılacaktır.

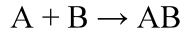
Kalitatif (Nitel) Analiz	Kantitatif (Nisel) Analiz
Numunedeki bileşenlerin niteliklerinin belirlenmesi için yapılan analiz.	Numunedeki bileşenlerin miktarlarını belirlemek için yapılan analiz.

Kantitatif Analiz Yöntemleri	
Klasik (Yaş) Yöntemler	Aletli (Enstrümantal) Yöntemler
Analiz, sadece kimyasal maddelerin çözeltileri kullanılarak gerçekleştiriyorsa buna yaş analiz denir. - Gravimetrik analiz - Volumetrik analiz	Analiz, cihaz kullanılarak gerçekleştiriliyorsa bu yöntemlere aletli analiz denir. - Spektroskopik analiz - Elektrokimyasal analiz - Kromatografik analiz

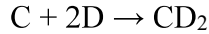
VOLUMETRİK ANALİZ

Volumetrik analiz, konsantrasyonu bilinen bir çözeltinin, analit ile reaksiyona giren hacminin ölçümüne dayanan kantitatif analiz metotlarıdır.

Volumetrik analizin temeli maddelerin stokiometrik oranlarda reaksiyona girmelerine dayanmaktadır. Örneğin;

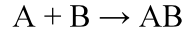


reaksiyon denkleminde göre A maddesi ile B maddesi 1:1 oranında reaksiyona girerler. Yani 1 mol A maddesi ile 1 mol B maddesi reaksiyona girdiğinde 1 mol AB maddesi oluşur.



reaksiyon denkleminde göre ise C maddesi ile D maddesi 1:2 oranında reaksiyona girerler. Yani 1 mol C maddesi ile 2 mol D maddesi reaksiyona girdiğinde 1 mol CD_2 maddesi oluşur.

Volumetrik Analiz Hesaplamalarına Giriş



Derişimi bilinmeyen bir A maddesinin derişimi bulunmak istendiğinde, bu madde derişimi bilinen bir B maddesi ile reaksiyona sokulur. Maddeler 1:1 oranında reaksiyona girdiklerinde reaksiyon sonunda (eşdeğerlik noktasında) mol sayıları eşit olacaktır:

$$n_A = n_B$$

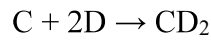
$$M_A \times V_A = M_B \times V_B$$

Burada V_A ve V_B ; A ve B maddelerinin reaksiyona giren hacimleri ve M_B B maddesinin molaritesidir. Buradan hareketle A maddesinin molaritesi (M_A) hesaplanır.

Bu A maddesinin derişiminin birimi g/L olacak şekilde hesaplanmak istenirse, A maddesinin molaritesi, molekül ağırlığıyla çarpılır.

$$C \text{ (g/L)} = M_A \times A' \text{ nın molekül ağırlığı}$$

Eğer stokiyometrik oran 1:1'den farklı ise hesaplamalarda bu oran dikkate alınmalıdır. Örneğin derişimi bilinmeyen bir C maddesinin derişimini, standardize D maddesi ile aşağıdaki reaksiyona sokarak bulmak istediğimizde oran 1:2'dir, yani 1 mol C, 2 mol D ile reaksiyona girmektedir.



Bu durumda öncelikle reaksiyon sonucunda harcanan D maddesinin mol sayısı bulunur. Eğer madde sıvı ise hacmi ve molaritesi üzerinden:

$$n_D = M_D \times V_D$$

Madde katı ise mol ağırlığı üzerinden D'nin mol sayısı bulunabilir:

$$n_D = \frac{m_D}{M_{A_D}}$$

D'nin mol sayısı üzerinden reaksiyona giren C maddesinin mol sayısı bulunur:

2 mol D 1 mol C ile reaksiyona giriyorsa

n_D mol D x mol C ile reaksiyona girer.

Bu orantıdan C'nin mol sayısı olan x bulunur ve son olarak C'nin molaritesi aşağıdaki formül üzerinden hesaplanır:

$$M_C = \frac{x}{V_C}$$

Seyreltme Faktörü

Analiz edilmek istenilen numuneler, genellikle seyreltildikten sonra analiz edilir. Bu seyreltmenin değişik nedenleri olabilir. Örneğin, numune çok derişik ise analiz öncesi seyreltme işlemi sayesinde analiz sırasında çok fazla reaktif harcanması önlenmiş olur. Bir

başka neden ise seyreltme sayesinde düşük hacimdeki bir numunenin miktarını artırıp birkaç parçaya bölerek daha fazla sayıda analiz yapılmasına olanak sağlamak olabilir. Yapılan bu seyreltme, hesaplamalarda dikkate alınmalıdır.

Seyreltme oranı = Seyreltmeden önceki miktar / seyreltmeden sonraki miktar

Seyreltme faktörü (SF) = seyreltmeden sonraki miktar / seyreltmeden önceki miktar

Örneğin, 10 mL numune üzerine 90 mL distile su eklenirse toplam hacim 100 mL'ye arttırılmış olunur. Bu durumda numune 10/100 oranında yani 1/10 oranında seyreltilmiş olur.

Bu durumda seyreltme faktörü (SF): $100/10 = 10$ olacaktır.

Titrasyon sonucunda yukarıdaki hesaplamalara göre seyreltilmiş numune için yapılacak hesaplamalar sonrasında elde edilen konsantrasyon değeri seyreltme faktörü ile çarpıldığında asıl numunenin konsantrasyonu hesaplanabilir.

Örnek:

Derişik olduğu tahmin edilen 20 mL HCl numunesi öncelikle 100 mL'ye distile su ile seyreltiliyor. Ardından bu seyreltilmiş numunedan alınan 25 mL örnek, 0.1 M 12.5 mL NaOH ile titre ediliyor. Buna göre başlangıçta verilen derişik numunenin molaritesi kaçtır?

$\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (reaksiyon mol oranı 1:1)

$$\text{mmol}_{\text{HCl}} = \text{mmol}_{\text{NaOH}}$$

$$M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$$

$$M_{\text{HCl}} \times 25 = 0.1 \times 12.5$$

$$M_{\text{HCl}} = 0.05 \text{ M (seyreltilmiş numunenin derişimi)}$$

$$\text{Seyreltme faktörü} = 100 / 20 = 5$$

$$M_{\text{numune}} = M_{\text{HCl}} \times \text{SF}$$

$$M_{\text{numune}} = 0.05 \times 5$$

$$M_{\text{numune}} = 0.25 \text{ M}$$

Standart Çözelti:

Standart çözeltiler, tayin edeceğimiz madde ile kantitatif reaksiyona girebilen molaritesi kesin olarak belli olan çözeltilerdir. Örneğin bir baz çözeltisinin derişimi tayin edilecekse, standart çözelti olarak bir asit çözeltisi kullanılabilir. Standart çözelti gerekli reaktif miktarı hassas olarak tartılmak suretiyle hazırlanabilir. Standart çözeltinin kesin derişimi, bu maddeyle reaksiyona giren ve hassas olarak tartılabilen bir madde ile (primer standart madde) çözeltinin reaksiyonu sonucu hesaplanır.

Primer Standart Madde:

Çözeltisini ayarlayacağımız reaktif ile kantitatif reaksiyon veren ve laboratuvar şartlarında hassas olarak tartılabilen katı maddelerdir.

Primer Standart Maddenin Özellikleri:

- 1)Saf olmalı veya saflık derecesi kesinlikle bilinmeli
- 2)Laboratuvar şartlarında kararlı olmalı. Yani kolayca yükseltgenmemeli, CO₂ ile reaksiyon vermemeli ve nem çekmemeli.
- 3)Mümkünse billur suyu olmamalı, madde nem çekici ise kurutulup tartılması zor olabilir, kurutma esnasında billur suyunu da kaybedebilir.
- 4)Kurutma sıcaklığında bozunmamalı, kolayca sabit tartıma getirilebilmeli.
- 5)Eşdeğer tartısı büyük olmalı, tartımdan gelen hatalar eşdeğer tartımın büyük olması durumunda daha az bağıl hataya dönüşür.
- 6)Ayarlanacak çözelti ile uygun reaksiyon vermeli.
- 7)Kolay bulunur ve ucuz olmalı.

Asit ayarlamasında kullanılan primer standart maddeler:

KHCO₃, TiCO₃, Na₂CO₃.....

Baz ayarlamasında kullanılan primer standart maddeler:

KHC₈H₄O₄, H₂C₂O₄.2H₂O, HC₇H₅O₂

Kantitatif Reaksiyonun Özellikleri

- 1) Reaksiyon belirli ve tek olmalı
- 2) Reaksiyon bir yönde meydana gelmeli
- 3) Reaksiyon hızlı olmalı
- 4) Reaksiyonun sonu tayin edilebilmeli
- 5) Reaksiyon tekrarlanabilmeli ve her defasında aynı sonucu vermeli

0.1 M 1 L HCl Çözeltisinin Hazırlanması

(% 37 a/a saf, $d = 1.19 \text{ g/cm}^3$ HCl'den hareketle)

$$m = d \times V$$

Konsantre HCl asitin 1000 mL'sinin ağırlığı

$$m = 1.19 \times 1000 = 1190 \text{ gramdır.}$$

100 g'da 37 gram saf HCl varsa

1190 g'da x

$$x = 440.3 \text{ g saf HCl vardır.}$$

1 M 1 L HCl için 36.5 g HCl gerekiyorsa

0.1 M 1 L HCl için 3.65 g HCl gereklidir.

1000 mL'de 440.3 g saf HCl varsa

x 3.65 g HCl

$$x = 8.3 \text{ mL'de vardır.}$$

1 Litrelik balon jojenin içerisine bir miktar distile su konulur*. Üzerine 8.3 mL konsantre HCl çözeltisi ilave edilip balon jojenin çizgisine kadar distile su ile tamamlanır. İyice karıştırılarak şişenin içerisine konulur. Etiketlenerek saklanır.

***DİKKAT:** Kesinlikle asitin üzerine su eklenmez, suyun üzerine asit eklenir. Asitin üzerine su eklenirse çözünme sırasında açığa çıkacak çok yüksek ısı nedeniyle patlama olabilir!

0.1 M 2.5 L NaOH Çözeltisinin Hazırlanması

1 L 1 M çözelti için 40 g NaOH gereklidir.

2.5 L 0.1 M 10 g NaOH gereklidir.

10 g NaOH saat camında tartılır*. Bir beher içerisinde yaklaşık 400 mL distile suda çözülür. 1 L'lik balon jojeye aktarılır ve distile su ile tamamlanır. Bu çözelti 2.5L'lik şişeye konulduktan sonra şişeye 1.5 L daha distile su ilave edilir. İyice karıştırılır. Etiketlenerek saklanır.

***DİKKAT:** NaOH bazı çok kuvvetli bir tahriş edicidir ve kesinlikle deriyle veya gözle temas etmemelidir! Temas halinde uzun süre suyla yıkayarak uzaklaştırılmalıdır.

NÖTRALİZASYON TİTRASYONLARI

- Asitlerle bazlar arasındaki reaksiyonlar **nötralizasyon** reaksiyonları olarak adlandırılır.
- **Titrasyon**, konsantrasyonu bilinmeyen bir analiti, standart bir çözelti ile reaksiyona sokarak konsantrasyonunu bulmamıza yarayan bir laboratuvar tekniğidir.
- Asit-baz titrasyonları **nötralizasyon titrasyonları** olarak da adlandırılır.
- Bazik bir maddenin standart bir asit çözeltisi ile titre edilerek konsantrasyonunun bulunmasına **asidimetri**, asidik bir maddenin standart bir baz çözeltisi ile titre edilerek konsantrasyonunun bulunmasına ise **alkalimetri** adı verilir.
- Asit-baz titrasyonlarının **dönüm noktası**, **indikatör** adı verilen ve ortamın pH'si pKa'larına yaklaştığında renkleri değişen maddeler kullanılarak belirlenir. Bu nedenle nötralizasyon titrasyonlarında dönüm noktasına göre uygun indikatör seçilmelidir.
- **Titrasyon eğrisi** eklenen titrant (büretteki standart çözelti) hacmine karşı pH grafiğidir. Titrasyon eğrilerinin şekilleri, asit ve bazların kuvvetli veya zayıf olmalarına ve poliprotik olmalarına göre değişiklik gösterir.

Titrasyon Tekniği

- Titrasyona başlamadan önce çözeltiler iyice çalkalanmalıdır.
- Öncelikle bilinen miktarda numune erlene koyulur ve üzerine birkaç damla uygun asit-baz indikatörü eklenir.
- Ardından standart çözelti bürete aktarılır. Bu çözelti aynı zamanda **titrant** olarak da adlandırılır.
- Son olarak, erlen bir elle sürekli olarak çalkalanırken titrant damla damla analitin bulunduğu erlene eklenir. Dönüm noktasını kaçırmamak için titrasyon çok yavaş bir şekilde gerçekleştirilmeli ve bir el sürekli olarak büretin musluğu üzerinde bulunmalıdır.

0.1 M NaOH ÇÖZELTİSİNİN STANDARDİZASYONU

Deneyin yapılışı:

0.1-0.2 gram arasında okzalik asit ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) dikkatlice tartılır ve tartım not edilir. Bu tartım, terazi üzerinde bulunan okzalik asitten istenen aralıktaki herhangi bir değer eksiltinceye kadar okzalik asitin alınmasıyla yapılır (çift tartım yöntemi).

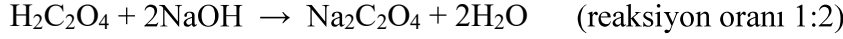
Erlene 50 mL su eklenir ve karıştırılarak okzalik asitin çözünmesi sağlanır.

Erlene 1-2 damla fenol ftalein indikatörü eklenir.

Büret standardize edilmek istenen NaOH ile doldurulur. Sızıntı veya hava kabarcığı kontrol edilir. Hacim okumaları menisküsün altından yapılacaktır.

Titrasyona başlanır ve hafif pembe renk kalıcı (1-2 dakika) olarak görülünceye kadar devam edilir.

Reaksiyon denklemi:



Hesaplamalar:

Öncelikle tartılan okzalik asit miktarı üzerinden okzalik asitin mol sayısı hesaplanır:

($M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126.1 \text{ g/mol}$)

$$n_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{126.1}$$

Reaksiyon denklemine göre:

1 mol $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile 2 mol NaOH reaksiyona girerse

$n_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ ile x mol NaOH reaksiyona girer

Bu orantıdan NaOH'nin mol sayısı ($x = n_{\text{NaOH}}$) hesaplanır ve x 'ten hareketle NaOH'nin molaritesi hesaplanır:

$$M_{\text{NaOH}} = \frac{x}{V_{\text{NaOH}}}$$

Okzalik asit tartımı:

Desikatör içerisinden okzalik asit içeren kroze alınır ve önceden sıfırlanmış bir teraziye koyulur.

Ekranda yazan değer not edilir (Örneğin 30.100 g).

0.1 - 0.2 g aralığında okzalik asit alabilmek için;

$$30.100 - 0.1 = 30.000$$

$$30.100 - 0.2 = 29.900$$

Spatül ile stoktan öyle bir miktar eksiltmeliyiz ki, terazi üzerinde kalan miktar 29.900 g – 30.000 g arasında olmalı.

Örneğin terazi üzerinde kalan miktar 29.980 ise

$$30.100 - 29.980 = 0.120 \text{ gram okzalik asit tartmışızdır.}$$

Ardından üzerinde okzalik asit olan spatülü erlenin içine koyup, spatülün ucunda kalabilecek okzalik asitleri de yıkayarak erlene su eklenir.

0.1 M HCl ÇÖZELTİSİNİN STANDARDİZASYONU

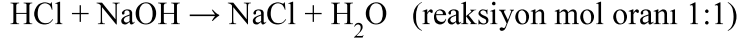
Deneyin yapılışı:

10 mL HCl örneği erlene alınır ve üzerine 1-2 damla fenol ftalein indikatörü eklenir.

Büret standardize edilmiş NaOH çözeltisi ile doldurulur.

Kalıcı (1-2 dakika) hafif pembe renk oluşuncaya kadar titre edilir.

Reaksiyon denklemi:



Hesaplamalar:

Öncelikle standart NaOH çözeltisinin mol sayısı titrasyonda harcanan NaOH'nin miktarı (mL) ve NaOH'nin molaritesi kullanılarak hesaplanır:

$$n_{\text{NaOH}} = M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$$

Reaksiyon denklemine göre:

1 mol NaOH ile 1 mol HCl reaksiyona girerse

n_{NaOH} ile x mol HCl reaksiyona girer

Bu orantıdan HCl'nin mol sayısı ($x = n_{\text{HCl}}$) hesaplanır ve x 'ten hareketle HCl'nin molaritesi hesaplanır:

$$M_{\text{HCl}} = \frac{x}{V_{\text{HCl}}}$$

SİRKEDE ASETİK ASİT TAYİNİ

1. Deneyin amacı

Bu deneyin amacı, sirkenin başlıca bileşeni ve zayıf bir asit olan asetik asidin asit baztitrasyonu yöntemiyle tayinidir.

2. Kuramsal bilgiler

2.1. Asit- baztitrasyonu

Bir titrasyon, tepkime tamamlanıncaya kadar tayin edilecek maddeye (analit) onunla tepkimeye giren bir reaktifin (titrant) ilave edilmesi ve tepkime tamamlandığında harcanan reaktifin hacminin ölçülmesi işlemidir. İlave edilen titrant miktarının analitle olan stokiyometrik tepkimesi için gerekli olan miktarına eşit olduğu noktaya “eşdeğerlik noktası” denir. Titrasyonda amaç bu kuramsal noktayı bulmaktır. Ancak uygulamada eşdeğerlik noktası yakınında çözeltide meydana gelen bir fiziksel özelliğin ani olarak değiştiğini gösteren “dönüm noktası” belirlenebilir.

Titrasyon, iletkenlik titrasyonu ve potansiyometrik titrasyon gibi aletli titrasyon teknikleri kullanılarak yapıldığında eşdeğerlik noktası elde edilen titrasyon eğrilerinden yararlanılarak belirlenir. Klasik titrasyon işleminde ise çözeltiye ilave edilen ve “indikatör” denen bir maddenin eşdeğerlik noktası yakınında rengini değiştirmesinden yararlanılır. Titrasyonlarda dönüm noktası ile eşdeğerlik noktası arasındaki farka titrasyon hatası adı verilir. Titrasyon hatasının en az olması için bir titrasyonda uygun indikatör seçimi önemlidir.

Bir asit-baz tepkimesi de titrasyon amacıyla kullanılabilir. Asitlerle bazlar tepkimeye girerek tuz ve su oluştururlar. Bu tepkimeden yararlanarak herhangi bir örnekte asit veya bazın derişimi tayin edilebilir. Bir asit-baztitrasyonundatitrasyon boyunca pH değişir. Eşdeğerlik noktası yakınlarda pH değerindeki değişim çok fazladır ve pH ya aniden yükselir (asit bir baz ile titre ediliyorsa) ya da düşer (baz bir asitle titre ediliyorsa). Titrasyon biraletli teknikle yapılmıyorsa, eşdeğerlik noktasını belirlemek için bir asit-baz indikatörünün kullanılması gerekir.

Asit-baz indikatörleri, asidik türlerinin renginin bazik türlerinin renginden farklı olduğu zayıf asit veya bazlardır. Asidik denge sabitlerine (K_a) bağlı olarak genellikle $pH = pK_a \pm 1$ aralığında renk değiştirirler. Her indikatörün kendine özgü renk değiştirdiği bir pH aralığı deneysel olarak belirlenmiş olup, bunlar kitaplarda yer almaktadır. Bir titrasyonda eşdeğerlik noktası indikatörünrenk değiştirdiği pH aralığında kalmalıdır. Bu durumdatitrasyon hatası en azdır. Titrasyon sırasında eşdeğerlik noktası yakınlarda pH’daki değişim ne kadar büyükse indikatörün renk değiştirmesi için harcanan titrant o kadar az olur ve dolayısıyla titrasyon hatası azda olur. pH’daki değişimin ani ve büyük olması ise titrasyon tepkimesinin tamamlanabilirliğine(tamlığına) bağlıdır.

Tepkimenin tamlığı, bir titrasyontepkimesinin denge sabitinin büyüklüğü ile belirlenebilir. Hem asit hem de bazın kuvvetli olması durumunda tepkime istemlidir ve tepkimenin tamlığı en yüksektir. Türlerden biri zayıf olduğunda titrasyon tepkimesinin tamlığıbiraz düşüktür ve indikatör seçimi önem kazanır. Tepkimenin tamlığına ilişkin hesaplama örnekleri aşağıda verilmiştir:

Kuvvetli asit – Kuvvetli baztitrasyonu:

HClçözeltisinin NaOHçözeltisi ile titrasyonu:

Titrasyon tepkimesi: $HCl(suda) + NaOH(suda) \rightarrow NaCl(suda) + H_2O(s)$

İyonik tepkime: $H^+(suda) + Cl^-(suda) + Na^+(suda) + OH^-(suda) \rightarrow Na^+(suda) + Cl^-(suda) + H_2O(s)$

Net tepkime: $H^+(suda) + OH^-(suda) \rightarrow H_2O(s)$ Bu tepkime suyun iyonlaşma dengesinin tersidir. O halde denge sabiti

$$K = \frac{1}{K_{su}} = 1,0 \times 10^{14} \text{ olur.}$$

Zayıf asit – Kuvvetli baztitrasyonu:

Bir zayıf asit olan HA ($K_a = 10^{-5}$) çözeltisinin NaOH çözeltisi ile titrasyonu:

Titrasyon tepkimesi: $\text{HA(suda)} + \text{NaOH(suda)} \rightarrow \text{NaA(suda)} + \text{H}_2\text{O(s)}$

İyonik tepkime: $\text{HA(suda)} + \text{Na}^+(\text{suda}) + \text{OH}^-(\text{suda}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{suda}) + \text{A}^-(\text{suda}) + \text{H}_2\text{O(s)}$

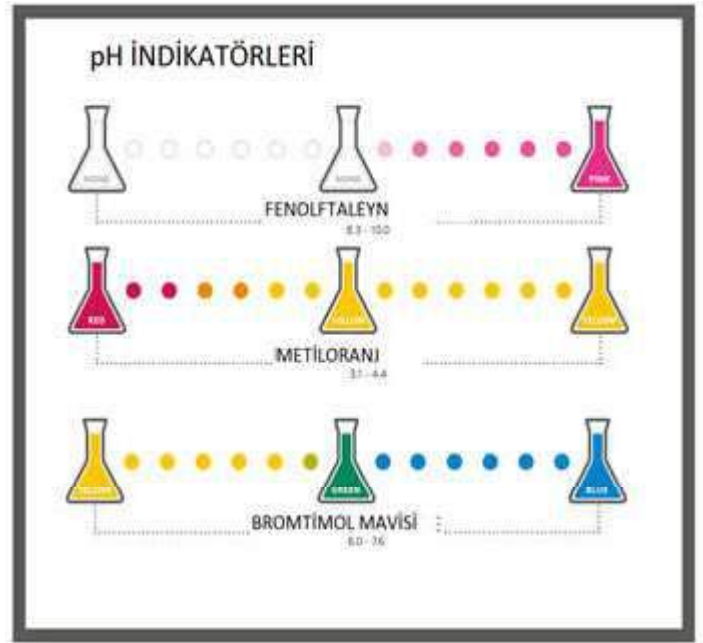
Net tepkime: $\text{HA(suda)} + \text{OH}^-(\text{suda}) \rightarrow \text{A}^-(\text{suda}) + \text{H}_2\text{O(s)}$ Bu tepkime A^- iyonunun (HA 'nın eşlenik bazı) suyla verdiği tepkimenin (hidroliz) tersidir. O halde denge sabiti

$$K = \frac{1}{K_{b(A)}} = \frac{1}{\frac{K_{su}}{K_a}} = \frac{K_a}{K_{su}} = \frac{1,0 \times 10^{-5}}{1,0 \times 10^{-14}} = 1,0 \times 10^9 \text{ olur.}$$

Görüldüğü gibi kuvvetli asit kuvvetli baz tepkimesi için titrasyon tepkimesinin denge sabiti $1,0 \times 10^{14}$ iken asit zayıf olduğunda zayıf asidin K_a değerine bağlı olarak daha düşüktür (10^9). Zayıf asidin K_a değeri 10^{-8} olduğunda titrasyon tepkimesinin denge sabiti (K) değeri 10^6 olup, genel olarak tamlanabilirlik için sınır değer olarak kabul edilmektedir. Denge sabiti bu değerden küçük olduğunda tepkimenin tamlığı yeterli değildir ve titrasyon eğrisinde ani sıçrama bölgesi belirgin değildir. Bu nedenle çok zayıf asitlerin ($K_a < 10^{-8}$) titrasyonu sulu ortamda yapılamaz. Bu asitler, yeteri kadar kuvvetli oldukları bir başka ortamda (susuz ortam) titre edilebilirler.

Titrasyon eğrisinin şekline yani ani sıçramanın büyüklüğüne etki eden ikinci etken titrasyona katılan asit ve bazderişimidir. Derişim ne kadar yüksekse ani sıçrama bölgesi o kadar belirgin olur.

Kuvvetli asit kuvvetli baztitrasyonlarında eşdeğerlik noktasında ortamda su olduğundan (oluşan tuz nötraldir ve pH'ya etki etmediği varsayılır) pH değeri 7'dir. Kuvvetli asit kuvvetli baztitrasyonlarındatitrasyon hatasının en az olması için pH 7 civarında renk değiştiren indikatör (örneğin, bromtimol mavis) kullanılmalıdır. Ancak, kuvvetli asit kuvvetli baztitrasyonlarında eşdeğerlik noktası pH 7'de olmasına karşın, derişim 0,1 M'dan küçük olmadığı sürece pH = 4 civarında (metiloranj) veya pH = 8 civarında (fenolftalein) renk değiştiren indikatörler de önemli bir titrasyon hatasına yol açmadan kullanılabilir.

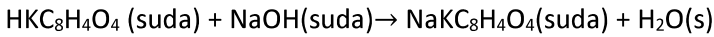


Zayıf asit kuvvetli baztitrasyonlarında eşdeğerlik noktasında ortamda su ve zayıf asidin tuzu oluşur. Oluşan tuzun anyonu zayıf asidin eşlenik bazı olduğundan ortam bazik olup pH değeri 7'den büyüktür. Bu nedenle zayıf asit kuvvetli baztitrasyonlarındatitrasyon hatasının en az olması için pH 8 civarında renk değiştiren indikatör (örneğin, fenolftalein) kullanılmalıdır.

Zayıf baz kuvvetli asit titrasyonlarında ise eşdeğerlik noktasında ortamda su ve zayıf bazın tuzu oluşur. Oluşan tuzun katyonu zayıf bazın eşlenik asidi olduğundan ortam asidik olup pH değeri 7'den küçüktür. Bu nedenle zayıfbaz kuvvetli asittitrasyonlarındatitrasyon hatasının en az olması için pH 4 civarında renk değiştiren indikatör (örneğin, metiloranj) kullanılmalıdır.

2.2. Çözeltilerin ayarlanması

Asit baztitrasyonlarında da diğer titrasyonlarda olduğu gibi derişimi çok iyi bilinen ayarlı (standart) çözeltiler kullanılır. Asit baztitrasyonlarında kullanılan NaOH, HCl gibi maddeler birincil standart kalitesinde değildir ve bu nedenle ayarlanmaları gerekir. Baz çözeltilerinin ayarlanmasında birincil standart kalitesindeki asitler (potasyum hidrojen ftalatvb.), asit çözeltilerinin ayarlanmasında da yine birincil standart kalitesindeki bazlar (sodyum karbonat vb.) kullanılır. Birincil standart maddenin 0,1 mg yaklaşımla tartılmış uygun bir miktarı bir indikatör yanında ayarlanacak çözelti ile titre edilir. Stokiyometrik ilişkiden yararlanarak ayarlanacak çözeltinin derişimi en az 4 anlamlı rakamla hesaplanır. Sodyum hidroksit çözeltisinin potasyum hidrojen ftalatla(FK: 204,22 g/mol) ayarlanmasına ilişkin titrasyon tepkimesi aşağıda verilmiştir:



Eşdeğerlik noktasında;

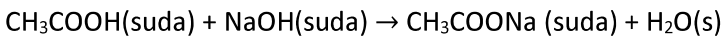
$$\text{mol KHP} = \text{molNaOH}$$

olur.

Bu deneyde sirkede asetik asit tayini yapılacaktır. Sirke, üzümün ve bünyesinde şeker bulunan diğer yaş veya kurutulmuş meyvelerin veya nişastalı ve şekerli maddelere çeşitli ön işlemler uygulanarak elde olunan şıraların önce etil alkol, sonra asetik asit fermentasyonuna uğraması sonucuveya şaraplardan asetik asit fermentasyonu ile elde edilen bir üründür.

Türk standardı olan TS 1880 EN 13188 (Sirke-Tarım kökenli sıvılardan elde edilen ürün-Tarifler, özellikler, işaretleme) standardına göre meyve sirkelerindeki toplam asitlik, asetik asit cinsinden 1000 mL'de 50 g'dan (% 5(m/v)) az olmamalıdır. Sirkedeki asetik asit oranı sirkenin kalitesinin bir ölçüsü olup, ürünün standartlara uygunluğunun belirlenmesinde ölçülmesi gereken bir değişkendir. Asetik asit, bir zayıf asit olup K_a değeri 25 °C'ta $1,8 \times 10^{-5}$ 'tir. Asetik asit zayıf asit olduğundan dolayı bir kuvvetli baz iletitasyonunda eşdeğerlik noktasında $\text{pH} > 7$ 'dir.

Asetik asit tayininde uygulanan titrasyon tepkimesi aşağıdaki gibidir:



Titrasyonda harcanan NaOH'ninmol sayısı sirkedeki asetik asidin mol sayısına eşittir.

3. Deney

3.1. Cihaz ve malzemeler

- Genel laboratuvar cihaz ve malzemeleri
- Analitik terazi, 0,1 mg yaklaşımla tartım yapabilen
- Pipet, 25 mL'lik tek işaretli
- Büret, 50 mL'lik 0,1 mL taksimatlı
- Erlen, 250 mL'lik

3.2. Reaktifler

- Saf su
- Sodyum hidroksit (NaOH), katı, analitik saflıkta

- Fenolftaleinindikatör çözeltisi, 1 g fenolftalein 100 mL küttelece %95'lik etanolde çözülür.
- Potasyum hidrojen ftalat ($\text{HKC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), katı, analitik saflıkta (FK: 204,22 g/mol)

3.3. İşlem

3.3.1. Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması ve Ayarlanması

3.3.1.1. Yaklaşık 0,1 M NaOH çözeltisinin hazırlanması

Yaklaşık 1,0 g katı NaOH tartılarak 250 mL'lik bir ölçülü balona aktarılır ve bir miktar su ilave edilerek çözülür. Hacim su ile 250 mL'ye tamamlanır.

3.3.1.2. NaOH çözeltisinin KHP ile ayarlanması

1. 250 mL NaOH çözeltisi temiz ve kuru 400 mL'lik bir behere alınır. Saat camı ile kapatılır.
2. Bu çözeltiden yaklaşık 5 mL kullanılarak büret 3 kez yıkanır.
3. Büret NaOH çözeltisiyle sıfır işaretinin biraz üzerine kadar doldurulur ve düşey olarak kısıpça spora tutturulur.
4. Büretteki NaOH çözeltisi küçük bir behere damla damla boşaltılarak büret ucundaki hava kabarcıkları uzaklaştırılır. Sonra, NaOH çözeltisi düzeyi $\pm 0,02$ mL yaklaşımla okunur ve bu değer ilk baz okuması olarak veri çizelgesine kaydedilir. (NaOH düzeyinin tam 0,00 mL işaretinde olmasına gerek yoktur. Burada önemli olan bu ilk hacmin virgülden sonra iki basamaklı olarak kaydedilmesidir)
5. 250 mL'lik bir erlen analitik teraziye yerleştirilerek terazinin göstergesi sıfıra ayarlanır. Erlene 0,5– 0,7 g of potasyum hidrojen ftalat (KHP; $\text{HKC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) konur ve 0,1 mg yaklaşımla kütlesi okunur. KHP kütlesi veri listesine kaydedilir.
6. KHP'nin tümü erlene 50 mL saf su ilave edilerek ve bir cam çubukla karıştırarak çözülür (gerekirse tüm katıyı çözmek için biraz ısıtılır).
7. Erlenindeki KHP çözeltisine 3 - 4 damla fenolftaleinindikatör çözeltisi ilave edilir.
8. İndikatör içeren asit çözeltisi bürete doldurulmuş olan NaOH çözeltisiyle çözeltinin rengi soluk pembe oluncaya kadar titre edilir. Soluk pembe renk 45 – 60 s kadar kaybolmamalıdır. Çözeltinin renksiz olmasıyla soluk pembe olması arasında sadece bir damla fark olmalıdır. Eğer daha fazla baz ilave edilmişse (bu dönüm noktasının geçildiği anlamına gelir) çözelti atılır ve titrasyon yeniden yapılır. Erlenin altına beyaz bir kâğıt konulması renk belirlemesini kolaylaştırabilir.
9. Uygun dönüm noktasına ulaşıldığında son NaOH çözeltisi hacmi $\pm 0,02$ mL yaklaşımla okunur.
10. Erlen içeriği çeker ocaktaki atık kabına boşaltılır.
11. Madde 4'ten 10'a kadar olan işlemler tekrarlanarak ikinci bir titrasyon yapılır.
12. İki titrasyon sonucundan NaOH derişimi molarite cinsinden hesaplanır. Eğer birinci ve ikinci titrasyondan hesaplanan baz derişimleri arasındaki fark 0,005 M'dan daha fazla ise üçüncü bir titrasyon yapılır. Derişim 0,005 M'dan fazla değişmemelidir.

3.3.2. Asetik Asit Tayini

Darası alınmış 50 mL'lik bir behere alınan yaklaşık 25 mL sirke örneği 0,1 mg yaklaşımla tartılır ve beher suyla yıkanarak asidin tamamı 250 mL'lik bir



ölçülü balona aktarılır. Ölçülü balona su ilave edilerek hacim 250 mL'ye tamamlanır. Bu çözeltiden bir büretle 50 mL'lik sirke örneği bir başka 250 mL'lik erleneye alınır. Çözeltiye 1-2 damla fenolftalein indikatörü çözeltisi damlatılır (Soldaki resim). Çözeltinin rengi renksizden soluk pembe rengine dönünceye kadar ayarlı NaOH çözeltisi ile titre edilir (ortadaki ve sağdaki resim). Harcanan baz hacmi belirlenir. Bu titrasyon işlemi en az iki defa tekrarlanır. Titrasyonda harcanan baz çözeltisi hacimlerinden yararlanarak sirkedeki asit içeriği kütlece yüzdeasetik asit (CH_3COOH) cinsinden hesaplanır.

4) Notlar

1) NaOH çözeltisinin ayarlanmasında KHP yerine analitik saflıkta birincil standart kalitede oksalik asit ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de kullanılabilir. Bu durumda stokiometrinin farklı olduğuna (1 mol asit için 2 mol baz harcanır) dikkat edilmelidir.

5) Sorular:

- 1) Asetik asit tayinini, tepkimeler halinde yazınız.
- 2) Asetik asit, hidroklorik asit karışımının sodyum hidroksitle tayininde önce hangi asidin tepkimeye gireceğini tepkime tamlığı üzerinden açıklayınız.
- 3) Bir NaOH çözeltisini ayarlamak için 0,1021 g KHP tartılarak, beherde 50 mL saf suda çözülüyor. Çözelti erlene alınarak üzerine 3 damla fenolftalein çözeltisi konuyor. Bu çözeltinin NaOH ile titrasyonunda 20,2 mL NaOH harcanıyor. Aynı işlem aynı miktar KHP ile 2 kez daha tekrarlanıyor. Bu titrasyonlarda 19,8 mL ve 20,0 mL NaOH harcanıyor. NaOH çözeltisinin molar derişimi nedir?
- 4) 3. Numaralı soruda hazırlanan NaOH çözeltisi kullanılarak bir sirke örneğinden alınan 50 mL numune suyla 1000 mL'ye tamamlanıyor. Bu çözeltiden alınan 50 mL'lik kısım, 3 damla fenolftalein eklenerek titre ediliyor. Titrasyonda 35,0 mL NaOH harcanıyor. Sirke çözeltisinin yoğunluğu 1,01 g/mL olduğuna göre, Sirkedeki asetik asidin kütlece yüzdesi nedir? Bu sirkedeki Asetik asit yüzdesini TS 1880 standardıyla karşılaştırınız.

6) Kaynaklar

- [1] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, Fundamentals of Analytical Chemistry, 8. Edition, 2004. Çeviri editörleri: E. Kılıç, H. Yılmaz. Analitik Kimya Temel İlkeler. 8. Baskı.
- [2] D.C. Harris, Nicel Kimyasal Analiz, 8. Baskı, 2015, Çeviri Editörü : A. R. TÜRKER, Palme Yayıncılık.
- [3] TS 1880 EN 13188, Türk Standartları Enstitüsü.

RAPOR: Hesaplama ve sonuçların gösterilmesi

NaOH çözeltisinin gerçek molaritesi ve sirkeadaki asetik asidin kütlece yüzdesi aşağıdaki veri çizelgesi kullanılarak hesaplanır ve sonuç 4 anlamlı rakamla rapor edilir, deney sonunda doldurulup ilgili asistana verilir.

NaOH çözeltisinin ayarlanması için verilerin çizelgesi

	Titrasyon 1	Titrasyon2	Titrasyon3
KHP'nin kütlesi	_____g	_____g	_____g
Başlangıç büret okuması	_____mL	_____mL	_____mL
Son büret okuması	_____mL	_____mL	_____mL
Harcanan NaOH hacmi	_____mL	_____mL	_____mL
NaOHmolaritesi	_____M	_____M	_____M

NaOH'nin ortalama molaritesi _____

Sirkede asetik asit tayini için verilerin çizelgesi

	Titrasyon 1	Titrasyon2	Titrasyon3
Sirkenin kütlesi	_____g	_____g	_____g
Başlangıç büret okuması	_____mL	_____mL	_____mL
Son büret okuması	_____mL	_____mL	_____mL
Harcanan NaOH hacmi	_____mL	_____mL	_____mL
Sirkedeki asetik asit miktarı	_____mg	_____mg	_____mg

Asetik asidin ortalama kütlesi, (mg) _____

10. MOHR YÖNTEMİ İLE KLORÜR TAYİNİ

Deneyin Amacı

Tuz kimyasal olarak sodyum klorür (NaCl) formunda bulunur. Bu deneyde amaç, belirli miktardaki NaCl'nin, normalitesi belli olan AgNO_3 çözeltisi ile titre edilerek, yapısındaki klorür miktarının saptanmasıdır.

Deneyin Teorisi

Mohr yöntemi ile; bromür, klorür ve siyanür miktarları, kromat indikatörü kullanılarak ve gümüş nitratla titrasyon edilerek tayin edilebilirler. Titrasyon işleminde dönüm noktası, kırmızı renkli Ag_2CrO_4 'ın meydana gelmesinden anlaşılabılır. Bu reaksiyonda indikatör vazifesini gören madde, yine az çözünen renkli bir tuzdur.

Kromat indikatörünün ortamda oldukça sınırlı oranlar içerisinde bulunması gerekir. Çünkü, sarı renkli kromat iyonunun konsantrasyonu büyük olursa, çözeltinin sarı rengi, dönüm noktasını gösterecek olan kırmızı çökeleğin rengini maskeler. Bu nedenle, 100ml çözeltide 0,05 gramdan fazla potasyum kromat bulunmamalıdır.

Titrasyon işlemi pH'a büyük ölçüde bağlıdır. pH'ın düşmesi, gümüş kromatın çözünürlüğünü arttırdığından, yükselmesi de gümüşü oksit halinde çöktürdüğünden zararlıdır. Bu nedenle pH 6,5-10 arasında çalışmak en uygundur.

Deneyin Yapılışı

Klorür içeren çözelti, ayarlı $\text{AgNO}_3\text{CrO}_4$ indikatörlüğü altında titre edilir.

1. Yaklaşık 8,5 gram AgNO_3 tartılır ve renkli bir şişede 500 ml saf suda çözülür, iyice çalkalanır.

2. Analitik saflıktaki NaCl'den bir numune kabına yaklaşık 5 gram alınır. Etüvde 110°C 'de bir saat süre ile kurutulur. Bu örnekten duyarlı olarak 5,25 gram dolayında üç tartım alınır ve 250 ml'lik erlenlere aktarılır.

3. Örneklerden biri alınır ve 50 ml saf suda çözülür. İçine 0,1 M K_2CrO_4 çözeltisinden 2 ml eklenir. Bir büretteki ayarlanacak AgNO_3 çözeltisi ile kırmızı portakal renk oluşuncaya kadar titre edilir. Büretten harcanan AgNO_3 miktarı okunur. Gümüş nitratın normalitesi aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanır.

$$N_{\text{AgNO}_3} = \frac{\frac{\text{tartılan NaCl (g)}}{58,443} \times 1000}{V_{\text{AgNO}_3}}$$

İşlem öteki iki örnek ile tekrarlanır. Her üç titrasyonun sonuçlarının ortalaması alınarak AgNO_3 çözeltisinin normalitesi bulunur.

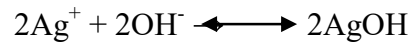
4. Çözünür klorür tuzu örneği etüvde 110°C de bir saat süre ile kurutulur. Bu örnekten 0,2 – 0,3 gram dolayında dikkatle üç tartım alınır, 250 ml’lik erlenlere aktarılır ve her biri 50 ml saf suda çözülerek üzerlerine 0,1 M K_2CrO_4 çözeltisinden 2 ml (veya % 5’lik K_2CrO_4 çözeltisinden 1 ml) eklenir. Daha sonra ilk olarak örneklerden biri büretteki ayarlı AgNO_3 ile kırmızı - portakal renk oluşuncaya kadar titre edilir. Harcanan AgNO_3 miktarı büretten okunur. Örnekteki klorür miktarı hesaplanır.

$$\% \text{Cl} = \frac{N_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3} \times 35,453 \times 10^{-3}}{\text{örnek (g)}} \times 100$$

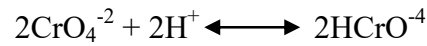
İşlem öteki iki örnek ile tekrarlanır. Her üç titrasyonun sonuçlarının ortalaması alınarak örnekteki klorür yüzdesi bulunur.

Deney Notları

- Bu tayinde kullanılan saf suyun klorür içerip içermediği kontrol edilmelidir.
- Analiz çözeltisi nötral olmalıdır. Çünkü bazik ortamda



gereğince gümüş oksit çöker. Asidik ortamda ise



gereğince indikatör olarak eklenen kromatin bir kısmı bikromata dönüşerek derişimi azalır. Bu da dönüm noktasının görülmesini güçleştirir. Ortamı nötral yapmak için çözeltiye 1–2 damla fenolftaleyn damlatılır. Kırmızı renk oluşmazsa (ortam bazik değilse) 1 M NaOH ’ten damla damla eklenerek kırmızı renk oluşturulur. Daha sonra 0,2 M HNO_3 ten damla damla indikatörün kırmızı rengi kayboluncaya kadar eklenir.

- Bu yöntemle klorür tayini şu ortamlarda yapılamaz.
 - a) Nötral ortamda gümüşle çökelti veren anyonlar bulunduğunda (Br^- , I^- , AsO_2^- , S^{2-} , PO_4^{3-} gibi)
 - b) Gümüşü indirgeyecek indirgenler bulunduğundan (Fe^{+2} gibi)
 - c) Kromatla çökelek veren katyonlar bulunduğunda (Pb^{+2} , Ba^{+2} gibi)
 - d) Klorürle kararlı kompleks veren katyonlar bulunduğunda (Cd^{+2} , Hg^{+2} gibi)
 - e) Dönüm noktasının görülmesini engelleyici renkli katyonlar bulunduğunda (Cu^{+2} - Ni^{+2} gibi)
 - f) Nötral ortamda bazik klorürleri halinde çökelek veren katyonlar bulunduğunda (Bi^{+3} , Sn^{+2} gibi)
- Yöntem klorun, klorür dışında öteki şekilleri için (klorat, perklorat gibi) kullanılmaz. Bunlar bazı işlemlerden sonra klorüre dönüştürüldükten sonra tayin edilebilir.
- Yöntem gümüş tayini için de kullanılabilir. Bunun için gümüş örneğine belli miktarda, gerekenden biraz fazla ayarlı NaCl çözeltisi eklenir. Klorürün aşırısı ayarlı AgNO_3 ile geri titre edilir.

Sorular

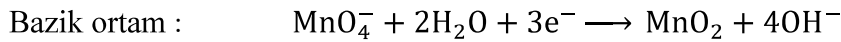
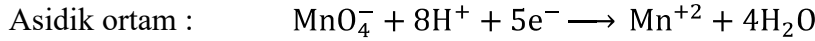
1. Mohr yöntemi kısaca açıklayınız.
2. Deneyde kullanılacak olan analiz çözeltisi hangi nedenlerden dolayı nötral olmalıdır?
3. Klorür tayini hangi ortamlarda yapılmaya uygun değildir?
4. Bu yöntem ile gümüş tayini nasıl yapılır?
5. 0,2 g çözünür klorür tuzu örneği içeren çözelti içerisine 0,1M K_2CrO_4 çözeltisinden 2 mL eklenmiş ve 0,1N AgNO_3 çözeltisinin toplam sarfiyatı 20 ml olarak belirlenmiştir. %Cl'yi hesaplayınız.

REDOKS TİTRASYONLARI

Analit ve titrant arasında gerçekleşen indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarına dayanan titrasyonlara redoks titrasyonları adı verilir.

PERMANGANOMETRİ

Standart çözelti olarak potasyum permanganat (KMnO_4) kullanılan titrasyonlara ise permanganometri denir. MnO_4^- asidik ve bazik ortamda farklı yarı reaksiyonlar verir ve bunlar aşağıdaki gibidir.



Bu laboratuvar kapsamında permanganometrik titrasyonlar asidik ortamda gerçekleştirilecektir.

Permanganometrik titrasyonlarda indikatör kullanmaya *gerek yoktur*. MnO_4^- çözeltisi koyu mor renge sahiptir fakat indirgenme ürünü olan Mn^{+2} renksizdir. Erleninde pembe-mor rengin oluşması, çözeltide permanganatı mangan katyonuna indirgeyen türün tükendiğini, çözeltiye eklenen MnO_4^- 'nin indirgenmeden kaldığını, yani reaksiyonun dönüm noktasını gösterir. Bu nedenle, KMnO_4 bir otoindikatördür.

0.02 M 1 L KMnO_4 Çözeltisinin Hazırlanması

0.02 mol KMnO_4 'e karşılık gelen kütlenin 0.1-0.2 g kadar fazlası (3.2605-3.3605 g) tartılarak bir beher içerisine konulur. (KMnO_4 : 158.032 g/mol)

Behere 400-500 mL saf su eklendikten sonra katı, cam bir bagetle karıştırılarak çözülür. Çözünen kısım 1 L'lik balon jojeye aktarılır. Çözünmeyen kısmın üzerine 100-200 mL saf su eklenerek bagetle karıştırılır ve çözünen kısım aynı balon jojeye aktarılır. Beherdeki tüm KMnO_4 çözünene kadar bu işlem tekrar edilir. (*Dikkat! Toplam hacmin 1 L'yi geçmemesine dikkat ediniz.*) Balon joje 1 L işaretine kadar distile suyla tamamlanıp çalkalanarak KMnO_4 'ün tamamının çözündüğünden emin olunur. Çözelti koyu renkli şişeye konularak 1 hafta karanlıkta bekletilir.

1 hafta sonra KMnO_4 çözeltisi cam pamuğundan süzülerek temiz bir koyu renkli şişeye aktarılır ve karanlıkta saklanır.

KMnO_4 Çözeltisinin Ayarlanması

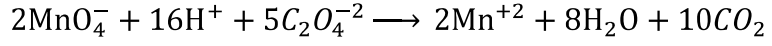
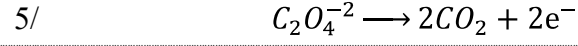
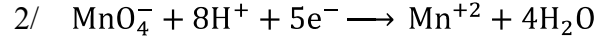
Denevin yapılışı:

0.1-0.2 g civarında çift tartım yöntemi ile hassas olarak tartılmış okzalik asit ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) bir erlen içinde yaklaşık 100 mL distile su ile çözülür. Üzerine 10 mL $\frac{1}{2}$ oranında seyreltilmiş H_2SO_4 eklenir (Asit çözeltisi öğrencilere hazır olarak verilecektir). Erlen önce amyant tel üzerinde yaklaşık 3-4 dakika kaynatılmadan ısıtılır sonra elle rahat tutulacak sıcaklığa gelene kadar soğutulur.

Erlendeki çözelti KMnO_4 ile kalıcı pembe renk elde edilinceye kadar titre edilir.

Bankodaki her öğrenci titrasyon yaparak KMnO_4 molaritesini hesaplar. Sonuçlar görevli asistana gösterilerek uygun değerler üzerinden ortalama değer hesaplanır.

Reaksiyon denklemi:



Hesaplamalar:

Öncelikle titrasyon sırasında kullanılan okzalik asitin mol sayısı aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir. ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 126.07 g/mol)

$$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}$$

$$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

Reaksiyon denklemine göre:

5 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

2 mol KMnO_4 ile reaksiyona girerse

$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$

x mol KMnO_4 ile reaksiyona girer.

Titrasyonda harcanan KMnO_4 'ın mol sayısı ($x = n_{\text{KMnO}_4}$) kullanılarak KMnO_4 'ün molaritesi hesaplanır.

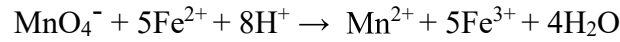
$$M_{\text{KMnO}_4} = \frac{x}{V_{\text{KMnO}_4}}$$

FeSO₄ TAYİNİ

Deneyin yapılışı:

Bu deneyde Fe⁺² iyonu sülfürik asitli ortamda permanganat iyonu ile kantitatif olarak Fe⁺³ iyonuna yükseltgenir. Balonjojede verilen 20 mL FeSO₄ numunesi distile su ile 100 mL'ye seyreltilir ve iyice karıştırılır. Balonjojeden alınan 25 mL'lik seyreltik numune bir erlene alınır ve üzerine 10 mL ½ oranında seyreltilmiş H₂SO₄ eklenir. 50-100 mL saf su eklendikten sonra standart KMnO₄ çözeltisi ile kalıcı pembe renge kadar titre edilir.

Reaksiyon denklemi:



Hesaplamalar:

Asıl numunedeki demir sülfat konsantrasyonu g/L cinsinden hesaplanacaktır. (M_{FeSO₄} = 152 g/mol)

Titrasyon sırasında harcanan KMnO₄'ün mol sayısı, titrasyonda harcanan KMnO₄ ün hacmi ve KMnO₄'ün molaritesi kullanılarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$n_{\text{KMnO}_4} = M_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4}$$

Reaksiyon denklemine göre:

1 mol KMnO₄ 5 mol FeSO₄ ile reaksiyona girerse

n_{KMnO_4} x mol FeSO₄ ile reaksiyona girer.

Bu orantıdan seyreltilmiş numunedeki FeSO₄'ın mol sayısı ($x = n_{\text{FeSO}_4}$) hesaplanır ve x 'ten hareketle seyreltilmiş numunenin molaritesi hesaplanır:

$$M_{\text{FeSO}_4} = \frac{x}{V_{\text{FeSO}_4}}$$

Ardından seyreltilmiş numunenin molaritesi, seyreltme faktörü ile çarpılarak asıl numunenin molaritesi (M_{numune}) hesaplanabilir.

$$M_{\text{numune}} = M_{\text{FeSO}_4} \times \text{SF}$$

Son olarak asıl numunenin konsantrasyonunu g/L cinsine çevirebilmek için molaritesi molekül ağırlığıyla çarpılır:

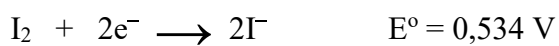
$$C(\text{g/L}) = M_{\text{numune}} \times 152$$

SODYUM TİYOSÜLFAT ÇÖZELTİSİ İLE BAKIR TAYİNİ

İyodometrik Titrasyonlar

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

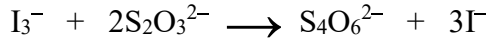
İyot bilindiği gibi yükseltgen bir maddedir ve karşısındakini yükseltirken kendisi de iyodür iyonuna indirgenir.



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



İyot çözeltisi hazırlanırken ortamdaki iyodürün konsantrasyonu oldukça yüksek olmalıdır. İyodun E° yükseltgenme potansiyeli birçok maddenin yükseltgenme potansiyeli arasında olduğundan, MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, H_2O_2 , Ce^{4+} , IO_3^- gibi iyonlar asidik ortamda iyodürü iyoda yükseltgerken, $S_2O_3^{2-}$, HSO_3^- , H_3AsO_3 , H_2S , Sn^{2+} gibi iyonlar ve moleküller de nötral ortamda iyodu iyodüre indirger. İyodun veya triiyodürün (I_3^-) tiyosülfatla verdiği reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Yukarıda da bahsedildiği gibi iyotla ilgili tayinlerde iki metot vardır:

1. Direkt metot
2. Endirekt metot

3.7.1. Direkt Metot

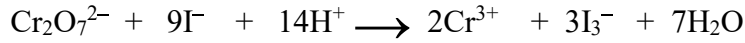
Bu metotta reaktif olarak doğrudan iyot çözeltisi kullanılır. Reaksiyon süresince damlatılan iyot çözeltisindeki iyodun koyu esmer rengi kaybolur. Reaksiyon sonunda ise (madde tamamen yükseltgendikten sonra) son damla çözeltiyi sarıya boyar ve bu şekilde titrasyon sonu gözlenir. Ancak bu zayıf bir renk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

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

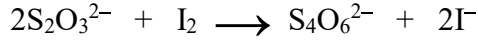
3.7.2. Endirekt Metot

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



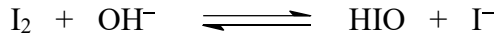


reaksiyonları örnek verilebilir. Ortama bol miktarda KI ilâve edildiğinden I^- 'ün bir kısmı, tayini yapılacak yükseltgen maddeye eşdeğer miktarda yükseltgenir, bir kısmı da ortamda kalır. Böyle reaksiyonlarda açığa çıkan iyot ayarlı tiyosülfat çözeltisiyle titre edilir. Tiyosülfatla ortamda açığa çıkan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

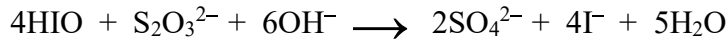


reaksiyonu meydana gelir. Reaksiyon en iyi zayıf asitli (asetik asit) ortamda cereyan eder. Ancak bu her zaman mümkün olmaz. Çünkü bazı maddelerin (permanganat, kromat gibi) indirgenmesi kuvvetli asidik ortamda yapılır. Böyle bir ortamda tiyosülfatın bir kısmı H_2SO_3 haline dönüşerek bozunur. Ortamda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

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



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



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

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

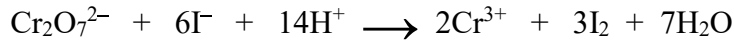
3.7.3. 0,1M Sodyum Tiyosülfat Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması

Tiyosülfat çözeltisi sodyum tiyosülfattan hazırlanır. Genellikle pentahidratı ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) halinde bulunan bu madde, kolaylıkla su kaybettiğinden ve bakteriyel bozunmaya uğradığından, primer standart olarak pek kullanılmaz. Onun için başka bir primer standarda veya çözeltiye karşı ayarlanması gerekir. Bu amaçla kullanılan başlıca standartlar $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KIO_3 ve saf bakırdır. Kullanılan başlıca

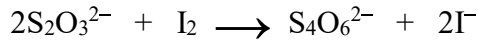
çözeltiler ise KMnO_4 ve I_2 çözeltileridir. Gerek potasyum bikromat ve gerekse potasyum iyodat hem sıcaklığa dayanıklıdır hem de higroskopik değildir.

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

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



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



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

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

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

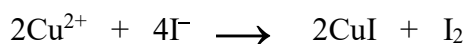
$$\text{Bikromatın mmol sayısı} = 0,1223 / 0,29454 = 0,4152 \text{ mmol}$$

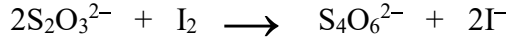
$$\text{Tiyosülfatın mmol sayısı} = 0,4152 \text{ mmol} \times 6 = 2,4913 \text{ mmol (stokiometrik oranlardan)}$$

$$\text{Tiyosülfatın molaritesi, M} = 2,4913 \text{ mmol} / 22,3 \text{ mL} = \mathbf{0,1117 \text{ molar}}$$

3.7.4. İyodometri ile Bakır Tayini

İyodometri ile bakır tayininde temel reaksiyonlar;





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

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



$$.... \text{ mg } Cu^{2+} = (V_{S_2O_3^{2-}} \times M_{S_2O_3^{2-}}) \text{ mmol} \times (63,54 \text{ mg}) / 1 \text{ mmol } Cu^{2+}$$

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

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

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

3.7.5. İyodimetri ve İyodometride Dikkat Edilmesi Gereken Bazı Hususlar

1. Titrasyonlar soğukta yapılır. Aksi halde,

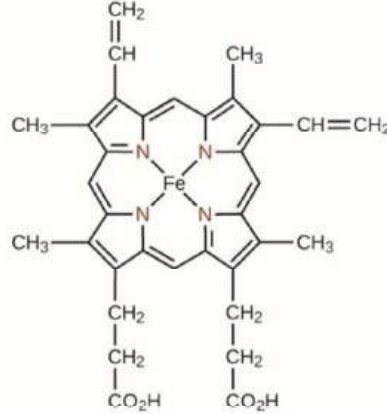
- İyodun buharlaşması artar,
- Oksijenle iyodür arasındaki reaksiyon hızlanır ve iyot açığa çıkar.
- Nişasta indikatörünün rengi zayıflar ve dönüm noktasının tayini zorlaşır.
- Nişasta indikatörü iyodun büyük kısmı titre edildikten sonra ortama ilâve edilir. Çünkü, Erken ilâve edildiğinde, nişasta uzun süre asitli ortamda kalacağından hidroliz olur ve indikatör olma özelliğini kaybeder.
- Nişasta iyot ve iyodürle fazlaca kompleks verir ve iyodun titrasyonu güçleşir. Renk kaybolur ve tekrar oluşur.

2. İyodometrik titrasyon devamlı karıştırarak veya çalkalayarak yapılır.

KOMPLEKSOMETRİK TİTRASYONLAR

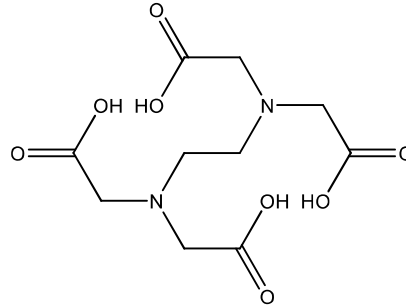
Bir veya birkaç merkez atomu ile buna bağlanmış ligantların oluşturduğu yapılara kompleks adı verilir. Merkez atom sayısına göre komplekslere mononükleer (tek çekirdekli) veya polinükleer (çok çekirdekli) adı verilir.

Bir ligant elektron vericisi olan birden fazla grup içeriyorsa bu gruplar aynı merkez atomu ile koordinasyon yapabilir ve sonuçta halka kapanması ile oluşan şelat kompleksleri oluşur. Buna örnek olarak demir merkez atomuna halka kapanması ile şelat oluşturan protoporfirin verilebilir. Bu şelat “heme” olarak adlandırılır ve globin ile birlikte hemoglobini oluşturur.



Heme'nin (protoporfirin + Fe⁺²) molekül formülü

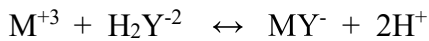
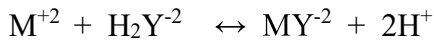
EDTA TİTRASYONLARI



EDTA (Etilen Diamin Tetra Asetik asit)

EDTA +2 ve +3 değerlikli iyonlarla 1:1 mol oranında birleşmiş kompleksler oluşturur. EDTA ikisi azot atomları üzerinde ve dördü karboksil atomları üzerinde bulunan altı ortaklanmamış elektron çiftini kullanarak metallerle altı dişli (hekzadentat) kompleksleri oluştururlar.

EDTA suda çözünen sodyum tuzları halinde piyasada satılmaktadır. Bu durumda kapalı formülü Na₂H₂Y.2H₂O şeklinde gösterilir. Kompleks yaptığı merkez atomunun yükü ne olursa olsun 2H⁺ açığa çıkar.



EDTA titrasyonlarında metal indikatörleri kullanılır. Bu indikatörlerin renk değıştirmesi ortamda metal bulunmasına bağılı olduğı için böyle adlandırılırlar. Eriokrom siyahı T, müreksid, pirokateşol viyole, variamin mavisi B, ksilenol turuncusu, hızlı sülfon siyahı F metal indikatörlerine örnek olarak verilebilir.

EDTA İLE KOMPLEKSOMETRİK Ca^{+2} TAYİNİ

Denevin yapılışı:

Balonjojedeki numune 100 mL'ye tamamlanır ve içerisinde bullu pipetle alınan 20 mL'lik kısım erlene aktarılır.

Üzerine 10 mL pH 10 tamponu ve 50 mL civarında saf su eklenir.

2 damla Eriokrom siyahı T indikatörü ilave edildiğinde bu indikatör erlende bulunan kalsiyum katyonu ile kırmızı renkli bir kompleks oluşturur.

Bu kompleks EDTA ile titre edildiğinde, EDTA kalsiyum ile kompleks oluşturmaya ve indikatör de serbest kalmaya başlar. Kırmızı rengin mavi renge dönmesi reaksiyonun bittiğini ve tüm kalsiyumun EDTA ile kompleks oluşturduğunu gösterir. Böylece çözelti serbest haldeki Eriokrom siyahı T'nin mavi rengini almıştır.

Hesaplamalar:

Asıl numunedeki kalsiyum konsantrasyonu g/L cinsinden hesaplanacaktır. ($\text{MA}_{\text{Ca}^{2+}} = 40 \text{ g/mol}$)

Öncelikle kompleks oluşturan EDTA'nın mol sayısı, EDTA'nın molaritesi ve titrasyonda harcanan EDTA'nın hacmi kullanılarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$n_{\text{EDTA}} = M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}}$$

Reaksiyon denklemine göre:

1 mol EDTA 1 mol Ca^{+2} ile kompleks oluşturursa

n_{EDTA} x mol Ca^{+2} ile kompleks oluşturur.

Bu orantıdan seyreltilmiş numunedeki Ca^{+2} 'un mol sayısı ($x = n_{\text{Ca}^{+2}}$) hesaplanır ve x'ten hareketle seyreltilmiş numunenin molaritesi hesaplanır:

$$M_{\text{Ca}^{+2}} = \frac{x}{V_{\text{Ca}^{+2}}}$$

Ardından seyreltilmiş numunenin molaritesi seyreltme faktörü ile çarpılarak asıl numunenin molaritesi (M_{numune}) hesaplanabilir.

$$M_{\text{numune}} = M_{\text{Ca}^{+2}} \times \text{SF}$$

Son olarak asıl numunenin konsantrasyonunu g/L cinsine çevirebilmek için molaritesi molekül ağırlığıyla çarpılır:

$$C(\text{g/L}) = M_{\text{numune}} \times 40$$