MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYIN NO : 476
FEN EDEBİYAT FAKÜLTESİ YAYIN NO : 14

KALİTATİF ANALİZ YÖNTEMLERİ

Çeviren ve Derleyen :
Doç.Dr. Mine ENGİNÜN

Marmara Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü Biyokimya Anabilim Dalı Başkanı

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYIN NO: 476
FEN - EDEBİYAT FAKÜLTESİ YAYIN NO: 14

KALİTATİF ANALİZ YÖNTEMLERİ

Çeviren ve Derleyen

Doç.Dr. MİNE ENGİNÜN
Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü Biyokimya Anabilim Dalı Başkanı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

1989 - İstanbul

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ISBN 975 - 400 - 020 - 4

Marmara Üniversitesi
Teknik Eğitim Fakültesi
Döner Sermaye İşletmesi
Matbaa Biriminde Basılmıştır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÖNSÖZ

Kalitatif analiz yöntemleri üzerinde yayınlanmış birçok yerli ve yabancı kitap vardır. Hemen her analitik kimya kitabı katyon ve anyon gruplarının genel reaksiyonlarını, analiz yöntemlerini ve reaktiflerini içerir. Ancak analitik kimyaya yeni başlıyan öğrencilere yine de her laboratuvar sorumlusu föy verme gereğini duymaktadır çünkü deneyimsiz öğrenciler hangi reaktiften ne kadar ve hangi konsantrasyonlarda kullanmaları gerektiğini, kısıtlı laboratuvar saatleri içinde tayinde güçlük çekmektedirler.

William Lloyd EVANS, Alfred Benjamin GARRETT ve Harry Hall SISLER'in Ginn and Company (New-York) tarafından 1957 yılında basılmış "Semimicro Qualitative Analysis" isimli kitabı, katyon ve anyon gruplarının ayrılması ve bu gruplardaki elementlerin tayini için ayrıntılı reçeteleri kapsayan bir laboratuvar kitabıdır. Kendi öğrencilik yıllarında kullanıdığım ve bana kalitatif analizi öğreten ve sevdiren bu kitabı ilk defa 1984-1985, 1985-1986 yılları arasında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya I laboratuvarlarında öğrencilerimin kullanmaları için özetliyerek çevirdim ve teksir olarak dağıtım. Bu kitap genelde sadece anorganik reaktiflerle yaygın katyon ve anyonların analizini kapsamaktadır. Kalitatif analize yeni başlıyanlar için ideal bulduğum bu kitaptan özetliyerek çevirdiğim kısma, organik reaktiflerle yapılan analizlerin belli başlılarını ve "Nadir" elementlerin reaksiyon ve sistematik analizlerini, Artur I. VOGEL'in Longmans Green and Co. Ltd. (London) tarafından 1964 yılında yayınlanmış olan "A Text of Marco and Semimicro Qualitative Inaroganic Analysis" isimli kitabından çevirerek ilave etmemdeki amaç bu derlemenin kimya öğrencilerine üst sınıflarda ve mezuniyet sonrası genel anorganik analitik laboratuvar çalışmalarında da faydalı olmasını sağlamaktadır.

Her kimya öğrencisinin öncelikle kimyasal elementlerin simgelerini, oksidasyon hallerini, kimyasal ve fiziksel özelliklerini bilmesi, kimyasal reaksiyonlarını anlaması ve kimyasal reaksiyon denklemlerini kimyasal gerçeklere uygun olarak doğru yazabilmesi gerekir. Bu ezberleme ile olabilecek bir iş değildir. Öğrencinin kimyanın mantığını anlaması gerekir. Temel bilgiler, bu kitapta verilen ön denemelerin yapılmasıyla kolayca özümlenir. Kimya öğrencilerine tavsiyem zaman kazanmak için ön denemeleri yapmadan, katyon ve anyon blok analiz özetlerinde belirtilen notları okumadan kalitatif analiz deneylerini yapmaya kalkışmamalarıdır. Bu kendilerine zaman kazanmak yerine zaman kaybettirdiği gibi hatalı analizle de sonuçlanır.

Bu kitabın, kimya öğrencilerine başarılı olmalarında yardımcı olmasını dilerim.

24 Ocak 1989, İstanbul.

Doç.Dr. Mine Enginün
Marmara Üniversitesi
Fen - Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü, Biyokimya
Anabilim Dalı Başkanı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ 3

GİRİŞ : Kalitatif Analizin Tanımlanması; Laboratuvarda yapılacak deneylerin özeti; Tiyoasetamid'ten H_2S eldesi 23

BÖLÜM I. KATYONLAR

I.1. Demonstrasyon deneyi: Katyonların kimyasal davranışları 25

I.2. Katyonların gruplandırılması için kullanılan analiz yönteminin blok özeti .. 28

I.3. Metallerin analitik sınıflandırılması 29

I.4. Grup I Katyonları: Gümüş; Cıva (I); kurşun, iyonları .....

(a) Teorik bilgiler 30

(b) Ön Denemeler 31

I.4.1 Kurşun İyonu:

(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: Cl^- iyonu ile reaksiyon; $PbCl_2$ ün çözünürlüğü; derişik klor iyonlu çözeltilerdeki reaksiyon 31

(b) Konformasyon reaksiyonları: $SO_4^=$, $CrO_4^=$ iyonlarıyla reaksiyonlar 31

(c) Ek reaksiyon: I^- iyonu ile reaksiyon 32

(d) Organik reaksiyonlar: Tetra-baz reaktifi; benzidin reaktifi; gallosiyanin reaktifi ve ditizon reaktifi, ile reaksiyon 32

I.4.2. Gümüş İyonu

(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: Cl^- iyonu ile reaksiyon; AgCl ün çözünürlüğü; NH_3 ile reaksiyon 33

(b) Konformasyon reaksiyonu: $Ag(NH_3)_2^+$ ile $H^+ + Cl^-$ reaksiyonu 34

(c) Ek reaksiyonlar: $S_2O_3^=$ iyonu; H_2S ve OH^- iyonu ile reaksiyon; metallerle redüksiyonu 34

(d) Organik reaktifle reaksiyon: p-dimetilamino - benziliden - rodanin reaktifi ile reaksiyon 35

I.4.3. Cıva (I) İyonu:

(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: Cl^- iyonu ile reaksiyon; Hg_2Cl_2 ün çözünürlüğü; sulu NH_3 ile Hg_2Cl_2 reaksiyonu 35

(b) Konformasyon reaksiyonları: $SnCl_2$ ile redüklenmesi (Bak Katyon Grup II) 36

(c) Ek reaksiyon: H_2S ile reaksiyon; Cu° ile redüksiyon; KNO_2 ile reaksiyon 36

I.4.4. Grup I katyonlarının ön denemelerinden çıkarılan sonuçlar 36

I.4.5. Grup I katyonlarının analiz metodunun blok özeti 37

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.4.6. Grup I katyonlarının çöktürülmesi ve analizi üzerine notlar 37
I.4.7. Grup I katyonlarının akım şeması: sembollerin anahtarı 39
I.4.8. Grup I katyonlarının reaksiyonlarının özeti 40

I.5. Grup II Katyonları: Arsenik; Antimon; Kalay; Cıva (II); Kurşun; Bizmut; Bakır; Kadmiyum, İyonları
(a) Teorik bilgiler 41
(b) Ön Denemeler 42

I.5.1. Arsenik Altgrubu: Arsenik (III) ve (V); Antimon (III) ve (V); Kalay (II) ve (IV), İyonları

I.5.1.1. Arsenik İyonları:
(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: H_2S ile reaksiyon; As_2O_3 ve As_2S_5 ün $S^=$ ve $S_2^=$ iyonlarıyla reaksiyonları; H^+ iyonları ile AsS_3^{---} ve AsS_4^{---} iyonlarının reaksiyonu 42
(b) Konformasyon reaksiyonları: Ag^+ iyonları ile AsO_4^{---} iyonu reaksiyonu 43
(c) Ek reaksiyonlar: $MgNH_4AsO_4$ oluşumu; KI ile reaksiyon; 43

I.5.1.2. Antimon İyonları:
(a) Çöktürme ve Ayırma reaksiyonları: H_2S ile reaksiyon; Sb_2S_3 ve Sb_2S_5 ün $S^=$ ve $S_2^=$ iyonlarıyla reaksiyonu; SbS_3^{---} ve SbS_4^{---} iyonlarıyla H^+ iyonu reaksiyonu 43
(b) Konformasyon reaksiyonu: Sn° ile redüksiyon 44
(c) Ek reaksiyon: Antimon tuzlarının hidrolizi 44
(d) Organik reaktifle reaksiyon: Rodanin - B reaktifi ile reaksiyon 44

I.5.1.3. Kalay İyonları:
(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: H_2S ile reaksiyon; SnS ve SnS_2 ün $S_2^=$ iyonu ile reaksiyonu; $SnS_3^=$ iyonu ile H^+ iyonu reaksiyonu; SnS ve SnS_2 ün H^+ iyonu ile reaksiyonu 45
(b) Konformasyon reaksiyonları: Sn (IV) iyonlarının redüksiyonu; Hg^{++} iyonlarıyla oksidasyonu 46
(c) Ek reaksiyon: Bi^{+++} iyonlarıyla oksidasyonu 46
(d) Organik reaktiflerle reaksiyon: Dimetilglioksim - Demir (III) klorür testi; Ditiyol reaktifi, ile reaksiyon 46

I.5 r Altgrubu: Cıva (II); Kurşun; Bizmut; Bakır; Kadmiyum, İyonları

I.5 a **(II) İyonları:**
öktürme ve ayırma reaksiyonları: H_2S ile reaksiyon; HgS ün $S_2^=$ iyonu, NO_3, içindeki kararlılığı 47

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(b) Konformasyon reaksiyonu: Altın suyu ile HgS nin reaksiyonu..... 47
(c) Ek reaksiyonlar: I^- iyonu ile reaksiyon; Cu°, Zn° gibi metallerle redüksiyonu..... 47
(d) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: Etilendiamin reaktifi; $SnCl_2$- anilin testi; Difenilkarbazon reaktifi; ve kobalt-asetat-ammonyum tiyosiyanat reaktifi, reaksiyonu..... 48

I.5.2.2. Kurşun İyonu
(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: H_2S ile reaksiyon; PbS ün $S_2^{=}$ iyonu, HNO_3, içindeki kararlılığı..... 49
(b) Konformasyon reaksiyonları: $SO_4^{=}$; CH_3COO^-; $CrO_4^{=}$ ve $Cr_2O_7^{=}$, iyonlarıyla reaksiyonu..... 49

I.5.2.3. Bizmut İyonu
(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: H_2S ile reaksiyon; Bi_2S_3 ün $S_2^{=}$ iyonundaki kararlılığı; HNO_3 ile reaksiyonu..... 50
(b) Konformasyon reaksiyonları: $Bi_2(SO_4)_3$ oluşumu; Sn^{++++} ile redüksiyonu; bizmut tuzlarının hidrolizi..... 50
(c) Ek reaksiyonlar: KI; Na_3PO_4 ve Na_3AsO_4 ile reaksiyon..... 51
(d) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: Pirogallol reaktifi; Sinkonin - KI reaktifi; Tiyoüre reaktifi, ile reaksiyon..... 51

I.5.2.4. Bakır İyonu
(a) Çöktürme ve Ayırma reaksiyonları: H_2S ile reaksiyon, CuS ün $S_2^{=}$ iyonu varlığında kararlılığı..... 52
(b) Konformasyon reaksiyonları: $Cu(NH_3)_4^{++}$ oluşumu; $Fe(CN)_6^{----}$ iyonu ile reaksiyon; bakır tartarat kompleksi oluşumu; $Cu(NH_3)_4^{++}$ iyonunun $S_2O_4^{=}$ iyonu ile redüksiyonu..... 52
(c) Ek reaksiyonlar: Fe°, Zn°, Pb° ile redüksiyon; CN^- iyonu ile reaksiyon; bakır tuzlarının alev testi..... 53
(d) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: Kupron reaktifi; salisilaldoksim reaktifi; rubeanik asid reaktifi, reaksiyonu..... 53

I.5.2.5. Kadmiyum İyonu
(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: H_2S ile reaksiyon; CdS ün $S_2^{=}$ iyonu varlığında kararlılığı; HNO_3 ile reaksiyon..... 54
(b) Konformasyon reaksiyonları: $Cd(NH_3)_4^{++}$ oluşumu; $Cd(NH_3)_4^{++}$ iyonunun $S_2O_4^{=}$ iyonu varlığında kararlılığı; tartarat ile reaksiyonu..... 55
(c) Ek reaksiyon: CN^- iyonuyla reaksiyon..... 55

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(d) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: Dinitro-p-difenil-karbazid reaktifi; Cadion 2B reaktifi, ile reaksiyon 56

I.5.3. Ön denemelerden çıkarılan sonuçlar 56
I.5.4. Grup II katyonlarının alt gruplarına ayrılma yönteminin blok özeti 57
I.5.5. Grup II Katyonlarının çöktürülmesi ile Arsenik ve Bakır Altgruplarının ayrılması üzerine notlar 57
I.5.6. Arsenik Altgrubunun analiz yönteminin blok özeti 59
I.5.7. Arsenik Altgrubu analizi üzerine notlar 59
I.5.8. Grup II Katyonları: Arsenik altgrubu akım şeması 61
I.5.9. Grup II Katyonları: Arsenik altgrubu reaksiyonlarının özeti 62
I.5.10. Bakır Altgrubunun analiz yönteminin blok özeti 63
I.5.11. Bakır Altgrubunun analizi üzerine notlar 64
I.5.12. Grup II Katyonları: Bakır Altgrubu akım şeması 65
I.5.13. Grup II Katyonları: Bakır Altgrubu reaksiyonlarının özeti 66

1.6. Grup III Katyonları: Nikel, Kobalt, Demir, Mangan, Krom, Aluminyum, Çinko, İyonları
(a) Teorik bilgiler 67
(b) Ön Denemeler 68

I.6.1. Kobalt İyonu 68
(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: NH_3; OH^-; $S^=$; H^+, iyonlarıyla reaksiyon.
(b) Konformasyon reaksiyonları: CoS ün altın suyu ile reaksiyonu; potasyum kobalt nitrit oluşumu 69
(c) Ek reaksiyonlar: $Co(SCN)_4^=$ oluşumu; bor bilyesi testi 69
(d) Organik reakiflerle reaksiyonlar: α - Nitroso - β - naftol reaktifi; Nitroso - R - tuzu reaktifi; rubeanik asid reaktifi, reaksiyonu 69

I.6.2. Nikel İyonu
(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: NH_3; OH^-; $S^=$; H^+, iyonlarıyla reaksiyon. 70
(b) Konformasyon reaksiyonları: NiS ün altın suyu ile reaksiyonu; nikeldimetilglioksimat oluşumu 71
(c) Ek reaksiyonlar: $Ni(OH)_2$ oluşumu, bor bilyc testi 71
(d) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: α - furil - doksim reaktifi; rubeanik asid reaktifi, ile reaksiyon 71

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.6.3. Çinko İyonu

(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: NH_4OH; OH^-; $S^=$; H^+, iyonlarıyla reaksiyon..... 72

(b) Konformasyon reaksiyonları: $Zn(OH)_4^=$ iyonu ile $S^=$ iyonunun reaksiyonu; Rinmann yeşili testi..... 72

(c) Ek reaksiyonlar: $HPO_4^=$, $Fe(CN)_6^{---}$ iyonlarıyla reaksiyon 73

(d) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: Kuinaldinik asid reaktifi; potasyum ferrisiyanür - p - fenetidin reaktifi, reaksiyonu..... 73

I.6.4. Mangan İyonu

(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: NH_4OH; $S^=$; H^+ iyonları ile reaksiyon..... 74

(b) Konformasyon reaksiyonları: $Mn(OH)_2$ oluşumu; periyodat iyonu reaksiyonu; permanganat iyonu oluşumu..... 74

(c) Ek reaksiyonlar: $Mn(OH)_2$ in H_3PO_4; HNO_3; Na_2CO_3, ile reaksiyonu; MnO_4^- iyonu oluşumu; MnO_4^- iyonlarının H_2S ile reaksiyonu; $S_2O_8^=$ iyonu ile reaksiyon..... 75

(d) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: Tetrabaz testi; formaldoksim reaktifi ile reaksiyon..... 75

I.6.5. Aluminyum İyonu

(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: NH_4OH ile reaksiyon; $Al(OH)_3$ in $S^=$ iyonu varlığında kararlılığı; H^+ iyonu ile reaksiyonu..... 76

(b) Konformasyon reaksiyonları: OH^- iyonu ile reaksiyon; Thénard mavisi testi..... 76

(c) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: Aluminon reaktifi; alizarin reaktifi; alizarin-S reaktifi; Kuinalizarin reaktifi, reaksiyonu..... 77

I.6.6. Demir İyonları

(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: NH_4OH; $S^=$, iyonları ile reaksiyon; FeS ün H^+ iyonu; OH^- iyonu ve Na_2O_2 ile reaksiyonu..... 78

(b) Konformasyon reaksiyonu: SCN^- iyonu ile reaksiyon..... 79

(c) Ek reaksiyonlar: Turnbull Mavisi oluşumu; Prusya Mavisi oluşumu; okside edici ajanlar; ve redükleyici ajanlarla reaksiyon; Demir (II) ve Demir (III) tuzlarını belirleyen testlerin tablosu..... 79

(d) Organik reaktiflerle reaksiyon: α, α' - dipiridil reaktifi; dimetilglioksim reaktifi; o-fenantrolin reaktifi; Kupferron reaktifi; ferron reaktifi, reaksiyonu..... 80

I.6.7. Krom İyonu

(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: NH_4OH; OH^- iyonu, reaksiyonu; $S^=$ iyonu varlığında $Cr(OH)_3$ in kararlılığı; H^+ iyonu reaksiyonu; Na_2O_2 ile Cr^{+++} iyonunun $CrO_4^=$ iyonuna oksidasyonu..... 81

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(b) Konformasyon reaksiyonları: $CrO_4^{=}$ ile Ba^{++} iyonu reaksiyonu; peroksi kromik asid oluşumu..... 82
(c) Ek reaksiyonlar: $CrO_4^{=}$, $Cr_2O_7^{=}$ dengesi; $CrO_4^{=}$ iyonu ile H_2S reaksiyonu..... 82
(d) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: Difenil karbazid reaktifi; kromotropik asid reaktifi, reaksiyonu..... 83

I.6.8. Ön Testlerden çıkarılan sonuçlar..... 83
I.6.9. Grup III Katyonlarını altgruplarına çöktürme va ayırma yönteminin blok özeti..... 84
I.6.10.Grup III Katyonlarının çöktürülmesi ve altgruplarına ayrılması üzerine notlar..... 84
I.6.11. Grup III Katyonlarını analizinin akım şeması..... 87
I.6.12. Nikel Altgrubu analiz yönteminin blok özeti..... 88
I.6.13. Nikel Altgrubu analizi üzerine notlar..... 88
I.6.14. Demir Altgrubu analiz yönteminin blok özeti..... 89
I.6.15. Demir Altgrubu analizi üzerine notlar..... 89
I.6.16. Aluminyum altgrubu analiz yönteminin blok özeti..... 89
I.6.17. Aluminyum altgrubu analizi üzerine notlar..... 90
I.6.18. Girişimde bulunan anyonların varlığında uygulanacak Grup III Katyonları yöntemi
(a) Fosfat, okzalat ve tartarat iyonları için test..... 90
(b) Fosfatların varlığında; okzalat veya tartarat varlığında; borat varlığında, uygulanacak yöntem..... 90

I.6.19. Grup III Katyonlarının reaksiyonlarının özeti..... 92
I.7. Grup IV Katyonları: Baryum, stronsiyum, kalsiyum, iyonları
(a) Teorik bilgiler..... 94
(b) Ön denemeler..... 95

I.7.1. Baryum İyonu
(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: $CO_3^{=}$ iyonu ile reaksiyon; $BaCO_3$ ın CH_3COOH; HCl, ile reaksiyonu; $CrO_4^{=}$ ile reaksiyon..... 95
(b) Konformasyon reaksiyonu: Alev testi..... 96
(c) Ek reaksiyon: $SO_4^{=}$ ve $C_2O_4^{=}$ iyonları ile reaksiyon..... 96
(d) Organik reaktif ile reaksiyon: Sodyum rodizonat reaktifi ile reaksiyon..... 96

I.7.2. Stronsiyum İyonu
(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: $CO_3^{=}$ iyonu; CH_3COOH; $CrO_4^{=}$; $Cr_2O_7^{=}$; $SO_4^{=}$, iyonları ile reaksiyon..... 96

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(b) Konformasyon reaksiyonu: Alev testi..... 97
(c) Ek reaksiyon: Stronsiyum sülfat oluşumu; sodyum iodizonat reaktifi ile reaksiyon.. 97

I.7.3. Kalsiyum İyonu
(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: $CO_3^{=}$ iyonu ile reaksiyon, $CaCO_3$ ile CH_3COOH reaksiyonu; Ca^{++} iyonu ile $CrO_4^{=}$ ve $Cr_2O_7^{=}$; $C_2O_4^{=}$, iyonu reaksiyonu... 98
(b) Konformasyon reaksiyonları: Alev testi; Fe $(CN)_6^{\equiv}$ iyonu ile reaksiyon; mikroskop testi..... 99
(d) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: Sodyum dihidroksi tartarat ozazon reaktifi; pikrolonik asid reaktifi, ile reaksiyon..... 99

I.7.4. Ön denemelerden çıkan sonuçlar..... 99
I.7.5. Grup IV Katyonlarının analiz yönteminin blok özeti..... 100
I.7.6. Grup IV Katyonlarının analizi üzerine notlar..... 101
I.7.7. Grup IV Katyonları analizinin akım şeması..... 102
I.7.8. Grup IV Katyonlarının reaksiyonlarının özeti..... 103
I.8. Grup V. Katyonları: Magnezyum, Potasyum, Ammonyum ve Sodyum İyonları
(a) Teorik bilgiler..... 104
(b) Ön denemeler..... 104

I.8.1. Magnezyum İyonu
(a) Çöktürme reaksiyonları: OH^- İyonu; NH_4OH, reaksiyonu; magnezyum ammonyum fosfat oluşumu..... 104
(b) Konformasyon reaksiyonları: $MgNH_4PO_4$ ın CH_3COOH içinde çözünürlüğü; $MgCoO_2$ oluşumu..... 105
(c) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: Difenil karbazid reaktifi; 8-hidroksi kuinolin (oksim) reaktifi; Magneson I reaktifi; Magneson II reaktifi; Titan sarısı reaktifi; kuinalizarin reaktifi, ile reaksiyon..... 105

I.8.2. Potasyum İyonu
(a) Konformasyon reaksiyonu: Alev testi..... 106
(b) Ek reaksiyonlar: $PtCl_6^{=}$ ile reaksiyon; potasyum sodyum kobaltnitrit oluşumu..... 106
(c) Organik reaktifle reaksiyon: Dipikrilamin reaktifi ile reaksiyon..... 107

I.8.3. Sodyum İyonu
(a) Konformasyon reaksiyonu: Alev testi..... 107
(b) Ek reaksiyon: Sodyum magnezyum uranil asetat oluşumu..... 107

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.8.4. Ammonyum İyonu

(a) Konformasyon reaksiyonu: OH^- iyonu ile reaksiyon: indikatör ve koku testi..... 107

(b) Ek reaksiyonlar: $PtCl_6^{=}$ ile reaksiyon; ammonyum sodyum kobalt nitrit oluşumu; Nessler reaktifi ile reaksiyon..... 108

(c) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: Tannik asid - gümüş nitrat testi; Riegler çözeltisi ile test..... 108

I.8.5. Grup V Katyonlarının analiz yönteminin blok özeti..... 109

I.8.6. Grup V Katyonları analizi üzerine notlar..... 109

I.8.7. Grup V Katyonları analizi Akım Şeması..... 111

I.8.8. Grup V Katyonlarının reaksiyonlarının özeti..... 112

I.9. Katyon analizi için genel yöntem özeti..... 113

BÖLÜM II. ANYONLAR

II.1. Giriş..... 115

II.2. Demonstrasyon deneyi: Sık rastlanan anyonların kimyasal davranışı..... 117

II.3. Anyon gruplarını ayırma yöntemi ve çözelti veya sıvı örnekte anyon analizi yöntemi için blok özet..... 119

II.4. Grup "0" (Uçucu Grup) Anyonları: Karbonat, Sülfit, Tiyosülfat, Siyanür, Sülfür, Nitrit, Asetat, İyonları

(a) Teorik bilgiler..... 120

(b) Ön denemeler..... 120

II.4.1. Karbonat İyonu:

(a) Grup reaksiyonu: H^+ iyonu ile reaksiyon..... 120

(b) Karakteristik reaksiyonlar: Ba^{++}, Ca^{++} ve Sr^{++} iyonları ile reaksiyon..... 120

(c) Ek reaksiyon: Fenolfitbalin testi..... 120

II.4.2. Sülfit İyonu

(a) Grup reaksiyonu: H^+ iyonu ile reaksiyon, koku ile ve $BaSO_3$ oluşumuyla tanımlama..... 121

(b) Karakteristik reaksiyonlar: Ba^{++}: Ca^{++} iyonlarıyla reaksiyon..... 121

(c) Ek reaksiyon: MnO_4^- iyonu ve I_2 ün redüklenmesi..... 121

(d) Organik reaktifle reaksiyon: Fuchsin testi..... 121

II.4.3. Tiyosülfat İyonu

(a) Grup reaksiyonu: H^+ iyonu ile reaksiyon; $SO_3^{=}$ iyonu ile $S_2O_3^{=}$ iyonunun ayrılma yöntemi..... 122

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(b) Karakteristik reaksiyonlar: Ba^{++}, Ca^{++} iyonlarıyla reaksiyon..... 122
(c) Ek reaksiyonlar: Redükleyici etkisi; Ag^{+} iyonu ile otooksidasyon; İyod-Azid testi 122

II.4.4. Siyanür İyonu
(a) Grup reaksiyonu: H^{+} iyonu ile reaksiyon..... 123
(b) Karakteristik reaksiyonlar: AgCN oluşumu; Prusya mavisi testi..... 123
(c) Ek reaksiyonlar: Tiyosiyanat testi; bakır sülfür testi..... 123
(d) Organik reaktiflerle reaksiyon: Bakır asetat - benzidin asetat testi..... 123

II.4.5. Sülfür İyonu
(a) Grup reaksiyonu ve karakteristik reaksiyon: H^{+} iyonu ile reaksiyon..... 124
(b) Ek reaksiyon: Ag^{+} iyonu ile reaksiyon; $SO_4^{=}$ iyonuna oksidasyon; iyod-azid reaksiyonu..... 124
(c) Organik reaktifle reaksiyon: Metilen mavisi testi..... 124

II.4.6. Nitrit İyonu
(a) Grup reaksiyonu: H^{+} iyonu ile reaksiyon..... 125
(b) Karakteristik reaksiyonlar: Potasyum - kobalt nitrit oluşumu; kahverengi halka testi; MnO_4^{-} iyonunun reaksiyonu..... 125
(c) Ek reaksiyonlar: Ag^{+} iyonu ile reaksiyon; I^{-} iyonunun oksidasyonu..... 125
(d) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: Tiyoüre reaktifi; sülfamik asid iyonu ile reaksiyon; sülfanilik asid - α - naftalamin reaktifi; indol reaktifi, reaksiyonu..... 125

II.4.7. Asetat İyonu
(a) Karakteristik reaksiyonlar: H_2SO_4 etkisi; etil asetat oluşumu; bazik demir asetat oluşumu; Ag^{+} ve Hg_2^{++} asetatların oluşumu; Lantan nitrat testi..... 127

II.4.8. Diğer kararlı olmayan anyonlar
(a) HCl ve HNO_3 asidlerinin kararlı olmayan iyonlara etkileri..... 127
II.4.9. Grup "0" Anyonlarının reaksiyonlarının özeti:..... 129
II.5. Grup I Anyonları: Sülfat, Fosfat, Borat, Okzalat, Florür, Tartarat, Kromat, Dikromat, Arsenit, Arsenat, Silikat İyonları
(a) Teorik bilgiler..... 130
(b) Ön denemeler..... 131

II.5.1. Sülfat İyonu
(a) Grup reaksiyonları ve karakteristik reaksiyonlar: Ba^{++}, Ca^{++} iyonu ile reaksiyon; $BaSO_4$ ın asid çözeltilerindeki düşük çözünürlüğü..... 131

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(b) Organik reaktifle reaksiyon: Sodyum rodizonat reaksiyonu..... 131

II.5.2. Fosfat İyonu

(a) Grup reaksiyonu: Ba^{++}, Ca^{++} iyonu ile reaksiyon..... 131

(b) Karakteristik reaksiyonlar: Ammonyum fosfomolibdat oluşumu; Mg^{++}; NH_4^+; Ag^+, iyonlarıyla reaksiyon..... 132

(c) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: ammonyum molibat - benzidin testi; ammonyum molibdat - kinin sülfat reaktifi, ile reaksiyon..... 132

II.5.3. Borat İyonları: (BO_3^{---}; BO_2^-, $B_4O_7^{=}$)

(a) Grup reaksiyonları: Ba^{++}; Ca^{++} iyonu ile reaksiyon..... 133

(b) Karakteristik reaksiyonlar: C_2H_5OH ile reaksiyon; Bor triflorür oluşumu; Turnosol kağıdı testi..... 133

(c) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: p-nitrobenzen - azo-kromatropik asid testi, Mannitol - Bromotimol mavisi testi..... 133

II.5.4 Okzalat İyonu

(a) Grup reaksiyonları: Ba^{++}; Ca^{++}, iyonu ile reaksiyon..... 134

(b) Karakteristik reaksiyon: MnO_4^- iyonunun redüksiyonu..... 134

(c) Ek reaksiyon: H_2SO_4 ile reaksiyon..... 134

(d) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: Resorsinol testi; anilin mavisi testi..... 135

II.5.5. Florür İyonu

(a) Grup reaksiyonları: Ba^{++}; Ca^{++}, iyonu ile reaksiyon..... 135

(b) Karakteristik reaksiyon: SiO_2 ile reaksiyon..... 135

(c) Ek reaksiyonlar: Bor triflorür oluşumu; Ag^+; Pb^{++} iyonu ile reaksiyon..... 135

(d) Organik reaktiflerle reaksiyon: Zirkonyum - Alizarin testi..... 136

II.5.6. Tartarat İyonu

(a) Grup reaksiyonları: Ba^{++}; Ca^{++} iyonu ile reaksiyon..... 136

(b) Karakteristik reaksiyonlar: Yanmış şeker testi; Ag $(NH_3)_2^+$ iyonunun redüksiyonu; Rochelle tuzu oluşumu..... 136

(c) Ek reaksiyonlar: MnO_4^- iyonunun redüksiyonu; Fenton testi..... 136

(d) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: Resorsinol testi; β, β' - Dinaftol testi..... 137

II.5.7. Kromat İyonu

(a) Grup reaksiyonları: Ba^{++} iyonu ile reaksiyon; HCl içinde çözünürlüğü..... 137

(b) Karakteristik reaksiyonlar: Pb^{++} iyonu ile reaksiyon; kromat-dikromat dengesi 137

(c) Ek reaksiyon: Kromatların redüksiyonu, peroksikromik asid testi..... 137

(d) Organik reaktifle reaksiyon: Difenilkarbazid reaksiyonu..... 138

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.5.8. Dikromat İyonu

(a) Karakteristik reaksiyonlar: Dikromat-kromat dengesi; redüksiyonları..... 138

II.5.9. Arsenit ve Arsenat İyonları

(a) Grup reaksiyonları: Ba^{++} ve Ca^{++} iyonlarıyla reaksiyon..... 138

(b) Karakteristik reaksiyon: Katyonlar olarak tayin..... 138

II.5.10. Silikat İyonu

(a) Grup reaksiyonları: Ba^{++} ve Ca^{++} iyonlarıyla reaksiyon..... 138

(b) Karakteristik reaksiyon: SiO_2 nin hazırlanışı..... 139

(c) Ek reaksiyon: Silikon tetraklorür oluşumu..... 139

(d) Organik reaktifle reaksiyon: Ammonyum molibdat - benzidin testi..... 139

II.5.11. Grup I Anyonlarının reaksiyonlarının özeti..... 140

II.6. Grup II Anyonları: Klorür, Bromür, İyodür, Ferrosiyanür, Tiyosiyanat İyonları

(a) Ön denemeler..... 141

II.6.1. Klorür İyonu

(a) Grup reaksiyonu: Ag^+ iyonu ile reaksiyon..... 141

(b) Karakteristik reaksiyonlar: NaCl ile H_2SO_4 tan HCl oluşumu; Cl_2a oksidasyon 141

(c) Ek reaksiyonlar: Pb^{++}, Hg_2^{++}, iyonu ile reaksiyon..... 141

II.6.2. Bromür İyonu

(a) Grup reaksiyonu: Ag^+ iyonu ile reaksiyon..... 141

(b) Karakteristik reaksiyonlar: H_2SO_4; Cl_2 ile oksidasyon..... 141

(c) Ek reaksiyon: MnO_2 ile reaksiyon..... 142

(d) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: Fluorescein testi; Fuchsin testi..... 142

II.6.3. İyodür İyonu

(a) Grup reaksiyonu: Ag^+ iyonu ile reaksiyon..... 143

(b) Karakteristik reaksiyonlar: H_2SO_4 ile reaksiyon; Cl_2 ile oksidasyon; nişasta testi..... 143

(c) Ek reaksiyonlar: Pb^{++} iyonu ile reaksiyon; $S_2O_3^{=}$ iyonu ile oksidasyon..... 143

II.6.4. İyodür iyonu varlığında Bromür iyonu tayini: Karbontetraklorür - klorlu su yöntemi; PbO_2- asetik asid yöntemi..... 143

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.6.5. Bromür ve İyodür iyonları varlığında Klorür iyonu tayini: $KMnO_4$ - H_2SO_4 yöntemi; PbO_2- Nitrik asid yöntemi 144

II.6.6. Ferrosiyanür İyonu

(a) Grup reaksiyonu: Ag^+ iyonu ile reaksiyon 144

(b) Karakteristik reaksiyonlar: Prusya Mavisi testi; Cu^{++} iyonu ile reaksiyon 144

(c) Ek reaksiyonlar: Çözünür olmayan ferrosiyanürler 144

II.6.7. Ferrisiyanür İyonu

(a) Grup reaksiyonu: Ag^+ iyonu ile reaksiyon 145

(b) Karakteristik reaksiyon: Fe^{++} iyonu ile reaksiyon 145

(c) Ek reaksiyonlar: Çözünür olmayan ferrisiyanürler 145

II.6.8. Tiyosiyanat İyonu

(a) Grup reaksiyonu: Ag^+ iyonu ile reaksiyon 145

(b) Karakteristik reaksiyon: Fe^{+++} iyonu ile reaksiyon 145

(c) Ek reaksiyon: Co^{++} iyonu ile reaksiyon 145

(d) Organik reaktifle reaksiyon: $CuSO_4$- Piridin reaktifi ile reaksiyon 145

II.6.9. Grup II Anyonlarının reaksiyonlarının özeti 146

II.7. Grup III Anyonları: Nitrat, Asetat, Permanganat, Klorat İyonları

(a) Giriş 147

(b) Ön denemeler 147

II.7.1. Nitrat İyonu: H_2SO_4 etkisi; kahverengi-halka testi; Zn° ve I^- iyonları ile redüksiyon; nitrit varlığında nitrat testi 147

II.7.2. Asetat İyonu: Lantanyum nitrat ile reaksiyon; Diğer asetat testleri için bak. Grup 0.... 148

II.7.3. Permanganat İyonu: Mor renk; okside edici etki 148

II.7.4. Klorat İyonu

(a) Karakteristik testler: H_2SO_4 etkisi; ısının etkisi 149

(b) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: İndigo testi; anilin sülfat testi 149

II.7.5. Grup III. Anyonlarının reaksiyonlarının özeti 150

II.8. Anyon Analizinde Genel Yöntem

(a) Ön tarama ve bilgiler: Eğer katyon analizi yapılmışsa; çözünürlük ilişkisinden elde edilen sonuç; örneğin rengi; bilinmeyenden örnek alınması 151

(b) Anyon analizini uygulama sırası: Grup 0 anyonları; Grup I anyonları; Grup II anyonları; Grup III anyonları 151

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.9. Filizlerde Anyon Analizi Yönteminin Blok özeti 156
II.10. Kuru Analiz Testleri 157
II.11. Çözünürlük Tablosu 159

BÖLÜM III.
NADİR ELEMENTLERİN REAKSİYONLARI VE SİSTEMATİK ANALİZİ

III.1. Giriş: Nadir elementlerin katyon grupları 161
III.2. A. Talyum (I) İyonu: (Tl^+) .....
(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: HCl; KI; K_2CrO_4; H_2S, $(NH_4)_2S$; $Co(NO_2)_6^{---}$ iyonu; $K_3Fe(CN)_6$; NH_4SCN ile reaksiyon 162

III.2.B. Talyum (III) İyonu: (Tl^{+++})
(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: NaOH veya NH_4OH; HCl; K_2CrO_4; H_2S ile reaksiyon. 163
(b) Kuru test, ... 163
(c) Ayırma 163

III.3. Tungstat İyonu
(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: HCl; H_3PO_4; H_2S; $(NH_4)_2S$; Zn°+HCl; $SnCl_2$; Molibden varlığında $SnCl_2$; $FeSO_4$; $AgNO_3$ ile reaksiyon 164
(b) Organik reaktifle reaksiyon: $KHSO_4$ - H_2SO_4 - Fenol Testi 164
(c) Kuru test 165
(d) Ayırma 165

III.4. Talyum ve Tungstan varlığında Grup I Katyonlarının analizinin blok özeti 166
III.5. Molibden İyonu
(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: HCl; H_2S; redükleyici ajanlar; NH_4SCN; Na_2PO_3, $K_4Fe(CN)_6$; $FeSO_4$ ile reaksiyon 167
(b) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: α - Benzoin oksim; potasyum ksantat; fenilhidrazin, reaktifleriyle reaksiyon 167
(c) Kuru testler: mikrokozmik tuz bilyesi; Molibden mavisi oluşumu 168
(d) Ayırma 168

III.6. Altın İyonu
(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: H_2S; NH_3; $H_2C_2O_4$; $SnCl_2$; H_2O_2; NaOH ile reaksiyon 169

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(b) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: p-dimetilamino - benzilidin-rodanin reaktifiyle reaksiyon..... 169
(c) Kuru test..... 169

III.7. Platin İyonu

(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: H_2S; KCl; $H_2C_2O_4$; HCOOH; Zn°, Cd°, Mg° veya Al°; N_2H_4 . 2HCl, $AgNO_3$; KI; $SnCl_2$ ile reaksiyon..... 170
(b) Organik reaktifle reaksiyon: Rubeanik asid reaktifi reaksiyonu..... 170
(c) Kuru test..... 171
(d) Ayırma..... 171

III.8. Palladyum İyonu

(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: H_2S; NaOH; NH_3; KI; $Hg(CN)_2$; redükleyici ajanlarla; Hg_2Cl_2 ile reaksiyon..... 172
(b) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: α - Nitroso - β - naftol reaktifi; Dimetilglioksim reaktifi ile reaksiyon..... 172
(c) Ayırma..... 173

III.9.A. Selenit İyonu

(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: H_2S; redükleyici ajanlar; $CuSO_4$; $BaCl_2$;Tiyoüre; HI; NH_4SCN + HCl; ile reaksiyon..... 174
(b) Organik reaktifle reaksiyon: Pirrol reaktifi ile reaksiyon..... 174

III.9.B. Selenat İyonu

(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: H_2S; SO_2; $CuSO_4$; $BaCl_2$, ile reaksiyon.. 175
(b) Kuru testler..... 175
(c) Ayırma..... 175

III.10.A. Tellurit İyonu

(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: H_2S; SO_2; $FeSO_4$; $SnCl_2$ veya N_2H_4 . 2HCl veya Zn°; HCl; $BaCl_2$; KI; $H_2PO_2^-$, ile reaksiyon..... 176

III.10.B. Tellurat İyonu

(a) Çöktürme ve Ayırma reaksiyonları: H_2S; HCl; $BaCl_2$; KI veya NaI; redükleyici ajanlar, ile reaksiyon..... 177
(b) Kuru testler..... 177
(c) Ayırma..... 177

III.11. Mo, Au, Pt, Pd, Se ve Te varlığında Grup II Katyonlarının analizinin blok özeti..... 178

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.11.1. Mo, Au, Pt, Pd, Se ve Te varlığında Grup II Katyonlarının: Bakır altgrubunun analizinin blok özeti 179
III.11.2. Mo, Au, Pt, Pd, Se ve Te varlığında Grup II Katyonlarının: Arsenik altgrubunun analizinin blok özeti 180
III.11.3. Şayet Pt, Au, Se ve Te olmadığı biliniyorsa Grup II Katyonlarının: Arsenik altgrubunun analizinin blok özeti 181

III.12. Meta Vanadat İyonu
(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: H_2S; H^+ iyonu ortamında Zn°, Al°, Cd°; $(NH_4)_2S$; H_2O_2; NH_4Cl; $(CH_3COO)_2Pb$; $BaCl_2$; $CuSO_4$; $Hg_2(NO_3)_2$; NH_4OH; $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$; ile reaksiyon 182
(b) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: Potasyum klorat-p-fenentidin testi; tannin testi; $FeCl_3$ -Dimetilglioksim testi 183
(c) Kuru test: Boraks bilye testi 183
(d) Ayırma 183

III.13. Berilyum İyonu
(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: NH_3 veya $(NH_4)_2S$; NaOH; $(NH_4)_2CO_3$; $Na_2S_2O_3$; bazik asetat-kloroform, ile reaksiyon 184
(b) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: Kuinalizarin reaktifi; p-nitrobenzen-azoorsinol reaktifi; asetilaseton reaktifi, ile reaksiyon 184
(c) Kuru test 185
(d) Ayırma 185

III.14. Titan İyonu
(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: NaOH; NH_3 veya $(NH_4)_2S$; H_2O; H_3PO_4; Zn°, Cd° veya Sn°; H_2O_2, ile reaksiyon. 186
(b) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: Kupferron reaktifi; kromotropik asid reaktifi; pirokatekol reaktifi, ile reaksiyon 186
(c) Kuru test: Mikrokozmik tuz bilyesi 187
(d) Ayırma 187

III.15. Zirkonil İyonu
(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: NaOH; NH_4OH veya $(NH_4)_2S$; Na_3PO_4; H_2O_2; $(NH_4)_2CO_3$; $H_2C_2O_4$; $(NH_4)_2C_2O_4$; K_2SO_4; NaI veya KI, ile reaksiyon ... 188
(b) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: Fenilarsonik asid reaktifi; n-propil arsonik asid reaktifi; alizarin-S reaktifi; p-dimetilamino benzen -azofenilarsonik asid reaktifi, ile reaksiyon 189
(c) Kuru testler 189
(d) Ayırma 189

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.16. Uranil İyonu

(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: NH_3; NaOH; $(NH_4)_2S$; H_2O_2; kupferron reaktifi; Na_3PO_4; $(NH_4)_2CO_3$; Na_2CO_3; $K_4Fe(CN)_6$, ile reaksiyon..... 190

(b) Ayırma...... 191

III.17. Toryum İyonu

(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: NH_3; $(NH_4)_2S$ veya NaOH; $(NH_4)_2CO_3$ veya Na_2CO_3; $H_2C_2O_4$; K_2SO_4; H_2O_2; $Na_2S_2O_3$; KI; $K_4Fe(CN)_6$; KF, ile reaksiyon..... 192

(b) Organik reaktiflerle reaksiyonlar: Sebakik asid çözeltisi; m-nitrobenzoik asid reaktifi, ile reaksiyon..... 192

(c) Kuru test...... 192

(d) Ayırma: (Bak Seryum (IV))..... 192

III.18.A. Seryum (III) İyonu

(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: NH_3 veya $(NH_4)_2S$, $H_2C_2O_4$ veya $(NH_4)_2C_2O_4$; $Na_2S_2O_3$; K_2SO_4; Sodium bizmutat; $(NH_4)_2CO_3$; H_2O_2; NH_4F; KIO_3; NH_3+AgNO_3, ile reaksiyon..... 193

III.18.B. Seryum (IV) İyonu

(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: NH_3 veya NaOH; $H_2C_2O_4$ veya $(NH_4)_2C_2O_4$; K_2SO_4; redükleyici ajanlar; $Na_2S_2O_3$; NH_4F; KIO_3 ile reaksiyon..... 194

(b) Organik reaktifle reaksiyon: Antranilik asid reaktifi ile reaksiyon..... 194

(c) Kuru test. Boraks bilyesi..... 194

(d) Ayırma...... 194

III.19. Ti, Zr, Ce, Th, U, ve V varlığında Grup III Katyonlarının analiz yönteminin blok özeti..... 196

III.20. Ti, Zr, Ce, Th, U, ve V varlığında Grup III Katyonlarının analiz yöntemi üzerine notlar..... 197

III.21. Nadir elementlerin varlığında Grup III süzüntüsündeki katyonların çöktürülmesi ve ayrılması üzerine notlar..... 197

III.22. Lityum İyonu

(a) Çöktürme ve ayırma reaksiyonları: Na_2HPO_4; Na_2CO_3 veya $(NH_4)_2CO_3$; NH_4F; tartarik asid, sodyumkobaltnitrit veya kloroplatinik asid çözeltisi; ferrik periyodat; $(NH_4)_2CO_3$, ile reaksiyon..... 198

(b) Kuru test: Alev testi..... 199

III.23. Grup V Katyonlarında Lityum tayini üzerine not..... 199

III.24. Boraks Bilye Testleri..... 199

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM IV. REAKTİFLER

IV.1. Derişik asidler 201
IV.2. Derişik bazlar 201
IV.3. Laboratuvar Masa reaktifleri 202
IV.4. Genel çözeltiler 202
IV.5. Katı maddeler 206
IV.6. Organik reaktifler 206

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

GİRİŞ

KALİTATİF ANALİZ'İN TANIMLANMASI

Kalitatif analiz değişik birçok yöntem içerir. En yaygın yöntem maddenin çözünürleştirilmesi ve çözeltinin analizidir. Maddenin çözünürleştirilmeden analizine kuru analiz adı verilir.

Kalitatif analiz iyonlar, atomlar ve moleküllerle ilgilidir. Genelde kalitatif analiz iyonların belirlenmesi yöntemidir. Ancak bazı durumlarda atomlar ve moleküller de çalışma birimleridir. Çoğu elementler ve bileşikler çözeltide iyonik halde bulunduklarından ve kalitatif analizler çözeltiden yapıldığından kullanılan ve üzerinde çalışılan birimler genelde iyonları içerir.

İYONLAR: İyonlar, taşıdıkları elektrik yükünün çeşidine göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılırlar:

1. Positif yüklü iyonlar - KATYONLAR (Bazen metal iyonları veya baz oluşturan iyonlar da denir).

2. Negatif yüklü iyonlar - ANYONLAR (Bazen metal olmayan iyonlar veya asid oluşturan iyonlar da denir).

İYONLARIN ÖZELLİKLERİ: İyonlar da atomlar ve moleküller gibi spesifik (kendine özgü) özellikler taşır. Bazı iyonlar diğer iyonlarla çözünür olmayan bileşikler oluştururken bazı iyonlar Bunsen alevinde renk verir, bazıları çökeltiye renk verirken diğerleri çökeleye renk verirler.

İYONLARIN SINIFLANDIRILMASI VE TANIMLANMASI: Belirli bir iyonu saf halde veya başka iyonlarla karışık haldeyken kesin olarak tanımlayacak yöndem ideal yöntemdir. Ancak kalitatif analizde böyle bir yöntem olmadığından iyonları aynı özellikleri gösteren ufak sayıdaki iyon gruplarına ayırma yoluna gidilmiştir.

Bu yönteme örnekler: 1. Klorürleri suda çözünür olmayan katyonlar böyle bir grup oluşturur. 2. Diğer bir katyon grubu belirli bir asidde sülfürleri çözünür olmayan katyonlardan oluşur. 3. Sülfürleri işbu asidde çözünür olanlar ise ayrı bir grup oluşturur.

Belirli grup iyonları da altgruplara ayrılabilirler ve sonuçta belli bir iyonun varlığı: 1. Bileşiklerinin asid, baz veya suda çözünürlüğü, 2. İyonu içeren çözeltinin rengi veya bileşiklerinden birinin çökeltisinin rengi veya alev testindeki rengi; 3. Diğer iyonlarla karakteristik reaksiyonu gibi birkaç özelliğiyle kanıtlanır.

Herhangi bir katyonu izole edebilmek için katyonları gruplara ayırmak ve sonra her bir katyonu grubun diğer üyelerinden tek tek ayırmak gerekir.

İyonları ayırma ve tanımlama işleminde iyonizasyon ve denge prensiplerinden geniş çapta faydalanılır.

LABORATUVARDA YAPILACAK DENEYLERİN ÖZETİ:

1. Özel İnceleme: Katyonların kimyasal davranışları. Demonstrasyon şeklinde yapılacak ve özel verilmiş tabloya öğrencilerce işlenecektir.

2. **Grup I Katyonları:** Gümüş grubu

Grup Çöktürücüsü: HCl asid

Grup iyonları: Kurşun, Gümüş ve Cıva (I)

Ön tayinler:

3. Grup II Katyonları: Bakır - Arsenik grubu

Grup Çöktürücüsü: HCl varlığında H_2S

Grup iyonları: Arsenik, antimon, kalay, Cıva (II), Kurşun, bizmut, bakır ve kadmiyum.

On tayinler: arsenik altgrubu ve bakır altgrubu.

4. Grup III Katyonları: Demir grubu (fosfatlar yokken)

Grup Çöktürücüsü: NH_4Cl ve NH_4OH varlığında H_2S

Grup iyonları:Kobalt, nikel, demir, krom, alüminyum, çinko ve mangan

Ön tayinler.

5. Grup IV Katyonları: Kalsiyum grubu

Grup Çöktürücüsü: NH_4Cl ve NH_4OH varlığında $(NH_4)_2CO_3$

Grup iyonları; Baryum, Stronsiyum ve kalsiyum.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Ön tayinler.

6. Grup V Katyonları: Sodyum grubu

Grup Çöktürücüsü: Ortak çöktürücüsü yoktur.

Grup iyonları: Magnezyum, potasyum, sodyum ve ammonyum.

Ön tayinler.

7. Özel İnceleme: Anyonların kimyasal davranışları demonstrasyon şeklinde yapılacak ve özel verilmiş tabloya sonuçlar öğrencilerce işlenecektir.

8. Grup 0 Anyonları: Uçucu grup.

Grup reaktifleri: 6N HCl veya 3N HNO_3 içinde dekompoze olur.

Grup iyonları: Karbonat, sülfit, tiyosülfat, sülfür, nitrit, siyanür ve asetat.

Ön tayinler.

9. Grup I Anyonları:

Grup Çöktürücüsü: Baryum asetat veya kalsiyum asetat veya nötral çözeltide ikisinin karışımı.

Grup iyonları: sülfat, fosfat, borat, florür, oksalat, tartarat, silikat, kromat, dikromat, arsenit ve arsenat.

Ön tayinler.

10. Grup II Anyonları:

Grup Çöktürücüsü: Soğuk 3N nitrik asid içinde gümüş nitrat.

Grup iyonları: Klorür, bromür, iyodür, ferrosiyanür, ferrisiyanür, sülfosiyanat.

Ön tayinler.

11. Grup III Anyonları: Bu grup 6N HCl veya 3N HNO_3 içinde dekompoze olmayan; Ba^{++} veya Ca^{++} veya Ag^{+} iyonu ile yukarıda Grup 0, I ve II deki şartlarda çökmeyen bütün anyonları içerir.

Grup iyonları: Nitrat, klorat, asetat ve permanganat.

Ön tayinler.

12. Bilinmeyenlerin analizi

(1) Katyon analizi

(2) Anyon analizi

(3) Anyon ve katyon analizi

KATYONLARDA GRUP II VE III İÇİN TİYOASETAMİD'DEN H_2S ELDESİ

H_2S geçirin denilen yerde katyon içeren çözeltinin her ml si için 3-7 damla kadar %5 lik tiyoasetamid çözeltisinden ilave edin. Karışımı 2-5 dakika kaynar su banyosunda (100°C) tutun. Çökmenin tam olup olmadığını kontrol için süzüntüyü ayırın ve 5-10 damla tiyoasetamid ilave edin ve tekrar ısıtın bu işlemi çökme işlemi tamamlanana kadar tekrar edin.

Dikkat edilecek hususlar:

1. Eğer tiyoasetamid ilave edildiğinde ısıtılmadan açık renkli bir çökelek oluşursa bu örnekte Cu^{++} iyonu olduğunu gösterir. Bu durumda tiyoasetamidten az bir miktar daha ilave edilmelidir ki çöktürme işlemi tam olsun. Co^{++} iyonu da Cu^{++} iyonuna benzer bir tavır gösterir.

2. Cd^{++} iyonunun CdS olarak çökmesi için H^{+} iyonu konsantrasyonu 0.1N e ayarlanmalıdır.

3. NO_3^-, AsO_4^{---} ve Fe^{+++} iyonları tiyoasetamidi okside eder ancak ne AsO_4^{---} iyonu ne de Fe^{++} iyonu tiyoasetamid de bulunan sülfürü 0.3N HCl de $SO_4^{=}$ iyonuna okside etmez ama HNO_3 oldukça yüksek miktarda $SO_4^{=}$ iyonuna okside eder, bu da eğer varsa Ba^{++} ve Ca^{++} iyonlarını çöktürür. Grup II ve III süzüntüsündeki fazla tiyoasetamid HCl ile kaynatılarak tiyoasetamidin H_2S ye hidrolizi sağlanır. Grup IV iyonlarını bu işlemden sonra tanımlayın.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM I
KATYONLAR

KATYONLAR

I.1. DENEY 1. Katyonların kimyasal davranışları

Demostrasyon

Amaç: İki amacı vardır:

1. Katyonların spesifik özelliklerinin tayini
2. Katyonların gruplara ayrılma yöntemini bulmak

Denel Kısım: Katyonlar ayrı ayrı farklı bazı reaktiflerle (reagent) muameleye tabi tutularak her katyonun farklı reaktiflerle davranışları kaydedilecektir. Bu bilgi belli katyonların nasıl gruplara ayrıldığını gösterecektir. Ayrıca belli katyonların bu reaktiflerle oluşturdukları bileşiklerle nasıl tanımlandığını da gösterecektir.

TABLO I e demonstrasyon sonuçları öğrencilerce işlenecektir. Oluşan çökeltinin rengi kaydedilecektir.

TABLO II Bu iyonların çözeltilerinin farklı reaktiflerle reaksiyonu sonucu oluşan renkleri göstermektedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

TABLO I

Reaktif / Katyon	Renk	Grup I		Grup II	Grup III	Grup IV	Grup V
		HCl soğuk	HCl sıcak	H_2S + 0.3N HCl	$(NH_4)_2S$ veya $Hg_2S + NH_4OH$	$(NH_4)_2CO_3 + NH_3Cl + NH_4OH$	Bu reaktiflerle çökmeyenler.
Ag^{+}							
Al^{+++}							
As^{+++}							
Ba^{++}							
Bi^{+++}							
Ca^{++}							
Cd^{++}							
Co^{++}							
Cr^{+++}							
Cu^{++}							
Fe^{++}							
Fe^{+++}							
Hg_2^{++}							
Hg^{++}							
K^{+}							
Mg^{++}							
Mn^{++}							
NH_4^{+}							
Na^{+}							
Ni^{++}							
Pb^{++}							
Sb^{+++}							
Sn^{++}							
Sr^{++}							
Zn^{++}							

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

TABLO II

REAKTİFLER / KATYONLAR	HCl Deriş.	HNO_3 Seyr.	HNO_3 Deriş.	CH_3COOH Deriş.	NaOH fazla miktar	NH_4OH Deriş. fazla miktar	$(Na_4)_2CO_3$ fazla miktar	H_2SO_4 veya $(NH_4)_2SO_4$	$(NH_4)_2S$ veya $H_2S + NH_4OH$
Ag^{+}	Beyaz	—	—	Beyaz	Gri-kahve	—	—	Beyaz	Siyah
Al^{+++}	—	—	—	—	—	Beyaz	Beyaz	—	Sarı Beyaz
As^{+++}	—	—	—	—	—	—	—	—	Sarı
Ba^{++}	Beyaz	—	Beyaz	—	Beyaz	Beyaz	Beyaz	Beyaz	—
Bi^{+++}	—	—	—	—	Beyaz	Beyaz	Beyaz	Beyaz	Siyah
Ca^{++}	—	—	—	—	Beyaz	Beyaz	Beyaz	Beyaz	—
Cd^{++}	—	—	—	—	Beyaz	—	Beyaz	—	Sarı
Co^{++}	—	—	—	—	Mavi	—	—	—	Siyah
Cr^{+++}	—	—	—	—	Mavi-Gri	Mavi-Gri	Gri Yeşil	—	Gri Yeşil
Cu^{++}	—	—	—	—	Mavi	—	Yeşil Mavi	—	Siyah
Fe^{++}	—	—	—	—	Beyaz	Beyaz	Beyaz	—	Siyah
Fe^{+++}	—	—	—	—	Kırm. kahve	Kırm. kahve	Kırm. kahve	—	Siyah
Hg_2^{++}	Gri	—	—	Beyaz	Siyah	Koyu	Gri Mavi	Beyaz	Siyah
Hg^{++}	—	—	—	—	Sarı	Beyaz	Kırm. kahve	Beyaz	Siyah
K^{+}	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg^{++}	—	—	—	—	Beyaz	Beyaz	Beyaz	—	—
Mn^{++}	—	—	—	—	Beyaz	Beyaz	Beyaz	—	Pembe
NH_4^{+}	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na^{+}	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni^{++}	—	—	—	—	Açık Yeşil	—	—	—	Siyah
Pb^{++}	Beyaz	—	Beyaz	Beyaz	—	Beyaz	Beyaz	Beyaz	Siyah
Sb^{+++}	—	—	—	Beyaz	—	Beyaz	Beyaz	—	Oranj
Sn^{++}	—	—	—	—	—	Beyaz	Beyaz	—	Kahve
Sr^{++}	—	—	—	—	Beyaz	Beyaz	Beyaz	Beyaz	—
Zn^{++}	—	—	—	—	—	—	—	—	Beyaz

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.2. BU ÇALIŞMANIN SONUCU KATYON GRUPLARININ AYIRIMI İÇİN KULLANILAN ANALİZ YÖNTEMİNİN BLOK ÖZETİ:

Analiz edilecek çözeltide aşağıdaki katyonlardan herhangibiri veya hepsi olabilir: Ag^{+}, Pb^{++}, Hg_2^{++}, Hg^{++}, As^{+++}, As^{+++++}, Sb^{+++}, Sb^{+++++}, Sn^{++}, Sn^{++++}, Bi^{+++}, Cu^{++}, Cd^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Mn^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Cr^{+++}, Al^{+++}, Zn^{++}, Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}, K^{+}, Na^{+}, NH_4^{+}.

Soğuk örnek çözeltiye (1 ml), 4 damla 3N HCl ilave edip karıştırın.

Karışımı santrifuj edin ve 4 damla daha 3N HCl ilave edin, çökmenin tam olup olmadığını kontrol ettikten sonra karışımı santrifujlayıp süzüntüyü başka bir tüpe alın. Çökeleği, ml başına 6 damla 3N HCl asid içeren soğuk su ile, üç kez yıkayın. Yıkama sularını süzüntüye ilave edin -çünkü bu yıkama sularında grup II, III, IV ve V katyonları bulunur- ve saklayın.

Çökelek: Grup I - PbCl2, AgCl, Hg_2Cl_2

Süzüntü: Grup II, III, IV, V.

Süzüntüyü belli belirsiz bazik hale getirin (6N NH_4OH ile). 6N HCl asidden damla damla ilave ederek çok zayıf asidik hale getirin ve sonra 3 damla daha ilave edin. Çözeltiyi 2 ml ye damıtık su ile seyreltin. Kaynayana kadar ısıtın ve hemen 3-5 dakika H_2S gazı geçirin. Hacmi 3 ml ye soğuk su ile tamamlayın ve gene, ta ki çöktürme işlemi tam olana kadar, H_2S gazı geçirin. Karışımı santrifujlayıp süzüntüyü ayrı bir tüpe alın ve saklayın zira süzüntü Grup III, IV ve V i içerir. Çökeleği üç kere veya asidden arınana kadar sıcak su ile yıkayın.

Çökelek: Grup II - As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS, SnS_2, HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS, S.

Süzüntü: Grup III, IV ve V.

H_2S de arınmış süzüntüye 10-15 damla 3M NH_4Cl ilave edin ve derişik NH_4OH ile biraz bazik yaptıktan sonra 2 damla daha ilave edin. H_2S gazı geçirin ve karışımı kaynayana kadar ısıtın, iyice çalkalayın. Örneği içeren tüpünüzü sıcak su ile dolu bir beher içinde 10 dakika tutun. Karışımı santrifujlayın. Süzüntüyü başka bir test tüpüne alın. Çökeleği H_2S + NH_4OH içeren su ile üç kere yıkayın. Süzüntüye tekrar H_2S ilave ederek çöktürme işleminin tam olup olmadığını kontrol edin. Çözeltiyi renksiz ya da açık sarı renk kalana kadar kaynatın ve santrifujlayın. Eğer koyu renkli bir çökelek oluşursa bu çökeleyi daha evvelki çökeleğe katın. Süzüntüyü saklayın zira grup IV ve V katyonlarını içerir.

Çökelek: Grup III - CoS, NiS, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, FeS, Fe_2S_3, ZnS, MnS.

Süzüntü: Grup IV ve V.

Bir kroze içinde süzüntüyü uçurun. 1 ml kadar kalınca karışımı soğutan ve bir test tüpüne alın. Eğer çökelek oluşursa bunu atın. Çözelti renksiz ve berrak olmalıdır. Bu çözeltiye 1 ml 3M NH_4Cl çözeltisi ilave edin ve NH_4OH ile bazik yapın, kaynayana kadar kaynatın ve takriben 1 ml kadar 1.5 M $(NH_4)_2CO_3$, karıştırarak ilave edin ve 2 dakika kadar karıştırın. Karışımı santrifujlayın ve çözeltiyi süzün. Süzüntüyü grup V katyonlarını içerir, onun için saklayın.

Çökelek: Grup IV - $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$

Süzüntü: Grup V - Mg^{++}, K^{+}, Na^{+}, NH_4^{+}.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1.3. TABLO III. METALLERİN ANALİTİK SINIFLANDIRILMASI

Grup	Grup Reaktifi	İyonlar	Çökeleğin Formülü	Ayırıcı Özelliği
Grup I (Gümüş Grubu)	Seyreltik HCl	Ag^{+}, Pb^{++}, Hg_2^{++}	AgCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2	Klorürler soğuk seyreltik HCl içinde çözünmez.
Grup II (Bakır ve Arsenik Grupları)	H_2S, seyreltik HCl varlığında	Hg^{++}, Pb^{++}, Bi^{+++}, Cu^{++}, Cd^{++}, Sn^{++}, Sn^{++++}, As^{+++}, Sb^{+++}.	HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS, SnS, SnS_2, As_2S_3, Sb_2S_3	Sülfürler Seyreltik HCl içinde (0.3N) çözünmez.
Grup III (Demir Grubu)	Sulu NH_3, NH_4Cl varlığında	Al^{+++} Cr^{+++} Fe^{+++}	$Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$	Sulu NH_3 ile NH_4Cl varlığında çöken hidroksidler
(Çinko grubu)	H_2S, Sulu NH_3 ve NH_4Cl varlığında	Ni^{++}, Co^{++}, Mn^{++}, Zn^{++}	NiS, CoS, MnS, ZnS.	NH_3 ve NH_4Cl varlığında H_2S ile çöken sülfürler.
Grup IV (Kalsiyum Grubu)	$(NH_4)_2CO_3$, Sulu NH_3 ve NH_4Cl varlığında	Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}	$BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$.	NH_4Cl varlığında $(NH_4)_2CO_3$ ile çöken karbonatlar
Grup V (Alkali Grubu)	Belirli bir reaktif yoktur.	Mg^{++}, Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}	Çözelti içinde Mg^{++}, Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}	Diğer gruplarda çökmeyen iyonlar

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.4. GRUP I KATYONLARI

Gümüş, Cıva (I) ve Kurşun İyonları

a) Teorik Bilgiler :

Kurşun, gümüş ve cıva (I) iyonları diğer katyonlardan kolayca ayrılırlar zira bu iyonların klorürlerinin suda çözünürlükleri çok düşüktür. Cıva (I) klorür en düşük çözünürlüğü olan iyondur. Kurşun klorür ise suda oldukça çözünürdür ve bu nedenle Grup I çöktürmesinde tamamı çöktürülemez.

Klorür iyonu Ag^{++}, Pb^{++} ve Hg_2^{++} iyonlarını diğer grupların iyonlarından çöktürerek ayıran reaktiftir. Bir miktar fazla klorür iyonu, gümüş ve kurşun iyonlarını ortak-iyon etkisinden dolayı hemen hemen tam olarak çöktürür. (Bak şekil 1a ve 1b) Ancak çok fazla klorür iyonu $AgCl_2^-$ ve $PbCl_3^-$ gibi çözünür kompleks iyonların oluşmasına sebep olur ve üç klorür çökeleğinin de çözünürlüğünün artmasıyla sonuçlanır.

GÜMÜŞ: Gümüş üç oksidasyon halinde, +1, +2 ve +3, bileşik oluşturur. En yaygın şekli +1 şeklidir. Transisyon elementi olan gümüş birçok kompleks iyonları oluşturur: $Ag(NH_3)_2^+$, $AgCl_3^-$ $Ag(S_2O_3)_2^-$ ve $Ag(CN)_2^-$ gibi. Ayrıca gümüş suda çözünürlüğü düşük birçok bileşik oluşturur.

CIVA: Cıva iki oksidasyon halinde bileşik oluşturur. +1 ve +2. +1 oksidasyon halinde iyon yalnızca ^+Hg - Hg^+ veya Hg_2^{++} olarak bulunur. Cıva iyonları bu iki oksidasyon hallerinde metalik cıva ortamında birbirleriyle dengededir.

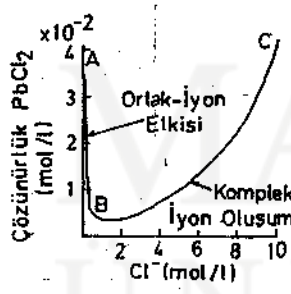
$$Hg + Hg^{++} \rightleftarrows Hg_2^{++} \qquad (1)$$

Bu denklemin denge sabiti (metalik cıvanın sabit aktivitesi sabit K ya dahil edilmiştir).

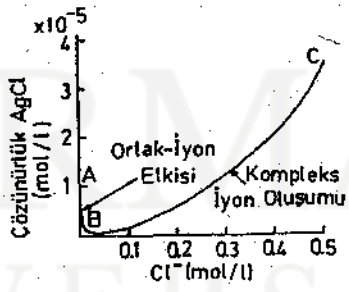
$$\frac{(Hg_2^{++})}{(Hg^{++})} = K = 81 \qquad (2)$$

Denge sabiti değeri 81 dengede Hg_2^{++}nın Hg^{++} ye oranının 81:1 olduğunu gösterir ki bu da cıvanın bazı bileşiklerinin kimyasını anlamada önemlidir.

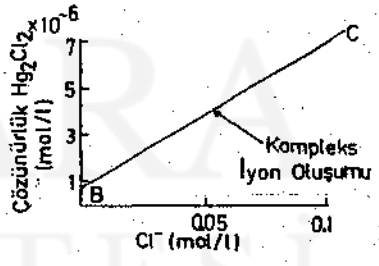
KURŞUN: İki oksidasyon halinde bileşik oluşturur, +2 ve +4. kurşun dioksit, PbO_2, dışında kurşun genelde kararlı anorganik bileşiklerini sadece +2 halinde yapar. Kurşun hidroksit, $Pb(OH)_2$, amfoterik olduğundan hem kuvvetli asidlerle hem de kuvvetli bazlarla reaksiyona girer.



Şekil 1.a
$PbCl_2$'ün Çözünürlüğü (mol/l)



Şekil 1.b
AgCl'ün çözünürlüğü (mol/l)



Şekil 1.c
Hg_2Cl_2'ün Çözünürlüğü (mol/l)

A noktası - klorürlerin herbirinin suda çözünürlüğü
A B çizgisi - Ortak iyon varlığında, çözünürlüğün azalması
B noktası - minumum çözünürlüğü
B C çizgisi - kompleks iyon oluşumuyla çözünürlüğün artması

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(b) Ön Denemeler:

I.4.1. Pb^{++}, Kurşun İyonu — **1M $Pb(NO_3)_2$, Kurşun Nitrat, çözeltisi kullanın**

A.Çöktürme ve ayırma reaksiyonları

1. Pb^{++} iyonunun Cl^- iyonu ile reaksiyonu: 5 damla soğuk kurşun nitrat çözeltisine, 3 damla 3N HCl (1 hacim 6N HCl ve 1 hacim H_2O) çözeltisini beyaz kristalin kurşun klorür çökmesi bitene kadar ilave edin ve iyice çalkalayın. Santrifuj edip çökeleği 3 kere 1 ml de 6 damla 3N HCl asid içeren soğuk su ile yıkayın, son olarakta soğuk su ile çalkaladıktan sonra çökeleği diğer deneylerde kullanmak üzere saklayın.

$$Pb^{++} + 2Cl^- \rightleftarrows PbCl_2 \downarrow$$

2. Kurşun klorürün çözünürlüğü:

a. Soğuk suda: Bu şartlarda çöktürüldüğü için çözünürlüğü soğuk suda oldukça azdır.

b. Sıcak suda: A 1 de elde edilen $PbCl_2$ çökelçğine 2 ml su ilave edin ve karışımı kaynama noktasına getirin $PbCl_2$ nin sıcak suda kolayca çözünürleştiğini göreceksiniz. Şimdi tüpünüzü soğutun (soğuk çeşme suyu altında). $PbCl_2$ ün ufak iğne şeklindeki kristaller halinde tekrar kristallendiğini göreceksiniz. Bu kristalleri B1 ve B2 de kullanmak için saklayın.

Kurşun klorürün kaynar suda çözünürlüğü bundan sonraki analitik yöntemlerin birinde çok önemlidir.

c. Derişik klorür iyonlu çözeltilerde: Kurşun klorür derişik HCl asid ve diğer derişik klorür çözeltilerinde çözülme eğilimindedir ve bu $PbCl_3^-$ ve $PbCl_4^{--}$ gibi kloroplumbit komplekslerin oluşmasındandır.

$$PbCl_2 \downarrow + 2Cl^- \rightleftarrows PbCl_4^{--} \downarrow$$

$PbCl_2$ nin kendisi seyreltik HCl içinde suda olduğundan daha az çözünürdür, çünkü ortak iyon etkisi vardır.

B. Konformasyon Reaksiyonları

1. Pb^{++} iyonunun SO_4^{--} iyonu ile reaksiyonu: A 2(b) de elde edilen $PbCl_2$ çözeltisinin yarısına 6N H_2SO_4 dan damla damla yavaş ve çok dikkatle beyaz $PbSO_4$ çökmesi tamamlanana kadar ilave edin. Santrifujlayın ve çökeleği suyla çalkalayarak yıkayın.

$$Pb^{++} + SO_4^{--} \rightleftarrows PbSO_4 \downarrow$$

Bu iyonik denklemden de anlaşılacağı üzere Pb^{++} iyonu içeren herhangi bir çözelti -kurşun nitrat veya kurşun asetat gibi- SO_4^{--} iyonu ile reaksiyon verir ve çözünürlük çarpımı sabiti değeri geçilmedikçe, çok az çözünürlüklü kurşun sülfat oluşur.

Kurşun sülfat derişik H_2SO_4 içinde çözünür çünkü burada HSO_4^- iyonu oluşur.

$$PbSO_4 \downarrow + 2H^+ + SO_4^{--} \rightleftarrows Pb^{++} + 2HSO_4^-$$

Seyreltik H_2SO_4 içinde suda olduğundan daha az çözünürdür-ortak iyon etkisi.

Girişim: Ba^{++} iyonu da SO_4^{--} iyonu ile reaksiyona girerek beyaz çözünür olmayan $BaSO_4$ oluşturur ve kolayca $PbSO_4$ ile karıştırılır. ***Ancak bu iki bileşik kurşunun aşağıdaki özellikleriyle kolayca ayrılır.***

a. Kurşunun hidroksidi amfoteriktir. $PbSO_4$ tan alınan çok az bir örnek 2, 3 damla NaOH ile ısıtıldığında $PbSO_4$ nun bazik ortamda çözünürleştiği görülür ancak $BaSO_4$ çözünmez.

$$PbSO_4 \downarrow + 3\,OH^- \rightleftarrows HPbO_2^- + H_2O + SO_4^{--}$$

b. Kurşun iyonları Pb CH_3COO^+ iyonlarını oluşturur. $PbSO_4$, 3M $CH_3COOONH_4$ çözeltisinde çözünür ve çok az dissosiye olan $Pb(CH_3COO)^+$ iyonlarını oluşturur.

$$PbSO_4 \downarrow + CH_3COO^- \rightleftarrows Pb(CH_3COO)^+ + SO_4^{--}$$

Bu reaksiyon ortama 3-4 damla 6N asetik asid ilavesiyle hızlandırılır. Bu çözeltiyi ilerideki deneylerde kullanmak üzere saklayın. $BaSO_4$ bu reaksiyonu vermez. İşbu iki reaksiyon sayesinde Pb^{++} ve Ba^{++} iyonları kolayca birbirinden ayrılır.

2. Pb^{++} iyonunun CrO_4^{--} iyonu ile reaksiyonu: A 2(b) deki $PbCl_2$ çözeltisinden ayrılan diğer kısma sarı $PbCrO_4$ çökeleği oluşması durana kadar $K_2Cr_2O_4$ veya $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinden ilave edin.

$$Pb^{++} + CrO_4^{--} \rightleftarrows PbCrO_4\downarrow$$

veya

$$2Pb^{++} + Cr_2O_7^{--} + H_2O \rightleftarrows 2PbCrO_4\downarrow + 2H^+$$

Beyaz kurşun sülfat çökeleğini sarı kurşun kromat çökeleğine çevirmenin uygun bir yöntemi ise: az bir miktar kurşun sülfatı sıcak sodyum hidroksid içinde çözün, 1 damla potasyum dikromat damlatın ve sonra çözeltiyi dikkatle asitlendirin (asetik asid ile). Sarı çökelek $PbCrO_4$ dır. Kurşun sülfatın kurşun kromata ister NaOH ister NH_4CH_3COO ile çevrilmesi Pb^{++} iyonu için mükemmel bir konformasyon deneyidir.

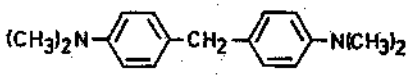
C. Ek Reaksiyonlar

Pb++ iyonunun I^- iyonu ile reaksiyonu: Çözünür iyodürler $PbSO_4$ ile reaksiyona girerek sarı çökeleği verir. Bu $BaSO_4$ nin özelliği değildir.

$$Pb^{++} + 2I^- \rightleftarrows PbI_2\downarrow$$

D. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

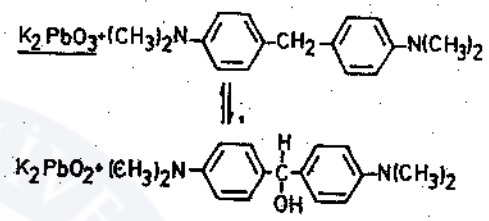
1. Tetrametildiamino - difenilmetan (Tetra-baz) Reaktifi ile Pb^{++} iyonu Reaksiyonu:



1 ml test çözeltisini 5 ml lik santrifuj tüpüne koyun, 1 ml 2N KOH ve 0.5-1 ml %3 lük H_2O_2 çözeltisi ilave edin. 5 dakika bekletin. Oluşan kurşun plumbat çökeleğini santrifujlayarak ayırın. Soğuk su ile yıkayın. Çökeleğe 2 ml reaktif ilave edip çalkalayın ve santrifujlayın. Süzüntünün mavi renk aldığını göreceksiniz

$$Pb^{++} + 2KOH \rightleftarrows Pb(OH)_2\downarrow + 2K^+$$

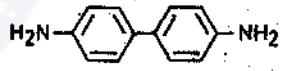
$$Pb(OH)_2\downarrow + 2KOH + H_2O_2 \rightleftarrows K_2PbO_3\downarrow + 3H_2O$$



Mavi Renkli

Bi, Ce, Mn, Tl, Co ve Ni de benzer reaksiyon verirler. Fe ve fazla miktarda Cu reaksiyonu engeller.

2. Benzidin reaktifi ile Pb^{++} iyonu Reaksiyonu:



Kurşun dioksid ile oksidasyon sonucu "Benzidin mavisi" denilen renk oluşur. Bi, Ce, Mn, Co, Ni, Ag ve Tl benzer reaksiyon verir ancak, reaksiyonun alkalin ortamda (yani plumbit çözeltisi içinde

$$Pb(OH)_2 + 2NaOH \rightleftarrows Na_2(PbO_2) + 2H_2O)$$

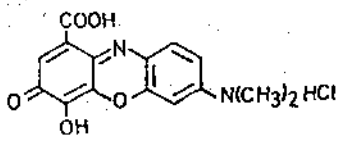
yapılması halinde sadece Tl reaksiyonu etkiler. Oksidasyon sodyum hipobromit ile yapılıp sodyum hipobromit fazlası ammonyakla yok edilebilir.

$$2NH_3 + 3NaOBr \rightleftarrows N_2 + 3NaBr + 3H_2O$$

Testin uygulanışı: 1 damla test çözeltisini bir süzgeç şeridine damlatın ve bu damlanın üzerine sırayla 2 damla 3N NaOH, 1 damla doymuş bromürlü su ve sonra 2 damla 1:1 ammonyak çözeltisi damlatın. Ammonyağın fazlasını süzgeç şeridini ufak bir Bunsen alevi üzerinden geçirerek uçurun. Sonra 2 damla reaktif damlatın. Mavi renk oluşur.

Test hassasiyeti: 1µg Pb dır.

3. Gallosiyanin reaktifi ile Pb^{++} iyonu reaksiyonu:



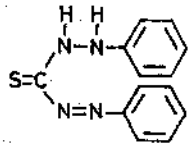
Test filtre kağıdına çöktürülmüş ince taneli kurşun sülfat üzerine uygulanır. Mavi renkli reaktif, bileşimi bilinmiyen koyu mor renkli bir çökelek oluşturur.

Testin uygulanışı: 1 damla test çözeltisini süzgeç kağıdı şeridine damlatın sonra 1 damla %1 lik sulu piridin ve 1 damla gallosiyanin reakitfini üzerine damlatın. Fazla reaktif birkaç kat süzgeç kağıdı üzerine yerleştirdiğiniz süzgeç kağıdı şeridiniz üzerindeki lekeye, ta alttaki süzgeç kağıdına geçen likit madde renksiz çıkana kadar, piridin çözeltisinden damlatılarak uzaklaştırılır. Her piridin damlatılışından sonra süzgeç kağıdı şeridinizi alta yerleştirdiğiniz süzgeç kağıdı üzerinde temiz bir pozisyona getirin. Süzgeç kağıdı şeridiniz üzerinde koyu mor renkli bir leke oluşacaktır.

Test hassasiyeti: 1-6 μg Pb dir.

Gümüş, bizmut, kadmiyum veya bakır varlığında testin uygulanışı: 1 damla test çözeltisini süzgeç kağıdı şeridine damlatın ve üzerine 1 damla 2N H_2SO_4 damlatarak kurşun sülfatı kağıda fikse edin. Diğer metallerin çözünür sülfatlarını 3 damla 2N H_2SO_4 damlattıktan sonra az miktarda etil alkolle yıkayın. Süzgeç kağıdı şeridinizi su banyosunda kurutun ve sonra yukarıda verilmiş olan uygulamayı tatbik edin.

4. Difeniltiyokarbazon (Ditizon) Reaktifi ile Pb^{++} reaksiyonu:



Yeşil renkli reaktif, nötral, ammonyaklı, alkalin veya alkali siyanür çözeltilerinde kurşunla reaksiyon sonucu kiremit kırmızısı renkli kompleks tuz oluşturur.

Testin uygulanışı: 1ml nötral veya zayıf alkalin test çözeltisini mikro test tüpüne koyun. Birkaç tane ufak KCN kristali ilave ettikten sonra 2 damla reaktifi tüpe koyun ve 30 saniye çalkalayın. Yeşil renkli reaktifin kiremit kırmızısına döndüğünü göreceksiniz

Test hassasiyeti: 0.1 μg Pb (nötral çözeltide).

Ağır metaller (Ag, Hg, Cu, Cd, Sb, Ni, Zn gibi) reaksiyonu tekiler ancak bu etki reaksiyonu alkali siyanür fazlası varlığında uygulamakla elimine edilir. Zn varlığında fazla miktarda KOH ilave edilmesi gerikir. Reaksiyon çok hassastır ama fazla selektif değildir.

I.4.2 Ag^+, Gümüş iyonu — **0.3M $Ag(NO_3)$, Gümüş Nitrat, çözeltisi kullanın.**

A. Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Ag^+ iyonunun Cl^- iyonu ile reaksiyonu: Bir tüp içine 5 damla gümüş nitrat çözeltisinden damlatın ve 3 M HCl çözeltisini damla damla, beyaz AgCl çökmesi durana kadar ilave edin. Her damladan sonra tüpün iyice çalkalanması gerekir. Karışım santrifuj edildikten sonra AgCl çökeleği, içinde birkaç damla 3N HCl içeren soğuk su ile 3 kere yıkanır ve son olarak da sadece su ile yıkanır. Çökelek sonraki deneylerde kullanılmak üzere saklanır.

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl\downarrow$$

2. Gümüş klorür'ün sudaki çözünürlüğü:

a. Sıcak suda: Çözünürlüğünün çok düşük olduğu görülür.

b. Soğuk suda: AgCl ün sıcak suda da çözünürlüğünün az olduğunu göstermek için AgCl çökeleğini su içinde kaynatın. Santrifujladıktan sonra süzüntüyü ayrı bir tüpe alın ve bu süzüntüye birkaç damla Na_2S ilave edin. Eğer süzüntüde Ag^+ iyonu varsa daha da az çözünürlüğü olan siyah renkli gümüş sülfür oluşur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu basit yöntem, $PbCl_2$ ün kaynar sudaki çözünürlüğü ve AgCl ün çözünür olmayışı, bu iki klorürün aynı çözelti içinde bulundukları zaman birbirinden kolayca ayrılmasını sağlar.

3. Gümüş klorür'ün ammonyak ile reaksiyonu: Kompleks iyon oluşumu: A 1 de hazırlanmış olan AgCl dan çok az miktarda bir tüpe alın ve yavaş yavaş ve çok dikkatli olarak 6N NH_4OH ($NH_3 + H_2O$) ilave edin. Her damla ilavesinden sonra tüpü iyice çalkalayın. Taze hazırlanmış AgCl kolayca çözülür. Ancak eğer AgCl uzun zaman bekletilmişse o zaman çözünme hızı çok yavaş olur zira ya kristal büyüklüğü artmıştır ya da çökelek kurumuştur.

$$AgCl\downarrow + 2\,NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)_2^+ + Cl^-$$

Bu çözeltiyi B bölümündeki reaksiyonlar için saklayın.

AgCl ün NH_3 içindeki çözünürlüğü gümüş ammonyak kompleks iyonu, $Ag(NH_3)_2^+$, oluşmasıyla sonuçlanır. Bu gümüş iyonu konsantrasyonunu o kadar küçük bir miktara indirilmiştir ki AgCl ün çözünürlük sabiti (1.2×10^{-10}) artık temin edilemez ve dolayısı ile bozulan sabitin dengesini temin etmek için daha fazla AgCl çözünür.

Gümüş klorürün ammonyum hidroksid içinde çözünmesinin önemi gümüş klorürün bu özelliğinin Ag^+ iyonunun Hg_2^{++} iyonundan ayrılmasını sağlamasındandır.

B. Konformasyon Reaksiyonu

$Ag(NH_3)_2^+$ iyonu ile H^+ iyonunun Cl^- iyonu varlığındaki reaksiyonu: A (3) te hazırlanmış olan $Ag(NH_3)_2^+$ ve Cl^- iyonlarını içeren çözeltiye büyük bir dikkatle ve yavaş yavaş 3N HNO_3 ilave edin. Litmus kağıdı asidik olduğunda beyaz AgCl çökecektir.

$$Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- + 2H^+ \rightleftarrows AgCl\downarrow + 2NH_4^+$$

AgCl ışıkta bırakılacak olursa rengi mor veya kahverengine döner. AgCl ün $Ag(NH_3)_2^+$ iyonuna HNO_3 ilavesi ile çökmesi aşağıdaki denklemlerden kolayca anlaşılır.

$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$$

Bu denge sistemine HNO_3 ilave edildiğinde aşağıdaki kimyasal değişme olur.

$$NH_3 + H^+ \rightleftarrows NH_4^+$$

Bu ise aşağıdaki denge oranının değerini düşürür zira NH_3 konsantrasyonu NH_4^+ iyonu oluşmasıyla

$$\frac{[Ag^+]\,[NH_3]^2}{[\,Ag(NH_3)_2^+\,]} = K \text{ (kararsızlık sabiti olarak bilinir.)}$$

azalır ve sonuçta daha kompleks olan $Ag(NH_3)_2^+$ iyonunu (6.8×10^{-8}) K değerini temin için parçalıyarak Ag^+ iyonu konsantrasyonunu AgCl un çözünürlük çarpımı sabitesinin üstüne çıkartarak AgCl ün çökmesini sağlar.

C. Reaksiyonlar

1. AgCl ün $S_2O_3^{--}$ iyonu ile reaksiyonu: AgCl çökeleğini HCl den arındırmak için üç kere yıkayın ve sonra deneysel olarak AgCl ün sodyum tiyosülfat içinde çözünürleştiğini gösterin.

$$AgCl\downarrow + 2S_2O_3^{--} \rightleftarrows Ag(S_2O_3)_2^{---} + Cl^-$$

Reaksiyon kompleks gümüş tiyosülfat iyonu oluştuğu için tamamlanır.

2. Ag^+ iyonunun H_2S ile reaksiyonu: a) 3 damla $AgNO_3$ çözeltisini su ile 2 ml ye seyreltin. 1 damla 6N HNO_3 ilave edin (kolloidal dispersiyonu engellemek için); karışımda siyah gümüş sülfür, Ag_2S oluşumu bitene kadar H_2S gazı geçirin; kaynama noktasına getirin ve santrifujlayın. Çökeleği 2, 3 kere yıkayın.

$$2\,Ag^+ + S^{--} \rightleftarrows Ag_2S\downarrow$$

b) Ag_2S ün NH_4OH içinde çözünür olmadığını gösterin. Bu özelliği AgCl'e göre belirgin bir farklılık gösterir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3. Ag^+ iyonunun OH^- iyonu içindeki reaksiyonu: 5 damla seyreltik $AgNO_3$ çözeltisine ya KOH ya da NaOH den, kahverenkli gümüş oksid, Ag_2O, oluşumu durana kadar ilave edin. Karışımı iyice santrifujladıktan sonra çökeleği üç kere yıkayın.

$$2Ag^+ + 2OH^- \rightleftarrows Ag_2O\downarrow + H_2O$$

Gümüş oksid de gümüş klorür gibi ammonyum hidroksid içinde kolayca çözünür ancak eğer NaOH veya KOH fazlası varsa çözünmez.

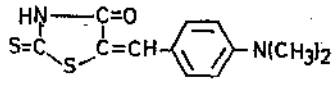
4. Ag^+ iyonunun metallerle redüksiyonu (indirgenmesi): Fe, Zn ve Cu gibi bazı metaller, Ag^+ iyonu içeren çözeltilerde çözünmez metalik Ag vermek üzere reaksiyona girerler.

$$Cu^\circ + 2Ag^+ \rightleftarrows Cu^{++} + 2Ag^\circ$$

Gümüş ve bakır arasındaki reaksiyon sonucu oluşan Cu^{++} yüzünden çözelti renklidir.

D. Organik Reaktiflerle Reaksiyon

1. Para-Dimetilamino-benziliden-rodanin Reaktifi ile Ag^+ iyonu reaksiyonu:



Ag^+ iyonu, reaktifin beşli halkasındaki N üzerindeki H in yerine girerek belli belirsiz asidik ortamda kırmızı - mor bir tuz oluşturur. Cıva, bakır (I), altın, platin ve palladyum tuzları benzer bileşik oluşturduğundan reaksiyonu etkiler.

Testin uygulanışı: Süzgeç kağıdı şeridi üzerine bir damla test çözeltisi damlatın. Üzerine 1 damla 1N HNO_3 damlatıp hemen 1 damla reaktif ilave edin. Kırmızı - mor çökelek veya leke gümüş miktarına göre oluşacaktır.

Test hassasiyeti: 0.02 µg Ag (0.2 N HNO_3 içinde).

Şayet cıva varsa test çözeltisinden 1 damla süzgeç kağıdı şeridine damlattıktan sonra üzerine 1 damla %5 lik KCN çözeltisi ve sonra 1 damla 2N HNO_3 damlatın. Gümüş rodanın kompleksi çöker. Cıva dissosiye olmamış cıva (II) siyanür olarak çözeltide kalır.

1.4.3. Hg_2^{++}, Cıva İyonu

0.5M $Hg_2(NO_3)_2$, Cıva (I) Nitrat, çözeltisi kullanın.

A. Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonu

1. Hg_2^{++} iyonu ile Cl^- iyonu reaksiyonu: 5 damla $Hg_2(NO_3)_2$ çözeltisin 3N HCl çözeltisinden damla damla ilave edin, ilaveyi beyaz Hg_2Cl_2 çökmesi durana kadar yapın ve her damladan sonra tüpü iyice çalkalayın. Karışımı santrifujlayıp üç kere ml de 6 damla 3N HCl içeren soğuk su ile çalkalayın ve son bir kere de sadece su ile çalkalayın.

$$Hg_2^{++} + 2Cl^- \rightleftarrows Hg_2Cl_2\downarrow$$

Oluşan cıva klorür çökeleğini aşağıdaki deneylerde kullanmak üzere saklayın.

2.Cıva (I) klorürün çözünürlüğü:

a) Soğuk suda - Çok düşük çözünürlüğü vardır. ***b) Sıcak suda*** - çok düşük çözünürlüğü olduğunu AgCl kullanılan yöntemle gösterin, ve çökeleği diğer denemelerde kullanmak üzere saklayın.

$PbCl_2$ ün kaynar suda çok çözünür olmasına karşın AgCl ve Hg_2Cl_2 ün olmayışı, $PbCl_2$ nin üç çökeleğin karışımından kolayca ayrılmasını sağlar.

3. Sulu Ammonyak ile cıva klorürün reaksiyonu: Yukarıda hazırlanan Hg_2Cl_2 ün sulu ammonyağın etkisini inceleyin. Oluşan çökelekte, beyaz çökelek cıva amidoklorür, siyah ince ayrılmış kısım cıva ve cıva oksiddir. Sonuçta görülen renk koyu gridir. Oluşan ilk iki ürünün reaksiyon denklemi:

$$Hg_2Cl_2\downarrow + 2NH_3 \rightleftarrows HgNH_2Cl\downarrow + Hg^\circ + NH_4^+ + Cl^-$$

Üçüncü ürünün reaksiyonu ise sekonder bir reaksiyondur:

$$Hg_2Cl_2\downarrow + 2NH_4OH \rightleftarrows Hg_2O\downarrow + H_2O + 2NH_4^+ + 2Cl^-$$

İlk denklemde, Hg^{++} oksidasyon-redüksiyon (indirgenme-yükseltgenme) reaksiyonuna uğramıştır ve

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bazen buna iç oksidasyon-redüksiyon reaksiyonu da denir. Zira etkilenen atomlar aynı kaynaktandır. Yani civadaki iki atom cıva (I) iyonundan gelir. $HgNH_2Cl$ ün ammonyak bileşikleri sisteminden bazik cıva klorürü olduğu hatırlanmalıdır. Bu su bileşikleri sisteminden HgOHCl'e tekabül eder.

İşbu ön denemeler üç çökeleğin aynı karışımından iki uygun reaktifle ayırtabildiği göstermektedir.

B. Konformasyon Reaksiyonları

Cıva (I) klorürün seyreltik sulu ammonyakla reaksiyonu genellikle Hg_2^{++} iyonu için ispatlayıcı bir test olarak kabul edilir. Şayet daha fazla kanıt gerekiyorsa o zaman belirli redükleyici ajanlar - $SnCl_2$ gibi - kullanılabilir. Bu test Katyon II grup analizinde verilmiştir.

C. Ek Reaksiyonlar

1. **Hg_2^{++}iyonu ile H_2S reaksiyonu:** Hg_2^{++} iyonu içeren çözeltiden H_2S geçirildiğinde siyah cıva sülfür ve metalik cıva oluşur

$$Hg_2^{++} + H_2S \rightleftarrows HgS\downarrow + Hg^\circ + 2H^+$$

$$Hg_2S \rightleftarrows HgS + Hg^\circ\downarrow$$

Ara ürün olarak şayet Hg_2S oluşuyorsa bile, deney şartlarında dekompoze olmaktadır.

2. **Hg_2^{++} iyonundan bakırla reaksiyon:** Parlak bir bakır parçası gümüş nitrat çözeltisine konacak olursa cıva hemen bunu kaplar.

$$Hg_2^{++} + Cu^\circ \rightleftarrows Cu^{++} + 2Hg^\circ$$

3. **Hg_2^{++} iyonu ile potasyum nitrit reaksiyonu:** Cıva (I) koyu gri veya siyah çökelek verir (Hg^{++} iyonundan farklı olarak).

Testin uygulanışı: 1 Damla belli belirsiz asidik test çözeltisini süzgeç kağıdı şeridine damlatın ve üzerine 1 damla derişik KNO2 çözeltisi ilave edin. Siyah veya koyu gri leke oluşur. Bu test çok selektif bir testtir. Renkli iyonlar koyu kahverenkli leke oluştururlar ancak yıkandığında yine siyah nokta yani çökelek kalır.

I.4.4. GRUP KATYONLARININ ÖN DENEMELERİNDEN ÇIKARILAN SONUÇLAR

Hg_2Cl_2ve NH_3 ın reaksiyonu sonucu oluşan ürünler sulu ammonyak içinde çözünür olmadıklarından ve AgCl ve ammonyak reaksiyonu sonucu oluşan ürünler çözünür olduğundan Ag^+ ve Hg_2^{++} iyonlarının birbirinden kolayca ayırabilme yöntemi olduğu görülür.

Şayet $PbCl_2$ nin AgCl ve Hg_2Cl_2 den kaynar su ile kolayca ayrıldığını hatırlayacak olursak o zaman bu grubun elementlerinden Pb^{++} iyonunun Ag^+ ve Hg_2^{++}iyonlarından kolayca ayırma yönteminin var olduğunu görürüz.

Bundan sonra yapılacak iş konformatif (kanıtlayıcı) dencylerle katyonların varlık veya yokluğunu tayin etmektir. Bunu gösteren Grup I akım şeması ekte verilmiştir.

Öğrencilerin bilinmeyen örneklerinin sonucunu böyle bir şema ile vermesi doğru olur.

I.4.5. GRUP I KATYONLARININ ANALİZ METODUNUN BLOK ÖZETİ

Analiz edilecek çözelti Katyon grupları I, II, III, IV ve V ten herhangi birini veya hepsini içerebilir. 5 damla soğuk[1] örnekten alın ve ufak bir tüp içinde buna 1 damla 3N HCl[2] ilave edin. İyice karıştırıp santrifujlayın. 1 Damla daha HCl çözeltisi damlatın ki süzüntü içinde çökmeyen birinci grup iyonu kalmışmı belirlenebilsin. Eğer gerekirse bu işlmem çöktürme işlemi tamamen bitene kadar tekrarlanır[3]. Genelde bir damla yeterli olur. Karışım santrifujlanıp süzüntü ayrı bir tüpe alın.

Süzüntüyü Grup II, III, IV ve V analizi için saklayın. Çökeleği[4] içinde HCl (1 damla HCl 4 ml su) bulunan 1 ml soğuk su ile yıkayın ve yıkama suyunu süzüntüye katın.

Çökelek1: $PbCl_2$ (beyaz), AgCl (beyaz), Hg_2Cl_2 (beyaz). Üç defa 1 ml lik sıcak su içinde yıkayın[5].

Süzüntü 1: Grup II, III IV ve V Katyonları

Kalıntı 1: AgCl, Hg_2Cl_2 (beyaz) 4 kere 1-2 ml sıcak su ile iyice yıkayın ki Pb^{++} un tamamı uzaklaşsın. 5 Damla NH_4OH[6] i çökeleğe ilave edin. İyice karıştırın sonra santrifujlayın ve süzüntüyü başka tüpe alın.

Süzüntü 2: $PbCl_2$ (renksiz) ikiye ayırın.

Kalıntı 2: Hg (siyah)+Hg_2O (siyah) ve $Hg(NH_2)Cl$[7] (beyaz), **Hg_2^{++} varlığını** ispatlar.

Kısım I: 1 damla $K_2Cr_2O_7$ ilave edin. Sarı çökelek, $PbCrO_4$, **kurşun iyonu** varlığını ispat eder. Çökelek NaOH içinde çözünür, $NH_4C_2H_3O_2$ içinde çözünmez.

Kısım II: Soğutun ve 1 damla 6N lik H_2SO_4 ilave edin. Beyaz $PbSO_4$ çökeleği, NaOH içinde çözünür. $NH_4C_2H_3O_2$ içinde de çözünür. Bu da **Pb^{++} iyonu varlığını** ispatlar.

Süzüntü 3: $Ag(NH_3)_2^+$ (renksiz). Damla damla, HNO_3 ilave edin ve iyice çalkalayın. Ortam hafifçe asidik olduğunda[8], beyaz çökelek[9] çöker. Bu çökelek **Ag^+ varlığını** ispatlar.

* Üstteki verilmiş sayılar altta verilecek notlara tekabül eder.

I.4.6. GRUP I KATYONLARININ ÇÖKTÜRÜLMESİ VE ANALİZİ ÜZERİNE NOTLAR

1. Aşağıdaki noktalar $PbCl_2$ nin çöktürülmesinde kullanılacak temperatür üzerinde önemle ve dikkatle durulması gereken noktalardır:

a. Kurşun klorür suda oldukça çözünürdür. Eğer analiz edilecek örnek sadece Grup I iyonlarını içeriyorsa, o zaman çöktürme işlemi mümkün olan en düşük temperatürde yapılmalıdır.

b. Örnek Grup II iyonları için de analiz edilecekse, Grup I elementlerinin çöktürülmesini takiben 50°Cye ısıtılır ve ondan sonra santrifujlanır ve süzüntü hemen ayrılırsa hemen hemen bütün Pb^{++}iyonu Grup II in süzüntüsünde olur.

c. Şayet nitratlar varsa ve çözelti sıcaksa o zaman Kral suyu (aqua regia) HCl ilavesi üzerine oluşur. Bu Hg_2Cl_2 nın okside olarak çözünür $HgCl_2$ ye dönüşmesi ve Grup II katyonları içinde çıkmasıyla sonuçlanır.

2. HCl ün belirli ve uygun bir konsantrasyonda kullanılması, grup çöktürücüsü olarak çok önemlidir zira:

a. Çok derişik asid kullanılması üç klorürün de tekrar çözünmesine ve $PbCl_3^-$, $AgCl_2^-$gibi komplekslerin oluşmasına sebep olur.

b. Şayet Ba^{++} iyonu konsantrasyonu $BaCl_2$ çözünürlük çarpımı sabitesini geçiyorsa $BaCl_2$ olarak çökmesine sebep olur. Bu çökelek kolayca $PbCl_2$ ile karıştırılır zira suda kolayca çözünerek H_2SO_4 ile

$BaSO_4$ oluşturur ve $K_2Cr_2O_7$ ile de sarı çökelek verir. $PbSO_4$ ın NaOH ve CH_3COONH_4 içindeki çözünürlüğü dikkatle not edilmelidir zira $BaSO_4$ bu reaktifler içinde çözünmez.

c. Ortak-iyon etkisi ile kurşun klorür seyreltik HCl içinde saf su içinde olduğundan çok daha az çözünürdür.

3. Bir iyonu tamamen çöktürmek imkansızdır, oluşan ürün istediği kadar düşük çözünürlüklü olsun. Ancak iyonların ayrılmasında reaksiyonun yani çöktürme işleminin pratikte mümkün olduğunca tamamlanmış olması elzemdir. Yoksa az miktarda bulunan katyonları atlanabilir veya analizin ileriki adımlarında hatalı sonuçların çıkarılmasına neden olur.

4. Bazı durumlarda, Grup I iyonları olmamasına rağmen HCl ilavesi üzerine beyaz çökelek oluşur:

a. Kükürt seyreltik tiyosülfatlara HCl ilavesiyle parçalanarak çöker.

$$S_2O_3^{--} + 2H^+ \rightleftarrows 2H_2O + SO_2\uparrow + S^\circ$$

b. Arsenik, antimon ve kalay sülfürleri seyreltik ammonyum tiyoarsenat, ammonyum tiyoantimonat ve ammonyum tiyostanat çözeltilerine HCl ilave edildiğinde çöker.

c. Ammonyum polisülfür hidroklorikasid ile parçalandığında sülfür çöker.

$$S_2^{--} + 2H^+ \rightleftarrows H_2S\uparrow + S^\circ$$

d. Sodyum hidroksid gibi kuvvetli baz varlığında, aluminyum, çinko, kurşun, kalay ve antimon hidroksidleri asid gibi hareket ederek kuvvetli bazlarla çözünür tuzlar oluştururlar. Çözelti, hidroklarik asid ilavesiyle nötral noktaya getirildiğinde, metallerin hidroksidleri çöktürülebilir. Hidroklorik asid fazlası bunu tekrar çözünürleştirir ve kurşun klorür çökmesi olur.

5. Pb^{++} iyonu şayet yoksa örneğe sıcak su ilave etmeye gerek yoktur. Pb^{++} iyonunun varlığı ilk süzüntünün bir iki damlasına birdamla potasyum dikromat ilavesiyle belirlenir. Berrak çözelti elde edildiği taktirde Pb^{++} yoktur. Bu durumda çökeleğe ammonyum hidroksid ilave ederek Ag^+ ve Hg_2^{++} iyonları denemelerine devam edin.

Potasyum dikromat ilavesi üzerine çözelti bulanıklaşır ya da sarı çökelek oluşursa Pb^{++} var demektir. Bu durumda 1 nci çökeleğin sıcak su ile muamele edilmesi gerekir ki bütün Pb^{++} iyonları süzüntüye alınabilsin. Eğer bütün Pb^{++} iyonları çökelekten uzaklaştırılmazsa ammonyum hidroksid ilavesiyle ortamda bulunan kurşun klorür reaksiyona girerek beyaz bazik tuz Pb(OH)Cl oluşarak çözeltiyi bulanık bir hale getirir.

$$PbCl_2\downarrow + NH_4OH \rightleftarrows Pb(OH)Cl\downarrow + NH_4Cl$$

Pb(OH)Cl nitrik asid içinde çözünür olduğundan, Ag^+ iyonunun son denemesinde herhangi bir karışım olmaz.

6. Taze hazırlanmış AgCl, bekletilmiş olana oranla çok daha hızlı olarak NH_3 içinde çözünür. Bu bekleme süresi bir kaç dakika bile olsa.

7. Hg_2Cl_2 nin ammonyak ile reaksiyonu sonucu bir kısmı Hg^{++} iyonuna okside olarak beyaz $Hg(NH_2)Cl$ olarak çöker, diğer kısmı ise ince siyah cıva şeklinde çöker. Sık sık oluşan $Hg(NH_2)Cl$ partikülleri öylesine büyük oluşur ki karışım tuz, karabiber karışımı görünümünde olur. Bir kısım çökelek ise siyah Hg_2O dır.

8. HNO_3 ilave edilen $Ag(NH_3)_2Cl$ çözeltisi litmus kağıdı ile asidliği kontrol edilmeden iyice ve dikkatle karıştırılmalıdır.

9. Eğer örnekteki cıva miktarı gümüş klorür miktarından çok daha fazlaysa gümüşün redüksiyonu söz konusudur.

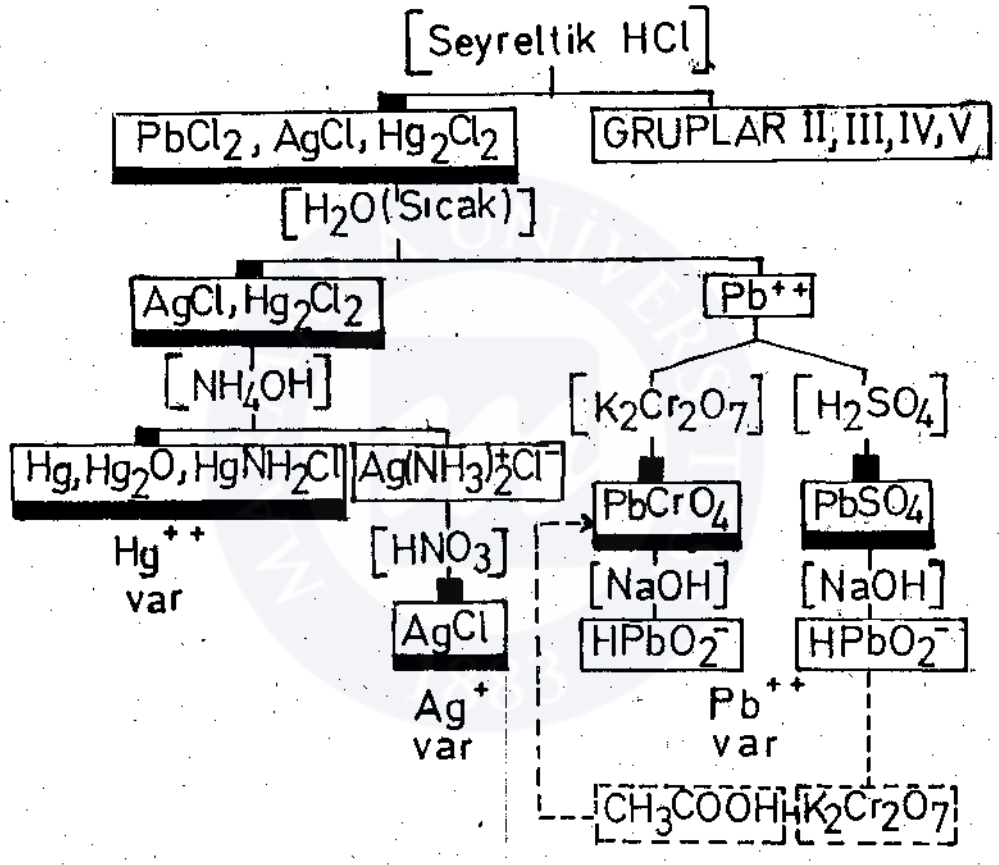
$$2AgCl\downarrow + 2Hg^\circ \rightleftarrows Hg_2Cl_2\downarrow + 2Ag^\circ$$

Bu durumlarda, eğer Ag^+ iyonu verilen metodla bulunmazsa, siyah kalıntı (çökelek) $Hg(NH_2)Cl + Hg + Hg_2O$ şu şekilde analiz edilmelidir:

Kalıntıyı ufak bir porsalen kapsüle alın, 3 damla derişik HCl asid ve 1 damla derişik HNO_3 (aqua regia - altın suyu) ilave edin ve karışımı ağır ağır ısıtın. Ortamda bulunan Ag^+ iyonları gümüş klorüre dönüşür. Çözeltiyi 2 ml su ile seyreltin ve eğer kalıntı varsa bunu santrifujla ayırın ve Ag^+ iyonu testine tabi tutun.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

GRUP I
AKIM ŞEMASI



Sembollerin Anahtarı

[ ] Kullanılan Reaktifler

Oluşan Çözünür Ürün

Oluşan Çökelek Ürün

Çöktürme Reaksiyonu

Çözeltiyi Bölme

Renkli Alev

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.4.8. GRUP I. KATYONLARININ REAKSİYONLARININ ÖZETİ

Reaktif	KURŞUN Pb^{++}	GÜMÜŞ Ag^{+}	CIVA (I) Hg_2^{++}
HCl	$PbCl_2$ ↓ ; Beyaz çökelek ***Çözünür:*** Sıcak H_2O, derişik HCl, seyreltik HNO_3, KOH. ***Çözünmez:*** H_2SO_4, NH_4OH.	AgCl ↓, Beyaz çökelek ***Çözünür:*** NH_4OH da $Ag(NH_3)_2Cl$ oluşturur, $Na_2S_2O_3$ fazlası ***Çözünmez:*** HNO_3, güneş ışığında kahverengi veya mora döner.	Hg_2Cl_2 ↓, Beyaz çökelek ***Çözünür:*** Derişik HCl; sıcak HNO_3, altın suyu; NH_4OH içinde gri renkli $Hg° + HgNH_2Cl$↓ vererek parçalanır.
H_2S	PbS ↓ , siyah çökelek ***Çözünür:*** Sıcak seyreltik HNO_3 ***Çözünmez:*** Seyreltik soğuk asidler, alkali hidroksitleri ve $(NH_4)_2S_2$	Ag_2S ↓, kahverengi çökelek ***Çözünür:*** Seyreltik HNO_3 ***Çözünmez:*** $(NH_4)_2S$, NH_4OH ve alkali hidroksidleri	HgS+Hg ↓, siyah çökelek. ***Çözünür:*** HCl, altın suyu, kısmen $(NH_4)_2S$ ve $(NH_4)_2S_2$ ***Çözünmez:*** HNO_3
NH_4OH	$Pb(OH)_2$ ↓ , beyaz çökelek ***Çözünür:*** asidler ***Çözünmez:*** fazla reaktif içinde	Ag_2O↓ , kahverengi çökelek ***Çözünür:*** kolayca reaktif fazlasında, HNO_3 ve NH_4 tuzları	$Hg(NH_2)Cl+Hg_2O+Hg$ ↓, Gri çökelek; beyaz $Hg(NH_2)Cl$↓ ve siyah $Hg_2O+Hg°$↓ karışımı. ***Çözünür:*** altın suyu.
NaOH	$Pb(OH)_2$ ↓ ; beyaz çökelek ***Çözünür:*** reaktif fazlasında $NaHPbO_2$ oluşur, HNO_3, CH_3COOH	Ag_2O ↓, kahverengi çökelek ***Çözünür:*** HNO_3, NH_4OH, NH_4 tuzları ***Çözünmez:*** reaktif fazlası	Hg_2O ↓, siyah çökelek. ***Çözünür:*** asidlerde ***Çözünmez:*** reaktif fazlası, NH_4OH.
K_2CrO_4	PbCrO4 ↓, sarı çökelek ***Çözünür:*** NaOH, 3N HNO_3 ***Çözünmez:*** CH_3COOH, NH_4OH	Ag_2CrO_4 ↓, kahverengi çökelek ***Çözünür:*** HNO_3, H_2SO_4, NH_4OH	Hg_2CrO_4 ↓, sarı kahverenkli çökelek ***Çözünür:*** derişik HNO_3
Na_2CO_3	$PbCO_3$↓ , soğuk çözeltilerden beyaz çökelek; sıcak çözeltilerden $2PbCO_3$. $Pb(OH)_2$↓ beyaz çökelek oluşur.	Ag_2CO_3 ↓, sarımsı beyaz çökelek ısıtıldığında Ag_2O oluşur. ***Çözünür:*** NH_4OH ve asidler	Hg_2CO_3 ↓, sarı çökelek ısıtıldığında Hg+HgO↓ ya dönüşür. ***Çözünür:*** asidler ***Çözünmez:*** NH_4OH
KI	PbI_2 ↓, sarı çökelek ***Çözünür:*** reaktif fazlası sıcak HNO_3, NaOH, $Na_2S_2O_3$ ***Çözünmez:*** H_2O ($PbCl_2$ den daha az)	AgI ↓, sarı çökelek ***Çözünür:*** reaktif fazlasında $KAgI_2$ verir, $Na_2S_2O_3$ ***Çözünmez:*** NH_4OH	Hg_2I_2 ↓, yeşil sarı çökelek ***Çözünür:*** NH_4OH, reaktif fazlasında kısmen çözünerek HgI_2↓ + Hg° verir. ***Çözünmez:*** HNO_3
$SnCl_2$	$PbCl_2$ ↓, (HCl ile verdiği reaksiyonlara bakın)	AgCl ↓, (HCl ile verdiği reaksiyonlara bakın)	Hg° gri çökelek.
H_2SO_4	$PbSO_4$ ↓, beyaz çökelek ***Çözünür:*** NH_4 tuzları NaOH, $Na_2S_2O_3$, sıcak K_2CrO_4 çözeltisiyle $PbCrO_4$↓ oluşur.	Ag_2SO_4 ↓, beyaz çökelek (derişik Ag^{+} çözeltilerinden) ***Çözünür:*** HNO_3	Hg_2SO_4 ↓, beyaz çökelek (derişik Hg_2^{++} çözeltilerinden), sıcak H_2O ile bozularak HgO↓ + Hg° verir. ***Çözünür:*** Seyreltik HNO_3
$Na_2S_2O_3$	PbS_2O_3 ↓, beyaz çökelek ***Çözünür:*** reaktif fazlası, HNO_3 ile kaynatıldığında bozularak PbS↓ ve H_2SO_4 verir.	$Ag_2S_2O_3$ ↓, beyaz çökelek ***Çözünür:*** reaktif fazlası, NH_4OH ile kaynatıldığında bozularak Ag_2S↓ ve H_2SO_4 verir.	HgS↓ + Hg° (H_2S ile verdiği reaksiyonlara bakın.)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.5. GRUP II KATYONLAR

Arsenik, Antimon, Kalay, Cıva (II), Kurşun, Bizmut, Bakır ve Kadmiyum İyonları

a) Teorik Bilgiler:

Birinci grup iyonları klorür halinde filtrasyonda örnekten uzaklaştırıldıktan sonra örnekte bulunan katyonlardan Grup II katyonları, seyreltik asid (0.3 N HCl) içinde çözünür olmayan sülfürler oluşturduklarından çözelti içinden H_2S geçirmek süretile ayrılırlar. Aslında Grup I iyonları da Grup II'nin çöktürücüsü olan asidik ortamda H_2S ile çökerler. Ancak, Hg_2^{++} ve Ag^+ iyonları daha evvel hidroklorür ile çöktürülerek tamamen örnekten uzaklaştırılmış olduklarından, H_2S ile sadace Grup II iyonları çöktürülür. Kurşun iyonları, Pb^{++}, Grup I in çökmesinden sonra elde kalan süzüntü de tamamen çöktürülemediğinden vardır ve Grup II de siyah PbS, kurşun sülfür olarak çöker. Grup III iyonları da sülfürler oluştururlar ancak bunlar asidik ortamda çözünür olduklarından, 0.3 M HCl çözeltisinden çökmezler.

ARSENİK: Arsenik bir metaldır. Üç oksidasyon hali +3, +5 ve -3 vardır. Normal şartlarda +3 ve +5 halleri aşağı yukarı eşit derecede kararlılık gösterirler. Her ikisinin de hidroksid bileşikleri asidiktir. Daha yüksek oksidasyon halinde olan hidroksid bileşiği daha asidiktir ama hakiki tuzlarında arsenik anyon olarak bulunur.

ANTİMON: Antimon metal ve ametal arasındaki sınırda kalır. Arsenik gibi üç oksidasyon halinde +3, +5 ve-3 halinde bulunur ama +3 hali genelde +5 halinden daha kararlıdır ve bileşiklerinin çoğunda +3 halinde bulunur. +3 Oksidasyon halinde bulunan hidroksid bileşikleri amfoteriktir ve tuzları kolayca suda hidroliz olarak çözünür, olmayan bazik bileşikleri oluştururlar. Bu antimon triklorür'ün sudaki davranışından kolayca izlenir. Burada antimonoksiklorür, SbOCl ve hidroklorik asid oluşur. Bu su ile bizmut triklorür etkileşimindeki davranışın benzeridir.

BİZMUT: Periodik Tablodaki nitrojen ailesinde bulunan en metal olan elementir. Bizmut'un kimyası daha az metalik olan arsenik ve antimona oranla daha çok metallarin kimyasına benzer. Üç oksidasyon hali, +3, +5 ve -3 tir. +3 Oksidasyon hali en kararlı olanıdır. Bizmut tuzları su ile kolayca hidroliz olarak bazik tuzlar oluştururlar.

Örnek: Bizmut triklorür suya ilave edildiğinde beyaz bizmut oksiklorür oluşarak beyaz çökelek halinde çöker.

KURŞUN: Özellikeri Grup I de verilmişti.

KALAY: Kalay kimyasal özellileri açısından kurşuna benzer. Aynen kurşun gibi iki oksidasyon halinde +2 ve +4 olarak bulunur ve her ikisi de aynı kararlıklıktadır. $Sn(OH)_2$ amfoterik olup $Pb(OH)_2$ ya benzer. SnO_2 ve hidridli şekli SnO_2 x H_2O temelde davranışları açısından asidik bileşiklerdir.

BAKIR: Bakırda iki oksidasyon halinde bileşik kurar, +1 ve +2. +2 Bileşikleri daha yaygın olarak bulunur. Cu^{++} hidradlı iyonlar kurar. $Cu(H_2O)_4^{++}$, parlak mavi renklidir. Ammonyaklı bakır bileşikleri $Cu(NH_3)_4^{++}$ ise koyu menekşe mavisi rengindedir. Bakır, bütün transisyon elementlerinin karakteristik özelliklerini gösterir yani farklı oksidasyon halleri, renkli tuzlar ve kuvvetli kompleks iyon kurma eğilimi.

KADMİYUM: Genelde sadece tek oksidasyon halinde, +2, bileşikler kurar. Çinko ve bakır gibi birçok kompleks iyonlar oluşturur. $Cd(NH_3)_4^{++}$ gibi. Bakırdan farklı ama çinkoya benzeyen basit ve kompleks kadmiyum iyonları renksizdir. Kadmiyum oksid ve hidroksid amfoterik değildir ama çinkoya zıt olarak baziktir.

CIVA: İki oksidasyon halinde bileşikler kurar, +1 ve +2. Cıva bileşiği kuran oksidasyon hali +1, Hg_2^{++} iyonlarını içerir ve Grup I ile çöker zira, Hg_2Cl_2 çözünür değildir ama $HgCl_2$ grup II de çöker. Zayıf bir elektrolit olmasına rağmen suda oldukça çözünürdür. Cıva (II) iyonları kolayca cıva (I) iyonlarına redüklenir ve bunlarda kolayca serbest cıvaya redüklerinirler.

GRUP II İyonlarının analizi: Bu grup iyonlarını analizde ilk adım bu iyonları iki alt gruba ayırmaktadır: **Arsenik alt grubu** -arsenik, antimon ve kalay iyonlarını; **Bakır alt grubu** ise- cıva (II), kurşun, bizmut, bakır (II) ve kadmiyum iyonlarını içerir.

Arsenik alt grubu iyonlarının karakteri bu gruptaki diğer elementlerinkinden daha az metaliktir. O kadar ki sülfürler amfoteriktir ve diğer elementlerin sülfürlerinden anmonyum polisülfür içinde çözünürleştirilerek ayrılır. Aşağıdaki reaksiyonlar bu iyonları ayırm ve tanımlamada kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(b) Ön Denemeler

I.5.1. ARSENİK ALTGRUBU

I.5.1.1	**Arsenik: Oksidasyon Hali +3 ve +5**	**+3 Hali için 0.2M HCl içinde As_2O_3, Arsenik Oksid, çözeltisi kullanın. +5 Hali için Na_3AsO_4, Sodyum Arsenat, çözeltisi kullanın.**

A.Ayırma ve Çöktürme Reaksiyonları

1.Arsenik iyonlarının H_2S ile reaksiyonu.

A) +3 Oksidasyon halinde: Ufak bir test tüpüne 5 damla +3 oksidasyon halindeki arsenik çözeltisini su ile 2 ml ye tamamlıyan (aşağı yukarı 20 damla= 1 ml)

(1) Çözeltiyi çok hafif 6 N NH_4OH çözeltisiyle alkalin (bazik) yapın-

(2) 6 N HCl den damla damla ilave ederek çok hafif asid yapın

(3) sonra üç damla daha 6 N HCl ilave edin.

(4) Çözeltiyi damıtık su ile 3 ml ye tamamlayın.

(5) Çözeltiyi kaynama noktasına getirin.

(6) Hemen 15-21 damla (1 ml başına 3-7 damla hesabından) % 5 lik tiyoasetamid çözeltesinden ilave edin ve 1-2 dakika daha su banyosunda ısıtın.

(7) Sarı çökeleği santrifujlayarak ayırın ve 1-2 ml su ile 3 kere bu çökeleği yıkayın (yıkama suyunda serbest asid kalmayana kadar yıkama işlemine devam edin).

$$2\ As^{+++} + 3\ S^{--} \rightleftarrows As_2S_3\downarrow$$

Çökeleği bundan sonraki deneylerde kullanmak için saklayın.

B) +5 Oksidasyon halinde: Na_3AsO_4 arsenat arsenik kaynağı olarak kullanılacak olursa, çökelti As_2S_3, As_2S_5 ve S içerir. Her komponentin çökeltideki miktarı deney şartlarına göre değişir. Soğuk ve kuvvetli asidli ortamdaki arsenat çözeltisi sarı As_2S_5 nın fazla oranda çökmesini gerçekleştirir. Sıcak çözeltide ise As_2S_3 daha büyük oranda çöker.

As_2S_5 oluşmasının denklemi:

$$2\ AsO_4^{---} + 16\ H^+ + 5\ S^{--} \rightleftarrows As_2S_5\downarrow + 8\ H_2O$$

Sıcak asidlendirilmiş arsenat çözeltisi H_2S veya (CH_3CSNH_2) ile muamele edildiği zaman +5 oksidasyon halindeki arsenat hızla oksidasyon +3 haline redüklenerek As_2S_3 e dönüşür.

$$2\ AsO_4^{---} + 16H^+ + 5\ S^{--} \rightleftarrows As_2S_3\downarrow + 8H_2O + 2S\downarrow$$

2. As_2O_3 ve As_2S_5 nin kükürt (S^{--}) ve polisülfür (S_2^-) iyonlarıyla reaksiyonu:

(1) Yukarıda elde edilen As_2S_3 ten ufak bir miktarı bir test tüpünde 4-5 dakika 60-65°C de $(NH_4)_2S$ ile ısıtın. As_2S_3, $(NH_4)_2S$ içinde kompleks iyon tiyoarsenit iyonları oluşması sonucu çözünür.

$$As_2S_3\downarrow + 3\ S^{--} \rightleftarrows 2\ As\ S_3^{---}$$

(2) (1) deki muameleyi $(NH_4)_2S_2$ kullanarak tekrarlayın. Bu durumda tiyoarsenat iyonları oluşur.

$$As_2S_3\downarrow + 3\ S_2^- \rightleftarrows 2\ AsS_4^{---} + S\downarrow$$

(1) ve (2) yi As_2S_5 ile tekrarlayın.

$(NH_4)_3AsS_4$ yı sonraki deneyler için saklayın.

Bu polisülfür reaksiyonu Grup II yi alt gruplarına ayırma yöntemini verir.

3. H^+ iyonu ile tiyoarsenit ve tiyoarsenat iyonlarının reaksiyonu:

A 2. de elde edilen ammonyum arsenit ve ammonyum arsenat çözeltilerini 6 N HCl ile hafifçe asidlendirin. Her ikisinden de elde edilen çökeleyi (As_2S_3 ve As_2S_5) sıcak su ile yıkayın.

$$2\ AsS_3^{---} + 6\ H^+ \rightleftarrows As_2S_3\downarrow + 3\ H_2S\uparrow$$

$$2\ AsS_4^{---} + 6\ H^+ \rightleftarrows As_2S_5\downarrow + 3\ H_2S\uparrow$$

Elde ettiğiniz son As_2S_3 ve As_2S_5 çökeleklerini A4. için saklayın.

4. Arsenik sülfürlerinin H^+ iyonu ile reaksiyonu: A 3. te elde edilen As_2S_3 ve As_2S_5 ten ufak bir kısım bir test tüpünde 10 damla 12 N HCl ile ısıtılacak olursa bu çökeleklerin hemen hiç çözünmediği görünür. Aslında bu sülfürler çözünür ancak bu şartlarda çözünme çok yavaş gerçekleşir.

Bu özellik arsenik alt grubundaki katyonların ayırımında kullanılır.

B. Konformasyon Reaksiyonu

Ag^+ iyonu ile AsO_4^{---} iyonu reaksiyonları:

(1) az bir miktar As_2S_3 ü porselen bir buharlaştırma kabına alın

(2) 5 damla 16 N HNO_3 ilave edin.

(3) Bileşiği çökelek çözünürleşene kadar ısıtın

(4) Kalıntıyı 1/2 ml (10 damla) su ile çözün

(5) Çözeltiyi test tüpüne aktarın

(6) 50 mg katı sodyum asetat ilave ederek H^+ konsantrasyonunu düşürün

(7) 2-3 damla 1 M $AgNO_3$ ilave edin

(8) Kırmızımsı-kahverenkli çökelek gümüş arsenat tır. ($Ag_3AsO_4\downarrow$)

$$3As_2S_3\downarrow + 10H^+ + 10NO_3^- + 4H_2O \rightleftarrows$$
$$6\,H_3AsO_4 + 10NO\uparrow + 9\,S\downarrow$$

$$H_3AsO_4 + 3CH_3COO^- \rightleftarrows 3CH_3COOH + AsO_4^{---}$$
$$AsO_4^{---} + 3Ag^+ \rightleftarrows Ag_3AsO_4\downarrow$$

C.Ek Reaksiyonlar

1. Magnezyum ammonyum arsenat oluşumu: Arsenat iyonu içeren çözeltiyle "magnezi karışımı" olarak bilinen Mg^{++}, NH_4Cl ve NH_4OH çözeltisi reaksiyona sokulduğunda bekleme üzerine magnezyum ammonyum arsenat, $MgNH_4AsO_4$ beyaz kristaller halinde çöker.

$$AsO_4^{---} + NH_4^+ + Mg^{++} \rightleftarrows MgNH_4AsO_4\downarrow$$

2. Potasyum iyodür reaksiyonu: Bu test arsenit varlığında arsenat tayini için kullanılır.

$$AsO_4^{---} + 2\,KI \rightleftarrows AsO_3^{---} + I_2\uparrow + H_2O$$

Derişik HCl varlığında I_2 çöker karışım 1-2 ml $CHCl_3$ veya CCl_4 ile çalkalandığında organik çözücü I_2 ile maviye döner.

I.5.1.2 Antimon: Oksidasyon Hali

+3 ve +5

+3 Hali için 0.2M $SbCl_3$, Antimon Triklorür, çözeltisi kullanın.
+ 5 Hali için 0.1M $SbCl_5$, Antimon Pentaklorür, çözeltisi kullanın.

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Antimon iyonları ile H_2S reaksiyonu:

A) +3 Oksidasyonu hali için:

(1) 5 Damla $SbCl_3$ çözeltisini test tüpünde 2 ml ye suyla seyreltin (Beyaz bir çökelti oluşabilir).

(2) Çökeltiyi 6N NH_4OH ile hafifçe bazik yapın.

(3) Hafifçe asidik olana kadar damla damla 6N HCl ilave edin.

(4) 3 Damla daha 6N HCl ilave edin.

(5) Su ile çözeltiyi 3 ml ye seyreltin.

(6) Kaynama noktasına getirene kadar su banyosunda ısıtın.

(7) 15-17 damla tiyoasetamid ilave edin ve 3-4 dakika ısıtın.

(8) Karışımı santrifuj edin.

(9) Çöken oranj-kırmızı (portakal kırmızısı) antimontrisülfürü, Sb_2S_3, yıkama suyunda serbest asid kalmayana kadar yıkayın.

$$2SbCl_3 + 3H_2S \rightleftarrows Sb_2S_3\downarrow + 6H^+ + 6Cl^-$$

Bu çözeltiyi A 4 de kullanmak üzere saklayın.

B) +5 Oksidasyon hali için:

Yukarıdaki deney, 3 ml su içindeki 5 damla antimon pentaklorür e 3 damla 6N HCl ilavesiyle tekrarlandığında oranj (portakal) renkli antimon pentasülfür, Sb_2S_5, oluşur. Bu çökeleği de santrifujla ayırıp, yıkama suyunda serbest asid bulunmayana kadar yıkayın.

$$2SbCl_5 + 5H_2S \rightleftarrows Sb_2S_5\downarrow + 10H^+ + 10Cl^-$$

Çökeleği A2 ve 4 te kullanmak üzere saklayın.

2. Sb_2S_3 ile Sb_2S_5 ün sülfür (S^{--}) ve polisülfür (S_2^{--}) iyonlarıyla reaksiyonu:

A.1A) da elde edilen Antimon pentaklorür den bir kısmını ammonyum sülfür ile 4-5 dakika 60 - 65°C de ısıtın. Maddenin çözünür olduğu görülür.

$$Sb_2S_3\downarrow + 3S^{--} \rightleftarrows 2\ SbS_3^{---}$$

Bir kısmına ammonyum polisülfür ilave edilerek ısıtıldığında ise sülfür kompleks tiyoantimonat iyonlarının oluşmasıyla çözünür.

$$Sb_2S_3\downarrow + 3S_2^{--} \rightleftarrows 2SbS_4^{---} + 3S\downarrow$$

Bu çözeltiyi A3 de kullanmak üzere saklayın.

Sb_2S_5 hem ammonyum sülfür hem de ammonyum polisülfür ile SbS_4^{---} verir.

Analiz yapılırken oldukça sık bazı iyonların varlığı hakkında, bileşiklerin birinin rengine göre ipucu elde edilebilir. Bunu örnekleyecek olursak antimon pentasülfür portakal renklidir halbuki antimon trisülfür kırmızımsı portakal renklidir, arsenik trisülfür ise sarıdır. Ancak kesin kararınızı asla sadece renge dayanarak yapmayın. Analiz ettiğiniz örnek üzerinde kimyasal denemeleri yaparak varlığından şüphelendiğiniz maddenin varlığını mutlaka kanıtlayın.

3. Tiyoantimonit ve tiyoantimonat iyonlarının hidrojen iyonlarıyla reaksiyonu:

A2. de hazırlanan ammonyum tiyoantimonit ve ammonyum tiyoantimonat çözeltileri 6 M HCl ile belli belirsiz asitlendirildiğinde Sb_2S_3 ve Sb_2S_5 çöker. Bu reaksiyonların denklemleri:

$$2\ SbS_3^{---} + 6\ H^+ \rightleftarrows Sb_2S_3\downarrow + 3\ H_2S\uparrow$$

$$2\ SbS_4^{---} + 6\ H^+ \rightleftarrows Sb_2S_5\downarrow + 3\ H_2S\uparrow$$

4. Sb_2S_3 ve Sb_2S_5 ün H^+ iyonlarıyla reaksiyonları:

Sb_2S_3 ve Sb_2S_5 ü ayrı ayrı tüplere alın. Sonra 12 N HCl ile H_2S kokusu kaybolana kadar ısıtın. Bu durumda çökelekler tamamen çözünür:

$$Sb_2S_3\downarrow + 6\ H^+ + 6\ Cl^- \rightleftarrows 2\ SbCl_3 + 3\ H_2S\uparrow$$

$$Sb_2S_5\downarrow + 6H^+ + 6Cl^- \rightleftarrows 2SbCl_3 + 3H_2S\uparrow + 2S\downarrow$$

Sb^{+++}iyonu ile As^{+++}iyonu üzerindeki ön çalışmalar bu noktaya kadar aynıdır.

Her iki durumada da genel sonuçlar aynıdır ancak, As_2S_3 ve As_2S_5 12N HCl içinde çözünür değildir halbuki Sb_2S_3 ve Sb_2S_5 bu reaktif içinde çözünürler. Öyleyse, aynı örnek hem arsenik hem de antimon içeriyorsa bunların sülfürlerinin karışımı birbirlerinden, 12 N HCl asid içinde H_2S kokusu yok olana kadar ısıtılmayla ayrılır. Santrifujdan sonra As^{+5} iyonu filtrede As_2S_5 halinde bulunur. Sb^{+++} iyonu ise $SbCl_3$ halinde çözelti kısmında kalır.

B.Konformasyon Reaksiyonu

Sb^{+++} iyonunun bazı metallerle redüksiyonu: Bir parça platin veya gümüş üzerine konan kalay parçası üzerine HCl ile asitlendirilmiş antimon triklorür damlatıldığında antimon siyah toz olarak platin veya gümüş üzerinde çökerek yapışır. Çökelek metalik antimon dur ve HCl asid içinde çözünür değildir.

$$2\ SbCl_3 + 3\ Sn^\circ \rightleftarrows 2\ Sb^\circ + 3\ SnCl_2 \text{ veya}$$

$$2\ Sb^{+++} + 3\ Sn^\circ \rightleftarrows 2\ Sb^\circ + 2\ Sn^{++}$$

C. Ek Reaksiyon

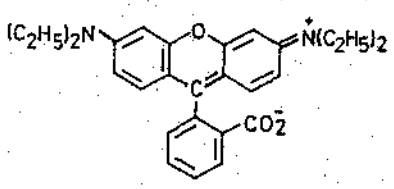
1. Antimon tuzlarının hidrolizi: 2 Damla $SbCl_3$ çözeltisini 2 ml su içine koyun. SbOCl beyaz bir çökelek halinde çöker.

$$SbCl_3 + H_2O \rightleftarrows SbOCl\downarrow + 2\ H^+ + 2\ Cl^-$$

Çok fazla HCl, bu reaksiyonun yönünü tersine çevirir.

D. Organik Reaktifle Reaksiyon

1. Rodamin-B (Tetraetil-Rodamin) Reaktifi:



Beş valanslı antimon ile mor veya mavi renk verir. Üç valanslı antimon ile reaksiyon vermez, bu sebeple kuvvetli HCl asidli ortama bir miktar katı potasyum veya sodyum nitrit ilavesiyle oskide edildikten sonra test tatbik edilebilir. Asid çözeltisi içinde cıva, altın, talyum, molibdatlar, vanadatlar ve tungstatlar benzer reaksiyonlar verir.

Test çözeltisi HCl ile kuvvetli asidik yapıldıktan sonra Sb^{+++} iyonunu Sb^{+++++} iyonuna okside etmek için az miktarda katı sodyum veya potasyum nitrit ilave edilir. Nitritin aşırısından kaçınılmalıdır. Bir çukur lam üzerine 1 ml reaktif koyun ve 1 damla test çözeltisi damlatın. Reaktifin parlak kırmızı renginin maviye dönüştüğünü göreceksiniz.

Test Hassasiyeti : 0.5 μg Sb dir.

I.5.1.3 Kalay İyonları: Oksidasyon Hali +2 ve +4

+2 Hali için 0.5 $SnCl_2$, Kalay Klorür, çözeltisi kullanın.
+4 Hali için 0.5M $SnCl_4$, Kalay Tetraklorür, çözeltisi kullanın.

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Kalay iyonları ile hidrojen sülfür reaksiyonu:

a) +2 Oksidasyon halinde:

(1) 5 Damla $SnCl_2$ çözeltisini test tüp içinde su ile 2 ml ye seyreltin.

(2) Çözeltiyi belli belirsiz 6 N NH_4OH ile bazik hale getirin.

(3) 6 N HCl ü damla dam damlatarak belli belirsiz asidik yapın

(4) 3 Damla daha 6 N HCl ilave edin.

(5) Çözeltiyi 3 ml ye seyreltin

(6) Çözeltiyi kaynatın, ve 15-21 damla tiyoasetamid ilave edip 1-2 dakika su banyosunda tutun.

(7) Santrifujlayarak koyu kahverengi olan SnS çökeleğini ayırın

(8) SnS ü yıkama suyunda serbest asid kalmayana kadar yıkayın.

$$Sn^{++} + H_2S \rightleftarrows SnS\downarrow + 2H^+$$

SnS ü A2 ve 4 te kullanmak üzere saklayın.

b) +4 oksidasyon halinde: a) daki deneyi $SnCl_4$ ile tekrarlayın sarı çökelek SnS_2 dür.

$$SnCl_4 + 2H_2S \rightleftarrows SnS_2\downarrow + 4\ H^+ + 4\ Cl^-$$

2. SnS ve SnS_2 nin polisülfür iyonlarıyla reaksiyonu: SnS ve SnS_2 den azar bir miktarı 60-65°C de ammonyum polisülfür ile 4-5 dakika ısıtın. Sülfürler tiyostanat iyonları, SnS_3^{--}, oluşumu sebebiyle çözünür:

$$SnS\downarrow + S_2^{--} \rightleftarrows SnS_3^{--}$$

$$SnS_2\downarrow + S_2^{--} \rightleftarrows SnS_3^{--} + S\downarrow$$

Bu çözeltileri A, 3 te kullanmak üzere saklayın.

Deneysel olarak stannit sülfürlerinin sülfür iyonlarıyla, S^{--}, reaksiyona girmediklerini ve dolayısı ile ammonyum monosülfür $(NH_4)_2S$ içinde çözünür olmadıklarını gösterin.

SnS, bu açıdan As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5 ve SnS_2 den ayrılır $(NH_4)_2S$ içindeki çözünürsüzlüğü SnS ün bu altgrubun diğer sülfürlerinden ayrılmasını sağlar.

3. Tiyostannat iyonlarını H^+ iyonu ile reaksiyonu: Ammonyum tiyostannat'ı HCl ile belli belirsiz asidik yapın. Oluşan ara ürün, tiyostannik asid, kararlı olmadığından kalay sülfür çöker ve H_2S uçar.

$$SnS_3^{--} + 2\ H^+ \rightleftarrows SnS_2\downarrow + H_2S\uparrow$$

Bu reaksiyon hidroklorik asidin baryum tiyokarbonat üzerindeki etkisine ve baryum karbonat üzerindeki etkisine benzer:

$$BaCS_3\downarrow + 2\ H^+ \rightleftarrows CS_2 + H_2S\uparrow + Ba^{++}$$

$$BaCO_3\downarrow + 2\ H^+ \rightleftarrows CO_2\uparrow + H_2O + Ba^{++}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4. SnS ve SnS_2 ün H^+ iyonu ile reaksiyonu: Ayrı ayrı tüplerde bir miktar SnS ve SnS_2 ü 12 N HCl içinde, H_2S kokusu kalmayana dek ısıtın. İki bileşiğin bu reaktif içinde tamamen çözünür olduğunu göreceksiniz (bir miktar serbest sülfür dipte kalabilir) ve bu açıdan Sb_2S_3 ve Sb_2S_5 e benzediğini ama As_2S_3 ve As_2S_5 den farklı olduğu belirlenecektir.

$$SnS\downarrow + 2\,H^+ \rightleftarrows Sn^{++} + H_2S\uparrow$$

$$SnS_2\downarrow + 4\,H^+ + 4\,Cl^- \rightleftarrows SnCl_4 + 2\,H_2S\uparrow$$

Bu çözeltileri Deney B kısmı için saklayın.

12N HCl asidin Antimon ve Kalay Sülfürlerini Arsenik sülfürlerinden ayırmada reaktif olarak kullanılabileceği görülmektedir. Nitekim bir çok analizde bu reaktif ayırma yöntemi olarak kullanılır.

B. Konformasyon Reaksiyonları

Kalay İyonlarının Oksidasyon-Redüksiyonu

a) Stannik iyonlarının redüksiyonu: A 4 te 12N HCl içinde $SnCl_2$ ün çözünmesiyle hazırlanan çözeltiye, aynı hacımda su ilave edin. Temiz bir çiviyi çözeltiye atın ve su banyosu içinde 4-5 dakika tutun Sn^{+4} iyonu, S^{+2} iyonuna redükte olur.

$$SnCl_4 + Fe^\circ \rightleftarrows Sn^{++} + Fe^{++} + 4\,Cl^-$$

b) Hg^{++} iyonu ile oksidasyonu: Eğer gerekirse, tüpün içeriğini, içinde 5 damla $HgCl_2$ olan bir tüpe alın. İlk önce Hg_2Cl_2 oluşması nedeniyle beyazdan griye ve sonra da ince ayrılmış cıva elemental hale geçtiğinden siyaha döndüğünü göreceksiniz.

$$Sn^{++} + 2\,Cl^- + 2\,HgCl_2 \rightleftarrows SnCl_4 + Hg_2Cl_2\downarrow$$

$$Sn^{++} + 2\,Cl^- + Hg_2Cl_2\downarrow \rightleftarrows SnCl_4 + 2\,Hg^\circ$$

C. Ek Reaksiyon

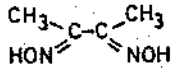
Kalay (II) iyonlarının bizmut iyonlarıyla oksidasyonu: 2-3 damla $SnCl_2$ çözeltisine çalkalayarak 3-4 damla NaOH ilave edin. çökelek ilk önce oluşur, $Sn(OH)_2$, fazla NaOH ilavesiyle çözünen bu çökelek $NaHSnO_2$ (sodyum hidrojen stannit)i oluşturur. Bu çözeltiye 1-2 damla bizmut nitrat ilavesi üzerine siyah renkli metalik bizmut çöker.

$$2Bi^{+++} + 3H\,SnO_2^- + 9OH^- \rightleftarrows$$

$$2Bi^\circ + 3SnO_3^{=} + 6H_2O$$

D.Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. Dimetilglioksim-Demir (III) Klorür Testi:

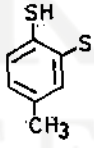


Demir (III) tuzları dimetilglioksim ile az bir miktar ammonyak çözeltisi varlığında renk oluşturmaz ancak test çözeltisinde bulunan kalay (II) iyonlarınca eser miktarda bile olsa oluşan Demir (II) iyonları koyu kırmızı renkli Demir (II) dimetilglioksim kompleksini oluşturur. Şayet kalay Sn (IV) oksidasyon halindeyse Sn (II) ye dönüşmesi için örneğe alüminyum veya magnezyum talaşı konarak redüklenmesi ve çözeltinin süzülmesi gerekir. Vanadyum, uranil, titan, kobalt, nikel iyonlarıda benzer reaksiyon verirler. Bakır, krom, mangan, altın, palladyum, selen ve tellür ile molibdatlar ve tungstatlar reaksiyonu bozar. $FeCl_3$ ü etkileyecek redükleyici ajanların ortamda olmaması gerekir.

Testin uygulanışı: 0.2 ml Sn^{++} iyonları içeren test çözeltisini bir mikrotüpe koyun gerekirse seyreltik HCl ile asidlendirin. 0.1 N $FeCl_3$ çözeltisinden ilave edin ve $Fe(OH)_3$ oluşmasını engellemek için 0.3 ml %5 lik tartarik asid koyun. Sonra 3 damla reaktif ve 0.5 ml 4N Ammonyak çözeltisi ilave edin. Kırmızı renk oluşur.

Test Hassasiyeti: 0.05 µg Sn dir.

2. Metil-1, 2-Dimerkapto-benzen (Ditiyol) Reaktifi:



Reaktif Sn (II) tuzları ile ısıtıldığında kırmızı çökelek verir. Ag, Pb, Hg, Cd, As, Sb sarı çökelek; Cu, Ni ve Co, siyah çökelek; Bi, kırmızı çökelek verir. Organik kolloidal maddeler (nişasta gibi), fosfat ve nitritler reaksiyonu bozar. Çözeltinin HCl konsantrasyonu %15 i geçmemelidir.

Testin Uygulanışı: Seyreltik HCl ile asidlendirilmiş 2 damla test çözeltisini mikro krozeye koyun ve 3 damla reaktif ilave edin. 60°C yi geçirmeden ısıtın. Kırmızı renk veya çökelek oluşur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.5.2 BAKIR ALTGRUBU

I.5.2.1 Hg^{++}, Cıva İyonu

0.1M $Hg(NO_3)_2$, Cıva Nitrat, çözeltisi kullanın.

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Hg^{++} iyonu ile H_2S reaksiyonu:

(1) 5 damla cıva (II) nitrat çözeltisini su ile 2 ml ye seyreltin

(2) 3 damla 6 N HCl ilave edin ve su ile 3 ml ye seyreltin.

(3) kaynama noktasına getirin ve 15-21 damla tiyoasetamid ilave edin.

(4) 1-2 dakika sıcakta tuttuktan sonra santrifujlayarak oluşan siyah HgS çökeleyini ayırın.

(5) Kaynar su ile serbest asid kalmayıncaya kadar yıkayın.

$$Hg^{++} + H_2S \rightleftarrows HgS\downarrow + H^+$$

Çökeleği A2 ve 3 te kullanmak üzere saklayın.

2. Polisülfür iyonu varlığında HgS ün kararlılığı:

(1) HgS den az bir miktarı, ammonyum polisülfür içinde 60-65°C tutun. HgS ün değişmediği görülür.

(2) Karışımı santrifujlanarak süzüntüyü başka bir tüpe alın ve

(3) Dikkatle 3 N HCl den süzüntü asidik olana kadar katın

(4) Oluşan çökeleğin rengini kaydedin.

(5) Eğer beyaz sülfür ile birlikte siyah HgS yoksa HgS ün ammonyum sülfür içinde çözünür olmadığı sonucuna varılır.

Bu deney Grup II nin analitik ayırımı yöntemi için çok önemlidir. Arsenik, antimon ve kalayın sülfürlerinin ammonyum polisülfür içinde çözünür olması ve cıva sülfürün relatif olarak çözünür olmayışı, arsenik, antimon, kalay ve cıva (II) içeren örnekte cıva (II) nin diğer üç iyondan kolayca ayrılabileceğini gösterir. Bu faktör ayrıca bazı katı bileşiklerin birbirlerinden ayrılmasından başka önemli bir yöntemi de aydınlatır: bir katyon çözünür kompleks kurarken aynı reaktif içinde başka bir katyonun hiç etkilenmeyişi.

3. Nitrit Asid varlığında HgS ün kararlılığı: HgS den ufak bir miktarı 10 damla 3N HNO_3 ile bir porselen buharlaştırma kabında 2 dakika devamlı sallayarak kaynatın. HgS ün renginde bir değişme olmadığını göreceksiniz. Bu da bu konsantrasyondaki nitrik asid içinde çözünür olmadığını gösterir: az miktar HgS 16 N HNO_3 içinde kaynatıldığında ise beyaz çökelek $Hg(NO_3)_2 . 2HgS$ oluşur.

HgS ün 3N HNO_3 içinde çözünür olmayışı Hg^{++} iyonlarının Grup II nin bir alt grubundaki diğer katyonlardan ayrılmasında çok önemli rol oynar.

B. Konformasyon Reaksiyonu

HgS ün Altın suyu ile reaksiyonu: Ufak bir miktar HgS ü porsalen kroze içine alın ve 4 damla altın suyu (1 damla konsantre HNO_3 + 3 Damla konsantre HCl) damlatın ve karışımı kaynama noksatısına getirin. HgS ün $HgCl_2$ e dönüştüğünü göreceksiniz.

$$3HgS\downarrow + 2HNO_3 + 6HCl \rightleftarrows$$
$$3HgCl_2 + 4H_2O + 2NO\uparrow + 3\,S\downarrow$$

Bir ml su ilave edilerek iki kısma ayırın. Kısımlardan birisine damla damla $SnCl_2$ ilave ettiğinizde rengin beyazdan, griye ve sonra da siyaha dönüştüğünü göreceksiniz. Kimyasal değişim denklemleri:

$$Sn^{++} + 2\,Cl^- + 2\,HgCl_2 \rightleftarrows SnCl_4 + Hg_2Cl_2\downarrow$$
$$Sn^{++} + 2\,Cl^- + Hg_2Cl_2\downarrow \rightleftarrows SnCl_4 + 2\,Hg^\circ$$

C. Ek Reaksiyonlar

1. Hg^{++} iyonu ile I^- iyonu reaksiyonu: 0.1M çözünür iyodürlerin çözeltileri (NaI veya KI) seyreltik Hg^{++} iyonu çözeltilerine (0.05 M) ilave edildiğinde - al kırmızı renkli cıva iyodür, HgI_2, çöker.

$$Hg^{++} + 2\,I^- \rightleftarrows HgI_2\downarrow$$

Yukarıda verilen seyreltideki çözeltiler ile önce sarı HgI_2 oluşur sonra da al kırmızıya dönerse iki katı HgI_2 dengede demektir (126.5°C) Aynen 95.5°C de rombik ve monoklinik kükürtün dengede olduğu gibi. Fazla I^- iyonları varlığında HgI_3^- ve HgI_4^{--} kompeksleşmesi sonucu çökelek çözünür.

2. Hg^{++} iyonlarının başka metallerle redüksiyonu: Çinko bakır ve bazı metaller Hg^{++} iyonunu redükliyerek metalik Hg verirler:

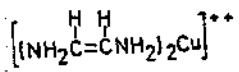
$$Cu^\circ + Hg^{++} \rightleftarrows Cu^{++} + Hg^\circ$$

$$Zn^\circ + Hg^{++} \rightleftarrows Zn^{++} + Hg^\circ$$

Cıva (II) sülfür ve Sodyum sülfür: A2 de elde edilen siyah cıva (II) sülfür Na_2S içinde çözünürdür. Bu da cıva sülfürün, kurşun sülfür, bakır sülfür, bizmut sülfür ve gümüş sülfürden ayırılmasını sağlar. Görüleceği gibi bu reaksiyon ammonyum polisülfürle olandan belirgin şekilde farklıdır.

D. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. Etilendiamin Reaktifi:



s.40(1)

Nötral veya belli belirsiz ammonyaklı test çözeltisi %2 lik KI çözeltisi fazlası ile ve etilendiamin reaktifi ile muamele edildiğinde oluşan kompleks koyu mavi-mor bir çökelek verir.

$$HgCl_2 + 4KI \rightleftarrows K_2(HgI_4) + 2K^+ + 2Cl^-$$

$$K_2(HgI_4) + [Cu\ (Etilendiamin\ reaktifi)_2] \rightleftarrows$$

$$[(Etilendiamin\ reaktifi)_2\ Cu]\ (HgI_4) + K_2SO_4$$

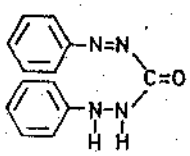
Reaksiyon hassas bir reaksiyondur ancak kadmiyum iyonları da benzer kompleks oluşturduklarından reaksiyonu etkiler.

2. $SnCl_2$ - Anilin Testi: Civa (II) tuzları gri veya metalik Hg ya redüklenir. Anilin ortamın pH ını benzer Sb^{+++} iyonları reaksiyonunun olmaması için ayarlar. Fazla miktarda Ag, Au, ve Mo reaksiyonu etkiler ama Bi, Cu etki göstermez.

Nokta Testi: 1 damla test çözeltisini süzgeç kağıdı şeridine damlatın. 1 damla $SnCl_2$ çözeltisini ve 1 damla analin ilave edin. Kahverengi veya siyah Hg lekesinin oluştuğunu göreceksiniz.

Test Hassasiyeti: 1 µg Hg dir.

3. Difenilkarbazon Reaktifi:



Mavi mor arası komleks iç tuz oluşturur. Test hassasiyeti ortamın pH ına göre değişir. Artan asidite ile birlikte hassasiyet azalır. 0.2 N HNO_3 içinde test şayet renkli bileşikler oluşturan kromat ve molibdatlar yoksa çok ayırıcı bir testtir. Kromatlar, H_2SO_3 veya H_2O_2 ile reaksiyon vermiyen krom tuzlarına dönüştürülebilir. Molibdatlar, %5 lik okzalik asid ile kompleks oluşturularak inaktif hale getirilebilir.

Nokta Testi: 1 damla test çözeltisiyle 1 damla 0.2 N HNO_3 çözeltisini reaktifle nemlendirilmiş süzgeç kağıdı şeridine damlatın. Mor veya mavi renk oluşur.

Test Hassasiyeti: 1 µg Hg dır.

4. Kobalt Asetat - Ammonyum Tiyosiyanat Reaktifi: Cıva (II) tuzu çözeltisi derişik kobalt asetat ve ufak bir katı ammonyum tiyosiyanat kristali ile muamele edildiğinde koyu mavi renkli kobalt-cıva-tiyosiyanat kristalleri çöker. Kristallizasyon bazan yavaş oluşur ama bu lam üzerinde cam baget ile çentik yapılarak hızlandırılabilir.

Nokta Testi: 1 damla test çözeltisini bir lam üzerine yerleştirin ufak bir ammonyum tiyosiyanür kristali ile bir miktar katı kobalt asetatı peş peşe ilave edin. Mavi renk oluştuğunu göreceksiniz.

Test Hassasiyeti: 0.5 µg Hg dır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.5.2.2 Pb^{++}, Kurşun İyonu — **1M $Pb(NO_3)_2$, Kurşun Nitrat, çözeltisi kullanın.**

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Pb^{++} iyonunun H_2S ile reaksiyonu:

(1) 5 damla $Pb(NO_3)_2$ çözeltisini bir test tüpünde su ile 2 ml ye seyreltin.

(2) Kaynama noktasına getirin ve 15-21 damla tiyoasetamid ilave ederek 1-2 dakika sıcakta bekletin.

(3) Oluşan sıcak PbS çökeleğini santrifujlayın ve çökeleği kaynar su ile yıkama suyu asidten arınana dek yıkayın.

$$Pb^{++} + H_2S \rightleftarrows PbS\downarrow + 2H^+$$

PbS yı A2 ve 3 te kullanmak üzere saklayın.

2. Polisülfür iyonlarının varlığında kurşun sülfürün kararlılığı:

(1) Bir miktar PbS ü bir test tüpünde ammonyum polisülfür ile 4-5 dakika 60-65°C de tutun. PbS ün renginin, bu şartlarda HgS ünkü gibi değişmediğini göreceksiniz.

(2) Karışımı santrifujlayın.

(3) Süzüntüyü başka bir tüpe alıp belli belirsiz asid olana kadar 3N HCl ilave edin. Eğer elde edilen beyaz S çökeleğinde siyah PbS yoksa, PbS ün ammonyum polisülfürde çözünür olmadığını emniyetle söyleyebilirsiniz.

PbS ün ammonyum polisülfür içindeki çözünürlüğü onu arsenik, antimon, kalay sülfürlerinden ayırır ve HgS ile aynı sınıfa sokar.

3. Kurşun sülfür'ün nitrik asid ile reaksiyonu:

a) Seyreltik HNO_3 ile reaksiyonu: Az bir miktar PbS ü porselen krozeye alın ve ağır ağır 10 damla 3N HNO_3 içinde sürekli olarak çalkalayarak 1 dakika kaynatın. Bu deney şartlarında PbS, $Pb(NO_3)_2$ oluşumu ile çözünür ve kükürt açığa çıkar. Kükürtü süzerek uzaklaştırın ve süzüntüyü b) de çalışmak üzere saklayın.

$$3PbS\downarrow + 8H^+ + 2NO_3^- \rightleftarrows$$
$$3Pb^{++} + 2NO\uparrow + 4H_2O + 3S\downarrow$$

b) Derişik HNO_3 ile reaksiyon: 16M HNO_3 kullanıldığında siyah PbS çözünür kurşun bisülfata dönüşür.

$$PbS\downarrow + 9H^+ + 8NO_3^- \rightleftarrows Pb^{++} + HSO_4^- + 8NO\uparrow + 4H_2O$$

HgS, 3N HNO_3 içinde çözünür olmadığı halde PbS bu reaktif ile kolayca çözünür, $Pb(NO_3)_2$ a dönüşür. Böylece HgS ü PbS den ayırabilmek için basit bir yöntem mevcut olmuş olmaktadır. Bu kural kalitatif analitik yöntemlerde sık sık kullanılır.

B. Konformasyon Reaksiyonları

1. Pb^{++} iyonlarının SO_4^{--} iyonlarıyla reaksiyonu:

(1) 3N HNO_3 ın PbS e ilavesiyle elde edilen $Pb(NO_3)_2$ çözelüsini porselen krozeye alıp 4 damla derişik H_2SO_4 ilave ederek dikkatle ***çeker ocak*** altında uçurun (yoğun beyaz SO_3 sülfürik anhidrid dumanı çıkana kadar)

(2) Oda ısısına getirin ve 1 ml su içeren tüpe aktarın. Krozeyi yıkayarak süzüntüyü ilave edin.

(3) Santrifujlayarak $PbSO_4$ ı süzüntüden ayırın.

2. $PbSO_4$ ile CH_3COO^- iyonlarının reaksiyonu:

(1) 5-7 damla sıcak ammonyum asetat çözeltisini, (CH_3COONH_4), $PbSO_4$ çökeleğine ilave edin.

(2) Ağır ağır ısıtarak çalkalayın.

$$PbSO_4\downarrow + CH_3COO^- \rightleftarrows CH_3COO\,Pb^+ + SO_4^{--}$$

3. Kurşunun varlığını (2) deki çözeltiye 1-2 damla asetik asid ilavesinden sonra birkaç damla K_2CrO_4 veya $K_2Cr_2O_7$ ilave ederek sarı $PbCrO_4$ veya $PbCr_2O_7$ oluşmasıyla kanıtlayın. (Çökelek sarı renkte)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.5.2.3 Bi^{+++}, Bizmut İyonu — **0.2M $Bi(NO_3)_3$, Bizmut Nitrat, çözeltisi kullanın.**

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Hidrojen sülfür ile Bi^{+++} iyonlarının reaksiyonu:

(1) 5 damla bizmut nitrat çözeltisini bir test tüpüne alıp su ile 3 ml ye tamamlayın.

(2) Tam 3 damla 6N HCl ilave edin ve kaynama noktasına getirin.

(3) 15-21 damla tiyoasetamid ilave ederek 1-2 dakika daha kaynak su üzerinde bırakın.

(4) Kahverengi siyah bizmut sülfür, Bi_2S_3, çökeleğini santrifujlayarak ayırın ve kaynar su ile, yıkama suyunda serbest asid kalmayana dek yıkayın.

$$2Bi^{+++} + 3H_2S \rightleftarrows Bi_2S_3\downarrow + 6H^+$$

Bu çökeleği deney A 2 ve 3 için saklayın.

2. Polisülfür iyonları varlığında Bizmut sülfürün kararlılığı:

(1) Az bir miktar bizmut sülfürü ammonyum pülisülfür içine koyun ve 4-5 dakika 60-65°C de tutun.

(2) Bi_2S_3 ün renginin değişmediğini göreceksiniz.

(3) Karışımı santrifujlayın ve süzüntüyü başka bir tüpe alın.

(4) Süzüntüyü 6N HCl ile belli belirsiz asidik yapın.

(5) Süzüntüde ve beyaz sülfür çökeleğinde siyah-kahverengi partiküllerin bulunmayışı bu sülfürün reaktifinde çözünür olmadığını ispatlar.

Arsenik, antimon ve kalayın sülfürlerinin ammonyum polisülfür çözeltisi içinde çözünür olduklarını görmüştük. Halbuki cıva, kurşun ve bizmut bu reaktif içinde çözünür değildir. Böylece şu ana kadar incelediğimiz altı katyon kolayca tanımlanarak inceleme için iki altgrupta toplanır.

3. Bizmut sülfürün nitrik asid ile reaksiyonu: Gri Bi_2B_3 çökeleğinin kalan kısmını 10 damla 3N HNO_3 ile bir porselen kroze kabında 1 dakika çalkalanarak ağır ağır kaynatın.

Bu deney şartlarında Bi_2S_3 çözünür, bizmut nitrat'a, $Bi(NO_3)_3$, dönüşür, ve kükürt açığa çıkar. Kükürtü süzerek uzaklaştırın.

$$Bi_2S_3\downarrow + 8H^+ 2NO_3^- \rightleftarrows 2Bi^{+++} + 4H_2O + 2NO\uparrow + 3S\downarrow$$

Süzüntüyü B1 de kullanmak üzere saklayın.

B. Konformasyon Reaksiyonları

1. Bizmut sülfat oluşumu: (1) Bizmut nitrat çözeltisini porselen bir krozeye alın ve 4 damla derişik sülfürik asid ilave edin.

(2) Çeker ocakta ağır ve dikkatle yoğun sülfür trioksid, SO_3, in beyaz dumanları çıkana kadar uçurun.

$$2Bi^{+++} + 6NO_3^- + 3H_2SO_4 \rightleftarrows 2Bi^{+++} + 3SO_4^{=} + 6HNO_3$$

(3) Oda ısısına gelmesini bekledikten sonra 1 ml su ilave edin ve krozedekileri test tüpüne su ile geçirin.

(4) Bu deney şartlarında, test tüpünde hiç bir çökelek olmaması gerekir zira bizmut sülfat seyreltik sülfürik asid içinde çözünür.

Bu çözeltiyi B2 de kullanmak üzere saklayın.

Bu noktaya kadar Pb^{++} ve Bi^{+++} iyonları genel şekilde benzer davranıyorlardı ancak sülfürik asid reaksiyonunda Pb^{++} iyonları çözünür olmayan beyaz $PbSO_4$ çökeleğini verirken Bi^{+++} iyonları sülfat iyonları ile reaksiyona girmez. Dolayısıyla da bu iki iyonun birbirinden ayrılarak tanımlanmasını sağlayan bir yöntem bulunmuş olur.

Bir katyon bir anyonla çözünmez bir bileşik oluştururken diğer bir katyonun aynı anyonla reaksiyona girmemesi kalitatif analizde iki iyonun birbirinden ayrılarak tanınmasında en önemli yöntemlerden biridir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2. Stannit iyonlarıyla Bizmut iyonlarının redüksiyonu:

(1) 1'de elde edilen Bi^{+++} iyonu çözeltisine, dikkatle karıştırarak kuvvetle bazik olana kadar, derişik NH_4OH ilave edin

(2) Santrifuj edin ve oluşmuş olan beyaz bizmut hidroksidi $Bi(OH)_3$, birkaç kez yıkayın.

$$Bi^{+++} + 3NH_4OH \rightleftarrows Bi(OH)_3\downarrow + 3NH^+_4$$

(3) Oluşan $Bi(OH)_3$ in yarısını test tüpünden alıp temiz bir spatül ile porselen krozeye aktarın.

(4) Diğer yarısını süzgeç kağıdı üzerine koyun.

(5) Süzgeç kağıdı, üzerine yerleştirilen kısmına 1-2 damla taze hazırlanmış sodyum hidrojenstannit çözeltisi damlatın (Sodyum hidrojen stannit: iki damla sodyum hidroksid damla damla, 1 damla $SnCl_2$ ye ilave edilerek $Sn(OH)_2$ çökeleği oluşmayana kadar sürekli karıştırılır ve sonra oluşan çökelek çözünene kadar NaOH ilavesiyle hazırlanır).

(6) Siyah elemental bizmut çökeleği Bi^{+++} iyonunun varlığını ispatlar. Kahverengi renk kesin varlığı göstermez.

$$Sn^{++} + 2OH^- \rightleftarrows Sn(OH)_2\downarrow$$

$$Sn(OH)_2\downarrow + OH^- \rightleftarrows HSnO^-_2 + H_2O$$

$$2Bi(OH)_3\downarrow + 2HSnO^-_2 + 3OH^- \rightleftarrows 2Bi^\circ + 3SnO^{--}_3 + 6H_2O$$

3. Bizmut tuzlarının hidrolizi: 5 damla $Bi(NO_3)_3$ çözeltisini bir test tüpüne koyup, 1 damla 6N HCl ilave edin. 3 ml ye su ile seyreltin, beyaz bizmut klorür hemen çökelek olarak çöker.

$$Bi^{+++} + Cl^- + H_2O \rightleftarrows BiOCl\downarrow + 2H^+$$

Eğer HCl fazla konursa o zaman BiOCl çökmez zira reaksiyon ters yönde gelişir.

C. Ek Reaksiyonlar

1. Potasyum iyodür çözeltisiyle Bi^{+++} iyonunun reaksiyonu: 2-3 damla Bi^{+++} iyonu çözeltisine 5-6 damla KI çözeltisi damlatın. İlk önce koyu kahverenkli bizmut iyodür, BiI_3, çöker. 2-3 damla daha KI fazlası konulduğunda çökelek çözünerek sarı renkli kompleks $K(BiI_4)$, çözeltisini verir. Kompleks çözeltisine damla damla su ilavesi sonucu ilk önce BiI_3 tekrar çöker sonra turuncu renkli bazik bizmutil iyodür, BiOI, çökeleği oluşur.

$$Bi^{+++} + 3KI \rightleftarrows BiI_3\downarrow + 3K^+$$

$$BiI_3\downarrow + KI \rightleftarrows K(BiI_4)$$

$$BiI_3\downarrow + H_2O \rightleftarrows 2HI + BiOI\downarrow$$

2. Sodyum fosfat veya Sodyum arsenat çözeltisi ile Bi^{+++} iyonunun reaksiyonu: Beyaz $BiPO_4$ veya $BiAsO_4$ kristalleri çöker. Her ikisi de seyreltik mineral asidlerinde çok az çözünürdür.

Bu test Bi^{+++} iyonunun Hg^{++}, Pb^{++}, Cu^{++} ve Cd^{++} iyonlarından ayrılmasını sağlıyan bir testtir.

D. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. Pirogallol Reaktifi: (1,3,5 - Trioksibenzen, $C_6H_3O_3$) - Seyreltik HCl veya HNO_3 ile belli belirsiz asidlendirilmiş sıcak bizmut tuzu içeren çözeltiye biraz fazla derişik reaktif çözeltisi ilavesiyle sarı kompleks $Bi(C_6H_3O_3)$ çökeleği oluşur. Bizmut iyonu içeren çözeltiye ilk önce ammonyak, litmus kağıdını alkalin yapana kadar, ilave edildikten sonra seyreltik HNO_3 ile belli belirsiz asidik yapılarak hazırlanan örnek ondan sonra reaktif ilavesi en iyi yöntemdir. Test çok hassastır. Antimon reaksiyonu etkilediğinden ortamda bulunmaması gerekir.

2. Sinkonin-Potasyum iyodür reaktifi: Belli belirsiz asidik Bi^{+++} iyonu çözeltisi ile reaktif turuncu-kırmızı renk veya çökelek verir. Çökelek bizmut-sinkonin iyodür (BiI_3, sinkonin HI) dür.

Nokta Testi: Bir süzgeç kağıdı şeridini reaktifle ıslatın ve üzerine bir damla belli belirsiz asidik test çözeltisini damlatın. Turuncu - Kırmızı leke oluşur.

Test Hassasiyeti: 0.15 µg Bi tur.

Kurşun, bakır, cıva tuzları reaksiyonu etkiler zira bu metaller de iyodür ile reaksiyon verirler. Ancak bu tuzların varlığında bile Bizmut iyonu varlığı tayin edilebilir zira bu metaller farklı diffüzyon hızı ile kağıtta yayılırlar ve kesin ve ayrı bölgeler oluştururlar. Bizmut, kurşun, bakır ve cıva iyonları içeren test çözeltisi reaktifle ıslatılmış süzeç kağıdına damlatıldığında dört farklı halka oluşur.

(1) beyaz orta halka - cıva içerir.

(2) turuncu halka - bizmut içerer.

(3) Sarı halka - kurşun içerir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(4) Kahverengi halka - bakırla reaksiyon sonucu açığa çıkan Iyot.

Halkaların kalınlıkları metal iyonlarının relatif derişikliğine göre dağılım gösterir.

Test Hassasiyeti: 10-15 µg Bi dur.

3. Tiyoüre Reaktifi: (NH_2-CS-NH_2): Seyreltik nitrik asid varlığında sarı renk oluşur.

Test Hassasiyeti: 6 µg Bi dur.

Test süzgeç kağıdı şeridinde, lam üzerinde veya mikrotüp içinde yapılabilir. Cıva (I), gümüş, antimon, Demir (III) ve kromatlar reaksiyonu bozduklarından ortamda olmamaları gerekir.

I.5.2.4 Cu^{++}, Bakır İyonu

0.5M $Cu(NO_3)_2$, Bakır (II) Nitrat, çözeltisi kullanın.

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Cu^{++} iyonunun H_2S ile reaksiyonu:

(1) 5 damla bakır nitrat çözeltisini 2 ml ye su ile seyreltin.

(2) Tam 3 damla 6N HCl ilave edin ve su ile 3 ml ye seyreltin.

(3) Çözeltiyi kaynama noktasına getirip tiyoasetamid ilave edin ve 1-2 dakika bekletin.

(4) Siyah bakır sülfat çökeleğini santrifujlayıp ayırın, yıkama suyu serbest asidten arınana kadar kaynar su ile çökeleği yıkayın.

$$Cu^{++} + H_2S \rightleftarrows CuS\downarrow + 2H^+$$

Bu CuS çökeleğini deney A 2 ve 3 te kullanmak üzere saklayın.

2. Polisülfür iyonlarında bakır sülfürün kararlılığı:

(1) Az bir miktar CuS ü bir test tüpüne aktarıp üzerine ammonyum polisülfür ilave edin. 4-5 dakika 60-65°C de tutun.

(2) CuS ün renk değiştirmemesi gerekir. Karışımı santrifujlayıp süzüntüyü başka bir test tüpüne aktarın ve

(3) süzüntüye 3N HCl damlatarak belli belirsiz asidik yapın

(4) Oluşan beyaz kükürt çökeleğinde siyah CuS partikülleri yoksa CuS ün ammonyum polisülfür içinde çözünür olmadığı ispatlanmış olur.

Cu^{++} iyonu bu özelliğinden, sülfürleri benzer çözünürsüzlük gösteren Hg^{++}, Pb^{++} ve Bi^{+++} iyonları ile aynı grupta yer alır.

3. Bakır sülfürün nitrik asid ile reaksiyonu: Az miktarda CuS ü porselen krozeye alıp 10 damla 3N HNO_3 ile iki dakika sürekli çalkalayarak kaynatarak çözünürlüğü kontrol edin. CuS asidle kolayca reaksiyona girerek mavi renkli (Berlin mavisi) $Cu(NO_3)_2$ çözeltisini verir ve kükürt ayrılır. Bu kükürt santrifujla çöktürülüp süzüntü Dency B1 için saklanmalıdır.

$$3CuS\downarrow + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftarrows$$
$$3Cu^{++} + 4H_2O + 2NO\uparrow + 3S\downarrow$$

B. Konformasyon Reaksiyonları:

1. Kompleks ammonyak iyonları oluşması: $Cu(NH_3)_4^{++}$

a) Bakır nitrat çözeltisini (Deney 3 teki süzüntü) porselen krozeye alın dikkatle 4 damla derişik sülfürik asid ilave edin. Çeker ocakta yoğun beyaz SO_3 dumanları çıkana kadar buharlaştırın.

$$Cu^{++} + 2NO_3^- + H_2SO_4 \rightleftarrows Cu^{++} + H_2SO_4 \rightleftarrows$$
$$Cu^{++} + SO_4^{--} + 2HNO_3\uparrow$$

b) $CuSO_4$ çözeltisini oda ısısına getirip, 1 ml su ilave edin, soğutun ve derişik NH_4OH den dikkatle damla damla karışım kuvvetli alkalin olana kadar ilave edin. Koyu mavi (Berlin Mavisi) $Cu(NH_3)_4^{++}$ iyonu rengi Cu^{++} iyonunun orjinal çözeltide olduğunu gösterir.

$$Cu^{++} + 4NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_4^{++}$$

Bu çözeltiyi Dency B 2, 3, 4 için saklayın.

Az miktarda seyreltik NH_4OH çözünür bakır tuzlarına ilave edildiğinde açık mavi bakır sülfat $Cu(OH)_2$. $CuSO_4$ çöker ama

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

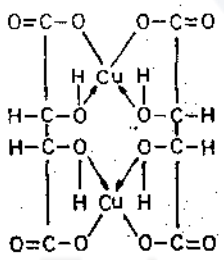
daha fazla NH_4OH ilave edildiğinde kolayca çözünür.

2. Cu^{++} iyonlarının ferrosiyanür iyonlarıyla reaksiyonu: 5 damla mavi $Cu(NH_3)_4^{++}$ iyonu çözeltisini asetik asid çözeltisiyle asidik yapın. Birkaç damla $K_4Fe(CN)_6$, potasyum ferrosiyanür,damlatın. Kırmızımsı kahverenkli bakır ferrosiyanür, $Cu_2Fe(CN)_6$, oluşur.

$$2Cu^{++} + Fe(CN)_6^{--} \rightleftarrows Cu_2Fe(CN)_6\downarrow$$

Bu test bakırın tanımlanmasında çok hassas bir testtir.

3. Bakır tartarat kompleksi: 5 damla $Cu(NH_3)_4^{++}$ iyonuna 1-2 damla potasyum tartarat çözeltisi ilave edin, 10 damla NaOH (10% çözelti) damlattıktan sonra ***NH_3 uzaklaştırılana kadar kaynatın.*** Kaynamadan sonra çözelti litmus kağıdında bazik olmalıdır ve berrak koyu mavi bir çözelti vermelidir.



4. $Cu(NH_3)_4^{++}$ iyonunun Ditiyonit ($S_2O_4^{--}$) iyonlarıyla redüksiyonu: 5 damla $Cu(NH_3)_4^{++}$ iyonu içeren çözeltiyi kaynama noktasına getirin ve kaynamayı durdurup ***hemen*** 0.2 gram kadar $Na_2S_2O_4$ (sodyum ditiyonit) ilave edin. Bakır iyonları metalik bakıra dönüşür.

Eğer hem Bi^{+++} hem de Cu^{++} iyonları varsa NH_4OH ilave edildiğinde $Cu(NH_3)_4^{++}$ iyonları çözeltiyi koyu maviye dönüştürür ve Bi^{+++} iyonu beyaz $Bi(OH)_3$ olarak çöker. Bu da bu iki iyonu birbirinden ayırarak tanımlamayı kolaylaştırır. Dikkat edilecek husus, kalitatif olaylarda bu noktada rengin önemli ve kesin rol oynadığıdır.

C. Ek Reaksiyonlar

1. Bazı metallerle Cu^{++} iyonunun redüksiyonu: Bazı metaller, Fe, Zn, Pb gibi, elektrokimyasal şeride bakırın üstünde yer alanlar, eğer çözeltide bakır iyonları bulunuyorsa, bu çözeltiye batırıldıklarında üzerlerine bakır toplanır.

$$Cu^{++} + Zn^{\circ} \rightleftarrows Zn^{++} + Cu^{\circ}$$

2. CN^- iyonu ile Cu^{++} iyonunun reaksiyonu: Çözünür siyanürler mesela KCN, Cu^{++} iyonları içeren tuzlara ilave edildiğinde sarı bakır siyanür, $Cu(CN)_2$, çöker. Bu çok kısa bir zaman içinde CuCN ye döner ve beyaz renk alır, fazla reaktif içinde çözünürdür ve siyanür gazına dönüşür.

$$Cu^{++} + 2CN^- \rightleftarrows Cu(CN)_2\downarrow$$

$$2Cu(CN)_2\downarrow \rightleftarrows 2CuCN\downarrow + CN_2\uparrow$$

Eğer çözelti $Cu(NH_3)_4^{++}$ iyonu içeriyorsa - yani eğer çözelti NH_4OH ile kuvvetli alkalin hale getirmişse- Koyu mavi $Cu(NH_3)_4^{++}$ iyonu dikkatli ve ağır olarak KCN ilavesiyle renksiz hale getirilir.

Bu reaksiyonla Cu^{++} ve Cu^+ iyonları konsantrasyonu o derece azalır ki H_2S gazı (tiyoasetamid) ile muamele edilmiş bu örnekten geçirildiğinde CuS veya Cu_2S ün çözünürlük sabitesini aşmak mümkün olmaz.

3. Bakır tuzları için Alev Testi: Bakır tuzları HCl asid içinde ıslatıldıktan sonra bek üzerinde aleve tutulduğunda alev mavi-yeşil olur.

D. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. α - Benzoin Oksim (veya Kupron) Reaktifi ile Cu^{++} İyonunun Tayini:

{ $C_6H_5.CHOH.C(=NOH).C_6H_5$}:

Yeşil bakır benzoin oksim, Cu ($C_{14}H_{11}O_2N$), çökeleği oluşur. Çökelek seyreltik ammonyak çözeltisinde çözünmez. Ammonyak çözeltisi içinde çökelek veren metalik tuzların varlığında çökme sodyum potasyum tartarat ilavesiyle engellenir. ***Reaktif ammonyaklı tartarat çözletisinde bakır için spesifiktir.*** Fazla miktarda ammonyum tuzları reaksiyonu bozar. Örnek tamamen uçurulduktan sonra kalıntı az miktar seyreltik HCl ile çözünür.

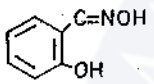
Nokta Testi: Süzgeç kağıdı şeridine belli belirsiz asidlendirilmiş test çözeltisinden 1 damla damlatın.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Üzerine 1 damla reaktif damlattıktan sonra şeridi ammonyak buharına tutun. Yeşil renkli bir leke elde edilir.

Test Hassasiyeti: 0.1 μg Cu dır.

2. Salisilaldoksim Reaktifi: Asetik asidli çözeltiden yeşilimsi - sarı bakır salisilaldoksim, $Cu(C_7H_6O_2N)$, çöker. Çökelek mineral asidlerde çözünür. Asetik asidli çözelti içinde sadece palladyum, $Pd(C_7H_6O_2N)_2$ olarak ve altın, metalik altın olarak çökerler. Bu ikisi ortamda olduklarında reaksiyonu bozarlar.



Nokta Testi: İlk önce nötralize edilip sonra asetik asid ile asidlendirildikten sonra 1 damla test çözeltisinden mikro deney tüpüne damlatın ve üzerine 1 damla reaktif ilave edin. Sarı - yeşil çökelek veya tortulanma görülür.

Test Hassasiyeti: 0.5 μg Cu dır.

3. Rubeanik asid (veya Ditiyo-oksamid) Reaktifi: Ammonyaklı veya belli belirsiz asidik çözeltiden siyah bakır rubeanat $Cu\{(C=NH)S\}_2$ çöker. Alkali tartaratlar varlığında çökelek oluşur ama alkali siyanür çözeltilerinde oluşmaz. Benzer şartlarda sadece nikel (mavi) ve kobalt (kahverengi) çökelek verir. Ancak bakır bu iki iyonun varlığında da süzgeç kağıdında kapiler ayırma yöntemiyle tayin edilebilir. Cıva (I) ammonyakla siyah leke verdiğinden ortamda bulunmamalıdır.

Nokta Testi: Nötral test çözeltisinden 1 damla süzgeç kağıdı şeridine damlatın ve ammonyak buharına tutun sonra 1 damla reaktif damlatın. Siyah veya yeşilimsi- siyah leke oluşacaktır.

Test Hassasiyeti: 0.01 μg Cu dır.

Damıtık suda bulunan eser miktarda bakır pozitif test verir. Bu yüzden su ile kör deney aynı zamanda yapılmalıdır.

Nikel varlığında bakır'ın rubeanik asid reaktifi ile tayini:

Süzgeç kağıdı şeridini reaktifle ıslatın. Asetik asid ile asidlendirilmiş test çözeltisini damlatın. İki halkalı bölge oluşacaktır. Ortadaki zeytin yeşili veya siyah halka bakır, dıştaki mavi-mor halkalı bölge ise nikeli gösterir.

Kobalt varlığında bakır'ın rubeanik asid reaktifi ile tayini: Nikel varlığındaki test gibi yapılır. Ortadaki yeşil veya siyah halka bakır, dıştaki sarı-kahverenkli halkalı bölge ise kobalt rubeanattır.

I.5.2.5 Cd^{++}, Kadmiyum iyonu — **1M $Cd(NO_3)_2$, Kadmiyum Nitrat, çözeltisi kullanın.**

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Cd^{++} iyonunun H_2S ile reaksiyonu: (1) 5 Damla kadmiyum nitrat çözeltisini damıtık suyla 2 ml ye seyreltin.

(2) Tam 3 damla 6N HCl ilave edin ve kaynama noktasına getirin.

(3) 15-21 damla tiyoasetamid ilave edip, 2 dakika kaynatın, sonra soğutup tekrar tiyoasetamid ilave ederek 1 dakika kaynatın ki sarı kadmiyum sülfür çökmesi tamamlansın.

(4) Santirfujlayın ve çökeleği sıcak su ile yıkama suyunda serbest asid kalmayana kadar yıkıyın.

$$Cd^{++} + H_2S \rightleftarrows CdS\downarrow + 2H^+$$

Bu CdS çökeleğini deney A2 ve 3 de kullanmak üzere saklayın.

2. Kadmiyum sülfürün polisülfür iyonları varlığındaki kararlılığı:

(1) Az bir miktar CdS ü bir test tüpünde ammonyum polisülfür içersinde 4-5 dakika 60-65°C de tutun. CdS ün renginin değişmemesi gerekir.

(2) Karışımı santrifujlayarak süzüntüyü başka bir tüpe alın ve belli belirsiz 3N HCl ile asidik yapın.

(3) Karışımda beyaz kükürt çökeleğinde herhangi bir sarı partikül yani CdS yoksa o zaman CdS ün ammonyum polisülfür içinde çözünür olmadığı kesindir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

CdS ün ammonyum polisülfür içerisinde çözünür olmayışı Cd^{++} iyonunu Hg^{++}, Pb^{++}, Bi^{+++}, Cu^{++} iyonları ile aynı gruba sokar. Böylece grup II iyonlarının kolayca 2 altgruba ayrılması sıcak ammonyum polisülfür içersindeki çözünürlükleriyle belirlenir.

Arsenik, antimon ve kalay sülfürleri ammonyum polisülfür ile çözünür bileşik oluştururken, cıva, kurşun, bizmut, bakır ve kadmiyum sülfürleri bu reaktif içinde çözünmezler. Böylece büyük sayıda katyon içeren Grup II iyonlarının tek tek ayrılmalarını gerçekleştirmeden evvel alt gruba ayırma yapılabilir.

3. Kadmiyum sülfürün nitrik asid ile reaksiyonu: (1) Az bir miktar CdS ü porselen bir kroze içine alın, 1 damla HNO_3 (3N) damlatın ve ağır ağır bir dakika kadar çalkalayarak kaynatın.

(2) CdS ün kolayca çözündüğünü göreceksiniz. Beyaz kükürt çökeleğini santrifujlayarak ayırın ve süzüntüyü başka bir tüpe alıp Deney 1B de kullanmak üzere saklayın.

$$3CdS\downarrow + 8H^+ + 2NO_3^- \rightleftarrows 3Cd^{++} + 2NO\uparrow + 4H_2O + 3S\downarrow$$

B. Konformasyon Reaksiyonları

1. $Cd(NH_3)_4^{++}$ iyonu oluşumu: (1) A3 teki süzüntüyü porselen krozeye alın ve 4 damla derişik sülfürik asid ilave edin, çeker ocakta yoğun SO_3 dumanları çıkana kadar kaynatın, soğuttuktan sonra 1 ml su ilave edin.

(2) SO_3 dumanı bütün HNO_3 ün uzaklaştırıldığına işaret eder. Aynı zamanda da temperatürün H_2SO_4 yı parçalayacak kadar yükseldiğini ve $H_2O + SO_3$ verdiğini gösterir.

$$Cd^{++} + 2NO_3^- + H_2SO_4 \rightleftarrows Cd^{++} + SO_4^{--} + 2HNO_3$$

Çökelek oluşmayışı kadmiyum sülfatın suda çözünür olduğunu gösterir. Bu noktada vurgulanması gereken husus kurşun sülfatın çözünür olmayışı, Pb^{++} iyonunun Cu^{++}, Bi^{+++} ve Cd^{++} iyonlarından kolayca ayrılmasını sağladığıdır.

Cu^{++} iyonunda yaptığınız şekilde çözeltiyi derişik NH_4OH ile kuvvetli alkalın yapın. Şimdi $Cd(NH_3)^{++}$ iyonları oluştuğundan çözelti renksizdir.

$$Cd^{++} + 4NH_3 \rightleftarrows Cd(NH_3)_4^{++}$$

Bu çözeltiyi B2 ve 3 te kullanmak üzere saklayın.

2. $Cd(NH_3)_4^{++}$ iyonunun ditiyonit ($S_2O_4^{--}$) iyonu varlığında kararlılığı: $Cd(NH_3)_4^{++}$ iyonu içeren ammonyaklı çözeltiden 5 damlayı kaynama noktasına getirin, ısıtmayı durdurup hemen 0.2 g $Na_2S_2O_4$ (sodyum ditiyonit) ilave edin. Bu şartlarda çökelek oluşmamalıdır.

$Cu(NH_3)_4^{++}$ ve $Cd(NH_3)_4^{++}$ iyonlarının ditiyonit iyonlarına karşı davranışlarını mukayese edin. Bu davranışları Cu^{++} iyonları varlığında Cd^{++} iyonlarının aranmasında nasıl bir yöntem oluşturur?

3. Tartarat varlığında $Cd(OH)_2$ oluşumu: (1) 5 damla $Cd(NH_3)_4^{++}$ iyonuna 1 ml potasyum tartarat çözeltisi ilave edin sonra 10 damla NaOH ilave edin.

(2) NH_3 ı uzaklaştırmak için çözeltiyi kaynatın, litmus kağıdı kaynatmadan sonra alkalin olmalıdır.

(3) Beyaz $Cd(OH)_2$ çöker (Eğer bakır olsaydı bu noktada koyu mavi renkli bir çözelti olurdu) Bunu santrifujlayarak çökeleği yıkayın.

(4) $Cd(OH)_2$ yi birkaç damla seyreltik H_2SO_4 ile çözün ve çözeltiyi tiyoasetamid ile doymuş hale getirin. (1ml ye 21 damla ve ısıtma)

(5) Sarı CdS çökeleğinin oluştuğunu göreceksiniz.

Şimdi Cu^{++} ve Cd^{++} iyonlarının alkalin tartarat çözeltisine karşı davranışlarındaki fark belli olmuştur ve bu iki iyonun kolayca birbirinden ayrılma yöntemini verir.

C. Ek Reaksiyon

Cd^{++} iyonlarının CN^- iyonlarıyla reaksiyonu: Çözünür siyanürler, KCN gibi, Cd^{++} iyonu içeren tuzlara ilave edildiklerinde beyaz $Cd(CN)_2$ çöker. Fazla miktarda KCN reaktifi kullanıldığında ise çözünür.

$$Cd^{++} + 2CN^- \rightleftarrows Cd(CN)_2\downarrow$$

$$Cd(CN)_2\downarrow + 2CN^- \rightleftarrows Cd(CN)_4^{--}$$

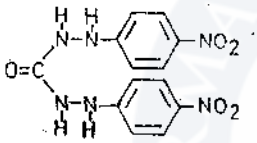
Dengelenmiş bu sistemi içeren çözelti hidrojen sülfür ile muamele edildiğinde sarı kadmiyum sülfür, CdS, çöker. Zira Cd^{++} iyonu konsantrasyonu kad-

miyum sülfür, çözünürlük çarpımı sabitini geçecek miktartadır. Aynı şartlarda Cu^{++} iyonu Cu_2S veya CuS olarak çökmez. Zira Cu^{+} ve Cu^{++} iyon konsantrasyonu, çözünürlük çarpımı sabitesini geçmez.

Bu çok önemli bir fizikokimyasal kuraldır ve analitik kimyada yaygın kullanım bulur.

D. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. Dinitro-p-Difenil karbazid Reaktifi:



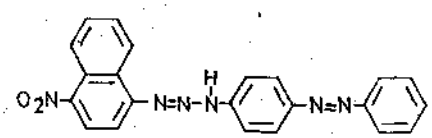
Kadmiyum hidroksid reaktifle kahverengine boyanır ancak formaldehidle hızla yeşilimse -mavi renge döner.

Nokta Testi: 1 damla nötral veya ammonyaklı test çözeltisini bir lam üzerine damlatın ve 1 damla % 10 NaOH ve 1 damla %10 KCN ilave edin ve karıştırın. Sonra 1 damla reaktif ile 2 damla % 40 formaldehid çözeltisini damlatın. Kahverenkli çökelek oluşacak ve hızla yeşilimsi-mavi renge dönecektir. Reaktifin kendisi alkali çözeltisinde kırmızıdır ve formaldehid ilavesiyle mora döner. Bu sebeple damıtık su ile de bir kör deneyin birlikte yapılması özellikle Cd miktarı az ise tavsiye edilir.

Test Hassasiyeti: 0.8 µ Cd dur.

Örnekte hatırı sayılır miktarda bakır varsa o zaman 3 damla KCN ve 3 damla formaldehid kullanılmalıdır.

2. 4-Nitronaftalen-diazoaminoazobenzen, ("Cadion 2B") Reaktifi:



Kadmiyum hidroksid reaktifle kırmızı renkli bir göl oluşturur ve reaktifin mavi tonuyla kontrast verir.

Nokta Testi: 1 damla reaktifi süzgeç kağıdı şeridine damlatın, üzerine az miktar sodyum potasyum tartarat içeren asetik asid ile belli belirsiz asidlendirilmiş test çözeltisinden 1 damla damlatın ve sonra 1 damla da 2N KOH damlatın. Mavi bir daire ile çevrili parlak pembe bir leke oluşur.

Test Hassasiyeti: 0.025 µg Cd dur.

Cu, Ni, Co, Fe, Cr ve Mg un reaksiyonu bozması sodyum potasyum tartarat ilavesiyle engellenir. Sadece Ag- ki biraz KI çözeltisi ilavesiyle AgI olarak çöktürülerek uzaklaştırılır- ve Hg reaksiyonu bozar. Civa varsa bunun testten önce çözeltiye bir miktar sodum potasyum tartarat ve bir iki tane hidroksilamin kristali ilavesiyle KOH ile alkalin yapılarak, metalik civa olarak çöktürülerek uzaklaştırılması gerekir.

I.5.3. ÖN DENEMELERDEN ÇIKARILAN SONUÇLAR:

1. Yukarıdaki deneylerden, Katyon Grup II nin iki alt gruba ayrılabileceği görülmüştür. Ammonyum polisülfürde çözünen As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS ve SnS_2 ve ammonyum polisülfürde çözünmeyen HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS ve CdS.

2. Arsenik altgrubunda As_2S_3 ve As_2S_5 12 N HCl te çözünür değildir. Halbuki Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS ve SNS_2 aynı reaktifle çözünür klorürler oluşturur. Böylece de arsenik sülfürleri kolayca antimon ve kalay sülfürlerinden ayrılır. Antimon ve kalay Sb^{+++} ve Sn^{++} iyonlarının karakteristik testleriyle tanımlanır.

3. Bakır altgrubunda HgS, 3N HNO_3 içinde çözünmez. Halbuki PbS, Bi_2S_3, CuS ve CdS kolayca çözünür. Böylece Hg^{++} iyonu diğer katyonlardan kolayca ayrılır. $PbSO_4$ çözünmez. Halbuki, $Bi_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$ ve $CdSO_4$ çözünür olduğundan Pb^{++} iyonu kolayca ayrılır. Derişik NH_4OH çözünmez $Bi(OH)_3$ oluştururken $Cu(NH_3)_4SO_4$ ve $Cd(NH_3)_4SO_4$ çözünür. Böylece Bi^{+++} iyonu kolayca Cu^{++} ve Cd^{++} iyonlarından ayrılır. $CuC_4H_4O_6$ (tartarat) çözünür kompleks kurarken Cd^{++} iyonu NaOH varlığında tartarat iyonu ile $Cd(OH)_2$ çökeleği verdiğinden bu iki iyonda birbirinden kolayca ayrılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.5.4. GRUP II KATYONLARININ ALTGRUPLARINA AYRILMA YÖNTEMİNİN BLOK ÖZETİ

Analiz edilecek çözelti Grup II, III, IV ve V in bir veya bütün katyonlarını içerebilir. Grup I deki çöktürmeden elde edilen süzüntü bir test tüpüne alınır[1] ve 6N NH_4OH ile belli belirsiz alkalin[2] yapılır sonra 6N HCl ilave edilir ve belli belirsiz asidik yapıldıktan sonra 2 damla daha[3] 6N HCl ilave edilir. 2 ml ye su ile seyreltilir ve kaynama derecesine getirilir.[4] 10-14 damla tiyoasetamid damlatılır[5,6] ve 1-2 dakika daha sıcakta tutulur. Çöktürmenin tam olup olmadığını[7,8] santrifujlamadan sonra süzüntüye birkaç damla tiyoasetamid damlatarak ve ısıtarak bakılır, eğer çökelek oluşursa bu çökelekte ayrılmış çökeleğe ilave edilir.[9]

Çökelek 1: As_2S_3 (sarı), As_2S_5 (sarı), Sb_2S_3 (oranj-kırmızı), Sb_2S_5 (oranj), SnS (kahverengi), SnS_2 (sarı), HgS (siyah), PbS (Siyah), Bi_2S_3 (kahverengi-siyah) CuS (siyah), CdS (sarı), S (uçuk sarı beyaz). Zayıf asidik (1 damla 6N HCl, 4 ml su) sıcak su ile birkaç kere çökeleği yıkayın. Test tüpüne, çökeleğin üstünü kapayacak kadar (genelde 5 damla yeterlidir) $(NH_4)_2S_2$[10] ilave edin ve bu karışımı 4-5[11] dakika 60-65°C de tutun. Santrifuj edin ve süzüntüyü başka bir tüpe alın. Çökeleği iki kere daha ammonyum polisülfür ile muamele edin (aynen yukarıda anlatıldığı gibi her işlemi her sefer tekrarlayarak) ve üç süzüntüyü birleştirin.

Süzüntü 1: Grup III, IV, V katyonlarını içerir. H_2S ısıtılarak uçurulur ve örnek saklanır.

Çökelek 2: Bakır altgrubunu, HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS, S. Birkaç kere sıcak su ile yıkayın. Bakır altgrubunda verilen yönteme göre analize devam edin.

Süzüntü 2: Arsenik altgrubu, AsS_4^{---} SbS_4^{---}, SnS_3^{--} ve S^{-2}. Arsenik altgrubunda verilen yönteme göre analize devam edin[12].

I.5.5. GRUP II KATYONLARININ ÇÖKTÜRÜLMESİ İLE ARSENİK VE BAKIR ALTGRUPLARININ AYRILMASI ÜZERİNE NOTLAR

1. Grup II elementlerinin çabuk çöktürülmesi için ortamda nitrik asid olmaması gerekir zira H_2S bu asid tarafından okside edilir. Eğer başlangıç çözeltisinde nitrik asid kullanılmışsa o zaman bir krozede örneğin hemen hemen kurutularak bütün HNO_3 nin uçurulması gerekir. Kalıntı sonra asgari miktardaki 6N HCl içinde çözülmelidir.

2. Çok seyreltik NH_4OH kullanımı hacmi çok büyütür. Çözelti alkalin hale getirildiğinde çökelek oluşabilir. HCl ilave edildiğinde çökeleğin tamamı veya çoğu çözünür. Her iki durumda da H_2S ile sülfüre dönüşür.

3. Çözeltinin asidik hale gelmesi için verilen direktif doğru $[H^+]$ (0.3M HCl) eldesi için gereklidir ve Grup II katyonlarının Grup III katyonlarından tamamen ayrılmasını sağlar. Eğer asid ***çok derişik olursa*** bazı katyonların çökmesi ya engellenir ya da çok ağırlaşır. Bu özellikle Sn^{++}, Pb^{++} ve Cd^{++} iyonları için doğrudur. Ayrıca CdS yüksek temperatürde asid çözeltisinde oldukça çözünürdür. Eğer asid ***çok seyreltikse*** Grup III ün bazı katyonları da Grup II nin katyonlarıyla sülfürler olarak çöker.

a) Grup II katyonlarının çöktürücüsü böylece 0.3M lık $[H^+]$ varlığında H_2S dir ve Grup II katyonlarının her biri sülfürleri olarak çöker.

b) Ancak, bir kimyacı tarafından bilinen bazı başka katyonlar da H_2S ile sülfürler oluşturabilir ancak tecrübelerin gösterdiği bu sülfürlerin 0.3M lik $[H^+]$ varlığında oluşmadığıdır.

c) Bu durumda ortaya çıkan soru, bazı katyonların belirli bir $[H^+]$ varlığında H_2S ile sülfürler olarak çökmesine karşı bazı katyonlarınkinin engellenmesinden sorumlu olan prosesin mahiyetinin ne olduğudur. Şayet H_2S nin aşağıdaki denkleme göre dissosiye olduğu farz edilirse, $H_2S \rightleftarrows 2H^+ + S^{--}$, bu denge kütle-aksiyonu kanununa göre

$$\frac{[H^+]^2\,[S^{--}]}{[H_2S]} = K = 1.1 \times 10^{-22}$$ olarak ifade edilir.

bu deneylerde çözelti H_2S ile doyurulmuş olup 0.1M lıktır. Dolayısıyla yukarıdaki ifade de H_2S konsantrasyonunun sabit değeri 0.1 olur.

$[H^+]^2[S^{--}]=K[H_2S] = 1.1 \times 10^{-22} \times 0.1 = 1.1 \times 10^{-23}$

Böylece eğer biz sülfür iyon konsantrasyonunu düşürmek istiyorsak o zaman H^+ iyonu konsantrasyonunu arttırmamız gerekir. H^+ iyonu konsantrasyonu kuvvetli asid kullanmak suretiyle arttırılabilir. Mesela H^+ iyonu konsantrasyonunu iki katına çıkarırsak hakikatte bu dört katına çıkmış olur. H_2S ün çözünürlük çarpımı sabitini sabit tutabilmek için S^{--} iyonu konsantrasyonu 1/4 büyüklüğünde olur. Eğer, S^{--} iyonu konsantrasyonunu arttırmak istiyorsak ammonyak gibi veya $(NH_4)_2S$ gibi çözünür sülfür ilave etmemiz gerekir.

d) H^+ iyonu konsantrasyonunu 0.3M yapmak için HCl ilave edilen Cu^{++} ve Zn^{++} iyonlarını içeren çözeltiden H_2S geçirilecek olursa, Cu^{++} iyonu siyah bakır sülfür olarak çöker ama Zn^{++} iyonu çinko sülfür olarak çökmez. Bu farkın nedeni HCl ün sülfür için gerekli olan çözünürlük çarpımı sabitinin altına düşecek H^+ iyonu konsantrasyonunu sağlamasıdır. Bakır sülfürün çözünürlük sabiti çarpımı geçildiğinden CuS çökerken Zn çökmez.

e) Arseniğin iki sülfürü kolloidal halde kalma eğilimindedir. Bu eğilim HCl gibi elektrolitlerin varlığında azalır.

f) Bi^{+++} veya Sb^{+++} iyon miktarları fazla olursa, çözelti berrak olmayacaktır, zira ortamda beyaz BiOCl veya SbOCl bulunur. Çökelek H_2S ile etkileştiğinden grubun ayrılmasında girişimde bulunmaz. Eğer bu çökelekler varsa karışım H_2S ile muamele edilmeden iyice çalkalanmalıdır.

4. Isıtma arsenik sülfürlerinin oluşumunu hızlandırır ve H_2S ilave edildiğinden oluşan reaksiyonların hepsinin hızı artar. Ayrıca ısıtma koloidal süspansiyonların koagülasyonunu sağlayan metodlardan biridir.

5. H_2S ile bazen Grup II katyonları yokken de çökelek oluşur.

a) Sülfürik asid, nitrik asid, ferrik klorür, kromat (veya dikromat) veya permanganat gibi oksidasyon ajanlarının varlığı H_2S nin oksidasyonuna neden olur ve sülfür (sarımsı beyaz) olarak çöker. Ferrik klorür veya potasyum kromatın reaksiyonları şu şekilde ifade edilir.

$$2Fe^{+++} + H_2S \rightleftarrows 2Fe^{++} + 2H^+ + S\downarrow$$

$$2CrO_4^{-} + 3H_2S + 10H^+ \rightleftarrows 2Cr^{+++} + 8H_2O + 3S\downarrow$$

b) Eğer arsenik, antimon ve kalay iyonları yüksek oksidasyon halinde bulunuyorlarsa o zaman hiç değilse kısmen H_2S tarafından düşük oksidasyon seviyelerine redüklenirler.

6. Çöktürme olayının erken safhalarının gözlenmesi genelde talebeye mevcut katyonlar hakkında değerli bilgi sağlar. Bol miktarda beyaz veya gri-beyaz veya yeşilimsi beyaz çökelek okside edici ajanlarca sülfür oluşumuna işaret eder; yavaş yavaş siyaha dönen beyaz veya sarımsı beyaz HgS; çabucak siyaha dönen kırmızı PbS; oranj-kırmızı Sb_2S_3; oranj, Sb_2S_5; sarı CdS, As_2S_3, As_2S_5, SnS_2; koyu kahverengi SnS; siyah, PbS, HgS, CuS ve kahverengi - siyah Bi_2S_3 çökelek bu katyonların varlığına işaret eder.

7. Çöktürülen sülfürler hemen santrifujlanmalı ve hemen H_2S içeren su ile yıkanmalıdır zira atmosferik oksidasyon sonucu Pb^{++} iyonu ve diğer bazı Grup IV katyonları sülfatlar olarak kısmen çökebilir.

8. Eğer süzüntü sarımsı bir bulanıklık gösterirse, arseniğin sülfürlerinin kısmen kolloidal halde oluşundandır. 3-5 damla ammonyum nitrat çözeltisi süzüntüye damlatılıp, kaynatıldıktan sonra santrifujlanıp süzülmelidir.

9. Eğer H_2S süzüntüden uzaklaştırılmamışsa, sülfür iyonunun atmosferik oksidasyonu nedeniyle SO_4^{-} oluşur. Bu da Grup IV teki bazı iyonların kısmen sülfatlar halinde çökmesine neden olur. Bu sülfatlar bu durumda Grup III çökeleğinde çıkar. Kurşun asetat ile nemlendirilmiş süzgeç kağıdı evaporasyondan çıkan buhara tutulduğunda kararmıyorsa bütün H_2S uzaklaşmıştır.

10. Katı bileşikteki içeriği çözünürleştirmek için çözelti kullanıldığında bütün durumlarda çözünürleştirmek işlemi katı kalmayana kadar az ve taze çözücü kullanılarak yapılmalıdır. Böylece ayırımda, ammonyum polisülfür ile muamelede süzüntüde, eser miktarda arsenik, antimon ve kalay sülfürleri olduğu sürece devam ettirilir. Bu da süzüntünün 6N HCl ile asidlendirilmesiyle kesinleşir. Şayet süzüntü metal sülfürlerini içermiyorsa beyaz sülfür çökeleği elde edilir. Yok eğer metal sülfürlerini içeriyorsa sarımsı ve iri granüllü görünümde çökelek oluşur. Birçok kere ammonyum polisülfürle muamele edilmiş bile olsa HCl ilavesi üzerine karaciğer rengi çökelek, bazı süzüntüden alınan birkaç damla ile yapılan deneyde görülür. Bu ammonyum polisülfür içinde az bir çözünürlüğü olan bakır sülfürden kaynaklanır.

11. 65°C den daha yüksek temperatürde bakır ve cıva sülfürleri çözeltiye geçme eğilimindedir. Bunun doğruluğu arsenik altgrubu süzüntüsünün seyreltik HCl ile muamelesinde görülür.

12. İlk önce arsenik altgrubunun analizi tavsiye edilir zira çözelti yavaş yavaş parçalanır ve sülfürleri ve sülfürü tüpün cidarlarına yapışır. Şayet 6N HCl ile muamelenin gecikmesi gerekirse o zaman cidarlarda olan çökeleğin tüp boşatıldıktan sonra birkaç damla ammonyum polisülfür çözeltisiyle yavaş yavaş ısıtılarak çözünürleştirilmesi gerekir.

I.5.6.ARSENİK ALTGRUBUNUN ANALİZ YÖNTEMİNİN BLOK ÖZETİ

Grup II nin süzüntüsü tiyoarsenat, AsS_4^{---}; tiyoantimonat, SbS_4^{---}; ve tiyostanat, SnS_3^{--} iyonlarını içerebilir. Süzüntü (Grup II katyonlarını altgruplarına ayırma yöntemindeki süzüntü 2) 6N HCl ile belli belirsiz asidik hale getirilir ve karışım santrifujlanır, süzüntü atılır. Çökelek üç kez sıcak su ile yıkanır.

Çökelek 1: As_2S_5 (sarı); Sb_2S_5 (oranj); S (sarı-beyaz); SnS_2 (sarı), içerebilir. Bu çökeleğe 10 damla 12N HCl ilave edin ve test tüpünü 90-95°C de 3-4[2,3] dakika tutun. Karışımı hemen başka bir tüpe geçirin.

Artık 1: As_2S_5, S. Artığı sıcak su[4] ile üç kere yıkayın ve sonra bir porselen buharlaştırma krozesine alın. 4 damla 16N HNO_3 ilave edip hiç çözelti kalmayana dek buharlıştırın. Biraz soğuyunca 0.5-1 ml su ilave edin ve sonra 1 damla $AgNO_3$ damlatın.[5] Karışımı santrifujlayın ve süzüntüyü başka bir tüpe alın.

Artık 2: AgCl, Cl^- tamamen uzaklaşmadığı için çöker. Atın.

Süzüntü 2: $H_2AsO_4^-$. 1-4 damla 0.1M CH_3COONa ilave edin. İyice karıştırın 2 damla $AgNO_3$ damlatın. Kırmızı kahverenkli bir çökelek oluşursa o zaman Ag_3AsO_4, **arsenik** olduğunu ispatlar.

Süzüntü 1: S den kurtulmak için sıcak sıcak santrifujlayın (gerekirse tekrar ısıtın). Süzüntüyü başka bir tüpe alın ve 1-2 dakika kaynar su içinde tutun. Süzüntü berrak olmalıdır. Bu süzüntüyü iki kısma ayırın.

Kısım I: Temiz bir çiviyi test tüpü içine atın.[6] Tüpü 4-5 dakika kaynar suda tutun. Reaksiyon karışımındaki sıvıyı 2 damla $HgCl_2$ içeren bir tüpe süzün. Beyaz siyah çökelek oluşması **kalayın** var olduğunu ispatlar.

Kısım II: Çok ufak bir parça kalay yerleştirilmiş temiz[7] bir gümüş[8] paraya 1 damla kısım 2 deki çözeltiden damlatın. çözelti hem gümüş hem de kalay ile temas etmelidir. Siyah kaplama oluşması **Sb** varlığını ispatlar.

I.5.7. ARSENİK ALTGRUBU ANALİZİ ÜZERİNE NOTLAR

1. Şayet mevcut bakır II iyon miktarı büyükse veya Grup II çökeleğinin $(NH_4)_2S_2$ ile muamelesi 65°C nin çok üstünde yapılmışsa ammonyum polisülfür çözeltisi seyreltik HCl ile asidlendirildiğinde CuS varlığı nedeniyle koyu kahverengini alır. Nadiren bu çökelek koyu gri veya siyah olabilir, o zaman HgS var demektir. Bu iki durumda da çökeleği 10 damla 3N NH_4OH ile 5 dakika ısıtın. Karışımı santrifujlayıp süzüntüyü alın. Çökelek az ise atın eğer çoksa bakır altgrubu çökeleğine katın. Süzüntüye birkaç damla ammonyum sülfür katın. Santrifujlayıp süzün. Eğe HgS çökeleği oluşursa bunu atın. Süzüntüyü kaynama noktasına getirin seyreltik HCl ile asidlendirin, santrifulayıp süzüntüyü alın ve As_2S_5 ü diğer iki sülfürden ayırmakla başlıyarak verilen normal yöntemi uygulayın.

2. Derişik HCl ile uzun süre kaynatma As_2S_5 ün kısmen çözünürleştirilmesine neden olur. Bu çözünürleşme son Sb^{+++} iyonu testinde hatalı sonuçlara varmaya yetecek kadar olabilir.

3. Şayet H_2S tamamen uzaklaştırılmamışsa antimon ve kalay konsantre HCl çözeltisi seyreltildiğinde tekrar sülfürler olarak çöker. Uzaklaşan H_2S yı görmek için kurşun asetat ve NH_4OH ile nemlendiril-

miş bir süzgeç kağıdında kararma olursa uçan buharda H_2S var demektir.

4. Çökelek Cl^- iyonlarından kurtarılana dek yıkanmalıdır zira bu iyon arsenat iyonunun konformasyon testi ile girişimde bulunur. Cl^- iyonunun tamamından kurtarmak mümkün değildir. Az miktarda kalan iyon HNO_3 ile interaksiyona (etkileşime) girer ve ilk $AgNO_3$ ilavesiyle uzaklaştırılır.

5. Şayet Cl^- iyonu daha evvelce uzaklaştırılmamışsa ilk önce AgCl oluşur zira AgCl ün çözünürlüğü Ag_3AsO_4 a nazaran çok daha düşüktür.

6. Çivi paslı görünmese de yine, seyreltik HCl asid ile muamele edilip, su ile yıkandıktan sonra kullanılmalıdır. Siyah flokülasyon oluşabilir. Bu karbon veya karbon antimon karışımıdır.

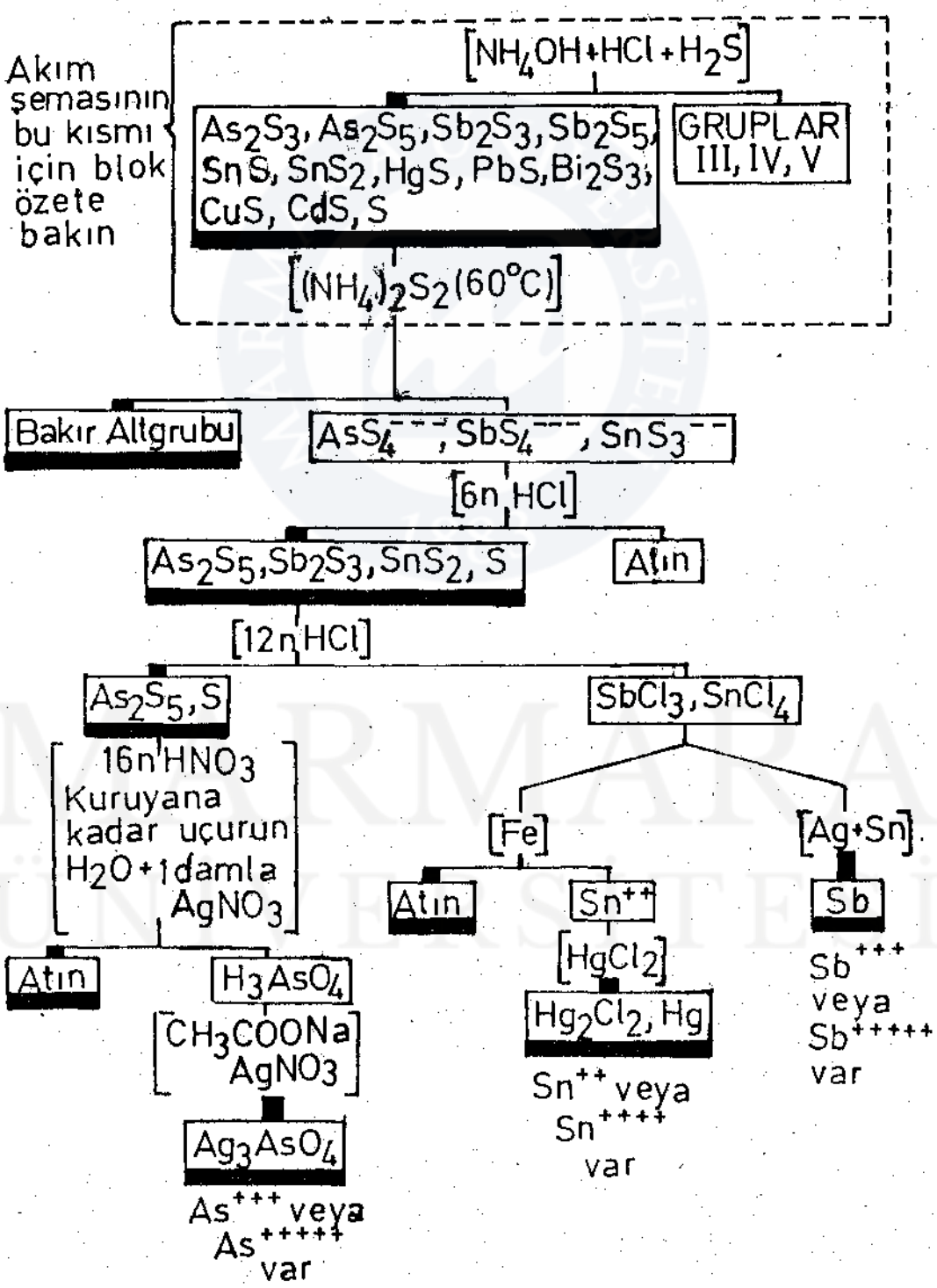
7. Eğer para parlak değilse, seyreltik HNO_3 içinde bir an tutun, asidi dökün ve parayı derhal iki üç kere suyla iyice yıkayın.

8. Elektrokimyasal seriye bakın ve Ag nin yerini Sb a göre tayin edin. Eğer, arsenik iyonu varsa metalik As de çöker. Metalik As, NaOCl içinde çözünürdür ama Sb çözünür değildir.

9. Para eğer çözelti H_2S içeriyorsa kararır. Eğer çözeltide Hg^{++} ve Cu^{++} iyonları varsa Hg ve Cu siyah çökelek oluşturur. Yavaşça yumuşak bir kumaşla silme sonucu siyah cıva parlak gümüşümsü görünüm alır, bakır ise bakır kırmızısı rengini alır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

GRUP II
AKIM ŞEMASI
Arsenik Altgrubu



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

GRUP II KATYONLARI: ARSENİK ALTGRUBU REAKSİYONLARININ ÖZETİ

Reaktif	ARSENİK, As^{+++}	ARSENİK, As^{+++++}	ANTİMON, Sb^{+++}	ANTİMON, Sb^{+++++}	KALAY, Sn^{++}	KALAY, Sn^{++++}
H_2S	$As_2S_3\downarrow$ - Sarı çökelek *Çözünür:* $(NH_4)_2S_2$; NaOH, Na_2CO_3, derişik HNO_3; altın suyu. *Çözünmez:* HCl	$As_2S_3+S\downarrow$ veya $As_2S_5\downarrow$ sarı çökelek *Çözünür:* Derişik HNO_3, altın suyu *Çözünmez:* HCl	$Sb_2S_3\downarrow$ - Turuncu-kırmızı çökelek. *Çözünür:* $(NH_4)_2S_2$; $(NH_4)_2S$; HCl *Çözünmez:* $(NH_4)_2CO_3$	$Sb_2S_5\downarrow$ - Turuncu çökelek *Çözünür:* $(NH_4)_2S_2$; derişik HCl; NaOH, NH_4OH *Çözünmez:* $(NH_4)_2CO_3$	$SnS\downarrow$ - Kahverengi çökelek. *Çözünür:* $(NH_4)_2S_2$; derişik HCl; NaOH *Çözünmez:* $(NH_4)_2S$; $(NH_4)_2CO_3$	$SnS_2\downarrow$ - sarı çökelek *Çözünür:* $(NH_4)_2S_2$; $(NH_4)_2S$, HCl; NaOH
NaOH	Çökelek oluşmaz.	Çökelek oluşmaz.	$Sb_2O_3\downarrow$ veya $HSbO_2\downarrow$ - Beyaz çökelek. *Çözünür:* HCl; reaktif fazlası	$H_3SbO_4\downarrow$ veya Sb_2O_5 - Beyaz çökelek. *Çözünür:* HCl; reaktif fazlası.	$Sn(OH)_2\downarrow$ - Beyaz çökelek. *Çözünür:* HCl; reaktif fazlası *Çözünmez:* NH_4OH	$Sn(OH)_4\downarrow$ beyaz çökelek *Çözünür:* HCl; reaktif fazlası *Çözünmez:* NH_4OH, kaynayınca $H_2SnO_3\downarrow$ e dönüşür.
NH_4OH	Çökelek oluşmaz.	Çökelek oluşmaz.	$Sb_2O_3\downarrow$ -Beyaz çökelek *Çözünür:* seyr. asidler *Çözünmez:* reaktif fazlası	$Sb_2O_3\downarrow$ (?)-beyaz çökelek *Çözünür:* asidler ve kısmen reaktif fazlası	$Sn(OH)_2\downarrow$ Beyaz çökelek *Çözünür:* HCl; NaOH fazlası *Çözünmez:* reaktif fazlası	$Sn(OH)_4\downarrow$ veya $H_2SnO_3\downarrow$ Beyaz çökelek. *Çözünür:* asidler; NaOH; kısmen reaktif fazlası
$AgNO_3$	$Ag_3AsO_3\downarrow$ - Sarı çökelek *Çözünür:* HNO_3, NH_4OH alkali.	$Ag3AsO4\downarrow$ - Kırmızımsı - kahve renkli çökelek. *Çözünür:* Asidler; alkali; NH_4OH_4	Çökelek oluşmaz.	$AgSbO_3\downarrow$ - Beyaz çökelek *Çözünür:* NH_4OH	Çökelek oluşmaz.	Çökelek oluşmaz.
$HgCl_2$	$Hg_3(AsO_3)_2\downarrow$ - Beyaz çökelek. *Çözünür:* asidler.	Çökelek oluşmaz.	Çökelek oluşmaz.	Çökelek oluşmaz.	$Hg_2Cl_2+Hg\downarrow$ - Gri çökelek. (Bak Grup I reaksiyonları)	Çökelek oluşmaz.
$(NH_4)_2S$	$As_2S_3\downarrow$ sarı çökelek *Çözünür:* reaktif fazlası (Bak H_2S ile reaksiyonlar)	$As_2S_3+S\downarrow$ veya As_2S_5- Sarı çökelek. *Çözünür:* reaktif fazlası (Bak. H_2S ile reaksiyonlar).	$Sb_2S_3\downarrow$ - Turuncu - kırmızı çökelek. *Çözünür:* reaktif fazlası (Bak H_2S ile reaksiyonlar)	$Sb_2S_5\downarrow$ - Turuncu çökelek (Bak. H_2S ile reaksiyon).	$SnS\downarrow$ - Kahverengi çökelek. (Bak H_2S ile reaksiyonlar)	$SnS_2\downarrow$ - Sarı çökelek. (Bak. H_2S ile reaksiyonlar).
Na_2CO_3	Çökelek oluşmaz.	Çözelek oluşmaz.	$Sb_2O_3\downarrow$ - Beyaz çökelek *Çözünür:* seyr. asidler; reaktif fazlası	$H_3SbO_4\downarrow$-Beyaz çökelek *Çözünür:* asidler, reaktif fazlası *Çözünmez:* NH_4OH	$Sn(OH)_2\downarrow$ - Beyaz çökelek (Bak NaOH ile reaksiyonlar) *Çözünmez* Reaktif fazlası	$SnO_2 . xH_2O\downarrow$ - Beyaz çökelek (Bak NH_4OH ile reaksiyonlar)
H_2O	Çökelek oluşmaz.	Çökelek oluşmaz.	$SbOCl\downarrow$, $SbONO_3\downarrow$ veya diğer bazik tuzlar, beyaz çökelek. *Çözünür:* asidler	$SbOCl_3\downarrow$ (?) veya $SbO(NO_3)_3$ (?), beyaz çökelek. *Çözünür:* asidler	Beyaz bazik tuz çökelekleri *Çözünür:* asidler	Beyaz, bazik çökelekler *Çözünür:* asidler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.5.10. BAKIR ALTGRUBUNUN ANALİZ YÖNTEMİNİN BLOK ÖZETİ

Çökelek : Grup II in çökelceğinde[1], HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS ve S den biri veya hepsi bulunabilir. 5 damla 3N HNO_3 ilave edilerek[2] karışım 2-3 dakika kadar su banyosunda tutulur. Karışım santrifujlandıktan sonra süzüntü başka bir tüpe alınır.

<table>
<tr>
<td rowspan="3">Artık 1: HgS (siyah) veya $Hg(NO_3)2 . 2HgS$[3] (beyaz) ve S. Artığı 4 damla altın suyu (1 damla HNO_3 + 3 damla HCl)[4] ile muamele edin ve çö. lüyi 1 dakika kaynatın.[5] Soğutup, 2 damla $SnCl_2$[6] ilave edin. Beyaz çökelti Hg_2Cl_2 veya gri-beyaz $HgCl_2$ veya gri-beyaz $HgCl_2$. Hg. oluşumu Hg++ varlığını ispatlar.</td>
<td colspan="3">Süzüntü 1: Pb^{++}, Bi^{+++}, Cu^{++}, Cd^{++}, H^+, NO_3^-. Ufak bir porselen krozeye transfer edin. 4 damla derişik H_2SO_4 ilave ederek yoğun beyaz SO_3 dumanları çıkana kadar kaynatın[7,8]. Oda ısısına getirin. 2 damla su ilave edip iyice karıştırın ve test tüpüne geçirin.
Santrifuj ederek, süzüntüyü başka bir test tüpüne alın.</td>
</tr>
<tr>
<td>Çökelek 1: $PbSO_4$[10] (beyaz) sıcak su ile 3 kere yıkayın. Sonra çökeleğe 3 damla ammonyum asetat ve 1 damla asetik asid ve en sonda 2 damla $K_2Cr_2O_7$ damlatın. Sarı çökelek Pb++ varlığını ispatlar.</td>
<td colspan="2">Süzüntü 2: Bi^{+++}, Cu^{++}, Cd^{++}, SO_4^{--}. Kuvvetli alkalin olana kadar derişik NH_4OH ten damla damla ilave edin. Sonra santrifuj ederek süzüntüyü başka bir tüpe alın.</td>
</tr>
<tr>
<td>Çökelek 2: $Bi(OH)_3$[11] (beyaz) çökeleği üç kere su ile yıkayın. Süzgeç kağıdına transfer edin. 1 veya 2 damla taze hazırlanmış sodyum stannit çözeltisi[12] damlatın. Siyah Bi çökeleği Bi++ varlığını ispatlar.</td>
<td>Süzüntü 3: $Cu(NH_3)_4^{++}$, $Cd(NH_3)_4^{++}$, SO_4^{--} . Mavi renk[13] $Cu(NH_3)_4^{++}$ iyonlarındandır. Süzüntüyü iki kısma ayırın.</td>
<td>Kısım I: Çözeltiyi 1-2 damla asetik asid ile asidik yapın, 2 damla $K_4Fe(CN)_6$ ilave edin Kırmızı $Cu_2Fe(CN)_6$ çökeleği Cu++ varlığını ispatlar. (Eğer çökelek beyaz ise Cd var demektir ve çözeltide Cd^{++} armaya lüzum yoktur).

Kısım 2*:
A) Eğer Cu++ var bulunursa: 1-2 damla $KNaC_4H_4O_6$ ilave edin. Sonra 10 damla NaOH ilave edip macun kıvamına gelene kadar buharlaştırın, Suyla seyreltin[14] sonra santrifujlayın ve süzüntüyü başka bir tüpe alın[15]. Beyaz çökelek[16] $Cd(OH)_2$ Cd++ varlığını ispatlar. Koyu mavi renkli çözelti Cu++ olduğuna işaret eder.
B) Eğer Cu++ yok bulunursa: NaOH ve tartarat muamelesi yapılmasına lüzum yoktur. Tiyoasetamid ilave edip 1-2 dakika ısıtarak eğer çökelek elde ederseniz, sarı renkli bu çökelek (CdS) bize Cd++ varlığını ispat eder.</td>
</tr>
</table>

***Not:** Bu noktada, Bakır varlığında Cd^{++} olup olmadığını kontrol için alternatif bir yöntem uygulanması tamımlamada bize yardımcı olur. Bu yöntem ditiyonit yöntemidir:

Eğer Cu++ örnekte varsa, bu örnekten bir miktarı ısıtmayı durdurarak alın ve buna 0.2 g $Na_2S_2O_4$ ilave edin. Karışımı birkaç dakika bekletin, bu bekletme Cu^{++} iyonunun renginin ortaya çıkmasını sağlar. Sonra santrifujlayın. Süzüntüyü başka bir tüpe aktarın tiyosetamid ilave ederek 1-2 dakika ısıtın. Sarı çökelek CdS oluşumu bize **Cd++** varlığını ispatlar.

I.5.11. BAKIR ALTGRUBU ANALİZİ ÜZERİNE NOTLAR

1. Şayet çökelek birkaç gün havaya açık bırakılmışsa bazı sülfürler kısmen sülfatlara okside olur.

2. Şayet HNO_3 çok derişikse veya ısıtma ile çok derişik hale gelirse, PbS kısmen $PbSO_4$ a okside olur.

3. HgS, 3N HNO_3 ile muamele edildiğinde beyaz $Hg(NO_3)2$. 2HgS oluşumuyla sonuçlanabileceğinden siyah HgS olmayışı Hg^{++} iyonu olmadığını ispatlamaz. Bu sebeple Hg^{++} iyonunun son analiz testinin hiçbir zaman ihmal edilmemesi gerekir.

4. Kral suyu (altın suyu) bazı maddeler için HNO_3 dan daha iyi çözeltidir. Çok kuvvetli okside edici bir ajandır ve 1 hacim HNO_3 (derişik) + 3 hacim derişik HCl konularak hazırlanır. Reaksiyonu

$$HNO_3 + 3HCl \rightarrow Cl_2\uparrow + NOCl\uparrow + 2H_2O$$

Kral suyu kullanılmadan hemen önce hazırlanmalıdır zira oluşan ürünlerin bir kısmı hızla çözeltiden uzaklaşır.

5. Kalay (II) ortamda kalan Klor tarafından Kalay (IV) e çevrilir. $SnCl_4$ $HgCl_2$ ile reaksiyona girmez ve Hg^{++} iyonunun karakteristik testlerini vermez ama $SnCl_2$ verir.

6. Hg^{++} iyonunun $SnCl_2$ ile testi iki şekilde yürütülebilir: (a) $SnCl_2$ ün $HgCl_2$ e ilave edilmesi aşağıdaki bir seri renk değişikliğine neden olur: Beyaz → gri → siyah zira sırası ile beyaz Hg_2Cl_2 → Gri Hg_2Cl_2 + Hg karışımı → siyah ince toz halinde Hg oluşur.

7. Kurşun sülfat derişik H_2SO_4 içinde kısmen çözünür ve $Pb(HSO_4)_2$ oluşur.

$$PbSO_4\downarrow + H_2SO_4 \rightleftarrows Pb^{++} + 2HSO_4^-$$

Kurşun sülfat ayrıca su içinde de biraz çözünür. Bir miktar SO_4^{--} iyonu fazlası (ortak-iyon etkisi) bu bileşiğin çözünürlüğünü minimuma indirir.

8. Kurşun sülfat HNO_3 içinde çözünürlüğü olan bir bileşiktir. Nitratın tamamen sülfata dönüşmesi SO_3 buharının tamamen uçurulmasının sonucudur. Dumanın uçmasında kesin belirli bir düzen vardır. Nitrik asid çözeltiden 120-125°C de uçar. Hem su hem de HNO_3 in parçalanma ürünleri, ısıtmanın ilk aşamasında uçar, HNO_3 ve H_2O karışımının uçan ürünlerinin SO_3 çıkışıyla karıştırılmaması lazımdır. SO_3 ancak bütün HNO_3 uzaklaştırıldıktan sonra ve temaperatür ani olarak H_2SO_4 (98.3% H_2SO_4, kaynama noktası 350°C) ın kaynama noktasına doğru yükselmesiyle, yoğun beyaz SO_3 çıkışıyla belirlenir. Bu noktada ilave edilmiş olan H_2SO_4 ın hacminden biraz daha az hacim vardır. Düşük - kanama noktalı asidin yüksek kaynama noktalı asid ile yer değiştirme yöntemi genel bir yöntemdir. Yerdeğiştirici asidin daha kuvvetli bir asid olması şart değildir. Konu iyonizasyon değil uçuculuktur.

9. Sülfürik asid seyreldildiğinde çok miktarda ısı oluşcağından ***suya asid ilave edilirken çok büyük bir dikkat gerekir. Bu deney deneyi yapanca kendinden uzak tutularak yapılmalıdır.*** Çok miktarda asid ve su karıştırılacağı zaman daima asidi suya dökün. Bu her zaman maksimum seyreltmeyi vererek lokal ısınma nedeniyle tehlikeli patlamayı engeller.

10. Beyaz çökelek $BaSO_4$, $(BiO)_2SO_4$ veya $PbSO_4$ olabilir. Bu nedenle konformasyon deneylerini mutlaka uygulayın. $BaSO_4$ ammonyum asetat içinde çözünür değildir. Halbuki $PbSO_4$ ve $(BiO)_2SO_4$ çözünürdür. Ancak $K_2Cr_2O_7$ ilave edildiğinde bizmut sarı $(BiO)_2Cr_2O_7$ çökeleğini verebilir. Bu çökelek asetik asid içinde çözünürdür ama $PbCrO_4$ değildir.

11. Daha evvelki hatalı ayırımlardan dolayı beyaz çökelek $Al(OH)_3$, $Hg_2(NH_2)_2SO_4$ veya $Pb_2(OH)_2SO_4$ olabilir. Dolayısıyla Bi^{+++} iyonu için ek denemelerin uygulanması gerekir.

12. Sodyum hidrojen stannit (Kalay IV) çözeltisi föyde verildiği şekilde hazırlanmalıdır. Ancak kahverengi leke oluşması Bi^{+++} iyonu için kanıtlayıcı test sayılmaz.

13. Genelde mavi renk koyu olduğundan Cu^{++} iyonu için ilave teste gerek yoktur.

14. Ammonyağın tamamı uçmalıdır, çözelti ammonyak çıkışından sonra bazik olmalıdır.

15. $Cd(OH)_2$ dikkatle yıkanmalıdır ve böylece bakır tartarat kompleksinden tamamen arınmalıdır. Çökelekten geçirilen hidrojen sülfür sarı bir çökelek oluşturur bu CdS dür.

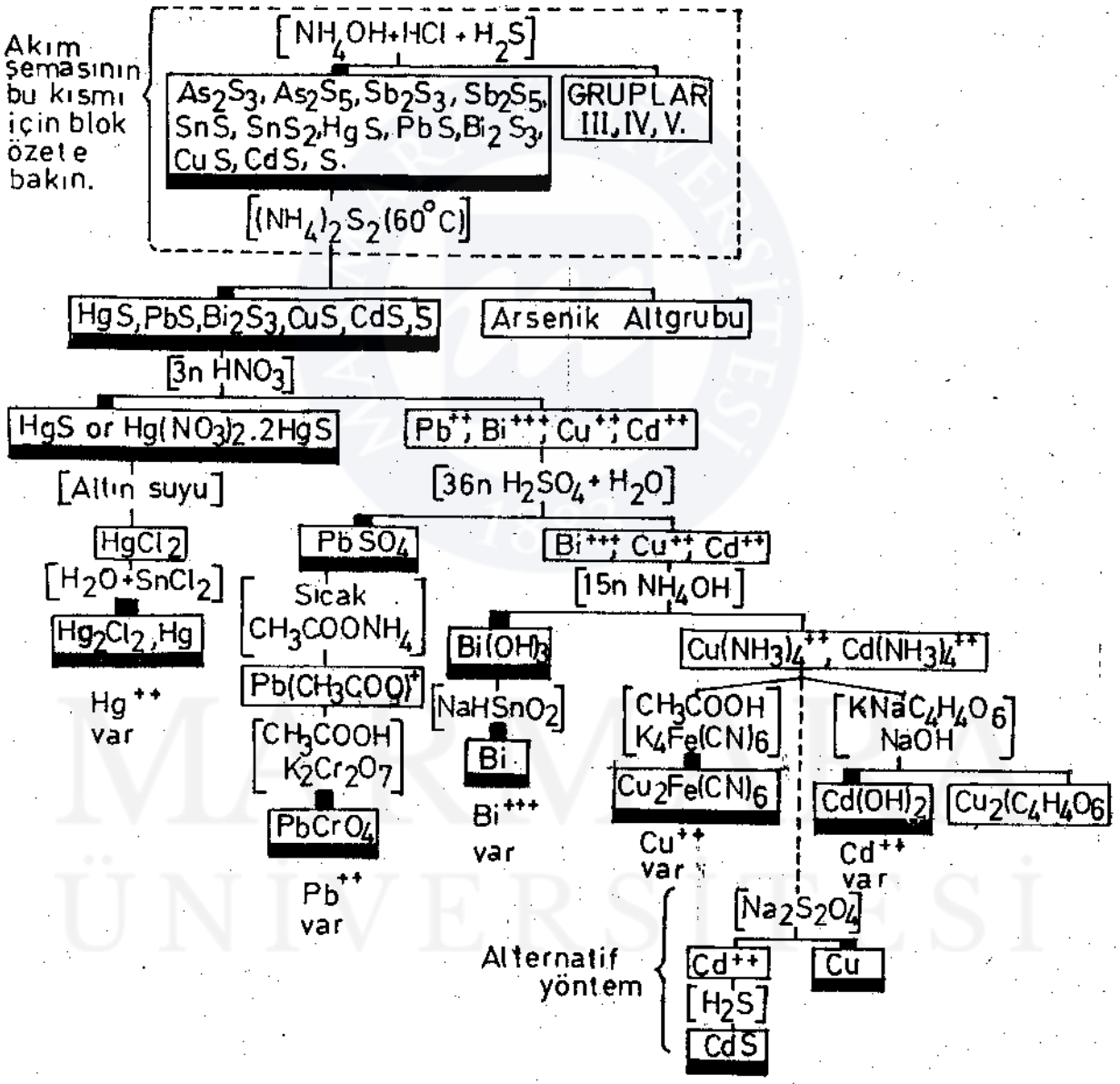
16. Analizin bu noktasında kadmiyumu bulamama ammonyağın tamamen uzaklaştırılmamış olmasından veya kompleks kadmiyum iyonu oluşmuş olmasından kaynaklanır, Bu Grup II nin sülfürler olarak çöktürülmesi esnasında olur.

$$Cd^{++} + 3Cl^- \rightarrow CdCl_3^-$$

Bilinmeyendeki fazla klorür iyonlarının uzaklaştırılmasını sağlamak için bilinmiyenin 4 damlasına 2 damla derişik sülfürik asid damlatın. Çözeltiyi kuruyana kadar uçurun, 5 damla 3M HCl ile kalıntıyı alın, süzün ve 3 ml ye seyreltin. Cd^{++} iyonu için grup II analizini tekrarlayın.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

GRUP II
AKIM ŞEMASI
Bakır Altgrubu



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.5.13.GRUP II KATYONLARI: BAKIR ALTGRUBU REAKSİYONLARININ ÖZETİ

Reaktif	CIVA (II) Hg^{++}	BİZMUT Bi^{+++}	BAKIR Cu^{++}	KADMİYUM Cd^{++}
H_2S	$HgS\downarrow$, siyah çökelek *Çözünür:* Der. HCl, altın suyu, $(NH_4)_2S_2$ de çok az. *Çözünmez:* Seyr. HNO_3	$Bi_2S_3\downarrow$, kahverengi çökelek. *Çözünür:* sıcak seyr. HNO_3 *Çözünmez:* Soğuk seyr. asidler, $(NH_4)_2S_2$.	$CuS\downarrow$, siyah çökelek *Çözünür:* Seyr. HNO_3, KCN, çok az $(NH_4)_2S_2$ *Çözünmez:* Seyr. HCl soğuk seyr. H_2SO_4.	$CdS\downarrow$, sarı çökelek *Çözünür:* Seyr. HNO_3, sıcak seyr. H_2SO_4. *Çözünmez:* NH_4OH, KCN, alkaliler, soğuk seyr. HCl, $(NH_4)_2S_2$.
$SnCl_2$	$Hg_2Cl_2\downarrow$, beyaz çökelek (bak reaksiyonlar Grup I) $Hg^{\circ}\downarrow$, siyah çökelek- reaktif fazlasında	$BiO(OH)\downarrow$, beyaz çökelek, yavaş yavaş siyah $Bi_2O_3\downarrow$ e döner.	$Cu_2Cl_2\downarrow$, beyaz çökelek derişik çözeltilerden	Çökelek oluşmaz.
NH_4OH	$HgNH_2Cl\downarrow$, beyaz çökelek. *Çözünür:* asidler, sıcak NH_4Cl.	$Bi(OH)_3\downarrow$, beyaz çökelek. *Çözünür:* Seyr. asidler *Çözünmez:* reaktif fazlası	$Cu(OH)_2\downarrow$, mavi çökelek *Çözünür:* Seyr. asidler, KCN, reaktif fazlısında mavi $Cu(NH_3)_4^{++}$	$Cd(OH)_2\downarrow$, beyaz çökelek *Çözünür:* Seyr. asidler reaktif fazlasında renksiz $Cd(NH_3)_4^{++}$
$NaOH$	Bazik tuzlar$\downarrow$ - kırmızı-kahve veya biraz reaktif fazlasında $HgO\downarrow$ sarı çökelek. *Çözünür:* reaktif fazlası, kısmen asidler.	$Bi(OH)_3\downarrow$, beyaz çökelek. *Çözünür:* asidlerde, çok az reaktif fazlasında *Çözünmez:* NH_4OH	$Cu(OH)_2\downarrow$, mavi çökelek kaynatıldığında siyah $CuO\downarrow$ çökeleği *Çözünür:* Seyr.asidler NH_4OH, KCN, çok az reaktif fazlasında.	$Cd(OH)_2\downarrow$, beyaz çökelek *Çözünür:* Seyr. asidler, NH_4OH *Çözünmez:* reaktif fazlası
Na_2CO_3	Bazik Tuzlar$\downarrow$, kırmızı - kahve çökelek, kaynatıldığında sarı $HgO\downarrow$ çökeleği. *Çözünür:* asidlerde	$Bi(OH)CO_3\downarrow$, beyaz çökelek. *Çözünür:* reaktif fazlası, KCN,	Bazik karbonatlar $\downarrow$, gri-mavi çökelek, kaynatıldığında siyah $CuO\downarrow$, çökeleği *Çözünür:* asidler.	$Cd(OH)_2\downarrow$, beyaz çökelek (bak NaOH ile reaksiyonlar)
K_2CrO_4	$HgCrO_4$, açık sarı çökelek, durduğunda kırmızıya döner. *Çözünür:* asidler.	$(BiO)_2Cr_2O_7\downarrow$, sarı çökelek. *Çözünür:* Seyr. asidler soğuk alkaliler, çok az, ClH_3COOH da.	$CuCrO_4\downarrow$, kırmızı-kahve renkli çökelek. *Çözünür:* Seyr. asidler NH_4OH (yeşil renkli çözelti vererek).	$CdCrO_4\downarrow$, sarı çökelek, asid çözeltilerinden, sıcak su ile parçalanır. *Çözünür:* asidler.
KI	$HgI_2\downarrow$ sarı veya kırmızı çökelek *Çözünür:* derişik HCl, reaktif fazlası, NH_4 tuzları ve $Na_2S_2O_3$	$BiI_3\downarrow$, kahverengi çökelek. *Çözünür:* reaktif fazlası *Çözünmez:* alkali, HNO_3 ile parçalanır ve I_2 çıkışı olur.	$Cu_2I_2\downarrow$, beyaz çökelek, derişik çözeltilerden I_2 çıkışı olur.	Çökelek oluşmaz.
H_2SO_4	Çökelek oluşmaz.	Çökelek oluşmaz.	Çökelek oluşmaz	Çökelek oluşmaz.
$K_4Fe(CN)_6$	$Hg_2Fe(CN)_6\downarrow$ (?), beyaz çökelek, durunca maviye döner.	$Bi_4(Fe(CN)_6)_3\downarrow$, sarı beyaz çökelek. *Çözünür:* HCl	$Cu_2Fe(CN)_6\downarrow$, Kırm.-kahverengi çökelek *Çözünür:* NH_4OH *Çözünmez:* Seyr. asidler. Alkalide parçalanır.	$Cd_2Fe(CN)_6\downarrow$, beyaz çökelek *Çözünür:* HCl, NH_4OH
KCN	$Hg(CN)_2$ çok az iyonize olan çözelti.	$Bi(CN)_3\downarrow$, hidrolizlenerek $Bi(OH)_3\downarrow$ verir. *Çözünmez:* reaktif fazlası (bak NaOH ile reaksiyon)	$Cu(CN)_2\downarrow$, sarı çökelek *Çözünür:* reaktif fazlasında $Cu(CN)_4^{-}$ oluşur ve $CuCN + (CN)_2\uparrow$ ye dönüşür. H_2S ile çökelek vermez.	$Cd(CN)_2\downarrow$, beyaz çökelek. *Çözünür:* reaktif fazlasında $Cd(CN)_4^{-}$. H_2S ile $CdS\downarrow$ verir.
$Na_2S_2O_3$	$Hg\downarrow$, siyah, $H_2S\downarrow$ siyah veya $H_2NO_2.2H_2S\downarrow$ beyaz çökelek. Konsantrasyona göre.	$Bi_2S_3\downarrow$, kahverengi çökelek, kaynatıldığında (bak H_2S ile reaksyonlara).	$Cu_2S\downarrow$, siyah çökelek, nötral veya aasid çözeltiler kaynatıldığında (bak H_2S ile reaksiyonlara)	$CdS\downarrow$, sarı çökelek, nötral veya hafif asidik çözeltiler kaynatıldığında, kuvvetli asidik çözeltilerinde çökelek oluşmaz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.6. GRUP III KATYONLARI

Nikel, Kobalt, Demir, Mangan, Krom, Aluminyum ve Çinko İyonları

a) Teorik Bilgiler

Grup I ve II katyonları çöktürülerek uzaklaştırıldıktan sonra, süzüntüden Grup III katyonları ammonyaklı ortamda (NH_4Cl) ammonyum sülfür ile çöktürülürler. Nikel, kobalt, demir (II), Demir (III), mangan ve çinko iyonları çözünür olmayan sülfürler olarak çökerler. Krom ve aluminyum iyonlarıysa hidroksitler olarak çökerler. Grup I ve Grup II nin çoğu katyonları da sülfür iyonu ile bazik ammonyaklı ortamda çökelek verdiklerinden, Grup III analizine başlamadan evvel çözeltiden uzaklaştırılmalıdırlar. Eğer krom ve mangan CrO_4^{--} ve MnO_4^- anyonlar olarak ortamda mevcutsa sülfürle redüklenerek daha düşük oksidasyon sayısında $Cr(OH)_3$ ve MnS olarak çökerler.

Bu elementlerden beş tanesi: Krom, mangan, demir, kobalt ve nikel transisyon elementlerinden olduklarından iç elektron zarfında eksik elektronları olan elementlerin özelliklerini yani değişken elektron yükü, renkli iyonlar ve kuvvetli kompleks iyonu kurma eğilimi göstermeleri beklenir. Bu beş element periodik cetvelde üçüncü period da peş peşe geldiklerinden özelliklerine krom'dan mangan, demir, kobalt ve nikel'e doğru gidildiğinde artan farklılıkların olması beklenir.

Aluminyum ve Çinko transisyon elementleri değildir. Ancak aluminyum iyonu birçok özellikleri açısından krom ve demir (III) iyonlarına benzer. Bu da beklenen birşeydir. Zira, bu üç iyonda da aynı yük ve benzer yarı çap vardır. Çinko, krom ve aluminyum hidroksitleri amfoteriktir.

Grup III ün çöktürücüsü sülfür iyonlarıdır, S^{--}. Genellikle bir miktar ammonyum klorür, NH_4^+ iyonları konsantrasyonunu arttırmak için Grup III çöktürülmeden evvel konulur. Bu ortak - iyon etkisi OH^- iyonu konsantrasyonunu düşürür ve böylecede aluminyum ve krom hidroksitlerinin çözünürleşmesi engellenir. Aynı zamanda da magnezyum hidroksid veya karbonatın çökmesi engellenir.

KOBALT: Kobalt +2 ve +3 oksidasyon halinde bileşikler kurar. +2 halinde sadece kararlı ***basit*** tuzlar oluşturur ama, +3 halinde sadece kararlı ***kompleks*** tuzlar oluşturur. Tuzları renklidir, kobalt +2 serisinde genelde hidrasyon derecesine göre ve başka faktörlere bağlı olarak kırmızı veya mavi renktedir. Kobalt +3 kompleks iyonlarıysa birçok farklı renkte olabilir.

NİKEL: Nikel birkaç oksidasyon halinde bileşik oluşturabilir. Ancak, en bilinen bileşikleri +2 halindedirler. Hidratlı nikel tuzları yeşil renklidir.

DEMİR: Demir iki bilinen oksidasyon halinde +2 ve +3 halinde bileşikler kurar. Havaya açık olarak bekletilen demir (II) içeren çözeltilerde demir (II) demir (III) e okside olma eğilimi gösterir. Demir tuzları renklidir ve çoğu demir (II) tuzları açık yeşil renklidir. Çoğu demir (III) tuzlarıysa açık menekşe veya kahverengi-sarı dır. $Fe(OH)_3$, krom ve aluminyum hidroksitlerinin aksine amfoterik değildir.

MANGAN: Mangan +2, +3, +4, +6 ve +7 oksidasyon hallerinde bileşikler kurar. +2, +4 ve +7 halleri en bilinen hallerdir. +7 mangan bileşikleri (permanganatlar) kuvvetli oksidasyon ajanları olup çok koyu renklidir. +2 mangan bileşikleriyse redükte edici ajanlardır.

KROM: Krom +2, +3, +6 oksidasyon hallerinde bileşikler kurar + 3 ve +6 halleri en önemli olan bileşiklerdir. +6 krom bileşikeleri (kromat ve dikromatlar) çok kuvvetli oksidasyon ajanlarıdır. +3 krom bileşikleri olan hidroksitleri amfoteriktir. +2 krom bileşikleri kuvvetli redüksiyon ajanlarıdır. Bütün krom bileşikleri renklidir.

ALUMİNYUM: Aluminyum sadece +3 oksidasyon halinde bileşikler kurar. Hidroksidi amfoteriktir. Beyazımsı jetatin görünümlü bir madde olan hidroksidi yüksek absorplama gücü gösterir. Aluminyum iyonu renksizdir.

ÇİNKO: Çinko sadece +2 oksidasyon halinde bileşikler kurar. Hidroksidi amfoteriktir. Çinko, kadmiyum gibi periodlar cetvelinde Grup 2 B de yer alır, ammonyak iyonlarıyla kompleks kurar $Zn(NH_3)_4^{++}$. Çinko iyonu renksizdir.

BU İYONLARIN AYRILMASI: Grup III teki katyonların çoğunun renkli bileşikler oluşturmaları, tanımlanmalarına yardımcı olur. Aluminyum ve Krom iyonları hidroksitler olarak çökerken diğerleri sülfürler olarak çökerler. Çinko, aluminyum ve krom diğer iyonlardan hidroksitlerinin amfoterik tabiyatları sayesinde ayrılabilirler. Bu iyonların ayrılıp tanımlanması için öngörülen testler aşağıda çıkartılmıştır.

NOT: Bu Grupta H_2S yerine CH_3CSNH_2 kullanılmadan evvel bak sayfa 20.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

b. Ön denemeler

I.6.1. Co^{++}, Kobalt iyonu — **0.5 M $Co(NO_3)_2$, Kobalt Nitrat, çözeltisi kullanın.**

A. Ayırma ve Çöktürme Reaksiyonları

1. Co^{++} iyonunun NH_3 ve OH^- iyonlarıyla Reaksiyonları:

a) Sulu NH_3 ile: (1) 5 damla $Co(NO_3)_2$ 1 ml ye su ile seyreltin. (2) Çözeltiyi dört test tüpüne paylaştırın (veya 1 damla $Co(NO_3)_2$ yi beş damla suyla seyreltmek suretiyle 4 test tüpü örnek hazırlayın)

(3) *1. tüpe* derişik NH_4OH ten bol miktarda çökelek oluşuncaya kadar ilave edin (mavi çökelek). Bunun bazik kobalt nitrat çökeleği olduğu sanılmaktadır. Ammonyum hidroksid ilavesine devam edin ta ki karışımdaki çökeleğin tamamı çözünürleşsin, (kompleks kobalt kompleksi oluşur). Bu şekilde elde edilen çözelti kuvvetli bir redükleyici ajan olup, hava ile kolayca okside olarak kırmızımsı $Co(NH_3)_4^{++}$ kompleks iyon çözeltisi verir. Bu kobalt çözeltilerinin pek kararlı olmadıkları açıklamasına uymaktadır.

b) Sulu NH_3 + NH_4^+ iyonu ile: *2. tüpe* 5 damla 3 M NH_4Cl ilave edin ve sonra damla damla derişik sulu NH_3 ten ilave edin. Çökelek oluşmadığını göreceksiniz. Oluşan kobalt (II) ammonyak kompleksidir ve havayla temas üzerine kobalt (III) ammonyak kompleksi $Co(NH_3)_4^{+++}$ iyonuna okside olur.

c) OH^- iyonlarıyla: *3. tüpe* damla damla NaOH ilave edin. Mavi bazik bir çökelti oluşur. Damla damla NaOH ilavesine devam edin. Çökeleğin çözünürleşmediğini göreceksiniz. Isıtıldığında veya kuvvetli alkalin çözeltisi halinde bekletildiğinde mavi çökelek, kırmızı renkli bir çökeleğe dönüşür. Bu tahminen $Co(OH)_2$ oluşumundandır.

d) NH_3 ve sonra OH^- iyonu ile: *4. tüpe* (b) deki deneyi tekrarlayın ve elde ettiğiniz çözeltiyi soğutun. Birkaç damla NaOH ilave edin ve bir müddet o şekilde bırakın. (a) da elde ettiğiniz mavi çökeleğin tekrar oluştuğunu göreceksiniz.

Bu sonuçlar ışığında NH_3 moleküllerinin OH^- iyonlarıyla Co^{++} iyonları için mücadele ettikleri sanılmaktadır. Eğer OH^- iyonları NH_4Cl ilavesiyle azaltılırsa, hidroksid veya bazik tuz oluşmaz. Sadece ammonyum kompleksi elde edilir. Ancak, yalnız OH^- iyonu ya da çok fazla OH^- iyonu olduğunda bazik tuz veya hidroksid oluşur.

2. Co^{++} iyonunun S^{--} iyonu ile reaksiyonu:

(1) 5 Damla $Co(NO_3)_2$ ı 2 ml ye su ile bir test tüpünde seyreltin.

(2) 5 damla 3 M NH_4Cl koyarak NH_4OH ile belli belirsiz bazik yapın. Sonra bir damla daha NH_4OH damlatın.

(3) Tiyoasetlamid ile muameleden sonra karışımı kaynama noktasına getirin ve 10 dakika beklemeye bırakın.

(4) Karışımı santrifujlayın ve oluşmuş olan çökeleği - siyah CoS - NH_4OH ve H_2S içeren su ile üç kere yıkayın.

(5) Süzüntüye ise bir miktar daha tiyoasetamid ilave ederek ısıtın ve çöktürme işleminin tam olup olmadığını kontrol edin (renksiz kalana kadar veya açık sarı olana kadar kaynatın).

(6) Çökelti olursa bunu da CoS çökeleğine ilave edin.

$$Co^{++} + S^{--} \rightleftarrows CoS\downarrow$$

ANCAK: NH_3, Co^{++} ile kompleks kurduğundan

$$Co^{++} + 6\,NH_3 \rightleftarrows Co(NH_3)_6^{++}$$

Doğru reaksiyon denklemi:

$Co(NH_3)_6^{++} + S^{--} \rightleftarrows CoS\downarrow + 6NH_3$ 'tır.

Bu CoS çökeleğini sonraki deneylerde kullanmak üzere saklayın.

3. Kobalt sülfürün H^+ iyonu (seyreltik HCl) içindeki kararlılığı:

(1) CoS ün seyreltik, soğuk HCl (1 damla 6N HCl + 5 damla su) içindeki çözünürlüğünü 1-2 dakika kuvvetle çalkalayarak kontrol edin.

(2) Karışımı santrifujlayıp süzüntüyü başka bir tüpe alın.

(3) Süzüntüyü alkalin yapacak kadar NH_4OH ilave edip sonra tiyoasetamid ile muamele edin. Siyah CoS olmayışı CoS nın bu deney şartlarında çözünür olmadığını gösterir.

ANCAK: Eğer A 2. de elde edilen CoS kaynatılmayıp, 10 dakika bekletilerek hazırlanmışsa, burada uçuk pembe renk oluşur ki bu da CoS ün çözeltiye geçtiğini gösterir. Taze hazırlanmış CoS daha az çözünür bir şekle geçer. Bu nedenle CoS hazırlanmasında dikkatli davranılması gerekir.

Ni^{++} ve Co^{++} iyonları α - NiS ve α - CoS diye bilinen sülfürleri oluşturur. Çözünürlük çarpımı sabitesi α -NiS için 3×10^{-21} ve α -CoS içinse 5×10^{-22} dir. Bunlar seyreltik HCl içinde kolayca çözünürler. Ancak bu sülfürler durduklarında β - NiS ve β - CoS şekillerine değişirler ve bu formlarda çözünürlük çarpımı sabiteleri 1×10^{-26} ve 1.9×10^{-27} olduğundan işbu sülfürler sadece çok yavaş olarak seyreltik HCl de çözünürler. Hatta β - NiS daha da az çözünür olan γ - NiS e dönüşür ki bunun çözünürlük çarpımı sabitesi 2×10^{-28} dir.

B. Konformasyon Reaksiyonları

1. Altın suyu ile Kobalt Sülfür reaksiyonu: (1) CoS↓ çökeleğinden az bir parça, porselen buharlaştırma kabına alın ve 5 - 10 damla altın suyu (1 damla 16N HNO_3 + 4 damla 12 N HCl) damlatarak yavaşça ısıtın.

(2) Siyah CoS çözünürleştikten sonra çözeltiyi kuruyana kadar uçurun.

$$6\,CoS\downarrow + 12\,HCl + 4HNO_3 \rightleftarrows 6\,Co^{++} + 12\,Cl^- + 4\,NO\uparrow + 8\,H_2O + 6\,S\downarrow$$

Buharlaştırma kabındaki çözeltide Fe^{+++} iyonu olup olmadığını kontrol için 5 damla HCl (1 damla 6N HCl + 4 damla su) ilave edin ve çözeltiyi NH_4OH ile alkalin yapın. Eğer $Fe(OH)_3$ ve S çökerse karışımı santrifujlayın ve süzüntüyü başka bir tüpe alarak aşağıdaki deney için saklayın.

2. Potasyum Kobalt nitrit oluşması: (1) B.1. de hazırlanan süzüntüyü bir porselen buharlaştırma krozesine alın ve beyaz amonyum tuzlarının dumanı çıkması bitene kadar ısıtın.

(2) Kalıntıyı 5 damla su ile test tüpüne alıp, 1 - 2 damla derişik CH_3COOH ilave edin. Sonra 7 damla 2M KCl ve 7 damla 6M KNO_2 ilave edip bir müddet bekletin.

(3) Sarı potasyum kobaltnitrit, $K_3Co(NO_2)_6$ çökeleği oluşur. Gerekirse ısıtın.

$$Co^{++} + 7\,NO_2^- + CH_3COOH + 3K^+ \rightarrow K_3Co(NO_2)_6\downarrow + NO\uparrow + 2\,CH_3COO^- + H_2O$$

Bu şekilde oluşan potasyum kobaltnitrit kuvvetli asidlerle çözünür ama asetik asid gibi zayıf asidlerde çözünmez.

C. Ek Reaksiyonlar

1. $Co(SCN)_4^=$ iyonu oluşumu: Derişik tiyosiyanat iyonları Co^{++} iyonu ile $Co(SCN)_4^=$ iyonu oluşması nedeniyle, koyu mavi renkli bir çözelti verir.

Böyle bir çözelti hazırlayın ve buna damla damla su ilave edin. Her damladan sonra iyice çalkaladıktan sonra ikinci damlayı koyun. Çözelti pembe renge dönene kadar su ilavesine devam edin. Sonra 10 damla amil alkol ilave edip karışımı iyece çalkalayın ve bir kenarda bir süre bekletin. Alkol mavi renkli olarak kısa zamanda tüpün üst tarafına çıkar (Nikelden farklı olarak).

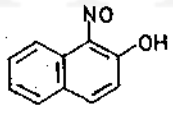
$$Co^{++} + 4\,SCN^- \rightleftarrows Co(SCN)_4^=$$

2. Bor bilyesi: Kobalt bileşikleri bor bilyelerine koyu mavi bir renk verir. Muhtemelen $Na_2Co(BO_2)_4$ oluştuğu için (Bilyenin hazırlanışı için nikel altgrubu analiz bölümüne bakın.)

$$Na_2B_4O_7 + CoO \rightleftarrows Na_2Co(BO_2)_4 \text{ veya } Co(BO_2)_2 \cdot 2NaBO_2$$

D. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. α - Nitroso - β - naftol Reaktifi:



Seyreltik HCl veya asetik asid ile asidlendirilmiş çözeltilerden kırmızımsı kahve çökelek kobalt - nitroso - β - naftol, $Co(C_{10}H_6O_2N)$, kompleks iç tuzu oluşur. Çökelek CCl_4 ile ekstre edilir ki bu şarap kırmızısı bir çözelti verir. Demir, nikel, uranyum tuz-

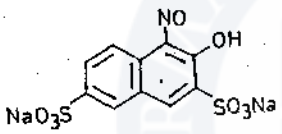
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

larıyla, bakır, Cıva (II), palladyum ve birçok metal reaksiyonu bozar. Ancak, bu test mangan ve çinko ayrıldıktan sonra Grup III çökeleğinde kobaltın varlığını aramada hassas ve kanıtlayıcı bir testtir.

Nokta Testi: Belli belirsiz asidik test çözeltisini süzgeç kağıdı şeridine damlatın, bir damla reaktif ilave edin. Kahverenkli leke oluşur.

Test Hassasiyeti: 0.05 µg Co dır.

2. Sodyum 1-Nitroso -2 Hidroksi Naftalen -3,6- Disülfonat (Nitroso R-tuzu) Reaktifi:



Bu reaktifle koyu kırmızı renk oluşur. Test nikel varlığında da yapılabilir. Kalay ve demir reaksiyonu bozar ve testten önce ortamdan uzaklaştırılmaları gerekir. Demirden kaynaklanan renk alkali florür ilavesiyle elimine edilebilir.

Nokta Testi: 1 damla nötral test çözeltisini ($NaCH_3COO$ ile tamponlanmış) çukur lama damlatın, 2 - 3 damla reaktif ilave edin. Kırmızı renk oluşur.

3. Rubeanik Asid (veya Ditiyo-Oksamid) Reaktifi:

$$H_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH_2$$

Sarımsı kahverenkli çökelek oluşur. Benzer şartlarda nikel ve bakır ise siyah çökelek verirler. Fazla miktarda ammonyum tuzları hassasiyeti düşürür.

Nokta Testi: 1 damla test çözeltisini süzgeç kağıdı şeridine damlatın, NH_3 buharına tutun ve sonra 1 damla reaktif damlatın. Kahve renkli nokta veya halka oluşur.

Test Hassasiyeti: 0.03 µg Co dır.

1.6.2. Ni^{++}, Nikel İyonu — **0.5M $Ni(NO_3)_2$, Nikel Nitrat, çözeltisi kullanın.**

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Ni^{++} iyonunun sulu NH_3 veya OH^- iyonu ile reaksiyonu: Ni^{++} iyonu çözeltileri az miktarda NH_3 ile yeşil renkli bazik nikel tuz çökeleğini verir. Fazla NH_3+NH_4Cl ile hiç çökelek elde edilmez. Menekşe-mavi renkte veya $Ni(NH_3)_6^{++}$ kompleks iyonu oluşur. Fazla NH_4^+ iyonu konsantrasyonu OH^- iyonu konsantrasyonunu azaltarak bazik nikel nitratın oluşmasını engeller.

Bu fenomen aşağıdaki dengelerden daha iyi anlaşılır:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Ni^{++} $\downarrow\uparrow$ $Ni(NH_3)_6^{++}$ Nikel ammonyum kompleksi

$\downarrow\uparrow$ $Ni^{++} + NO_3^-$ Bazik nikel nitrat (formülü belirsiz)

Nikel çözeltileri kuvvetli alkalilerle, NaOH gibi, reaksiyon vererek yeşil çökelek oluşturur.

$$Ni^{++} + 2\,OH^- \rightleftarrows Ni(OH)_2\downarrow$$

Bu çökelek sulu ammonyakta çözünür:

$$Ni(OH)_2\downarrow + 6NH_3 \rightleftarrows Ni(NH_3)_6^{++} + 2OH^-$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2. Ni^{++} iyonunun S^{--} iyonu ile reaksiyonu: Siyah NiS ü aynen CoS ü hazırladığınız gibi hazırlayın. $NH_4Cl + NH_4OH$ ile $Ni(NH_3)_6^{++}$ oluşması gözönünde tutularak $(NH_4)_2S$ ile oluşan reaksiyon kobalt'ta olduğu gibi

$$Ni(NH_4)_6^{++} + S^{--} \rightleftarrows NiS\downarrow + 6NH_3$$ olarak verilir.

3. (Seyreltik hidroklorik asid) H^+ iyonu içinde NiS ün kararlılığı: NiS ün çözünürlüğü aynen CoS ün çözünürlüğü gibi test edilir. Bu reaktifle NiS ün de CoS gibi hareket ettiği görülür.

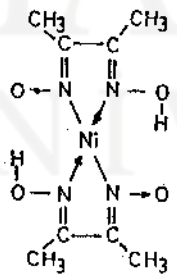
Kobalt ve Nikel sülfürlerinin seyreltik HCl içindeki çözünürlüklerinin düşük hızı diğer Grup III katyonlarının ayrılmasında çok önemlidir.

B. Konformasyon Reaksiyonları

1. Altın suyunda Nikel Sülfürün reaksiyonu: Nikel sülfürün altın suyunda çözünürlüğünü aynen kobalt sülfürde uygulanan yöntemle yapın, Genel denklemler birbirlerine analog tur.

2. Nikel dimetilglioksimat oluşumu: B 1. de elde edilen çözeltiyi seyreltik NH_3 ile bazik yapın. Birkaç damla dimetilglioksim reaktifinden damlatın. Kırmızı çökelek Ni^{++} iyonu varlığını ispatlar. Bu nikel için fazlasıyla hassas bir testtir.

Nikelin bu organik bileşiğinin kabul edilen formülü:



C. Ek Reaksiyonlar

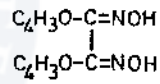
1. Nikel hidroksid: Yukarıda da belirtildiği gibi Ni^{++} iyonu çözünür alkalilerle reaksiyon vererek açık yeşil çökelek $Ni(OH)_2$ i verir. Bir iki damla bromlu su ile $Ni(OH)_2$ nin muamelesi, siyah bir kalıntı verir. Bunun $NiO_2 \cdot H_2O$ olduğu sanılmaktadır.

2. Bor Bilyesi: Eser miktarda Ni^{++} iyonu içeren bor bilyesi oksidasyon alevine tutulduğunda kırmızı bir renk verir. Bilye soğutulduğunda renk kahverengine döner. Redüksiyon alevinde ise gri veya renksiz olur.

$$Na_2B_4O_7 + NiO \rightleftarrows Na_2Ni(BO_2)_4$$

D. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. α - Furil - dioksim Reaktifi:



Seyreltik ammonyaklı çözeltilerde kırmızı çökelek verir.

Nokta Testi: Bir çukur lama, bir kaç damla ammonyaklı test çözeltisinden koyun ve üzerine birkaç damla reaktif damlatın. Kırmızı çökelek veya renk oluşur.

Test Hassasiyeti: 0.02 μg Ni dir.

Reaksiyon gümüş veya bakır veya Demir (III) iyonu krom veya aluminyumun ammonyaklı tartarat çözeltilerinden etkilenmez. Örnekte çinko varsa ilk önce ammonyum klorür ilave edilir. Co (II) varsa testin hassasiyeti azalır. Bu yüzden Kobalt (III) e H_2O_2 ile okside edilmelidir. Demir (II) iyonları reaksiyonu bozar bu yüzden testen evvel alkalin tartarat çözeltisi ilavesiyle okside edilmesi gerekir.

2. Rubeanik Asid Reaktifi: $(CS \cdot NH_2)_2$

Ammonyaklı çözeltilerde mavi veya mor çökelek veya renk verir. Bakır, kobalt ve demir tuzları reaksiyonu bozar.

Nokta Testi: 1 damla test çözeltisini süzgeç kağıdı şeridine damlatın ve şeridi ammonyak buharına tutun sonra 1 damla reaktif ilave edin. Mavi veya mavi - mor nokta elde edilir.

Test Hassasiyeti: 0.03 μg Ni dir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.6.3. Zn^{++}, Çinko İyonu

0.5M $Zn(NO_3)_2$, Çinko Nitrat, çözeltisi kullanın.

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Zn^{++} iyonunun NH_4OH ile reaksiyonu: a) NH_4^+ iyonu yokluğunda: 3 damla çinko nitrat çözeltisine seyreltik NH_4OH çözeltisinden takriben 1 ml kadar, damla damla beyaz jelatinimsi çinko hidroksid oluşumu tamamlanana kadar ilave edin.

$$Zn^{++} + 2\,(OH)^- \rightleftarrows Zn(OH)_2\downarrow$$

Daha fazla NH_4OH ilavesiyle oluşan bu çökelek çözünerek $Zn(NH_3)_4^{++}$ ve $Zn(NH_3)_6^{++}$ komplekslerini oluşturur.

$$Zn^{++} + 4\,(NH_4)^+ \rightleftarrows Zn(NH_3)_4^{++}$$

b) NH_4^+ iyonu varlığında: (a) yı tekrarlayın. 3 damla çinko örneğine 6 damla NH_4Cl ü dikkatle ilave edin sonra damla damla seyreltik NH_4OH ilave edin. Bu durumda çökeleğin oluşmadığını göreceksiniz.

Aynı şartlar altında Co^{++} ve Ni^{++} iyonlarının davranışını karşılaştırın. Teorik olarak niye $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ ve $Zn(OH)_2$ nin NH_4OH içinde çözünürleştiğini kendinize izah etmeye çalışın. Ayrıca niçin NH_4Cl bu hidroksidlerin çöküşünü engeller bunu açıklayınız.

2. Zn^{++} iyonunun OH^- iyonu ile reaksiyonu: 5 damla çinko nitrata, $Zn(OH)_2$ oluşumu maksimuma erişene kadar damla damla seyreltik NaOH ilave edin. Sonra bütün $Zn(OH)_2$ çözünene kadar NaOH ilave edin. $Zn(OH)_2$ fazla NaOH içinde amfoterik karakteri nedeni ile çözülür.

$$Zn^{++} + 2OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_2\downarrow$$

$$Zn(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_4^{--}$$

$Zn(OH)_2$ in fazla NaOH içinde çözünmesine karşın $Co(OH)_2$ ve $Ni(OH)_2$ in bu çözelti içinde çözünür olmayışı $Zn(OH)_2$ in diğer iki bileşikten kolayca ayrılma yöntemini verir.

3. Zn^{++} iyonunun S^- iyonu ile reaksiyonu: (Bazik çözelti)

CoS ün hazırlanış yöntemini kullanarak beyaz ZnS ü hazırlayın.

$$Zn(NH_3)_4^{++} + S^{--} \rightleftarrows ZnS\downarrow + 4NH_3$$

Çinko sülfürü daha sonraki reaksiyonlarda kullanmak üzere saklayın.

4. ZnS ün H^+ iyonu ile reaksiyonu: A 3. te hazırlanan ZnS den az bir miktarı bir tüpe alın ve soğuk seyreltik HCl (1 damla 6N HCl + 5 damla su) içinde çözünürlüğüne bakın.

$$ZnS\downarrow + 2H^+ \rightleftarrows Zn^{++} + H_2S\uparrow$$

ZnS ün soğuk seyreltik HCl içindeki kolay çözünürlüğüne karşın CoS ve NiS ün bu reaktif içinde çözünür olmayışı ZnS ün ve diğer asid çözünürlüklü sülfürlerin ve hidroksidlerin CoS ve NiS den ayrılmasını sağlayan basit analitik bir yöntemdir. Bu faktörler Grup III katyonlarını ayırmada temel bir öneme sahiptir.

B. Konformasyon Reaksiyonları

1. $Zn(OH)_4^{--}$ iyonu ile S^{--} iyonu reaksiyonu: A. 4. te hazırlanan $ZnCl_2$ çözeltisine, bir test tüp içinde oluşan çökelek çözünene kadar damla damla NaOH ilave edin. Her damladan sonra tüpü iyice çalkalayın. Bu bazik çözeltiye tiyoasetamid ilave ederek ısıtın, beyaz karakteristik çinko sülfür, ZnS, çöker.

$$Zn(OH)_4^{--} + S^{--} \rightleftarrows ZnS\downarrow + 4OH^-$$

Bu grubun diğer iyonlarının NaOH ve Na_2O_2 ya karşı olan davranışlarını kaydederek karşılaştırın. $Zn(OH)_2$ in fazla NaOH içinde çözünür olmasına karşı $Co(OH)_2$ ve $Ni(OH)_2$ in NaOH içinde çözünür olmayışı $Zn(OH)_2$ in diğer iki bileşikten kolayca ayrılma yöntemini verir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2. Rinmann Yeşili Testi: ZnS ü seyreltik HNO_3 ile çözünürleştirdikten sonra 2 damla 0.05 M $Co(NO_3)_2$ ilave ederek karışımı iyice çalkalayın. Bir kaç lif asbesi bükün ve platin tele sararak bu çözeltiye batırın. Okside edici aleve, sık sık alevden çıkararak, tutun. Asbesteki yeşil renk Zn^{++} iyonu varlığını ispatlar.

NOT: Bu test öğrencilerce yapılmayacaktır. Zira Aspes'in kesin karsinogen (kanser yapıcı) bir madde olduğu keşfedildiğinden beri laboratuvarda çok yaygın bir şekilde kullanılan aspes laboratuvar raflarından kaldırılmıştır.

Ancak Rinmann Yeşili Testi farklı bir şekilde de yapılabilir. En uygun deneysel şart çinkonun çinkokobaltsiyanüre çevrilmesini takiben elde edilir.

$$K_2\,[Co(CN)_6] + Zn^{++} \rightleftarrows KZn\,[Co(CN)_6] + 2K^+$$

$$KZn\,[Co(CN)_6] \text{ yakılma} \rightleftarrows ZnO_2 + CoO \rightleftarrows$$

$CoZnO_2$ Kobalt Zinkat

Nokta Testi: Nötral test çözeltisinden potasyumkobaltsiyanürlü süzgeç kağıdı şeridine birkaç damla damlatın. Alevde kurutup ufak bir porselen krozede yakın. Küldeki yeşil renk Zn^{++} iyonu varlığını ispatlar. Diğer metallerin ortamdan uzaklaştırılmış olması şarttır.

Test Hassasiyeti: 0.6 µg Zn dur.

Potasyum kobaltsiyanür kağıdı, süzgeç kağıdı şeridinin 100 ml içinde 4 g potasyum kobalt siyanür + 1 g potasyum klorat içeren çözeltide ıslatılıp oda ısısında veya 100°C de kurutulmasıyla elde edilir. Kağıdın rengi sarıdır ve uzun süre bozulmadan saklanabilir.

C. Ek Reaksiyonlar

1. Zn^{++} İyonu ile $HPO_4^{=}$ İyonunun Reaksiyonu: NH_4Cl varlığında beyaz çinko ammonyum fosfat çöker.

$$Zn^{++} + NH_4^+ + 2HPO_4^{=} \rightleftarrows$$

$$Zn(NH_4)PO_4\downarrow + H_2PO_4^- + Cl^-$$

Çökeleğin (a) Ammonyum hidroksid (b) seyreltik asidler, içinde çözünür olduğunu gösterin.

2. Zn^{++} İyonu ile $K_4Fe(CN)_6$ Reaksiyonu: Beyaz çinko ferrosiyanür çöker. Ferrosiyanür fazlasında daha az çözünür çinko potasyum ferrosiyanür $Zn_3K_2\,[Fe(CN)]_2$ oluşur.

$$2\,Zn^{++} + K_4Fe(CN)_6 \rightleftarrows$$

$$Zn_2\,[Fe(CN)_6]\downarrow + 4\,K^+$$

$$3\,Zn_2\,[Fe(CN)_6]\downarrow + K_4Fe(CN)_6 \rightleftarrows$$

$$2\,Zn_3K_2\,[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$

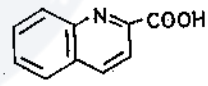
Çinko ferrosiyanür çökeleğinin seyreltik asidlerde çözünür olmadığını ancak, kuvvetli alkalilerde çözünür olduğunu gösterin.

$$Zn_2(Fe(CN)_6)\downarrow + 8\,Na^+ + 8\,OH^- \rightleftarrows$$

$$2\,Na_2\,(ZnO_2) + Na_4\,[Fe(CN)_6] + 4\,H_2O$$

D. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. Kuinaldinik Asid Reaktifi (Kuinolin - α - karboksilik asid):



Asetik asid ile asidlendirilmiş çinko tuzuna birkaç damla reaktif ilave edildiğinde beyaz kompleks çinkokuinaldiniat, $Zn(C_{10}H_6NO_2)_2.\,H_2O$, çöker. Çökelek mineral asid ve ammonyaklı çözeltilerinde çözünür ancak ortam nötralleştirildiğinde tekrar çöker. Bakır, kadmiyum, uranyum, demir ve krom iyonları da bu reaktifle çökelek verirler. Kobalt, nikel ve mangan iyonları bu reaktiften etkilenmezler. Çinko altgrubunda ayrılmış olan örnekte bu reaktif çinko için çok hassas ve kesin konformasyon testidir. Ancak, çok pahalıdır.

2. Potasyum Ferrisiyanür - p - fenetidin Reaktifi: Potasyum ferrisiyanür - p - fenetidin (4 - etoksi anilin) ve diğer aromatik aminleri yavaş olarak okside eder ve potasyum ferrosiyanür oluşumuyla renk değişir. Eğer oluşan ferrosiyanür ortamdan çinko iyonlarıyla belli belirsiz çözünür beyaz çinkoferrosiyanür olarak uzaklaştırılacak olursa oksidasyon hızla gerçekleşir ve beyaz çinko ferrosiyanür renkli oksidasyon ürünlerinin adsorplanmasıyla koyu boyanır.

Nokta Testi: Taze hazırlanmış reaktiften 0.1 ml yi çukur bir lama damlatın ve 1 damla örnek çözeltisi

ilave edin. Mor - mavi renk veya çökelek oluşur. Testin kör deneyle birlikte yapılmasında fayda vardır.

Test Hassasiyeti: 1 μg Zn dur.

Bu test özellikle Cr, Al ve Mg varlığında çok kullanışlı bir testtir. Cu, Co, Ni, Fe (II) gibi potasyum siyanürle renkli çökelek veren katyonların ortamda bulunmaması gerekir.

I.6.4. Mn^{++}, Mangan İyonu

0.5 M $Mn(NO_3)_2$, Mangan Nitrat, çözeltisi kullanın.

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Mn^{++} iyonunun Sulu Ammonyakla reaksiyonu: a) NH_4^+ iyonu yokluğunda: 5 damla $Mn(NO_3)_2$ a damla damla seyreltik sulu ammonyak damlatın. Kısmi $Mn(OH)_2$ çökeleği oluşacaktır. Bu yavaş yavaş kahverengine döner zira hava oksijeni ile okside olarak çözünür olmayan $Mn(OH)_3$ oluşturur.

$$Mn^{++} + 2NH_4OH \rightleftarrows Mn(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$$

$$4Mn(OH)_2\downarrow + O_2 + 2H_2O \rightleftarrows 4Mn(OH)_3\downarrow$$

b)NH_4^+ iyonu varlığında: 5 damla $Mn(NO_3)_2$ a 5 damla NH_4Cl ilave edin ve sonra damla damla NH_4OH ilave edin. ***İlk önce hiçbir çökelek oluşmayacaktır.*** Sonradan oluşan $Mn(OH)_3$ hava ile oksidasyonun sonucudur. NH_4Cl varlığında NH_4OH in hidroksid iyonları konsantrasyonu müşterek iyon etkisi sonucu $Mn(OH)_2$ nin çözünürlük çarpımı sabitesinin altına düşer.

NH_4OH ın NH_4Cl varlığındaki Mn^{++} iyonu üzerindeki davranışı Co^{++}, Ni^{++} ve Zn^{++} iyonlarınınki ile karşılaştırılmalıdır.

2. Mn^{++} iyonunun S^{--} iyonu ile reaksiyonu: Aynen CoS ün hazırlanış yöntemini uygulayarak (5 damla $Mn(NO_3)_2$ su ile 2 ml ye seyreltilerek) pembe mangan (II) sülfür hazırlayın ve A. 3. te kullanmak üzere saklayın.

3. Mangan (II) Sülfürün H^+ iyonu (Seyreltik HCl) ile reaksiyonu: A 2. de hazırladığımız MnS ün 1/3 kadarının çözünürlüğünü soğuk seyreltik HCl asid ile (1 damla 6N HCl + 5 damla su), 1-2 dakika karıştırarak kontrol edin.

$$MnS\downarrow + 2H^+ \rightleftarrows Mn^{++} + H_2S$$

MnS ün seyreltik HCl asid içindeki çözünürlüğü Mn^{++} iyonunun hidroksidleri ve sülfürleri benzer çözünürlük gösteren, bu grubun diğer katyonlarını, Ni^{++} ve Co^{++} sülfürlerinden ayırmayı sağlar. Zn^{++} iyonunun bu şartlardaki davranışını da hatırlayın.

B. Konformasyon Reaksiyonları

1. Mangan (III) hidroksidin hazırlanışı: A. 3. te hazırlanan $MnCl_2$ çözeltisini nötralize edin. (6N NaOH ile) (pH yaklaşık olarak 7) ve 6-8 damla daha NaOH ilave edin.

$$Mn^{++} + 2OH^- \rightleftarrows Mn(OH)_2\downarrow$$

Karışımı soğutup 50 mg Na_2O_2 yi azar azar karıştırarak ilave edin ve oksijen çıkışı durana kadar 2-3 dakika kaynatın. Santrifuj edip, kahve rengi çökeleği kaynar su ile yıkayın. Yıkama suyunu HNO_3 ile asidlendirdikten sonra $AgNO_3$ ilavesi üzerine AgCl çökeleği vermiyene kadar çökeleği yıkamaya devam edin. Genelde 3-4 kere yıkamayla Cl^- iyonları tamamen uzaklaşmış olur.

$$2Mn(OH)_2\downarrow + Na_2O_2 + 2H_2O \rightleftarrows$$

$$2\,Mn(OH)_3\downarrow + 2Na^+ + 2OH^-$$

Mn^{++} iyonu bu deney şartlarında çözünür olmayan bileşikler verdiğinden ve Zn^{++} iyonu çözeltide kaldığından bu iki katyon kolay bir yöntemle ayrılmış olur.

2. Periyodat ile Mangan için test: Permanganat İyonu:

(1) B. 1. de hazırlanan $Mn(OH)_3$ ten az bir miktarı test tüpüne koyun ve 10 damla 18 N H_2SO_4 damlattıktan sonra 2 dakika kaynatın.

(2) Santrifujlayıp süzüntüyü başka bir tüpe alın ve süzüntüyü eşit miktarda su ile seyreltin.

(3) 20 mg KIO_4 ilave edin ve karışımı ısıtın.

(4) Mn^{++} iyonlarının MnO_4^- iyonuna oksidasyonu

sonucu pembe-pembe mor bir çözelti oluşur. Bu da Mn^{++} iyonu varlığına işaret eder.

C. Ek Reaksiyonlar

1. $Mn(OH)_3$ ile H_3PO_4 ve HNO_3 reaksiyonu: Az bir miktar $Mn(OH)_3$ i bir test tüpüne alın ve 5 damla derişik fosforik asid ve 1 damla derişik nitrik asid ilave edin. Karışımı kaynatın. Oluşan pembe çözelti Mn(III) tuzu varlığını ispatlar. İşbu çözeltiye 3-4 damla H_2O_2 ilave edildiğinde renk yok olur.

Kobalt da aynı tip bir reaksiyon verir ancak peroksid ilavesiyle renk kaybolmaz.

2. Manganatlar: Mangan (II) hidroksid ile sodyum karbonat iyice karıştırılıp platin bir tabaka üzerinde kızdırılırsa yeşil sodyum manganat Na_2MnO_4 oluşur. Denklemi:

$$Mn(OH)_2\downarrow + Na_2CO_3 + O_2 \rightleftarrows Na_2MnO_4 + H_2O + CO_2\uparrow$$

3. Permanganat oluşumu: a) Eritilmiş potasyum klorat Mn^{++} iyonunu potasyum permanganata okside eder, ($KMnO_4$).

Testin Uygulanışı: (1) 0.1 gram potasyum kloratı bir porselen kaba alın ve eriyene kadar ısıtın. Sonra az miktar kuru Mn(II) hidroksidi (veya herhangi bir mangan tuzunu) buna ilave edin. (2) Potasyum permanganat oluşumu nedeniyle renk hemen pembeye veya mora döner.

b) Kurşun dioksid ve nitrik asid Mn^{++} iyonunu permanganik aside okside eder:

(1) Mangan (II) tuzu çözeltisine çok az toz kurşun dioksid ilave edin, bir iki damla nitrik asid damlatın ve yavaş yavaş kaynatın.

(2) Çözeltiyi eşit miktar su ile seyreltip santrifujlayın.

(3) Çözeltide permanganat asidi oluştuğu için rengi kırmızıya dönüşür.

$$2Mn^{++} + 5PbO_2 + 4H^+ \rightleftarrows 2MnO_4^- + 5Pb^{++} + 2H_2O$$

4. Permanganatlar, Hidroklorik asid ve Hidrojen Sülfürleri: Hidroklorik asid varlığında seyreltik permanganat çözeltileri, hidrojen sülfür ile reaksiyona sokulursa, reaksiyon sonucu mor renkli bir çözelti elde edilir.

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5H_2S \rightleftarrows 2Mn^{++} + 8H_2O + 5S\downarrow$$

5. Ammonyum Persülfat Testi: Mangan tuzları seyreltik H_2SO_4 veya HNO_3 çözeltileriyle ancak persülfatla birlikte ısıtıldıklarında reaksiyon verirler. Ancak, eğer çözeltide katalist olarak Ag^+ iyonu varsa permanganata okside olur.

$$2Mn^{++} + 5S_2O_8^{=} + 8H_2O \rightleftarrows + 2\,MnO_4^- + 10SO_4^{=} + 16H^+$$

Gümüşü çöktüren halojenür iyonları veya diğer tuzlar ortamda olmamalıdır.

Testin Uygulanışı: 1 Damla test çözeltisini mikro bir porselen krozeye koyun 1 damla derişik H_2SO_4 ve 1 damla 0.1 N $AgNO_3$ ilave edip karıştırın. Birkaç miligram katı ammonyum persülfat ilave edin ve hafifçe ısıtın. Karakteristik permanganat rengi oluşur.

Test Hassasiyeti: 0.1 μg Mn dır.

D. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. Potasyum Periyodat - "Tetrabaz" Testi: Kloroform içinde çözünmüş tetra metil - diamin - difenilmetan "tetrabaz" çok az miktardaki manganın permanganik asid olarak tanımlanmasında kullanılır. Permanganik asid "tetrabaz"ı yoğun mavi renkli bir bileşiğe okside eder. Krom tuzları da periyodat ile kromata okside olarak aynı renkte bileşik verir ve tayin esnasında ortamda olmaması gerekir.

Nokta Testi: 1 Damla test çözeltisini çukur lam üzerine koyun ve 1 damla doymuş potasyum periyodat çözeltisini ilave edin ve 2 damla tetrabaz reaktifi damlatın. Koyu mavi renk oluşur.

Test Hassasiyeti: 0.001 μg Mn dır.

2. Formaldoksim Reaktifi (HCH=NOH): Mn^{++} tuzları alkali ortamda reaktifle kırmızı renk verir. Bakır mavi-mor renk verir ancak alkali siyanür ilavesiyle bakırın reaksiyonu bozması engellenir. Demirin test uygulanmadan evvel ortamdan uzaklaştırılması gerekir (bazik asetat olarak çöktürülerek veya $Zn(OH)_2$ ilave edilerek). Tartarat ilavesiyle de

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

demir inaktif duruma getirilebilir. Krom, kobalt ve nikel tuzları reaktifle renk verdiklerinden ortamda olmaları reaksiyonu bozar.

Nokta Testi: 4N NaOH ile alkalin yapılan test çözeltisinden 2 ml ufak bir test tüpüne konur ve 1 damla reaktif ilave edilir. Hemen kırmızı renk oluşur.

Test Hassasiyeti: 0.25 µg (5 ml içinde) dir.

I.6.5. Al^{+++}, Aluminyum İyonu — **0.3M $Al(NO_3)_3$, Aluminyum Nitrat, çözeltisi kullanın.**

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1.Al^{+++} iyonunun NH_4OH ile reaksiyonu: a) NH_4^+ iyonu yokluğunda: 3 damla aluminyum nitrat çözeltisine seyreltik NH_4OH dan, beyaz jelatinimsi $Al(OH)_3$ çökmesi bitene kadar damla damla damlatın.

$$Al^{+++} + 3NH_4OH \rightleftarrows Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$

$Al(OH)_3$ fazla derişik NH_4OH içinde çok az çözünürlük gösterir.

b)NH_4^+ iyonu varlığında: 3 damla $Al(NO_3)_3$ çözeltisine 3 damla NH_4Cl koyun. Seyreltik NH_4OH dan damla damla, beyaz jelatinimsi çökelek oluşumu tamamlanana kadar ilave edin. Fazla NH_4OH ilavesiyle hiç çözünme olmaz.

$Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ ve $Mn(OH)_2$ in ammonyum tuzları varlığında NH_4OH ile çökmediği hatırlanacak olursa $Al(OH)_3$ in çökmesi Grup III katyonlarının ayrılmasında önemli temel faktörlerden biri olur.

2. $Al(OH)_3$ in S^{--} iyonu varlığındaki kararlılığı: (1) 5 damla $Al(NO_3)_3$ a 10 damla su ilave edin ve sonra 10 damla NH_4Cl çözeltisi ilave edin ve karışımı NH_4OH ile belli belirsiz bazik yapın, ve 2 damla daha NH_4OH ilave edin.

(2) Tiyoasetamid ile muamele edin ve karıştırarak karışımı kaynatın.

(3) Santrifujlayıp, çökeleği $NH_4OH + H_2S$ içeren su ile yıkayın.

(4) Süzüntüde çöktürmenin tam olup olmadığını kontrol edin.

NH_4Cl, NH_4OH ve H_2S ile oluşturulan çökelek $Al(OH)_3$ tir. Al_2S_3 değildir.

İşbu $Al(OH)_3$ i sonraki deneyde kullanmak için saklayın.

3. Aluminyum Hidroksidin H^+ iyonu (seyreltik HCl asid) ile reaksiyonu: $Al(OH)_3$ in soğuk seyreltik HCl (1 damla 6N HCl + 5 damla su) ile çözünürlüğünü, aşağı yukarı çökeleğin 1/3 nü asidde 1-2 dakika kuvvetle çalkalayarak test edin.

Oluşan $AlCl_3$ ü B 1. için saklayın.

$Al(OH)_3$ in bu seyreltik soğuk HCl reaktifi içindeki çözünürlüğü $Al(OH)_3$ ve asid çözünürlüklü sülfürlerin seyreltik HCl içinde çok ağır olarak çözünen CoS ve NiS den ayrılmalarını sağlar. ZnS ve MnS ün HCl ile davranışlarını hatırlayın.

B. Konformasyon Reaksiyonları

1. Al^{+++} iyonu ile OH^- iyonu Reaksiyonu: a) A.3 te elde edilen $AlCl_3$ çözeltisine damla damla NaOH, çözelti nötral pH'a gelene kadar (pH 7), ilave edin. Sonra 6-8 damla daha NaOH ilave edin. Beyaz jelatinimsi $Al(OH)_3$ oluşur ve sonra fazla NaOH içinde çözünerek Aluminat iyonunu oluşturur.

$$Al(OH)_3\downarrow + OH^- \rightleftarrows Al(OH)_4^-$$

Bu şekilde elde edilen sodyum aluminatı soğutun ve 50 mg sodyum peroksidi, Na_2O_2, az az karıştırarak ilave edin. Çözeltiyi 2-3 dakika oksijen çıkışı bitene kadar kaynatın. Na_2O_2 in Al^{+++} iyonu üzerinde hiçbir etkisi olmadığı, çözeltinin bir kısmının pH'ı tam 7 yapıldığında $Al(OH)_3$ in çökmesiyle ispatlanır.

$$Al(OH)_4^- + H^+ \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + H_2O$$

b) Sodyum aluminat çözeltisinin geri kalan kısmına 16N HNO_3 tan damla damla ilave ederek nötralleştirin. 5 damla 3M NH_4Cl ilave edin ve NH_4OH ile hafifçe bazik yapın. Karışımı kaynatıp santrifujlayın ve oluşmuş olan $Al(OH)_3$ çökeleğini yıkayın.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$Al(OH)_4^- + H^+ \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + H_2O$

$Al(OH)_3\downarrow + 3H^+ \rightarrow Al^{+++} + 3H_2O$

$Al^{+++} + 3NH_4OH \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$

2. Thénard Mavisi: (1) $Al(OH)_3$ in bir kısmını seyreltik HNO_3 ile çözün ve 2 damla 0.05 M $Co(NO_3)_2$ ilave edip karıştırın.

(2) Birkaç lif aspesi platin tele sarıp, hazırladığınız bu çözeltiye batırın.

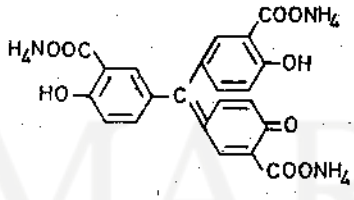
(3) Aspesi dikkatle oksidasyon alevine tutun ve örneği sık sık alevden çekerek kontrol edin.

(4) Mavi renk kobalt aluminat'a aittir, $Co(AlO_2)_2$; ve Al^{+++} iyonu varlığını ispatlar

Zn^{++} iyonu yeşil, Mg^{++} iyonu ise bu şartlarda pembe renk verir.

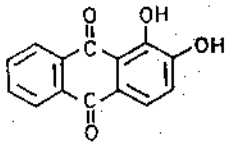
C. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. Aluminon Reaktifi: ($C_{22}H_{14}O_9$) aurin trikarboksilik asidin ammonyum tuzu).



Hazırlanmış olan $Al(OH)_3$ çökeleğinin bir kısmına 6 damla seyreltik HCl (1 damla 6N HCl + 5 damla su) ilave ederek çözünürleştirin ve 5 damla 3M CH_3COONH_4 ilave edin. Üzerine 5 damla "Aluminon" reaktifi damlatın. Birkaç dakika sonra bol miktarda $(NH_4)_2CO_3$ içeren NH_4OH ile muamele edin. $Al(OH)_3$ çökeleği "aluminon"u adsorplıyarak parlak kırmızı göl oluşturur. Bu Al^{+++} iyonu varlığını ispatlar.

2. Alizarin Reaktifi:

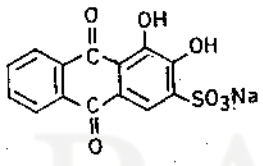


$Al(OH)_3$ ile kırmızı gölcük oluşturur.

Nokta Testi: Süzgeç kağıdı şeridini doymuş alkolik alizarın çözeltisine batırın ve kurutun. Üzerine 1 damla asid test çözeltisinden damlatın ve şeridi ammonyak dumanı üzerinde tutun. Oluşan ammonyum alizarinat mor renk verir. Fazla miktarda aluminyum varlığında, renk hemen görülür. Süzgeç şeridi 100°C de kurutulduğunda ammonyum uçtuğundan mor renk yok olur ve alizarin lekesi kırmızı olarak hemen görülür.

Test Hassasiyeti: 0.15 µg Al dır.

3. Alizarin-S (veya Alizarin sülfonat) Reaktifi:



Ammonyaklı çözeltide kırmızı çökelek veya leke oluşur ve seyreltik asetik asid ortamında oldukça kararlıdır.

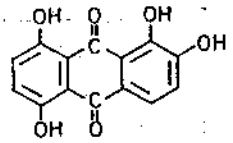
Nokta Testi: Aluminat iyonu $(AlO_2)^-$ oluşturmak için kifayeli miktarda 1N NaOH ile muamele edilmiş test çözeltisinden 1 damlayı lam üzerine damlatın. 1 damla reaktif ilave edin. Mor renk kaybolana kadar damla damla asetik asid damlattıktan sonra 1 damla daha damlatın. Kırmızı çökelek veya renk oluşur.

Test Hassasiyeti: 0.7 µg Al dir.

Sodyum hidroksid çözeltisiyle kör deney yapılmalıdır. Cu, Bi, Fe, Be, Zr, Ti, Co, Ce, nadir toprak elementleri, Zn, Th, U, Ca, Sr ve Ba reaksiyonu bozar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4. Kuinalizarin (veya 1, 2, 5, 8-Tetrahidroksiantrakuinon) Reaktifi:



Aşağıdaki şartlarda kırmızı çökelek veya leke oluşur.

Nokta Testi: 1 damla test çözeltisini süzgeç kağıdı şeridine damlatın. Kısa süre derişik ammonyak çözeltisi bulunan şişenin ağzına tutun ve sonra oluşan kuinalizarinatın mavi rengi kaybolana ve nemlenmemiş kağıt tekrar serbest kuinalizarinin kahverengini alana kadar glasiel asetik asid buharına tutun. Kırmızı -mor veya kırmızı leke oluşur.

Test Hassasiyeti: 0.005 µg Al dir.

Reaktif süzgeç kağıdı, süzgeç kağıdı şeridi kuinalizarin reaktifine batırılarak iyice ıslatılarak hazırlanır.

1.6.6. Fe^{++} , Demir İyonları Fe^{+++}

0.2M $FeSO_4 . 7H_2O$, Ferrosülfat, çözeltisi, Fe^{++} için,
0.2M $FeCl_3$, Ferriklorür, çözeltisi, Fe^{+++} iyonu için, kullanın.

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Fe^{++} iyonu ve Fe^{+++} iyonunun NH_4OH ile reaksiyonu: a) NH_4^+ iyonu yokluğunda Fe^{++} iyonu: 5 damla demir (II) sülfat çözeltisine maksimum miktarda beyaz çökelek oluşana kadar NH_4OH ilave edin. Çökelek $Fe(OH)_2$ dir.

$$Fe^{++} + 2NH_4OH \rightleftarrows Fe(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$$

Çökelti hızla beyaz renkten gri-beyaz ve kirli yeşile ve son olarak kırmızı kahverengine döner. Bu hava oksijeni ile oksidasyon olmasındandır.

$$4Fe(OH)_2\downarrow + 2H_2O + O_2 \rightleftarrows 4Fe(OH)_3\downarrow$$

b) Fe^{++} iyonu, NH_4^+ iyonu varlığında: 5 damla NH_4Cl ün 5 damla $FeSO_4$ çözeltisine damlatılması halinde NH_4OH ile çökelek vermez. Eğer oksijen varsa o zaman $Fe(OH)_3$ oluşabilir. NH_4Cl müşterek - iyon etkisi nedeniyle NH_4OH nun disassiasyonunu engelleyerek $Fe(OH)_2$ nin çözünürlük çarpımı sabitesi olan 1.6×10^{-14} nin üstüne çıkmasını engeller. Bu şartlarda Co^{++} ve Mn^{++} iyonlarının davranışını hatırlayın.

c) Fe^{+++} iyonu, NH_4^+ iyonu yokluğunda: 1 ml ye seyreltilmiş 5 damla $FeCl_3$ çözeltisine NH_4OH dan kırmızı - kahverengi $Fe(OH)_3$ çökeleği oluşması tamamlanana kadar damla damla ilave edin.

$$Fe^{+++} + 3NH_4OH \rightleftarrows Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$

d) Fe^{+++} iyonu NH_4^+ iyonu varlığında: c) deki deneyi tekrarlamadan önce NH_4Cl konulursa aynı sonucun elde edildiği görülür.

Bu da deney şartlarında NH_4Cl ün müşterek - iyon etkisi ile NH_4OH in disassiasyonunu çözünürlük çarpımı sabitesinin ($Fe(OH)_3 - 1.1 \times 10^{-36}$) altına düşüremediğini gösterir. Hatırlanması gereken husus, NH_4Cl ün varlığında Co^{++}, Ni^{++}, Mn^{++}, Fe^{++}, ve Zn^{++} iyonları hidroksidler halinde NH_4OH ile çökelek vermezken, Al^{+++}, Fe^{+++} iyonlarının verdiğidir.

2. Fe^{++} ve Fe^{+++} iyonlarının S^{--} iyonu ile reaksiyonu: (Alkalin Çözeltilerinde). Siyah FeS ü aynen CoS ün hazırlandığı yöntemle hazırlayın (5 damla $FeSO_4$ 1 ml H_2O ile seyreltildikten sonra)

$$Fe^{++} + S^{--} \rightleftarrows FeS\downarrow$$

H_2S, Fe^{+++} iyonunun Fe^{++} iyonuna redüklenmesini sağladığından $FeCl_3$ den de FeS elde edilir.

$$2\,Fe^{+++} + 3S^{--} \rightleftarrows 2FeS\downarrow + S\downarrow$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3. Demir (II) Sülfür'ün H^+ iyonu (Seyreltik HCl) ile Reaksiyonu: FeS ün H^+ iyonu içindeki çözünürlüğü yukarıda elde edilmiş FeS ün takiben üçte biri ile HCl (1 damla 6N HCl + 5 damla su) ün kuvvetle 2-3 dakika karıştırılmasıyla gösterilir.

$$FeS\downarrow + 2H^+ \rightleftarrows Fe^{++} + H_2S\uparrow$$

Demir II Sülfürün seyreltik HCl asid içinde çözünürlüğü, FeS ün diğer iki çözünür olmayan sülfürden, CoS ve NiS, kolayca ayrılmasını sağlar.

4. Fe^{++} iyonunun OH^- iyonu ve Na_2O_2 ile reaksiyonu: (1) A.2. de elde edilen $FeCl_3$ çözeltisine damla damla NaOH ilave edin. Nötral hale geldikten sonra 6-8 damla daha NaOH ilave edin.

$$Fe^{++} + 2OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_2\downarrow$$

(2) Çözeltiyi soğutun ve 50 mg Na_2O_2 i yavaş yavaş karıştırarak ilave edin ve karışımı 2-3 dakika O_2 çıkışı bitene kadar kaynatın.

(3) Çözeltiyi eşit hacimde su ile seyreltin ve karışımı santrifuj edin.

(4) Çökeleği sıcak su ile son yıkama suyunun HNO_3 ile asidlendirilmesini takiben ilave edilen $AgNO_3$ ile AgCl çökeleği vermeyene kadar yıkayın. Kırmızı - kahverenkli çökelek $Fe(OH)_3$ tir.

$$2Fe(OH)_2\downarrow + Na_2O_2 + 2H_2O \rightleftarrows$$
$$2Fe(OH)_3\downarrow + 2Na^+ + 2OH^-$$

B. Konformasyon Reaksiyonu

Fe^{+++} iyonunun SCN^- iyonu ile reaksiyonu: Yukarıda hazırlanan $Fe(OH)_3$ in az bir kısmını 1-2 damla 6N HCl asid ile çözün ve 1 damla NH_4SCN ilave edin. Koyu kırmızı $FeSCN^{++}$ iyonu (ve diğer demir tiyosiyanat kompleksleri) oluşur ve Fe^{+++} varlığı ispatlanmış olur.

$$Fe(OH)_3\downarrow + 3H^+ \rightleftarrows Fe^{+++} + 3H_2O$$

$$Fe^{+++} + SCN^- \rightleftarrows FeSCN^{++}$$

Bu uygulanan en hassas testlerden birisidir. Renk bir iki mililitre $HgCl_2$ veya bir iki damla $SnCl_2$ ile yok edilebilir.

$$2Fe(SCN)^{++} + 4(SCN)^- + 3HgCl_2 \rightleftarrows$$
$$2\,FeCl_3 + 3Hg(SCN)_2\downarrow$$

Çözünür tiyosiyanatlar Fe^{++} iyonu ile renk vermezler.

C. Ek Reaksiyonlar:

1. Turnbull Mavisi Oluşumu: Demir (III) siyanür iyonu Fe^{++} iyonu ile çok kompleks yapıda mavi çökelek verir. Buna Turnbull mavisi denir.

2. Prussian (Prusya) Mavisi Oluşumu: Ferrosiyanür iyonu Fe^{+++} iyonu ile kompleks mavi çökelek verir. Bu çökelek Prusya Mavisi olarak bilinir.

3. Okside Edici Ajanlar: Demir (II) tuzları kolayca Demir (III) tuzlarına nitrik asid veya diğer okside edici ajanlarca çevrilebilir. Bu tür etkilerin bir örneği:

$$6Fe^{++} + 8H^+ + 2NO_3^- \rightleftarrows$$
$$6Fe^{+++} + 4H_2O + 2NO\uparrow$$

Demir II iyonları seyreltik çözeltileri havaya açık bırakıldıklarında da okside olurlar.

4. Redükleyici Ajanlar: Demir (III) tuzları H_2S, $SnCl_2$ gibi redükleyici ajanlarca kolayca Demir II tuzlarına dönüşürler.

$$2Fe^{+++} + Sn^{++} \rightleftarrows 2Fe^{++} + Sn^{++++}$$

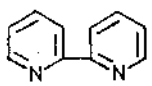
NOT: Demir II ve Demir III tuzlarını belirleyen testler aşağıda Tablo şeklinde verilmiştir. Test çözeltisinin HCl ile hafifçe asidlendirilmesi gerekir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Reaktif	Demir (II) tuzu	Demir (III) tuzu
$K_4(Fe(CN)_6)$	Beyaz veya uçuk mavi çökelek	Koyu mavi çökelek (Prusya Mavisi)
$K_3(Fe(CN)_6)$	Koyu mavi çökelek	Çökelek oluşmaz. Kahverenkli çözelti
NH_4SCN	Fe (III) yokluğunda renksiz	Koyu kırmızı renk $HgCl_2$ çözeltisiyle renk yok olur.
NH_3 çözeltisi	Beyaz - yeşilimsi Beyaz çökelek	Kırmızımsı - kahve çökelek

D. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. α, α' - Dipiridil Reaktifi



Demir (II) tuzlarıyla mineral asidli çözeltilerde kompleks koyu kırmızı iki değerlikli katyon oluşturur. Demir (III) tuzlarıyla reaksiyon vermez. Diğer metalik iyonlar da reaktifle reaksiyon verirler ancak bunların renkleri öylesine zayıfur ki fazla reaktif kullanıldığında demir testini etkilemezler. Fazla miktarda halojenürler ve sülfatlar Demir (II) dipiridil kompleksinin çözünürlüğünü azalttıklarından kırmızı çökelek oluşabilir.

Nokta Testi: Bir çukur lam üzerine 1 damla belli belirsiz asidlendirilmiş test çözeltisini damlatın ve 1 damla reaktif ilave edin. Kırmızı renk oluşur. Test Whatman No 3 MM süzgeç kağıdı şeridi reaktifle nemlendirilip kurutulduktan sonra 1 damla test çözeltisi damlatılarak ta yapılabilir. Kırmızı veya pembe leke oluşur.

Test Hassasiyeti: 0.3 μg Fe^{++} dir.

Şayet çok miktarda Fe (III) tuzu ve eser miktarda Fe (II) tuzu varsa o zaman reaksiyon içi parafinle kaplanmış mikrokrozede Fe (III) birkaç damla KF çözeltisi ile FeF_6^{---} olarak fikse edildikten sonra uygulanır.

2. Dimetilglioksim Reaktifi: Ammonyaklı ortamda çözünür kırmızı Demir (II) dimetilglioksim oluşur. Fe(III) renkli reaksiyon vermez ancak Ni, Co ve fazla miktarda Cu tuzları reaksiyonu bozar. Test KCN varlığında yapılırsa Nikel dimetilglioksim çözünür.

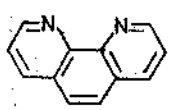
Nokta Testi: Çukur bir lam üzerinde 1 damla test çözeltisini ufak bir tartarik asid kristalini ve 1 damla reaktifi karıştırın ve 2 damla ammonyak çözeltisi damlatın. Kırmızı renk oluşur.

Test Hassasiyeti: 0.04 μg Fe^{++} dır.

Oluşan renk, hava oksijeni ile demir (II) kompleksinin oksidasyonu sonucu, bekletildiğinde solar.

Şayet Fe (III) bu testle tayin edilmek isteniyorsa ilk önce az bir miktar hidroksilamin HCl ile redüklenmelidir.

3. o - Fenantrolin Reaktifi:

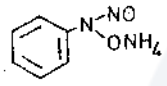


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Belli belirsiz asidik çözeltilerde kırmızı renkli iki değerlikli kompleks katyon $Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{++}$ oluşur. Fe(III) reaksiyon vermez ve eğer Fe (III) tayin edilmek isteniyorsa ilk önce hidroksilamin HCl ile Fe (II) ye redüklendiktan sonra test uygulanır.

Nokta Testi: Çukur lama belli belirsiz asidik test çözeltisinden damlatın ve 1 damla reaktif ilave edin. Kırmızı renk oluşur.

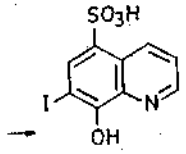
4. Kupferron Reaktifi: (Ammonyum nitrosofenilhidroksilamin tuzu)



Hidroklorik asid varlığında kırmızımsı - kahve renkli çökelek oluşur. (Bu şartlar altında yani kuvvetli asidik ortamda aluminyum ve krom tuzları çökelek vermez). Çökelek eterde çözünür, asidlerde çözünmez ve sulu ammonyak çözeltisinde $Fe(OH)_3$ e dönüşür.

$$FeCl_3 + 3C_6H_5N(NO)ONH_4 \rightleftarrows 2NH_4Cl + [C_6H_5N(NO)O]_3Fe\downarrow$$

5. 7 - Iyodo - 8 - Hidroksikuinolin - 5 - sulfonik asid (veya Ferron) Reaktifi:



Hafif asidik Fe(III) tuz çözeltilerinde yeşil veya yeşilimsi - mavi renk oluşur (pH 2.5 - 3.0) Fe (II) tuzları reaksiyon vermezler sadece bakır reaksiyonu bozar.

Nokta Testi: Birkaç damla hafif asidli test çözeltisini mikrotest tüpüne koyun ve 1 damla reaktif ilave edin. Yeşil renk oluşur.

Test Hassasiyeti: 0.5 µg Fe^{+++} dir.

I.6.7. Cr^{+++}, Krom İyonu — **0.2M $Cr(NO_3)_3$, Krom Nitrat, çözeltisi kullanın.**

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Krom iyonlarının NH_4OH ile Reaksiyonu: a) NH_4^+ iyonlarının yokluğunda: 5 Damla $Cr(NO_3)_3$ ı su ile 1 ml ye seyreltin. Gri-yeşilden gri-maviye çalan $Cr(OH)_3$ çökeleği maksimum miktarda olana kadar seyreltik NH_4OH i damla damla ilave edin. Bu çökelek fazla derişik NH_4OH içinde çok az çözünürdür ve mor-pembe bir çözelti verir. Bu renk değişmesi, ammonyak kompleksi $Cr(NH_3)_6^{+++}$ oluşmasındandır.

$$Cr^{+++} + 3OH^- \rightleftarrows Cr(OH)_3\downarrow$$

$$Cr(OH)_3\downarrow + 6NH_3 \rightleftarrows Cr(NH_3)_6^{+++} + 3OH^-$$

b) NH_4^+ iyonu varlığında: NH_4Cl ilavesinden sonra (a) tekrarlandığında $Cr(OH)_3$ çöker ve NH_4OH in fazlasında çözünmez.

Bu faktör analitik yöntemlerde çok önemlidir. Çünkü Grup III ün katyonları NH_4OH ve NH_4Cl vasıtasıyla iki genel altgruba ayrılabilir. Bir grupta Co^{++}, Ni^{++}, Mn^{++}, Zn^{++} ve Fe^{++} iyonları, NH_4OH içinde NH_4Cl varlığında çökmeyenler; diğer grupta Al^{+++}, Fe^{+++} ve Cr^{+++} iyonları bu şartlarda çökenler.

Mn^{++} ve Fe^{++} iyonları kolayca havayla oksidasyona uğradıklarından ve Al^{+++} ve Cr^{+++} iyonlarının fazla NH_4OH içinde kısmen çözünür olması ve bu zorlukları yok etmek için alınması gereken tedbirler sebebiyle bu ayırma yöntemi azru edilen seviyede değildir. ***Ancak bu çözeltilerde yer alan renk değiştirmeleri ve $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ ve $Cr(OH)_3$ e has karakteristik renkler genelde bu iyonların varlığına dair kuvvetli ip uçları verir.***

2. Cr^{+++} iyonu ile OH^- iyonu reaksiyonu: A 1. (a) yı NH_4OH yerine 1 damla NaOH ilavesiyle tekrarlayın. Gri - yeşil $Cr(OH)_3$ reaktif fazlalığında yeşil sodyum kromit, $Na[Cr(OH)_4]$ vermek üzere çözünür. Bu $Cr(OH)_3$ in ***amfoterik*** karakterindendir.

$$Cr^{+++} + 3OH^- \rightleftarrows Cr(OH)_3\downarrow$$

$$Cr(OH)_3\downarrow + OH^- \rightleftarrows Cr(OH)_4^-$$

3. S^{--} iyonu varlığında $Cr(OH)_3$ in kararlılığı: (1) 5 damla $Cr(NO_3)_3$ i su ile 1 ml ye seyreltin ve 5 damla NH_4Cl çözeltisi ilave edin. Çözeltiyi derişik NH_4OH ile alkalin yapın ve sonra 2 damla daha ilave edin. (2) Tiyoasetamid ile muamele edip, kaynatın ve karıştırın. 2-3 dakika bekletin. Karışımı santrifujlayıp, NH_4OH+H_2S içeren su ile çökeleği yıkayın.

NH_4OH, NH_4Cl ve H_2S ile oluşan çökelek $Cr(OH)_3$ tir ve Cr_2S_3 değildir.

İşbu $Cr(OH)_3$ çökeleğini aşağıdaki deney için saklayın.

4. Krom Hidroksidin H^+ iyonu (Seyreltik HCl) ile reaksiyonu: Yukarıda hazırlanan $Cr(OH)_3$ in HCl (1 damla 6N HCl + 5 damla su) içindeki çözünürlüğünü $Cr(OH)_3$ in 1/3 kadarına HCl ilave ederek ve 1-2 dakika karıştırarak bakın.

$$Cr(OH)_3\downarrow + 3H^+ \rightleftarrows Cr^{+++} + 3H_2O$$

5. Krom iyonlarının Na_2O_2 ile reaksiyonu - CrO_4^{--} iyonlarına oksidasyonu: A1. de belirtildiği üzere $Fe(OH)_3$ in sıcak NaOH içindeki çözünürsüzlüğü ve $Al(OH)_3$ ile $Cr(OH)_3$ in çözünürlüğü, $Fe(OH)_3$ in bu iki iyondan ayrılmasını sağlar. ***Şimdi problemimiz $Cr(OH)_3$ i öyle bir şekle dönüştürelim ki Cr^{+++} iyonunun varlığı Al^{+++} iyonu bulunan ortamda kolayca belirlenebilsin.***

Bunu yapabilmek için 6N NaOH, $CrCl_3$ çözeltisine, pH nötral olana kadar damla damla ilave edilir; sonra 6-8 damla daha NaOH ilave edilir; $Cr(OH)_3$ A.1. de de belirtildiği gibi fazla NaOH içinde çözünür ve sodyum kromit oluşur. Bu çözeltiyi soğuttuktan sonra 50 mg Na_2O_2 azar azar sürekli karıştırılarak ilave edilir; karışım oksijen çıkışı bitene kadar, 2-3 dakika, kaynatılır. Sarı çözelti şimdi sodyum kromat, Na_2CrO_4 içerir.

$$2Cr(OH)_4^- + 3Na_2O_2 \rightleftarrows$$

$$2Cr_4^{--} + 4OH^- + 6Na^+ + 2H_2O$$

B. Konformasyon Reaksiyonları

1. CrO_4^{--} iyonu ile Ba^{++} iyonunun reaksiyonu: Bir kısım sarı sodyum kromat çözeltisini 6M asetik asid ile nötralleştirdikten sonra 8-10 damla 6M ammonyum asetat ilave edin ve karışımı kaynatın. Sonra karışıma birkaç damla Baryum asetat ilave edin. Sarı çökelek baryum kromattır, $BaCrO_4$.

$$CrO_4^{--} + Ba^{++} \rightleftarrows BaCrO_4\downarrow$$

2. Peroksi kromik asid oluşumu: Baryum kromatı çözecek kadar 6N HNO_3 ilave edin. 3 damla eter ve 3 damla H_2O_2 ilave ederek karışımı yavaşça çalkalayın ve eter fazının rengini hemen kaydedin.

Sürratle kaybolan mavi faz peroksikromik asidin H_2CrO_5, varlığını ispat eder. Bu test peroksidlerin varlığını kontrol için kullanılabilir zira H_2O_2 yerine hangi peroksid konursa konsun aynı reaksiyonu verir.

Peroksikromik asid, H_2CrO_5 eterde su da olduğundan daha çözünürdür. Su da çok kararsız olan bu bileşik eterde bile çok çabuk parçalanır.

Burada dikkatle kaydedilmesi gereken husus Al^{+++} iyonunun Na_2O_2 den etkilenmemesine karşın Cr^{+++} iyonunun bu reaktifle reaksiyon verdiği ve Cr^{+++} iyonunun CrO_4^{--} iyonuna okside olduğudur.

C. Ek Reaksiyonlar

1. $CrO_4^{--} \rightleftarrows Cr_2O_7^{--}$ Dengesi: Asid ilavesiyle sarı kromat çözeltileri kolayca oranj dikromatlara, veya baz ilavesiyle dikromatlar kromatlara dönüşebilir:

$$2CrO_4^{--} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{--} + H_2O$$

$$Cr_2O_7^{--} + OH^- \rightleftarrows 2CrO_4^{--} + H^+$$

2. CrO_4^{--} iyonlarının hidrojen sülfür ile reaksiyonları: Kromat iyonları okside edici ajanlar olduklarından H_2S ile kromik aside dönüşürler.

$$2CrO_4^{--} + 3H_2S + 10H^+ \rightleftarrows$$

$$2Cr^{+++} + 8H_2O + 3S\downarrow$$

D. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

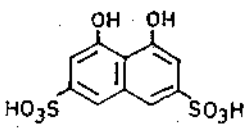
1. Difenil Karbazid Reaktifi: (Krom Kromikten kromata dönüştürüldükten sonra).

Seyreltik mineral asidleri içindeki kromat çözeltileri difenilkarbazid reaktifiyle mor renkli çözünür çözelti verir.

Nokta Testi: 1 Damla mineral asid içindeki test çözeltisini çukur bir lam üzerine damlatın ve 1 damla doymuş bromürlü su ilave edin ve 2-3 damla 2N potasyum hidroksid (litmus kağıdı alkalin reaksiyonu vermelidir) damlatın. İyice karıştırıp 1 ufak fenol kristali koyun sonra 1 damla difenil karbazid reaktifi damlatın ve en son olarak 2N H_2SO_4 dan difenilkarbazid ve alkali reaksiyonundan kaynaklanan kırmızı renk yok olana kadar damla damla ilave edin. Mavi - mor renk oluşur. Bakır, mangan, nikel ve kobalt tuzları alkali ile çöktüğünden bu testi bozar.

Test Hassasiyeti: 0.25 µg Cr dur.

2. 1,8 Dihidroksinaftalen - 3,6 - disülfonik asid (veya Kromotropik Asid) Reaktifi:



Nitrik asid varlığında alkali kromat kırmızı renk verir. Kromik tuzları H_2O_2 ve alkali ile kromata okside edilip sonra nitrik asid ile asidlendirildikten sonra uygulanır. Nitrik asid, Fe, U ve Ti nın bozucu etkisini elimine etmek için konulur.

Nokta Testi: 1 Damla test çözeltisini ufak bir tüpe koyun. 1 Damla reaktif ve sonra 1 damla seyreltik nitrik asid ilave edin. Karışımı 2 ml seyreltin ve tüpü beyaz ışığın önüne tutun. Kromatlar kırmızı renk verir.

I.6.8. ÖN TESTLERDEN ÇIKARILAN SONUÇLAR: Genel grup reaktifleri, NH_4Cl, NH_4OH ve $(NH_4)_2S$, Grup III katyonlarını CoS, NiS, ZnS, MnS, $Al(OH)_3$, FeS, Fe_2S_3 ve $Cr(OH)_3$ e dönüştürür.

1. Bütün bu bileşikler CoS ve NiS hariç, soğuk seyreltik HCl içinde çözünürdür. Dolayısıyla Co^{++} ve Ni^{++} iyonları ***ilk altgrubu oluştururlar.*** Co^{++} iyonu, Ni^{++} varlığında potasyum kobaltnitrit olarak tanımlanabilir. Ni^{++} iyonu ise dimetilglioksim testi ile kolayca tanımlanır.

2. Zn^{++}, Mn^{++}, Al^{+++}, Fe^{++} ve Cr^{+++} iyonları sodyum hidroksid ve sodyum peroksid ile muamele edilerek Fe^{++} ve Mn^{++} iyonları çözünür olmayan $Fe(OH)_3$ ve $Mn(OH)_3$ e dönüştürülür. ***Bu iki iyon da ikinci altgrubu oluştururlar*** ki bunların katyonları başka ayırıma gerek kalmadan spesifik testleriyle tanımlanırlar.

3. Çözünür olmayan $Fe(OH)_3$ ve $Mn(OH)_3$ oluşurken çözünür $Na_2Zn(OH)_4$, $NaAl(OH)_4$ ve Na_2CrO_4 oluşur. Böylece Zn^{++}, Al^{+++} ve Cr^{+++} iyonları ***üçüncü altgrubu oluşturur.*** Al^{+++} iyonu, NH_4OH ve NH_4Cl ile muamele edilerek çözünür olmayan $Al(OH)_3$ oluşturarak ayırma yapılabilir ve bu şekilde Al^{+++} iyonu ayrıca tanımlanabilir. $Al(OH)_3$ süzüntüsünde Zn^{++} ve orijinal Cr^{+++} (CrO_4^-) iyonunun varlığı kolayca kanıtlanabilir.

Bu genel faktörler ile Grup III ün bir veya birden fazla katyonunun analizi için gerekli yöntemler blok özet olarak ekte verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.6.9. GRUP III KATYONLARINI ALTGRUPLARINA ÇÖKTÜRME VE AYIRMA YÖNTEMİNİN BLOK ÖZETİ

(Fosfat, okzalat, tartarat, florür, silikat ve boratlar olmadığı zaman)[1]

Analiz edilecek çözelti Grup III, IV ve V in herhangi bir veya bütün katyonlarını içerebilir. H_2S ün [3] uzaklaştırıldığı Grup II süzüntüsüne[2] 3 damla 3M NH_4Cl[4] ilave edin. Karışımı 6N NH_4OH ile belli belirsiz bazik yaptıktan sonra 1 damla daha 6N NH_4OH ilave edin. Hacim 2-3 ml olmalıdır. Mililitre başına 3-7 damla tiyoasetamid [5] damlatıldıktan sonra kaynama noktasına getirin ve 10 dakika kaynar su içinde test tüpünü bekletin[6]. Karışımı santrifujlayıp, süzüntüyü başka bir tüpe geçirin. Çöktürmenin tam olup olmadığından emin olmak için süzüntüyü tekrar tiyoasetamid [7] ile muamele edin.

Çökelek 1: CoS (siyah); NiS (siyah)[8]; ZnS (beyaz); MnS (açık pembe) [9] ; $Al(OH)_3$ (beyaz); FeS (siyah); Fe_2S_3 (siyah); $Cr(OH)_3$ (grimsi yeşil). Çökeleğe 1 ml su ilave edin ve 1 damla 6N NH_4OH ilave ettikten sonra tiyoasetamid ile muamele edin. ***5 dakika bekletin*** sonra santrifujlayıp süzüntüyü alın. Çökeleği ise 3 kere yıkayın. Çökeleğe 5 damla soğuk seyreltik HCl[10] (1 damla 6N HCl + 5 damla su) ilave edip 2 dakika bekletin. Sonra karışımı santrifujlayıp süzüntüyü başka bir tüpe alın.

Süzüntü 1: Grup IV ve V. Fazla H_2S ü kaynatarak uçurun ve süzüntüyü ileride analiz etmek için saklayın.

Kalıntı: CoS, NiS ve S. Çökeleği 2 kere sıcak su ile yıkayıp santrifujlayın ve ***Nikel altgrubunda verilen yöntemi uygulayın.***

Süzüntü 2: Zn^{++}, Mn^{++}, Al^{+++}, Fe^{++}, Cr^{+++}. Süzüntüyü, porselen krozeye alın ve neredeyse kuruyana kadar buharlaştırın[11] 6N NaOH ile bazik[12] yapın ve 3 damla da fazladan koyun. Soğutun [13] ve Na_2O_2 i[14] az az ilave edin (20-30 mg). Gaz çıkışı azalınca karışımı 1 dakika kaynatın. Çözeltiyi 2 ml ye seyreltikten sonra hemen başka bir tüpe alın. Santrifujlayıp süzüntüyü başka bir tüpe alın.

Çökelek 2: $Mn(OH)_3$ ve $Fe(OH)_3$. Çökeleği 2 kere sıcak su ile yıkayın. Santrifujlayıp süzerek ***Demir altgrubunda verilen yöntemi uygulayın.***

Süzüntü 3. $Zn(OH)_4^-$, $Al(OH)_4^-$, CrO_4^-, ***Aluminyum altgrubunda verilen yöntemi uygulayın.***

I.6.10. GRUP III KATYONLARININ ÇÖKTÜRÜLMESİ VE ALTGRUPLARINA AYRILMASI ÜZERİNE NOTLAR

1. Şayet florür, okzalat, tartarat, fosfat, borat ve silikat iyonları varsa, Grup III iyonlarının tanımlanması için özel yöntemler uygulanması gerekir. Bu yöntem bu iyonların var olmadığı varsayımına göre hazırlanmıştır. Yukarıdaki iyonların birkaçının bulunduğu durumlarda kullanılacak yöntem girişimde bulunan anyonların varlığında uygulanacak yöntem altında verilmiştir.

2. Grup II den elde edilen orjinal süzüntü bazı katyonlar için analiz edildikten sonra verilen analiz yöntemi uygulanmalıdır. Gruptaki iyonlardan bulunanlar hakkında ön bilgi yapılacak normal analiz için çok değerli ipuçları sağlar. Aşağıdaki testler denenmelidir:

a) Nikel: Orijinal çözeltinin 5 damlasına 5 damla NH_4Cl ilave edip karışımı NH_4OH ile kuvvetli alkalin yapın, santrifujlayıp süzün ve süzüntüye 1 damla dimetilglioksim damlatın. Kırmızı çökelek Ni^{++} iyonu varlığını ispatlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

b) Demir: Orijinal çözeltinin 5 damlasına 2 damla HCl ilave edip ısıtın. Sonra bir damla NH_4SCN ilave edin. Kırmızı $Fe(SCN)^{++}$ çözeltisi Fe^{+++} iyonu varlığını ispatlar.

c) Mangan: Orijinal çözeltinin 5 damlasına NaOH ilave ederek çözeltiyi kuvvetli alkalin yapın. Santrifujlayıp, Çökeleği ayırın ve klorürlerden kurtuluncaya dek yıkayın. Çökeleği 15 damla derişik H_3PO_4 (spesifik gravitesi 1.87) ve 1 damla derişik HNO_3 ile çözünürleştirin. Kaynatın. Koyu kırmızı mor çözelti Mn^{++} iyonu varlığını ispatlar. Renk 3-4 damla H_2O_2 ilavesiyle veya seyreltme ile kaybolmalıdır.

3. Bu grubun katyonlarının var veya yokluğu hakkında önemli sonuçlara, aşağıdaki şartlarda oluşan bileşiklerin karakteristik renklerinden varılabilir:

a) S^{--} iyonunun yokluğunda $NH_4Cl + NH_4OH$ ilavesiyle eğer beyaz jelatinimsi çökelek oluşursa, Al^{+++} iyonu varlığına işaret eder. Gri-mavi çökelek Cr^{+++} iyonu varlığına; kırmızımsı - kahverengi çökelek se Fe^{+++} iyonu varlığına işaret eder. Bu şartlarda eğer, çökelek oluşmazsa o zaman emniyetle Al^{+++}, Cr^{+++} ve Fe^{+++} iyonlarının yokluğu kabul edilir.

b) Eğer, NH_4Cl ve NH_4OH ve S^{--} iyonu varlığında siyah çökelek oluşursa bu Co^{++}, Ni^{++}, Fe^{+++} veya Fe^{++} iyonlarından birinin veya birden fazlasının var olduğuna işaret eder. Burda oluşan sarımsı - renkli çökelek ise Mn^{++} iyonunun beyaz çökelek ise Zn^{++} iyonunun varlığına işaret eder. Bu açık renkli çökelekler aynı zamanda Co^{++}, Ni^{++}, Fe^{++} ve Fe^{+++} iyonlarının yokluğuna da işaret eder.

c) NH_4Cl ve S^{--} iyonunun yokluğunda beyaz jelatinimsi çökelek bir iki damla NH_4OH ilavesiyle oluşacak olursa bu Al^{+++} ve Zn^{++} iyonunun varlığına işaret eder. Eğer, biraz fazla NH_4OH ilavesi çökeleğin çözünürleşmesini sağlayamazsa bu Al^{+++} iyonu varlığına işaret eder ama az bir NH_4OH fazlası su berraklığında bir çözelti verirse -yani çökelek tamamen çözünürse bu Zn^{++} iyonu varlığına işaret eder. Bu çözeltiye birkaç damla $(NH_4)_2S$ ilavesi üzerine beyaz çökelek oluşursa bu Zn^{++} iyonu varlığını ispatlar. $NH_4Cl + S^{--}$ iyonunun yokluğunda NH_4OH ilavesiyle beyaz çökelek oluşursa ve hava oksijeni ile beyazdan yeşile ve sonra kırmızı - kahverengine dönerse, bu Fe^{++} iyonu varlığına işaret eder.

d) S^{--} iyonunun yokluğunda $NH_4Cl + NH_4OH$ ilavesiyle kirli sarıdan kırmızımsı kahverengi bir renk oluşursa, o zaman bu Co^{++} iyonu varlığına işaret eder; açık mavi renkli çözeltiyse Ni^{++} iyonu varlığına işaret eder.

4.a) Grup III te NH_4OH ile Mg^{++} iyonunun kısmen $Mg(OH)_2$ olarak çökmesi mümkündür. Ancak, ammonyum tuzlarının varlığı OH^- iyonu konsantrasyonunu $Mg(OH)_2$ in çözünürlük çarpımı sabitinin altına düşüreceklerinden çökme beklenmez.

b) NH_4Cl ün varlığı, NH_4OH ile Co^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}, Mn^{++} ve Fe^{++} iyonlarının ortak-iyon etkisiyle çökmesini engeller. Ancak, Co^{++}, Mn^{++} ve Fe^{++} iyonlarının ammonyaklı çözeltileri atmosferik oksijenle etkileşim sonucu çözünür olmayan yüksek oksidasyon halli çökeleklerin oluşmasına neden olur.

c) $NH_4Cl + NH_4OH$ in ilavesinden sonra H_2S ilavesi, Co^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}, Mn^{++}, Fe^{++} ve Fe^{+++} iyonlarının sülfürler olarak ve Al^{+++} ile Cr^{+++} iyonlarının hidroksitler olarak çökmesiyle sonuçlanır.

d) Ammonyum klorür kolloidal partiküllerin koagülantı olarak hareket eder.

5. H_2S, NH_4OH ile $(NH_4)_2S$ vermek üzere reaksiyona girer.

6. CoS ve NiS ün çözünürlüğünü azaltmak için bu sülfürleri birkaç dakika ısıtarak tutmak gerekir yoksa CoS seyreltik HCl içinde çözünürleşme eğilimindedir ki bu Fe^{+++} ve Mn^{++} iyonları ile ilgili hatalı sonuçlara varılmasına neden olur.

7. Bu grubun sülfürleri kolayca atmosferik oksidasyonla sülfatlara dönüşür. Bu sülfatlar çözünür olduklarından grup çöktürmesi tam olmaz ve süzüntüdeki SO_4^{--} iyonu varlığı Grup IV katyonlarının kısmi çökmesiyle sonuçlanır.

8. Eğer süzüntü koyu kahverengi ise bu NiS ün kolloidal süspansiyon oluşturduğunu gösterir. Başlangıçta eğer fazla NH_4OH ilave edilmişse mavi renkse $Ni(NH_3)_6^{++}$ iyonu oluşması nikelin varlığına işaret eder.

9. Taze çöktürülmüş açık pembe MnS hızla kahverenkli mangan diokside, okside olur.

10. Nikel sülfür ve kobalt sülfür soğuk HCl da bile bu konsantrasyonda yavaş yavaş çözünür. Ayrıca bir kısım demir sülfür, sülfür tarafından hapsedildiğinden asid bunun üzerinde etken olmayabilir. Bu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

durumda ayırım iyi olmayabilir. Karışım kuvvetle çalkalanarak asid ile çökelek arasında temas arttırılmalıdır.

11. Eğer H_2S uzaklaştırılmışsa, çözelti alkalin yapıldığında tekrar çökme olabilir.

12. NaOH berrak ve silikatlardan ari olmalıdır. Yoksa Al^{+++} iyonunun konformasyon testleri hatalı sonuçlar çıkarılmasına neden olur.

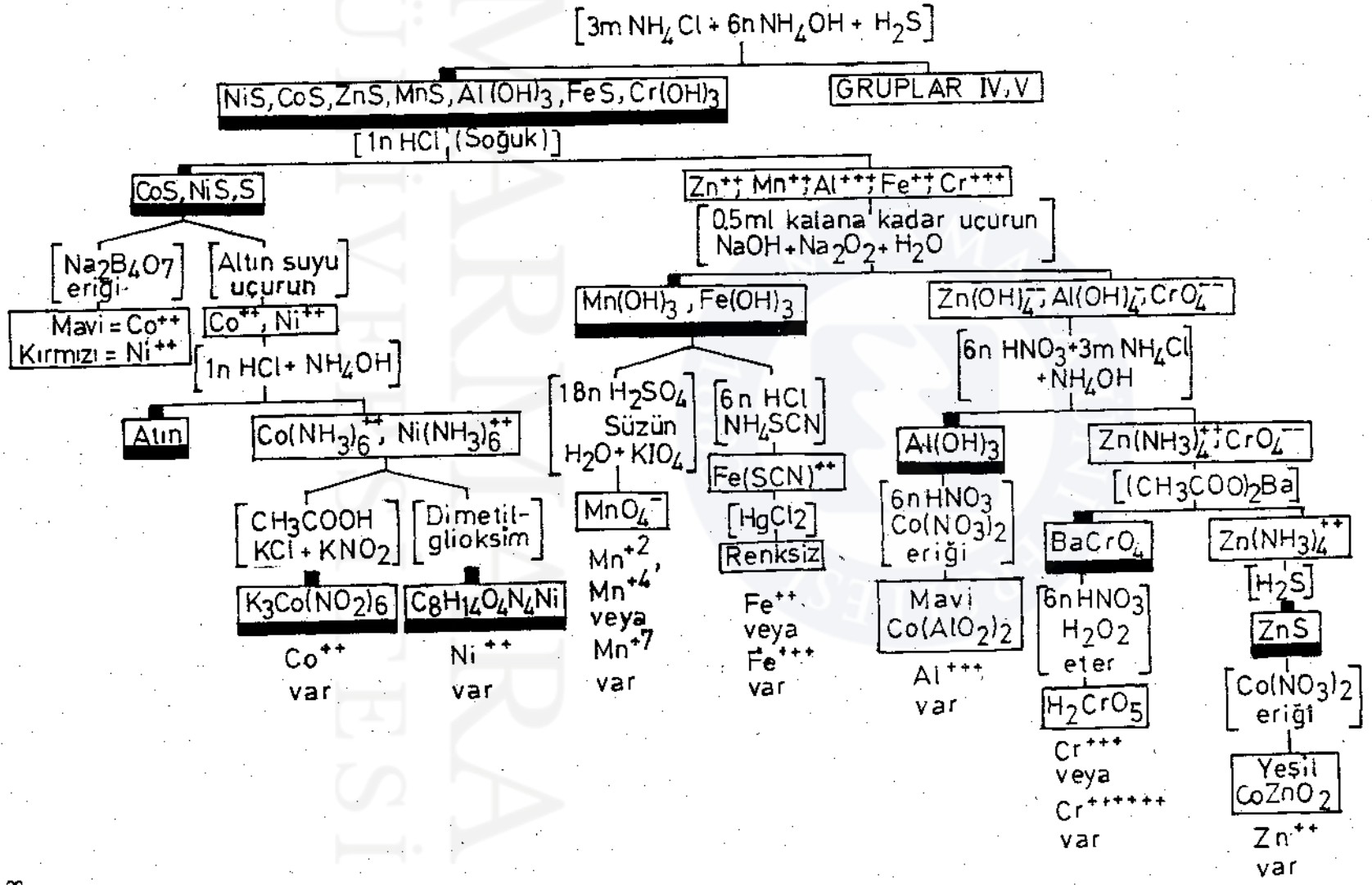
13. Karışım soğutulmalıdır yoksa Na_2O_2 in aksiyonu tehlikeli olacak kadar şiddetli olur.

14. Sodyum peroksid güçlü bir oksidanttır. Su ile reaksiyona girerek oksijen çıkışını sağlar. Reaktifi karışım ile maksimum temasa getirebilmek için Na_2O_2 azar azar ve sürekli karıştırarak ilave edilir. Na_2O_2 in demir, aluminyum ve silikon içermediğini tayin için kör deneyler yapılmalıdır.

15. Kaynatma oksidasyonun tamamlanmasında yardımcı olur, kullanılmayan peroksidin parçalanmasını sağlar ve mangan ile demirin flokülasyonuna yardımcı olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

GRUP III
AKIM ŞEMASI



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.6.12. NİKEL ALTGRUBU ANALİZ YÖNTEMİNİN BLOK ÖZETİ

Çökelek: NiS, CoS ve S. Bor bilyesi [1] yapıp az miktar çökeleği test edin. Mavi bilye Ca^{++} iyonu varlığının pozitif testidir. Kahverengi bilye Ni^{++} iyonu varlığını gösterir. Ancak ***pozitif sonuç*** olarak bakılması gerekir zira birçok interferans olabilir.

Çökeleğin geri kalan kısmını porselen krozeye koyun 1 damla 16N HNO_3 ve 3 damla 12N HCl ilave edin. Kaynatın, hemen hemen kuruyuncaya kadar uçurun [2] sonra 1 damla 6N HCl ve 4 damla su ilave edin ve 6N NH_4OH ile bazik yapın. Karışımı santrifujlayın ve süzüntüyü başka bir tüpe alın.

Çökelek: $S + Fe(OH)_3$ atın.	**Süzüntü:** $Co(NH_3)_6^{++}$, $Ni(NH_3)_6^{++}$. Süzüntüyü iki kısma ayırın.	
	Kısım 1: 1 damla CH_3COOH 50 mg katı KCl ve 2 damla KNO_2 ilave edin. Hafif ısıtın. Sarı çökelek[3] $K_3Co(NO_2)_6$, Co^{++} iyonu varlığını ispatlar.	**Kısım 2:** 2 damla dimetilglioksim[4] çözeltisi ilave edin kırmızı çökelek Nikel dimetilglioksimat, Ni^{++} iyonu varlığını ispatlar.

I.6.13 NİKEL ALTGRUBU ANALİZİ ÜZERİNE NOTLAR

1. Bor ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) bilyesi hazırlamak için 5 cm lik platin telin bir ucunu tutacak olarak 10 cm uzunluğundaki bir cam tüple kapatın. Telin diğer ucunda 1-2 mm lik bir halka yapın. Teli derişik HCl aside batırıp ısıtma işlemini birkaç kere yaparak tel alevde sarı renk vermiyene kadar, temizleyin. Teli kızdırın ve kızgınken katı bora batırıp bunu okside edici alevin üst kısmında eritin. Bu işlemi telin ucundaki halkada ince, temiz bir bor filmi oluşana kadar tekrarlayın. Bor'un hidrasyon suyu alevdeki erime işlemi esnasında tamamen uzaklaştırılmalıdır. Bu bileşik NiO, CoO gibi metalik oksidlerle ısıtıldıklarında akım (flux) oluşturur ve oluşan maddelerin formülü $Na_2Ni(BO_2)_4$ ve $Na_2Co(BO_2)_4$ olur.

Bu çift tuzların çoğunun karakteristik rengi vardır. Nikelin ki kırmızımsı kahverengi ve kobaltınki ise mavidir. Şayet hazırlanan bilye çok kalın olursa, renk çok yoğun olur ve tanımlanması güçtür. Bu testle NiS ve CoS okside edici alevde ısıtıldıklarında oksidlerine dönüşürler.

2. NiS ve CoS, HCl da yavaş yavaş çözünürleşmelerine rağmen kral suyu gibi kuvvetli okside edici ajanlar içinde daha çabuk çözeltiye geçerler. Kral suyu aynı zamanda Fe^{++} iyonunu Fe^{+++} iyonuna okside eder. Karışım bütün serbest klorun uçurulması için az bir hacim kalana dek kaynatılır. Bu aynı zamanda nötralizasyon için gerekli NH_4OH miktarını azaltır. Bu da çözeltinin hacmini küçültür.

3. Potasyum kobalt nitrit $K_3Co(NO_2)_6$ sadece nötral çözelti veya çok hafif asid çözeltilerinde çöker. Tam nötral çözelti sağlamak çok güçtür bu sepeble daha kuvvetli bir asidten ziyade zayıf asid olan asetik asid kullanılır.

4. Dimetilglioksim organik bir bileşik olup $(CH_3)_2C_2(NOH)_2$ sadece alkalin veya nötral veya çok hafif asidik çözeltilerde Ni^{++} iyonu ile Nikel dimetilglioksimat oluşturmak üzere reaksiyona girer. $C_8H_{14}O_4N_4Ni$.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.6.14. DEMİR ALTGRUBUNUN ANALİZ YÖNTEMİNİN BLOK ÖZETİ

Çökelek: $Mn(OH)^{1}_{3}$; $Fe(OH)_3$.Çökeleği birkaç kere sıcak su ile yıkayıp santrifujlayın. Süzüntüyü atın. Çökeleği üçe bölün.

Kısım I. Fe^{+++} için test: Az bir miktar çökeleğe 2 damla 6N HCl koyup, çökeleği çözün ve 2 damla NH_4SCN ilave edin. Koyu kırmızı renk [2] **Fe^{+++} iyonu varlığını ispatlar.**	**Kısım 2. Mn^{++} için test:** Az miktar çökeleğe 10 damla kadar 18N H_2SO_4 ilave edip 2 dakika ısıtın. Santrifujlayın ve süzün. Süzüntüyü eşit hacim su ile seyreltin. 20 mg KIO_4 ilave edip ısıtın Pembe-mor renkli çözelti **Mn^{++} iyonu varlığını ispatlar.**	**Kısım 3. Mn^{++} için test:** Geri kalan çökeleğe[3] , 5 damla derişik H_3PO_4 ve 1 damla 6N HNO_3 ilave edin. 2 dakika kanatın. Santrifujlayın mor renkli çözelti H_2O_2 ilavesi ile veya seyreltmeyle rengini kaybederse **Mn^{++} iyonu var demektir.**

I.6.15. DEMİR ALTGRUBU ÜZERİNE NOTLAR

1. Bu çökelekte yöntemin başında HCl tarafından çözünürleştirilen NiS ve CoS çıkar.

2. Eğer sadece uçuk pembe renk oluşursa ve eğer Co^{++} var bulunmuşsa analiz çok dikkatle tekrar edilmelidir ki uçuk pembe rengin HCl için de çözünen Co^{++} iyonundan değil $Fe(SCN)^{++}$ iyonundan geldiğinden emin olunabilinsin.

3. Mangan $Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_3$ veya MnO_2 halinde olabilir bu Na_2O_2 ile oksidasyonunun derecesine bağlıdır.

I.6.16. ALUMİNYUM ALTGRUBUNUN ANALİZ YÖNTEMİNİN BLOK ÖZETİ

Süzüntü: $Zn(OH)^{-}_{4}$, $Al(OH)^{-}_{4}$ ve CrO^{-}_{4}[1]: Süzüntüyü porselen krozeye alın ve krozeyi 2/3 dolduracak kadar su ilave edip, başlangıç hacmine gelene kadar kaynatın (Bu peroksid kalıntılarının tamamının uzaklaşmasını sağlar. Yoksa HNO_3 ilavesiyle H_2CrO_5 oluşur ve bu parçalanarak Cr^{+++} oluşturur ki bu da Al^{+++} tayinini engeller). Çözeltiyi 6N HNO_3 ile belli belirsiz asidik yapın. 5 damla NH_4Cl[2] ilave edin ve sonra 3 ml 6N NH_4OH ilavesiyle çözeltiyi bazik yapın. Kaynatıp[3] santrifujlayın ve süzüntüyü başka bir tüpe alın.

Çökelek 1: $Al(OH)_3$[4] Çökeleği birkaç kez sıcak su ile yıkayın. Yarısını 1 damla 6N HCl ile çözüp 3 damla "aluminon" ilave edin 2 dakika bekletip santrifujlayın ve çökeleği atın (silisik asid) Süzüntüye 3 damla NH_4OH ve 1 damla $(NH_4)_2CO_3$ ilave edin kırmızı çökelek [5] oluşursa **Al^{+++} var demektir.**	**Süzüntü 2**[6]: $Zn(NH_3)^{++}_{4}$, CrO^{--}_{4}. Çözeltiyi kaynatın ve sonra 2 damla Baryum asetat ilave edin. Santrifujlayın ve süzüntüyü başka bir tüpe alın.	
	Çökelek 2: $BaCrO_4$ ve $BaSO^{7}_{4}$. Çökeleği 2 damla 6N HNO_3 içinde çözün. 3 damla H_2O_2 ve 5 damla eter olan bir tüpe bunu damla damla çalkalayarak ilave edin. Eter fazında mavi renk oluşur ve çabucak yok olur. **Cr^{+++} varlığı ispatlanmış olur.**	**Süzüntü 3:** $Zn(NH_3)^{++}_{4}$. Tiyoasetamid ile muamele edin. beyaz ZnS çökeleği **Zn^{++} varlığını ispatlar.**

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.6.17. ALUMİNYUM ALTGRUBU ANALİZİ ÜZERİNE NOTLAR

1. Sarı çözelti CrO_4^{--} iyonu varlığına işaret eder.

2. NH_4Cl, $Al(OH)_3$ ün çözünürlüğünü en düşük seviyeye indirecek OH^- iyonu konsantrasyonunu sağlar.

3. Kaynatma $Al(OH)_3$ i koagüle eder.

4. Demir ve aluminyum altgruplarını ayırmada kullanılan NaOH ve Na_2O_2 da silikat varsa bu beyaz silisik asid olarak çöker. Al^{+++} iyonu için ek bir test yapılması tavsiye edilir. $Al(OH)_3$, HCl içinde çözünürdür, halbuki $SiO_2 . x H_2O$ çözünür değildir.

5. Aluminyum hidroksit "aluminon" gibi boyaları kolayca adborblar halbuki silikon dioksid bunu yapmaz.

6. Eğer kayda değer miktarda CrO_4^{--} iyonu varsa çözelti açık sarı renkli olur.

7. Na_2O_2 muamelesinden evvel şayet S^{--} iyonu varsa bu peroksit tarafından SO_4^{--} iyonuna dönüştürülür. Bu da Ba^{++} iyonu ilavesiyle çözünür olmayan $BaSO_4$ olarak çöktürülür.

I.6.18. GİRİŞİMDE BULUNAN ANYONLARIN VARLIĞINDA UYGULANACAK GRUP III KATYONLARI YÖNTEMİ

Bazı anyonlar, özellikle, fosfatlar, okzalatlar, tartaratlara ve boratlar normal Grup III katyon analiziyle girişimde bulunurlar. Bu sebeple de Grup II süzüntüsünün bu anyonlar için kontrol edilmesi gerekir ve şayet var oldukları görülürse ya bunlar uzaklaştırılmalı ya da yöntem modifiye edilmelidir.

NOT: Fosfat ve okzalat iyonları girişimde bulunurlar zira bunlar Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++} ve Mg^{++} iyonlarıyla Grup III te fosfatlar ve okzalatlar olarak çökerler, böylecede grup ayrılmasını engellerler. Tartarat iyonları $Al(OH)_3$ ve $Cr(OH)_3$ in Grup III te çökmesiyle girişimde bulunurlar. Borat iyonları ise alkali boratların dışında bütün boratların su içinde çözünür olmayışı nedeniyle girişimde bulunurlar.

Fosfat İyonları için Test: H_2S den arındırılmış Grup II süzüntüsünden 4 damlaya 1 ml derişik HNO_3 ilave edip 1-2 dakika kaynatın. 2 Dakika beklettikten sonra eşit hacimde $(NH_4)_2MoO_4$ çözeltisi ilave edin. Eğer sarı renkli $(NH_4)_3PO_4 . 12MoO_3$ çökeleği oluşursa, fosfor iyonu olduğuna işaret eder.

Okzalat ve Tartarat İyonları için Test: H_2S den arındırılmış Grup II süzüntüsünden 5 damlaya, 5-7 damla 1.5 M Na_2CO_3 çözeltisinden ilave edip kaynatın. Soğuttuktan sonra karışımı santrifujlayın ve çözeltiyi süzerek başka bir tüpe alın. Süzüntüyü 6N H_2SO_4 ile asidlendirip porselen buharlaştırma kabında uçurun - üç dört damla kalana kadar- 1 damla 0.01 M $KMnO_4$ damlatıp yavaşça ısıtın. Eğer permanganat rengini kaybederse o zaman ya okzalat, ya tartarat ya da her ikiside var demektir.

Borat İyonu için Test: HCl asid ile asidlendirilmiş Grup II süzüntüsüne bir parça turnusol kağıdı batırın. Eğer borat iyonu varsa turnusol kağıdı kırmızıya döner. Kağıt NH_4OH ile nemlendirildiğinde maviye dönmelidir. Ayrıca Grup İyonları analiz yöntemindeki borat testini yapın.

Fosfotların varlığında Uygulanacak Yöntem: Grup II süzüntüsünden 4 damla alarak aşağıdaki demir testini yapın: 1 damla derişik HNO_3 ilave edip çözeltiyi birkaç dakika kaynatın, oda sıcaklığına getirip 1 damla $K_4Fe(CN)_6$ ilave edin. Mavi çökeleğin oluşması Fe^{+++} iyonunun varlığını ispatlar. Demir testi bu noktada yapılmalıdır zira bundan sonra aşağıdaki yöntemde reaktif olarak kullanılacaktır.

H_2S den arınmış Grup II süzüntüsü derişik NH_4OH ile belli belirsiz alkalin yapılır ve sonra seyreltik HCl ile belli belirsiz asidik yapılır ve 5 damla 3M CH_3COONH_4, 5 damla da glasiel asetik asid ilave edilir. Çözelti asetik asid ilave edildiğinde kırmızımsı kahverengine dönmezse, PO_4^{---} iyonunu çöktürecek kadar Fe^{+++} iyonu olmadığına işaret eder. Bu durumda çözeltiye kırmızı - kahverengi oluşana dek $FeCl_3$ ilave edilmelidir. Çözeltiyi 2 ml ye seyreltin, kaynatın, karışımı santrifujlayın ve süzüntüyü temiz bir tüpe alın. Süzüntü artık normal Grup III yöntemine göre analiz edilir zira artık PO_4^{---} iyonundan arınmıştır.

Çökelek $FePO_4$, $CrPO_4$, $AlPO_4$ ve $Fe(OH)_2C_2H_3O_2$ içerir. Grup IV fosfatları seyreltik asid içinde çözünürdür. Çökeleği seyreltik HCl içinde çözün. Bu noktadan sonra çözeltiyi Ni Altgrubu diğer gruplardan ayrıldığında elde edilen süzüntü gibi analiz edin.

Okzalat veya Tartaratların varlığında uygulanacak yöntem: H_2S den arınmış Grup II süzüntüsüne 5 damla derişik H_2SO_4 ve 10 damla

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

derişik HNO_3 ilave edin. Yoğun SO_3 dumanları çıkana kadar uçurun. Organik bir madde olan okzalatlar ve tartaratlar bu muameleyle parçalanarak uçucu hale geçerler. Eğer bu anyonlar fazla miktarda varsa 10 damla daha derişik HNO_3 ilave ederek çözeltiyi yoğun SO_3 dumanları çıkana kadar kaynatın. Çözeltiyi soğutun, dikkatle 10 damla su ilave edin, 6N NaOH ile nötralize edin ve 15 - 20 damla 1.5M Na_2CO_3 çözeltisinden ilave edip çözeltiyi 8-10 dakika kaynatın. Sonra 10 damla daha 1.5M Na_2CO_3 ilave edin ve birkaç dakika daha kaynatın. Karışımı soğutup santrifujlayın ve süzüntüyü alın. Süzüntü örneğin anyonlarını içerir ve eğer anyon analizi yapılacaksa saklanmalıdır. Çökeleği 10 damla 6N CH_3COOH ilave ederek çözün. Bu çözeltiyi kullanarak normal Grup III analiz yöntemini uygulayın.

Boratların varlığında Uygulanacak Yöntem: Boratlar kantitatif olarak metil boratat'a çevrilmek ve kaynatılarak uçurulmak suretiyle uzaklaştırılabilir (kaynama noktası 65°C dır). Boratların uzaklaştırılması işlemini aşağıdaki gibi yürütün:

Sulu borat çözeltisine (Grup II katyonları süzüntüsü olabilir) litmus kağıdı asid gösterene kadar HCl ilave edin sonra 1 damla seyreltik NaOH ilave edin. Bu çözeltiyi birkaç damla asetik asid ile nötralize edin. Çözeltiyi hemen hemen kuruyana kadar uçurun. Soğutun ve 10 damla metil alkol *(asetonsuz)* ilave edin; hemen hemen kuruyana kadar uçurun. Metil alkol muamelesini 3 kere daha tekrarlayın *(uçurmalar çeker ocak altında yapılmalıdır)* Borat'ın bu muamele ile uzaklaştırılabilmesi gerekir.

Son artığı su ve seyreltik HCl ile çözüp, normal Grup III analizini uygulayın.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.6.19. GRUP III KATYONLARININ REAKSİYONLARININ ÖZETİ

Reaktif	NİKEL ALTGRUBU		DEMİR ALTGRUBU	
	KOBALT, Co^{++}	NİKEL, Ni^{++}	MANGAN, Mn^{++}	DEMİR (II), Fe^{++}
NH_4OH	Bazik Çökelek, ↓mavi ***Çözünür:*** Asidler; reaktif fazlasında $Co(NH_3)_6^{++}$ verir. Oksidasyon sonucu kahverenkli çözeltiye döner. NH_4^+ tuzları varlığında çökelek oluşmaz.	Bazik Çökelek↓, uçuk yeşil. ***Çözünür:*** Asidlerde; reaktif fazlasında yeşil,mavi veya yeşil-mor çözelti verir. NH_4^+ tuzları varlığında çökelek oluşmaz.	$Mn(OH)_2$↓ Beyaz çökelek kahverengine dönüşür. ***Çözünür:*** Asidlerde oksidasyondan evvel NH_4^+ tuzlarında ***Çözünmez:*** reaktif fazlası; NH_4^+ tuzları	$Fe(OH)_2$↓ - Beyaz çökelek yeşil üzerinden kahverengine dönüşür. ***Çözünür:*** asidler; kısmen NH_4^+ tuzlarında ***Çözünmez:*** reaktif fazlası; NH_4^+ tuzları
NaOH	Bazik çökelek↓. mavi (Bak NH_4OH ile reaksiyonlar).	$Ni(OH)_2$↓ Uçuk yeşil çökelek. ***Çözünür:*** Asidler; NH_4OH, NH_4^+ tuzları ***Çözünmez:*** reaktif fazlası	$Mn(OH)_2$ ↓- Beyaz çökelek, kahverengine oksidlenir. (Bak NH_4OH ile reaksiyonlar) Na_2O_2 ile $Mn(OH)_3$ e okside olur.	$Fe(OH)_2$↓ Beyaz çökelek, oksidlenerek yeşil üzerinden kahverengine döner (Bak NH_4OH ile reaksiyonlar) Na_2O_2 ile $Fe(OH)_3$ e dönüşür.
NH_4OH + NH_4Cl + H_2S	CoS↓, siyah çökelek. ***Çözünür:*** taze çökelek seyr. HCl, HNO_3, altın suyu. Hava ile sülfata oksidlenir.	NiS↓ - Siyah çökelek ***Çözünür:*** HNO_3, altın suyu, derişik HCl; çok yavaş olarak, $(NH_4)_2S_2$ ***Çözünmez:*** Seyr. HCl.	MnS↓ - pembe çökelek, hava ile oksidlenerek Mn_2O_3 ve $MnSO_4$ verir. ***Çözünür:*** Seyr. asidler	FeS↓ - Siyah çökelek, hava ile $FeSO_4$ e okside olur. ***Çözünür:*** Seyr. asidler.
$(NH_4)_2CO_3$	Bazik karbonat↓, pembe çökelek ***Çözünür:*** reaktif fazlası.	Bazik karbonat ↓ Yeşil çökelek ***Çözünür:*** reaktif fazlası	$MnCO_3$↓ Beyaz çökelek, hava ile oksidlenerek kahverengine döner ***Çözünür:*** asidler.	$FeCO_3$↓ Beyaz çökelek, hemen $Fe(OH)_3$↓ e okside olur.
$K_4Fe(CN)_6$	$Co_2Fe(CN)_6$↓ -Gri- yeşil çökelek ***Çözünür:*** H_2SO_4 içinde biraz; NH_4OH ***Çözünmez:***HCl; HNO_3.	$Ni_2Fe(CN)_6$ ↓ Gri-beyaz çökelek ***Çözünür:*** NH_4OH; ***Çözünmez:*** asidler	$Mn_2Fe(CN)_6$ ↓- Beyaz çökelek. ***Çözünür:*** HCl ***Çözünmez:*** NH_4^+ tuzlarında	$K_2FeFe(CN)_6$ ↓ - Beyaz çökelek, Hava ile oksidlenerek Prusya mavisi oluşturur. ***Çözünmez:*** asidler
$K_3Fe(CN)_6$	$Co_3(Fe(CN)_6)_2$↓ Kahverengi-kırmızı çökelek. ***Çözünür:*** NH_4OH ***Çözünmez:*** asidler	$Ni_3(Fe(CN)_6)_2$↓ yeşil-sarı çökelek ***Çözünür:*** NH_4OH ***Çözünmez:*** asidler	$Mn_3Fe(CN)_6)_2$ ↓- Kahverengi çökelek ***Çözünmez:*** asidler NH_4OH. Sıcak HCl de parçalanır.	Prusya mavisi ↓ çökelek, koyu mavi ***Çözünmez:*** Seyr. Asidler. Alkali ile parçalanır.
CH_3COOH + KCl + KNO_2	$K_3Co(NO_2)_6$ ↓ -Sarı Çökelek. ***Çözünür:*** Derişik H_2SO_4.	Çökelek oluşmaz.	Çökelek oluşmaz.	Çökelek oluşmaz.
H_3PO_4 + HNO_3	Soğukta Kırmızı çözelti Sıcakta mavi çözelti. Renk H_2O_2 ile giderilmez.	Karakteristik bir renk yoktur.	$MnPO_4$↓ - pembe çökelek. Renk H_2O_2 ile kaybolur.	Karakteristik bir rengi yoktur.
NH_4SCN	$Co(SCN)_4^=$, derişik çözeltileri koyu mavi renkli, Seyr. çözeltileri gül kırmızısı renkli-	Karakteristik bir renk yoktur.	Karakteristik bir rengi yoktur.	Fe^{+++} yoksa karakteristik rengi yoktur.
Dimetil-gloksim	Kahverengi çözelti veya çökelek ***Çözünmez:*** asidler	$C_8H_{14}O_4O_4Ni$ ↓ - Kırmızı çökelek nötral veya alkali çözeltilerden oluşur. ***Çözünür:*** asidler ***Çözünmez:*** NH_4OH	Karakteristik bir rengi yoktur.	Açık - kırmızı çözelti veya çökelek ***Çözünür:*** asidler
Boraks Bilye Testi	Sıcakken veya soğukken okside veya redükleyici alevlerde mavi	Oksidleyici alevde soğukken kırmızı	Oksidleyici alevde soğukken veya sıcakken Mor	Oksidleyici alevde sıcakken sarı-kahve rengi veya kırmızı; soğukken sarı-kahve; redükleyici alevde sıcak veya soğukken renksiz veya uçuk yeşil

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

	ALUMİNYUM ALTGRUBU		
DEMİR (III), Fe^{+++}	**ALUMİNYUM, Al^{+++}**	**KROM, Cr^{+++}**	**ÇİNKO, Zn^{++}**
$Fe(OH)_3\downarrow$ - Kırmızı-Kahve çökelek *Çözünür:* Asidler *Çözünmez:* reaktif fazlası; NH^+_4 tuzları çökelek oluşmasını engellemez.	$Al(OH)_3$ - ↓ Beyaz çökelek. *Çözünür:* asidler; alkali fazlası; kısmen reaktif fazlası; Na_2CO_3. NH^+_4 tuzları çökelek oluşmasını engellemez.	$Cr(OH)_3\downarrow$ - Gri-yeşil gri-mavi çökelek. *Çözünür:* asidler; alkali fazlasında $NaCrO_2$ vererek; kısmen reaktif fazlasında. NH^+_4 tuzları çökelek oluşmasını engellemez.	$Zn(OH)_2\downarrow$ - Beyaz çökelek. *Çözünür:* asidler; NH^+_4 tuzları; alkali fazlası; reaktif fazlasında $Zn(NH_3)^{++}_4$ veya $Zn(NH_3)^{++}_6$ oluşur.
$Fe(OH)_3\downarrow$ Kırmızı kahverenkli çökelek (Bak NH_4OH ile reaksiyonlar) Na_2O_2 ile reaksiyon vermez.	$Al(OH)_3\downarrow$ Beyaz çökelek. *Çözünür:* reaktif fazlası (Bak NH_4OH ile reaksiyonlar) Na_2O_2 ile reaksiyon vermez.	$Cr(OH)_3\downarrow$ - Gri-yeşil, gri-mavi çökelek *Çözünür:* Reaktif fazlası (bak NH_4OH ile reaksiyonlar). $NaCrO_2$. Na_2O_2 ile Na_2CrO_4 ye oksidlenir.	$Zn(OH)_2\downarrow$ - Beyaz çökelek *Çözünür:* reaktif fazlası (Bak NH_4OH ile reaksiyonlar) Na_2O_2 ile reaksiyon olmaz.
$FeS+ S\downarrow$ - siyah çökelek *Çözünür:* Asidler	$Al(OH)_3\downarrow$ - Beyaz çökelek. (Bak NH_4OH ile reaksiyonlar)	$Cr(OH)_3\downarrow$ - Gri-yeşil, gri-mavi çökelek (Bak NH_4OH, ile reaksiyonlar)	$ZnS\downarrow$ - Beyaz çökelek *Çözünür:* Seyr. asidler *Çözünmez:* Alkali; NH_4OH.
$Fe(OH)_3\downarrow$ - Kırmızı kahverengi çökelek. (Bak NH_4OH ile reaksiyonlar)	$Al(OH)_3\downarrow$ - Beyaz çökelek. (Bak NH_4OH ile reaksiyonlar)	$Cr(OH)_3\downarrow$ - Gri-yeşil, gri-mavi çökelek (Bak NH_4OH, ile reaksiyonlar)	Bazik karbonat↓, beyaz çökelek *Çözünür:* reaktif fazlası.
Prusya mavisi ↓ çökelek, koyu mavi. *Çözünür:* Derişik HCl ve H_2SO_4 *Çözünmez:* Seyr. asidler, NH_4OH- alkali içinde parçalanır.	Beyaz Çökelek ↓ Soğuk çözelti içinde yavaş yavaş oluşur, sıcak çözeltiden daha çabuk çöker.	$Cr_4Fe(CN)_6\downarrow$ - Gri-yeşil çökelek *Çözünür:* Seyr. asidler *Çözünmez:* NH_4OH	$Zn_2Fe(CN)_6\downarrow$ - Beyaz çökelek *Çözünür:* NH_4OH *Çözünmez:* Asidler
Çökelek oluşmaz. Kahverengi veya yeşil çözelti oluşur.	Çökelek oluşmaz.	Çökelek oluşmaz.	$Zn_3(Fe(CN)_6)_2\downarrow$ sarı çökelek *Çözünür:* Asidler *Çözünmez:* NH_4OH
Çökelek oluşmaz.	Çökelek oluşmaz.	Çökelek oluşmaz.	Çökelek oluşmaz.
—	—	—	—
$Fe(SCN)^{++}$, kan kırmızısı renkli çözelti, çok hassas bir testtir. Renk $HgCl_2$ ile yok olur.	Karakteristik bir rengi yoktur.	Karakteristik bir rengi yoktur.	Reaksiyon bilinmiyor
Koyu kırmızı çözelti veya çökelek *Çözünür:* asidler	Karakteristik bir rengi yoktur.	Karakteristik bir rengi yoktur.	Karakteristik bir rengi yoktur.
(Bak Fe^{++})	Oksidleyici veya redükleyici alevde sıcak veya soğukken renksiz.	Oksidleyici veya redükleyici alevde soğukken yeşil	Oksidleyici veya redükleyici alevde sıcak veya soğukken renksiz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.7. GRUP IV KATYONLARI

Baryum, Stronsiyum ve Kalsiyum İyonları

(a) Teorik Bilgiler

Baryum, stronsiyum ve kalsiyum periyodik tablonun alkali-toprak metalleri ailesinin üyeleridir. Benzer elektron konfigürasyonuna sahiptirler ve dolayısıyla benzer özellik gösterirler. Magnezyum da aynı aileye aitter ancak hidroksidi daha az baziktir ve karbonatı diğer üç elementinkinden daha çözünürdür. Ancak bazen analitik yöntemlerde bu üç element ile aynı gruba konulur. Beklendiği gibi magnezyum bileşiklerinin özellikleri baryum, stronsiyum ve kalsiyumunkilere benzer. Aşağıdaki tablo da Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++} ve Ba^{++} iyonlarının bazı bileşiklerinin çözünürlükleri verilmiştir. Altı çizili olan bileşik her seride en az çözünür olanı gösterir.

Çözünürlük gram / 100 ml H_2O içinde.

	Hidroksid	Karbonat	Okzalat	Sülfat
Baryum	8.1	2.3×10^{-3}	9.3×10^{-3}	$\underline{2.4 \times 10^{-4}}$
Stronsiyum	1.8	$\underline{1.0 \times 10^{-3}}$	6.6×10^{-3}	1.1×10^{-2}
Kalsiyum	0.15	1.3×10^{-3}	$\underline{8.0 \times 10^{-4}}$	2.1×10^{-1}
Magnezyum	<u>0.0012</u>	1.1×10^{-2}	7.0×10^{-2}	26

Bu grubun iyonları renksizdir ve aynı elektron yüküne yani +2 yüke sahiptir. Hidroksidleriyse kuvvetli bazlardır.

BARYUM: Bu grubun en ağır elementidir ve baryum iyonları çok toksik (zehirleyici) dir. Baryum tuzları ateşte kızdırıldıklarında mavi yeşil renklidir. Baryum sülfat kalitatif analizdeki en az çözünür bileşiklerden birisidir.

STRONSİYUM: Periodik tabloda ki yerinden de bekleneceği üzere stroniyum, kalsiyum ve baryum arasında bir özellik gösterir. Diğer elementlere oranla stronsiyum tabiatta daha az dağılımı olan bir elementtir. Stronsiyum bileşikleri alevde kızdırıldıklarında kırmızı renkli bir alev verir.

KALSİYUM: Bazik toprak (alkalin-earth) elementlerinin tabiatta en yaygın ve çok dağılım gösteren elementidir. En az çözünür olan iki bileşiği karbonat ve okzalattır. Kalsiyum tuzları ateşte kızdırıldıklarında oranj-kırmızı renkli alev verirler.

Bu iyonların Ayrılmaları: Kalsiyum, stronsiyum ve baryum bazik çözeltilerde çözünür olmayan karbonatları oluşturur. Bu özellik bu grubun ayrılmasını sağlar. Magnezyum, NH_4OH in disasiasyonunu engelleyen fazla NH_4^+ iyonu konsantrasyonlarında, hidroksid olarak çökmez zira ortamda magnezyum hidroksidin çözünürlük çarpımı sabitinin altında OH^- iyonu vardır. Aynı nedenlerle magnezyum karbonat ta fazla NH_4^+ iyonu varlığında çökmez.

Aşağıdaki testler, Ba^{++}, Sr^{++} ve Ca^{++} iyonlarının nasıl ayrılarak tanımlanabileceğini göstermektedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.7.I. Ba^{++}, Baryum İyonu **0.3 $Ba(NO_3)_2$, Baryum Nitrat, çözeltisi kullanın.**

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Ba^{++} iyonunun CO_3^{--} iyonu ile reaksiyonu: 5 damla $Ba(NO_3)_2$ çözeltisini 5 damla su ile seyreltin ve karışımı NH_4OH ile hafifçe bazik yapın. Kaynatın ve 3 damla $(NH_4)_2CO_3$ ilave edin. İyice çalkaladıktan sonra santrifujlayın. Çökeleği 2 kere kaynar su ile yıkayın ve yıkama sularını atın.

$$Ba^{++} + CO_3^{--} \rightleftarrows BaCO_3\downarrow$$

NH_4^+ iyonunun asid karakterinden $BaCO_3$ çok yüksek konsantrasyonlu ammonyum tuzlarında kısmen çözünürdür.

$$BaCO_3\downarrow + NH_4^+ \rightleftarrows Ba^{++} + HCO_3^- + NH_3$$

Bu $BaCO_3$ çökeleğini A.2 de kullanmak üzere saklayın.

2. $BaCO_3$ ın reaksiyonu: a) Asetik asid gibi zayıf asidlerde: $BaCO_3$ ın yarısını bir test tüpe alın ve 1 damla sıcak asetik asid, 6 N, damlatın. Çözeltiyi 1 ml ye suyla seyreltip test tüpünü su banyosunda 1 dakika tutun.

$$BaCO_3\downarrow + 2CH_3COOH \rightleftarrows$$
$$Ba^{++} + 2\,CH_3COO^- + H_2O + CO_2\uparrow$$

Oluşan baryum asetatı sonra kullanmak üzere saklayın.

b) Hidroklorik asid gibi kuvvetli asidlerde: Geri kalan $BaCO_3$ a seyreltik HCl asidten çökelek tamamen çözünene kadar ilave edin. Reaksiyonun iyonik denklemlerinin asetik asid ile olanla aynı olduğu görülmüştür.

$$BaCO_3\downarrow + 2\,H^+ \rightleftarrows Ba^{++} + H_2O + CO_2\uparrow$$

Çözeltiyi bir ml ye seyrelterek saklayın.

Bundan sonraki Grup IV katyonlarıyla ilgili analitik yöntemlerde oluşan karbonat çökeleğini çözmede kuvvetli veya zayıf asid tercihi çok önemlidir.

3. Ba^{++} iyonunun CrO_4^{--} iyonu ile reaksiyonu: 5 damla seyreltik 0.1 M $Ba(CH_3COO)_2$ çözeltisini bir tüpe koyun ve 5 damla $BaCl_2$ ü ise başka bir tüpe koyun. Her iki tüpe de 1-2 damla 0.5M $K_2Cr_2O_7$ ilave edin. Her iki tüpün içeriğini de su ile 1 ml ye seyreltin. Her iki tüpü de santrifujlayın. Ba $(CH_3COO)_2$ te çöktürme işleminin daha tam olduğunu göreceksiniz.

Bu iki reaksiyon arasıdaki farklılığı anlayabilmek için $Cr_2O_7^{--}$ iyonunun davranışını gözönüne getirmeniz gerekir.

$$Cr_2O_7^{--} + H_2O \rightleftarrows 2\,CrO_4^{--} + 2\,H^+$$

$$K = \frac{[H^+]^2\,[CrO_4^{--}]^2}{[Cr_2O_7^{--}]}$$

Reaksiyon dengeye gelmeden çok az miktarda sağa doğru gider. Ancak asetat iyonlarının varlığında reaksiyonda oluşan H^+ iyonları asetik asid molekülleri oluşmasıyla uzaklaşır.

$$Cr_2O_7^{--} + H_2O + 2CH_3COO^- \rightleftarrows$$
$$2CrO_4^{--} + 2\,CH_3COOH$$

Daha yüksek konsantrasyonlarda ise CrO_4^{--} iyonu verir bu da zayıf asid iyonları veya asetat iyonu varlığında baryum kromat'ın, bu iyonların yokluğuna oranla daha çok çökmesine neden olur.

$$2\,Ba^{++} + Cr_2O_7^{--} + H_2O \rightleftarrows 2\,BaCrO_4\downarrow + 2\,H^+$$
$$2Ba^{++} + Cr_2O_7^{=} + H_2O + 2CH_3COO^- \rightleftarrows$$
$$2BaCrO_4\downarrow + 2\,CH_3COOH$$

İşbu tartışmadan da anlaşılacağı üzere $BaCO_3$ ı $BaCrO_4$ a çevirmek için asetik asid gibi zayıf asidler çözünür baryum bileşikleri elde etmek için, hidroklorik asid gibi kuvvetli asidler yerine tercih edilmelidir. Kuvvetli asidlerin oluşması halinde H^+ iyonu tamponlayıcı ajanlarla, Sodyum asetat, gibi redüklenmelidir.

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftarrows CH_3COOH$$

Yukarıdaki deneyler potasyum kromat ile tekrarlandıklarında H^+ iyonu konsantrasyonu, aynı olduğu takdirde sonuçlarda yani çöktürmenin tamlığı ikisinde de aynı olur.

$$Ba^{++} + CrO_4^{--} \rightleftarrows BaCrO_4\downarrow$$

B. Konformasyon Reaksiyonu

Alev Testi: A.3. te hazırlanan sarı baryum kromatı filtre kağıdından süzün ve sıcak su ile birkaç kere yıkayın sonra bu çökeleği 3 ml sıcak 6 N HCl ilave ederek çözün ve çözünen maddeyi temiz bir tüpe toplayın. Ba^{++} iyonu varlığını bek alevinde test edin. Sarı-yeşil alev Ba^{++} iyonu varlığını ispat eder. Sarı-yeşil renk hemen görülmeyebilir, başka maddelerin varlığında maskelenmiş olabilir.

C. Ek Reaksiyonlar

1. Ba^{++} iyonunun $SO_4^{=}$ iyonu ile reaksiyonu: Sülfat iyonları Ba^{++} iyonlarıyla beyaz baryum sülfat çökeleğini ($BaSO_4$) oluşturur. Bu çözelti suda ve seyreltik asidlerde çok düşük çözünürlük gösterir.

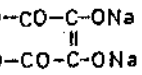
$$Ba^{++} + SO_4^{=} \rightleftarrows BaSO_4\downarrow$$

2. Ba^{++} iyonu ile $C_2O_4^{--}$ iyonunun reaksiyonu: Çözünür okzalat Ba^{++} iyonlarıyla beyaz $BaC_2O_4.H_2O$, çökeleği verir.

$$Ba^{++} + C_2O_4^{--} \rightleftarrows BaC_2O_4\downarrow$$

D. Organik Reaktif ile Reaksiyon

1. Sodium Rodizonat Reaktifi:



Nötral çözeltilerde baryum tuzu rodizonik asid ile kırmızımsı - kahve renginde çökelek verir. Kalsiyum ve magnezyum reaksiyonu bozmaz ama stronsiyum tuzları baryum tuzlarıyla aynı reaksiyonu verir ancak, sadece stronsiyum rodizonat seyreltik HCl içinde çözünür. H_2S ve ammonyum sülfür ile çöken elementlerin ortamda olmaması gerekir. Reaktif Grup IV elementlerini test etmek için kullanılmalıdır.

Nokta Testi: Süzgeç kağıdı şeridi üzerine 1 damla nötral veya belli belirsiz asidik test çözeltisini damlatın ve üstüne 1 damla reaktif damlatın. Kahverengi veya kırmızımsı kahve renkli leke baryum varlığını ispatlar.

Test Hassasiyeti: 0.25 µg Ba dır.

Stronsiyum Varlığında Test: Kırmızımsı kahverengi leke üstüne 0.5N HCl damlatılır. Stronsiyum rodizonat çözünürleşir baryum türevi ise parlak kırmızı renkli tuza dönüşür. Eğer baryum yoksa süzgeç kağıdı üzerindeki leke tamamen yok olur.

Test Hassasiyeti: 0.5 µg Ba (Stronsiyum dan 50 kere daha fazla Ba varken).

I.7.2 Sr^{++}, Stronsiyum İyonu

0.5M $Sr(NO_3)_2$, Stronsiyum Nitrat, çözeltisi kullanın.

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Sr^{++} iyonu ile CO_3^{--} iyonunun reaksiyonları: 5 damla stronsiyum nitratı 5 damla su ile seyreltin. NH_4OH ile belli belirsiz bazik yapıktan sonra kaynatın ve 3 damla, her damladan sonra iyice çalkaladıktan sonra, 1.5M $(NH_4)_2CO_3$ ilave edin. Sonra karışımı santrifujlayıp, çökeleği iki kere sıcak su ile yıkayın ve süzüntüleri atın.

$$Sr^{++} + CO_3^{--} \rightleftarrows SrCO_3\downarrow$$

$SrCO_3$ ü A.2 ve 4 te kullanmak üzere saklayın. (eğer çöktürme işlemi yüksek ammonyum tuzları varlığında yapılırsa çöktürme tam olmaz).

2. $SrCO_3$ ın CH_3COOH ile reaksiyonu: A.1 de hazırlanan stronsiyum karbonatın yarısını 10 damla sıcak asetik asid ile çözünürleştirin. 1 dakika kaynar su banyosunda tutun. $Sr(CH_3COO)_2$ renksiz ve berrak olmalıdır.

$$SrCO_3\downarrow + 2CH_3COOH \rightleftarrows$$
$$2CH_3COO^{-} + H_2O + CO_2\uparrow + Sr^{++}$$

HCl asid gibi kuvvetli asidler için reaksiyon:

$$SrCO_3\downarrow + 2H^+ \rightleftarrows Sr^{++} + H_2O + CO_2\uparrow$$

Bu çözeltiyi sonraki deney için saklayın.

3. Sr^{++} iyonunun CrO_4^{--} ve $Cr_2O_7^{--}$ iyonu ile reaksiyonu: a) 5 damla yukarıda hazırlanan Sr^{++} iyonu çözeltisine birkaç damla $K_2Cr_2O_7$ ilave edin. Stronsiyum kromat çökmesi olmaz.

b) Bu deneyi 0.1 M stronsiyum asetat çözeltisi ile tekrarlayın. Yine stronsiyum kromat çökmesi olmaz.

$SrCrO_4$ çökeleğinin oluşmamasının nedeni CrO_4^{--} iyonunun konsantrasyonunun çok düşük olmasıdır.

$$Cr_2O_7^{=} + H_2O \rightleftarrows 2H^+ + 2CrO_4^{--}$$

c) (b) deki deneyi $K_2Cr_2O_7$ yerine K_2CrO_4 kullanarak tekrarlayın. Eğer sarı stronsiyum kromat hemen çökmezse test tüpünü bir kenarda 20-30 dakika bekletin. Bu sürede çözelti önce bulanıklaşır sonra da çökelek oluşur. Bu çökelek zayıf asetik asid çözeltilerinde bile çözünür.

$$2SrCrO_4\downarrow + 2CH_3COOH \rightleftarrows$$
$$2Sr^{++} + Cr_2O_7^{--} + H_2O + 2CH_3COO^-$$

$K_2Cr_2O_7$ ile Ba^{++} ve Sr^{++} iyonlarının reaksiyonundan elde edilen bu sonuçlardan bu ikisinin ayrılması için basit analitik yöntemimiz bulunmuş olur.

4. Sr^{++} iyonu ile SO_4^{--} iyonunun reaksiyonu: A.1 de elde edilen $SrCO_3$ ın geri kalan yarısını A.2 deki gibi asetik asid içinde çözün ve NH_4OH ile belli belirsiz alkalin yapın. 5 damla $(NH_4)_2SO_4$ ilave edin ve karışımı 1 dakika kaynatın ve hemen santrifujlıyarak çökeleği iki kere sıcak su ile yıkayın.

$$Sr^{++} + SO_4^{--} \rightleftarrows SrSO_4\downarrow$$

$SrSO_4$ ı B de kullanmak üzere saklayın.

Ba^{++} iyonu, Sr^{++} iyonundan kromat olarak $K_2Cr_2O_7$ ile ayrıldığında geri kalan süzüntü Sr^{++} iyonu içerir ve en fazla $Cr_2O_7^{--}$ iyonu yüzünden koyu renklidir. Bundan sonraki basamakta bazik yapıldığından, dengedeki sistemden açıkça görüleceği üzere H^+ iyonlarının nötralleştirilmesi $CrO_4^{=}$ iyonlarının zenginleşmesiyle sonuçlanır. Bu da stronsiyumun diğer bileşiklerinin çökmesini engeller. Bu nedenlerle de Sr^{++} iyonunun $CrO_4^{=}$ iyonundan $SrCO_3$ olarak çöktürülmek sürretiyle ayrılması gerekir. Çöktürülen bu madde tekrar asetik asidle çözünürleşir.

$$Cr_2O_7^{--} + H_2O \rightleftarrows 2H^+ + 2CrO_4^{--}$$

B. Konformasyon Reaksiyonu

Alev Testi: Birkaç damla 12 N HCl asidi $SrSO_4$ (A.4. te elde edilen) a damlatın. Bu çözelti içinde $SrSO_4$ çok az çözünürdür. Asidle ısıtılan bu çökelekten çok az bir kısmını platin halkasına alın ve alev testi uygulayın. Eğer çökelekte kalsiyum yoksa kırmızı renkli flaşlar çıkar, ki bu kırmızı alevler Sr^{++} iyonunun varlığını ispatlar. Eğer iki platin halka varsa kalsiyum ve stronsiyum alev renkleri daha rahatça karşılaştırılabilir.

C. Ek Reaksiyon

1. Stronsiyum Sülfat oluşumu: Çözünür sülfatlar suda hemen hiç çözünür olmıyan beyaz $SrSO_4$ ı çöktürür.

$$Sr^{++} + SO_4^{--} \rightleftarrows SrSO_4\downarrow$$

2. Sodyum İodizonat Reaktifi: Nötral çözeltilerde kırmızımsı kahve renkli stronsiyum rodazonat çöker. Grup IV elementlerine uygulanan bu testte Baryumunda aynı tür reaksiyon verdiği gösterilmişti.

Baryum Varlığında Stronsiyumun Tayini: Baryum ilk önce çözünür olmayan baryum kromata çevrilir. Baryum kromat sodyum rodizonat ile reaksiyon vermez. Halbuki daha çözünür stronsiyum kromat normal şekilde reaksiyon verir.

Örnekte Baryum Yoksa: Nötral test çözeltisinden bir damlayı süzgeç kağıdı şeridine damlatın üzerine 1 damla reaktif damlattığınızda kahverengi-kırmızı renk veya çökelek oluşur.

Test Hassasiyeti: 4 µg Sr dır.

Şayet Örnekte Baryum Varsa: Süzgeç kağıdı şeridini doymuş potasyum kromata daldırıp kurutun. Test çözeltisini bu hazırlanmış süzgeç kağıdı şeridi üzerine damlatın ve 1 dakika sonra nemli nokta üzerine 1 damla reaktif ilave edin kahverengimsi kırmızı leke veya halka oluşur.

Test Hassasiyeti: (Baryumdan 80 kere daha fazla Stronsiyum varlığında) 4 µg Sr dir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Ca^{++} iyonu ile CO_3^{--} iyonunun reaksiyonu: 5 damla $Ca(NO_3)_2$ ı 5 damla su ile seyreltin ve NH_4OH ile belli belirsiz bazik yaptıktan sonra kaynatın. 3 damla 1.5 M $(NH_4)_2CO_3$ ilave edip aşağı yukarı 10 dakika çalkalayın. Karışımı santrifujlayın ve çökeleği kaynak su ile yıkayın ve yıkama sularını atın.

$$Ca^{++} + CO_3^{--} \rightleftarrows CaCO_3\downarrow$$

(Ba^{++} ve Sr^{++} iyonlarının varlığında fazla miktarda ammonyak tuzlarının ilavesi Ca^{++} iyonlarının tamamının $CaCO_3$ olarak çökmesini engeller.) $CaCO_3$ yı A.2 de kullanmak için saklayın.

2. $CaCO_3$ ın CH_3COOH ile reaksiyonu: Daha evvel baryum ve stronsiyum asetatı hazıralamak için kullanılan yöntemle yukarıda hazırlanan $CaCO_3$ ın yarısını kalsiyum asetata çevirin.

$$CaCO_3\downarrow + 2CH_3COOH \rightleftarrows$$

$$Ca^{++} + 2CH_3COO^- + H_2O + CO_2\uparrow$$

Kuvvetli asidlerle reaksiyon ise:

$$CaCO_3\downarrow + 2H^+ \rightleftarrows Ca^{++} + H_2O + CO_2\uparrow$$

Bu çözeltiyi sonraki deneyler için saklayın.

3. Ca^{++} iyonunun CrO_4^{--} ve $Cr_2O_7^{--}$ iyonları ile reaksiyonu : a) 5 damla $Ca(CH_3COO)_2$ a bir kaç damla $K_2Cr_2O_7$ damlatın. Çökelek oluşmadığını göreceksiniz.

b) (a) yı 0.5M $Ca(CH_3COO)_2$ kullanarak ve $K_2Cr_2O_7$ koymadan evvel asetik asid ile asidlendirerek tekrar edin. $CaCrO_4$ bu şartlarda çökmez. Bundan varılacak sonuç CrO_4^{--} iyonunun

$$Cr_2O_7^{--} + H_2O \rightleftarrows 2\,H^+ + 2\,CrO_4^{--}$$

sisteminde $CaCrO_4$ ın çözünürlük çarpımını geçemediğidir.

c) (b) de kullanılan asetik asidi koymadan $K_2Cr_2O_7$ yerine K_2CrO_4 kullanarak tekrar edin. Bu reaksiyonda H^+ iyonu toplanması olmaz ve $CaCrO_4$ eğer Ca^{++} iyonu konsantrasyonu $CaCrO_4$ ün çözünürlük çarpımını geçecek kadar büyükse, çöker.

Ba^{++} iyonu Sr^{++} ve Ca^{++} iyonlarıdan çözünmez $BaCrO_4$ oluşturarak ayrılır. $SrCrO_4$ ve $CaCrO_4$, H^+ iyonu konsantrasyonu sayesinde çözelti içinde kalır. H^+ iyonu konsantrasyonu arttıkça ortamdaki CrO_4^{--} iyonu konsantrasyonu azalır, ve bu şekilde $SrCrO_4$ ve $CaCrO_4$ ın çözünürlük çarpımı sabitelerinin altındaki bu bileşikler çöktürülemez.

4. Ca^{++} iyonunun $C_2O_4^{--}$ iyonu ile reaksiyonu: A.2. de hazırlanan $CaCO_3$ ın geri kalan kısmına 5 damla asetik asid ilave ederek çözün, ve çözeltiyi NH_4OH ile belli belirsiz bazik yapın. 3 damla $(NH_4)_2SO_4$ ilave edip, 1 dakika kaynatın ve sonra santrifuj edin. Oluşan beyaz kalsiyum sülfatı, kaynar su ile birkaç kere yıkayın.

Fazla $K_2Cr_2O_7$ dolayısıyla bulunan renk ilk önce $SrCO_3$ ve $CaCO_3$ çöktürmesiyle uzaklaştırılmalıdır zira $BaCrO_4$ den elde edilen süzüntüye ammonyum hidroksid ilavesi ile oluşan CrO_4^{--} iyonunun varlığı Ca^{++} iyonu tanımlanmasını aynen Sr^{++} iyonunda belirtildiği gibi engeller.

Bu noktaya kadar Sr^{++} ve Ca^{++} iyonlarının tanımlaması yöntemleri aynıdır. Bu durumda Sr^{++} iyonu varlığında $CaSO_4$ ile birleşik olarak görülür. Aslında kalsiyum sülfat suda aşağı yukarı stronsiyum sülfattan yirmi kere daha çözünürdür. CaC_2O_4 çözünürlük çarpımı sabiti ise SrC_2O_4 tan daha azdır.

$$K_{s.p.} = [Ca^{++}]\,[C_2O_4^{--}] = 3.8 \times 10^{-19}$$

$$K_{s.p.} = [Sr^{++}]\,[C_2O_4^{--}] = 1.4 \times 10^{-9}$$

Bu nedenle okzalatla çöktürmede kalsiyum okzalat daha fazla çöker. $CaSO_4$ tan alınan süzüntüyü 1 ml ye seyreltin ve NH_4OH ile bazik yaptıktan sonra kaynatın. Karışım kaynamaya başlayınca 3 damla 0.3 M $(NH_4)_2C_2O_4$ ilave edin. Bir kaç dakika sonra beyaz kalsiyum okzalat çöker.

$$Ca^{++} + C_2O_4^{--} \rightleftarrows CaC_2O_4\downarrow$$

Bu CaC_2O_4 ı. B. de kullanmak üzere saklayın.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

B. Konformasyon Reaksiyonları

1. Alev testi: CaC_2O_4 a bir kaç damla 6 N HCl ilave edin ve aleve tutun. Oranj-kırmızı renk Ca^{++} iyonu varlığını ispatlar.

2. Ca^{++} iyonunun $Fe(CN)_6^{----}$ iyonu ile reaksiyonu: Ca^{++} iyonu içeren bazik çözeltiden 3 damlayı bir test tüpüne alın, 2 damla 3 N NH_4OH ve 5 damla 3 M NH_4Cl ilave edin. Çalkalıyarak iyice karıştırın (bagetle karıştırmayın) Dikkatle 1 ml 0.5 M $K_4Fe(CN)_6$ ilave edin. Bekletince Ca^{++} iyonu ve $Fe(CN)_6^{----}$ iyonu çözeltileri arasında beyaz bir halka oluşur. Bu beyaz halka Ca^{++} iyonu varlığını ispatlar.

$$Ca^{++} + K_4[Fe(CN)_6] \rightleftarrows CaK_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 2K^+$$

Bu testi Ba^{++} ve Sr^{++} iyonları için de tekrarlayın.

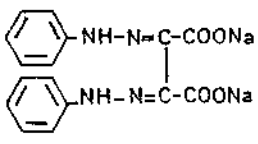
3. Kalsiyum Sülfat Dihidrat (Mikroskop) Testi: Bu test Grup IV te kalsiyum için en iyi konformasyon testidir. Mikroskopla (110 x büyütme) yapılır ve tuzların nitratlar olarak bulunması tercih edilir.

Birkaç damla test çözeltisini saat camı üzerinde su banyosuyla uçurun ve artığı birkaç damla suda çözerek lam üzerine alın. 1 Damla seyreltik H_2SO_4 damlatın. Damlanın çevresinde kristallizasyonun başlaması için lamı su banyosu üzerinde yavaşça ısıtmak gerekebilir. Şayet kalisyum varsa mikroskop altında iğne biçiminde desteler veya uzamış prizmalar görülür.

Not: Baryum ve stronsiyum nitratlar mutlak etil alkolde ve % 83 HNO_3 içinde hemen hemen hiç çözünmezlerken kalsiyum nitrat mutlak alkolde çok, derişik HNO_3 içinde ise oldukça çözünürdür. Sr ve Ca un birbirinden ayrılmasında en iyi yöntem % 83 lük HNO_3 un kullanılmasıdır.

C. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. Sodyum Dihidroksi Tartarat Ozazon Reaktifi:



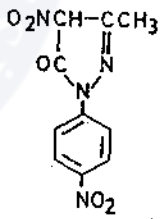
Sarı renkli çok az çözünür kalsiyum tuzu oluşur. Alkali ve ammonyum tuzları haricinde hiçbir metalin ortamda olmaması gerekir. Magnezyum eğer konsantrasyonu kalsiyum konsantrasyonunun on katını geçmezse reaksiyonu bozmaz.

Nokta Testi: 1 Damla nötral test çözeltisini siyah bir saat camına damlatın ve minik bir katı reaktif parçasını bu damlanın üzerine koyun. Reaktif tamamen çözünür. Kalsiyumun varlığı sıvı üzerinde oluşan beyaz film ile anlaşılır. Beklendiğinde ise yoğun beyaz çökelek olarak kalsiyum ayrılır.

Test Hassasiyeti: 0.01 µg Ca dır.

Bu reaktif damıtık su ile çeşme suyunu çabuk olarak ayırmada çok faydalıdır. 1 kısım çeşme suyu ve 30 kısım damıtık su karışmında pozitif test elde edilir.

2. Pikrolonik Asid (1-p-Nitrofenil-3-metil-4-nitro-5-pirazolon) Reaktifi:



Nötral veya asetik asid çözeltilerinde karakteristik dikdörtgen kalsiyum pikrolonat kristalleri oluşur. Stronsiyum ve baryum da çökelek verirler. Ancak bunların kiristallin yapısı farklıdır. Birçok element, bakır, kurşun, toryum, demir, aluminyum, kobalt, nikel ve baryum dahil reaksiyonu bozar.

Nokta Testi: Ilık bir çukur lam üzerine nötral veya asetik asid ile asidlendirilmiş örnekten damlatın ve üzerine doymuş pikrolonik asid ilave edin. Karasteristik dikdörtgen şeklinde kristaller oluşur.

Test Hassasiyeli: Mikroskop altında 0.01 µg (0.01 ml de) dir.

I.7.4. ÖN DENEMELERDEN ÇIKAN SONUÇLAR

1. Ba^{++} iyonu, Sr^{++} ve Ca^{++} iyonlarından (eğer H^+ iyonu konsantrasyonu stronsiyum ve kalsiyumun da kromatlar olarak çökmesini engelliyecek şekilde ayarlanırsa) baryum kromat, $BaCrO_4$, olarak ayrılır.

2. Sr^{++} ve Ca^{++} iyonları, sülfatlarının çözünürlüklerindeki farklılıktan faydalanılmak suretiyle birbirinden ayrılabilir.

3. Ca^{++} iyonu ferrosiyanür testi ile grup IV iyonlarının varlığında bile tanımlanabilir. Ancak Grup I, II ve III bu test uygulanmadan mutlaka uzaklaştırılmalıdır zira, bunlar da $Fe(CN)_6^{----}$ iyonlarıyla çökelek verir.

I.7.5. GRUP IV KATYONLARININ ANALİZ YÖNTEMİNİN BLOK ÖZETİ

Analiz edilecek çözelti grup IV ve V katyonlarından birini veya hepsini içerebilir. Grup III ün ayrılmasından elde edilen Grup IV ve V i içeren süzüntüyü 1 ml kalana kadar buharlaştırın[1]. Çözelti berrak olmalıdır. Eğer değilse santrifujlayarak süzüntüyü alıp çökeleği[2] atın. 3 damlasında Ca^{++} iyonu olup olmadığını Ca^{++} iyonu testlerindeki B. 3 e göre kontrol edin. Geri kalan takriben 1 ml süzüntüye 2 damla NH_4Cl ilave ettikten sonra NH_4OH[3] çözeltisi ile bazikleştirin ve kaynamaya başlayıncaya kadar su banyosunda ısıtın[4]. Hemen 2 damla $(NH_4)_2CO_3$ ilave edin. Reaktifleri iyice çalkalayıp, karışımı santrifujlayın. Çökelek oluşumunun tam olup olmadığını süzüntüye 1 damla daha $(NH_4)_2CO_3$ ilave ederek kontrol edin.

Çökelek 1: $BaCO_3$(beyaz);$SrCO_3$ (beyaz);$CaCO_3$ (beyaz). Çökeleği iki kere sıcak su ile yıkayın. Yıkama sularını atın. Çökeleği bir tüpe alıp 2 damla asetik asid[5] ile çözünürleştirin ve karışımını ısıtın, (bazen daha fazla asetik asid gerekebilir ancak genelde 2 damla yeterlidir). ***DEVAM etmeden NOT'u okuyun.*** Çözeltiyi su ile 3 ml ye seyreltin ve sonra 1 damla $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ilave edin. Karışımı santrifujlayarak süzüntüden çöktürme işleminin tam olup olmadığını kontrol edin. Çöktürme işlemi tamamlanınca karışımı santrifujlayarak süzüntüyü başka bir tüpe alın.

Süzüntü 1: Grup V katyonları, eğer varsa

Çökelek 2. $BaCrO_4$. 3 kere sıcak su ile yıkayın. Santrifujlayıp süzüntüyü atın ve çökeleği 1 damla derişik HCl ile[6] çözünürleştirin ve **Ba^{++} varlığını** alev testi ile (*sarı yeşil alev*) kesinleştirin.

Süzüntü 2. Sr^{++}; Ca^{++} iyonları. Süzüntüyü seyreltik NH_4OH ile bazikleştirip 2 damla $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisi[7] ile tekrar karbonatlar olarak çöktürün. Çökeleği santrifujlayıp süzüntüyü başka tüpe alın ve çökeleği 2 kere yıkayın.

Çökelek 3. $SrCO_3$ ve $CaCO_3$. Çökeleği 2 damla asetik asid ve gerekirse ısıtarak çözünürleştirin. Sonra su ile 1 ye seyreltin ve* 2 damla $(NH_4)_2SO_4$ çözeltisi damlatarak kaynatın. Karışımı santrifujlayıp süzüntüye 1 damla daha ammonyum sülfat ilave ederek çöktürme işleminin tamamlanıp tamamlanmadığını kontrol edin. Tekrar santrifujlayıp süzüntüyü başka bir tüpe alın.

Süzüntü 3. CrO_4^{--} vs. atın.

Çökelek 4. $SrSO_4$ çökeleği.[8] Çökeleyi sıcak su ile birkaç kere yıkayın, yıkama sularını atın. **Sr^{++} varlığını** alev testi ile gösterin[9]. *(Parlak kırmızı alev).*

Süzüntü 4. Ca^{++} iyonları. Çözeltiyi 3 ml ye seyreltin; seyreltik NH_4OH ile belli belirsiz bazik yapın. 2 damla $(NH_4)_2C_2O_4$ damlatın. CaC_2O_4 ı çöktürün[10]. Beyaz çökelek **Ca^{++} varlığını ispatlar.** Ayrıca alev testi uygulayın. *(Oranj-kırmızı alev).*

NOT: Bu grubun analizinde vakit kazanmak için aşağıdaki Ba^{++} iyonu ön testini yapın: 3 damla hazırlanan asetik asid çözeltisinden alıp 10 damlaya seyreltin; 1 damla 1 M CH_3COONH_4 ve 2 damla $K_2Cr_2O_7$ ilave edin. Sarı çökelek oluşursa **Ba^{++} var** demektir. Asetik asidli çözeltisiyle analize verildiği gibi devam edin. Ancak eğer sarı çökelek oluşmazsa, **Ba^{++} yok** demektir ve geri kalan asetik asidli çözelti *(*)* işaretli "çökelek $SrCO_3$, $CaCO_3$" diyen yerden başlanarak analiz edin.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.7.6. GRUP IV KATYONLARININ ANALİZİ ÜZERİNE NOTLAR

1. a) Bu grubun karbonatları seyreltik çözeltilerden yavaş yavaş çökerler. Bu nedenle, artan konsantrasyon bu hızı arttırır.

b) Ammonyum tuzları hidroliz olarak asidik çözeltiler verirler. Sonuç olarak eğer NH_4^+/NH_4OH oranı çok yüksekse, karbonat çökeleklerinin bir kısmı çözünür asid karbonatlarına dönüşür. Fazla ammonyum tuzları uçurma üzerine kristallize olur ve çökelek olarak atılırlar.

c) Bu grupta $Mg(OH)_2$ in kısmî çökmesi NH_4^+ iyonlarınca önlenir.

2. Eğer grup II süzüntüsünden fazla H_2S ve Grup III süzüntüsünden fazla $(NH_4)_2S$ uzaklaştırılmamışsa o zaman S^{--} kısmen hava oksijeniyle SO_4^{--} iyonuna okside olur. Böylece de ufak miktarda Ba^{++} ve Sr^{++} iyonları sülfatlar olarak bulunurlar ve çoğunluğu ammonyum tuzları ve belki de az miktardaki S olarak atılan çökelek içinde atılırlar.

3. Hidroliz yüzünden $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisi HCO_3^- iyonu da içerir.

$$NH_4^+ + CO_3^{--} \rightleftarrows NH_3 + HCO_3^-$$

ve eğer bekletilirse NH_3 ta çözeltiden uçar. NH_3 in fazlasıysa bu reaksiyonu ters yöne iter ve dolayısıyla Grup IV katyonlarının çökmesinin daha tam olmasını sağlar.

4. Şayet hiç çökelti oluşmazsa bunun nedeni bu grubun karbonatlarının süpersature olmaları yani aşırı doymuşluk göstermelerdir. Bu eğilim ısıtma ve karıştırmayla azalır. Çözelti çok kısa zamanda kaynama noktasına getirilmelidir. Uzun sürede ısıtma NH_3 uçmasına neden olur. Bu grup iyonlarından oldukça yüksek bir oran eğer grup süzüntüsünde kalırsa Grup V teki Mg^{++} iyonu testinde hatalı sonuçlara varılmasına sebep olur.

5. Baryum kromat yüksek H^+ iyonu konsantrasyonunda çöktürülmez. Bu nedenle zayıf bir asid olan asetik asid hidroklorik asid gibi kuvvetli bir asid yerine tercih edilir.

6. Klorürler relatif olarak diğer bileşiklere nazaran Bunsen alevinde daha uçucudur.

7. a) Bu yöntemde bundan sonraki etaplar çok ince beyaz çökelek oluşmasıdır ki, çok renkli çözeltilerde farkedilmiyebilir. Tekrar çöktürme santrifugasyon ve süzme renkli CrO_4^{--} iyonunu saf dışı bırakır.

b) Stronsiyum da verilen ön deneylerden de bilindiği gibi, NH_4OH ilavesiyle OH^- ile H^+ iyonlarının nötralizasyonu sonucu CrO_4^{--} iyonu konsantrasyonunu arttırır.

8. a) Eğer Sr^{++} iyonu, $SrSO_4$ olarak uzaklaştırılmamışsa o zaman beyaz SrC_2O_4 olarak, Ca^{++} iyonunun $(NH_4)_2C_2O_4$ ile testinde çökebilir. Ca^{++} ve Sr^{++} un sülfatları ve okzalatlarının çözünürlüklerini mukayese edin.

b) Ca^{++} iyonu, $(NH_4)_2SO_4$ ile $CaSO_4$ olarak derişik çözeltilerden veya bazen de uzun süre bekletilmeyle çöktürülür.

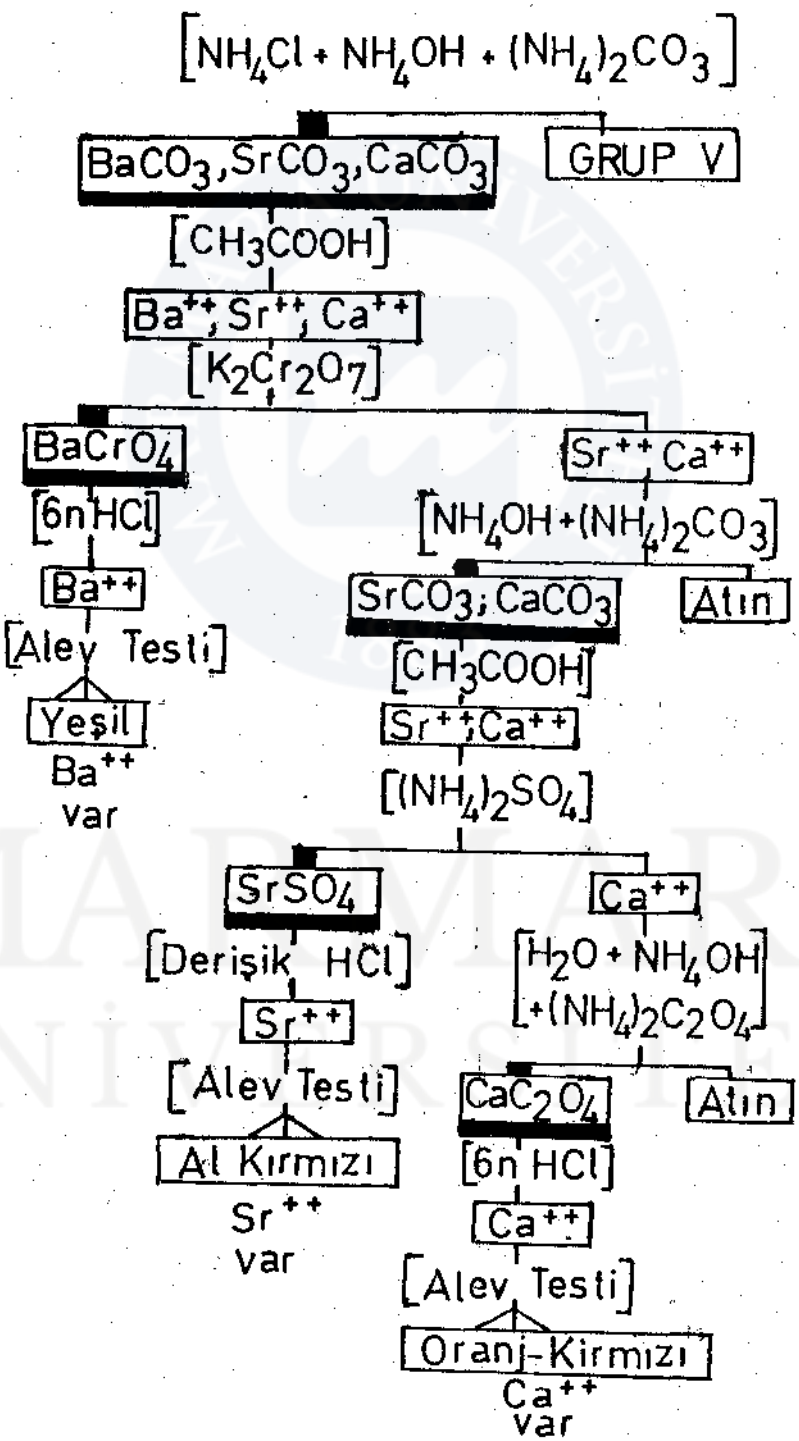
c) Eğer Sr^{++} iyonu yoksa ama yüksek miktarda Ca^{++} iyonu varsa, çökelek beyaz $CaSO_4$ tür ve alev testi gerektirir.

9. Stronsiyum alevinin al rengi çok belirgindir. $SrSO_4$, 12 N HCl içinde fazla çözünür olmamasına rağmen yeterli miktarda klorür oluşturduğundan iyi bir alev testi verir. Kalsiyum alevi bazan stronsiyum aleviyle karıştırılır. Al renkli stronsiyum alevi hemen oluşmaz ve çok uzun süre de kalmaz.

10. Eğer grup çökeleğinde Mg^{++} iyonu varsa bu noktada beyaz MgC_2O_4 olarak ortaya çıkar ve CaC_2O_4 ile karıştırılır. Magnezyum alevi pratikte renksizdir. Kalsiyumun karakteristik alevi hemen oluşur ve kısa sürede yok olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

GRUP IV
AKIM ŞEMASI



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.7.8. GRUP IV KATYONLARININ REAKSİYONLARININ ÖZETİ

REAKTİF	BARYUM Ba^{++}	STRONSİYUM Sr^{++}	KALSİYUM Ca^{++}	MAGNEZYUM Mg^{++}
NH_4OH	CO_2 yokluğunda çökelek oluşmaz	CO_2 yokluğunda çökelek oluşmaz	CO_2 yokluğunda çökelek oluşmaz	$Mg(OH)_2\downarrow$, beyaz çökelek. *Çözünür:* asidler ve NH_4 tuzları
NaOH	$Ba(OH)_2\downarrow$, beyaz çökelek, oldukça derişik çözeltilerden *Çözünür:* derişik asidler, NH_4Cl	$Sr(OH)_2\downarrow$, beyaz çökelek, oldukça derişik çözeltilerden *Çözünür:* seyreltik asidler, NH_4Cl	$Ca(OH)_2\downarrow$, beyaz çökelek, oldukça derişik çözeltilerden *Çözünür:* seyreltik asidler, NH_4Cl	$Mg(OH)_2\downarrow$, beyaz çökelek.. (Bak. NH_4OH ile reaksiyonlar)
$(NH_4)_2CO_3$	$BaCO_3\downarrow$, beyaz çökelek. *Çözünür:* asidler, kısmen NH_4 tuzları	$SrCO_3\downarrow$, beyaz çökelek *Çözünür:* asidler, kısmen NH_4 tuzları	$CaCO_3\downarrow$, beyaz çökelek *Çözünür:* asidler, kısmen NH_4 tuzları	$4MgCO_3.Mg(OH)_2\downarrow$, beyaz çökelek *Çözünür:* asidler, NH_4 tuzları. NH_4 tuzları çökelek oluşmasını engeller.
Na_2CO_3	$BaCO_3\downarrow$, beyaz çökelek	$SrCO_3\downarrow$, beyaz çökelek (Bak $(NH_4)_2CO_3$ ile reaksiyonlar)	$CaCO_3\downarrow$, beyaz çökelek	$MgCO_3\downarrow$, beyaz çökelek, sadece sıcak çözeltiden.
$(NH_4)_2C_2O_4$	$BaC_2O_4\downarrow$, beyaz çökelek *Çözünür:* asidler, NH_4Cl *Çözünmez:* alkaliler	$SrC_2O_4\downarrow$, beyaz çökelek *Çözünür:* asidler.	CaC_2O_4, beyaz çökelek *Çözünür:* asidler. *Çözünmez:* CH_3COOH	$MgC_2O_4\downarrow$, beyaz çökelek *Sadece:* CH_3COOH varlığında çöker.
$NaHPO_4$	$BaHPO_4\downarrow$, beyaz çökelek *Çözünür:* asidler, NH_4 Tuzları	$SrHPO_4\downarrow$, beyaz çökelek *Çözünür:* asidler, NH_4 tuzları	$CaHPO_4\downarrow$, beyaz çökelek *Çözünür:* asidler, NH_4 tuzları	$MgHPO_4\downarrow$, beyaz çökelek *Çözünür:* asidler
K_2CrO_4 veya $K_2Cr_2O_7$	$BaCrO_4\downarrow$, sarı çökelek. *Çözünür:* HCl, HNO_3; kısmen CH_3COOH.	$SrCrO_4\downarrow$, sarı çökelek, sadece derişik çözeltilerden. *Çözünür:* asidler. $K_2Cr_2O_7$ ile çökelek oluşmaz.	$CaCrO_4\downarrow$, sarı çökelek, sadece derişik çözeltilerden. *Çözünür:* asidler.	Çökelek oluşmaz
H_2SO_4 veya Na_2SO_4	$BaSO_4\downarrow$, beyaz çökelek. *Çözünür:* sıcak derişik H_2SO_4; kısmen sıcak Na_2CO_3. *Çözünmez:* diğer asidler	$SrSO_4\downarrow$, beyaz çökelek. *Çözünür:* sıcak derişik H_2SO_4; sıcak Na_2CO_3; kısmen H_2O ve diğer asidler.	$CaSO_4\downarrow$, beyaz çökelek. *Çözünür:* sıcak derişik H_2SO_4; sıcak Na_2CO_3; kısmen H_2O ve diğer asidler	Çökelek oluşmaz
Alev Testi	Sarı-Yeşil	Parlak kırmızı	Turuncu-Kırmızı	Renksiz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.8. GRUP V KATYONLARI

Magnezyum, Potasyum, Ammonyum ve Sodyum İyonları

a) Teorik Bilgiler

Magnezyum, potasyum, ammonyum ve sodyum çözünür katyon grupları denilen grubu oluşturur. Grup I, II, III, IV ü çöktüren şartlar altında çöktürülmezler. Ancak Mg^{++} iyonu kısmen Grup III ve IV de magnezyum hidroksit olarak, şayet NH_4Cl ilave edilmezse çökebilir. Bilinen sodyum, potasyum ve ammonyum bileşiklerinin hepsi çözünür bileşiklerdir ve dolayısiyle bu katyonların grup çöktürücüleri yoktur. Hepsini içeren çözeltilerde tanımlama, herhangi bir ön çöktürerek ayırma yöntemi olmadan yapılmak zorundadır.

MAGNEZYUM: Magnezyum sadece bir oksidasyon halinde, yani +2 halinde bileşikler kurabilir. Hidroksidi $Mg(OH)_2$, daha az çözünür olan bir bileşiğidir. Magnezyum hidroksidin özelliği kuvvetli baz olan kalsiyum hidroksid $Ca(OH)_2$ ile amfoterik berilyum hidroksid, $Be(OH)_2$ arasında bulunmasıdır. Çoğu magnezyum bileşiğinin çözünürlüğü, magnezyum iyonlarının, Mg^{++}; büyüklüğüne atfedilmektedir. Bu magnezyumun kolay hidre edilmesini sağlar. Magnezyum iyonları renksizdir.

SODYUM ve POTASYUM: Sodyum ve potasyum sadece +1 oksidasyon halinde bileşikler kurabilir. Na^+ ve K^+ iyonlarının özelliklerinin çoğu birbirine benzer. Bu benzerlik elektronik konfigurasyonları ve elektrik yüklerinden kaynaklanır. Bu iyonların basit tuzlarının hepsi suda çözünürdür. Bu büyük benzerlik dolayısıyla sodyum ve potasyumun birbirinden ayrılması ve tanımlanmasında kompleks iyonları kullanılır. Bu iki iyon da kloroplatinatlar diye bilinen kompleks tuzları oluştururlar. Potasyum iyonu ile kurulan potasyum kloroplatinat alkolde çökelek verir.

Bazı tuzların volatil yani uçucu oluşları dolayısiyle bu iki iyon, K^+ ve Na^+, ısıtıldıklarında aleve verdikleri renkten tanımlanabilirler. Sodyum iyonu koyu sarı renk verirken potasyum iyonu kırmızı - mor bir renk verir.

AMMONYUM: Ammonyum iyonu, NH_4^+, birçok özellikleri bakımından potasyum iyonuna benzer. Hidroksid iyonlarıyla reaksiyonu sonucu oluşan ammonyak, NH_3, kokusu yüzünden kolayca farkedilir.

Aşağıda verilen testler bu iyonların nasıl tanımlanabileceklerini göstermektedir.

b) Ön Denemeler

I.8.1. Mg^{++}, Magnezyum İyonu — **0.5M $Mg(NO_3)_2$, Magnezyum Nitrat, çözeltisi kullanın.**

A. Çöktürme Reaksiyonları

1. Mg^{++} iyonunun OH^- iyonu ile reaksiyonu: a) Kuvvetli alkalilerle: 5 damla $Mg(NO_3)_2$ çözeltisini bir test tüpüne koyun ve çalkalayarak damla damla 6N NaOH çözeltisinden, karışım alkalin olana kadar ilave edin. Beyaz jelatinli kütle magnezyum hidroksidtir. Su da çözünürlüğü düşüktür (1.2×10^{-3} g/100 ml H_2O)

$$Mg^{++} + 2OH^- \rightleftarrows Mg(OH)_2\downarrow$$

$Mg(OH)_2$ i filtre edin ve süzüntüde çökelek oluşturmasının tam olup olmadığını birkaç damla NaOH ilavesiyle kontrol edin. Bu test negatif çıkmalıdır. Eğer karışım filtre edilmeden alkalin ise ek çökme olmaz.

b) NH_4^+ iyonlarının yokluğunda NH_4OH ile reaksiyonu: a) yı NaOH yerine 6N NH_4OH kullanarak tekrarlayın.

$$Mg^{++} + 2NH_4OH \rightleftarrows Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$$

Oluşan $Mg(OH)_2$ (a) da oluşan ile gözle karşılaştırıldığında $Mg(OH)_2$ oluşumunun NaOH ile oluşan kadar tam olup olmadığına karar verin. Sonra, birkaç damla NaOH ilave edin; çöken $Mg(OH)_2$, Mg^{++} iyonlarının yalnız ammonyak tuzları varlığında ***tam çökmediklerini*** ispatlar. Bunun nedeni aşağıdaki çözünürlük çarpımı teriminden çıkar:

$$K_{s.p.} = [Mg^{++}]\,[OH^-]^2$$

Çöktürme işlemini yapan OH^- iyonu konsantrasonudur. Zayıf olan NH_4OH de oluşan OH^- iyonu

konsantrasyonu, NaOH dan oluşan OH^- iyonu konsantrasyonundan çok daha azdır. Dolayısıyla NaOH reaksiyonu tamamlanmaya iterken, NH_4OH ile bu daha az düzeyde olur ve ortamda serbest Mg^{++} iyonu kalır.

c) NH_4OH ile NH_4^+ iyonları varlığında: (b) yi ilk önce eşit hacimde 6M NH_4Cl ilave ederek tekrarlayın. NH_4^+ iyonu konsantrasyonu NH_4Cl ilavesi ile kafi derecede arturılmış olduğundan NH_4OH in disassiasyonu o derece bastırılır ki $Mg(OH)_2$ çökmesi olmaz.Bu NH_4Cl ün NH_4OH iyonlaşması üzerin etkisi Grup III te Co^{++}, Ni^{++}, Mn^{++} Zn^{++} ve Fe^{++} iyonları üzerinde gözlenmişti. Burada dikkatle not edilmesi gereken husus Grup IV katyonlarıyla ilgili analitik yöntemlerde Mg^{++} iyonu, NH_4Cl ün daima ortamda olması nedeniyle çökmez. NH_4Cl ün varlığı kafi derecede NH_4^+ iyon konsantrasyonu sağladığından OH^- iyon konsantrasyonunu, $Mg(OH)_2$ nin çözünürlük çarpımı sabitesinin altında tutmayı ve altına indirmeyi garantiler.

2. Magnezyum ammonyum fosfat oluşumu: 2 damla $Mg(NO_3)_2$, 10 damla su ile seyreltilir ve 2 damla 6M MH_4Cl ilave edilerek alkalin yapılır ve sonra 2-4 damla daha ilave edilir. 3-4 damla Na_4HPO_4 çözeltisi işbu karışıma damlatılır. Oluşan beyaz çökelek magnezyum ammonyum fosfat bir gece bekletildiğinde kristallenir. Oluşan bu hidratlaşmış bileşik $MgNH_4PO_4 . 6H_2O$ dır. Eğer bu deneyde NH_4Cl ilave edilmemiş olsaydı, oluşacak çökelek $MgNH_4PO_4$ ve $Mg(OH)_2$ in karışımı olurdu:

$$Mg^{++} + HPO_4^{--} + NH_3 \rightleftarrows MgNH_4PO_4\downarrow$$

B. Konformasyon Reaksiyonları

1. Magnezyum ammonyum fosfatın CH_3COOH içinde çözünürlüğü: Seyreltik asetik asid ilavesiyle bu magnezyum ammonyum fosfat çökeleğinin çözünürlüğünü izleyin.

$$MgNH_4PO_4\downarrow + CH_3COOH \rightleftarrows$$

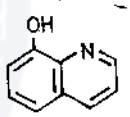
$$Mg^{++} + NH_4^+ + HPO_4^{--} + CH_3COO^-$$

2. $MgCoO_2$ oluşumu: 10 damla $Mg(NO_3)_2$ çözeltisine 1 damla 0.05 M $Co(NO_3)_2$ ilave edin; 6N NH_4OH ile çözeltiyi alkalin yapın ve çökeleği santrifujladıktan sonra süzüntüyü atın. Çökelekten az bir miktarı platin tele sarılmış birkaç aspes lifi üzerine alıp okside edici aleve, sık sık çekip bakarak, tutun. $MgCoO_2$ in pembe rengi Mg^{++} iyonu varlığını ispatlar. Bu oldukça karakteristik bir testtir zira Mg^{++} iyonunu Zn^{++} ve Al^{+++} iyonlarından ayırır.

C. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

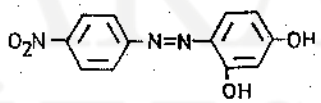
1. Difenil-karbazid Reaktifi ($C_6H_5.NH.NH.CO.NH.NH.C_6H_5$): Magnezyum tuzu çözeltisi ilk önce sodyum hidroksid çözeltisiyle (magnezyum hidroksid çökeleği oluşur) muamele edilir sonra birkaç damla difenilkarbazid reaktifi damlatılır ve çözelti süzülür. Çökelek sıcak damıtık suyla yıkanır. Çökeleğin mor-kırmızı renk aldığı görülür zira ya kompleks tuz oluşmuştur ya da adsorpsiyon - kompleksi oluşmuştur. Grup II ve III metalleri reaksiyonu engeller.

2.8-Hidroksi Kuinolin veya Oksin Reaktifi:



Bir miktar NH_4Cl içeren magnezyum tuzu çözeltisi 1-2 ml reaktifle ve 3-4 ml seyreltik ammonyak çözeltisiyle birlikte kaynama noksatına getirildiğinde sarı kompleks tuz çökeleği $Mg(C_9H_6NO)_2 . 4H_2O$ oluşur. Na ve K haricindeki bütün metaller testi bozar.

3. p-Nitrobenzen-azo-resorsinol (Magneson I) Reaktifi:



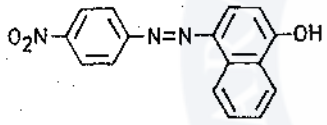
Bu testin temeli boyar madde olan reaktifin alkalin ortamdaki $Mg(OH)_2$ üzerine adsorplanarak mavi bir leke oluşturmasına dayanır. HCl ile hafifçe asidlendirilmiş 2 ml test çözeltisi 1 damla reaktifle ve ortamı hafifçe alkalin yapacak kadar, takriben 2-3 ml, 1N NaOH çözeltisiyle muamele edilir. Mavi çökelek oluşur. Bu makro analizde iyi bir konformasyon testidir ancak, reaktiflerle kör deney yapılması şarttır zira kör deney de mavi renk verebilir. Alkali metalleri dışındaki bütün metaller reaksiyonu bozar. $Mg(OH)_2$

çöktürülmesini engellendiklerinden ammonyum tuzları test hassasiyetini bozar. Bu yüzden test uygulanmadan ortamdan uzaklaştırılmaları gerekir.

Nokta Testi: 1 Damla test çözeltisini çukur lama koyun. 1-2 damla reaktif ilave edin. Çözeltinin kuvvetli alkalin olması gerektiğinden 1 damla da 1N NaOH ilave edin. Mavi magnezyum çökeleği oluşur, veya kırmızımsı mor renkli reaktifin rengi maviye döner. Mukayese için aynı anda damıtık su ile kör deney yapılmalıdır.

Test Hassasiyeti: 0.5 µg Mg dur.

4. p-Nitrobenzen-azo-α-naftol (veya Magneson II) Reaktifi:



Magneson I testine alternatif olarak yapılır. Bu reaktif te Magneson I gibi aynı renk değişimini gösterir. Ancak daha hassas bir testtir (0.2 µg). Ayrıca renklendirme gücü daha az olduğundan kör deney gerekmez.

5. Titan Sarısı Reaktifi: (Clayton Sarısı veya Tiazol Sarısı diye de bilinir). Suda çözünür sarı bir boyadır ve magnezyum hidroksidçe adsorplandığında koyu kırmızı renk veya çökelek verir. Baryum ve kalsiyum reaksiyon vermez ama kırmızı rengi daha da şiddetlendirir. Test uygulanmadan Grup I ve Grup III: aluminyum altgrubu, elementlerinin hepsinin ortamdan uzaklaştırılmış olması gerekir.

Nokta Testi: 1 Damla test çözeltisini çukur lam üzerine damlatın. 1 Damla reaktif ve 1 damla 0.1N NaOH ilave edin. Kırmızı renk veya çökelek oluşur.

Test Hassasiyeti: 1.5 µg Mg dur.

6. Kuinalizarin Reaktifi: Magnezyum tuzlarıyla mavi çökelek veya renk verir. Bu mavi renk reaktifin mavi-mor renginden kolayca ayrılır. Az bir miktar bromürlü su ilavesiyle renk yok olur. *(Berilyumdan farklı olarak).* Alkali toprak metalleri ve aluminyum testi bozar ve bütün Grup I ve Grup III: aluminyum altgrubu, elementlerinin test uygulanmadan uzaklaştırılmış olması gerekir. Fosfatlar ve çok miktarda ammonyum tuzları reaksiyon hassasiyetini düşürür.

Nokta Testi: Çukur lama test çözeltisinden 1 damla damlatın. 2 Damla reaktif ilave edin. Eğer çözelti asidik ise reaktifle sarımsı-kırmızı renk oluşur. Bu durumda renk mor olana kadar 2N NaOH damlatın ve sonra hacmi % 25-%50 artıracak kadar daha NaOH damlatın. Mavi çökelek veya renk oluşur. Damıtık su ile kör deneyi aynı anda yapın. Kör deneyde oluşan renk mavi-mor olacaktır.

Test Hassasiyeti: 0.25 µg Mg dur.

I.8.2. K^+, Potasyum İyonu — **1M KCl, Potasyum Klorür, çözeltisi kullanın.**

A. Konformasyon Reaksiyonu

Alev Testi: Uçucu potasyum bileşikleri veya HCl ile nemlendirilmiş potasyum bileşikleri alevde kırmızı - mor renk verirler. Bu K^+ iyonu varlığını ispatlar.

Eğer, sarı sodyum alevi testi engellerse, alevi mavi kobalt camı arkasından veya Kromalum çözeltisi şişesi arkasından, inceleyin. Bu sodyumun sarı ışığını absorblıyarak filtre görevini yapar. Potasyumun kırmızı - mor rengi ise transmite olur.

B. Ek Reaksiyonlar

1. Potasyum Kloroplatinat oluşumu: Oldukça derişik KCl çözeltileri kloroplatinik asid, H_2PtCl_6 ile reaksiyona sokulduğunda sarı potasyum kloroplatinat K_2PtCl_6 kristalleri çöker.

$$PtCl_6^{-} + 2H^+ \rightleftarrows K_2PtCl_6\downarrow$$

Sodyum kloroplatinat, Na_2PtCl_6, %80 lik alkol içinde çok çözünür olmasına rağmen K_2PtCl_6 çözünür değildir. Bu ayırma yöntemi kolay ancak çok pahalı bir yöntemdir.

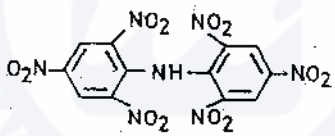
Ammonyum tuzları da benzer reaksiyon verdiğinden örnekte ammonyum tuzları olmaması gerekir.

2. Potasyum Sodyum Kobaltnitrit oluşumu: Sodyum kobaltnitrit, $Na_3Co(NO_2)_6$, çözeltisi, bazen De Koninck reaktifi de denir, sarı potasyum sodyum kobaltnitrit, $K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot H_2O$ kristallerini çöktürür. Aynı reaksiyonu kobalt iyonları reaksiyonu ile karşılaştırın.

$$Na^+ + Co(NO_2)_6^{---} + 2K^+ + H_2O \rightleftarrows K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot H_2O\downarrow$$

C. Organik Reaktifle Reaksiyon

1. Dipikrilamin (veya Heksa nitrodifenil amin) Reaktifi:



- NH grubunun H atomu metallerle sübstitiye edilebilir. Sodyum tuzu suda çözünen dipikrilamin sarı renklidir. Potasyum tuzlarıyla ise dipikrilamin turuncu-kırmızı kristalin çökelek verir. Bu test 80 kere fazla Na ve 130 kere fazla lityum varlığında bile uygulanabilir. Ammonyum tuzları test uygulanmadan uzaklaştırılmalıdır. Magnezyum testi bozmaz.

Nokta Testi: Nötral test çözeltisini süzgeç kağıdı şeridine damlatın ve hemen 1 damla belli belirsiz alkalin reaktif çözeltisinden üzerine damlatın. Turuncu - Kırmızı leke elde edilir. 1-2 damla 2N HCl damlatıldığında lekenin değişmediği görülür.

Test Hassasiyeti: 3 μg K dır.

I.8.3. Na^+, Sodyum İyonu

1M NaCl, Sodyum Klorür, çözeltisi kullanın.

A. Konformasyon Reaksiyonu

Alev Testi: Birkaç saniye sürekli yanan sarı alev, Na^+ iyonu varlığını ispatlar. Na^+ iyonu varlığını ispatlayan teknik kolay olmasına rağmen yüksek hassasiyeti nedeniyle Na^+ iyonunun varlığını eser miktardan fazla olduğunda kesin olarak söylemek güçleşir. Bu nedenle yardımcı yöntem iki tel kullanma ve birine bilinmeyen diğerine ise NaCl ün bilinen bir konsantrasyondaki çözeltisinden koyarak aynı anda yan yana, sarı rengin hem şiddetini hem de süresini dikkatle kaydetmektir.

B. Ek Reaksiyon

1. Sodyum Magnezyum Uranil Asetat oluşumu: 1-2 damla sodyuma 8 damla magnezyum uranil asetat ilave edin; bir dakika iyice çalkalayın. Sodyum mangezyum uranil asetat sarı bir çökelek oluşturur ki bu 2-3 dakikada çöker, $[NaMg(UO_2)_3(CH_3COO)_9]$.

I.8.4. NH_4^+, Ammonyum İyonu

3M NH_4Cl, Ammonyum Klorür, çözeltisi kullanın.

A. Konformasyon Reaksiyonu

NH_4^+ iyonunun OH^- iyonu ile reaksiyonu: İndikatör ve koku testi: 5 damla NaOH i porselen krozeye koyun ve kaynatın. Ateşten çekip, 2-3 damla NH_4Cl damlatın. Krozenin ağzını hemen iç tarafına litmus kağıdı yapıştırılmış bir saat camı ile

kapatın. Eğer kırmızı litmus kağıdı maviye dönerse NH_4^+ iyonu varlığı ispatlanmış olur. NH_3 ın kokusu da bu testte hemen farkedilir.

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_4OH$$
$$NH_4OH + \text{ısı} \rightleftarrows NH_3\uparrow$$

B. Ek Reaksiyonlar

1. Ammonyum kloroplatinat oluşması: Kloroplatinik asid, H_2PtCl_6, NH_4^+ iyonu ile sarı kristaller verir. Ammonyum kloroplatinat, $(NH_4)_2PtCl_6$, çökeleğinin çözünürlüğü, K_2PtCl_6 ile aynıdır.

$$PtCl_6^{--} + 2NH_4^+ \rightleftarrows (NH_4)_2PtCl_6\downarrow$$

$(NH_4)_2PtCl_6$, NH_4^+ iyonunun Na^+ iyonundan ayrılmasını temin eden bir yöntemdir. Zira Na_2PtCl_6, % 80 lik alkolde çözünürken $(NH_4)_2PtCl_6$ çözünmez. Isıtıldığında $(NH_4)_2PtCl_6$ süngerimsi platin oluşturarak parçalanır.

2. Ammonyum Sodyum Kobalt Nitrit Oluşumu: Sodyum Kobalt nitrit ammonyum iyonu ile sarı ammonyum sodyum kobalt nitrit, $(NH_4)_2NaCo(NO_2)_6$, çökeleği verir. K^+ iyonu bu testle aynı tip bir reaksiyon verdiği için reaksiyonu bozar.

$$Na^+ + Co(NO_2)_6^{---} + 2NH_4^+ \rightleftarrows$$
$$(NH_4)_2NaCo(NO_2)_6\downarrow$$

3. Nessler Reaktifi: Kahverengi çökelek veya kahverengi veya sarı renk, ammonyak iyonları konsantrasyonuna göre oluşur. Test çok hassas bir test olup içme suyunda eser miktardaki ammonyağı bile tayin eder. Alkaliler dışındaki bütün metallerin ortamda olmaması gerekir. Kahverengi çökeleğin formülü Britton ve Wilson (1933) tarafından $3HgO.Hg(NH_3)_2I_2$ olarak; Nichols ve Willits (1934) tarafından ise $NH_2Hg_2I_3$ olarak verilmiştir. Nessler reaktifi ise 0.09M potasyum civa iyodür ve 2.5 N potasyum hidroksid olarak tanımlanır.

Nokta Testi: Saat camında 1 damla test çözeltisi ile 1 damla derişik NaOH i karıştırın. Karışımdan mikro bir damlayı süzgeç kağıdı şeridine damlatın ve 1 damla Nessler reaktifinden damlatın. Sarı veya turuncu - kırmızı leke veya halka oluşur.

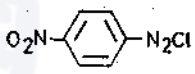
Test Hassasiyeti: 0.3 µg NH_3(0.002 ml de)

C. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

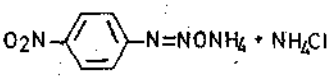
1. Tannik Asid - Gümüş Nitrat Testi: Bu testin temeli tannik asidin (digallik asid glikosidi), gümüş-amin kompleksini, $Ag(NH_3)_2^+$, siyah gümüş metaline redükleme aksiyonuna dayanır. Gümüş ancak NH_3 varlığında çöker, hafifçe asidik ortamdan çökmez.

Nokta Testi: 2 Damla % 5 lik tannik asid çözeltisi ile 2 damla %20 lik $AgNO_3$ çözeltisini karıştırın ve bunu süzgeç kağıdı şeridine tatbik edin. Şeridi ammonyum tuzu ve NaOH çözeltisinin ısıtılmayla elde edilen buhara tutun. Siyah bir leke oluşacaktır. Test hassas bir testtir.

2. p-Nitrobenzen - diazonyum Klorür Reaktifi (Riegler Çözeltisi):



Reaktif ammonyak tuzu ile NaOH varlığında birleştiğinde kırmızı renkli bileşiği oluşturur.



Nokta Testi: 1 Damla nötral veya belli belirsiz asidik test çözeltisini bir lama damlatın. 1 Damla reaktif ve ufak bir granül kalsiyum oksid ilave edin. Kırmızı bölge kalsiyum oksid granülü etrafında oluşur. 1 Damla damıtık suyla kör deneyin aynı zamanda yapılması gerekir.

Test Hassasiyeti: 0.7 µg dır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.8.5. GRUP V KATYONLARININ ANALİZ YÖNTEMİNİN BLOK ÖZETİ

Analiz edilecek çözelti Grup IV katyonlarının herhangi birisini ya da hepsini içerebilir.

NH_4^+ iyonu için Test: [1] 10 damla 6N NaOH yı [2] bir porselen krozeye koyun ve kaynatın. Ateşten çekip içine 5 damla örnekten damlatın. İç tarafına nemlendirilmiş litmus kağıdı yapıştırdığınız bir saat camı ile üstünü hemen kapatın. Kağıt mavi renk verirse örnekte NH_4^+ iyonu var demektir.

Mg^{++}, Na^+ ve K^+ için Testler: IV ncü Gruptan elde edilen süzüntüyü porselen bir krozeye aktırın ve takribi 0.5 ml kalana kadar uçurun. 5 damla $(NH_4)_2SO_4$ ve 5 damla $(NH_4)\,C_2O_4$ damlatın [3], kaynatın ve bir dakika bekletin. Sonra santrifujlayıp süzüntüyü krozeye alın. Çökeleği ise atın. 20 damla HNO_3 ilave edin ve neredeyse kuruyana kadar ateşte uçurun. Karışımı 1 ml su içinde seyreltin ve pipetle 5 damla alıp test tüpüne koyup Mg^{++} testi uygulayın.

Mg^{++} Testi: 5 damla örneğe 3 damla NH_4Cl ilave edin NH_4OH ile karışımı alkalin yapın ve sonra 5-8 damla daha [4] ilave edin. 3-4 damla Na_2HPO_4 ilave edip çalkalayın ve karışımı bekletin. Sonra santrifujlayın. Beyaz çökelek $Mg(NH_4)PO_4$ tır. 1-2 damla CH_3COOH ilave[5] edince çözünürse örnekte **Mg^{++} var demektir.**

Geri kalan süzüntü: 10 damla HNO_3 ilave edin. Çözeltiyi kuruyana kadar uçurun. Hiç duman çıkmayana kadar ısıtın. Krozeyi soğutun ve kalıntıyı 20 damla su +1 damla CH_3COOH ile çözünürleştirin. Bu çözeltiyi 3'e ayırın.

Kısım I. 2 damla derişik HCl [6] ilave edip alev testi yapın. Uzunca süre kalan sarı alev [7], Na^+ varlığını ispatlar. Kırmızı - mor alev, kobalt camı [8] arkasından bakıldığında, **K^+ varlığını** ispatlar.

Kısım II. 8 damla $Mg(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ ilave edin. Karışımı birkaç dakika bekletin. sonra santrifujlayın. İnce parlak sarı kristaller **Na^+ varlığını** ispatlar.

Kısım III. 8 damla $Na_3Co(NO_2)$ çözeltisi ilave edin. Birkaç dakika bekletin. santrifujlayın. İnce sarı çökelek $K_2NaCo(NO_2)_6 \downarrow$ K^+ varlığını gösterir. NH_4^+ iyonları da aynı testi verdiklerinden alev testi de yapılmalıdır ki **K^+ varlığı** ispatlansın.

I.8.6. GRUP V KATYONLARI ANALİZİ ÜZERİNE NOTLAR: 1. NH_4^+ iyonu bu gruba dahil edilmiş olmakla beraber bu iyon için test orijinal örnekten yapılmalıdır zira NH_4^+ iyonu Grup III ve Grup IV ü çöktürmede kullanılır.

2. Ammonyum tuzları alkalilerle aşağıdaki reaksiyona göre tepkime verir:

$$NH_4^+ + OH^- + \text{ısı} \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O$$

Uçan NH_3 litmus kağıdı üzerindeki su da çözünür ve litmus kağıdının rengini değiştirir.

Eğer, NaOH içeren çözelti litmus kağıdına sıçrarsa, test değersizdir ve tekrarlanması gerekir. Uçan NH_3 miktarı çok olmayabilir bu nedenle de krozenin litmus kağıdı ve saat camı ile çok sürratli kapanması gerekir.

3. Grup IV ten kalan eser miktardaki Ba^{++} ve Sr^{++} iyonlarının uzaklaştırılması için bu adım elzemdir. Mg^{++} iyonu varlığı hakkında yanlış sonuçlara varılabilir zira Grup IV karbonatları çok yavaş çöker. Ba^{++} iyonunun sülfat, kalsiyumun sa okzalat olarak çöktürülmesi bunların karbonat olarak çöktürülmesinden daha tamdır.

4. Magnezyum ammonyumfosfat, $Mg(NH_4)PO_4$ ılık suda oldukça çözünürdür ve aşağıdaki denkleme göre hidroliz olur.

$$Mg(NH_4)PO_4 + HOH \rightleftarrows NH_4OH + Mg^{++} + HPO_4^-$$

NH_4OH in fazlası hidroliz derecesini düşürür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

5. Magnezyum ammonyumfosfat, $Mg(NH_4)PO_4$ asetik asid içinde çözünürdür. Halbuki $BaSO_4$, $SrSO_4$ ve CaC_2O_4, eğer varsa, çözünmezler.

6. Fazla HCl sodyum ve potasyum klorürleri oluşturma eğilimindedir. Kaide olarak klorürler diğer bileşiklerin iyonlarına oranla daha uçucu olduklarından daha iyi alev testi verirler.

7. Sodyumun alev testinden sonuç çıkarırken çok dikkatli olunması gerekir. Cam Na^+ iyonu içerdiğinden, uzun zaman cam kaplarda saklanan çözeltilerde pozitif alev testi verebilir. Pozitif alev testi platin tel parmak arasında tutularak ateşe tutulduğunda daha uzun süreli kalır. Orijinal çözeltide alev testi yapma tavsiye edilir.

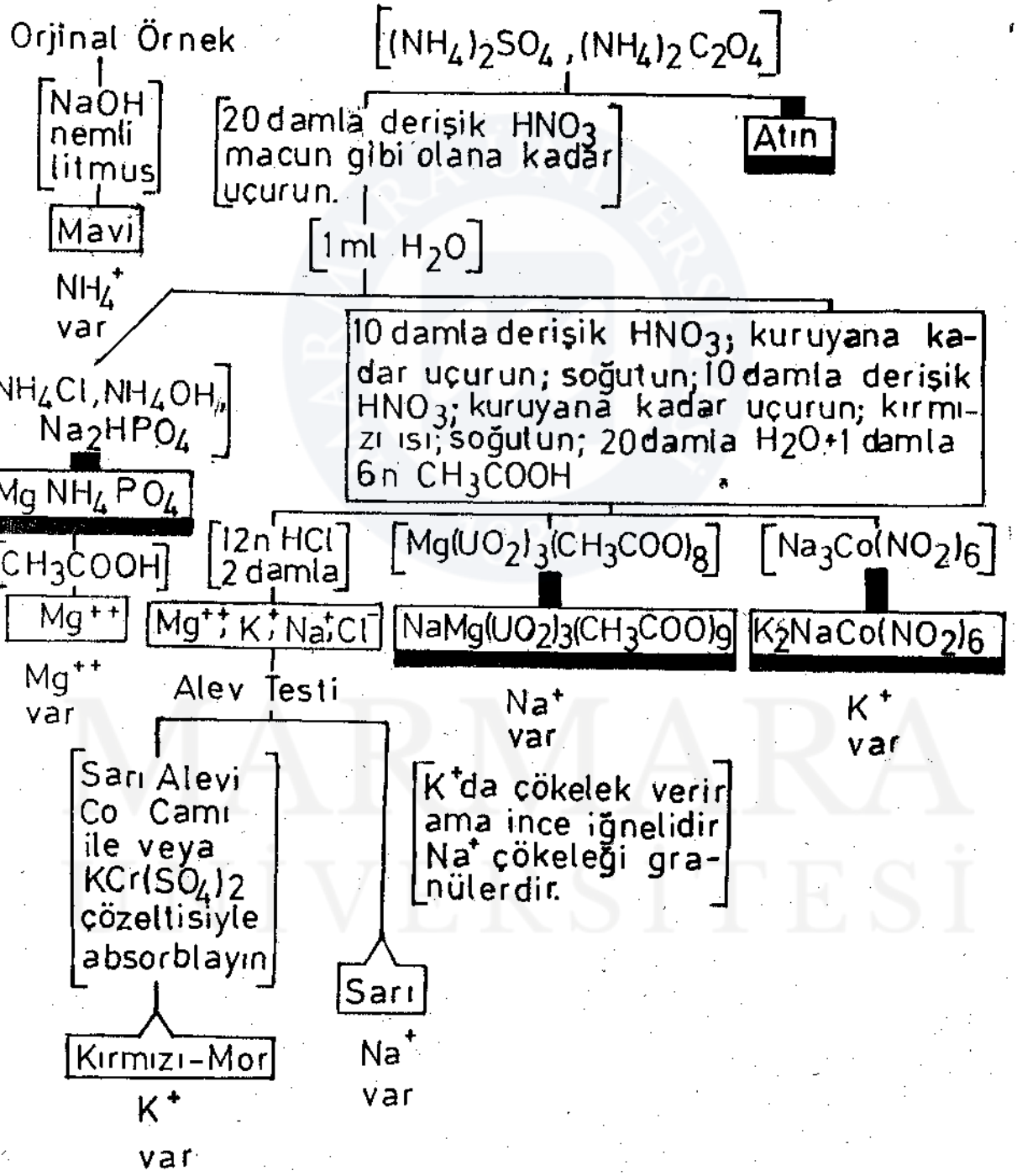
8. Uzun ömürlü sarı sodyum alevi kısa ömürlü kırmızı - mor potasyum alevini kapattığından, sodyum filtre tarafından absorblanmalıdır. Genel olarak orijinal örnek K^+ iyonu varlığını test için kifayetlidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

GRUP V

AKIM ŞEMASI



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.8.8. GRUP V KATYONLARININ REAKSİYONLARININ ÖZETİ

REAKTİF	SODYUM Na^+	POTASYUM K^+	AMMONYUM NH_4^+
Alev Testi	Sarı	Mor	Renksiz
$Na_3Co(NO_2)_6$	Çökelek oluşmaz	$K_2NaCo(NO_2)_6\downarrow$, sarı çökelek.	$(NH_4)_2NaCo(NO_2)_6\downarrow$, sarı çökelek.
$Mg(UO_2)_3(CH_3COO)_8$	$NaMg(UO_2)_3(CH_3COO)_9\downarrow$ sarı çökelek	Çökelek oluşmaz.	Çökelek oluşmaz.
$KSb(OH)_6$	$NaSb(OH)_6\downarrow$, beyaz çökelek,	Çökelek oluşmaz.	Çökelek oluşmaz
H_2PtCl_6	$Na_2PtCl_6\downarrow$, sarı çökelek, oldukça derişik çözeltilerden. *Çözünür:* % 80 alkol	$K_2PtCl_6\downarrow$, sarı çökelek, oldukça derişik çözeltilerden. *Çözünmez:*% 80 alkol	$(NH_4)_2PtCl_6\downarrow$, sarı çökelek, oldukça derişik çözeltilerden. *Çözünmez:*%80 alkol
NaOH	Çökelek oluşmaz	Çökelek oluşmaz.	$NH_3\uparrow$, renksiz. Koku ve kırmızı turnusol kağıdında renk değişmesi ile tanımlanır.
Na_2CO_3 + $HgCl_2$	Karakteristik reaksiyon yoktur.	Karakteristik reaksiyon yoktur.	$Hg(NH_2)Cl\downarrow$, beyaz çökelek. *Çözünür:* asidler, $SnCl_2$ ile gri $Hg\downarrow$ verir.
H_2SiF_6	$Na_2SiF_6\downarrow$, beyaz çökelek, oldukça derişik çözeltilerden.	$K_2SiF_6\downarrow$, beyaz çökelek *Çözünür:* HCl	Çökelek oluşmaz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.9. KATYON ANALİZİ İÇİN GENEL YÖNTEM ÖZETİ

Analize aşağıdaki şartlara göre devam edin.

I. Eğer madde çözelti içindeyse veya sıvı ise:

1.1 damla örneği üzerine saat camı yerleştirdiğiniz ufak bir beherde su banyosu üstünde kuruyana kadar uçurun. Kalıntının karakterini not edin.

2. 5 Damla örneği pH kağıdı ile test edin ve gerekiyorsa 6N HNO_3 ve 6N HCl ile belli belirsiz asidik yapın. Eğer çökelek oluşursa karışımı santrifujlayıp süzüntüyü başka bir tüpe alıp, çökeleği Grup I katyonları için (sayfa 37 daki) verilen yönteme göre analiz edin (Sayfa 38 deki ***Not 4*** e bakın).

3. 5 Damla örneği HCl asid dışında bulunabilecek asidlerin tamamını uçurmak için 1-2 damla kalana kadar uçurun. 1-2 damla 6N HCl ile çözünürleştirilebilinen kalıntının hepsini çözünürleştirin. Karışımı santrifujlayın, süzüntüyü başka bir tüpe alın. Süzüntüyü Grup II katyonları ve diğer gruplar için sayfa verilen yönteme göre analiz edin (Sayfa 38 ***Not 4*** e bakın).

NOT: Eğer örnek 3 te asidlendirme sonucu çökelek oluşacak olursa aşağıdaki yöntemi uygulayın: Altın suyu ilave ederek çözeltiyi kaynatın ve sonra HCl dışındaki bütün asidleri uçurun. Karışımı santrifujlayın süzüntüyü başka bir tüpe alarak Grup II katyonları ve diğer grup katyonları için analiz edin.

II. Eğer madde katı ama metalik görünüşlü değilse:

1. Madde suda çözünür ise: 50 mg örneği 3 ml damıtık suda çözünürleştirin. I.2 ve I.3 teki yöntemi uygulayın.

2. Madde suda tamamen çözünür değilse:

(a) 50 mg örneği 3 ml damıtık suda, suda çözünen kısmını çözünürleştirmek için birkaç dakika ısıtın veya kaynatın. Karışımı santrifujlayın ve süzüntüyü bir tüpe alarak I de verildiği gibi muamele edin. Kalıntıyı ikiye bölün.

b_1) 2 (a) da bölünen kalıntının bir kısmına 6N HCl ilave edip yavaşça ısıtın. Eğer kalıntı çözünmezse 12N HCl ilave edip çözeltiyi kaynatın. Eğer yine kalıntı kalırsa sıvıyı santrifujlayarak alın. Süzüntüyü I.3 teki gibi analiz edin.

b_2) 2 (a) da bölünen kalıntının bir kısmına 6N HNO_3 ilave edin. Çözeltiyi kaynama noktasına getirin. karışımı santrifujlayın. Süzüntüyü I.2 ve I.3 e göre analiz edin. Şayet Grup I elementleri varsa, bunlar Pb^{++} hariç, (b_1) de çökelek verir ama HNO_3 içinde çözünür olabilirler.

c) (b_1) ve (b_2) deki çökelekleri birleştirin. Altın suyu ilave edin ve çözeltiyi kaynama noktasına getirin. Çökeleğin sıcak altın suyunda sindirilmesi için bir saat bırakın, zaman zaman taze altın suyu ilave edin. Süzüntüyü santrifujlayarak alın ve süzüntüyü I.2 ve I.3 e göre muamele edin.

d) Çökeleği 1.5M Na_2CO_3 ile kaynatın (100 mg kadar çökeleği bir behere alın ve 2 ml 1.5M Na_2CO_3 çözeltisi ilave edin ve ağır ağır 4-5 dakika kaynatın. Çökeleği santrifujlayın ve artığı yıkayın. Çözeltiye 6N CH_3COOH ten gaz çıkışı durana kadar ilave edin ve yavaşça birkaç dakika kaynatın. Çözeltiyi çözünür olmayan maddenin anyonları için test edin. Çökeleğe 5 damla 6N CH_3COOH ilave edin, santrifujlayıp, süzün. Çözeltiyi çözünür olmayan maddenin katyonları için test edin); veya çökeleği K_2CO_3 - Na_2CO_3 karışımı ile ergime noktasına getirin (Az bir miktar çökeleğin beş kere fazlası olan eşit miktarda karıştırılmış K_2CO_3 - Na_2CO_3 ile karıştırılıp platin bir krozede ergimesini sağlayın. karışımın eriyerek saydam bir sıvı oluşturmasına özen gösterin. Soğutup tozlaştırın ve kaynar su ile yıkayın. Yıkamaya yıkama suyunda sülfat kalmayana kadar devam edin. Çökelekte baryum, stronsiyum ve kalsiyum karbonatları bulunur ki bunlarda asetik asid içinde çözünerek test edilir.) veya $KHSO_4$ ile ergime noktasına getirin (İyice tozlaştırılmış madde $KHSO_4$ ile ergime noktasına getirilir. ***Oksidler böylece çözünür sülfatlara çevrilerek tanımlanır.)***

III. Eğer madde katı ve metalik görünüşlüyse:

1. Maddenin bir kısmını 6N HNO_3 ile muamele edin. Eğer çökelek kalırsa çözeltiyi santrifujlayarak süzün. Çözeltiyi I.2 ve I.3 e göre muamele edin.

2. Eğer çökelek kalırsa, HCl ilave edip çözeltiyi I.3 e göre muamele edin. Özellikle Sb^{+++} ve Sn^{++++} testlerini uygulayın.

IV. Eğer madde gaz veya gaz çıkışı veriyorsa:

Anyon Analizi Grup "O" kısmına bakın.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM II

ANYONLAR

II.1 GİRİŞ

Metalik elementler bileşik halinde oldukları zaman bir ya da daha fazla ametallerle birleşmiş şekilde bulunurlar. Böylece eğer baryum iyonu bir maddede bulunacak olursa o zaman baryumun mesela baryum sülfür, baryum klorür veya baryum nitrat şeklinde mi bulunduğunun tayini gerekir. Başka bir deyişle baryum iyonunun hangi anyon ile birleşmiş olarak bulunduğunun tayin edilmesi gerekir. katyon aynı zamanda hidroksid veya oksid halinde bulunabilir bu sebeple bu genel bileşik sınıflarının nasıl tanımlanacaklarının da bilinmesi gerekir.

Sistematik analize yaklaşım çözeltilerden geçer, yani madde ilk önce suda çözünürleştirilir ya da uygun reaktif aracılığıyla suda çözünür bileşiklere çevrilir ve sonra da çözelti halinde getirilen bu bileşik suda çözünür reaktiflerle muamele edilir. Maddenin metalik içeriği genellikle katyonlar biçiminde analiz edilir. benzer şekilde ametalik içerik anyonlar şeklinde bilinir. Mangan, arsenik, aluminyum gibi belirli elementler hidroksidleri oluştururlar. Amfoterik hidroksidler olarak bilinen bu bileşikler kullanılan çözücü karakterine göre ya zayıf asidler veya zayıf bazlar olarak hareket edebilirler. Hidroksid eğer amfoterik ise metalik içerik, asid çözeltisinde katyon olarak bulunur ama alkalin çözeltisinde anyon olarak bulunur. Nitrojen hidrojenle birleşik olduğu zaman ammonyum iyonu oluşturduğundan katyon olarak bulunur ama birçok bileşikte anyon komponenti olarak bulunur. Birkaç ametal, sülfür ve karbon gibi, analiz için verilen örneklerde birleşmemiş halde bulunabilir. Ama genel kaide olarak sülfat ve karbonat iyonları şeklinde yani yüklü hale geçmiş durumdadır (suda çözünür hale çevrilirken bu yüklü şekle geçirilmiş olurlar).

Anyonlar katyon analizinde çok miktarda kullanılmalarına rağmen, fosfat ve silikat iyonlarının tayinleri için gerekli provizyonlar katyon yöntemlerinde vardır. Yani eğer bu iki iyon mevcutsa o zaman katyon ayırımında modifikasyon yapmak gerektiği belirtilmiştir. (Katyon Grup III e bakın).

Endüstriyel ürün veya tabii maddelerde rastlanan farklı anyonların sayısı muhtemelen katyonların sayılarından daha azdır.

Daha sık rastlanan anyonlar: **asetat, arsenat, arsenit, borat, bromür, karbonat, klorat, klorür, kromat, siyanür, dikromat, ferrisiyanür, ferrosiyanür, florür, iyodür, nitrat, nitrit, oksalat, permanganat, fosfat, silikat, sülfat, sülfür, sülfosiyanür, tartarat ve tiyosülfat** tır. Özellikle belirgin organik bileşik sınıfında olan önemli bileşikler de sayılabilir ancak bunların analize dahil edilmesi bu dersin sınırlarını aşar.

Anyonlar hakkında belirleyici gözlemler:

Anyon analizi yapılacak örnek hakkında birçok gözlemlerde bulunmak mümkündür. Bu gözlemler hangi anyonların var olduğu hangilerinin yok olduğu hakkında tahminlerde bulunmaya imkan verir. Bu tür gözlemlerin bir kısmı aşağıda verilmiştir.

1. Analiz edilmekte olan maddenin tipi, kaynağı ve farklı çözücülerdeki çözünürlüğü, genellikle bazı anyonların bulunmadığını belirler.

2. Alaşımların özellikleri genellikle bileşimlerinde bulunan metallerin oranlarının yaklaşık miktarını belirtir. Ancak sık sık alaşım gibi görünen maddeler yakından mercekle incelendiklerinden oldukça çok miktarda oksitlenmiş metalik bileşikleri içerdikleri gözlenir.

3. Mineraller, kaide olarak, karbonatlar, sülfatlar, fosfatlar, boratlar, silikatlar, arsenitler, sülfürler, klorürler, oksidler veya hidroksidlerden ve bazan da siyanürlerden oluşur.

4. Amfoterik elementler - özellikle krom, mangan, arsenik, kalay ve antimon- orijinal de anyonlar halinde bulundukları halde katyon analizinde katyonlar olarak tayin edilirler. Çözelti alkalin olduğunda kısmen anyon şeklinde bulunurlar.

5. Organik asid bileşikleri kolayca bir kısım örnek katı olarak ısıtıldığında karbonize olarak yanık kokusu ve bazan da katranlaşmış görünüm verirler.

6. $HgCl_2$, $FeCl_3$, $KMnO_4$ ve K_2CrO_4 gibi bileşikler iyi oksidleyici ajanlar olduklarından kuvvetli redükleyici ajanlarla aynı çözeltide, tiyosülfatlar, sülfitler ve nitritler olarak, gözle görülür bir karşılıklı oksidasyon - redüksiyon olmadan bulunamazlar. H_2S redükleyici bir ajandır ve katyon Grup II katyonlarının çöktürülmesinde elemental sülfüre okside olur, aynı zamanda da demir (III) (ferik) tuzlarını açık yeşil demir (II) (ferrus) tuzlarına, yeşil manganatları ve mor permanganatları neredeyse renksiz mangan tuzlarına; oranj dikromatları ve sarı kromatları yeşil kromik tuzlarına çevirirler.

7. Bir bileşiğin katyon analiz sonuçları hangi anyonların yok olduğunu tayinde yardımcı olur. Özellikle sadece bir basit tuz varsa, mesela eğer analiz edilecek madde suda çözünürse ve gümüş var bulunmuşsa o zaman çözünürlük tablosuna göre bulunabilecek anyonlar: asetat, florür, nitrat ve sülfattır. Eğer orijinal gümüş tuzu suda çözünür değilse o zaman tuz ya arsenit (veya arsenat), borat, karbonat, kromat (veya dikromat), siyanür, nitrit, oksalat, oksid, silikat, sülfür, sülfit veya tartarattır. Ayrıca eğer tuz beyaz renkliyse o zaman gümüşün renkli tuzları elimine olur.

Çözünürlük tablosunun devamlı kullanılması size analiz edilen maddenin içeriği hakkında fikir edinmede büyük fayda sağlıyacaktır.

8. Birçok anyonlar, asid çözeltisi içinde ya uçucu ya da kararsızdır. Sadece alkalin, nötral veya çok hafif asidik çözeltiler içinde bulunabilirler.

9. Katı örnekte iki veya daha fazla bileşik bulunursa analiz tamamlandığında, tabii orijinal maddenin komponentleri yüksek oranda birarada değillerse ve mekanik yolla ayrılamıyorlarsa, genellikle başlangıçta hangi anyon ve katyon çiftlerinin var olduklarını tayin etmek oldukça güçtür.

Anyon Analiz Yöntemi: Anyonların tayinleri için kullanılan genel yöntem, katyonların tayini için kullanılan yöntemden farklıdır. Katyonlarda kesin belli bir yöntem takip edilir ve bu yöntemde birkaç katyon diğerlerinden ayrıldıktan sonra konformasyon deneyleriyle tanımlama yapılır. Benzer biçimde anyonlar da gruplara hemen ayrılabilir. Bazan anyon ayırmaları, çözünürlüğe dayananlar, tamamlanamaz ve hemen hemen daima zaman alıcı ayırmalardır ve dolayısıyla kaide olarak bu tür ayırmalar pratik olmaz. Şanslı olunan husus konformasyon denemeleri yapılırken anyonların birbirlerinin tanımlanmasını engellemeleri katyonlara oranla çok az olur. Anyon analizi, anyonları arbiter gruplara ayırmakla basitleştirilebilir. Analiz edilmekte olan çözeltinin çok az bir kısmına belli sayıda anyonları veya bunların hidrojen bileşiklerini çöktürecek veya uçuracak reakitfin ilavesiyle yapılır. Eğer çökelek oluşmazsa veya çözeltiden gaz çıkışı (gazoz daki gibi) olmazsa grubun diğer üyeleri için herhangi bir test daha yapılmasına gerek yoktur. Çökelek oluşması veya gaz çıkışı olması halindeyse bu anyonlardan bir veya birkaçının olduğu anlaşılır. Hangisinin olduğunun tayini için ise ufak miktardaki ana örnek çözeltisine veya bir örneğin uçurulmasından sonra katıya peşpeşe her anyon için özel test uygulanması gerekir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.2. DEMONSTRASYON DENEYİ

Sık Rastlanan Anyonların Kimyasal Davranışı:

Amaç: Bu deneyin iki amacı vardır:

1) Anyonların spesifik özelliklerinin tayini

2) Anyonların Gruplara ayrılma metodunu bulmak

Yöntem: Anyonlar tek tek farklı reaktiflerle muamele edilir ve herbirinin davranışı kaydedilir. Bu bilgiler de bazı anyonların nasıl gruplara ayrıldıklarını gösterir. Ayrıca, bazı anyonların bu reaktiflerle oluşturdukları bileşiklerle nasıl tanımlandıklarını gösterir. Bu çalışmanın sonuçlarını bir sonraki sayfada verilen tablodaki boş hanelerde işleyin.

Demonstrasyonu uygulayan görevli için:

1) Anyonlar üzerinde HCl ve HNO_3 asidlerinin etkisi tabloda verilmiştir.

2. (1) deki asidlerle gaz vermeyen çözeltilere, $Ba(CH_3COO)_2$ ve $Ca(CH_3COO)_2$ içeren çözeltiden ilave edin.

3. HNO_3 ile gaz vermiyen çözeltilere $AgNO_3$ ilave edin.

4. Bütün anyon çözeltilerine ayrı ayrı $Ba(CH_3COO)_2$ ve $Ca(CH_3COO)_2$ ilave edin.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ANYONLARIN KİMYASAL DAVRANIŞI

Reaktif / Anyon	Kararsız Grup Grup O		Grup I	Grup II	Grup III	Değişik Testler		
	(a) 6N HCl	(b) 3N HNO_3	$Ba(CH_3COO)_2$ + $Ca(CH_3COO)_2$	$AgNO_3$ + Grup O (b) süzüntüsü	Çökelek vermeyen veya uçucu olmayan	$Ba(CH_3COOH)_2$	$Ca(CH_3COO)_2$	$AgNO_3$
$SO_4^{=}$	.....	.....						Beyaz
$CO_3^{=}$	$CO_2\uparrow$	$CO_2\uparrow$						Beyaz
$SO_3^{=}$	$SO_2\uparrow$	$SO_2\uparrow$						Beyaz
$S_2O_3^{=}$	$SO_2\uparrow + S\downarrow$	$SO_2\uparrow + S\downarrow$						Gri-Beyaz
PO_4^{---}	.....	.....						Sarı
$B_4O_7^{=}$	.....	.....						Beyaz
$C_2O_4^{=}$	.....	.....						Beyaz
F^-	.....	.....						.....
$C_4H_4O_6^{=}$	.....	.....						Beyaz
$SiO_3^{=}$	Beyaz	Beyaz						Sarı
$CrO_4^{=}$	.....	.....						Kırm. Kahve
$Cr_2O_7^{=}$	.....	.....						Kırmı
AsO_3^{---}	.....	.....						Sarı
AsO_4^{---}	.....	.....						Kırm-Kahve
Cl^-	.....	.....						Beyaz
Br^-	.....	.....						Sarı-Beyaz
I^-	.....	I_2						Sarı
CN^-	$HCN\uparrow$	$HCN\uparrow$						Beyaz
$S^=$	$H_2S\uparrow$	$H_2S\uparrow+NO\uparrow S\downarrow$						Siyah
NO_2^-	$NO\uparrow+NO_2\uparrow$	$NO\uparrow+NO_2\uparrow$						Beyaz
$Fe(CN)_6^{---}$	.....	.....						Beyaz
$Fe(CN)_6^{--}$	.....	.....						Kırm. Kahve
SCN^-	.....	$NO\uparrow$						Beyaz
NO_3^-	.....	.....						.....
ClO_3^-	.....	.....						.....
CH_3COO^-	.....	.....						.....
MnO_4^-	.....	.....						.....

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.3 ANYON GRUPLARINI AYIRMA YÖNTEMİ VE ÇÖZELTİ VEYA SIVI ÖRNEKTE ANYON ANALİZ YÖNTEMİ İÇİN BLOK ÖZET

Eğer analiz edilecek çözelti içindeyse veya sıvı ise içerdiği anyonları analiz için aşağıdaki analiz yöntemi takip edin.

Analiz edilecek çözeltide aşağıdaki anyonlardan biri veya hepsi bulunabilir: $CO_3^{=}$, $SO_3^{=}$, $S_2O_3^{=}$, CN^-, $S^=$, NO_2^-, CH_3COO^-, $SO_4^{=}$, PO_4^{---}, BO_3^{---}, BO_2^-, $B_4O_7^{=}$, $C_2O_4^{=}$, F^-, $C4H4O_6^{=}$, $SiO_3^{=}$, $CrO_4^{=}$, $Cr_2O_7^{=}$, AsO_3^{---}, AsO_4^{---}, Cl^-, Br^-, I^-, $Fe(CN)_6^{----}$, $Fe(CN)_6^{---}$, SCN^-, NO_3^-, ClO_3^-, MnO_4^-. Analizi yapmak için 6 ml lik çözeltiyi 2 ml lik 3 eşit kısma bölmek gerekir.

Kısım I: Grup O Testi: $CO_3^{=}$, $SO_3^{=}$, $S_2O_3^{=}$, CN^-, $S^=$, NO_2^- ve CH_3COO^-. 2 damla 6N HCl ü 10 damla örneğe (Kısım I) ilave edin ve ısıtın. Gaz çıkışı (hava kabarcıkları) ***(Not 1)*** bir veya daha fazla Grup O anyonunun varlığını ispat eder. İyonların herbiri için özel testleri uygulayın.

Kısım II: Grup I ve II Testi: 1 ml yi porselen krozeye koyun 1 ml Na_2CO_3 ilave edip 2 dakika kaynatın ***(Not 2)*** eğer gerekirse santrifujlayın ve süzüntüyü bir tüpe alın. Süzüntüyü ikiye ayırın (A ve B Kısımları)

Kısım A (Grup I): $SO_4^{=}$, PO_4^{---}, BO_2^- BO_3^{---}, $B_4O_7^{=}$, $C_2O_4^{=}$, F^-, $C_4H_4O_6^{=}$, $SiO_3^{=}$, $CrO_4^{=}$, $Cr_2O_7^{=}$ AsO_3^{---}, AsO_4^{---}. 4 damla süzüntüyü 6N HCl ile asidlendirin ve Grup O anyonlarından tamamen kurtulmak için bu karışımı kaynar su banyosunda 5 dakika tutun. Süzüntüyü NH_4OH ile nötralize edin. Soğutun. 2 damla $Ba(CH_3COO)_2$ + 2 damla $Ca(CH_3COO)_2$ ilave edin. Çökelek Grup I anyonlarının varlığını ispatlar. Geri kalan Kısım A süzüntüsünü Grup I anyonları için verilen spesifik testleri uygulamada kullanın.

Kısım B (Grup II): Cl^-, Br^-, I^-, $Fe(CN)_6^{----}$, $Fe(CN)_6^{---}$, SCN^-. Süzüntünün 4 damlasını 6N HNO_3 ile asidlendirin. Birkaç damla $AgNO_3$ ilave edin. Çökelek Grup II anyonlarının varlığını ispat eder.

Kısım B süzüntüsünün geri kalanını bu grup anyonları için verilen spesifik testleri uygulamada kullanın.

Kısım III: Grup III Testi: MnO_4^-, NO_3^-, ClO_3^- ve CH_3COO^-. Kısım III teki örneği Grup III teki anyonlar için tek tek önc denemelerdeki testlere tabi tutun.

NOT 1: Eğer analiz edilen çözelti asidlendirildiğinde ve ısıtıldığında hava kabarcıkları ve gaz çıkışı varsa o zaman Grup O anyonlarının var olduğu ispatlanmış olur. Ancak bu grupta bulunan birkaç iyonda öylesine zayıf ve yetersiz gaz çıkışı vardır ki hava kabarcıklarının çıkmaması Grup O anyonlarının yok olduğu anlamına gelmez.

NOT 2: Eğer Grup I, II ve III katyonlarının olmadıkları bilinirse Na_2CO_3 muamelesine gerek yoktur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.4. GRUP "O" (UÇUCU GRUP) ANYONLARI

$CO_3^{=}$, $SO_3^{=}$, $S_2O_3^{=}$, CN^-, $S^=$, NO_2^-, CH_3COO^-

a) Teorik Bilgiler

Bu grubun anyonları genellikle uçucu grup olarak isimlendirilir. Zira, bu grup anyonları kolayca asidlerle reaksiyona girerek ***effervesans*** diye bilinen gaz çıkışı ile parçalanırlar.

Ön Denemeler

Bu iyonlardan siyanür iyonu, CN^-, ile çalışılması çok tehlikelidir çünkü reaksiyon asidli ortamda yapıldığında siyanür asidi, HCN (prussik asid) oluşur ki ***çok zehirlidir.***

Aşağıdaki testler her iyonun nasıl tanımlanacağını göstermektedir.

II.4.1. $CO_3^{=}$, Karbonat İyonu (Renksiz)

0.5M Na_2CO_3, Sodyum Karbonat, çözeltisi kullanın.

A. Grup Reaksiyonu

$CO_3^{=}$ İyonunun H^+ İyonu ile Reaksiyonu: Seyreltik asidler CO_2 çıkışı ile $CO_3^{=}$ iyonunu parçalarlar. Bunu göstermek için aşağıda gösterilen gaz jeneratör ve alıcısı hazırlanır.



Gaz Jeneratörü ve Alıcısı

Tüp A bir kıskaç ile spor üzerine sıkıca tutturulur. Tüp B nin içine az bir miktar kireçli su konur. Tüp A nın içine ise 3 damla Na_2CO_3 ile ufak bir parça çinko konur, 3 damla 6N CH_3COOH ilave edilerek takriben 60° kıvrılmış cam tüpünün Tüp A nın ağzına iyice oturan lastikli ucu hemen kapatılır ve cam tüpünün diğer ucu Tüp B ye daldırılır. Gerekirse Tüp A altından hafifçe ısıtılır. Asidin çinko ile reaksiyonu sonucu oluşan H_2 gazı asidli ortamda oluşan CO_2 gazının Tüp B ye geçişini sağlar. Tüp B de CO_2, $CaCO_3$ olarak beyaz bir çökelek oluşturur.

$$2H^+ + CO_3^{=} \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2$$

$$CO_2 + Ca^{++} + 2OH^- \rightleftarrows CaCO_3\downarrow + H_2O$$

Eğer CO_2 gazı kireç suyundan, $Ca(OH)_2$, geçirilmeye devam edilirse oluşan beyaz $CaCO_3$ çökeleği çözünürleşir zira $Ca(HCO_3)_2$ oluşur ki bu da çözünürdür.

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

$$CaCO_3\downarrow + H_2CO_3 \rightleftarrows Ca^{++} + 2HCO_3^-$$

B. Karakteristik Reaksiyonlar

1. Ba^{++} İyonunun $CO_3^{=}$ İyonu ile Reaksiyonu: 3 Damla Na_2CO_3 çözeltisine damla damla baryum asetat çözeltisi ilave edin. Bu işleme $BaCO_3$ çökeleği oluşumu durana kadar devam edin. Karışımı santrifujlayın ve çökeleği iki kere su ile yıkayın. Tüpteki çökeleğin HCl ile çözünürleşerek, CO_2 in açığa çıkışını gösterin.

$$Ba^{++} + CO_3^{=} \rightleftarrows BaCO_3\downarrow$$

$$BaCO_3\downarrow + 2H^+ \rightleftarrows Ba^{++} + H_2O + CO_2\uparrow$$

2. Ca^{++} İyonunun $CO_3^{=}$ İyonu ile Reaksiyonu: B 1. deki işlemi $Ba(CH_3COO)_2$ yerine $Ca(CH_3COO)_2$ kullanarak tekrarlayın. beyaz renkli $CaCO_3$ çökeleğinin oluştuğunu göreceksiniz. $CaCO_3$ çökeleğinin de H^+ iyonu varlığında CO_2 vererek çözündüğünü gösterin.

Stronsiyum iyonları da Ca^{++} ve Ba^{++} iyonları gibi $CO_3^{=}$ iyonu ile aynı reaksiyonu verir. Bu zaten periodik tablodaki yerinden de tahmin edilebilir.

C. Ek Reaksiyon

1. $CO_3^{=}$ iyonu ile Fenolfithalin Testi: Bu test çözünür karbonatların fenolfithalin ile pembe renk verirken çözünür bikarbonatların renksiz çözelti vermelerinden istifade edilerek gerçekleştirilir. Karbonatlardan seyreltik asidlerle uzaklaştırılan CO_2 fenolfithalin çözeltisini pembe renkli yapar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.4.2 $SO_3^{=}$, Sülfit İyonu (Renksiz) — **0.5M Na_2SO_3, Sodyum Sülfit, çözeltisi kullanın**

A. Grup Reaksiyonu

1. H^+ İyonu ile $SO_3^{=}$ iyonu Reaksiyonu: Sülfitler SO_2 gazı çıkararak H^+ iyonları ile parçalanırlar. Aynı karbonatların CO_2 gazı vererek parçalandıkları gibi. 1-2 damla 6N HCl, 2-3 damla Na_2SO_3 çözeltisine ilave edilir veya daha da iyisi katı Na_2SO_3 kristalleri üzerine 1-2 damla 6N HCl ilave edilir. Karakteristik "yanık kükürt" kokusu SO_2 çıkışı ile hemen farkedilir.

$$2H^+ SO_3^{=} \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows H_2O + SO_2\uparrow$$

b) Çözünür olmayan $BaSO_3$ oluşumu ile tanımlama: 4-5 damla Na_2SO_3 çözeltisini gaz jeneratörünün A Tüpüne koyun 1 ml berrak $Ba(OH)_2$ çözeltisinden ise Tüp B ye koyun. Sonra 3-4 damla 6N CH_3COOH çözeltisinden Na_2SO_3 çözeltisine ilave edin ve Tüp A nın ağzını hemen sıkıca kapatın. Tüp A hafifçe ısıtıldığında beyaz $BaSO_3$ Tüp B de oluşur.

$$Ba^{++} + 2OH^- + SO_2 \rightleftarrows BaSO_3\downarrow + H_2O$$

$BaSO_3$, HCl içinde aynen $BaCO_3$, gibi çözünürdür ve $BaCO_3$ ile $BaSO_3$, CO_2 ve SO_2 gaz çıkışı ile Ba^{++} iyonuna dönüşür.

$BaSO_3$ in HCl içinde SO_2 gaz çıkışı ile parçalanması $SO_3^{=}$ ile $SO_4^{=}$ nın birbirinden ayrılmasını sağlayan bir yöntemdir.

$BaSO_3$ i $BaCO_3$ tan ayırmak için -ki ikisi de HCl ile parçalanır - 5 damla bromlu suyu $BaSO_3$ e ilave edin ve sonra 5 damla 6N HCl ilave edin. Bu reaksiyon karışımı dikkatle ısıtıldığında beyaz $BaSO_3$ çökeleği çözünür olmayan beyaz $BaSO_4$ a okside olur. Halbuki $BaCO_3$ çökeleği çözünerek Ba^{++} iyonu ve CO_2 ye dönüşür.

$SO_3^{=}$ iyonunun $SO_4^{=}$ iyonuna dönüşme denklemi:

$$Br_2 + SO_3^{=} + H_2O \rightleftarrows SO_4^{=} + 2H^+ + 2Br^-$$

Diğer okside edici ajanlarda mesela $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ gibi, $SO_3^{=}$ iyonunu $SO_4^{=}$ iyonuna çevirebilir.

B. Karakteristik Reaksiyonlar

1, Ba^{++} İyonu ile $SO_3^{=}$ iyonunun Reaksiyonu: 3-4 Damla Na_2SO_3 çözeltisine beyaz $BaSO_3$ çökeleği oluşumu durana kadar damla damla Baryum asetat çözeltisinden ilave edin.

$$Ba^{++} + SO_3^{=} \rightleftarrows BaSO_3\downarrow$$

Karışımı santrifujlayın ve 2-3 kere damıtık su ile yıkayın sonra $BaSO_3$ çökeleğinin 6N HCl içinde SO_2 çıkışı ile parçalanarak çözünürleştiğini gösterin.

$$BaSO_3\downarrow + 2H^+ \rightleftarrows Ba^{++} + H_2SO_3$$

$$H_2SO_3 \rightleftarrows H_2O + SO_2\uparrow$$

2. Ca^{++} iyonunun $SO_3^{=}$ İyonu ile Reaksiyonu: Baryum asetat yerine kalsiyum asetat kullanıldığında da B.1. deki davranış izlenir.

C. Ek Reaksiyon

Redükleyici Etkisi: a) Sülfit çözeltilerine MnO_4^- iyonu ilave edildiğinde ortama seyreltik H_2SO_4 ta ilave edildiğinde MnO_4^- iyonunun rengi yok olur. Aynı şey diğer redükleyici ajanlar için de geçirlidir.

b) İyot çözeltileri sülfit çzeltilerini renksizleştirirler. İyot sülfit iyonu tarafından iyodür iyonuna redükte olur.

D. Organik Reaktifle Reaksiyon

1. Fuchsin (Magenta) Testi: Seyreltik trifenilmetan boyar maddeleri mesela fuchsin veya Malachite yeşili çözeltileri nötral sülfit çözeltilerince hemen renksizleşirler. SO_2 de fuchsin çözeltisinin rengini alır ama reaksiyon tam gerçekleşmez. CO_2 reaksiyonu bozmaz ama NO_2 reaksiyonu bozar. Eğer test çözeltisi asidikse önce sodyum bikarbonat çözeltisi ile nötralize edilmelidir. Tiyosülfatlar testi bozmaz ama polisülfürler ve serbest alkaliler ve sülfürler testi bozar. Çinko, kurşun ve kadmiyum tuzları testin hassasiyetini azaltıklarından sülfürlerin bozucu etkisi bu tuzların ilavesiyle yok edilemez.

Nokta Testi: 1 damla fuchsin reaktifini çukur lama koyun. 1 damla nötral test çözeltisi damlatın. Reaktif rengi kaybolur.

Test Hassasiyeti: 1 µg SO_2

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.4.3. $S_2O_3^{=}$, Tiyosülfat İyonu (Renksiz)

0.3M $Na_2S_2O_3$, Sodyum Tiyosülfat, çözeltisi kullanın.

A. Grup Reaksiyonu

H^+ iyonu ile $S_2O_3^{=}$ İyonu Reaksiyonu: Seyreltik asidlerle tiyosülfatlar SO_2 gaz çıkışı ile ve elemental S çöküşü vererek parçalanırlar. 3-4 damla $Na_2S_2O_3$ çözeltisine 6N HCl den, çözelti asidik olana kadar ilave edin. SO_2 kokusu derhal hissedilir ve ince sülfür çökeleği oluşur. Gerekirse karışımı hafifçe ısıtın.

$$S_2O_3^{=} + 2H^+ \rightleftarrows H_2SO_3 + S\downarrow$$

$$H_2SO_3 \rightleftarrows H_2O + SO_2\uparrow$$

Sülfitlerin uygun asidlerle SO_2 gaz çıkışı ile parçalanmalarına karşın tiyosülfatlardaki parçalanma SO_2 gaz çıkışı ile birlikte serbest S oluşumu ile olur. Bu tek fark yani sülfür oluşumu $SO_3^{=}$ ile $S_2O_3^{=}$ ın birbirinden ayrılmasını sağlayan yöntemi oluşturur.

$SO_3^{=}$ iyonu ile $S_2O_3^{=}$ iyonunun Ayrılma Yöntemi: Ca^{++} iyonu çözünür olmayan $CaSO_3$ çökeleği oluştururken CaS_2O_3 çözünürdür. Her iki iyonun da aynı çözelti içinde olması halinde birbirlerinden ayrılmasını kolaylaştıran bir yöntem böylece elde edilmiş olur.

B. Karakteristik Reaksiyonlar

1. Ba^{++} İyonu ile $S_2O_3^{=}$ iyonunun reaksiyonu: 5 damla $Na_2S_2O_3$ çökeleği oluşması durana kadar, baryum asetat çözeltisinden damla damla ilave edin. Karışımı santrifujlayın. Çökeleği 2-3 kere yıkayın ve sonra BaS_2O_3 ın HCl ile parçalanmasını gösterin.

$$Ba^{++} + S_2O_3 \rightleftarrows BaS_2O_3\downarrow$$

HCl, BaS_2O_3 a ilave edildiğinde çökelek çözünür ve $BaCl_2$, SO_2 ve S oluşur.

$$BaS_2O_3 + 2H^+ \rightleftarrows Ba^{++} + SO_2\uparrow + H_2O + S\downarrow$$

2. Ca^{++} İyonunun $S_2O_3^{=}$ İyonu ile Reaksiyonu: CaS_2O_3 soğuk su içinde çözünürdür. ***BaS_2O_3 ın çözünür olmayışına karşın CaS_2O_3 ın çözünür oluşu $S_2O_3^{=}$ iyonunun tanımlanmasında faydalı bir özelliktir.***

C. Ek Reaksiyonlar

1. $S_2O_3^{=}$ İyonunun Redükleyici Etkisi: Seyreltik sülfürik asid ile asidlendirilmiş MnO_4^- iyonu çözeltileri ve İyotlu çözeltiler, tiyosülfat çözeltileri ile renklerini kaybederler.

2. Ag^+ İyonu ile $S_2O_3^{=}$ İyonunun Reaksiyonu: $S_2O_3^{=}$ İyonunun Otooksidasyon reaksiyonu: 3 veya 4 damla tiyosülfat çözeltisine, çalkalama ile oluşan çökelek çözünene kadar, 1M $AgNO_3$ çözeltisinden damla damla çalkalayarak ilave edin. Karışım kaynatıldığında siyah gümüş sülfür, Ag_2S çöker.

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O \rightleftarrows Ag_2S\downarrow + H_2SO_4$$

3. İyod - Azid Reaksiyonu Testi: Sodyum azid, NaN_3 ve İyot (KI_3) çözeltileri karıştırıldığında reaksiyon vermezler, ancak eser miktarda tiyosülfat ilave edildiğinde, katalizatör olarak hareket eder ve hemen şiddetli bir N_2 çıkışı ile reaksiyon olur.

$$2\,NaN_3 + I_2 \rightleftarrows 2NaI + 3N_2\uparrow$$

Sülfürler ve tiyosiyanürlerde benzer reaksiyon verdiklerinden ortamda bulunmamaları gerekir.

Nokta Testi: 1 damla test çözeltisi ile 1 damla İyod-azid reaktifini saat camına damlatın. Şiddetli bir gaz çıkışı, N_2, gözlenir.

Test Hassasiyeti: 0.15 µg $Na_2S_2O_3$ tır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.4.4. CN^-, Siyanür İyonu (Renksiz) — **0.5M KCN, Potasyum Siyanür, çözeltisi kullanın.**

DİKKAT: **SİYANÜR** ile çalışırken çok dikkatli çalışılmalıdır. Siyanür çözeltileri asidlendirildiklerinde, HCN gaz çıkışı olur. Bu çok zehirli, öldürücü bir gazdır. Hiç bir deney laboratuvar ders sorumlusu gözetimi olmadan ve iyi bir çeker ocak olmadan yapılmamalıdır.

A. Grup Reaksiyonu

H^+ İyonunun CN^- İyonu ile Reaksiyonu: Hidrojen Siyanür Gazı Çıkışı: Siyanür iyonu ile asid reaksiyonu sonucu çok zehirli HCN gazı oluşur.

TEHLİKELİDİR --- LÜTFEN ÇEKER OCAKTA ÇALIŞIN --- Çıkan gazı koklamaya kalkışmayın.

B. Karakteristik Reaksiyonlar

1. Gümüş Siyanür: 3-4 damla KCN çözeltisine damla damla $AgNO_3$ ilave edildiğinde, beyaz gümüş siyanür çökeleği oluşur. İlk başta çalkalamayla çözünen bu çökelek fazla $AgNO_3$ ilave edildiğinde çözünmez.

Çökelek oluşması için fazla miktarda $AgNO_3$ çözeltisi kullanma gereği aşağıdaki denklemden de anlaşılır:

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftarrows Ag(CN)_2^-$$

$$Ag^+ + Ag(CN)_2^- \rightleftarrows Ag[Ag(CN)_2] \downarrow$$

veya $2AgCN\downarrow$

X - Işınları ile yapılan araştırmalar eşit miktarda NaCN ve $AgNO_3$ ile oluşan AgCN ve disiyanoargentat iyonu ile gümüş nitrat arasındaki reaksiyonla oluşan AgCN↓ arasında fark göstermediğinden, AgCN formülü kullanılır. (Gümüş nitrat çözeltisine KCN çözeltisinden damla damla ilave edilecek olursa bütün Ag^+ iyonu kullanıldıktan sonra ilave edilen KCN fazlasında $Ag(CN)_2^-$ kompleksi oluşacağından çökelek çözünür.)

AgCN çökeleği NH_4OH ile çözünür ama seyreltik HNO_3 içinde çözünmez.

2. Prusya Mavisi Testi: Bu test siyanürün ferrosiyanüre dönüşmesine ve $FeCl_3$ ile mavi renkli kompleks çökeleği oluşmasına dayanır.

3 veya 4 damla KCN çözeltisine 1 damla NaOH çözeltisi ilave edin. 1 veya 2 damla $Fe(II)SO_4$ ve $FeCl_3$ ilave edildiğinde siyanür içeren karışımda hidroksitli bileşikle mavi kompleks yapılı çökelek oluşur. Bu hidroksitli bileşik çok az seyreltik HCl içinde çözünür ama mavi çökelek çözünmeden kalır. Bu çökeleğin oluşturduğu renk prusya mavisi olarak tanımlanmıştır. Hem Fe (II) hem de Fe (III) iyonlarını içeren çok kompleks yapıda bir bileşiktir.

$$Fe^{++} + 2OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_2\downarrow$$

$$Fe(OH)_2\downarrow + 2CN^- \rightleftarrows Fe(CN)_2 + 2OH^-$$

$$Fe(CN)_2 + 4KCN \rightleftarrows K_4[Fe(CN)_6]$$

$$K_4Fe(CN)_6 + FeCl_3 \rightleftarrows KFe[Fe(CN)_6]\downarrow + 3KCl$$

C. Ek Reaksiyonlar

1. Tiyosiyanat Testi: Birkaç damla KCN ve $(NH_4)_2S_2$ kuruyana dek uçurulduktan sonra kalıntı eğer HCl ile asidlendirilecek ve sonra 1 ml su ve 1-2 damla $FeCl_3$ ilave edilecek olursa karakteristik koyu kırmızı renk oluşur.

$$CN^- + S_2^{=} \rightleftarrows SCN^- + S^=$$

$$Fe^{+++} + SCN^- \rightleftarrows Fe(SCN)^{++}$$

2. Bakır Sülfür Testi: Siyanürler kolayca Bakır (II) sülfürü çözünürleştirerek renksiz potasyum bakır (I) siyanürü oluşturur.

$$2CuS\downarrow, 10KCN \rightleftarrows 2K_3[Cu(CN)_4] + 2K_2S + (CN)_2$$

Test klorürler, bromürler, iyodürler ve ferro ve ferrisiyanür varlığında da uygulanabilir.

Nokta Testi: 1 damla taze hazırlanmış bakır sülfür süspansiyonu çukur lama koyun, 1 damla test çözeltisini üzerine damlatın. Kahve renkli bakır sülfür hemen yok olur.

Test Hassasiyeti: 2.5 µg CN^- dür.

D. Organik Reaktifle Reaksiyon

1. Bakır Asetat - Benzidin Asetat Testi: Bu reaksiyon Bakır (I) in siyanür iyonlarınca ortadan

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

kaldırılmasıyla Bakır (II) nin oksidasyon potansiyelinin artması sonucu olur.

Nokta Testi: Bir ufak test tüpte birkaç damla test çözeltisini, bir kaç damla seyreltik H_2SO_4 ile karıştırın. Tüpün üstüne eşit hacımlardaki bakır asetat ve benzidin asetat reaktifiyle nemlendirilmiş süzgeç kağıdı şeridini yerleştirin. Mavi renk oluştuğunu göreceksiniz.

Test Hassasiyeti: 0.25 µg CN^- dür.

Oksidleyici ve redükleyici ajanlar reaksiyonu bozar.

II.4.5. $S^=$, Sülfür İyonu (Renksiz)

0.5M Na_2S, Sodyum Sülfür, çözeltisi kullanın.

A. Grup Reaksiyonu ve Karakteristik Reaksiyon

H^+ iyonu ile S^{--} iyonu reaksiyonu: Hidrojen Sülfür çıkışı: HCl asid ufak bir parça katı sülfüre ilave edilecek olursa, FeS gibi, H_2S çıkışı hem kokusundan hem de NH_4OH ve $Pb(CH_3COO)_2$ ile nemlendirilmiş kağıt üzerinde verdiği PbS, siyah leke, ile tanımlanır.

$$FeS + 2H^+ \rightleftarrows Fe^{++} + H_2S\uparrow$$

$$Pb(CH_3COO)^+ + CH_3COO^- + H_2S \rightleftarrows PbS\downarrow + 2CH_3COOH$$

B. Ek Reaksiyonlar

1. Ag^+ iyonu ile $S^=$ iyonunun reaksiyonu: 2-3 damla Na_2S çözeltisine siyah Ag_2S çökeleği oluşması durana kadar $AgNO_3$ çözeltisinden damla damla ilave edin. Karışımı santrifujlayın ve çökeleği yıkayın.

Oluşan Ag_2S çökeleğinin HNO_3 ve NH_4OH seyreltik çözeltilerinde çözünür olmadığını gösterin.

2. $S^=$ iyonunun $SO_4^=$ iyonuna oksidasyonu: 5 damla altın suyuna 2 damla Na_2S ilave edin ve çözeltiyi birkaç dakika kaynatın. $S^=$ iyonunun $SO_4^=$ iyonuna oksidasyonu 1 ml $Ba(CH_3COO)_2$ ilavesi sonucu oluşan beyaz $BaSO_4$ çökeleği ile tanımlanır. $S^=$ iyonundan $SO_4^=$ iyonuna oksidasyon aşağıdaki denklemle özetlenir:

$$8H^+ + 8NO_3^- + 3S^= \rightleftarrows 3SO_4^= + 4H_2O + 8NO\uparrow$$

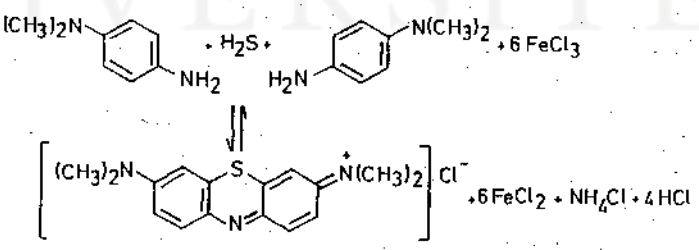
3. $S^=$ iyonu ile İyod-Azid reaksiyonu: Kataliz Testi: Sülfürde tiyosülfat gibi katalizatör olarak hareket eder ve reaksiyon sonucu N_2 çıkışı olur.

Tiyosiyanür ve tiyosülfat ta sülfür gibi reaksiyon verdiğinden sülfürden ayrılabilmesi için sülfür çinko veya kadmiyum karbonat ile çöktürülür. Çöken sülfür bundan sonra iyod - azid reaktifiyle reaksiyona sokulur.

Test Hassasiyeti: 0.3 µg Na_2S dür.

C. Organik Reaktifle Reaksiyon

Metilen Mavisi Testi: p-Aminodimetilanilin $FeCl_3$ ve H_2S ile kuvvetli asid ortamında, suda çözünür ve boyar madde olan metilen mavisine dönüşür.



Bu çözünür sülfürler ve H_2S için çok hassas bir testtir.

Nokta Test: 1 damla test çözeltisi ile 1 damla derişik HCl asidi bir saat camı içinde karıştırın. Birkaç damla p-aminodimetilanilin (veya 1 damla %1 lik p-aminodimatileminoklorür veya sülfat çözeltisi) ve 1 damla 0.1N $FeCl_3$ çözeltisi ilave edin. Berrak mavi renk 2-3 dakika içinde oluşur.

Test Hassasiyeti: 1 µg H_2S dür.

II.4.6. NO_2^-, Nitrit İyonu (Renksiz)

1M $NaNO_2$, Sodyum Nitrit, çözeltisi kullanın.

A. Grup Reaksiyonu

H^+ iyonunun NO_2^- iyonu ile reaksiyonu: NO ve NO_2 Çıkışı: Seyreltik asidler nitritlerle reaksiyona girerek kararlı olmayan HNO_2 i oluşturur. HNO_3 parçalanarak NO ve NO_2 gazı verir. Katı $NaNO_2$ in ufak miktarına veya derişik çözeltisine birkaç damla H_2SO_4 ilavesi sonucu nitrojen oksidlerinin kırmızı kahverenkli dumanının çıkışı gözlenir.

$$2NO_2^- + 2H^+ \rightleftarrows H_2O + NO\uparrow + NO_2\uparrow$$

B. Karakteristik Reaksiyonlar

1. Potasyum Kobaltnitrit oluşumu: 3 damla nitrit çözeltisine 50 mg kadar katı KCl ve 5-7 damla 0.5M $Co(NO_3)_2$ ilave edin, sonra 2 damla dumanlı asitik asid ilave edip çalkalayın ve hafifçe ısıtın Parlak sarı renkli $K_3Co(NO_2)_6$ yavaş yavaş oluşur. Bu NO_2 varlığını ispatlar.

2. Kahverengi Halka Testi: Bir test tüpüne 1 damla $FeSO_4$ çözeltisini koyun ve üzerine 2 damla nitrit çözeltisi ilave edin. Test tüpünü 45° lik açıda eğik tutarak dikkatle 5 damla 6N CH_3COOH çözeltisini tüpü kenarından 2 ayrı faz oluşacak şekilde yavaşça ilave edin. İki faz arasında oluşan kahverenkli halka $Fe(NO_2)^{++}$ iyonudur ve alt fazda hızla dağılır. Nitrat iyonları da asetik asid yerine H_2SO_4 kullanıldığında benzer bir reaksiyon verir.

Not: Kahverengi - Halka testini bozan iyonlar: kromat, ferrosiyanür, ferriksiyanür, iyodür ve bromür iyonlarıdır.

Bu reaksiyonu bozan iyonların etkisi nitrat veya nitrit için test edilecek örneğe Ag_2SO_4 ilavesiyle yok edilebilir. Çökelek santrifujlanarak uzaklaştırıldıktan sonra süzüntü nitrat veya nitrit için test edilir. Derişik asetat iyonları reaksiyonu engelleyebileceğinden seyreltik çözeltileri kullanılmalıdır.

3. NO_2^- iyonu ile MnO_4^- iyonunun redüksiyonu: 2- 3 damla 0.1M $KMnO_4$ çözeltisine 2-3 damla nitrit çözeltisi ilavesinden sonra 3 damla 2N H_2SO_4 ilave edin. $KMnO_4$ çözeltisi NO_2^- iyonlarınca redüklendiğinden rengini kaybeder.

C. Ek Reaksiyonlar

1. Ag^+ iyonları ile NO_2^- iyonlarının reaksiyonu: 3-4 damla nitrit çözeltisine birkaç damla $AgNO_3$ ilave edildiğinde beyaz $AgNO_2$ çökeleği oluşur. Oda sıcaklığında sadece 1 g $AgNO_2$ tuzu 300 g su ie çözünür. Çökeleğin seyreltik soğuk HCl içinde çözünmediğini ama NH_4OH içinde çözündüğünü gösterin.

$$Ag^+ + NO_2^- \rightleftarrows AgNO_2\downarrow$$

2. NO_2^- iyonu ile I^- iyonunun oksidasyonu: 2 damla NO_2^- iyonu çözeltisine 5 damla CCl_4ve 2 damla KI çözeltisi ilave edin ve gerekirse 1 damla seyreltik HCl ile asidlendirin. Test tüpünü iyice çalkalayın ve mor renkli CCl_4 fazını not edin.Nitrit, İyodür iyonlarını iyoda okside eder. İyod CCl_4 içinde çözünür.

D. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. Tiyoüre, $[CS(NH_2)_2]$ Reaktifi ile NO_2^- İyonu Reaksiyonu:

Seyreltik asetik asid ile asidlendirilmiş nitrit çözeltisi bir miktar tiyoüre ile muamele edildiğinde N_2 çıkışı ile birlikte tiyosiyanat asidi oluşur.

$$CS(NH_2)_2 + HNO_2 \rightleftarrows N_2\uparrow + HSCN + 2H_2O$$

Karışıma birkaç damla seyreltik HCl ve $FeCl_3$ çözeltisi ilave edildiğinde kırmızı demirtiyosiyanat (demir rodanür) oluşur.

Tiyosiyanatlar ve iyodürler bu testi bozar. Eğer örnekte bu iyonlar varsa katı Ag_2SO_4 fazlası ilavesiyle veya seyreltik $AgNO_3$ çözeltisi ilavesiyle uzaklaştırıldıktan sonra asetik asid ve tiyoüre ile muamele edilmelidir.

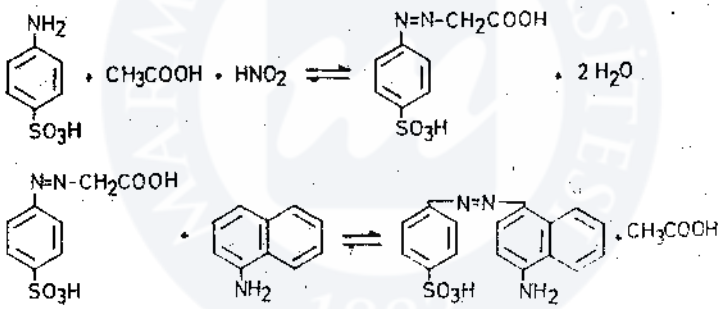
2. Sülfamik Asid [$HO.SO_2.NH_2$] ile NO_2^- iyonu reaksiyonu: Nitrit çözeltisi sülfamik asidle muamele edildiğinde tamamen parçalanır.

$$HO.SO_2NH_2 + HNO_2 \rightleftarrows N_2\uparrow + H_2SO_4 + H_2O$$

Bu reaksiyonda nitrat oluşmaz ve nitritin ortamdan uzaklaştırılması için mükemmel bir yöntemdir. NH_4Cl, üre ve tiyoüre ile eser miktarda nitrat oluşur.

3. Sülfanilik Asid - α - naftalamin Reaktifi ile NO_2^- iyonu reaksiyonu:

Bu test sülfanilik asidin nitrit asidiyle diazonizasyonuna ve α - naftalaminle birleşerek kırmızı azo boyası oluşturmasına dayanır.



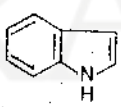
Fe (III) tuzları tartarik asidle maskelenmelidir.

Nokta Testi: 1 Damla nötral veya asetik asidli test çözeltisinden çukur lama damlatın. üzerine 1 damla sülfanilik asid reaktifi ilave edin ve sonra 1 damla α - naftalamin reaktifi damlatın.

Kırmızı renk oluşur.

Test Hassasiyeti: 0.01 μg HNO_2 dır.

4. İndol Reaktifi ile NO_2^- iyonu reaksiyonu: Kırmızı renkli nitroso-indol oluşur.



Nokta Testi: 1 Damla test çözeltisini ufak bir tüpe alın. 10 damla reaktif ve 5 damla 15N H_2SO_4 ilave edin. Morumsu - kırmızı renk oluşur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.4.7. CH_3COO^-, Asetat İyonu (Renksiz)

1M CH_3COONa, Sodyum Asetat, çözeltisi veya katı CH_3COONa kullanın.

A. Karakteristik Reaksiyonlar

1. Asetatlar üzerinde H_2SO_4 etkisi: Birkaç katı sodyum asetat kristaline 3-4 damla derişik H_2SO_4 ilave edin. Karışımı dikkatle ısıtın sirke kokusu veren asetik asid buharının çıkışını gözleyin.

$$CH_3COO^- + H_2SO_4 \rightleftarrows HSO_4^- + CH_3COOH\uparrow$$

2. Etil Asetat Oluşumu: 3 veya 4 damla CH_3 COONa çözeltisine 3-4 damla derişik H_2SO_4 ilave ederek çalkalayın ve dikkatle ısıtın. Hoş meyva kokulu etil asetat, $CH_3COOC_2H_5$, hemen farkedilir. Bu deneyi sadece etil alkol - sülfürik asid karışımı ile elde edilen koku ile etil asetat kokusunu birbirinden ayırana kadar tekrarlayın.

$$CH_3COO^- + H_2SO_4 \rightleftarrows HSO_4^- + CH_3COOH$$

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

3. Bazik Demir Asetat oluşumu: 3 veya 4 damla 0.2M $FeCl_3$ çözeltisine 3-4 damla CH3COONa ilave edin. Çözünür kırmızı - kahverenkli $(CH_3COO)_3Fe$ oluşur. Kaynatıldığında kırmızımsı - kahverenkli çökelek oluşur ki bu bazik demir asetattır.

$$Fe^{+++} + 3CH_3COO^- \rightleftarrows (CH_3COO)_3Fe$$

$$(CH_3COO)_3Fe + HOH \rightleftarrows FeOH(CH_3COO)_2\downarrow + CH_3COOH$$

Bu testte elde edilin kırmızımsı kahverengin Fe^{+++} ve SCN^- iyonları ile elde edilen olmadığı kolaylıkla $HgCl_2$ ile gösterilebilir. $HgCl_2$, SCN^- iyonu ile oluşan kırmızımsı - kahverengi soldurup yok eder ama ferrik asetat çözeltisini etkilemez.

4. Gümüş ve Cıva (I) asetatlarının oluşumu: Bu iki asetat Ag^+ ve Hg_2^{++}iyonları bazı oldukça derişik asetat çözeltilerine (CH_3COONa gibi) ilave edildikleri zaman çökerler.

5. CH_3COO^- iyonu ile Lantan Nitrat testi: Bir test tüpüne 0.5 ml asetat çözeltisini ve 0.5 ml %5 lik lantan nitrat çözeltisinj koyup karıştırın. 0.5 ml İyod çözeltisi ilave edin ve üstüne bir iki damla seyreltik NH_4OH çözeltisinden damlatın. Ağır ağır kaynama noktasına gelene kadar ısıtın. Mavi renk oluşur. Bu renk muhtemelen bazik lantan asetat üzerine adsorplanan iyodtan kaynaklanır. Bu reaksiyon asetat için çok hassas bir testtir. Sülfatlar, fosfatlar reaksiyonu bozar ancak, bu iyonlar baryum nitrat ile çöktürüldükten sonra test uygulanır.

II.4.8. DİĞER KARARLI OLMAYAN ANYONLAR

Belirli konsantrasyon şartlarında aşağıdaki bazı anyonlar bozulurlar veya bu anyonların hidrojen bileşikleri 6N HCl veya 3N HNO_3 ile kaynatıldıklarında uçucu (volatil) hale geçerler.

ClO_3^-	MnO_4^-	SCN^-
CH_3COO^-	$Fe(CN)_6^{---}$	
Br^-	I^-	

a. ClO_3^- iyonu ile CH_3COO^- iyonu testleri orijinal örnek üzerinde yapılmalıdır.

b. Br^- iyonu ile I^- iyonunun bir kısmı 6N HNO_3 içinde ısıtıldıklarında kaybolsalar bile, $AgNO_3$ testi bu iyonlar için yeterli derecede hassas birer testtir. Çözeltinin 3N HNO_3 asid içinde kaynatılmasıyla Br^- ve I^- iyonları belirli bir şekilde etkilenmez. Eğer HNO_3 çözeltisi negatif sonuç verirse HCl çözeltisinde Br^- ve I^- iyonları aranmalıdır. Ancak, Br^- ve I^- iyonlarının uçarak yok olması oksidasyonlar esnasında oluşturdukları kırmızı - kahve ve mor dumandan belli olur. Derişik HNO_3, I^- iyonunu IO_3^- iyonuna okside eder ve NO gazı uçar. Bu da I^- iyonlarını ortamda bırakmaz.

c. MnO_4^- iyonu HCl varlığında bozulur (rengini kaybeder) ancak MnO_4^- iyonunun varlığı katyon analiz sonuçlarından veya çözeltideki renginden anlaşılır.

d. $Fe(CN)_6^{---}$ iyonu HNO_3 ile okside olarak $Fe(CN)_6^{--}$ iyonunu oluşturur. Bu yüzden orijinal örnek hem $Fe(CN)_6^{---}$ hem de $Fe(CN)_6^{--}$ iyonları için test edilmelidir.

e. SCN^- iyonlarının bir kısmı HNO_3 ile kaynatma sonucu kaybolur ama $FeCl_3$ ile pozitif test vermeye yetercek kadarı kalır. Eğer SCN^- iyonunun varlığından süphelenilecek olursa orijinal örnekte SCN^- testi yapılmalıdır veya uçucu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

grup 6N HCl ile parçalandıktan sonra $FeCl_3$ ile SCN^- iyonu testi yapılmalıdır. 6N HCl, SCN^- iyonunu parçalayıp bozmaz.

Aşağıdaki Tablo HCl ve HNO_3 asidlerinin kararlı olmayan bu iyonların derişik çözeltileri üzerindeki etkilerini özetlemektedir. Özellikle çözeltiler kaynama noktasına kadar ısıtıldığındaki etkiler verilmiştir.

	6N HCl	3N HNO_3
ClO_3^-	$Cl_2\uparrow$ (Yeşilimsi sarı)	———
CH_3COO^-	CH_3COOH (renksiz)	$CH_3COOH\uparrow$ (Renksiz)
Br^-	———	$Br_2\uparrow$ (Kırmızı - kahve) + $NO\uparrow$
I^-	———	$I_2\uparrow$ (Mor) veya IO_3^- + $NO\uparrow$
MnO_4^-	$MnCl_2$ + $Cl_2\uparrow$ (rengi yok olan çözelti)	———
$Fe(CN)_6^{---}$	———	$Fe(CN)_6^{---}$
SCN^-	———	$NO\uparrow$ ve $NO_2\uparrow$ (kahverengi)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.4.9. GRUP "Ö" ANYONLARININ REAKSİYONLARININ ÖZETİ

ANYONLAR	6N HCl	3N HNO_3	$(CH_3COO)_2Ba$	$(CH_3COO)_2Ca$	$AgNO_3$	Karakteristik Reaksiyonlar
$CO_3^{=}$	$CO_2\uparrow$ Renksiz	$CO_2\uparrow$ Renksiz	$BaCO_3\downarrow$ - Beyaz çökelek ***Çözünür:*** Seyr. asidler, $CO_2\uparrow$ çıkışıyla; fazla CO_2 varlığında $Ba(HCO_3)_2$ oluşur; NH_4Cl de az.	$CaCO_3\downarrow$ - Beyaz çökelek ***Çözünür:*** Seyr. asidler, $CO_2\uparrow$ çıkışıyla; fazla CO_2 varlığında $Ca(HCO_3)_2$ oluşur, NH_4Cl de az.	$Ag_2CO_3\downarrow$ - Sarı-beyaz çökelek, ısıtıldığında kahve renkli Ag_2O. ***Çözünür:*** asidlerde, NH_4OH.	Asidlerle renksiz $CO_2\uparrow$; $Ca(OH)_2$ çözeltisi içinden geçirildiğinde beyaz $CaCO_3\downarrow$ çöker.
$SO_3^{=}$	$SO_2\uparrow$ Renksiz	$SO_2\uparrow$ Renksiz, ısıtıldığında $NO\uparrow + SO_2\uparrow$	$BaSO_3\downarrow$ - Beyaz çökelek ***Çözünür:*** HCl ve HNO_3 da, $SO_2\uparrow$ vererek.	$CaSO_3\downarrow$ - Beyaz çökelek ***Çözünür:*** HCl ve HNO_3 da, $SO_2\uparrow$ vererek.	$Ag_2SO_3\downarrow$ - Beyaz çökelek, havayla temas ile siyaha döner. ***Çözünür:*** NH_4OH; Na_2SO_3 fazlasında; HCl ve H_2SO_4 ile $SO_2\uparrow$ vererek.	Asidlerle renksiz $SO_2\uparrow$ verir. $Ba(OH)_2$ çözeltisi içinden geçirildiğinde beyaz $BaSO_3$ çökeleği. $KMnO_4$ ve I_2 çözeltilerini renksizleştirir.
$S_2O_3^{=}$	$SO_2\uparrow + S\downarrow$	$SO_2\uparrow + S\downarrow$, ısıtılığında $NO\uparrow + S\downarrow$	$BaS_2O_3\downarrow$ - beyaz çökelek ***Çözünür:*** çok az H_2O içinde. ***Çözünmez:*** alkaliler, asidlerle $SO_2\uparrow$ vererek parçalanır.	Çökelek vermez.	$Ag_2S_2O_3\downarrow$ -Beyaz çökelek. ***Çözünür:*** NH_4OH, $Na_2S_2O_3$ fazlasında; kaynatıldığında Ag_2S ve H_2SO_4 vererek parçalanır.	Asidlerle, $SO_2\uparrow + S\downarrow$; $Ba(OH)_2$ çözeltisinden geçirildiğinde beyaz $BaSO_3\downarrow$ çökeleği; $KMnO_4$ ve I_2 çözeltilerini renksizleştirir.
CN^-	$HCN\uparrow$ renksiz	$HCN\uparrow$ Renksiz	Çökelek oluşmaz.	Çökelek oluşmaz.	$Ag(Ag(CN)_2)\downarrow$ - beyaz çökelek. ***Çözünür:*** NH_4OH; $Na_2S_2O_3$ ***Çözünmez:*** seyr. HNO_3 , HCl ile parçalanır.	NaOH, $FeSO_4$, $FeCl_3$ ve HCl ile mavi $Fe_4(Fe(CN)_6)\downarrow$ çökeleği.$(NH_4)_2S$, HCl, $FeCl_3$ ve H_2SO_4 ile kan kırmızısı $Fe(SCN)_6^{---}$ ve $HCN\uparrow$.
$S^=$	$H_2S\uparrow$ renksiz	$H_2S\uparrow + NO\uparrow + S\downarrow$	Çökelek oluşmaz.	Çökelek oluşmaz.	$Ag_2S\downarrow$ - Siyah çökelek (Bak Ag^+ reaksiyonları)	H_2SO_4, H_2S ile renksizdir. $Cd(NO_3)_2$ ile sarı $CdS\downarrow$ çökeleği.
NO_2^-	$NO\uparrow + NO_2\uparrow$	$NO\uparrow + NO_2\uparrow$	Çökelek oluşmaz.	Çökelek oluşmaz.	$AgNO_2\downarrow$ - Beyaz çökelek. ***Çözünür:*** Biraz, H_2O; NH_4OH.	HCl ile $NO\uparrow + NO_2\uparrow$ Kırmızı - Kahve çökelek. KCl,$Co(NO_3)_2$,CH_3COOH ile sarı $K_3Co(NO_2)_6\downarrow$ çökeleği
CH_3COO^-	ısıtıldığında CH_3COOH	Reaksiyon olmaz.	Çökelek oluşmaz.	Çökelek oluşmaz.	Çökelek oluşmaz	H_2SO_4 ile $CH_3COOH\uparrow$; $C_2H_5OH + H_2SO_4$ ile $CH_3COOC_2H_5\uparrow$; Fe^{+++} ile kırmızı kahve $Fe(CH_3COO)_3$, kaynatıldığında $Fe(OH)(CH_3COO)_2$ye dönüşür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.5. GRUP I ANYONLARI

$SO_4^{=}$, PO_4^{---}, BO_3^{---}, $C_2O_4^{=}$, F^-, $C_4H_4O_6^{=}$, $CrO_4^{=}$, $Cr_2O_7^{=}$, AsO_3^{---}, AsO_4^{---}, $SiO_3^{=}$.

a) Teorik Bilgiler:

Bu grup anyonları ya Ba^{++} ya Ca^{++} iyonlarıyla veya her ikisiyle de çökelek oluşturmalarıyla karakterize edilir. Bazı durumlarda baryum tuzu kafi derecede grup ayrıtacı olabilecek kadar çözünür değildir, ama kalsium tuzunun çözünürlüğü bu gaye için çok yüksektir. Örnek verecek olursak baryum sülfat suda sadece çok az çözünür halbuki kalsiyum sülfat buna oranla çok daha fazla çözünür ancak kalsiyum florür, baryum florürden daha az çözünür bir tuzdur. Böylece Ba^{++} iyonları Ca^{++} iyonlarına oranla çok daha ufak $SO_4^{=}$ iyon konsantrasyonlarının varlığını belirler. Dolayısiyle, grup reakitfi olarak hem Ba^{++} hem de Ca^{++} iyonlarını kullanmak gerekir. Her ikisinde de kullanılan tuz asetat tuzudur. Hem Ba^{++} hem de Ca^{++} iyonlarının grup reaktifi olarak kullanılması bu gruptaki herhangi bir anyonun tayin edilememesi şansını en düşük düzeye indirir. Aşağıdaki Tablo baryum ve kalsiyum bileşiklerinin bilinen çözünürlüklerini göstermektedir.

	1 g tuzu çözmek için gerekli su miktarı (ml)	
	Ba	Ca
Arsenit	----	---------
Arsenat	1,820	20,830
Borat	---	400 (30°C)
Karbonat	62,500 (8.8°C)	65,360 (25°C)
Dikromat	----	---------
Kromat	50,000 (O°C)	5 (O°C)
Florür	630 (10°C)	62,500 (18°C)
Oksalat	10,750 (18°C)	149,200 (13°C)
Fosfat	30,720	50,000
Silikat	670	10,500 (17°C)
Sülfat	869,600 (O°C)	415 (O°C)
Sülfit	5,000 (10°C)	23,610 (18°C)
Tartarat	4,880 (20°C)	31,250 (3°C)
Tiyosülfat	500 (O°C)	1 (O°C)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

b) Ön Denemeler

II.5.1 $SO_4^{=}$, Sülfat İyonu (Renksiz) — **0.3M Na_2SO_4, Sodyum Sülfat, çözeltisi kullanın.**

A. Grup Reaksiyonları ve Karakteristik Reaksiyonlar

1. Ba^{++} iyonu ile $SO_4^{=}$ iyonu reaksiyonu: Baryum asetat çözeltisini 3-4 damla Na_2SO_4 çözeltisine damla damla ilave edin. Beyaz $BaSO_4$ çökeleğinin oluştuğunu görceksiniz. Karışımı santrifujlayın ve çökeleği *en az iki kere* sıcak su ile yıkayın. Oluşan baryum sülfat, kimyada bilinen en çözünmez bileşiklerden biridir, sadece 1 g baryum sülfat O°C de 870 litre suda çözünür.

$$Ba^{++} + SO_4^{=} \rightleftarrows BaSO_4\downarrow$$

Bu oluşan çökeleği deneylerde kullanmak üzere saklayın.

2. Ca^{++} iyonu ile $SO_4^{=}$ iyonunun reaksiyonu: Yukarıdaki 1 de kullanılan baryum asetat yerine kalsiyum asetat kullanıldığında beyaz $CaSO_4 . 2H_2O$ çöker.

$$Ca^{++} + SO_4^{=} \rightleftarrows CaSO_4\downarrow$$

Ancak çözünürlük tablosundan da görüleceği üzere $CaSO_4$ çökeleğinin suda çözünürlüğü $BaSO_4$ çökeleğininkinden fazladır. 1 g kalsiyum sülfat O°C de 415 ml suda çözünür.

Baryum iyonları daha düşük konsantrasyonlardaki $SO_4^{=}$ iyonlarını çöktürdüğü için Baryum tuzunun çözeltisi bu iyonun tanımlanmasında tercih edilir.

3. Baryum Sülfat çökeleğinin asid çözeltileri içindeki düşük çözünürlüğü: 6N HCl çözeltisi $BaSO_4$ çökeleğine ilave edildiğinde, hemen hiç çözünürleşmez. ***$BaSO_4$ çökeleğinin HCl içinde çözünür olmayışı bu grupta ve Grup O da oluşan diğer baryum tuzlarından ayrılmasını sağlar. Bu şekilde $SO_4^{=}$ iyonu varlığı kolayca belirlenir.***

Diğer baryum bileşiklerinin baryum sülfat ile çökmesini engellemek için $SO_4^{=}$ iyonu için analiz edilen çözelti 6N HCl ile asidlendirildikten sonra baryum asetat çözeltisi ilave edilir. Eğer çözeltide Hg_2^{++}, Ag^{+} veya Pb^{++} iyonlarının varlığından şüpheleniliyorsa o zaman çözünür olmayan Katyon Grup I iyonlarının çökmemesi için 6N HCl yerine 6N HNO_3 kullanılır.

B. Organik Reaktifle Reaksiyon

1. $SO_4^{=}$ İyonunun Sodyum Rodizonat ile Reaksiyonu: Baryum tuzları sodyum rodizonat ile kırmızımsı - kahve renkli çökelek verir. Sülfatlar ve sülfürik asid hemen rengin yok olmasına sebep olur zira, çözünür olmayan baryum sülfat çöker. Bu test sülfatlar için spesifik bir testtir.

Nokta Testi: 1 damla baryum klorür çözeltisini süzgeç kağıdı şeridine tamlatın ve üzerine hemen taze hazırlanmış %0.1 lik sulu sodyum rodizonat çözeltisinden 1 damla damlatın. Oluşan kırmızımsı kahve renkli lekenin üstüne asidik veya alkalin test çözeltisinden damlatıldığında lekenin rengi yok olur.

Test Hassasiyeti: 4 µg $SO_4^{=}$ dır.

II.5.2 PO_4^{---}, Fosfat İyonu (Renksiz) — **0.3M Na_2HPO_4, Sekonder Sodyum Fosfat, çözeltisi kullanın.**

A. Grup Reaksiyonları

1. Ba^{++} iyonu ile PO_4^{---} iyonu reaksiyonu: 3-4 damla Na_2HPO_4 çözeltisine ammonyak ilave edin ve beyaz tersiyer baryum fosfat, $Ba_3(PO_4)_2$, çökmesi durana kadar damla damla $Ba(CH_3COO)_2$ çözeltisi ilave edin.

$$3Ba^{++} + 2HPO_4^{--} + 3NH_3 \rightleftarrows Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 2NH_4^{+}$$

NH_3, $HPO_4^{=}$ iyonunu PO_4^{---} iyonuna çevirir ve bu şekilde ortamda PO_4^{---} konsantrasyonu artar.

2. Ca^{++} iyonu ile PO_4^{---} iyonunun reaksiyonu: A 1 deki deneyi Baryum asetat yerine kal-

siyum asetat kullanarak tekrarlayın. Beyaz $Ca_3(PO_4)_2$ çökeleği oluştuğunu göreceksiniz.

B. Karakteristik Reaksiyonlar

1. Ammonyum fosfomolibdat Oluşumu: 3 damla Na_2HPO_4 çözeltisine 3 damla 6N HNO_3 ilave edin ve sonra 6-8 damla ammonyum molibdat çözeltisi damlatın. Karışım biraz ısıtıldığında sarı ammonyum fosfomolibdat $(NH_4)_3PO_4 . 12MoO_3$ yavaş yavaş çökmeye başlar.

Eğer serbest fosforik asid, H_3PO_4, varlığından şüphe ediliyorsa aşağıdaki yöntemi uygulayın:

Çözelti alkalin olana kadar NaOH ilave edin ve kuvvetli asidik olana kadar HNO_3 ilave ettikten sonra 6-8 damla $(NH_4)_2MoO_4$ ilave edin. Eğer çökelek hemen oluşmazsa reaksiyon tüpünü kaynar su bulunan bir bchere koyup, 5 dakika bekletin. Bu süre sonunda sarı çökelek çöker. $(NH_4)_3PO_4 . 12MoO_3$, ammonyum hidroksid içinde çözünürlüğü ile karakterize olur ve diğer kimyasal yöntemlerde bu özellik avantaj sağlar.

$$H_3PO_4 + 12MoO_4^{=} + 21\ H^+ + 3NH_4^+ \rightleftarrows (NH_4)_3PO_4Mo_{12}O_{36}\downarrow + 12H_2O$$

2. Mg^{++}, NH_4^+ iyonlarıyla PO_4^{---} iyonu reaksiyonu: Fosfat iyonunun en çok kullanılan bileşiklerinden birisi magnezyum ammonyum fosfattır, $MgNH_4PO_4$, Katyon Grup V te Mg^{++} iyonunun tanımlanmasında kullanılır.

$$Mg^{++} + NH_4^+ + HPO_4^{=} \rightleftarrows Mg(NH_4)PO_4\downarrow$$

3. Ag^+ iyonu ile PO_4^{---} iyonunun reaksiyonu: 3 damla Na_2HPO_4 çözeltisini birkaç damla $AgNO_3$ ile karıştırdığınızda sarı gümüş fosfat, Ag_3PO_4, oluşur. Bu bileşik ışıkta koyulaşır ve HNO_3 ve NH_4OH içinde çözünür.

C. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. Ammonyum Molibdat-benzidin Testi:

Nokta Testi: 1 damla asidik test çözeltisini süzgeç kağıdı şeridine damlatın ve üzerine bir damla molibdat 1 damla da benzidin reakitfi damlattıktan sonra süzgeç şeridini ammonyak buharına tutun. Mavi leke oluşur.

Test Hassasiyeti: 1.25 µg P_2O_5 dir.

Not: Aynı reaksiyonu arsenat ve silikatlar da verir. Eğer örnekte arsenat veya silikat varsa o zaman tartarik asid-ammonyum molibdat reaktifi kullanılarak test yapılır zira silikat ve arsenatlar bu reaktif ile reaksiyon vermezler.

Silikat ve /veya Arsenat Varlığında Nokta Testi: 1 damla test çözeltisini süzgeç kağıdı şeridine damlatın ve sonra 1 damla tartarik asid-ammonyum molibdat reaktifi damlatın. Şeridi kızdırılmış bir yüzeye koyun ki reaksiyon hızı artsın. Sonra 1 damla benzidin reaktifi damlatın ve ammonyak buharına tutarak renk oluşmasını sağlayın. Mavi leke oluşacaktır.

Test Hassasiyeti: 1.5 µg P_2O_5 dir.

2. Ammonyum Molibdat-Kinin Sülfat Reaktifi ile $PO_4^{=}$ iyonu reaksiyonu: Fosfatlar bu reaktifle sarı çökelek verirler. Redükleyici ajanlar (sülfürler, tiyosülfatlar) reaksiyonu "molibden mavisi" denilen rengi vererek bozarlar. Ferrosiyanürler ise kırmızı renk verir. Arsenatlar, arsenitler, kromatlar, okzalat, tartarat ve silikatlar da benzer reaksiyon verdiklerinden test uygulanmadan ortamdan uzaklaştırılmalıdırlar.

Nokta Testi: 1 ml test çözeltisini ufak bir deney tüpüne alın ve 1 ml reaktif ilave edin. Sarı çökelek birkaç dakika içinde çöker. Bazen su banyosunda hafifçe ısıtmak gerekebilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.5.3. BO_3^{---}, BO_2^-, $B_4O_7^{--}$ Borat İyonları

0.1M $Na_2B_4O_7$, Sodyum Terraborat (Boraks), çözeltisi kullanın.

A. Grup Reaksiyonları

1. Ba^{++} iyonu ile $B_4O_7^{--}$ iyonunun reaksiyonu: 5 damla boraks çözeltisine alkalin olana kadar NH_4OH ilave edin ve sonra Baryum asetat çözeltisinden beyaz $Ba(BO_2)_2$, Baryum metaborat, çökeleği oluşumu tamamlanana kadar ilave edin. İyice çalkalayın ve tüpün yarısını başka bir tüpe aktarın.

$$B_4O_7^{--} + Ba^{++} + 3HOH \rightleftarrows Ba(BO_2)_2\downarrow + 2H_3BO_3$$

Tüplerin birine 6N HCl dan damla damla sürekli çalkalayarak ilave edin. Çökeleğin çözünürleştiğini göreceksiniz. ***Bu davranış $Ba(BO_2)_2$ yi $BaSO_4$ tan ayırır.***

Tüplerin ikincisine Bol miktarda baryum asetat, $(CH_3COO)_2Ba$, ilave edin. $Ba(BO_2)_2$ çökeleğinin çözündüğünü göreceksiniz.

2. Ca^{++} iyonu ile $B_4O_7^{--}$ iyonunun reaksiyonu: $Na_2B_4O_7$ ile $(CH_3COO)_2Ca$ reaksiyonuna benzer. Hem $Ca(BO_2)_2$ hem de $Ba(BO_2)_2$ suda çözünmezler.

B. Karakteristik Reaksiyonlar

1. H_3BO_3 ile C_2H_5OH reaksiyonu: Az bir miktar boraksı buharlaştırma krozesine koyun birkaç damla H_2SO_4 ve 1 ml etil alkol ilave edin. Cam bir çubukla karıştırın ve alkolü tutuşturun. Uçucu $(C_2H_5O)_3B$ bileşiğinin yeşil bir alevle yandığını göreceksiniz. H_2SO_4 borik asidi serbest bırakmak için ilave edilir.

$$B_4O_7^{=} + H_2SO_4 + 5H_2O \rightleftarrows 4H_3BO_3\downarrow + SO_4^{=}$$

$$3C_2H_5OH + H_3BO_3\downarrow \rightleftarrows (C_2H_5O)_3B + 3H_2O$$

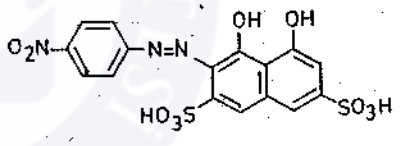
2. Bor Triflorür oluşumu: 50 mg kadar katı borata 100 mg kadar ağırlıkça 1 kısım CaF_2 ve 3 kısım $KHSO_4$ karışımı ilave edin. İyice karıştırdıktan sonra karışımdan az bir kısım platin tel üzerinde bek alevine tutun. Alevin yeşil renk alması Bor triflorürün varlığındandır.

3. Turnosol Kağıdı Testi: Bir şerit kağıdı asidlendirilmiş borat iyonlu çözeltiye batırın - Kırmızı renk oluşur- Kuruyan kağıt şeridi NH_4OH ile nemlendirildiğinde kağıt maviye döner.

C. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. p-Nitrobenzen-azo-kromatropik Asid Testi: (p-nitrobenzen -azo-1,8 dihidroksi naftalen - 3,6 disulfonik asid veya sodyum tuzu olan Kromotrop.2B reakifi).

Mavi-mor renkli reaktif boratlarla reaksiyon sonucu yeşilimsi mavi renge döner.



Nokta Testi: Belli belirsiz alkalin olan test çözeltisinden 1 damlayı ufak bir porselen krozeye koyun ve uçurun. Ilık kalıntıyı 2-3 damla reaktifle karıştırın. Soğuduğunda yeşilimsi - mavi renk oluşur. Kör deneyle birlikte yapılması gerekir.

Test Hassasiyeti: 0.1 µg Bor dur.

Okside edici ajanlar, florürler (Boroflorür oluştuğundan) reaksiyonu bozar. Okside edici ajanlar nitrat ve kloratlar dahil katı hidrazin sülfat ile uçurulma ile etkisizleştirilir. Florürler ise silikon tetraflorür olarak silis ve sülfürik asid ile uçurularak uzaklaştırılır.

Florür veya okside edici ajanlar varlığında Nokta Testi: 2 damla test çözeltisini ufak bir porselen krozeye koyun ve az bir miktar katı hidrazin sülfat veya birkaç tane çöktürülmüş silika ve 1-2 damla derişik H_2SO_4 ilave edin, dikkatle H_2SO_4 dumanı tamamen uçana kadar ısıtın. Kalıntı ılık iken 3-4 damla reaktif ilave edin. Soğuduğunda yeşilimsi-mavi renk oluşur.

Test Hassasiyeti: 0.25 µg B (okside edici ajanlar varlığında)

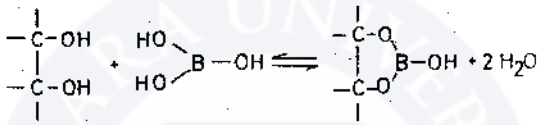
0.5 µg B (Florür varlığında)

2. Mannitol-Bromotimol Mavisi Testi: Borik asid çok zayıf monobazik asid gibi (Ka= 5.8 x 10^{-10}) hareket eder. Ancak bazı organik polihidroksi asidlerin ilavesiyle, mannitol, gliserol, dekstroz veya invert şeker gibi, oldukça kuvvetli bir aside dönüşür ve çözeltinin pH ı azalır. Böylece eğer çözelti başlangıçta hemen hemen nötral ise bromotimol mavisinde renk yeşildir ve mannitol ilavesiyle renk sarıya döner.

Sadece periyodlar reaksiyonu bozar. Bunlarda aktif karbon ile ısıtılarak parçalanabilir.

Nokta Testi: Test çözeltisine bromotimol mavisi indikatörü damlatın ve çözelti yeşil renk alana kadar, eğer gerekirse, seyreltik asid veya alkali ile muamele edin. Bu test çözeltisinden birkaç damlayı ufak bir deney tüpüne aldıktan sonra üzerne birkaç damla reaktif çözeltisi damlatın. Borat varlığında renk sarıya döner. Damıtık su ile aynı anda paralel kör deney yapılır.

Test Hassasiyeti: 0.001 µg B 'dür.



II.5.4. $C_2O_4^{=}$, Okzalat İyonu (Renksiz)

0.3M $(NH_4)_2C_2O_4$, Ammonyum Okzalat, çözeltisi kullanın.

A. Grup Reaksiyonları

1. Ba^{++} iyonu ile $C_2O_4^{=}$ iyonunun reaksiyonu: 3-4 damla $(NH_4)_2C_2O_4$ çözeltisine $Ba(CH_3COO)_2$ çözeltisinden damla damla beyaz baryum okzalat, $BaC_2O_4 . H_2O$, çöküşü durana kadar ilave edin.

Çökeleğin 6N HCl içinde çözünür olduğunu gösterin.

$$Ba^{++} + C_2O_4^{=} \rightleftarrows BaC_2O_4\downarrow$$

2. Ca^{++} iyonu ile $C_2O_4^{=}$ iyonunun reaksiyonu: A 1. deki işlemi $Ba(CH_3COO)_2$ yerine Ca $(CH_3COO)_2$ çözeltisi kullanarak tekrarlayın. Beyaz $CaC_2O_4 . H_2O$ çöker. Çökeleğin 6N HCl içinde çözünür olduğunu gösterin. Eğer florür varsa o da çöker. Kalsiyum florür jelatinli bir karakterdedir ancak CaC_2O_4 kristalin yapıda olup çabucak çöker. CaC_2O_4 çökeleğinin oluşması Ca^{++} iyonları için karakteristik bir testtir.

BaC_2O_4 18°C de suda CaC_2O_4 a oranla aşağı yukarı ondört kere daha çözünür olduğundan Ca^{++} iyonları $C_2O_4^{=}$ iyonlarını Ba^{++} iyonlarına oranla daha düşük konsantrasyonlarda çöktürerek tanımlar.

Eğer çözeltiyi $SO_4^{=}$ ve $C_2O_4^{=}$ iyonları için test ediyorsanız, grup reakifi olarak hem Ba^{++} hem de Ca^{++} iyonlarını içeren çözelti kullanın.

B. Karakteristik Reaksiyon

MnO_4^{-} iyonunun $C_2O_4^{=}$ iyonu ile redüksiyonu (indirgenmesi): 2-4 damla $(NH_4)_2C_2O_4$ çözeltisiyle az bir miktar CaC_2O_4 ı $Ca(CH_3COO)_2$ çözeltisi ile çöktürün ve oluşan çökeleği yıkayın. 10 damla suyu katı beyaz çökeleğe ilave edip çözelti karışımını H_2SO_4 ile asidlendirdikten sonra 2-3 damla 0.1M $KMnO_4$ çözeltisi ilave ederek yavaşça karışımı ısıtın. $KMnO_4$ rengi kaybolur zira $H_2C_2O_4$ MnO_4^{-} iyonunu Mn^{++} iyonuna redükler.

$$CaC_2O_4\downarrow + H_2SO_4 \rightleftarrows CaSO_4\downarrow + H_2C_2O_4$$

$$5H_2C_2O_4 + 6H^+ + 2MnO_4^{-} \rightleftarrows 2Mn^{++} 10CO_2\uparrow + 8H_2O$$

C. Ek Reaksiyon

$C_2O_4^{=}$ iyonu veya $H_2C_2O_4$ ın sıcak H_2SO_4 ile reaksiyonu - Karbon monoksit ve Karbon dioksid çıkışı: Okzalik asid veya okzalatlar H_2SO_4 ile ısıtıldıklarında karbon monoksit ve karbon dioksit *(Zehirlidir içinize çekmeyin)* gaz çıkışı olur. Karbon dioksid NaOH çözeltisiyle absorblanır ve toplanan monoksit yakılır (mavi alev).

Karbon dioksit $Ca(OH)_2$ çözeltisi içinden geçirilerek ($CO_3^{=}$ iyonunda verildiği şekilde) tanımlanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

D. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. Resorsinol Testi: Birkaç damla test çözeltisini test tüpüne koyun ve üzerine birkaç damla seyreltik H_2SO_4 ve bir iki ufak tane magnezyum tozu ilave edin. Metal çözünürleştiğinde 0.1 g resorsinol ilave edin ve çözünürleşene kadar çalkalayın. Soğutun sonra çok dikkatle tüpün yanından 3-4 ml derişik H_2SO_4 ilave edin. İki sıvı arasında mavi bir halka oluşur. Tüpün altında kalan H_2SO_4 eğer çok ağır ısıtılırsa ***(DİKKAT hızlı ısıtma tüpteki sıvının saçılmasına sebep olur)*** Mavi renk aşağı doğru inerek bütün H_2SO_4 fazına geçer.

Sitratlar reaksiyonu bozmaz ancak tartaratlar da aynı reaksiyonu verir.

2. Anilin Mavisi Testi: Çözünür olmayan oksalatlar derişik H_3PO_4 ve difenilamin içinde ısıtıldıklarında anilin mavisi veya difenilamin mavisi denilen renk oluşur.

Bu şartlar altında formatlar, asetatlar, tartaratlar, sitratlar, süksinatlar, benzoatlar ve diğer organik asid tuzları reaksiyon vermezler.

Nokta Testi: Birkaç miligram örneği veya uçurulan 2 damla test çözeltisi kalıntısını ufak bir deney tüpüne koyun ve üzerine çok az miktarda saf difenilamin ilave edin bek alevinde birlikte ergime noktasına getirin. Soğuttuktan sonra bir iki damla alkolde çözün. Alkol mavi renk alır.

Test Hassasiyeti: 5 μg $H_2C_2O_4$ dır.

II.5.5. F^-, Florür İyonu (Renksiz) — **0.5M NaF, Sodyum Florür, çözeltisi kullanın.**

A. Grup Reaksiyonları

1. Ba^{++} iyonu ile F^- iyonunun reaksiyonu: 3-4 damla sodyum florüre damla damla $Ba(CH_3COO)_2$ ilave edin. Reaktifler kafi derecede konsantre hale geldiğinde beyaz baryum florür, BaF_2, çöker. Çökeleğin 6N HCl içinde çözünür olduğunu gösterin.

$$Ba^{++} + 2F^- \rightleftarrows BaF_2\downarrow$$

2. Ca^{++} iyonu ile F^- iyonunun reaksiyonu: A 1. deki deneyi $Ba(CH_3COO)_2$ yerine $Ca(CH_3COO)_2$ kullanarak tekrarlayın. Beyaz jelatinimsi kolloidal kalsiyum florür çökeleği oluşur.

$$Ca^{++} + 2F^- \rightleftarrows CaF_2\downarrow$$

CaF_2 çökeleğinin çözünürlüğü 25°C de 100 ml suda 0.004 g dır. Halbuki BaF_2 çökeleğinin aynı şartlardaki çözünürlüğü 0.121 g dır. Yani BaF_2, CaF_2 e oranla 30 kere daha çözünürdür. Dolayısiyle F^- iyonunun varlığını göstermek için baryum ve kalsiyum asetatların karışımını grup reaktifi olarak kullanmak gerekir.

B. Karakteristik Reaksiyon

HF ün SiO_2 ile reaksiyonu: Çizme Testi: ***a) HF asid çıkışı kesme ve çizme özelliği ile aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.*** Kuru maddeyi bir iki damla H_2SO_4 ile kurşun bir kapta karıştırın ve hemen kabın ağzını ince bir tabaka parafin sürülmüş ve ince uçla çizilmiş bir cam tabaka ile kapatın 1-2 saat bir kenarda bırakın. Bu cam tabakayı biraz ısıtarak yumuşayan parafini bir bezle silin. Sonucu not edin. Cam kompleks bir karışımı olan bileşiktir ve birçok metal silikatları ve SiO_2 içerir. Hidroflorik asid, SiO_2 ve silikatlara saldırarak uçucu SiF_4 ü serbest bırakır.

$$SiO_2 + 4HF \rightleftarrows SiF_4\uparrow + 2H_2O$$

b) Bazı durumlarda aşağıdaki modifiye çizme testini yapmak daha doğru olabilir: Bir miktar CaF_2 yi test tüpüne koyun üzerine 1-2 damla derişik H_2SO_4 damlatın. Tüpün ağzına suya batırılmış baget tutarak ısıtın. Beyaz silisik asid eğer baget üzerinde oluşursa o zaman florür'ün varlığı ispatlanır. Boratlar reaksiyona katılmaz.

Çizme Testi F^- iyonunu bu grubun diğer anyonlarından ayırmaya yarar.

C. Ek Reaksiyonlar

1. Bortriflorür oluşumu: 50 mg katı florür'e 100 mg kadar 1 kısım (ağırlık) boraks ve 3 kısım $KHSO_4$ karışımı ilave edin ve dikkatle karıştırın. Elde edilen karışımdan çok az bir miktarı platin tel

üzerinde, bek alevine tutulacak olursa alevin yeşile boyanması uçucu bortriflorür'ün, BF_3, varlığını ispatlar.

2. Ag^+ iyonu ve Pb^{++} iyonu ile F^- iyonunun reaksiyonu: Pb^{++} iyonu çözünür olmayan beyaz PbF_2 çökeleğini oluşturur. Ag^+ iyonu ise çözünür gümüş florür, AgF, oluşturur.

D. Organik Reaktifle Reaksiyon

1. Zirkonyum - Alizarin Testi: Zirkonyum tuzlarının HCl asid çözeltileri Alizarin - S veya alizarin ile reaksiyon sonucu kırmızımsı mor renk verirler. Bu karışıma florür çözeltisi ilave edildiğinde renk hemen uçuk sarıya döner (Alizarin veya alizarin sülfonik asid serbest kalır) zira renksiz zirkonyum florür, $ZrF_6^{=}$ iyonu oluşur.

Nokta Testi: 2 damla alizarin-S ve 2 damla zirkonyum nitrat çözeltilerini ufak bir deney tüpüne koyun. 1 Damla seyreltik HCl (veya %50 lik asetik asid çözeltisi) ilave edin ve sonra 2 damla test çözeltisi ilave edin. Pembe renk sarıya dönüşür.

Test Hassasiyeti: 1 µg F^- dür.

II.5.6 $C_4H_4O_6^{=}$, Tartarat İyonu (Renksiz)

0.3M $Na_2C_4H_4O_6$, Sodyum Tartarat, çözeltisi kullanın.

A. Grup Reaksiyonları

1. Ba^{++} iyonu ile $C_4H_4O_6^{=}$ iyonunun reaksiyonu: NH_4OH ile alkalin yapılmış 3-4 damla sodyum tartarat çözeltisine damla damla Ba $(CH_3COO)_2$ çözeltisi ilave edildiğinde beyaz baryum tartarat, $BaC_4H_4O_6$, oluşur. Bu çökelek fazla tartarat ilavesiyle çözünür. Ayrıca HCl ve ammonyum tuzları içinde de çözünür.

$$Ba^{++} + C_4H_4O_6^{=} \rightleftarrows BaC_4H_4O_6\downarrow$$

$$C_4H_4O_6^{=} + BaC_4H_4O_6\downarrow \rightleftarrows Ba(C_4H_4O_6)_2^{=}$$

2. Ca^{++} iyonu ile $C_4H_4O_6^{=}$ iyonunun reaksiyonu: Baryum tartarat için geçerli olan genel şartlar beyaz kalsiyum tartarat, $CaC_4H_4O_6$, için de geçerlidir.

B. Karakteristik Reaksiyonlar

1. Yanmış Şeker Testi: Az bir miktar katı tartarik asid veya katı tartarik asid tuzu ısıtılacak olursa karakteristik yanmış şeker kokulu duman çıkışı olur.

2. $Ag(NH_3)_2^+$ iyonunun $C_4H_4O_6^{=}$ iyonu ile redüksiyonu: Test tüp içindeki 2 damla 1M $AgNO_3$ çözeltisine 1 damla 6N NaOH çözeltisi damlatın sonra karıştırarak 1N NH_4OH dan (1 kısım 6N NH_4OH +5 kısım su) damla damla kahverenkli gümüş oksid çökeleği çözünürleşene kadar ilave edin. 2 Damla tartarat çözeltisi damlatarak karışımı çalkalayın ve tüpü ılık su olan bir beher içine koyun. Tüpün içinde gümüş aynası oluşur. Bu ayna nitrik asid ile çözünür. Diğer redükleyici ajanlar da bu testi verir.

3. Rochelle Tuzu Oluşumu: 2-3 damla sodyum tartarat çözeltisini 6N CH_3COOH ile asidlendirin ve sonra birkaç damla potasyum klorür çözeltisi ilave edin. Beyaz sodyum potasyum tartarat, $NaKC_4H_4O_6$, - Rochelle tuzu - çöker.

C. Ek Reaksiyonlar

1. MnO_4^- iyonunun $C_4H_4O_6^{=}$ iyonu ile redüksiyonu: 2-3 damla $KMnO_4$, H_2SO_4 ile asidlendirilmiş tartarat çözeltisine ilave edildiğinde ve hafifçe ısıtıldığında $KMnO_4$ ın mor rengi yok olur.

Yukarıda da görüldüğü gibi okzalik asid de aynı şekilde reaksiyon verir. Ancak, tartarat yanmış şeker testi verirken okzalatlar vermez. Başka ayırım testleri de kullanılabilir.

2. Fenton Testi: 1 damla doymuş $FeSO_4$ çözeltisini 5 ml kadar nötral veya asidik tartarat çözeltisine ilave edin ve sonra 2-3 damla H_2O_2 çözeltisi (%10) ilave edin. NaOH fazlası ilave edildiğinde koyu mor veya mavi renk oluşur. Renk 1 damla $FeCl_3$ ilavesiyle daha da koyulaşır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

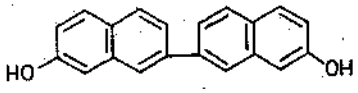
Mor renk dihidroksimaleik asid, COOH.C(OH) = C(OH) . COOH oluşumundandır. Sitratlar, malat veya süksinatlar bu testi vermez.

D. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. Resorsinol Testi: Birkaç damla test çözeltisini bir deney tüpüne koyun. Birkaç damla seyreltik H_2SO_4 ile bir iki ufak magnezyum tozu ilave edin. Metal çözünürleştiğinde 0.1 g resorsinol ilave edin, çözünene kadar çalkalayın. Soğutun ve dikkatle 3-4 ml derişik H_2SO_4 ı tüpün yanından ilave edin. Tüpün altındaki H_2SO_4 ü alttan çok dikkatle ve yavaşça ısıtın. İki sıvı arasında kırmızı bir halka oluşur. Isıtılmaya devam edildiğinde renk tamamen H_2SO_4 fazına geçer.

Silikatlar reaksiyonu engellemez. Okzalat varlığında soğukta iki sıvı fazları arasında mavi halka oluşur ve hafifçe ısıtıldığında mavi renk alttaki H_2SO_4 fazına geçer ama iki sıvı fazı arasında kırmızı halka oluşur. Oluşan kırmızı renk resorsinol'un $C_6H_4(OH)_2$ ve glikolik aldehid'in (CH_2OHCHO) kondansasyonu sonucudur. Glikolik asid, tartarik asid üzerinde H_2SO_4 ın etkisiyle oluşur. Kondensasyon ürünü CH_2OH . $CH[C_6H_3(OH)_2]_2$ dir.

2. ββ' - Dinaftol Testi:



Derişik H_2SO_4 içindeki ββ' - dinaftol tartarik asidle ısıtıldığında yeşil renkli bir çözelti verir. Okzalik, sitrik, süksinik ve sinnamik asidler reaksiyonu engellemez.

Nokta Testi: Birkaç miligram katı örneği veya birkaç damla test çözeltisini bir test tüpüne koyun, 1-2 ml dinaftol reaktifini ilave edin ve 85°C teki su banyosunda 30 dakika tutun. Parlak yeşil floresans ısıtma esnasında görülür ve soğutulduğunda yeşil floresans artar ve reaktifin mor floresansı yok olur.

Test Hassasiyeti: 10 μg tartarik asid tir.

II.5.7. $CrO_4^{=}$, Kromat İyonu (sarı) **0.3M K_2CrO_4, Potasyum Kromat, çözeltisi kullanın.**

A. Grup Reaksiyonları

Ba^{++} iyonu ile $CrO_4^{=}$ iyonu reaksiyonu: Katyon Grup IV kısmında da belirtildiği gibi Ba^{++} iyonları kromat ile sarı renkli baryum kromat, $BaCrO_4$, çökeleği oluşturur. Bu çökelek HCl içinde çözünür. Kalsiyum kromat çökeleği suda çözünür.

Pratik olarak baryum ve kalsiyum kromatların sudaki çözünürlük farkı $CrO_4^{=}$ iyonu tayini için Ca^{++} yerine Ba^{++} iyonlarının kullanılması gerektiğini gösterir.

B. Karakteristik Reaksiyonlar

1. Pb^{++} iyonu ile $CrO_4^{=}$ iyonu reaksiyonu: 3-4 damla K_2CrO_4 çözeltisine kurşun asetat çözeltisi ilave edin. Sarı kurşun kromat (Krom sarısı) $PbCrO_4$, hemen çöker. Bu bileşik HNO_3 içinde çözünür.

$$Pb(CH_3COO)_2 + CrO_4^{=} \rightleftarrows PbCrO_4\downarrow + 2CH_3COO^-$$

2. Kromat, Dikromat Dengesi: Nitrik asid sarı sulu kromat çözeltisini oranj renkli dikromat'a çevirir.

$$2\,CrO_4^{=} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{=} + H_2O$$

C. Ek Reaksiyonlar

1. Kromatların redüksiyonu: Sulu kromat çözeltisi seyreltik H_2SO_4 ile asidlendirildiğinde sarı renkli çözelti dikromat oluşacağından oranj renk alır. Bu çözeltinin içinden H_2S geçirildiğinde $Cr_2O_7^{=}$, iyonundaki Cr^{+6}, Cr^{+++} iyonuna redüklendiğinden çözeltinin rengi yeşile döner. Çok ince kükürt, S, tanecikleri oluşur. Bu tanecikler çözeltinin renginin yeşile dönüşünü engellemez. Asidlendirilmiş $CrO_4^{=}$ iyonu içinden H_2S geçirilmesi $Cr_2O_7^{=}$ iyonu varlığını iptalar ve bu zaten Katyon grubu III analizinde de Cr^{+++} iyonu, varlığından ve çözeltinin renginden anlaşılır.

$$2CrO_4^{=} + 3H_2S + 10H^+ \rightleftarrows 2Cr^{+++} + 8H_2O + 3S\downarrow$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2. Peroksikromik asid testi: Bu test için Katyon Grup III teki krom testine bakın.

D. Organik Reaktifle Reaksiyon

1. Difenilkarbazid reaksiyonu: Çözelti seyreltik H_2SO_4 veya seyreltik asetik asid ile asidlendirilir ve 1-2 ml reaktif ilave edilir. Koyu kırmızı renk oluşur. Düşük kromat konsantrasyonlarında çözelti mor renklidir. *(Nokta testi için Katyon Grup III te kroma bakın).*

II.5.8. $Cr_2O_7^{=}$, Dikromat İyonu (oranj) — **0.5M $K_2Cr_2O_7$, Potasyum Dikromat, çözeltisi kullanın.**

A. Karakteristik Reaksiyonlar

1. Dikromat - Kromat Dengesi: Genelde dikromatlar da kromatların testlerine uygun reaksiyonlar verir.

Çözünür dikromatların oranj sulu çözeltileri, sodyum hidroksit ilavesiyle sarıya dönüşür zira kromat iyonu oluşur.

$$Cr_2O_7^{=} + 2OH^- \rightleftarrows 2CrO_4^{=} + H_2O$$

2. Dikromatların redüksiyonu: Kromatların ek reaksiyonlarına bakın.

II.5.9. AsO_3^{---} Arsenit İyonu (Renksiz) — **0.3M Na_3AsO_3, Sodyum Arsenit, çözeltisi kullanın.**

AsO_4^{---} Arsenat İyonu (Renksiz) — **0.3M Na_3AsO_4, Sodyum Arsenat, çözeltisi kullanın.**

A. Grup Reaksiyonu

Ba^{++} ve Ca^{++} iyonu ile AsO_4^{---} iyonu reaksiyonu: Baryum ve kalsiyum asetat çözeltileri hem arsenit hem de arsenatlarla reaksiyon verirler ve beyaz çökelek oluştururlar. Bu çökelekler 6N HCl içinde çözünür. Bu çökeleklerin HCl asid ile reaksiyonu AsO_3^{---} ve AsO_4^{---} iyonlarını Grup I anyonu grubuna sokar. Bu grubun diğer anyonlarında olduğu gibi bu tuzların 6N HCl içinde çözünürlükleri AsO_3^{---} ve AsO_4^{---} iyonlarını SO_4^{--} iyonunudan ayırır.

$$3Ba^{++} + 2AsO_4^{---} \rightleftarrows Ba_3(AsO_4)_2\downarrow$$

B. Karakteristik Reaksiyon

Arsenik İyonlarının Katyonlar olarak Tayini: Herhangi bir maddenin sistematik analizinde arsenik iyonlarının varlığının tayini için yöntem Katyon II Grubunda verilmiştir.

II.5.10 $SiO_3^{=}$, Silikat İyonu (Renksiz) — **0.3M Na_2SiO_3, Sodyum Silikat çözeltisi kullanın.**

A. Grup Reaksiyonları

1. Ba^{++} iyonu ile SiO_3^{--} iyonunun reaksiyonu: 3-4 damla sodyum silikat çözeltisine damla damla baryum asetat çözeltisinden beyaz $BaSiO_3$ çökmesi durana kadar ilave edin. Çökeleği yıkayın sonra 6N HCl içindeki çözünürlüğünü gösterin.

$$Ba^{++} + SiO_3^{--} \rightleftarrows BaSiO_3\downarrow$$

2. Ca^{++} iyonu ile $SiO_3^{=}$ iyonunun reaksiyonu: A 1. deki deneyi kalsiyum asetat kullanarak tekrarlayın. 6N HCl ile çözünen bu çökelek bekletildiği zaman silikik asid çöker.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

B. Karakteristik Reaksiyon

SiO_2 nin Hazırlanışı: 6N HCl ile 1 damla sodyum silikatı bir krozeye koyarak asidlendirin. Sonra bek üzerinde çözeltiyi krozeyi döndürerek ısıtın ve çözeltinin tamamını uçurun. Bu işlem yapılırken ilk önce jelatinimsi silikon hidroksid ağır ağır oluşur, uçurmaya kroze tamamen kuruyana kadar devam edildiğinde beyaz toz silikon dioksid oluşur ve NaCl kristalleri kalır. Çözeltinin hacmi azaldığında, saçılma ile madde kaybını önlemek için krozenin üstünü bir saat camı ile kapatın.

$$Na^+ + Cl^- \rightarrow NaCl\downarrow$$

$$SiO_3^{=} + 2H^+ \ (x\text{-}1)\ H_2O \rightleftarrows SiO_2 \,.\, xH_2O\downarrow$$

$$SiO_2 \,.\, xH_2O\downarrow \rightarrow SiO_2\downarrow + xH_2O$$

Kroze ve içindekiler soğuduğunda 2 ml su ilave edin ve süspansiyonu test tüpüne alarak santrifujlayın ve SiO_2 ı yıkayın. Süzüntünün alev testine tipik sarı sodyum alevi verdiğini gösterin. Ayrıca süzüntünün $AgNO_3$ ile AgCl çökeleği verdiğini gösterin.

Eğer fosfat bilye-$NaNH_4HPO_4$ (Mikrokozmik tuz), platin halkasında eritilerek hazırlanır, - kuru SiO_2 ye batırılıp sonra bek alevinde birkaç dakika ısıtılacak olursa silika iskeleti oluşur, yoksa berrak cam oluşurdu.

C. Ek Reaksiyon

Silikon tetraflorür oluşumu: SiO_2 eğer uygun platin kaplarda HF ile muamele edilecek olursa silikon tetraflorür oluşur ve gaz olarak uçar.

$$SiO_2\downarrow + 4HF \rightleftarrows SiF_4\uparrow + 2H_2O$$

Bu reaksiyonu kullanarak seramik kimyacısı silika örneğinin saf olup olmadığını tayin eder.

H_2SO_4 ile birlikte silikatlı bileşikleri -kil, feldspar, sırça, cam ve mineler gibi mineraller - analiz için çözünürleştirilmesinde kullanılır.

D. Organik Reaktifle Reaksiyon

1. Ammonyum Molibdat - Benzidin Testi: Silikatlar molibdatlarla asid çözeltilerinde kompleks siliko - molibdik asidi, $H_4(SiMo_{12}O_{40})$, oluştururlar. Bu asidin ammonyum tuzu, analogu olduğu fosforik asid ve arsenik asid bileşiklerinin aksine suda çözünüdür ve sarı renkli bir çözelti verir. Testin temelini, silikomolibdik asidin asetik asid çözeltisiде benzidinle "molibden mavisi" ve benzidinin mavi kuinonoid oksidasyon bileşiğini oluşturmasıdır.

Nokta Testi: 1 damla test çözeltisi ile 1 damla molibdat reaktifini süzgeç kağıdı şeridine damlatın, yavaşça ısıtın. 1 damla benzidin reakifi damlatıp süzgeç şeridini ammonyak buharına tutun. Mavi renk oluşur.

Test Hassasiyeti: 1 µg SiO_2 dir.

Fosforik ve arsenik asidler de benzer reaksiyon verdiğinden test uygulanmadan ortamdan uzaklaştırılmalıdırlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.5.11. GRUP I. ANYONLARININ REAKSİYONLARININ ÖZETİ

ANYONLAR	6N HCl	3N HNO_3	$(CH_3COO)_2Ba$	$(CH_3COO)_2Ca$	$AgNO_3$	Karakteristik Reaksiyonlar
$SO_4^{=}$	Reaksiyon yok ***NOT:*** Reaksiyon yok, çökelek, gaz çıkışı, oksidasyon veya redüksiyon olmaz demektir.	Reaksiyon yok	$BaSO_4\downarrow$ - Beyaz çökelek ***Çözünür:*** Sıcak derişik H_2SO_4; biraz, sıcak Na_2CO_3 ***Çözünmez:*** Seyr. asidler.	$CaSO_4\downarrow$ - beyaz Çökelek ***Çözünür:*** Sıcak derişik H_2SO_4; sıcak, Na_2CO_3; biraz H_2O ve diğer asidlerde.	$Ag_2SO_4\downarrow$ - beyaz çökelek derişik çözeltilerden. ***Çözünür:*** asidler; NH_4OH; biraz H_2O	Seyreltik asidlerde $BaSO_4$ ün çözünür olmayışı.
PO_4^{---}	Reaksiyon yok	Reaksiyon yok	$BaHPO_4\downarrow$ - Beyaz çökelek, nötral çözeltilerden ***Çözünür:*** HCl; HNO_3 ve NH_4^+ tuzları $Ba_3(PO_4)_2\downarrow$ - Beyaz çökelek, ammonyaklı çözeltiler-den. ***Çözünmez:*** asidler	$CaHPO_4\downarrow$ - Beyaz çökelek, nötral çözeltilerden ***Çözünür:*** asidler ve NH_4^+ tuzları $Ca_3(PO_4)_2\downarrow$ - Beyaz çökelek, ammonyaklı çözeltilerden. ***Çözünür:*** asidler, NH_4^+ tuzları.	$Ag_3PO_4\downarrow$ - Sarı çökelek ***Çözünür:*** HNO_3; CH_3COOH, NH_4OH, ışıkta koyulaşır.	$(NH_4)_2MoO_4$ ile sarı $(NH_4)_3PO_4.12MoO_3\downarrow$ çökeleği, $Mg^{++} + NH_4^+$ ile beyaz $MgNH_4PO_4\downarrow$ çökeleği.
$B_4O_7^{=}$	Reaksiyon yok	Reaksiyon yok	$Ba(BO_2)_2\downarrow$ - Beyaz çökelek, fazla seyreltik olmayan çözeltilerden. ***Çözünür:*** Seyr. asidler, sıcak NH_4^+ tuzları	$Ca(BO_2)_2\downarrow$ - Beyaz çökelek, fazla seyreltik olmayan çözeltilerden. ***Çözünür:*** Seyr. Asidler; NH_4^+ tuzları. ***Çözünmez:*** CH_3COOH.	$AgBO_2\downarrow$ - beyaz çökelek ***Çözünür:*** HNO_3, NH_4OH, ısıtıldığında parçalanarak $Ag_2O\downarrow$ verir.	Alkol + H_2SO_4 ile $(C_2H_5)_3BO_3$, alevi uçuk yeşil renklidir. $CaF_2\downarrow$ + $KHSO_4$ ile $BF_3\uparrow$, alevi uçuk yeşil renklidir.
$C_2O_4^{=}$	Reaksiyon yok	Reaksiyon yok	$BaC_2O_4\downarrow$ Beyaz çökelek ***Çözünür:*** Asidler; NH_4Cl	$CaC_2O_4\downarrow$ - Beyaz çökelek ***Çözünür:*** HNO_3; HCl ***Çözünmez:*** CH_3COOH	$Ag_2C_2O_4\downarrow$ - beyaz çökelek ***Çözünür:*** HNO_3; NH_4OH; KCN.	$KMnO_4$ ile $Mn^{++} + CO_2\uparrow$ oluşturduğundan çözelti rengini kaybeder. H_2SO_4 ile CO , CO_2 oluşur.
F^-	Reaksiyon yok	Reaksiyon yok	$BaF_2\downarrow$ Beyaz çökelek çok seyr. olmayan çözeltilerden ***Çözünür:*** Asidler; NH_4Cl.	$CaF_2\downarrow$ - beyaz çökelek ***Çözünür:*** sıcak seyr. HCl, soğuk der. asidler, NH_4^+ tuzları. Sıcak H_2SO_4 ile parçalanarak $HF\uparrow$ verir.	Çökelek yok	H_2SO_4 ile $HF\uparrow$ camı çözer. $Na_2B_4O_7 + KHSO_4$ ile $BF_3\uparrow$, alevi uçuk yeşil renklidir.
$C_4H_4O_6^{=}$	Reaksiyon yok	Reaksiyon yok	$BaC_4H_4O_6\downarrow$ - beyaz çökelek, ***Çözünür:*** asidler; tartarat iyonu fazlasında; NH_4^+ tuzları	$CaC_4H_4O_6\downarrow$ Beyaz çökelek ***Çözünür:*** asidler; alkaliler.	$Ag_2C_4H_4O_6\downarrow$ Beyaz çökelek. ***Çözünür:*** asidler, NH_4OH, ammonyaklı çözeltiler ısıtıldığında Ag aynası verir.	$K^+ + CH_3COOH$ ile beyaz $KHC_4H_4O_6\downarrow$ çökeleği. $KMnO_4$ ile ısıtıldığında permanganat renksizleşir.
$SiO_3^{=}$	$H_2SiO_3\downarrow$ Beyaz Çökelek	$H_2SiO_3\downarrow$ Beyaz Çökelek	$BaSiO_3\downarrow$ Beyaz çökelek ***Çözünür:*** HCl; biraz sıcak H_2O ***Çözünmez:*** HNO_3	$CaSiO_3\downarrow$ Beyaz çökelek ***Çözünür:*** HCl	$Ag_2SiO_3\downarrow$ -Sarı çökelek ***Çözünür:*** NH_4OH. Asidlerde parçalanır.	HCl ile $H_2SiO_3\downarrow$ beyaz çö-kelek, $SiO_2\downarrow$ ye dehidre olur. HF ile $SiF_4\uparrow$ suda çözünerek $H_4SiO_4\downarrow + H_2SiF_6$ verir.
$CrO_4^{=}$	$Cr_2O_7^{=}$	$Cr_2O_7^{=}$	$BaCrO_4\downarrow$-Sarı çökelek ***Çözünür:*** HCl; HNO_3 ***Çözünmez:*** CH_3COOH	Çökelek oluşmaz.	$Ag_2CrO_4\downarrow$ Kırm.K. renkli çökelek. ***Çözünür:*** asidler, NH_4OH alkali kromatlar.	H_2S ile sarı $S\downarrow$ ve gri Cr^{+++} verir. H_2O + eter ile mavi H_3CrO_8 verir.
AsO_3^{---}	Reaksiyon yok	AsO_4^{---}	$Ba_3(AsO_3)_2\downarrow$ - Beyaz çökelek. ***Çözünür:*** Seyr. asidler	$Ca_3(AsO_3)_2\downarrow$ - Beyaz çökelek ***Çözünür:*** Seyr. asidler.	$Ag_3AsO_3\downarrow$ - Sarı çökelek ***Çözünür:*** HNO_3, NH_4OH	H_2S ile sarı As_2S_3 çökeleği
AsO_4^{---}	Reaksiyon yok	Reaksiyon yok	$Ba_3(AsO_4)_2\downarrow$ Beyaz çökelek ***Çözünür:*** Seyr. asidler; NH_4Cl.	$Ca_3(AsO_4)_2\downarrow$ Beyaz çökelek ***Çözünür:*** Seyr. asidler.	$Ag_3AsO_4\downarrow$ Kırm. kahve renkli çökelek. ***Çözünür:*** CH_3COOH hariç bütün asidlerde ***Çözünmez:*** NH_4OH.	Magnezi karışımında beyaz $MgNH_4AsO_4\downarrow$ çökeleği, ***asidlerde çözünür.*** $(NH_4)_2MoO_4$ ile sarı $(NH_4)_3AsO_4.12MoO_3\downarrow$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.6. GRUP II ANYONLARI

Cl^-, Br^-, I^-, $Fe(CN)^{----}_6$, $Fe(CN)^{---}_6$, SCN^-

Bu gruptaki iyonlar Ag^+ iyonlarıyla çözünür olmayan tuzlar oluşturur. Grup O anyonlarından üçü (CN^-, $S^=$ ve NO_2^-) de Ag^+ iyonlarıyla çökelek oluşturduğundan, bu üç iyon 3 N HNO_3 ile parçalanarak uzaklaştırdıktan sonra Grup II anyonları test edilmelidir.

(a) Ön Denemeler

II.6.1. Cl^-, Klorür İyonu (Renksiz) — 1 M NaCl, Sodyum Klorür, çözeltisi kullanın

A. Grup Reaksiyonu

Cl^- iyonu ile Ag^+ iyonunun reaksiyonu: Katyon Grup I de Ag^+ iyonu ile Cl^- iyonunun beyaz çökelek oluşturduğunu görmüştük. Ayrıca bu çökelçğin HNO_3 ve sıcak suda çözünür olmamasına karşın NH_4OH ve $Na_2S_2O_3$ içinde çözündüğü gösterilmişti. 2-3 Damla NaCl çözeltisine bir damla soğuk seyreltik HNO_3 ilave ettikten sonra çalkalayarak $AgNO_3$ ilavesiyle AgCl oluşumunu ispatlayın. Çökeleği yıkayın ve 2 ayrı test tüpüne taksim edin. AgCl ün NH_4OH içinde çözündüğünü bir tüpte kanıtlarken diğer tüpte sıcak 6N HNO_3 içinde çözünmediğini gösterin.

B. Karakteristik Reaksiyonlar

1. NaCl ile H_2SO_4 den HCl oluşturma reaksiyonu: NaCl gibi birçok kristalin klorürlere birkaç damla H_2SO_4 ilave ederek ısıtıldığında HCl uçarak çıkar. Bu çıkan gaza daha önceden NH_4OH batırılmış bir cam baget tutulacak olursa beyaz duman veren NH_4Cl oluşur.

$$NaCl + H_2SO_4 \rightleftarrows HCl\uparrow + NaHSO_4$$

$$HCl + NH_3 \rightleftarrows NH_4Cl$$

2. Cl^- iyonunun serbest Klor gazına oksidasyonu: Bir test tüpünde, katı NaCl ve MnO_2 karışımına birkaç damla derişik H_2SO_4 ilave edin ve sonra dikkatle ve çok yavaş olarak ısıtın. Cl_2 çıkışı renginden ve diğer iyi bilinen özellilerinden (Mesela iyod çözeltisini renksizleştirmesinden) kolayca tanımlanabilir.

$$2\,NaCl + 2\,H_2SO_4 + MnO_2 \rightleftarrows Na_2SO_4 + MnSO_4 + Cl_2\uparrow + 2\,H_2O \text{ veya}$$

$$2Cl^- + 4H^+ + MnO_2 \rightleftarrows Mn^{++} + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

Diğer kuvvetli okside edici ajanlar da Cl^- iyonunu moleküler Cl_2 ye oksidler.

C. Ek Reaksiyonlar

Pb^{++} ve Hg_2^{++} iyonlarıyla Cl^- iyonunun reaksiyonu: Katyon Grup I de Cl^- iyonuyla, Hg_2^{++} iyonunun Hg_2Cl_2 çökeleğini, Pb^{++} iyonunun ise $PbCl_2$ çökeleğini oluşturduğunu görmüştük.

II.6.2. Br^-, Bromür İyonu (Renksiz) — 1 M NaBr, Sodyum Bromür, çözeltisi kullanın.

A. Grup Reaksiyonu

Br^- iyonu ile Ag^+ iyonunun reaksiyonu: Periyodik Tabloda Klor ve brom aynı ailede yer alır ve dolayısıyla Br^- iyonu da Ag^+ iyonu ile AgBr çökeleği oluşturur. 2-3 damla NaBr çözeltisine 1 kaç damla $AgNO_3$ ilave ettiğimizde sarımsı beyaz AgBr çökeleği oluşur. 6 N HNO_3 ile bu çökeleğin çözünürleşmediğini ve 6 NH_4OH ile de AgCl kadar kolay çözünürleşmediğini gösterin.

B. Karakteristik Reaksiyonlar

1. Br^- iyonu ile H_2SO_4 reaksiyonu: Az bir miktar katı NaBr birkaç damla H_2SO_4 ile ısıtıldığında HBr ve Br_2 dumanının çıktığı görünür. HBr çıkışını NH_3 ile test edin. Br_2 çıkışı HBr ün H_2SO_4 ile oksidasyonu sonucu oluşur. Reaksiyonda aynı zamanda SO_2 ve H_2O da oluşur.

$$2NaBr + 2H_2SO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + 2H_2O + SO_2\uparrow + Br_2\uparrow$$

veya $2Br^- + 4H^+ + SO_4^= \rightleftarrows 2H_2O + SO_2\uparrow + Br_2\uparrow$

2. Cl_2 ile Br^- iyonunun Br_2 a oksidasyonu: Seyreltik bromür çözeltisine 5 damla karbontetraklorür ilave edin ve sonra taze hazırlanmış klorlu sudan damla damla damlatın. Her damladan sonra tüpü iyice çalkalayın. Brom çıkışı karbon tetraklorürü sarı-kahverenge dönüştürür. Klorür suyu ilavesine devam edilerek tüp sürekli çalkalandığında fazla klor brom klorür oluşturacağından karbon tetraklorür normal rengine döner.

$$2\,Br^- + Cl_2 \rightleftarrows Br_2 + 2\,Cl^-$$

$$Cl_2 + Br_2 \rightleftarrows 2\,BrCl$$

C. Ek Reaksiyonlar

Br^- iyonunun MnO_2 ile oksidasyonu: B.2 deki deneyde kullanılan NaCl yerine NaBr kullanıldığında serbest Br_2 oluştuğu görülür..

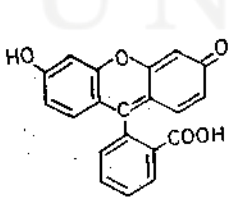
$$2\,NaBr + 2\,H_2SO_4 + MnO_2 \rightleftarrows Na_2SO_4 + MnSO_4 + 8\,H_2O + Br_2\uparrow$$

veya

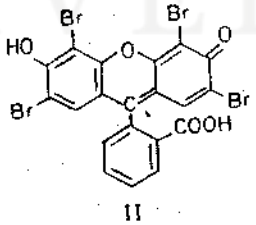
$$2Br^- + 4\,H^+ + MnO_2 \rightleftarrows Mn^{++} + 2\,H_2O + Br_2\uparrow$$

D. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. Fluorescein Testi: Br_2 sarı boyar madde olan Fluorescein (I) i kırmızı tetrabromo-fluorescein'e veya Eosin (II) e çevirir. Fluorescein çözeltisi ile ıslatılmış (impregne edilmiş) süzgeç kağıdı brom buharı için değerli bir reaktiftir zira kağıt brom ile kırmızı renge döner.



I



II

Klor reaktifin rengini alır. İyot ise kırmızı-mor renkli iodoeosin verdiğinden ortamda olması halinde reaksiyonu bozar. Eğer bromür kurşun dioksid ve asetik asid ile ısıtılarak elde edilirse, klorürler aynı anda klora dönüşmediğinden, test klor varlığında da uygulanabilir.

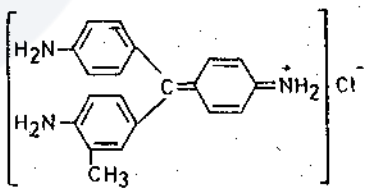
$$2Br^- + PbO_2 + 4CH_3COO^- + 4H^+ \rightleftarrows$$

$$Pb(CH_3COO)_2\downarrow + 2CH_3COO^- + 2H_2O + Br_2\uparrow$$

Nokta Testi: 1 damla test çözeltisini birkaç miligram kurşun oksid ve asetik asid ile birlikte ufak bir test tüpüne yerleştirin ve tüpün ağzını sıkıca kapatan bir huni yerleştirin. Huninin deliğine reaktifle ıslatılıp kurutulmuş bir süzgeç kağıdı şeridini yerleştirin. Tüpü dikkatle ağır ağır ısıtın. Sarı süzgeç kağıdında kırmızı daire biçiminde bir renk oluşur.

Test Hassasiyeti: 2 µg Br^- dür.

2. Fuchsin (veya Magenta) Testi: Boyarmadde fuchsin (I) bisülfit ile



renksiz bileşik oluşturur. Brom bu renksizleşmiş fuchsin'i mavi veya mor renkli bromlanmış boyar maddeye dönüştürür. Ne klor ne de iyot renksiz fuchsin bisülfit ile reaksiyon vermez, dolayısı ile bu yöntem hem iyot hem de klorür varlığında brom tayini için uygulanır.

Testin Uygulanışı: 1 Damla test çözeltisini (veya 1 kaç miligram katı test maddesi) bir deney tüpüne koyun ve 2-4 damla %25 lik kromik asid çözeltisi ilave ederek, tüpün ağzını, altındaki ince cam boruya 1-2 damla reaktif konmuş bir ayırma hunisi ile kapatın. Tüpü yavaşça kaynatmadan ısıtın, borudaki sıvı mor renk alır.

Test Hassasiyeti: 3 µg Br^- dür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.6.3. I^-, İyodür İyonu (Renksiz) — **1 M NaI, Sodyum İyodür, çözeltisi kullanın**

A. Grup Reaksiyonu

I^- iyonu ile Ag^+ iyonunun reaksiyonu: Cl^- ve Br^- İyonlarıyla Ag^+ iyonu çökelek verdiğinden, halojenür iyonu olan iyodür iyonunun da aynı tip bir reaksiyon vermesi beklenir. AgI sarı renkli bir çökelektir. Bunu az bir $AgNO_3$ çözeltisine 1-2 damla NaI çözeltisi ilave ederek kanıtlayın. AgI ün 6 N NH_4OH içinde çözünmediğini gösterin.

AgI çökeleğinin NH_4OH içinde çözünür olmayışı, İyodür iyonunun Cl^- ve Br^- iyonlarından ayrılmasını sağlar. AgI da 6 N HNO_3 içinde AgCl ve AgBr gibi çözünür değildir.

B. Karakteristik Reaksiyonlar

1. H_2SO_4 ile I^- iyonunun reaksiyonu: Katı NaI bir damla H_2SO_4 ile ıslatıldığında, HI, I_2, SO_2, H_2S ve S oluşur.

2. Cl_2 ile I^- iyonunun I_2 a dönüşmesi: İyodür çözeltisini karbon tetraklorür ve klorlu su ile test edin (Bromür iyonunda verilen yöntemle). İlk önce çıkan I_2, karbon tetraklorür içinde çözünür ve mor renkli bir çözelti oluşur. Fazla klorlu su ilavesiyle CCl_4 renksizleşir zira renksiz HIO_3 oluşur.

3. Nişasta Testi: Bir damla iyot çözeltisini nişasta çözeltisine damlatın. Koyu karakteristik mavi rengin oluştuğunu göreceksiniz.

C. Ek Reaksiyonlar

1. Pb^{++} iyonu ile I^- iyonunun reaksiyonu: Sulu sodyum iyodür çözeltisini kurşun klorür çözeltisine ilave ettiğinizde altın sarısı renginde PbI_2 çökeleği oluşur.

$$Pb^{++} + 2\,I^- \rightleftarrows PbI_2\downarrow$$

2. I^- iyonunun $S_2O_3^=$ iyonu ile oksidasyonu: Sodyum tiyosülfat çözeltisi iyot çözeltisinin koyu rengini yok ederek, renksiz sodyum tetratiyonat çözeltisini oluşturur.

$$2\,S_2O_3^= + I_2 \rightleftarrows S_4O_6^= + 2\,I^-$$

II.6.4. Br^-, Bromür İyonu, (İyodür İyonu varlığında) — **1 M NaBr, Sodyum Bromür, ve 1 M NaI, Sodyum İyodür, çözeltilerini kullanın**

1. Karbon Tetraklorür-Klorlu Su Yöntemi: Karbon tetraklorürle renk testi aşağıdaki şekilde uygulanabilir: İyodür ve bromür içeren çözeltinin bir kaç damlasına 5 damla CCl_4 ilave edin sonra ***taze hazırlanmış*** klorlu sudan, tüpü devamlı çalkalayarak damla damla ilave edin. İyot ilk önce açığa çıkar ve CCl_4 ün rengini mora boyar. Klor ilavesine devam edildiğinde CCl_4 mor rengi kaybederek serbest brom rengi olan sarıya döner. Çok fazla klor ilave etmemeye özen gösterin.

NOT: Eğer iyodür konsantrasyonu çok yüksekse testin aşağıdaki şekilde modifikasyonu gerekir: 5 Damla CCl_4 e 5 damla Br^- ve I^- iyonları içeren çözeltiden ilave edin ve sonra taze hazırlanmış klorlu sudan ilave ederek tüpü iyice çalkalayın. Çıkan iyot ilk önce CCl_4 ü mora çevirir. Çözeltiyi süzerek CCl_4 den ayırın. Bu çözeltiye temiz bir tüp içinde temiz CCl_4 ve klorlu su ilave ederek çalkalayın. Bu işlemi birkaç kere tekrarlayın. Açığa çıkan brom ile CCl_4 ün sarı-kahverengine dönüştüğünü göreceksiniz. Bu şekilde iyodür iyonunun klorlu su ile klora okside oluşundan ve CCl_4 ile süzülerek uzaklaştırılmasından sonra bromür iyonu klorlu su ile broma okside olarak CCl_4 ü sarı-kahverengine boyar.

2. PbO_2^- Asetik Asid Yöntemi: Genel yöntem altında verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.6.5. Cl^-, Klorür İyonu, (Bromür ve İyodür İyonları varlığında)

1 M NaCl, Sodyum Klorür, ve 1 M NaI, Sodyum İyodür, çözeltileri kullanın.

1. $KMnO_4$ Sülfürik Asid Yöntemi: Br^- veya I^- iyonu veya her ikisinin varlığı CCl_4 içinde renk testi ile gösterilir. Cl^- iyonunun varlığı çözeltide hem bromür hem de iyodür olduğu zaman aşağıdaki şekilde gösterilir:

Birkaç damla çözeltiyi bir test tüpüne koyun ve içine litmus kağıdı asid reaksiyonu verene kadar 6 N H_2SO_4 ilave edin ve sonra onda bir hacım (1 kısım asid 2 kısım su) seyreltik asid ilave edin. Çözeltiyi kaynama noktasına getirin. Çeker ocak içinde, kaynamaya devam ederek $KMnO_4$ çözeltisinden (1 kısım $KMnO_4$/100 Kısım su), azar azar ilave edin. Kahverengi çökelek oluşana kadar ve çözeltinin rengi pembe kalana kadar $KMnO_4$ çözeltisinden ilaveye devam edin. Brom ve Iyodun tamamının uzaklaştırıldığından emin olmak için kaynatmaya 5 dakika kadar daha devam edin. Eğer bu son kaynatma sırasında permanganatın rengi kaybolacak olursa bir miktar daha permanganat çözeltisi ilave edin. Süzüntüyü başka bir tüpe alın ve süzüntünün renginin pembe olmasına dikkat edin. Eğer uçuk pembe renk yerine koyu bir renk varsa bu süzüntüyü bir behere alarak biraz alkol ilave edin ki permanganat parçalansın. Alkol fazlasının kaynatarak uçurun ve süzünyü temiz bir tüpe alın.

HNO_3 ve $AgNO_3$ ilave edin. HNO_3 içinde çözünmeyen beyaz çökelek NH_4OH içinde hemen çözünürse Cl^- iyonu varlığı ispatlanmış olur.

NOT 1: Seyreltik H_2SO_4 içindeki potasyum permanganat brom ve iyot u serbest bırakır ve kaynama ile bu iki madde uzaklaştırılmış olur. Bu şartlardan klorürler çok az etkilenirler.

NOT 2: Teknik bromür ve iyodürler genellikle az miktarda klorür içerirler. Eğer $AgNO_3$ ilavesinde çökelek yerine sadece bulanık bir çözelti oluşursa o zaman klorürlerin sadece safsızlık olarak bulundukları varsayılır.

NOT 3: Çok az miktarda iyodat hemen hemen permanganatın okside edici etkisiyle mutlaka oluşur. Bu da $AgNO_3$ ile beyaz çökelek verir ancak bu çökelek HNO_3 içinde çözünür olduğundan yanılgıya yol açmaz.

NOT 4: HCl fazla miktarda varsa bu testi bozar. Ancak, büyük bir kısmı $AgNO_3$ ilavesiyle uzaklaştırılabilir. Süzüntü ayrılır çökelek NH_4OH ile muamele edilir. Bu şekilde bütün AgCl çökeleği çözünürleştirilir ama sadece çok az bir miktar AgI çözünürleşir. Çözeltiyi HNO_3 ile asidleştirdikten sonra süzerek bu çökeleği kuvvetli Na_2CO_3 çözeltisiyle kaynatın ve süzüntüyü alarak yukarıdaki verilen yönteme göre analiz edin.

2. PbO_2-Nitrit Asid Yöntemi: Genel yöntemde verilmiştir.

II.6.6. $Fe(CN)_6^{----}$, Ferrosiyanür İyonu

0.05 M $K_4Fe(CN)_6$, Potasyum Ferrosiyanür, çözeltisi kullanın.

A. Grup Reaksiyonu

Ag^+ iyonu ile $Fe(CN)_6^{----}$ iyonunun reaksiyonu: 2-3 Damla $K_4Fe(CN)_6$ çözeltisine beyaz gümüş ferrosiyanür çökeleği, $Ag_4Fe(CN)_6$, oluşumu bitene kadar $AgNO_3$ çözeltisi ilave edin. Bu bileşiğin NH_4OH içinde çözünür olduğunu ama soğuk seyreltik HNO_3 içinde çözünür olmadığını gösterin.

$$Fe(CN)_6^{----} + 4\ Ag^+ \rightleftarrows Ag_4Fe(CN)_6\downarrow$$

B. Karakteristik Reaksiyonlar

1. $Fe(CN)_6^{----}$ iyonu ile Fe^{+++} iyonunun reaksiyonu: Prusya-Mavisi Testi- Katyon Grup III de çözünür ferrosiyanürlerin Fe^{+++} iyonu ile Prusya mavisi renginde çökelek verdiği gösterilmişti.

2. $Fe(CN)_6^{----}$ iyonu ile Cu^{++} iyonunun reaksiyonu: Aynı şekilde Katyon Grup II de $Fe(CN)_6^{----}$ iyonunun Cu^{++} iyonu ile karakteristik Kırmızı-kahverengi küprik ferrosiyanür, $Cu_2Fe(CN)_6$, çökeleği verdiği gösterilmişti.

C. Ek Reaksiyonlar

Çözünür Olmayan Ferrosiyanürler: Gümüş ve bakır ferrosiyanürlere ek olarak Co^{++} iyonu gri-yeşil, $Co_2Fe(CN)_6$ çökeleğini ve Pb^{++} iyonu beyaz $Pb_2Fe(CN)_6$ çökeleğini oluşturur. Ferrosiyanür iyonları asid çözeltilerinde uygun oksidleyici ajanlarla, mesela klorlu su gibi, ferrisiyanürlere okside olur-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.6.7. $(CN)_6^{---}$, Ferrisiyanür İyonu

0.07M $K_3Fe(CN)_6$, Potasyum Ferrisiyanür, çözeltisi kullanın.

lar.

A. Grup Reaksiyonu

$Fe(CN)_6^{---}$ iyonu ile Ag^+ iyonunun reaksiyonu: 2-3 Damla $K_3Fe(CN)_6$ çözeltisine, kiremit kırmızısı gümüş ferrisiyanür çökeleği, $Ag_3Fe(CN)_6$, oluşumu bitene kadar damla damla $AgNO_3$ çözeltisi ilave edin. Bu çökelek soğuk seyreltik HNO_3 içinde çözünmez ama NH_4OH çözeltisi içinde çözünür.

$$3Ag^+ + Fe(CN)_6^{---} \rightleftarrows Ag_3Fe(CN)_6\downarrow$$

B. Karakteristik Reaksiyon:

$Fe(CN)_6^{---}$ iyonu ile Fe^{++} iyonunun reaksiyonu: Turnbull Mavisi- Katyon Grup II de Fe^{++} iyonlarının reaksiyonlarında Fe^{++} iyonlarının ferrisiyanürlerle koyu mavi çökelek verdiği gösterilmişti.

C. Ek Reaksiyonlar

Çözünür olmayan Ferrisiyanürler: Ag^+ iyonlarına ilaveten aşağıdaki katyonlar da çözünür olmayan ferrisiyanürler oluşturur: Zn^{++} iyonları, sarı renkli; Co^{++} iyonları, kırmızı renkli; Cd^{++} iyonları, oranj renkli çökelek oluşturur.

II.6.8. SCN^-, Tiyosiyanat İyonu (Renksiz)

1 M KSCN, Potasyum Tiyosiyanat, çözeltisi kullanın.

A. Grup Reaksiyonu

SCN^- iyonu ile Ag^+ iyonunun reaksiyonu: Ag^+ İyonlarıyla SCN^- iyonları AgCl çökeleğine benzer, beyaz AgSCN çökeleği oluşturur. Bu çökelek NH_4OH içinde çözünür ama soğuk seyreltik HNO_3 içinde çözünmez.

$$SCN^- + Ag^+ \rightleftarrows AgSCN\downarrow$$

B. Karakteristik Reaksiyon

Fe^{+++} iyonu ile SCN^- iyonunun reaksiyonu: Katyon Grup III te Fe^{+++} iyonu ile SCN^- iyonunun koyu kırmızı renkli $Fe(SCN)^{++}$ iyonu çözeltisini verdiği gösterilmişti.

$$Fe^{+++} + SCN^- \rightleftarrows Fe(SCN)^{++}$$

C. Ek Reaksiyon

Co^{++} iyonu ile SCN^- iyonunun reaksiyonu: Katyon Grup III te verilen Co^{++} -SCN^- etkileşimi sonucu oluşan mavi renkli çözelti, basit ancak çok etkili bir SCN^- iyonu tayin yöntemidir.

D. Organik Reaktifle Reaksiyon

1. $CuSO_4$ - Piridin Reaktifi ile reaksiyon: Nötral tiyosiyanat çözeltisi birkaç damla piridin içeren seyreltik bakır sülfat çözeltisine ilave edildiğinde sarımsı-yeşil çökelek, $Cu(C_5H_5N)_2$, verir. Bu çökelek kloroformda çözünür ve zümrüt yeşili renginde bir çözelti verir. Siyanatlar bu testi bozar. ayrıca piridin fazlası olmaması gerekir.

Nokta Testi: %1 lik $CuSO_4$ çözeltisinden 3-4 damlayı bir test tüpüne koyun, 5 ml damıtık su ilave ettikten sonra, bir kaç damla piridin ilave edin. 2 ml $CHCl_3$ koyun ve en son da birkaç damla nötral tiyosiyanat çözeltisi ilave edip şiddetle çalkalayın. Kloroform fazı zümrüt yeşili rengine döner.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.6.9. GRUP II ANYONLARININ REAKSİYONLARININ ÖZETİ

ANYONLAR	6N HCl	3N HNO_3	$(CH_3COO)_2Ba$	$(CH_3COO)_2Ca$	$AgNO_3$	Karakteristik Reaksiyonlar
Cl^-	Reaksiyon Yok	Reaksiyon Yok	Çökelek oluşmaz	Çökelek oluşmaz	$AgCl\downarrow$, beyaz çökelek. *Çözünür:* NH_4OH da $Ag(NH_3)_2^+$ vererek; $Na_2S_2O_3$, KCN, der. HCl *Çözünmez:* Seyr. HNO_3 Güneş ışığında koyulaşır.	H_2SO_4 ile renksiz $HCl\uparrow$ çıkar $MnO_2+H_2SO_4$ + ısı ile sarı yeşil $Cl_2\uparrow$ gazı
Br^-	Reaksiyon Yok.	$Br_2\uparrow + NO\uparrow$ ısıtıldığında	Çökelek oluşmaz	Çökelek oluşmaz	$AgBr\downarrow$, sarı çökelek. *Çözünür:* der. NH_4OH, az; Seyr. NH_4OH; der. HCl *Çözünmez:* HNO_3	$Cl_2 + CCl_4$ ile $Br_2\uparrow$, CCl_4 fazından kahverengi; H_2SO_4 ile $HBr\uparrow + SO_2\uparrow + Br_2\uparrow$, $MnO_2 + H_2SO_4$ ile kahverengi $Br_2\uparrow$
I^-	Reaksiyon Yok.	$I_2\uparrow + NO\uparrow$ ısıtıldığında; IO_3^- der. HNO_3 da.	Çökelek oluşmaz	Çökelek oluşmaz	$AgI\downarrow$, uçuk sarı çökelek. *Çözünür:* $Na_2S_2O_3$, KCN, çok az NH_4OH. HNO_3 ile parçalanır	$Cl_2 + CCl_4$ ile $I_2\uparrow$, CCl_4 fazında mor. $Cl_2 + Na_2S_2O_3$ ile oluşan $I_2\uparrow$ renksizdir.
$Fe(CN)_6^{-4}$	Reaksiyon Yok	$Fe(CN)_6^{-3}$	Çökelek oluşmaz	Çökelek oluşmaz	$Ag_4Fe(CN)_6\downarrow$ beyaz çökelek. *Çözünür:* NH_4OH, KCN *Çözünmez:* Asidler NH_4^+ tuzları.	Fe^{+++} ile Prusya mavisi renkli çökelek. Cu^{++} ile, kırmızı-kahve renkli $Cu_2Fe(CN)_6\downarrow$ çökeleği
$Fe(CN)_6^{-3}$	Reaksiyon Yok	Reaksiyon Yok	Çökelek oluşmaz	Çökelek oluşmaz	$Ag_3Fe(CN)_6\downarrow$, kırmızı-kahve renkli çökelek *Çözünür:* NH_4OH; $(NH_4)_2CO_3$ *Çözünmez:* asidler.	Fe^{++} ile Turnbull mavisi renkli çökelek Zn^{++} ile sarı, $Zn_3(Fe(CN)_6)_2\downarrow$ çökeleği.
SCN^-	Reaksiyon Yok	$NO\uparrow + SO_4^=$ ısıtıldığında	Çökelek oluşmaz	Çökelek oluşmaz	$AgSCN\downarrow$, beyaz çökelek *Çözünür:* NH_4OH; der. H_2SO_4; der. HNO_3 *Çözünmez:* Seyr. asidler.	Fe^{+++} ile, kan kırmızısı, $Fe(SCN)^{++}$ $Co^{++} + NH_4OH$ + amil alkol ile $Co(SCN)_4^=$ ten kaynaklanan mavi alkol fazı.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.7. GRUP III ANYONLARI
NO_3^-, CH_3COO^-, MnO_4^-, ClO_3^-

a) Giriş

Katyon Grup V in hatırlanacağı gibi, müşterek çöktürücüsü yoktu ve bağımsız kimyasal inceleme her iyon için ayrı ayrı yapılmak zorundaydı. Aynı şey Anyon Grup III için de geçerlidir. Çözünürlük tablosu incelendiğinde hemen hemen bütün nitratların, kloratların, asetatların ve permanganatların oldukça çözünür bileşikler oldukları görülür. Dolayısıyla ne baryum ve kalsiyum asetatlar ne de gümüş nitrat bu anyon grubunun seyreltik çözeltileriyle çökelek oluşturmazlar.

Gümüş ve Cıva (I) asetatların diğer asetatlar kadar çözünür olmadıkları iyi bilinen bir gerçektir. Nitekim, kullanılan reaktifler yeterli derecede derişik olduklarında gümüş ve civa (I) asetatları sulu çözeltilerden çöktürülebilir.

Aşağıdaki testler her bir iyonun nasıl tanımlanabileceğini belirlemektedir.

b) Ön Denemeler

II.7.1. NO_3^-, Nitrat İyonu (Renksiz) — **1M $NaNO_3$, Sodyum Nitrat, çözeltisi veya Katı $NaNO_3$ kullanın.**

---

1. Sülfürik Asid ile Nitratların reaksiyonu: Az bir miktar katı nitrat, $NaNO_3$, sülfürik asid ile ısıtıldığında oluşan HNO_3 ın kısmen parçlanmasıyla O_2 ve NO_2 uçar. Kırmızı - kahverenkli nitrojen dioksit gazı kolayca tanımlanır.

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows NaHSO_4 + HNO_3$$

$$4HNO_3 \rightleftarrows 2H_2O + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Bu aynı reaksiyon nitritler ve sülfürik asid ile ısıtılmadan soğukta da olur. Nitratlarda ısıtılma şarttır. Nitritler asetik asid ile parçalanırlar ama nitratlar aynı şartlarda asetik asid ile parçalanamazlar. Aynı şekilde Nitritler $AgNO_3$ ile çözünür olmayan $AgNO_2$ oluştururken, nitratlar bu reaktif ile reaksiyon vermezler, ancak çözeltiler çok derişik ise o zaman müşterek iyon etkisi sonucu reaksiyon olur.

2. Kahverengi - Halka Testi: Aşağıdaki renk testi genellikle kullanılan yöntemdir. 5 damla nitrat çözeltisini 5 damla $FeSO_4$ çözeltisi ile bir test tüp içine koyun ve karıştırın. Test tüpünü 45 derecelik bir açı yapacak şekilde yatay tutun ve dikkatle 5 damla derişik H_2SO_4 ı tüpün yanından çeperine damlatarak karışımın içine sızmasını sağlayın. H_2SO_4 üste yüzer durumda kalır. Tüpü tüp sehpasına koyun ve birkaç dakika bekleyin. İki faz arasında oluşan kahve renkli halkayı not edin. Sülfürik asid nitrik asidi serbest bırakır ve bu da ferrus iyonu (Demir II) ile nitrik okside redüklenir. Renk oluşumu nitrik oksidin ferrus iyonu ile kompleks oluşturmasından kaynaklanır. Nitritler de benzer reaksiyon verir.

Bu testteki reaksiyonlar:

$$3Fe^{++} + 4H^+ + NO_3^- \rightleftarrows 3Fe^{+++} + NO + 2H_2O$$

$$Fe^{++} + NO \rightleftarrows Fe(NO)^{++}$$

NOT: Kloratlar ve iyodürlerin varlığı bu testin sonuçlarını gölgeler zira H_2SO_4 ile muamele sonucu onlar da renkli uçucu ürünler verir. Eğer kloratlar varsa ile önce kuru madde sodyum karbonat ile karıştırılarak ağır ağır ısıtıldıktan sonra test uygulanır. Kloratlar bu şekilde klorürlere dönüşür. Eğer nitrik asid potasyum veya sodyum tuzu olarak varsa sodyum karbonat ilave edilmeyebilir.

İyodürler çözeltiden gümüş sülfat ilavesiyle uzaklaştırılabilir.

3. NO_3^- iyonunun çinko ile redüksiyonu: Nitritlerin İyodür iyonları ile redüksiyonu: 5 damla CCl_4 e 5 damla , içinde 1 damla 6N HCl ve ufak bir parça çinko talaşı ilave edilmiş nitrat çözeltisinden ilave edin ve sonra 5 damla KI çözeltisi damlatın. Mor renk serbest iyodun varlığını gösterir ve CCl_4 fazında görülür.

Çinko nitrat iyonunu nitrite redükler ve nitrit iyonu da iyodür iyonunu serbest iyoda okside eder ve bu da CCl_4 ile ekstre edilir.

$$Zn + 2H^+ + NO_3^- \rightleftarrows Zn^{++} + NO_2^- + H_2O$$

$$2NO_2^- + 4H^+ + 2I^- \rightleftarrows 2NO + I_2\uparrow + 2H_2O$$

4. Nitrit Varlığında Nitrat Testi: Eğer NO_2^- ve NO_3^- iyonlarının karışımından şüphe ediliyorsa, aşağıdaki yöntemi uygulayın: 5 damla çözeltiye 5 damla CCl_4, 5 damla KI ve 1 damla HCl asidi ilave edin. Eğer NO_2^- iyonu varsa iyodür iyonunu, I^-, serbest iyoda okside eder ve bu da CCl_4 ü mor renge dönüştürür. KI ilave ederek bütün serbest I_2 ü, CCl_4 renksiz kalana kadar, ekstre edin. CCl_4 ün renksiz kalması bütün NO_2^- iyonlarının parçalandığını gösterir. Sonra bir parça çinko talaşını çözeltiye atın. bu NO_3^- iyonunu NO_2^- iyonuna redükler ve oluşan NO_2^- iyonu yine I^- iyonunu serbest I_2 a okside ettiğinden çözelti tekrar mor renge döner.

II.7.2. CH_3COO^-, Asetat İyonu (Renksiz)

1M CH_3COONa, Sodyum Asetat, çözeltisi kullanın.

1. Lantanyum Nitrat ile reaksiyon: 1 ml Örneğe, kroze içinde, eşit hacımda Na_2CO_3 ilave edin ***(NOT 1 ve 3 e bakın)***. Karışımı 2 dakika kaynatın ve test tüpüne alın. Karışımı santrifujlayın ve süzüntüyü başka bir tüpe alın. Na_2CO_3 fazlasını uzaklaştırmak için HCl ile nötralize ettikten sonra 10 damla $La(NO_3)_3$ çözeltisi ve 5 damla iyod çözeltisi ilave edin (Bak ***NOT 2***). Bulanıklık daimi olarak kalıncaya kadar NH_4OH ilave edin. Gerekirse karışımı kaynatın. Koyu mavi renk asetat, CH_3COO^-, iyonu varlığını ispat eder.

NOT 1: Eğer $SO_4^=$ iyonunun varlığı daha evvelden tesbit edildiyse 2 damla $BaCl_2$ çözeltisini Na_2CO_3 çözeltisinden evvel örneğe ilave edin.

NOT 2: İyonun rengi kalıcı olmadan NH_4OH ilave edilmemelidir.

NOT 3: Eğer $SO_4^=$, $C_2O_4^=$, $CO_3^=$ ve ağır metal iyonları yoksa, doğrudan doğruya $La(NO_3)_3$ ve I_2 çözeltileri ilavesi basamağına geçin. $BaCl_2$ ve Na_2CO_3 muamelesi reaksiyonlara karışarak tayini engelleyen anyonlar ($SO_4^=$, $C_2O_4^=$ ve $CO_3^=$ gibi) ve ağır metal katyonlarını uzaklaştırmak için gereklidir.

2. Diğer Asetat Testleri: Daha evvel Grup O da verilmişti.

II.7.3. MnO_4^-, Permanganat İyonu (Mor)

0.1M $KMnO_4$, Potasyum Permanganat, çözeltisi kullanın.

A. Karakteristik Testler

1. Mor Renk: Renksiz katyonlarla birleşik olan bütün seyreltik permanganatlar mor renklidir ve bu renk çok karakteristiktir.

2. Okside Edici Etki: 1 veya 2 Damla $KMnO_4$ çözeltisine 10-15 damla su ve sonra karışım asidik olana kadar birkaç damla 6N H_2SO_4 ilave edin (Bak ***DİKKAT***). Eğer bu reaksiyon karışımına okzalat, tartarat, H_2S, sülfit veya Fe(II) tuzu ilave edilecek olursa, mor renk kaybolur zira MnO_4^- iyonu Mn^{++} iyonuna redükte olur.

Ferrus iyonuyla reaksiyon:

$$MnO_4^- + 5Fe^{++} + 8H^+ \rightleftarrows 5Fe^{+++} + Mn^{++} + 4H_2O$$

Burada hatırlanması gereken redükte edici ajanların MnO_4^- iyonunu Mn^{++} iyonuna çevirdikleri ve MnO_4^- iyonunun Grup III katyonlarında görünmesine sebep olduklarıdır.

DİKKAT: Katı $KMnO_4$ veya derişik $KMnO_4$ çözeltilerine derişik H_2SO_4 ilave etmeyin. Bu tip ilave Mn_2O_7 oluşturur ki bu da çok şiddetli bir patlayıcıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.7.4. ClO_3^-, Klorat İyonu (Renksiz) **Katı $KClO_3$, Potasyum Klorat, kullanın.**

A. Karakteristik Reaksiyonlar

1. Kloratlar üzerinde H_2SO_4 Etkisi: Bu reaksiyon çok dikkatli yapılmalıdır. Saat camının kankav (Dış bükey) yüzüne 2 veya 3 damla H_2SO_4 damlatın ve sonra ufak bir $KClO_3$ kristalini H_2SO_4 damlasına yakın ama değmeden yerleştirin. Bir baget yardımı ile asid ile $KClO_3$ kristalini temas ettirin ve kristali asidin içine itin. Yeşilimsi - Sarı ClO_2, klor peroksid, gaz çıkışı olur. Eğer gaz çok ısınırsa şiddetle patlıyarak parçalanır.

$$3KClO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2KHSO_4 + KClO_4 + H_2O + 2ClO_2\uparrow$$

2. Kloratlar üzerinde ısının etkisi: Kloratların ısıtıldıkları zaman parçalandıkları bilinir. En iyi tanınan bileşiği beyaz potasyum klorat, $KClO_3$, tır. Laboratuvar oksijen kaynağı olarak bilinir.

Potasyum kloratlar ısıtıldıklarında iki basamakta parçalanırlar:

$$2KClO_3 + Isı \rightleftarrows KCl + 3O_2\uparrow$$

$$2KClO_3 \rightleftarrows KClO_4 + KCl + O_2\uparrow$$

Bu basamaklar kloratın dikkatle ısıtılmasında rahatça gözlenir. Bazı metalik oksidler, özellikle MnO_2 bu parçalanmayı hızlandırır.

B. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. İndigo Testi: Derişik H_2SO_4 içinde seyreltik indigo çözeltisi, klorat çözeltisine renk açık mavi olana kadar ilave edilir. Seyreltik H_2SO_3 veya $NaSO_3$ çözeltisi damla damla mavi renk kaybolana kadar ilave edilir, *(Klorat, SO_3^-iyonlarınca hipoklorite veya klora dönüşerek indigo rengini yok eder).*

2.Anilin Sülfat Testi:

$[(C_6H_4NH_2)_2H_2SO_4)]$

Az miktar katı kloratı takriben 50 mg kadar - 1 ml derişik H_2SO_4 ile karıştırın ***(ÇOK DİKKATLE YAPILMALIDIR)*** ve 2-3 ml sulu anilin sülfat ilave edin. Koyu mavi renk elde edilir. *(Nitrattan farklı olarak).*

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.7.5. GRUP III ANYONLARININ REAKSİYONLARININ ÖZETİ

ANYONLAR	6N HCl	3N HNO_3	$(CH_3COO)_2Ba$	$(CH_3COO)_2Ca$	$AgNO_3$	Karakteristik Reaksiyonlar
NO_3^-	Reaksiyon yok.	Reaksiyon yok.	$Ba(NO_3)_2\downarrow$, beyaz çökelek sadece çok derişik çözeltilerden.	Çökelek oluşmaz.	Çökelek oluşmaz	H_2SO_4 ile $HNO_2\uparrow + NO_2\uparrow + O_2\uparrow$, $NO_2\uparrow$ gazından kaynaklanan kahverengi renk. $FeSO_4 + H_2SO_4$ ile kahverengi $Fe(NO)SO_4$, temas yerinde
ClO_3^-	$Cl_2\uparrow$ derişik çözelti ısıtıldığında	Reaksiyon yok.	Çökelek oluşmaz	Çökelek oluşmaz	Çökelek oluşmaz	H_2SO_4 ile sarı-yeşil $ClO_2\uparrow$ Isı ile renksiz $O_2\uparrow$
CH_3COO^-	CH_3COOH ısıtıldığında.	Reaksiyon yok.	Çökelek oluşmaz	Çökelek oluşmaz	Çökelek oluşmaz	$HgSO_4$ ile $CH_3COOH.\uparrow$ $C_2H_5OH + H_2SO_4$ ile $CH_3COOC_2H_5\uparrow$ Fe^{++} ile kırmızı-kahverenkli $(CH_3COO)_3Fe\downarrow$, kaynatıldığında $Fe(OH)(CH_3COO)_2\downarrow$ oluşur.
MnO_4^-	$MnCl_2 + Cl_2$	Reaksiyon yok.	Çökelek oluşmaz	Çökelek oluşmaz	$AgMnO_4\downarrow$, mor çökelek, sadece derişik çözeltilerden	Fe^{++}, Fe^{+++} ye döner. H_2SO_4 + redükleyici ajan, permanganat renksizleşir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.8. ANYON ANALİZİNDE GENEL YÖNTEM

Aşağıdaki özet, bir örnekte anyon analizinde takip edilmesi gereken sırayı tek tek vermektedir. Doğru ve verimli bir analiz için ilk önce I nci kısmı dikkatle okuyun ve sonra II nci kısımdaki testleri uygulayın. Analizi yapacak olanın aklında tutması gereken husus çoğu anyon testlerinin reaksiyon şartlarına karşı hassasiyetidir. Dolayısıyla şartların uygulanmasında büyük bir titizlik ve dikkat gerekir.

a) Ön Tarama ve Bilgiler

1. Eğer katyon analizi yapılmışsa: Bazı katyonların varlığı bazı anyonlardan kaynaklanır ve:

a) Grup III te Mn^{++} iyonu varsa bu MnO_4^- tan kaynaklanabilir.

b) Grup III te Cr^{+++} iyonu varsa bu $CrO_4^{=}$ veya $Cr_2O_7^{=}$ tan kaynaklanabilir.

c) Grup III katyon analizine başlamadan, PO_4^{---}, AsO_3^{---} ve AsO_4^{---} iyonlarını ve tartaratları tayin edin.

2. Çözünürlük ilişkisinden elde edilen sonuç: Katyonların hangilerinin bulunduğunun bilinmesi halinde çözünürlük tablolarına bakılarak sadece çözünürlük ilişkisiyle uyumlu olan anyonlar için test yapılır.

Çözünürlüklerin mantıklı yorumlanmasıyla, örneğin çözünürlüğü ve olan katyonların bilinmesi halinde birçok anyon elimine edilir ve bunların testleri yapılmaz. Böylece anyon analizi işlemi büyük ölçüde azalır.

3. Örneğin rengi: Hem katı halde hem de çözelti halinde renkli anyonların varlığı veya yokluğu görülebilir.

a) MnO_4^- iyonu mor

b) $CrO_4^{=}$ iyonu sarı

c) $Cr_2O_7^{=}$ iyonu oranj kırmızı

NOT: Unutulması gereken husus örneğin renginin renkli katyonlardan kaynaklanabileceğidir. Sadece renksiz iyonlar için katı bazı maddeler renklidir. Mesela HgI_2 sarı veya kırmızıdır.

4. Bilinmeyenden örnek alınması: Bilinmeyen örneği iyice karıştırın gerekirse havanda havan eli ile iyice parçalayın.

5. Örnek çözelti veya sıvı ise daha evvel verilen sıvı örneklerin blok analiz yöntemine göre analiz edin.

6. Örnek katı ise, katı örneklerin blok analiz yöntemine göre analiz edin.

b) Anyon Analizini Uygulama Sırası

Bazı anyonlar diğer anyon testlerini engeller. İşi mümkün olduğu kadar kolaylaştırmak için testleri aşağıdaki sırada ***blok analiz yöntemlerini kontrol ettikten sonra*** uygulayın.

A. Grup O Anyonları (Uçucu Grup)

Blok analiz yöntemlerinde verilen direktifler uyarınca aşağıdaki testleri uygulayın.

1. Sülfür:

1) 3 damla örneği krozeye koyun.

2) 5 damla seyreltik HCl ilave edin

3) Bir süzgeç kağıdı şeridini $Pb(CH_3COO)_2$ + NH_4OH ile başka bir süzgeç kağıdını ise su ile nemlendirin.

4) Bu iki şeridi saat camının konkav (dış bükeyine) yüzüne yerleştirin.

5) Saat camını krozenin üstüne koyun (Şeritler kroze içine dönük olarak).

6) Karışımı ısıtın.

7) $Pb(CH_3COO)_2$ + NH_4OH lu şeridin koyulması sülfür, $S^{=}$ iyonunun varlığını ispat eder.

8) Ayrıca gazın kokusuna dikkat edin.

2. Nitrit:

1) 3 damla örneğe birkaç damla 6N H_2SO_4 ilave edin.

2) Soğukta kahverengi NO_2 dumanı çıkışı NO_2^- iyonu varlığını ispatlar

3) Bu dumanları Br_2 ve I_2 dumanlarıyla karıştırmayın. (Grup O testlerine bakın).

3. Siyanür:

1) 3 damla örneği 1 damla NaOH, 1 damla $FeSO_4$ ve 1 damla $FeCl_3$ çözeltisinden ilave edin.

2. Asidlendirildiğinde oluşan mavi çökelek CN^- iyonu varlığını ispat eder (***Bak Not 1.***)

Dikkat Siyanürler çok tehlikeli maddelerdir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4) Tiyosülfat:

1) 4 damla örneği gaz jeneratörünün gaz uçurulma kısmına koyun.

2) 3 damla 6N HCl + ufak bir parça çinko ilave edin.

3) Karışımı ısıtın.

4) Diğer tüpteki 1 ml $Ba(OH)_2$ çözeltesinden geçen gaz $BaSO_3$ olarak çöker.

5) Eğer bu çökelek HCl ta çözünürse ve

6) Br_2 lu su ilavesiyle tekrar çökelek $BaSO_4$ oluşursa

7) ve S jeneratör tüpünde çökerse o zaman tiyosülfat iyonu, $S_2O_3^{=}$, var demektir *(Bak. Not 2)*.

5. Sülfit (Tiyosülfat yokluğunda):

1) 4 damla örneği jeneratör tüpüne koyun

2) 3 damla 6N HCl ilave edin.

3) Isıtın

4) Diğer tüpte ki 1 ml $Ba(OH)_2$ içine gelen gaz ile $BaSO_3$ çökerse

5) Bu çökelek HCl içinde çözünürse

6) Br_2 su ilavesiyle beyaz $BaSO_4$ çökeleği oluşursa sülfit iyonu, $SO_3^{=}$, var demektir.

6) Sülfit (Tiyosülfat varlığında):

1) 3 damla örnek çözeltisine $Ca(CH_3COO)_2$ ilave ederek $SO_3^{=}$ iyonunu çöktürerek uzaklaştırın.

2) Çökeleği 3 kere santrifujlayarak yıkayın.

3) Çökeleği gaz jeneratör tüpüne aktarın ve ufak bir parça çinko ilave edin ve 1 kaç damla HCl damlatın.

4) Karışımı ısıtın.

5) 1 ml $Ba(OH)_2$ çözeltisi olan tüpe geçen gazlarla $BaSO_3$ çöker.

6) HCl de çözünen çökelek, Br_2 lu su ile $BaSO_4$ olarak çökerse $SO_3^{=}$ iyonu var demektir.

7) Karbonat (Sülfit ve tiyosülfat yokluğunda):

1) 3 damla örneği gaz jeneratör tüpüne koyun

2) Ufak bir parça Zn+ 3 damla 6N HCl ilave edin

3) Karışımı ısıtın.

4) Çıkan gazları 1 ml $Ba(OH)_2$ içeren çözeltiden geçirin.

5) Beyaz çökelek oluşur ve HCl de çözünürse $CO_3^{=}$ iyonu varlığı ispatlanır.

8. Karbonat (Sülfit ve tiyosülfat varlığında):

1) 3 damla örneği gaz jeneratörüne koyun

2) $KMnO_4$ çözeltisinden, çözeltide kalıcı pembe renk oluşana kadar, damla damla ilave edin *(Kahverengi çökeleği $KMnO_4$ ün pembe rengiyle karıştırmayın)*

3) 2 damla $KMnO_4$ daha ilave edin.

4) 2 damla seyreltik H_2SO_4 ilave edin.

5) Gaz jeneratör tüpünü kaynar suya koyun

6) Gazların 1 ml $Ba(OH)_2$ çözeltisinden geçmesini sağlayın

7) HCl de çözünen beyaz çökelek eğer tekrar Br_2 lu su ile ***çökmüyorsa*** karbonat iyonu, $CO_3^{=}$, var demektir.

9. Asetat:

1) 3 damla orijinal örneğe

2) 2 damla derişik H_2SO_4 ilave edin.

3) Yavaşça ısıtın ve kokuyu kaydedin.

4) Belirgin asetik asid kokusu asetat, CH_3COO^-, iyonu varlığını ispat eder.

NOT 1: $Fe(CN)^{----}$ iyonu da bu testi verir. Bu iyon 2 damla $FeCl_3$ ün 2 damla bilinmiyen örneğe ilavesi ve asidlendirilmesiyle kontrol edilebilir.

NOT 2: HCl ilavesiyle Pb^{++}, Ag^+ ve Hg_2^{++} gibi katyonların çökmesi kükürt çöküşü ile karıştırılabilir. Bu metaller ilk önce çözeltinin NaOH ile nötralizasyonu ve sonra süzme ile uzaklaştırılabilir. Süzüntüyü verilen yönteme göre test edin.

NOT 3: Bu anyonların ek testleri için Grup O anyonları kısmına bakın.

B. Grup I Anyonları

Blok analiz yöntemindeki direktifler uyarınca aşağıdaki testleri uygulayın.

1. Sülfat:

1) 3 damla örneğe

2) 2 damla $Ba(CH_3COO)_2$ ve 2 damla $Ca(CH_3COO)_2$ ilave edin.

3) HCl de çözünür olmayan beyaz çökelek $SO_4^{=}$ iyonu varlığını ispatlar.

2. Fosfat:

1) 3 damla örneği 6N HNO_3 ile asidlendirip 2 damla daha 6N HNO_3 ilave edin.

2) 5 damla $(NH_4)_2MoO_4$ ilave edin.

3) Karışımı ağır ağır ısıtın, çalkalayın ve birkaç dakika test tüp sehpasında bekletin.

4) Sarı çökelek oluşumu PO_4^{---} iyonu varlığını ispatlar.

3. Kromat veya Dikromat:

1) 3 damla örneğe çökelek oluşması bitene kadar $Ba(CH_3COO)_2$ ilave edin.

2) Santrifujlayın

3) Çökeleği 2 damla 6N HNO_3 içinde çözün.

4) 1 ml ye seyreltin

5) 5 damla eter ve 5 damla peroksid ilave edip karıştırın.

6) Eter fazında çabucak kaybolan mavi renk oluşumu $CrO_4^{=}$ iyonu varlığını ispat eder.

4. Boratlar:

1) Saat camı içinde 3 damla örneğe 3 damla derişik H_2SO_4 ve 3 damla etil alkol ilave edin.

2) Çözeltiyi iyice karıştırın ve reaksiyonu başlatma için ısıtın.

3) Yeşil alev borat iyonu, BO_3^{---}, varlığını ispatlar.

5. Florür:

1) 3 damla örneği kurşun bir kaba koyun.

2) 3 damla derişik H_2SO_4 koyun

3) Üstüne iç tarafı parafinle kaplanmış ve iğne ile birkaç çizik yapılmış saat camını kapatın.

4) Kabı çok ağır olarak biraz ısıtın (parafinin ergime noktası 42°C dır)

5) Yarım saat bir kenarda bekletin.

6) Parafini saat camından çıkarın.

7) Camda çiziklerin varlığı cama F^- iyonu saldırısı olduğunu yani örnekte F^- iyonu varlığını ispatlar.

6. Silikatlar:

1) 3 damla örneği krozeye koyun.

2) 5 damla HCl ilave edin ve karışımı kuruyana kadar uçurun.

3) 5 damla 6N HCl + 1 ml su ilave edin ve kaynatın

4) Karışımı soğutun ve test tüpüne alın.

5) Santrifujlayın. Beyaz çökelek varlığı $SiO_3^{=}$ iyonu varlığını ispatlar.

7. Tartarat:

1) 2 damla $AgNO_3$ çözeltisine 1 damla NaOH ilave edin

2) Çöken Ag_2O i 6N NH_4OH ten damla damla ilave ederek çözünür hali getirin.

3) Karışımı su ile 2 ml ye seyreltin.

4) 3 damla örnekten ilave edin.

5) Test tüpünü kaynar su olan bir behere oturtun.

6) gümüş aynası tartarat iyonu, $C_4H_4O_6^{=}$, varlığını ispatlar, *(Okzalatlar gibi bazı diğer anyonlarda bu testi verebilir).*

8. Okzalat (Tartarat yokluğunda):

1) 3 damla örneği H_2SO_4 ile asidlendirin.

2) 1 damla $KMnO_4$ ilave edin, karışımı ısıtın

3) $KMnO_4$ çözeltisinin rengini kayıp etmesi okzalat, $C_2O_4^{=}$, iyonu varlığını ispatlar.

9. Okzalat (Tartarat varlığında):

1) Okzalatı uzaklaştırmak için 3 damla örneğe $Ca(CH_3COO)_2$ ilave edin, kaynatın ve 6N CH_3COOH ile asidlendirin.

2) Karışımı santrifujlayın ve süzüntüyü başka bir tüpe alın.

3) Çökeleği 3 kere damıtık suyla iyice yıkayın.

4) Çökeleğe 2 damla 6N H_2SO_4 ilave ederek çözünürleştirin.

5) Karışımı 1 ml ye seyreltip 1 damla $KMnO_4$ ilave edin ve yavaşça ısıtın.

6) $KMnO_4$ çözeltisinin renginin kaybolması $C_2O_4^{=}$ iyonu varlığını ispatlar *(Ek testler için bak Anyon Grup II).*

10. Arsenat ve Arsenit: Eğer arsenik, arsenat veya arsenit iyon olarak varsa Katyon II analizi esnasında tanımlanır.

C. Grup II Anyonları

Blok anyon analiz yöntemlerindeki direktiflere göre aşağıdaki testleri uygulayın.

1. İyodür:

1) 2 damla örneği 1/2 ml ye damıtık suyla seyreltin

2) 5 damla CCl_4 ilave edin.

3) Birkaç damla Cl_2 lu su ilave edin.

4) İyice çalkalamadan sonra mor renkli CCl_4 fazı I^- iyonu varlığını ispatlar.

5) Eğer faz kahverenkli ise Br^- iyonu var demektir.

6) Eğer hem I^- hem de Br^- iyonu yoksa CCl_4 fazı renksiz kalır.

2. Bromür:

1) 2 damla örneği 1/2 ml ye damıtık su ile seyreltin

2) 5 damla CCl_4 ilave edin.

3) Birkaç damla klorlu su ilave edin

4) Kahverenkli CCl_4 fazı Br^- iyonu varlığını ispatlar.

5) Eğer hem I^- hem de Br^- iyonu yoksa faz renksiz kalır.

3. Bromür (iyodür varlığında):

1) 2 damla örneği krozeye koyun

2) 1 ml ye damıtık su ile seyreltin.

3) Çözelti asidik olana kadar derişik CH_3COOH ilave edin ve sonra 2 damla daha CH_3COOH koyun.

4) 100 mg PbO_2 koyup 2 dakika kaynatın.

5) Karışımı soğutun ve 2 damla 6N H_2SO_4 ilave edin *(bütün kurşunu çöktürecek kadar)*

6) Santrifujlayın

7) Süzüntüyü başka bir tüpe alın ve 5 damla CCl_4 ilave edin.

8) Birkaç damla klorlu su ilave edin

9) İyice çalkalama sonucu CCl_4 fazındaki kahverengi renk bromür, Br^-, iyonu varlığını ispatlar. *(Anyon Grup II de verilen diğer testlere de bakın)*

4. Klorür (Bromür ve /veya iyodür varlığında):

1) 2 damla örneği krozeye alın, damıtık su ile 1 ml ye seyreltin.

2) Çözelti asidik olana kadar derişik HNO_3 ilave edin sonra 5 damla daha HNO_3 koyun.

3) 100 mg PbO_2 koyup 2 dakika kaynatın.

4) Karışımı test tüpüne alıp santrifujlayın

5) Süzüntüye 2 damla $AgNO_3$ ilave edin

6) Beyaz çökelek klorür iyonu, Cl^-, varlığını gösterir *(çok hafif bulanıklık örnekten ziyade test çözeltilerinde bulunan klorürlere işaret eder).*

7) Bu çözeltinin bir kısmı CCl_4 ve Cl_2 suyuyla diğer halojenürlerin tamamen uzaklaştırılmış olup olmadığını kontrol için kullanılmalıdır. *(Anyon Grup II deki diğer testlere de bakın)*

5. Ferrosiyanür:

1) 3 damla orijinal çözeltiyi HCl ile asidlendirin

2) 2 damla $FeCl_3$ ilave edin

3) Koyu mavi çökelek ferrosiyanür, $Fe(CN)_6^{----}$, iyonu varlığını ispatlar.

6. Ferrisiyanür (ferrosiyanür yokluğunda):

1) 3 damla orijinal çözeltiyi HCl ile asidik yapın

2) 2 damla $FeSO_4$ ilave edin

3) Koyu mavi çökelek ferrisiyanür, $Fe(CN)_6^{---}$ varlığını ispatlar.

7. Ferrisiyanür (ferrosiyanür varlığında):

1) 3 damla orijinal çözeltiyi HCl ile asidlendirin

2) Prusya mavisi çökelek oluşumu tamamlanana kadar $FeCl_3$ ilave edin

3) Santrifujlayın

4) Süzüntüye 2 damla $FeSO_4$ ilave edin.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

5) Koyu mavi çökelek ferrisiyanür iyonu, $Fe(CN)_6^{---}$, varlığını ispatlar.

8. Tiyosiyanat (Ferrisiyanür ve ferrosiyanür yokluğunda):

1) 3 damla orijinal örnek çözeltisini HCl ile asidlendirin

2) 2 damla $FeCl_3$ çözeltisi ilave edin.

3) Koyu kırmızı renk tiyosiyanat iyonu, SCN^-, varlığını ispatlar.

9. Tiyosiyanat (Ferrisiyanür ve ferrosiyanür varlığında):

1) 3 damla orijinal örnek çözeltisini HCl ile asidlendirin

2) 3 damla $FeCl_3$ çözeltisi + 3 damla $FeSO_4$ çözeltisi ilave edin ve iyice karıştırın

3) Santrifujlayın

4) Süzüntüdeki kırmızı renk tiyosiyanat iyonu, SCN^-, varlığını ispatlar. *(Ek testler için Grup II anyonları testlerine bakın)*

D. Grup III Anyonları

Blok analiz yönteminde verilen direktifler uyarınca aşağıdaki analizleri bu grup için uygulayın.

1. Permanganat: Mor renk MnO_4^- iyonu varlığı ihtimaline işaret eder

1) 3 damla orijinal örneğe 2 damla 6N H_2SO_4 ilave edin

2) 5 damla $(NH_4)_2C_2O_4$ çözeltisi ilave edip karışımı ısıtın.

3) Mor rengin yok oluşu permanganat iyonu, MnO_4^-, varlığını ispatlar.

2. Nitrat (Br^-, I^-, $CrO_4^=$, NO_2^-, ClO_3^- veya $C_4H_4O_6^-$ yokluğunda):

1) 3 damla örneğe 3 damla $FeSO_4$, ilave edin.

2) Test tüpünü 45° açıda tutularak ağır ağır dikkatle derişik soğuk H_2SO_4 ten 6 damla ilave edilir.

3) Tüpü birkaç dakika kenarda bekletin.

4) İki faz arasında oluşan kahverengi renkli halka NO_3^- iyonu varlığını gösterir.

Reaksiyonu bozan iyonların varlığında nitrat testi için Grup III anyonları testlerine bakın.

3. Kloratlar: Grup III anyon testlerindeki 1 nci testi uygulayın.

4. Asetatlar: Grup III anyon testlerindeki testi uygulayın.

Ek testler için Grup III anyon testlerindeki testlere bakın.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

II.9. FİLİZLERDE ANYON ANALİZİ YÖNTEMİNİN BLOK ÖZETİ

Filiz örneğinin anyon analizi genelde örneğin çözünürleştirilmesinden kaynaklanan zorluk ve örnekteki Grup I, II ve III katyonlarının anyon testlerini bozmaları yüzünden oldukça karışıktır.

Filizi çözünürleştirmek için uygulanması gereken sert muamele büyük bir sıklıkla filizdeki bazı anyonların kaybına yol açar. Bu yüzden filizlerin anyon analizi için burada özel yöntemler verilmiştir.

Örneğin sodyum karbonat çözeltisiyle muamelesi analizi bozan katyonların karbonatlar, hidroksidler veya bazik tuzlar olarak uzaklaştırılmasını sağlar. Aynı zamanda birçok zor çözünen madde için çok iyi bir çözücüdür ve mevcut anyonları yok etmez.

Anyon analizini aşağıda verilen yönteme göre yapın.

Grup O: 1. $CO_3^{=}$, $SO_3^{=}$, $S^{=}$, NO_2^{-} ve CH_3COO^{-} varlığını test etmek için çok az filiz veya eğer filiz örneği çözünmüşse 3 damla çözelti alarak herbir anyon için test edin (Anyon analizinde genel yöntemlere göre)

2. $S_2O_3^{=}$ **varlığını test etmede aşağıdaki yöntemi uygulayın**

Filiz suda çözünüyorsa

50 mg filizi 1 ml H_2O da çözünürleştirin ve anyon analizinde genel yönteme göre test edin.

Filiz suda çözünmüyorsa

100 mg filizi 2ml Na_2CO_3 çözeltisinde 10-15 dakika kaynatın su ilavesi ile kaynatma esnasında total hacmi sabit tutun. Karışımı santrifujlayın ve gerekirse çözeltiyi süzerek alın. Süzüntüyü $S_2O_3^{=}$ için anyon analizinde genel yönteme göre test edin.

Grup I ve III:

Bu gruplardaki anyonlar için aşağıdaki yöntemi uygulayın.

Eğer filiz suda çözünüyorsa

100 mg filizi 0.5 ml H_2O da çözün.

Eğer filiz suda çözünmüyorsa

Eğer filiz HCl da çözünüyorsa

100 mg filizi 0.5 ml 6N HCl da çözün.

Eğer filiz HCl da çözünmüyorsa

100 mg filizi 2 ml Na_2CO_3 çözeltisiyle 10-15 dakika uçan suyun yerine su ilave ederek kaynatın. Karışımı santrifujlayın. Gerekirse çözeltiyi süzün. Süzüntü test için kullanılacaktır.

Çözeltiyi 1 ml ye damıtık suyla seyreltin, 1 ml Na_2CO_3 çözeltisi ilave ederek karışımı 1 dakika kaynatın ve santrifujlayın. Gerekirse çözeltiyi süzün. Süzüntü test için kullanılacaktır.

Çözeltiyi 6N HCl ile asidlendirin. Süzüntüyü bir tüpe alın ve içinde kaynar su bulunan bir beherde 10 dakika bekletin. 6N NH_4OH ile nötralize edin. Bu hazırlanan süzüntüyü Grup I ve III anyonları için, anyon analizinde genel yönteme göre test edin.

Grup II: Grup II anyonlarını test için filizden çözeltiyi aynen Grup I ve III de verildiği şekilde, 6N HCl yerine 6N HNO_3 kullanarak hazırlayın ve bu grup anyonlarını genel anyon analiz yöntemine göre test edin.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.10. KURU ANALİZ TESTLERİ

Bir maddenin sistematik olarak analizine geçmeden analiz edilecek maddenin muhtemel kompozisyonu hakkında mümkünse bilgi edinmek için maddeye birkaç ön test uygulanması yerinde olur. Genelde maddedeki bazı anyon ve katyonların var olup olmadıkları basit birkaç test uygulaması ile belirlenebilir. Bu test sonuçları kesin değildir, föyde verilen kanıtlayıcı testlerinde uygulanması gerekir. Ancak, bu basit testler çok değerli ipuçları verir. Mesela, örneğin hazırlanması yönteminde faydalı olabileceği gibi, kafi derecede kesin sonuçlar ayırma yöntemlerini kısaltmaya imkan verir. Konformasyon testleri olarak hepsi de değerlidir. Bu testler katı maddelerde (filizlerde) uygulandıklarında kuru analiz olarak bilinirler. En önemli kuru analiz testleri aşağıda verilmiştir. Test sonucu tanımlanan maddeler parantez içinde gösterilenlerdir.

1. İyice tozlaştırılmış maddeden az bir miktarı ufak bir cam tüp içinde ısıtın.

a) Örnek karbonlaşır ve garip kokulu gaz çıkışı olur ***(organik madde)***

b) Su çıkışı olur ***(Hidrat suyu; kristaller arasında mekanik olarak kalmış hidroskopik su; bazı hidroksidler, $Fe(OH)_3$ gibi; ısı ile parçalanır.***

c) Örnek renk değiştirir:

Sıcakken sarı, soğukken beyaz ***(Çinko oksidi)***

Sıcakken sarımsı, soğukken farklı tonda sarıya dönüşür ***(Kalay IV oksidi, kurşun oksidi ve bizmut trioksid).***

d) Madde süblime olur:

Beyaz ***(arsenik trioksid, cıva (I) klorür, ammonyum tuzları, bazı organik asidler)***

Siyah ***(Arsenik)***

Siyah silerek parlatıldığında kırmızı olursa ***(Cıva sülfür)***

Siyah, mor buhar çıkışlı ***(İyot)***

Sarı, silerek parlatıldığında kırmızı olursa ***(Cıva (II) iyodür)***

Ufak globüler yapı veya ayna oluşması ***(Cıva)***

e) Örnek gaz çıkışı verirse:

Oksijen -alevin parlaklaşmasıyla tanımlanır ***(Kloratlar, nitratlar peroksidler)***

Nitrojen dioksid -renk ve kokuyla tanımlanır ***(nitratlar, nitritler)***

Sülfür Dioksid -kokuyla tanımlanır***(sülfitler, sülfatlar ve tiyosülfatlar)***

Karbon dioksid -kalsiyum hidroksidle tanımlanır ***(karbonatlar, okzalatlar)***

Klor, Brom ve İyod -renk ve koku ile tanımlanır ***(klorürler, bromürler ve iyodürler).***

Karbon monoksid - yakarak tanımlanır ***(okzalatlar)***

Hidrojen sülfür - Koku ve kurşun asetat kağıdına etkisiyle tanımlanır ***(Su ile nemlendirilmiş sülfürler)***

Ammonyak - Koku ile tanımlanır ***(ammonyak tuzları).***

f) Madde basit bir şekilde erir*(alkali metal bileşikleri)*

2. İyice tozlaştırılmış maddeden çok az bir miktar ufak bir cam tüp içine konur ve birkaç damla sülfürik asid ilave edilir. Eğer reaksiyon olmazsa yavaşça ısıtın.

a) Gaz çıkışıyla reaksiyon olur:

Karbon dioksid - kalsiyum hidroksid ile tanımlanır ***(Okzalatlar, karbonatlar)***

Karbon monoksid - yakma ile tanımlanır ***(okzalatlar, ferrosiyanürler)***

Sülfür dioksid - kokuyla tanımlanırlar ***(sülfitler, tiyosülfatlar)***

Hidrojen Klorür - gümüş nitrat veya karıştırma bageti üzerinde ammonyum hidroksid ile tanımlanır ***(klorürler).***

Brom- renk ve koku ile tanımlanır ***(Bromürler)***

İyot - renk ve koku ile tanımlanır ***(iyodürler)***

Hidrojen florür - cam üzerindeki etkisiyle tanımlanır ***(florürler)***

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Hidrojen sülfür - koku veya kurşun asetat kağıdıyla tanımlanır *(sülfürler)*.

Nitrojen dioksid - koku veya renkle tanımlanır *(Nitratlar, nitritler)*

Hidrojen siyanür - *(siyanürler)* Eğer siyanür varlığından şüphe ediliyorsa hidrojen siyanürün çok zehirli özelliği göz önüne alınarak sülfürik asid ile muameleden vazgeçilmesi veya çok büyük bir dikkatle çeker ocak altında deneyin yapılması gerekir.

Klor dioksid - renk ve kokuyla tanımlanır *(kloratlar)*.

Asetik asid - kokuyla tanımlanır *(asetatlar)*

b) Gözle görülen bir reaksiyon olmaz *(silikatlar, sülfatlar, fosfatlar, kromatlar ve boratlar olabilir)*

3. Az bir miktar maddeyi kömür (Chorcoal) üzerindeki bir boşluğa koyup oksidleyici alevde ısıtın.

a) Madde şiddetli ışık ve yüksek ısı ile yanarsa *(nitratlar, kloratlar)*

b) Madde erir ve kömür tarafından absorblanırsa *(alkali metal bileşikleri)*

c) madde eriyerek birleşmeyen, ısı, ışık veya ikisini birden yayan bir akkorsa:

Artık alkalin olup, birkaç damla kobalt nitrat çözeltisiyle ısıtıldığında renk değişmez *(baryum, stronsiyum ve kalsiyum)*.

Madde birkaç damla $Co(NO_3)_2$ ile aspes lifi üzerine yedirilir:

Mavi, $Co(AlO_2)_2$ *(Aluminyum)*

yeşil $Co(ZnO_2)$ *(Çinko)*

pembe $MgCoO_2$ *(Magnezyum)*

d) Madde kömür üzerinde kabuk oluşturursa:

Beyaz, boşluktan uzakta olur ve sarımsak kokusu verir *(arsenik)*

Beyaz, boşluğa yakın bir yerde *(antimon)*

Sıcakken sarı ve soğukken beyaz *(Çinko, kalay)*

Hem sıcakken hem de soğukken sarı *(Kurşun, bizmut)*

Kırmızımsı Kahverengi *(kadmiyum)*

Koyu kırmızı *(gümüş)*

4. Az bir miktar örnek sodyum karbonatla iyice karıştırıldıktan sonra kömür üzerinde redükleyici alevde ısıtılır. Bazı metallerin bileşikleri redüklenir ve aşağıdaki görünümlerde olurlar:

a) Metalik globüller - kabuklaşma yarsa:

Dövülebilirse - *(gümüş, kurşun, kalay)*

Çabuk kırılıyorsa - *(antimon, bizmut)*

b) Metalik globüller -kabuklaşma yoksa:

Sarı, *(altın, bakır)*

c) Magnetik partiküller:

(Demir, nikel, kobalt)

5. a) Platin tel halkasında boraksı ısıtarak renksiz bir bilye oluşturun. Bilyeyi test edilecek örnekle temas ettirin ve Bunsen alevi ucunda ısıtın. Belli metaller bilyeye karakteristik renklerini verirler:

Mavi - hem sıcak hem soğukken *(kobalt)*
Kırmızımsı - kahverengi soğukken *(Nikel)*
Yeşil - hem sıcakken hem soğukken *(Krom)*
Ametist moru - soğukken *(mangan)*

Yeşilimsi mavi - hem sıcakken hem soğukken, redükleyici alevde kırmızıya dönüyorsa *(Bakır)*

b) 1 Kısım örnek, 1 kısım boraks ve 3 kısım $KHSO_4$ karışımı platin tel ile Bunsen alevinde tutulur:

Yeşil alev: BF_3 den kaynaklanır *(Florür)*

c. 1 Kısım örnek, 1 kısım CaF_2, ve 3 kısım $KHSO_4$ karışım platin tel ile Bunsen alevinde tutulur:

Yeşil Alev - BF_3 den kaynaklanır *(Borat)*

6. Örnek maddeden az bir miktar HCl ile nemlendirilerek temiz platin tel halkası üzerine Bunsen alt alevinin kenarında ısıtılır. Bazı metallerin bileşikleri aleve karakteristik renklerini verirler:

Sarı - *(Sodyum)*
Mor - *(potasyum)*
Kırmızı *(Kalsiyum, stronsiyum, çok şiddetli kırmızı - lityum)*
Yeşil - *(Borik asid, baryum, bakır)*.

NOT: Sadece uçucu bileşikler aleve renk verirler. Kaide olarak klorürler uçucudur. Bu sebeple alev testinden önce ilave edilir.

II. 11. ÇÖZÜNÜRLÜK TABLOSU

	Asetat	Arsenat	Arsenit	Borat	Bromür	Karbonat	Klorat	Klorür	Kromat	Siyanür	Dikromat	Ferrisiyanür	Ferrosiyanür	Florür	Hidroksid	İyodür	Nitrat	Nitrit	Okzalat	Oksid	Permanganat	Fosfat	Silikat(orto)	Sülfat	Sülfür	Sülfit	Tartarat	Sülfosiyanat (Tiyosiyanat)	Tiyosülfat
1 Aluminyum	S	A	–	A	S	–	S	S	–	–	–	–	S-Ç	S	A	S	S	–	A	A-Ç	S	A	A-Ç	S	H-A	A	S	S	S
2 Ammonyum	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	–	S	S	–	S	S	S	S	S	S
3 Antimon	–	A	A	–	H-A	–	–	H-A	A	–	–	–	A	S	A	H-A	H-A	–	A	A	–	A	–	A	A	A	A	–	–
4 Arsenik	–	–	–	–	H	–	–	H-A	–	–	–	–	–	S	–	H-A	–	–	–	S-A	–	A	–	H	A-N	–	–	–	–
5 Baryum	S	A	A	A	S	A	S	S	A	S	H	S	S-A	A	S	S	S	S	A	S	S	A	A	Ç	S	A	A	S	S-Ç
6 Bizmut	S	A	–	A	H-A	A	S	H-A	A	–	–	A	S-A	A	A	A	H-A	–	A	A	–	A	H	S	A	A	A	S-A	–
7 Kadmiyum	S	A	A	S-A	S	A	S	S	A	S-A	S	A	A	S-A	A	S	S	S	A	A	S	A	A	S	A	S-A	S-A	S-A	S
8 Kalsiyum	S	A	A	A	S	A	S	S	S-A	S	–	S	S	A-Ç	S-A	S	S	S	A	S-A	S	A	A	S-Ç	S-A	A	A	S	S
9 Krom	S	A	S	A	S	–	S	S	A	A	–	–	–	S	A	S	S	–	S-A	A-Ç	S	A	A	S	A-Ç	A	S	S	S
10 Kobalt	S	A	A	A	S	A	S	S	A	A-Ç	–	Ç	Ç	S-A	A	S	S	–	A	A	S	A	A	S	A	A	S	S	S
11 Bakır	S	A	A	S	S	A	S	S	S	A	S	Ç	Ç	S-A	A	A	S	–	A	A	S	A	A	S	A-N	A	S-A	H-A	S-A
12 Demir (III)	S	A	A	A	S	–	S	S	S	–	–	S	A-Ç	S-A	A	S	S	–	A	A	S	A	A	S	–	–	S	S	–
13 Demir (II)	S	A	A	A	S	A	S	S	–	A-Ç	–	Ç	Ç	S-A	A	S	S	–	A	A	–	A	A	S	A	A	S-A	S	S
14 Kurşun	S	A	A	A	S-A	A	S	S-Ç	A-Ç	S-A	H	S-A	Ç	S-A	A	S-A	S	S	A	A	S	A	A	A-Ç	A	A	A	S-A	A
15 Magnezyum	S	A	A	A	S	A	S	S	S	S	–	S	S	A-Ç	A	S	S	S	A	A	S	A	A	S	H-A	S	S-A	S	S
16 Mangan	S	A	A	A	S	A	S	S	A	A	–	Ç	A	A	A	S	S	–	S-A	A	S	A	A	S	A	S-A	S-A	S	S
17 Cıva (II)	S	A	A	–	S	A	S	S	S-A	S	–	–	–	H-A	A	A	S	–	A	A	S	A	–	H-A	A-R	A	S-A	S-A	–
18 Cıva (I)	S-A	A	A	–	A	H-A	S	A-Ç	A	–	–	–	–	H-A	–	A-N	S	–	A-N	A	–	A-N	–	S-A	A-Ç	H	S-A	A	–
19 Nikel	S	A	A	A	S	A	S	S	A	A-Ç	–	Ç	Ç	S-A	A	S	S	S	A	A	S	A	A	S	A	A	A	S	S
20 Potasyum	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
21 Silver	S-A	A	A	H-A	Ç	H-A	S	Ç	A	Ç	S	Ç	Ç	S	–	Ç	S	S	A	A	S	A	A	S-A	A	S-A	A	A	H-A
22 Sodyum	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
23 Kalay (IV)	S	A	–	–	S	–	–	S	A	–	–	–	Ç	S	A	H	S	–	S	A-Ç	S	A	–	S	A	–	–	–	–
24 Kalay (II)	S	A	A	A	S	A	S	S	A	–	–	A	Ç	S	A	S	–	–	A	A	–	A	–	S	A	A	S	–	–
25 Stronsiyum	S	H-A	S	S-A	S	A	S	S	S-A	S	S	S	S	S-A	S	S	S	S	A	S	S	A	A	Ç	S	A	S-A	S	S
26 Çinko	S	A	A	A	S	A	S	S	A	A	–	A	A-Ç	S-A	A	S	S	S	A	A	S	A	A	S	A	S-A	A	S	S

S - Suda çözünür
A-N - Suda çözünmez, HNO_3 içinde çözünür, HCl içinde çözünmez veya HNO_3 den az çözünür.

A - Suda çözünmez; HCl veya HNO_3 veya ikisinde çözünür.
Ç - Suda çözünmez, HCl ve HNO_3 içinde çözünmez.
A-Ç - Suda çözünmez, asidlerde biraz çözünür.
A-R - Sadece kral suyuda çözünür

H - Suda hidroliz olur.
S-A - Suda çok az çözünür, asidlerde çözünür.
S-Ç - Suda ve asidlerde çok az çözünür.
H-A - Suda hidroliz olur, asidlerde çözünür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM III.

NADİR ELEMENTLER

III.1. NADİR ELEMENTLERİN REAKSİYONLARI VE SİSTEMATİK ANALİZİ

Giriş

Tungsten, molibden, titan, uranyum ve berilyum gibi "nadir elementler" olarak bilinen elementler endüstride önemli kullanım bulan elementlerdir. Nadir elementler tabiri diğer elementlere oranla daha az rastlanmaları ve sınırlı miktarda bulunmalarından kaynaklanmıştır. Ancak bazı durumlarda bu bir hatadır zira bu elementlerden bir kısmı her yıl büyük miktarlarda kullanılmaktadır. Gün geçtikçe kullanım alanları genişleyen bu tür elementlere birkaç örnek verecek olursak: molibden, tungsten, titan ve berilyum çelik endüstrisinde, tungsten lambalarda, titan ve uranyum boya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Nadir element tabiri bu föyde rutin kalitatif analizlerde nadiren rastlanan elementler anlamında kullanılmıştır. Bu kısım giriş mahiyetindedir ve nadir elementler mümkün olduğu durumlarda bu föyde ayrılmış olan gruplara sokulacak ve kısa olarak ayırma metodları verilecektir.

Talyum ve tungsten Grup I; molibden, altın, platin, selenyum, tellur ve vanadyum Grup II; ve berilyum, titan, uranyum, toryum ve seryum Grup III içine dahil edilirler. Vanadyum varlığı mavi renginden ve asid çözeltisi içinde H_2S ile çökelek oluşmayışından anlaşılır. Sülfür olarak izole edilmesi Grup III (Çinko grubu) deki ammonyum sülfüre asid ilavesi ile olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.2. TALYUM, Tl:

Talyum iki oksid oluşturur: Tl_2O ve Tl_2O_3. Tl(I) -tallos ve Tl(III)-Tallik tuzlarıdır. Tl(I) tuzları daha kararlıdır ve bu yüzden analitik açıdan daha ilgi çekicidir. Tl(III) tuzları daha kararsız olup çözelti içinde kolayca hidroliz olurlar. Tl(III) sülfat veya nitrat çözeltileri kaynatıldığında $Tl(OH)_3$ çöker. Tl(I) tuzları potasyum permanganat, potasyum ferrisiyanür, kurşun dioksid, bromür, klorür veya altın suyu ile Tl(III) tuzlarına okside olurlar ama derişik nitrat asidle okside olmazlar. Tl(III) bileşikleri kolayca kalay klorür, sülfit asidi, ferro tuzları veya hidroksilamin ile Tl(I) bileşiklerine redüklenirler.

III.2.A. Tl^+, Tallos İyonu — **10 mg/ml $TlNO_3$, Talyum Nitrat, veya Tl_2SO_4, Talyum Sülfat, çözeltisi kullanın.**

DİKKAT: Bütün talyum bileşikleri ***çok zehirlidir.***

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Tl^+ iyonu ile seyreltik HCl reaksiyonu: Beyaz Tl(I) klorür oluşur. Oda sıcaklığında çok az çözünürdür ama sıcak suda fazla bir çözünürlük gösterir (***Kurşun klorürle karşılaştırın***).

$$Tl^+ + Cl^- \rightleftarrows TlCl\downarrow$$

2. Tl^+ iyonu ile KI reaksiyonu: Sarı TlI çökeleği suda çözünmez Soğuk sodyum tiyosülfat çözeltisinde de çözünmez.

TlI ün $Na_2S_2O_3$ içinde çözünür olmayışı PbI_2 ün ise çözünür olması Talyum'un karışımdan ayrılma yöntemini verir.

$$Tl^+ + I^- \rightleftarrows TlI\downarrow$$

Nokta Testi: Siyahlandırılmış bir cam saatine 1 damla belli belirsiz asidlendirilmiş test çözeltisinden koyun. 1 damla %10 luk KI çözeltisi damlatın. Oluşan çözeltinin üstüne 1 veya 2 damla sodyum tiyosülfat damlatın sarı çökelek oluştuğunu göreceksiniz.

KI cıvayı potasyum cıva iyodür olarak K_2HgI_4, uzaklaştırırken, sodyum tiyosülfat kurşun ve gümüşle çözünür tiyosülfat kompleksi oluşturur.

3. Tl^+ iyonu ile potasyum kromat reaksiyonu: Kromat ilavesiyle sarı çökelek oluşur.

$$2Tl^+ + CrO_4^{--} \rightleftarrows Tl_2CrO_4\downarrow$$

Talyum (I) kromatın soğuk seyreltik HNO_3 ve H_2SO_4 içinde çözünür olmadığını gösterin.

4. Tl^+ iyonu ile H_2S reaksiyonu: Seyreltik mineral asidi varlığında çökelek oluşmaz. Nötral veya asetik asid ile asidlendirilmiş örnekte ise siyah Tl_2S çökeleği kısmen çöker.

$$2\ Tl^+ + H_2S \rightleftarrows Tl_2S\downarrow + 2H^+$$

5. Tl^+ iyonu ile ammonyum sülfür reaksiyonu: Siyah Tl_2S çökeleği oluşur. Çökelek mineral asidlerinde çözünür. Hava ile temas sonucu Tl_2S, Tl_2SO_4 a okside olur.

TlCl ün az da olsa çözünür olması bir miktar talyumun Grup III (***Çinko grubu***) katyonlarıyla çökmesine neden olur. Ancak, genelde Grup II iyonlarıyla çöker.

6. Tl^+ iyonu ile kobaltnitrit reaksiyonu: Açık kırmızı $Tl_3Co(NO_2)_6$ çökeleği oluşur.

$$3\ Tl^+ + Co(NO_2)_6^{---} \rightleftarrows Tl_3Co(NO_2)_6\downarrow$$

7. Tl^+ iyonu ile kloroplatinli asid çözeltisi reaksiyonu: Açık sarı talyum kloroplatinat Tl_2PtCl_6, çöker. Suda hemen hemen hiç çözünür değildir (0.06 g/1. 15°C).

8. Tl^+ iyonu ile potasyum ferrisiyanür reaksiyonu: Kahverengi talyum hidroksid $Tl(OH)_3$ veya alkalin çözeltilerden $Tl_2O_3.xH_2O$ çökeleği oluşur. Benzer sonuç sodyum hipoklorit veya hipobromit çözeltisiyle veya alkalin ortamda hidrojen peroksid ile de elde edilir.

$$Tl_2SO_4 + 4\ K_3Fe(CN)_6 + 6\ KOH \rightleftarrows Tl_2O_3\downarrow + 4\ K_4Fe(CN)_6 + K_2SO_4 + 3\ H_2O$$

9. Tl^+ iyonu ile ammonyum tiyosiyanat reaksiyonu: Sıcak suda çözünürleşen beyaz talyum tiyosiyanat çökeleği oluşur.

$$Tl^+ + NH_4SCN \rightleftarrows TlSCN\downarrow + NH_4^+$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.2.B. Tl^{+++}, Tallik İyonu — **10 mg/ml $TlCl_3$, Talyum Klorür, (derişik HCl içinde Tl_2O_3 veya $Tl(OH)_3$ çözünerek hazırlanır) çözeltisi kullanın**

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Tl^{+++} iyonu ile NaOH veya NH_4OH reaksiyonu: Kahverengi $Tl(OH)_3$ çökeleği verir. Reaktif fazlasıyla çözünmez ama HCl içinde kolayca çözünür.

$$Tl^{+++} + 3\ OH^- \rightleftarrows Tl(OH)_3\downarrow$$

2. Tl^{+++} iyonu ile HCl reaksiyonu: Çökelek oluşmaz *(Tl(I) tuzlarında farklı olarak)*

3. Tl^{+++} iyonu ile K_2CrO_4 reaksiyonu: Çökelek oluşmaz *(Tl(I) tuzlarından farklı olarak)*

4. Tl^{+++} iyonu ile potasyum iyodür reaksiyonu: Kahverengi-siyah çökelek muhtemelen TlI ve iyot karışımı.

5. Tl^{+++} iyonu ile H_2S reaksiyonu: Sülfür çökmesiyle birlikte Tl(I) e redüklenir. Asid nötralize edilirse Tl_2S çöker.

Kuru Test: Bütün talyum tuzları Bunsen alevinde koyu yeşil renk verirler. Bu en iyi spektroskopi ile tanımlanır ve baryumdan ayrılır.

Ayırma: Bu element Grup I den TlCl olarak çöktürülebilir ve AgCl ile Hg_2Cl_2 den kaynar su banyosunda çözünürleştirilerek ayrılır. Aynı şekilde çözünürleşen $PbCl_2$ den ise seyreltik H_2SO_4 ile ayrılır. Bundan sonra Talyum, KI çözeltisi ilavesiyle TlI olarak çöktürülür. Kurşundan iyodür olarak çöktürülerek ve $Na_2S_2O_3$ çözeltisiyle muamele edilerek ayrılabilir zira $Na_2S_2O_3$ içinde sadece PbI_2 çözünürdür. Kullanılan konformasyon testi sodyum kobaltnitrit ile olan reaksiyon ve alev testidir.

Grup I katyonlarıda TlCl olarak çökmeyen talyum sonuçta Grup III katyonları çökeleğinde bulunur. Talyumu buradan ayırmak için en iyi yol Grup III çökeleğini seyreltik nitrik asidde çözmek, kaynatarak H_2S uzaklaştırıldıktan sonra birkaç damla sülfit asidi damlatmak ve SO_2 fazlasını atmak için kaynatmak ve çözeltiyi sodyum karbonat fazlasıyla muamele ederek kobalt, nikel, mangan ve çinkoyu çöktürmektir. Talyum çözeltide Tl(I) karbonat olarak kalır ve ammonyum sülfür ilavesiyle Tl_2S olarak çöktürülerek ayrılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.3 TUNGSTEN, W : Tungsten kararlı olmayan tungsten dioksidin, WO_2, yanı sıra kararlı sarı asidik tungsten trioksid, WO_3 bileşiğini de oluşturur. WO_3 suda ve seyreltik asidlerde hemen hemen çözünmez ancak kostik alkali çözeltilerinde en iyi çözünmüş tungsatları oluştururlar. Tungstatlar en önemli bileşikleridir. Fosforik, borik ve silikik asidlerle tungstatlar kompleks oluşturur ve dolayısıyla tungstik asid bu bileşiklerden HCl asid ile çöktürülemez. Kompleksler genelde derişik sülfürik asid ile kaynatılarak parçalanır ve tungstik asid serbest kalır.

III.3. WO_4^{--} , Tungstat İyonu — **10 mg/ml $Na_2WO_4.2H_2O$, Sodyum Tungstat, çözeltisi kullanın**

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. WO_4^{--} iyonu ile HCl asid reaksiyonu: Soğukta beyaz hidratlanmış tungstik asid, $H_2WO_4.H_2O$ çökeleği oluşur. Kaynatıldığında sarı tungstik asid çökeleği oluşur.

Seyreltik nitrik ve sülfürik asidlerle -ama fosforik asidle değil-de benzer sonuç alınır. Tartaratlar, sitratlar ve okzalatlar tungstik asid çökmesini engeller.

Çökelek seyreltik ammonyak çözeltilerinde çözünür. ***Ammonyak çözeltisindeki bu çözünürlüğü $SiO_2.xH_2O$ dan ayrılma yönetemini verir.***

2. WO_4^{--} iyonu ile fosforik asid reaksiyonu: Beyaz fosfotungstik asid $H_3PO_4W_{12}O_{36}.5H_2O$ çökeleği oluşur. Reaktif fazlası içinde çökelek çözünürleşir.

3. WO_4^{--} iyonu ile H_2S reaksiyonu: asidik ortamda çökelek oluşmaz.

4. WO_4^{--} iyonu ile ammonyum sülfür reaksiyonu: Çökelek oluşmaz. Ancak, çözelti sonradan seyreltik HCl ile asidlendirilecek olursa, kahverenkli tungsten trisülfür, WS_3, çökeleği oluşur. Çökelek ammonyum sülfür fazlasında çözünerek tiyotungstat, $(NH_4)_2WS_4$, oluşturur.

5. Çinko ve HCl ile WO_4^{--} iyonu reaksiyonu: Şayet tungstat çözeltisine HCl asid ile muamele edildikten sonra az bir miktar çinko ilave edilirse, mavi renk veya çökelek oluşur. Bu muhtemelen W_2O_5 veya WCl_5 ten kaynaklanır.

6. WO_4^{--} iyonu ile Kalay klorür reaksiyonu: Sarı çökelek oluşur. Derişik HCl ile ısıtılırsa mavi renge dönüşür.

Nokta Test tekniği: 1-2 damla test çözeltisini 3-5 damla $SnCl_2$ reaktifi ile filtre kağıdı üzerinde karıştırın. Mavi çökelek veya renklenme olur.Bu muhtemelen tungsten oksidden, W_2O_5 kaynaklanır.

Molibden de benzer reaksiyon verir. Ancak şayet tiyosiyanat ilave edilirse kırmızı kompleks $Mo(SCN)_6^{---}$ iyonu oluşur ve derişik HCl ilavesiyle bu kırmızı renk yok olurken tungsten'den kaynaklanan mavi renk kalır.

Molibden varlığında nokta testi aşağıdaki gibi yapılır: Filtre kağıdına bir damla derişik HCl damlatılır ve bu noktanın üzerine 1 damla test çözeltisi damlatılır. Tungstat sarı bir leke oluşturur. Lekeye 1 damla %10 luk potasyum tiyosiyanat çözeltisi ve 1 damla $SnCl_2$ (Derişik HCl içinde %25 lik $SnCl_2$) damlatılır. Oluşan $Mo(SCN)_6^{---}$ iyonu kırmızı bir nokta oluşturur. Bu noktaya 1 damla derişik HCl damlatırılır. Kırmızı rengin yok olduğunu ve sadece W_2O_5(?) tan kaynaklanan mavi rengin kaldığı gözlenir.

7. WO_4^{--} iyonu ile $FeSO_4$ reaksiyonu: Kahverengi çökelek oluşur. Seyreltik HCl ilavesi ile beyaza dönüşen çökelek ısıtıldığında sarı renk alır (*molibdatlardan farklı olarak*)

8. WO_4^{--} iyonu ile gümüş nitrat reaksiyonu: Açık sarı gümüş tungstat çökeleği oluşur. Çökelek ammonyak çözeltisinde çözünür. Nitrit asid ile parçalanarak beyaz hidratlanmış tungstik asidi oluşturur.

B. Organik Reaktifle Reaksiyon

1. $KHSO_4$-H_2SO_4-Fenol Testi (Defacqz Reaksiyonu): Az bir miktar örnek (veya az miktar bir çözeltinin kuruyana kadar uçurtulmasından elde edilen artık) ağırlığının 4-5 katı potasyum hidrojen sülfat ile eriyene kadar ağır ağır ısıtılır. Temperetür bu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

derecede berrak bir eriğik oluşana kadar aynı tutulur. Soğutulan eriğik derişik sülfürik asid ile muamele edilir. Bir kaç milligram fenol bu karışıma ilave edilerek karıştırılır. Yoğun kırmızı renk oluşur (*Molibdattan farklı olarak*). Fenol yerine hidrokuinon kullanılırsa kırmızımsı mor bir renk oluşur. Test çok hassas olup 2 μg tungstatı tayin eder.

Not: Bilinmeyen katı örneğinizden birkaç mg alıp, porselen bir krozede 10-20 mg potasyum hidrojen sülfat ve 2 damla derişik sülfürik asid ile ısıtın. Soğuttuktan sonra birkaç mg katı fenol ilave edin. Örneğinizde tungstat iyonu varsa kırmızı renk hemen oluşacaktır.

Kuru Test

Mikrokozmik tuz bilyesi: Oksidleyici alevde- renksiz veya uçuk sarı renk; redükleyici alevdemavi, az miktar $FeSO_4$ ilavesiyle kan kırmızısına döner.

Ayırma: Tungsten Grup I de çöktürülür ve grup ayırmasında Ag ile ammonyaklı filtratta bulunur. Süzüntü seyreltik HCl ile hemen hemen nötralize edilir ancak oluşan çökeleğin çökelek halinde kalması ammonyak çözeltisi ilavesiyle temin edildikten sonra KI çözeltisi ilavesiyle gümüş AgI olarak çöktürülür. Süzüntü yoğunlaştırılır, seyreltik HCl ile asidlendirilir ve reaksiyon 5, 6 veya B 1. uygulanır.

Aşağıda talyum (Tl(I)) ve tungsten (tungstat halinde) varlığında kurşun, cıva(I) ve gümüş iyonlarının tanımlanmasının blok özeti verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.4. Tl ve W VARLIĞINDA GRUP I KATYONLARINI ANALİZİNİN BLOK ÖZETİ

Çökelek: $PbCl_2$, AgCl, Hg_2Cl_2, TlCl, $WO_3.xH_2O$ içerebilir. Çökeleği 1 kere 2 ml 2N HCl ile ve 2-3 kere de 1 ml lik soğuk damıtık su ile yıkayın. Çökeleği[1] bir tüpe alın ve 10 ml su ilave ederek su banyosunda kaynatın. Sıcakken süzün (veya sıcak sıcak santrifujlayın ve süzüntüyü hemen başka bir tüpe alın).

Çökelek 1: Hg_2Cl_2, AgCl ve tungstik asid içerebilir. Çökeleği birkaç kere sıcak suyla yıkayın (süzüntü K_2CrO_4 ile çökelek vermeyene kadar) Bu şekilde Pb ve Tl nin tamamı uzaklaştırılmış olur. 5 ml ılık seyreltik NH_3 ilave edin.

Süzüntü 1: $PbCl_2$ ve TlCl içerebilir. Soğuyunca kristallenebilir. 2-3 ml derişik H_2SO_4 ile duman çıkana kadar uçurun. Soğutun. 10-20 ml ye suyla seyreltin, soğutun ve santrifujlayın.

Çökelek 2: Şayet siyahsa $Hg(NH_2)Cl\downarrow + Hg\downarrow$

Hg(I) vardır

Süzüntü 2: $Ag(NH_3)_2^+$ ve $(NH_4)_2WO_4$ içerebilir. Seyreltik HCl ile hemen hemen nötralize edin oluşan çökeleği çözmeye yetecek kadar seyreltik NH_3 çözeltisi ilave edin KI çözeltisi ilave edin ve santrifujlayın.

Çökelek 4: Uçuk sarı $AgI\downarrow$

Ag vardır

Süzüntü 4: Tungstat içerebilir. Yoğunlaştırın, seyreltik HCl ile asidlendirin, 3 ml $SnCl_2$ ilave edip kaynatın. 3 ml derişik HCl ilave edin ve mavi çökelek veya renk oluşursa

W vardır.

Defarcqz reaksiyonu ile kesin kanıtlayın.

Çökelek 3: Eğer beyazsa $PbSO_4$ dür NH_4CH_3COOH içinde çökelek çözünür. K_2CrO_4 ilavesiyle sarı çökelek $PbCrO_4$ oluşur. Bu da 2N CH_3COOH da çözünmez.

Pb vardır

Süzüntü 3: Tl_2SO_4 içerebilir. Seyreltik NH_3 çözeltisi ile nötralize edin ve KI çözeltisi ilave edin. Sarı TlI çökeleği soğuk $Na_2S_2O_3$ içinde çözünmez.

Tl vardır.

Alev testi (yoğun yeşil alev) ile kesin kanıtlayın.

Not 1. Jelatinimsi çökelek hidratlı silisyum olabilir. Asidlerce parçalanmış silikatlar kısmen burada çökebilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.5. MOLİBDEN, Mo : Molibden üç bazik (MoO, Mo_2O_3 ve MoO_2) ve bir asidik (MoO_3) oksid oluşturur. MoO_3 en önemli olanıdır. Suda çok az çözünen bu bileşik alkali çözeltilerinde molibdatları oluşturarak kolayca çözünür.

Mo^{++++++}, Molibden İyonu **$Mo_7O_{24}^{++++++}$, Molibdat İyonu**	**10 mg/ml$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$, Ammonyum Molibdat, çözeltisi kullanın**

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Molibdat iyonu ile seyreltik HCl reaksiyonu: Derişik çözeltilerden beyaz veya sarı molibdik asid H_2MoO_4 çöker. Mineral asidin fazlasında bu çökelek çözünür.

2. Molibdat iyonu ile H_2S reaksiyonu: Asidlendirilmiş molibdat çözeltisinden hidrojen sülfür gazı az miktarda geçirildiğinde çözelti mavi renk alır, gaz miktarı fazlalaştığında kahverenkli MoS_3 çöker. NH_4S_2 çözeltisi ilavesiyle tiyomolibdat, $(NH_4)MoS_4$ oluşmasıyla çözünür. Asid ilavesiyle MoS_3 tekrar çöker. Soğukta asid çözeltisinde çökme tam olmaz. iyi çöktürme için H_2S gazının sıcak çözelti içinden basınç altıda geçmesi gerekir. Formik asid varlığında O°C de fazla H_2S ile çöktürme kantitatif olur.

3. Molibdat iyonu ile Redükleyici ajanların reaksiyonu: Çinko, kalay klorür çözeltileri gibi redükleyici ajanlar seyreltik HCl ile asidlendirilmiş molibdat çözeltilerini mavi renge (muhtemelen $MoCl_3$) sonra yeşil ve en sonra da kahverengine dönüştürür.

4. Molibdat iyonu ile ammonyum tiyosiyanat çözeltisi reaksiyonu: Seyreltik HCl ile asidlendirilmiş çözelti sarı renk alır, çinko veya $SnCl_2$ ilavesiyle ammonyum molibdo-tiyosiyanat $(NH_4)_3Mo(CNS)_6$ oluşumuyla kan-kırmızısına döner ve bu eter içinde çözünürdür. Fosforik asid içinde kırmızı renk oluşur (*Demirden farklı olarak*).

Nokta test tekniği: Filtre kağıdı üzerine 1 damla test çözeltisi ve 1 damla %10 luk potasyum veya ammonyum tiyosiyanat damlatın. 3N HCl içinde %5 ilk $SnCl_2$ çözeltisinden 1 damla ilave edin. Kırmızı leke oluşur.

Test hassasiyeti: 0.1 µg Mo dır.

Şayet demir varsa ilk önce kırmızı bir leke oluşur ancak bu $SnCl_2$ veya sodyum tiyosülfat çözeltisi ilavesinden sonra kaybolur. Tungstatların varlığı bu testin hassasiyetini düşürür.

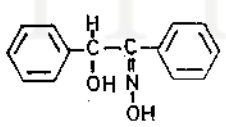
5. Molibdat iyonu ile sodyum fosfat çözeltisi reaksiyonu: Fazla nitrik asid varlığında sarı, kristalin ammonyum fosfomolibdat çökeleği, $(NH_4)_2PMo_{12}O_{40}$, oluşur.

6. Molibdat iyonu ile potasyum ferrosiyanür çözeltisi reaksiyonu: Kırmızı-Kahve renkli molibden ferrosiyanür çökeleği oluşur. Bu çökelek seyreltik mineral asidleri içinde çözünmez ama kostik alkali ve ammonyum çözeltileri içinde kolayca çözünür (*Uranil ve bakır (II) ferrosiyanürlerinden farklı olarak*).

7. Molibdat iyonu ile Fe(II) sülfat çözeltisi reaksiyonu: Kırmızımsı-kahve renk mineral asidi ilavesiyle maviye döner. Isıtıldığında renk uçuklaşarak yeşile döner ancak soğutulduğunda tekrar mavi renge döner (*Tungstat'dan farklı olarak*).

B. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. ∝ -Benzoin Oksim Reaktifi (veya "Kupron" reaktifi) ile Molibdat iyonu reaksiyonu:



Molibdat çözeltisi seyreltik sülfürik asid çözeltisiyle iyice asidlendirilir ve 0.5 ml kupron reaktifi ilave edilir. Beyaz çökelek oluşur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2. Potasyum Ksantat (veya potasyum etil ksantogenat) ile Molibdat iyonu reaksiyonu:

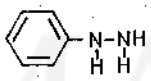
$\{SCSKOC_2H_5\}$

Molibdat çözeltisi az bir miktar katı potasyum ksantat ile muamele edilip sonra seyreltik HCl ile asidlendirildiğinde, kırmızı-mor bir renk oluşur. Bol miktarda molibden ile, bileşik koyu yağlı damlacıklar halinde ayrılır ve benzen kloroform ve karbondisülfür gibi organik çözücüler içinde kolayca çözülür. Reaksiyon ürününün formulü $MoO_2(SCSHOC_2H_5)_2$ olarak bulunmuştur. Bu testin molibdatlar için spesifik olduğu söylenmektedir ancak, bakır, kobalt, nikel, demir, krom ve uranyum istisnai durumlarda testi etkiler. Fazla miktarda okzalatlar, tartaratlar ve sitratlar bu testin hassasiyetini azaltır.

Nokta test tekniği: Nötral veya çok hafif asidik test çözeltisinden bir damla süzgeç kağıdına damlatın ve damlanın üzerine minik bir potasyum ksantat kristalini koyun ve hemen 2N HCl damlatın. Yoğun kırmızı mor renkli leke elde edilir.

Test hassasiyeti: 0.04 µg Mo dır.

3. Fenilhidrazin reaktifi ile molibdat iyonu reaksiyonu:



Molibdatlar ile fenilhidrazin'in asid çözeltisi reaksiyona girdiğinde kırmızı renk veya çökelek oluşur. Fenilhidrazin molibdatlarca diazonyum tuzuna oksidlenir ve molibdat varlığında bazın fazlası ile birleşerek renkli bir birleşik verirler.

Nokta test tekniği: 1 damla test çözeltisi ile 1 damla reaktifi süzgeç kağıdına damlatın. Noktanın etrafında kırmızı renkli halka oluşacaktır.

Test hassasiyeti: 0.1-0.3 µg Mo dır.

Se, Te, Sb(III), Sn(IV), tungstat, vanadat ve okzalat reaksiyonu etkiler ve bozar.

Kuru Testler:

1. Mikrokozmik tuz bilyesi: Oksidleyici alev- sıcakken sarı-yeşil, soğuduğunda renksiz; Redükleyici alev- sıcakken kahverengi, soğuduğunda yeşil.

2. "Molibden mavisi" oluşumu: Porselen bir kapsül veya krozede derişik sülfürik asid ile uçurulduğunda "molibden mavisi" denilen mavi bir kütle elde edilir. Bu renk su ile seyreltilme sonucu yok olur.

Ayırma: Genelde, analiz prosesinde Mo, As, Sb, Sn, Au ve Pt ile birlikte görülür. Sarı ammonyum sülfür ekstratının asidlendirilerek derişik HCl asid ile kaynatılması sonucu MoS_3, As_2S_3 ile birlikte bulunur. MoS_3, As_2S_3 karışımı HNO_3 ile çözünürleştirilerek; As, magnezyum nitrat reaktifiyle veya magnezi karışımı ile çöktürülerek uzaklaştırılır ve süzüntüde kalan molibden molibden iyonu testleri 4,8 veya kuru test 2 deki testlerden biriyle tayin edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.6. ALTIN, Au: Altın çok kararlı bir metaldir. Mineral asidlerinden etkilenmez ancak kral suyu "aqua-regia" içinde kolayca çözünür.

$$Au + HNO_3 + 4HCl \rightleftarrows HAuCl_4 + NO\uparrow + 2\,H_2O$$

Metal, klorlu ve bromlu suda da çözünerek $AuCl_3$ ve $AuBr_3$ bileşiğini oluşturur. Bu bileşikler potasyum klorür ve potasyum bromür ile birleşerek $KAuCl_4$ ve $KAuBr_4$ bileşiklerini oluştururlar. Metal ticari olarak ya bakır ya da gümüşle amalgam şeklinde bulunur.

Altının bilinen iki oksidli şekli vardır: Au_2O ve Au_2O_3. Au_2O_3 şekli daha kararlı olup $R(AuX_4)$ tipli tuz kompleksleri oluşturmaya yatkındır.

Au^{+++} Altın İyonu — **10 mg/ml $HAuCl_4.3H_2O$, Altın klorür (altın klorik asid veya hidrojenaltın klorür) çözeltisi kullanın**

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Au^{+++} İyonu ile H_2S reaksiyonu: Siyah altın sülfür çökeleği, Au_2S, genelde bir miktar serbest altınla birlikte oluşur. Seyreltik asidlerde çözünmez. Sarı ammonyum sülfür *(poli sülfür)* çözeltisi içinde oldukça çözünürdür. Ammonyum sülfür çözeltisinden tekrar seyreltik HCl asid ile çöktürülür. Kahverenkli metalik altın, altın sülfür ve sülfür sıcak çözeltiden çöktürülür. Bu da sarı ammonyum sülfür çözeltisiyle oldukça çözünürdür.

$$2\,HAuCl_4 + 3\,H_2S \rightleftarrows Au_2S\downarrow + 2\,S\downarrow + 8\,HCl$$

2. Au^{+++} iyonu ile NH_3 çözeltisi reaksiyonu: Sarı "patlayıcı altın" çökeleği oluşur. Tam içeriği bilinmiyen bu çökelek $Au_2O_3.3NH_3 + NH(ClNH_2Au)_2$ olarak formüle edilir. Kuru çökelek ısıtıldığında veya üzerine vurulduğunda patlar.

3. Au^{+++} iyonu ile okzalik asid çözeltisi reaksiyonu: Soğuk nötral çözeltilerden altın ince kahverengi toz halinde, bazen de ayna şeklinde, çöker. *(Platin ve diğer grup II metalerinden farklı olarak).* Uygun şartlarda altın, kolloidal halde kırmızı, mor veya mavi çözelti halinde elde edilir.

$$2HAuCl_4 + 3H_2C_2O_4 \rightleftarrows 2\,Au\downarrow + 8HCl + 6CO_2\uparrow$$

Benzer sonuçlar $FeSO_4$ çözeltisiyle de elde edilir. Redüksiyon hidroksil amin ve hidrazin tuzlarıyla da elde edilir.

4. Au^{+++} iyonu ile $SnCl_2$ reaksiyonu: "Cassius Moru" diye bilinen mor çökelek oluşur. Bu çökelek nötral veya zayıf asid çözeltilerinde kolloidal altın ve $Sn(OH)_2$ in adsorpsiyon bileşiğidir. Çok seyreltik çözeltilerde sadece mor renk oluşur. Şayet çözelti HCl ile kuvvetli asidik ise o zaman koyu kahverenkli saf altın oluşur.

$$2\,HAuCl_4 + 3SnCl_2 \rightleftarrows 2Au\downarrow + 3SnCl_4 + 2HCl$$

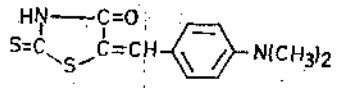
5. Au^{+++} İyonu ile H_2O_2 reaksiyonu: İnce ayrılmış metal NaOH varlığında çöker, *(Platinden farklı olarak).* Çöken metal yansıyan ışıkta kahverengi-siyah olarak transmisyon ışığında ise mavimsi-yeşil olarak görülür.

$$2\,HAuCl_4 + 3\,H_2O_2 + 8\,NaOH \rightleftarrows 2\,Au\downarrow + 8\,NaCl + 3\,O_2 + 8\,H_2O$$

6. Au^{+++} İyonu ile sodyum hidroksid çözeltisi reaksiyonu: Derişik çözeltilerde kırmızımsı kahve renkli altın hidroksid, $Au(OH)_3$ çöker. Çökelek amfoterik özellikler gösterir: fazla alkali ortamda çözünerek $(AuO_2)^-$ iyonu içeren altın bileşiklerini oluşturur.

B. Organik Reaktifle Reaksiyon

1.p-Dimetilamino-benzilidin-rodanin Reaktifiyle Au^{+++} iyonu reaksiyonu:



Nötral veya belli belirsiz asidik çözeltilerde kırmızı-mor çökelek verir. Gümüş, cıva ve palladyum tuzları da bu reaktif ile renkli bileşikler oluşturduğundan, test bu elementlerin yokluğunu gerektirir.

Nokta test tekniği: Süzgeç kağıdını reaktifle nemlendirin ve kurutun. Nötral veya belli belirsiz asidik test çözeltisinden bir damla kağıda damlatın. Mor leke veya halka oluşur.

Test Hassasiyeti: 0.1 µg Au dır.

Kuru Test: Bütün altın bileşikleri, genelde kuru metodlarla belirlenir ve tayin edilir. Islak yolla H_2S ile Grup II de çöktürülerek sarı ammonyum sülfür çözeltisiyle çözünürleştirildikten sonra derişik HCl ile As_2S_3 ve MoS_3 ile birlikte çöktürülür. As_2S_3 ve MoS_3 ten derişik HNO_3 ile ayrılır zira, HNO_3 içinde altın çözünmez. Bundan sonra altın, kral suyu ile çözünerek 1,3 ve 4 ncü reaksiyonlarla tanımlanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.7. PLATİN, Pt: Platin de altın gibi mineral asidlerle çözünmez. Kral suyu ile çözünür ve sarımsı-turuncu kloroplatinik asid, H_2PtCl_6 çözeltisini verir.

$$3\,Pt\downarrow + 4\,HNO_3 + 18\,HCl \rightleftarrows 3\,H_2PtCl_6 + 4\,NO\uparrow + 8H_2O$$

Bu asid ve tuzları en yaygın bulunan platin bileşikleridir.

Pt^{++++} , Platin İyonu — **10 mg/ml $H_2PtCl_6.6H_2O$, Kloroplatinik Asid, çözeltisi kullanın.**

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Pt^{++++} iyonu ile H_2S reaksiyonu: Siyah (veya koyu kahverengi) muhtemelen bir miktar metalik platin içeren, platin disülfür, PtS_2, çökeleği soğukta yavaş olarak ısıtıldığında ise hızla, çöker. Çökelek derişik asidlerle çözünmez ancak kral suyunda ve sarı ammonyum sülfür çözeltisinde çözünür. Ammonyum sülfür çözeltisinden seyreltik asidlerle tekrar çöktürülür.

$$H_2PtCl_6 + 2\,H_2S \rightleftarrows PtS_2\downarrow + 6\,HCl$$

2. Pt^{++++} iyonu ile potasyum klorür çözeltisi reaksiyonu: Derişik çözeltilerden sarı potasyum kloroplatinat, K_2PtCl_6 çöker, *(Altından farklı olarak)*. Benzer sonuç ammonyum klorür ile de elde edilir.

3. Pt^{++++} iyonu ile okzalik asid çözeltisi reaksiyonu: Platin çökmez, *(Altından farklı olarak)*. Aynı şekilde hidrojen peroksid ve sodyum hidroksid çözeltileri de metalik platini çöktüremez.

4. Pt^{++++} iyonu ile formik asid reaksiyonu: Nötral kaynayan çözeltilerden siyah toz halinde metalik platin çöker.

$$Na_2PtCl_6 + 2\,HCOOH \rightleftarrows Pt\downarrow + 3\,NaCl + 4\,HCl + 2\,CO_2\uparrow$$

5. Çinko, Kadmiyum, Magnezyum veya Aluminyum ile Pt^{++++} iyonu reaksiyonu:

Bütün bu metaller ince ayrılmış platini çöktürür.

$$H_2PtCl_6 + 3Zn\downarrow \rightleftarrows Pt\downarrow + 3ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

6. Pt^{++++} iyonu ile hidrazin hidroklorür reaksiyonu: Ammonyaklı çözeltide kolayca metalik platine redüklenir. Bir kısım platin tüp cıdarlarına ayna gibi yapışır.

$$(NH_4)PtCl_6 + N_2H_4.2\,HCl + 6\,NH_3 \rightleftarrows 8\,NH_4Cl + N_2\uparrow + Pt\downarrow$$

7. Pt^{++++} iyonu ile gümüş nitrat çözeltisi reaksiyonu: Sarı gümüş kloroplatinat, Ag_2PtCl_6, çöker. Çökelek ammonyak çözeltisi içinde çok az çözünür. Ancak alkali siyanürler ve alkali tiyosülfatlar içinde kolayca çözünür.

8. Pt^{++++} iyonu ile potasyum iyodür çözeltisi reaksiyonu: Yoğun kırmızı kahve veya kırmızı renkli PtI_6^{--} iyonları oluşur. Fazla reaktifle K_2PtI_6 dayanıksız kahve renkli katı madde olarak çöker. Karışım ısıtıldığında siyah PtI_4 çöker.

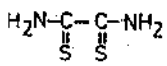
9. Pt^{++++} iyonu ile kalay klorür çözeltisi reaksiyonu: Kırmızı veya sarı renk kolloidal platinden kaynaklanır. Etil asetat veya eter içinde çözünür.

Nokta test tekniği: Bu reaksiyonu altın, palladyum gibi "asil" metallerin varlığında uygulayabilmek için platin, talyum (I) kloroplatin olarak fikse edilir. Ammonyaklı çözeltilerinde dayanaklıdır. Altın ve palladyum ile kompleksleşen talyum böylece çözeltiye geçer. 1 damla talyum (I) nitrat çözeltisini süzgeç kağıdına damlatın sonra üzerine test çözeltisinden bir damla damlatın ve bulunun üzerine tekrar 1 damla talyum(I) nitrat damlatın. Oluşan çökelek ammonyak çözeltisi ile yıkayın ve 1 damla kuvvetli asidik $SnCl_2$ çözeltisi damlatın. Sarı veya turuncu leke oluşur.

Test hassasiyeti: 0.05 mg Pt dir.

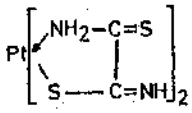
B. Organik Reaktifle Reaksiyon

1. Pt^{++++} İyonu ile Rubeanik asid (veya Ditiyo-oksamid) reaktifi reaksiyonu:



Morumsu platin kompleks çökeleği oluşur

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Palladyum ve çok miktarda altın testi bozar.

1 damla HCl asid ile asidlendirilmiş test çözeltisini süzgeç kağıdına damlatın ve üzerine 1 damla reaktif ilave edin. Morumsu kırmızı çökelek oluşur.

Kuru Test:

Bütün platin bileşikleri aktif karbon üzerinde sodyum karbonat ile eritildiğinde süngerimsi gri metale redüklenirler *(Altından farklı olarak)*. Kalıntı derişik mineral asidlerinde çözünmez ama kral suyunda çözünür. Çözelti neredeyse kuruyana kadar uçurulur, suda çözüldükten sonra 1,2,5,9 veya B 1 reaksiyonu uygulanır.

Ayırma: Platin Grup II de PtS_2 olarak çöktürülür. Grup II Arsenik alt grubu metalleri sarı ammonyum sülfür çözeltileri ile ayrılarak HCl ile tekrar çöktürülür. As, Sb, Sn, Au, Pt ve Mo sülfürleri kral suyu ile çözünür ve asid fazlası uçurulduktan sonra NH_4Cl çözeltisi ilave edilir. Sarı $(NH_4)_2PtCl_6$ çökeleği Pt varlığına işaret eder. Süzüntü $FeSO_4$ ile muamele edilir. Çöken Au uzaklaştırılır. Süzüntü tekrar H_2S ile muamele edilir ve As, Sb, Sn ve Mo sülfürler olarak tekrar çöktürülür ve çökelek uzaklaştırılır. Sülfürler bundan sonra molibdatlarda verildiği gibi ayrılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

III.8. PALLADYUM, Pd: Palladyum, platin'in aksine derişik nitrik asid içinde yavaş yavaş kahverenkli palladyum nitrat çözeltisi vererek; sıcak derişik H_2SO_4 içinde palladyum sülfat, $PdSO_4$ çözeltisi vererek çözünür. Metal, kral suyunda ise kolayca çözünerek Pd(II) ve Pd(IV), palladyum klorür karışımı veya kompleks H_2PdCl_4 ve H_2PdCl_6 asidlerinin karışımını verirler. Kuruyana kadar uçurulduğunda H_2PdCl_6,Cl_2 gazı kaybederek, su ile muamele edildiğinde H_2PdCl_4 verir.

Palladyum iki oksid oluşturur: PdO ve PdO_2. PdO ve türevleri daha kararlı olduğu haldir ve bu yüzden sadece PdO reaksiyonları incelenecektir.

Pd^{++} Palladyum İyonu **10 mg/ml $PdCl_2$, Palladyum Klorür, çözeltisi kullanın.**

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Pd^{++} iyonu ile H_2S reaksiyonu: Nötral ve asid çözeltilerden siyah renkli PdS çökeleği elde edilir. Çökelek $(NH_4)_2S$ çözeltisinde çözünmez.

2. Pd^{++} iyonu ile NaOH çözeltisi reaksiyonu: Oluşan jelatinimsi kırmızımsı kahve renkli çökelek, hidratlı oksidtir, $PdO.nH_2O$. Reaktif fazlasında çökelek çözünürleşir.

3. Pd^{++} iyonu ile NH_3 çözeltisi reaksiyonu: Kırmızı $Pd(NH_3)_4$. $PdCl_4$ çökeleği fazla reaktif içinde çözünerek renksiz $Pd(NH_3)_4Cl_2$ çözeltisini verir. HCl ile asidlendirildiğinde, kristalin sarı $Pd(NH_3)_2Cl_2$ elde edilir.

4. Pd^{++} iyonu ile potasyum iyodür çözeltisi reaksiyonu: Nötral çözeltiden siyah PdI_2 çökeleği oluşur. Fazla reaktif içinde çözünen çökelek kahverenkli K_2PdI_4 çözeltisini verir. Asid çözeltiden siyah PdI_2 çöker.

5. Pd^{++} iyonu ile cıva(II) siyanür çözeltisi reaksiyonu: Beyaz $Pd(CN)_2$ çökeleği oluşur, *(Platinden farklı olarak)*. Seyreltik HCl içinde güçlükle çözünür ama KCN ve NH_3 çözeltilerinde kolayca çözünür.

6. Pd^{++} iyonu ve redükleyici ajanlarla reaksiyonu: Çözelti içinde Cd, Zn veya Fe; formik asid, sülfit asidi vs. ile siyah süngerimsi metalik palladyum çökeleği "palladyum siyahı" oluşur. $SnCl_2$ kahve renkli metalik palladyum içeren süspansiyon oluşturur.

7. Pd^{++} iyonu ile Hg_2Cl_2 reaksiyonu: $PdCl_2$ metalik palladyuma redüklenir.

$$PdCl_2 + Hg_2Cl_2\downarrow \rightleftarrows Pd\downarrow + 2\ HgCl_2$$

Belli belirsiz asidlendirilmiş test çözeltisini katı Hg_2Cl_2 ile soğukta çalkalayın. Katı Hg_2Cl_2 ün gri renge döndüğünü göreceksiniz.

B. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. α -Nitroso- β-naftol çözeltisi ile Pd^{++} iyonu reaksiyonu: Kahverengi ve hacımlı $Pd(C_{10}H_6O_2N)_2$ çöker. *(Platinden farklı olarak).*

2. Dimetilglioksim Reaktifi ile Pd^{++} iyonu reaksiyonu: Sarı kristalin palladyum dimetilglioksim, $Pd(C_4H_7O_2N_2)_2$, çöker. 1 N HCl içinde çözünmez, *(Nikel ve diğer platin metallerinden farklı olarak)*. Ancak seyreltik NH_3 ve KCN çözeltilerinde çözünür.

Salisilaldoksim reaktifi de palladyumu kantitatif olarak $Pd(C_7H_6O_2N)_2$ olarak çöktürür, *(Platin'den farklı olarak)*. Bir mikroskop lamı üzerine hafifçe asidik test çözeltisinden 1 damla damlatın. Ufacık bir dimetilglioksim kristali ilave edin. Bir süre sonra sarı çökelek oluşur. Bu çökelek mikroskop altında (X75) incelendiğinde uzun ve çok karakteristik iğneler gözlenir.

Platin bu testten etkilenmez ancak altın ve nikel benzer reaksiyon verirler.

Kullanışlı nokta testi: Su içinde süspanse olmuş kırmızı nikel dimetilglioksimin nötral veya asidik asid içindeki palladyum tuzu ile muamelesi sonucu seyreltik asidler içinde çözünürlüğü çok düşük olan sarı palladyum dimetilglioksim oluşmasından yararlanılır. Test en iyi bir şekilde dimetilglioksim kağıdı ile yapılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Dimetilglioksim kağıdının hazırlanışı: Süzgeç kağıdı soğuk doymuş alkollü dimetilglioksim çözeltisine daldırılır; kurutulduktan sonra belli belirsiz ammonyaklaştırılmış 2N $Ni(NO_3)_2$ çözeltisine daldırılır. Nikel kompleksi çöker; su ile iyice yıkanılan süzgeç kağıdı, alkole daldırılır ve sonra kurutulur.

Hazırlanan nikeldimetilglioksim kağıdına 1 damla nötral veya asetik asidli test çözeltisinden damlatın ve alev üzerinden geçirerek hemen hemen kurutun. Bu süzgeç kağıdını oluşan lekenin etrafındaki çevre yüzeyi beyaz olana kadar soğuk seyreltik HCl içinde tutun. Sonra su ile iyice yıkayın. Palladyum miktarına göre pembe ile kırmızı arasındaki leke kalır. Aside karşı dayanıklı palladyum dimetilglioksim lekenin altındaki kırmızı nikel dimetilglioksimi asid saldırısına karşı korur.

Test hassasiyeti: 0.05 µg Pd dır.

Ayırma: Palladyum Grup II de PdS olarak çöker ve sarı ammonyum sülfür içinde çözünmez. Dolayısıyla Grup II çökeleğinde kalır. Asid çözeltisinde dimetilglioksim kompleksi olarak tanımlanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.9. SELENYUM, Se: Selenyumun özelliklerinin çoğu sülfürinkine benzer. Nitrik asid veya kral suyu ile selenyum dioksid, SeO_2 (veya selenyum asidine H_2SeO_3) e çevrilir. Analitik çalışmalarda elemente en sık selenitler, R_2SeO_3, ve daha az dayanıklı selanatlar, R_2SeO_4, şeklinde rastlanır.

III.9.A. SeO_3^{--}, Selenit İyonu — **10 mg/ml H_2SeO_3, (Selenyum dioksidin suda çözünmesiyle) veya $Na_2SeO_3.5H_2O$, Sodyum Selenit, çözeltisi kullanın.**

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. SeO_3^{--} iyonu ile H_2S reaksiyonu: Soğukta selenyum ve sülfür karışımı sarı çökelek oluşur, ısıtıldığında kırmızıya döner. Çökelek sarı ammonyum sülfür içinde kolayca çözünür.

$$H_2SeO_3 + 2\,H_2S \rightleftarrows Se\downarrow + 2\,S\downarrow + 3\,H_2O$$

2. SeO_3^{--} iyonu ile redükleyici ajanların reaksiyonu: Sülfür dioksid, $SnCl_2$, $FeSO_4$, hidroksilamin hidroklorür, hidrazin hidroklorür veya hidroiyodür (KI+HCl), HCl, içinde kırmızı selenyum çöker. Çökelek çoğu zaman ısıtılma sonucu gri-siyaha dönüşür. Çözeltiler derişik HCl içinde kaynatıldığında veya uçurulduğunda selenyum $SeCl_4$ olarak ciddi kayıplara yol açar.

3. SeO_3^{--} iyonu ile bakır sülfat çözeltisi reaksiyonu: Nötral çözeltilerde mavimsi-yeşil renkli kristalin bakır selenit, $CuSeO_3$, çöker *(Selenat'tan farklı olarak)*. Çökelek seyreltik asetik asid içinde çözünür.

4. SeO_3^{--} iyonu ile baryum klorür çözeltisi reaksiyonu: Beyaz baryum selenit, $BaSeO_3$, çöker. Çökelek seyreltik mineral asidlerinde çözünür.

5. SeO_3^{--} iyonu ile tiyoüre testi $\{CS(NH_2)_2\}$: Katı veya çözünmüş tiyoüre selenyumu, soğuk seyreltik selenit çözeltilerinden kırmızı toz halinde çöktürür. Tellur ve bizmut sarı çökelek verirler. Çok miktarda nitrit ve bakır reaksiyonu etkiler.

Nokta test tekniği: Süzgeç kağıdı üzerin az bir miktar toz tiyoüre koyun ve üzerine 1 damla test çözeltisi damlatın. Turuncu-kırmızı selenyum ayrılır.

Test hassasiyeti: 2 µg Se dur.

6. SeO_3^{--} iyonu ile hidroiyodür asid testi: Selenitler hidroiyodür asidi (veya potasyum iyodür ve HCl) ile redüklenirler.

$$H_2SeO_3 + 4\,HI \rightleftarrows Se\downarrow + 2\,I_2\uparrow + 3\,H_2O$$

İyot tiyosülfat ilavesiyle uzaklaşır ve selenyum kırmızı-kahve renkli toz olarak kalır. Telluritler bu şartlar altında kompleks TeI_6^{--} anyonu oluştururlar ve bunun rengi de kırmızı-kahve dir. Ancak, tiyosülfat ilavesiyle parçalanarak rengini kaybeder ve böylece çok fazla tellur yoksa selenyum rahatça tayin edilir.

Nokta Test Tekniği: 1 damla derişik HI veya 1 damla KI+1 damla HCl süzgeç kağıdına damlatın, üzerine lekenin tam ortasına gelecek şekilde 1 damla asidik test çözeltisini damlatın. Kahverengimsi-siyah leke oluşur. 1 damla %5 lik $Na_2S_2O_3$ çözeltisi damlatın oluşan kırmızımsı-kahve renkli leke selenyumdur.

Test hassasiyeti: 1 µg Se (0.025 ml içinde)

7. SeO_3^{--} iyonu ile ammonyum tiyosiyanat ve hidroklorik asid reaksiyonu:

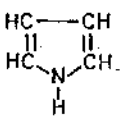
Asid çözeltisi içinde selenitler elementer selenyuma redükte olurlar.

$$2H_2SeO_3 + HSCN \rightleftarrows 2Se\downarrow + CO_2\uparrow + NH_4HSO_4$$

0.5 ml test çözeltisini 2 ml doymuş ammonyum tiyosiyanat ile ve 5 ml 6N HCl ile karıştırıp 30 saniye kaynatın. Selenyum varlığından renk kırmızıya döner. Arsenik (III), antimon (III), demir (II) ve molibdatlar testi bozar.

B. Organik Reaktifle Reaksiyon

1. SeO_3^{--} iyonu ile pirol reaktifi reaksiyonu:



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Selenit asidi pirolu, bileşimi aydınlatılamamış "pirol mavisi" denen mavi boyar maddeye dönüştürür. Fosforik asid çözeltisi içinde demir tuzları reaksiyonu hızlandırır. ***Selenat, tellurit ve tellurat asidleri aşağıda verilen şartlarda reaksiyon vermez böylece test selenit ve selenatların birbirinden ayrılmasını sağlar.***

Nokta Test Tekniği: 1 damla %5 lik $FeCl_3$ çözeltisini ve 7 damla sp.gr. 1.75 olan H_3PO_4, üzerinde 1 damla test çözeltisi olan çukur lam üzerine damlatın ve cam bir baget ile iyice karıştırın. 1 damla pirol reaktifi damlatıp yine karıştırın. Yeşilimsi mavi renk oluşur.

Test hassasiyeti: 0.5 µg Se dur.

III.9.B. SeO_3^{--}, Selenat İyonu — **10 mg/ml K_2SeO_4, Potasyum Selenat, veya $Na_2SeO_4.10H_2O$, Sodyum Selenat, çözeltisi kullanın.**

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. SeO_4^{--} iyonu ile H_2S reaksiyonu: Çökelek oluşmaz. Eğer çözelti derişik HCl ile kaynatılırsa, selenat asidi selenit asidine redüklendiğinden, H_2S ile selenyum ve sülfür karışımı çöker.

$$H_2SeO_4 + 2\,HCl \rightleftarrows H_2SeO_3 + Cl_2\uparrow + H_2O$$

2. SeO_4^{--} iyonu ile SO_2 reaksiyonu: redüklenme olmaz.

3. SeO_4^{--} iyonu ile bakır sülfat çözeltisi reaksiyonu: Çökelek oluşmaz, *(Selenit'ten farklı olarak).*

4. SeO_4^{--} iyonu ile baryum klorür çözeltisi reaksiyonu: Seyreltik mineral asidlerinde çözünmeyen beyaz baryum selenat, $BaSeO_4$, çöker. Çökelek derişik HCl asid ile kaynatıldığında Cl_2 gazı vererek çözünür, *(Sülfattan farklı olarak).*

$$BaSeO_4 + 4HCl \rightleftarrows H_2SeO_3 + BaCl_2 + Cl_2\uparrow + H_2O$$

Kuru Testler:

1. Bütün selenyum bileşikleri sodyum karbonat ile karıştırılarak aktif karbon üzerinde ısıtıldıklarında kokmuş eşekturbu kokusu verir. Kalıntı birkaç damla seyreltik HCl ile ısıtıldığında oluşan H_2S çok kötü bir koku verir. Gümüş yüzeyiyle temas ettirilen kalıntı Ag_2Se oluşturarak gümüş üzerinde siyah leke oluşturur.

2. Elemental selenyum derişik sülfürik asid içinde çözünerek $SSeO_3$ bileşiği oluşturur ki bu yeşil bir çözeltidir. Su ile seyreltildiğinde kırmızı renkli selenyum çöker.

Ayırma: Tellur'e bakın.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.10. TELLUR, Te: Tellur, tabiatta selenyumdan daha az yaygındır. Her iki element te periyodik sistemde Grup VI da bulunur. Potasyum siyanür ile eritildiğinde, potasyum tellurit'e, K_2Te, dönüşür; suda çözünerek kırmızı çözelti verir. Çözeltiden hava geçirilecek olursa, Tellur siyah toz olarak çöker *(Selenyumdan farklı olarak; **ve selenyum için ayırma metodudur**)*. Aynı şartlar altında selenyum dayanıklı potasyum selenosiyanür, KSeCN, bileşiğini verir. Selenyum seyreltik hidroklorik asid ilavesiyle sulu çözeltiden çöktürülebilir.

$$2\,KCN + Te \rightleftarrows K_2Te + (CN)_2$$

$$2\,K_2Te + 2\,H_2O + O_2 \rightleftarrows 2\,Te\downarrow + 4\,KOH$$

$$KCN + Se \rightleftarrows KSeCN$$

$$KSeCN + HCl \rightleftarrows Se\downarrow + KCl + HCN$$

Tellur nitrik asid ile Tellur diokside, TeO_2, dönüşür. Sülfür ve selenyum gibi iki seri tuz oluşturur. telluritler, R_2TeO_3 ve Telluratlar, R_2TeO_4.

III.10.A. TeO_3^{--} , Tellurit İyonu — **10 mg/ml Na_2TeO_3, Sodyum Tellurit, veya K_2TeO_3, Potasyum Tellurit çözeltisi kullanın.**

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. TeO_3^{--} , iyonu ile H_2S reaksiyonu: Asid çözeltilerinden Tellur disülfür, TeS_2, kahverengi çökelek olarak çöker. Kolayca Tellur ve sülfüre parçalanır. Ammonyum sülfür çözeltisinde kolayca çözünür, ancak derişik HCl varlığında çökelek çözünmez.

2. TeO_3^{--} , iyonu ile SO_2 reaksiyonu: Seyreltik (1-5 N) HCl asid çözeltilerinden siyah toz olarak tamamen çöker. Daha derişik HCl varlığında çökelek oluşmaz *(Selenyum'dan farklı olarak; **Tellur'un selenyumdan ayrılma yöntemidir**)*.

3. TeO_3^{--} , iyonu ile Demir (II) sülfat çözeltisi reaksiyonu: Tellur çökeleği oluşmaz *(Selenyumdan farklı olarak)*. KI+HCl ile de benzer sonuç elde edilir.

4. TeO_3^{--} , iyonu ile $SnCl_2$ veya hidrazin hidroklorür çözeltisi veya çinko ile reaksiyonu: Siyah tellur çöker.

5. TeO_3^{--} , iyonu ile seyreltik HCl asid reaksiyonu: Beyaz tellurit asidi, H_2TeO_3, *(Selenit'ten farklı olarak)* çöker. Asid fazlasında çökelek çözünür.

6. TeO_3^{--} , iyonu ile baryum klorür çözeltisi reaksiyonu: Beyaz baryum tellurit $BaTeO_3$, çöker. Çökelek seyreltik HCl içinde çözünür. Ancak, %30 luk CH_3COOH içinde çözünmez.

7. TeO_3^{--} , iyonu ile KI çözeltisi reaksiyonu: Hafif asidik çözeltiden siyah TeI_4, çöker. Reaktif fazlasında çözünürleşerek kırmızı potasyum tellur-iyodür, K_2TeI_6, oluşturur *(Selenit'ten farklı olarak)*.

8. TeO_3^{--} , iyonu ile hipofosfor asidi reaksiyonu: Hem telluritler hem de telluratlar hipofosfor asidi ile uçurulduklarında tellura redüklenirler.

$$H_2PO_2^- + TeO_3^{--} \rightleftarrows PO_4^{---} + Te\downarrow + H_2O$$

$$3H_2PO_2^- + 2TeO_4^{--} \rightleftarrows 3PO_4^{---} + 2Te\downarrow + 2H^+ + 2H_2O$$

Selenitler de aynı şekilde selenyuma dönüşür. Ancak, eğer derişik sülfürik asid içindeki selinit çözeltileri sodyum sülfit ile muamele edilirse selenyum ayrılır ama telluritler etkilenmez ve tellürit ilk önce çözeltideki SO_2 elimine edildikten sonra tayin edilir. Gümüş bakır, altın ve platin tuzları varlığında bunlar da reaktif tarafından metalik hale redüklenirler.

Nokta test tekniği: Bir porselen krozede bir damla test çözeltisini mineral asid ile karıştırın ve 1 damla %50 lik $H_2PO_2^-$ ilave edin ve sonra kuruyana kadar uçurun. Oluşan siyah taneler veya gri leke tellur'dur.

Test hassasiyeti: 0.1 µg Tellurit asid ve 0.5 µg Tellurat asididir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.10.B. TeO_4^{--}, Tellurat İyonu

10 mg/ml K_2TeO_4, Potasyum Tellurat, çözeltisi kullanın.

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. TeO_4^{--} iyonu ile H_2S reaksiyonu: Soğuk HCl çözeltisinde çökelek oluşmaz. Sıcak asid çözeltisinde tellurat ilk önce tellurite redüklenir ve sonra tellur çökeleği oluşur. Diğer redükleyici ajanlar da benzer sonuç verir.

$$K_2TeO_4 + 2HCl \rightleftarrows K_2TeO_3 + H_2O + Cl_2\uparrow$$

2. TeO_4^{--} iyonu ile HCl reaksiyonu: Soğukta çökelek oluşmaz. Çözelti kaynatıldığında klor gazı çıkışı olur; tellurit asidi, H_2TeO_3, seyreltilmeyle dibe çöker, *(Selenyumdan farklı olarak).*

$$K_2TeO_4 + 4\ HCl \rightleftarrows H_2TeO_3\downarrow + 2\ KCl + H_2O + Cl_2\uparrow$$

3. TeO_4^{--} iyonu ile $BaCl_2$ çözeltisi reaksiyonu: Nötral çözeltilerden beyaz baryum tellurat, $BaTeO_4$, çöker; çökelek kolayca seyreltik HCl içinde ve seyreltik CH_3COOH içinde çözünür *(Selenyumdan farklı olarak).*

4. TeO_4^{--} iyonu ile potasyum veya sodyum iyodür çözeltisi reaksiyonu: Seyreltik asid çözeltileri içinde oluşan TeI_6^{--} iyonu ile sarıyla kırmızı arasında renk oluşur *(Telluritlerden farklı olarak).*

5. TeO_4^{--} iyonu ile redükleyici ajanlar arasında reaksiyon: Soğuk H_2S veya SO_2 çözeltileriyle çökelek oluşmaz. Sıcak çözeltilerle kahve renkli TeS(veya Te+S) ve HCl ile kaynatılmış çözeltilerde siyah Te çöker. Asid çözeltisinde $SnCl_2$, hidrazin veya çinko, ısıtıldığında siyah tellur çökeleği verir.

Kuru Testler:

1. Aktif kömür üzerinde sodyum karbonat ile ısıtılan herhangi bir tellur bileşiği sodyum tellurur, Na_2Te, oluşturur. Bu bileşik nemli madensel gümüş ile temas ettirildiğinde oluşan Ag_2Te ile siyah leke oluşturur.

2. Elemental tellur derişik sülfürik asid içinde çözünerek $STeO_3$ oluşumundan kaynaklanan kırmızı renkli bir çözelti verir. Su ile seyreltildiğinde gri renkli tellur çöker.

Ayırma: Selenyum ve tellur grup II de sarı Se-S karışımı ve kahverenkli Te-S karışımı olarak çöker. Her ikisi de $(NH_4)_2S$ içinde çözünür ve derişik HCl ilavesiyle As_2S_3 ile birlikte çökerler. H_2SO_3 testleriyle tanımlanırlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.11. Mo, Au, Pt, Pd, Se ve Te VARLIĞINDA GRUP II KATYONLARININ (BAKIR VE ARSENİK ALTGRUPLARININ) ANALİZİ

HCl içinde H_2S ile Mo (Grup II de tam çökebilmesi için çözeltinin ilk önce soğukta H_2S ile doyurulduktan sonra basınç şişesi içinde su banyosunda ısıtılması tavsiye edilir), Au, Pt, Pd, Se ve Te, Grup II katyonlarıyla birlikte çöker. Grup çökeleğinin sarı ammonyum sülfür çözeltisiyle ekstraksiyonu nadir elementlerin çoğu kısmını (PdS dahil) çözerek Grup II nin arsenik altgrubuna sokar. Ancak, tamamını getirmez zira, hatırı sayılır miktarda Mo, Au, Pt ve Pd Grup II bakır altgrubu çökeleğinde kalır. Dolayısıyla bu dört elementin Grup II bakır altgrubunda da aranması gerekir.

Mo, Au, Pt, Pd, Se ve Te VARLIĞINDA GRUP II KATYONLARININ ANALİZ YÖNTEMİNİN BLOK ÖZETİ

Grup II çökeleğini H_2S ile doyurulmuş % 5 lik NH_4Cl ile iyice yıkadıktan sonra porselen bir krozeye alın. 5-10 ml sarı ammonyum sülfür çözeltisi ilave ettikten sonra 50-60°C ye ısıtın ve bu temperatürde 3-4 dakika sürekli karıştırarak tutun. Süzün ve çökeleği seyreltik (1/100) $(NH_4)_2S$ çözeltisiyle yıkayın.

Çökelek: HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS, PdS ile Au, Pt ve eser miktarda Mo ve Sn sülfürleri içerir.

Grup II Bakır Altgrubu elementleri varlığını ispatlar.

Süzüntü: As, Sb, Sn ın tiyotuzlarıyla Mo, Au, Pt, Se ve Te içerebilir. Damla damla, litmus kağıdı ile kontrol ederek, HCl ilavesiyle çözeltiyi belli belirsiz asidik yapın ve ağır ağır ısıtın.

Renkli çökelek oluşursa Grup II Arsenik altgrubu elementleri varlığını ispatlar

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.11.1. Mo, Au, Pt, Pd, Se ve Te VARLIĞINDA GRUP II BAKIR ALTGRUBU KATYONLARININ ANALİZ YÖNTEMİNİN BLOK ÖZETİ

Çökelek: HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS ve PdS ile Au, Pt ve eser miktarda Mo sülfürleri içerebilir. Çökeleği bir behere veya krozeye alın. 5-10 ml seyreltik HNO_3 ilave edin ve 2-5 dakika kaynatıp süzün.

Çökelek: HgS, Pt ve Au içerebilir. Derişik HCl ile ve biraz bromlu su ile kaynatın. Çökelek kalırsa süzün zira eser miktarda SnO_2 ve $PbSO_4$ olabilir. süzüntüye KCl ve HCl çözeltilerinden ilave edin, süzüntüyü kaynatarak yoğunlaştırın ve süzün.

Artık 1: Sarı ve kristalin K_2PtCl_6 oluşursa bu **Pt varlığını ispatlar.**

Süzüntü: $AuCl_3$ ve $HgCl_2$ içerebilir. Asid fazlasını uzaklaştırmak için kaynatın. Sonra seyreltik NaOH çözeltisiyle alkalin yapın ve okzalik asid fazlasıyla kaynatın.

Artık 2: kahvemsi siyah veya morumsu siyah çökelek: **Au varlığını ispatlar.**

Süzüntü 3: $HgCl_2$ içerebilir. Birkaç damla $SnCl_2$ çözeltisi ilave edin. Beyaz veya gri çökelek: * **Hg varlığını ispatlar.**

Süzüntü 1: Pb, Bi, Cu, Cd ve Pd nitratlarını içerebilir. Pb, Bi, Cu ve Cd varlığını Sayfa 63 daki blok özetteki şekilde arayın. Cu ve Cd ayrıldıktan sonra çözeltiyi seyreltik HCl ile asidlendirin ve birkaç çinko parçacığı ilave edin ve birkaç dakika sonra oluşan çökelek varsa süzün. Çökeleği su ile yıkayın, sonra 2ml kral suyu ile bu çökeleği çözünürleştirin ve kuruyana kadar çözeltiyi uçurun. kalıntıyı 1N HCl ile çözün ve dimetilglioksim reaktifi ilave edin. Sarı çökelek oluşursa

Pd vardır.

* Etilendiamin testi nötral veya belli belirsiz ammonyaklı çözeltiye tatbik edilebilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.11.2. Mo, Au, Pt, Se, Te VARLIĞINDA GRUP II ARSENİK ALTGRUBU KATYONLARININ ANALİZ YÖNTEMİNİN BLOK ÖZETİ

Çökeleği ufak bir erlene alın ve 5 ml derişik HCl ilave ederek 5 dakika erlenin ağzına huni koyarak ağır ağır kaynatın. Karışımı 2-3 ml damıtık su ile seyreltip süzün.

Çökelek 1: As, Au, Pt, Mo, Se ve Te sülfürlerini içerebilir. Bir miktar katı $KClO_3$ ve derişik HCl ile çökeleği çözün; Çözeltiyi kristallerin oluşmaya başlayacağı seviyeye kadar, selenyum kaybını minimumda tutmak için, su banyosunda yoğunlaştırıp süzün.

Süzüntü 1: Sb ve Sn klorürleri veya kompleks kloroasidleri içerebilir. Arsenik altgrubunda verilmiş olan analiz yöntemini uygulayın (sayfa 59)

Çökelek 2: Sarı K_2PtCl_6 çökeleği varsa **Pt var demektir.** Çökeleği biraz sıcak suda çözerek KI ilavesi ile kırmızı veya kahvemsi kırmızı çözelti elde ederek veya rubeanik asid testi ile Pt varlığını kanıtlayın.

Süzüntü 2: As, Au, Mo, Se ve Te klorür veya asidlerini içerebilir. NH_4OH ile alkali yapılan süzüntüye $Mg(NO_3)_2$ reaktifi veya magnezi karışımı ilave edip 5 dakika karıştırarak bekletin ve sonra süzün.

Çökelek 3: Beyaz kristalin $Mg(NH_4).AsO_4.6H_2O$ varsa **As vardır**

Süzüntü 3: Au, Mo, Se ve Te klorür veya asidlerini içerebilir. NH_3 ı uzaklaştırmak için kaynatın ve sonra birkaç ml doymuş okzalik asid çözeltisiyle kaynatın. seyreltin ve kaynatıp süzün. Çökeleği HCl ile çözünürleştirin. Bu birlikte çöken tellurik asidi uzaklaştırır.

Çökelek 4: Kahvemsi siyah veya morumsu siyah çökelek varsa **Au vardır.**

Süzüntü 4: Derişik HCl ile su banyosu üzerinde yoğunlaştırın. Çöken klorür uzaklaştırıldıktan sonra Na_2SO_3 fazlasıyla muamele edip süzün.

Çökelek 5: Kırmızı çökelek varsa **Se vardır.**

Süzüntü 5: Eşit hacimde su ile seyreltin ve az bir miktar KI çözeltisi ilave ettikten sonra katı Na_2SO_3 fazlasıyla muamele edin K_2TeI_6 bu şekilde Te ye redüklenir. karışımı süzün.

Çökelek 6: Siyah çökelek varsa **Te vardır**

Süzüntü 6: HCl ile kaynatın ve çözünmüş SO_2 yi uzaklaştırın. % 10 luk NH_4SCN çözeltisi ilave ettiktan sonra az bir miktar $SnCl_2$ çözeltisi ilave edin. Biraz eter ile çalkalayın. Eterde çözünen kırmızı renk varsa **Mo var demektir.** Potasyum ksantat veya α - benzoin oksim testi ile kanıtlayın.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.11.3 Şayet Pt, Au, Se ve Te OLMADIĞI BİLİNİYORSA GRUP II ARSENİK ALTGRUBU KATYONLARI AŞAĞIDAKİ BLOK ÖZETE GÖRE ANALİZ EDİLİR.

Grup çökeleğini 5 ml derişik HCl ile 5 dakika kaynatın. 2-3 ml su ile seyreltin ve 1 dakika karışımın içinden H_2S geçirin (çözünmez olabilecek az miktardaki As çöktürmek için) ve süzün.

Çökelek 1: As_2S_3 (veya As_2S_5) ve MoS_3 içerebilir. Çökeleği seyreltik HCl ve sonra su ile yıkayın. Yıkama sularını atın. Çökeleği 3-4 ml 4N NH_3 çözeltisiyle 3 dakika ısıtın ve süzün.

Çökelek 2: Çözünmeyen MoS_3 içerebilir. Derişik HCl ve Br_2 suyu ile çözün. Br_2 u uzaklaştırmak için kaynatın ve Mo varlığını NH_4SCN-$SnCl_2$ reaksiyonuyla kontrol edin.

Süzüntü 2: As ve bir miktar Mo içerebilir. As yi Sayfa 59 daki analize göre tanımlayın. Mo ı tanımlamak için süzüntünün bir kısmını seyreltik HCl ile asidlendirip, az bir miktar katı potasyum ksantat ilave edin. Kırmızımsı mor renk

Mo varlığını kanıtlar.

Süzüntü 1: Sb ve Sn klorürlerini veya kompleks kloroasidlerini içerebilir. Sayfa 59 da verilmiş olan blok analize göre analiz edin.

NOT: Şayet Grup II bakır altgrubu ve Grup II arsenik altgrubu ayırımında alternatif yöntem olan potasyum hidroksid metodu kullanılmışsa, o zaman KOH ekstraktı As, Sb, Sn, Se Te ve bir kısım Mo içerebilir. Çökelek HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS ve PdS ün yanı sıra kısmen Au ve Pt sülfürlerini ve kısmen de serbest metalik altın ve platin içerebilir. Mo kolayca potasyum ksantat veya α-benzoin oksim testi ile tanımlanır. Au ve Pt seyreltik HNO_3 ile ekstraksiyonda HgS ile bulunur. Kral suyu ile çözünürleştirilmeden sonra Pt, K_2PtCl_6 olarak tanımlanabilir ve uzaklaştırılır. Au ise okzalik asid ile tanımlanarak uzaklaştırılabilir. Pd ise dimetilglioksim kompleksi olarak 1N HCl varlığında Pb, Bi, Cu ve Cd uzaklaştırıldıktan sonra tanımlanabilir.

III.12. VANADYUM, V: Vanadyumun en önemli bileşikleri asidik özellik taşıyan oksidleri olan V_2O_4 ve V_2O_5 dan türer. Daha asidik olan vanadyum pentoksid ve vanadat asidinin anhidrididir ve suda çok düşük bir çözünürlüğü vardır. Ancak, derişik kostik alkali çözeltilerinde kolayca çözünerek vanadatları verirler. Vanadat asidi de fosforik asid gibi meta - , piro - ve orto- bileşikleri (HVO_3, $H_4V_2O_7$ ve H_3VO_4) şeklinde bulunur. Fosforik asid tuzlarının aksine meta vanadatlar en dayanıklı, orta - vanadatlar ise en dayanaksız olanıdır. Orto - vanadat çözeltisi hemen piro tuzuna, kaynatılmayla ise meta vanadata dönüşür.

VO_3^-, meta Vanadat İyonu — **10 mg/ml NH_4VO_3, Ammonyum meta Vanadat, veya daha çözünür olan $NaVO_3$, Sodyum Vanadat, çözeltisi kullanın.**

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. VO_3^- iyonu ile H_2S reaksiyonu: Asid çözeltilerinden çökelek oluşmaz ama dört değerlikli vanadyum bileşiği oluşmasından kaynaklanan, mavi renkli bir çözelti oluşur ve sülfür ayrılır. SO_2, okzalik asid, $FeSO_4$, hidrazin, formik asid ve etil alkol gibi diğer redükleyici ajanlar da mavi renkli vanadyum (IV) tuzları oluşturur. Reaksiyon soğukta olur ama ısıtılma ile mavi renk oluşumu çok daha hızlıdır.

2. VO_3^- iyonu ile asidik ortamdaki çinko, kadmiyum veya aluminyum reaksiyonu: Redüksiyon daha da ileri bir seviyeye gelir. Çözeltiler ilk önce vanadyum (IV) tuzları oluşumuyla maviye, sonra da vanadyum (III) tuzları oluşumuyla mora dönüşür.

3. VO_3^- iyonu ile ammonyum sülfür çözeltisi reaksiyonu: Çözeltinin rengi tiyovanadatların oluşumundan, $(NH_4)_3VS_4$, kaynaklanan koyu şarap kırmızısına dönüşür. Çözeltinin asidlendirilmesiyle kahverenkli vanadyum sülfür, V_2S_5, kısmen çöker ve süzüntü genelde mavi renkli kalır. Çökelek alkali çözeltilerinde alkali karbonatlarında ve sülfürleri içinde çözünür.

4. VO_3^- iyonu ile H_2O_2 reaksiyonu: % 15-20 sülfürik asid içinde çözünmüş olan vanadat çözeltisine birkaç damla H_2O_2 ilavesiyle çözeltinin rengi kırmızı renge döner. Fazla H_2O_2 ilavesinden kaçınılmalıdır. Renk çözeltinin eter ile çalkalanmasıyla kaybolmaz. Aynı şekilde fosfatlar ve florürlerden de etkilenmez. *(Titandan farklı olarak).* Kırmızı renk büyük bir ihtimalle $(VO_2)_2(SO_4)_3$ oluşmasından kaynaklanır ve fazla H_2O_2 ile sarı ortoperoksi vanadat asidine dönüşür.

$$(VO_2)_2(SO_4)_3+6H_2O \underset{H_2SO_4}{\overset{H_2O_2}{\rightleftarrows}} 2H_3V(O_2)O_3+3H_2SO_4$$

Nokta Test Tekniği: Porselen mikrokroze içinde 1 damla örneği, 1 damla %15-20 H_2SO_4 ile karıştırın. Birkaç dakika sonra 1 damla %1 lik H_2O_2 çözeltisinden ilave edin, gerekirse 1 damla daha ilave edin. Kırmızı ile pembe arasında renk oluşur.

Test Hassasiyeti: 2.5 µg V dır.

Molibdatlar, kromatlar, iyodürler, bromürler serik tuzları ve fazla miktarda renkli metal tuzları reaksiyonun hassasiyetini düşürürler.

5. VO_3^- iyonu ile ammonyum klorür reaksiyonu: Alkali vanadat çözeltisine katı NH_4Cl ilavesi, renksiz kristalin ammonyum vanadatın, NH_4VO_3, ayrılmasıyla sonuçlanır ki bu çökelek derişik NH_4Cl içinde çok az çözünür.

6. VO_3^- iyonu ile kurşun asetat çözeltisi reaksiyonu: Sarı kurşun vanadat bekleme ile beyaz veya uçuk sarı renk alır. Çökelek seyreltik asetik asid içinde çözünmez ancak seyreltik nitrik asid içinde çözünür.

7. VO_3^- iyonu ile $BaCl_2$ çözeltisi reaksiyonu: Sarı baryum vanadat çökeleği *(arsenat ve fosfatlardan farklı olarak)* seyreltik HCl içinde çözünür.

8. VO_3^- iyonu ile bakır sülfat çözeltisi reaksiyonu: Meta vanadatlar yeşil çökelek verirken piro-vanadatlar sarı çökelek verirler.

9. VO_3^- iyonu ile cıva (I) nitrat çözeltisi reaksiyonu: Nötral çözeltiler beyaz cıva (I) vanadatları verir.

10. VO_3^- iyonu ile NH_4OH reaksiyonu: Ammonyum hidroksid çözeltisi vanadyum (IV) tuzu içeren çözeltiye ilave edildiğinde (H_2S ile redüklenmiş), koyu gri hipovanadat asidi oluşur (H_2VO_3). Eğer fazla miktarda $FeCl_3$ ortamda yoksa çökme tam olmaz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

11. VO_3^- iyonu ile ammonyum molibdat çözeltisi reaksiyonu: Ammonyum nitrat ve nitrik asid varlığında çökme olmaz. Çözünür molibdovanadat oluşur. Eğer vanadat fosfat ile karıştırılırsa, vanadyumun çoğu ammonyum fosfomobildat ile birlikte çöker.

B. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. VO_3^- iyonu ile potasyum klorat-p-fenentidin testi: Vanadyum, p-fenentidin $\{(H_2N\text{-}C_6H_4O\ C_2H_5,\ 1{:}4)\}$ ile potasyum klorat arasındaki reaksiyonu katalizler. Potasyum hidrojen tartarat bu reaksiyonu aktive eder.

Testin uygulanışı: 0.5 ml test çözeltisini bir ufak bir test tüpünde 0.05 g. potasyum hidrojen tartarat ile karıştırın ve 1 ml p-fenentidin reaktifi ve 1 ml doymuş potasyum klorat çözeltisi ilave edip hacmi damatık su ile 5 ml ye tamamlayın. Test tüpünü su banyosuna koyun. Birkaç dakika içinde mor renk oluşur.

Kurşun reaksiyonu bozar ancak 100 mg Na_2SO_4 ilavesiyle bu etki zararsız hale getirilir; Fe (III) de reaksiyonu bozar ancak bu da 50 mg $NaNO_3$ ilavesiyle ortadan kaldırılır. $KClO_3$ yerine $KBrO_3$ kullanıldığında da benzer sonuç elde edilir ama iyodür kurşun ve demir (III) sonucu etkiler.

Test Hassiyeti: 0.001 μg V dır.

2. VO_3^- iyonu ile tannin testi: Nötral veya asetik asidli vanadat çözeltisi fazla miktarda %10 luktannin çözeltisi ile muamele edildiğinde koyu mavi veya mavi siyah renk oluşur. Eğer ammonyum asetat varsa, koyu mavi veya mavi-siyah renkli çökelek ayrılır. Çökelek veya renk mineral asid ilavesiyle yok olur.

3. VO_3^- iyonu ile demir (III) klorür-dimetilglioksim testi:

$$V(IV) + Fe^{+++} \rightleftarrows V(V) + Fe^{++}$$

Alkalin çözeltisi içinde yukarıdaki reaksiyon soldan sağa, asid çözeltisi içinde ise sağdan sola ilerler. Vanadat testinde, vanadatın demir (II) tuzlarıyla dimetilglioksim varlığında koyu kırmızı renk oluşturmasından ve vanadatların derişik HCl içinde ısıtılmaları ile kolayca dört değerlikli oksidasyon haline redüklenmelerinden istifade edilir.

$$V_2O_5 + 10HCl \rightleftarrows 2VCl_4 + Cl_2\uparrow + 5H_2O$$

Bütün oksidleyici ajanlar reaksiyonu engellediklerinden mutlaka test uygulanmadan ortamdan uzaklaştırılmaları gerekir.

Nokta Test Tekniği: 1 damla test çözeltisini 2 damla derişik HCl ile ufak bir kroze içinde kuruyana kadar uçurun. Soğuttuktan sonra 1 damla %1 lik $FeCl_3$ çözeltisi ilave edin ve sonra 3 damla %1 lik alkollü dimetilglioksim çözeltisi koyup karışımı ammonyak çözeltisiyle alkali yapın. İnce kesilmiş süzgeç kağıdını daldırın. $Fe(OH)_3$ çökeleği dipte kalır ve kırmızı renkli Demir (II) dimetilglioksim süzgeç kağıdı üzerinde kapiler aksiyonla yükselir.

Test Hassasiyeti: 1 μg V dır.

Kuru Test:

Boraks Bilye Testi: Oksidleyici alevde - renksiz (ancak vanadyum miktarı çok fazlaysa: sarı); redükleyici alevde: - yeşil.

Ayırma: Vanadatlar asid çözeltisi içinde H_2S ile çözünmezler; dört değerlikli oksidasyon haline geçerler. Ammonyum sülfür çözeltisiyle çözünür tiyotuzu oluşur. 6N H_2SO_4 ile karıştırıldığında kahverenkli V_2S_5 çöker. Çökelek derişik HCl ile çözünerek reaksiyon 4 ve B.3 uygulanır.

Ancak, genelde, Grup II süzüntüsündeki vanadil tuzlarının çoğu Grup III ün çöktürülmesinden evvel uygulanan nitrik asid ile tekrar vanadata okside olurlar. Eğer çözeltide Grup III ve bundan sonraki grupların katyonları varsa, bu metallerin vanadatları çökebilir. Grup III ün diğer katyonları yoksa, vanadyum kısmen ammonyum vanadat olarak çöker. Dolayısıyla eğer vanadyum varlığından şüpheleniliyorsa *(Grup II den H_2S geçirilmesi sonucu uçuk-mavi süzüntü kalmışsa)* o zaman Grup II süzüntüsü potasyum ferrosiyanür çözeltisiyle demir için test edilmelidir. Eğer demir yoksa Grup III çöktürülmeden evvel bir miktar $FeCl_3$ çözeltisi ilave edilmelidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.13. BERİLYUM, (GLUSİNYUM), Be: Berilyum iki değerlikli bir metal olup kimyasal özellikleri bakımından aluminyuma çok benzer. Ayrıca alkali toprak metalleriyle de büyük bir benzerlik gösterir. Tuzları sulu çözeltilerde asid gibi reaksiyon verirler tatlı bir tatları olduğu için de eskiden glusinyum adı kullanılırdı. ***Berilyum bileşikleri çok zehirlidir.***

Be^{++}, Berilyum İyonu — **10 mg/ml $BeSO_4 . 4H_2O$, Berilyum Sülfat, çözeltisi kullanın.**

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Be^{++} iyonu ile ammonyak veya ammonyum sülfür çözeltisi reaksiyonu: Beyaz berilyum hidroksid, $Be(OH)_2$, çöker. Çökeleğin görünüşü $Al(OH)_3$ kine çok benzer, reaktif fazlasında çözünmez ancak, seyreltik HCl içinde kolayca çözünür ve renksiz bir çözelti verir. Tartarat ve sitrat varlığında çökelek oluşumu engellenir.

2. Be^{++} iyonu ile sodyum hidroksid çözeltisi reaksiyonu: Fazla NaOH içinde çözünen jelatinimsi beyaz sodyum berilat, Na_2BeO_2, çökeleği oluşur. İyice seyreltilmiş çözelti içinde sodyum berilat kaynatıldığında berilyum hidroksid tekrar çöker, *(Aluminyumdan farklı olarak)*. Sodyum berilat çökeleği %10 luk sodyum bikarbonat içinde de çözünür.

$$Be(OH)_2\downarrow + 2NaOH \rightleftarrows Na_2BeO_2\downarrow + 2H_2O$$

Diğer taraftan, çökelek sulu etilamin çözeltisinde çözünmez. Halbuki aluminyum hidroksid, biraz fazla reaktif ile çözünür. Çökelek oluşumu tartarat ve sitrat varlığında engellenir.

3. Be^{++} iyonu ile ammonyum karbonat çözeltisi reaksiyonu: Beyaz bazik beriylum karbonat çöker. Çökelek reaktif fazlasında çözünür *(Aluminyumdan farklı olarak)*. Çözelti kaynatıldığında beyaz bazik karbonat tekrar çöker.

4. Be^{++} iyonu ile okzalik asid veya ammonyum okzalat çözeltisi reaksiyonu: Çökelek oluşmaz *(Aluminyumdan farklı olarak)*.

5. Be^{++} iyonu ile $Na_2S_2O_3$ çözeltisi reaksiyonu: Çökelek oluşmaz *(Aluminyumdan farklı olarak)*

6. Be^{++} iyonu ile bazik asetat-kloroform reaksiyonu: Reaksiyon 1 den elde edilen $Be(OH)_2$ i glasiel asetik asid içinde çözüp az bir miktar suyla kuruyana kadar uçurun. Bazik berilyum asetat, BeO. $3Be(CH_3COO)_2$, oluşur ve kloroform ile kolayca çözünerek ekstre edilir. ***Bu yöntem berilyumun aluminyumdan ayrılma yönteminin temelini oluşturur zira, bazik aluminyum asetat kloroformda çözünmez. Karışık hidroksidler bu şekilde analiz edilir.***

B. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. Be^{++} iyonu ile kuinalizarin reaktifi reaksiyonu: Belli belirsiz alkalin berilyum tuzlarıyla reaktif mavi renkli çözeltiler oluşturur. Sırf reaktif seyreltik alkali çözeltilerde karakteristik bir mor renk verir ancak bu berilyum kompleksinin mavisinden kesinlikle farklıdır. Kör deney bu farkın açıkça görülmesini sağlar.

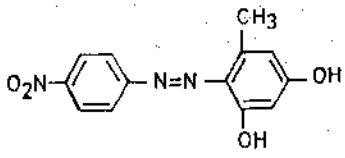
Antimon, çinko ve aluminyum tuzları reaksiyonu engellemez ancak aluminyum varsa fazla NaOH ilave edilerek aluminyumun çözelti içinde tutulması gerekir. Bakır, nikel ve kobalt tuzları, potasyum siyanür ilavesiyle uzaklaştırılabilir. Demir tuzları tartarat ilavesiyle maskelenebilir ancak aluminyum tuzları da varsa o zaman kırmızı renk oluşur. Magnezyum tuzları benzer mavi renk verir ama berilyum magnezyumun da var olması halinde, magnezyumdan kaynaklanan rengin bromlu su ile tamamen yok edilebilmesinden istifade edilerek tayin edilebilir.

Nokta Test Tekniği: İki ayrı süzgeç kağıdının birine bir damla test çözeltisi, diğerine ise 1 damla damıtık su damlatın. her ikisinin üstüne de 1 er damla taze hazırlanmış kuinalizarin reaktifi damlatın. Test çözeltisiyle reaktifin mor renginden tamamen farklı mavi renk veya çökelek elde edilecektir.

Test Hassasiyeti: 0.15 µg Be dur.

Şayet Magnezyum varsa: 1 damla test çözeltisinin üzerine ilk önce 2 damla reaktif damlatın ve sonra 1 ml bromlu su ile muamele edin. Reaktif damlatılmasıyla oluşan koyu mavi renk bromlu su ilavesiyle biraz açılır ama yine mavi kalır.

2. Be^{++} iyonu ile p-Nitrobenzen-azoorsinol Reaktifi Reaksiyonu:



Alkalin çözeltisi içinde berilyum tuzları ile reakitf turuncu-kırmızı bir damla oluşturur. Magnezyum tuzları kahvemsi-sarı çökelek oluştururken nadir toprak elementlerinin tuz ve hidroksidleri, aluminyum ve alkali toprak metalleri etkilenmez. Gümüş, bakır, kadmiyum, nikel, kobalt ve çinkonun reaksiyonu bozma eğilimi potasyum siyanür ilavesiyle elimine edilir.

Nokta Test Tekniği: Süzgeç kağıdı üzerine 1 damla reaktif damlatın ve oluşan sarı lekenin ortasına bir kapiler tüpünün ucuyla yavaş yavaş test çözeltisi ilave edin. Lekenin koyu turuncu-kırmızı renge dönüştüğünü göreceksiniz.

Test Hassasiyeti: 0.2 µg Be dur.

3. Be^{++} iyonu ile Asetilaseton testi: Asetil aseton berilyum tuzlarıyla kompleks $Be(C_5H_7O_2)_2$ oluşturur ve mikroskop altında çok karakteristik bir görünüşü vardır.

$$2CH_3CO\,.\,CH_2\,.\,COCH_3 + BeSO_4 \rightleftarrows Be(C_5H_7O_2)_2 + H_2SO_4$$

Nokta Test Tekniği: 1 damla test çözeltisini bir mikroskop lamına damlatın ve 1 damla asetilaseton ilave edin. Kristaller hemen ayrılır. Mikroskop altında incelendiğinde kristallerin rhombik ve heksagonal yapıda oldukları görülür.

Kuru Test:

Berilyum tuzları birkaç damla kobaltnitrat çözeltisiyle ısıtıldıklarında gri bir kütle elde edilir, *(Aluminyumdan farklı olarak).*

Ayırma: Berilyum Grup III te Aluminyum altgrubuna çöker. Çözelti içinde sodyum aluminat ve sodyum berilat olarak aluminyum ile birlikte bulunur. Seyreltilerek kaynatıldığında sadece $Be(OH)_2$ çöker. Ayrıca çözeltiye A.6 veya B.1 testi uygulanır. Berilyum aluminyum varlığında B.3 ile tayin edilir zira bu test berilyum için spesifiktir.

Aluminyum ve berilyum en iyi 8-hidroksikuinolin ("oksin") reaktifi ile ayrılır. Aluminyum "oksinat" ammonyum asetat-asetik asid tamponu içinde çöker halbuki berilyum "oksinat" asetik asid içinde çözünür. Dolayısıyla reaktifin alkolik çözeltisi kullanılmalıdır, zira alkol içinde aluminyum kompleksi az bir çözünürlük gösterir. Sodyum aluminat ve berilat seyreltik HCl ile belli belirsiz asidik yapılır ve biraz fazla "oksin" reaktifi ilave edilir.Hemen arkasından 5 ml doymuş ammonyum asetat çözeltisi eklenir. Aluminyum kompleks, $Al(C_9H_6ON)_3$ çökeleği süzülerek ayrılır. Süzüntü kaynama noktasına kadar ısıtılır ve fazla miktarda ammonyak çözeltisi ilave edilir. Genellikle adsoplanan "oksin" le kahverengi veya sarı renkli çökelek oluşumu berilyum varlığını gösterir.

Başka bir berilyum ve aluminyumun ayırma yöntemi çözeltiye fazla miktarda NaF ilavesidir. Kompleks sodyum-alumino-florür, Na_2AlF_6, oluşur. bu kompleksten aluminyum, ammonyak çözeltisi ilavesiyle $Al(OH)_3$ olarak çöktürülmez ama berilyum bu şartlarda çöker.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.14. TİTAN - Ti: Titanın en önemli bileşikleri iki oksidinden türeyen bileşikleridir: Ti_2O_3 ve TiO_2. Ti (III) genelde mor sulu çözelti verir ve güçlü bir redüksiyon ajanıdır. Genel reaktiflerle demir ve aluminyum gibi reaksiyon verir. Ti (IV) ise genelde renksiz olup, analitik çalışmalarda daha sık rastlanan oksidasyon halidir.

Ti^{++++}, Titan İyonu

10 mg/ml $Ti(SO_4)_2$, Titan Sülfat, çözeltisi kullanın.

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Ti^{++++} iyonu ile NaOH, NH_3 veya $(NH_4)_2S$ çözeltileri reaksiyonu: Bütün bu reaktifler soğukta beyaz jelatinimsi orta-titanat asidi, H_4TiO_4 veya $Ti(OH)_4$ çökeleği verir. Fazla reaktif içinde hemen hemen hiç çözünür olmamalarına rağmen mineral asidleri içinde çözünürdür. Şayet çökelek sıcak çözelti içinde olursa meta-titanit asidi, H_2TiO_3 veya $TiO(OH)_2$, çöker ki bu seyreltik asidler içinde çok güçlükle çözünür. Tartarat ve sitratlar çökmeyi engeller.

2. Ti^{++++} iyonu ile H_2O reaksiyonu: Titan tuzu şayet bol su içinde kaynatılacak olursa beyaz meta-titanit asidi çöker.

3. Ti^{++++} iyonu ile H_3PO_4 reaksiyonu: Seyreltik fosforik asid çözeltisi içinde beyaz titan bifosfat, $Ti(HPO_4)_2$, çöker.

4. Ti^{++++} iyonu ile çinko, kadmiyum veya kalay reaksiyonu: Asidli (tercihen HCl) titan tuzuna bu metallerden herhangi birisi ilave edildiğinde mor renkli bir çözelti oluşur zira titan (IV), titan (III) e redüklenir. SO_2 veya H_2S ile redüksiyon olmaz.

5. Ti^{++++} iyonu ile H_2O_2 reaksiyonu: Asidli çözeltide turuncu - kırmızı renk oluşur. Çok seyreltik çözeltilerde renk sarıdır. Rengin pertitanat asidinden, $TiO_3 . nH_2O$, veya peroksidisülfatotitanat asidten, $H_2TiO_2(SO_4)_2$, kaynaklandığı sanılmaktadır.

Kromatlar, vanadatlar ve seryum tuzları reaktifle renkli reaksiyonlar verdiğinden örnekte olmamaları gerekir. Demir tuzları H_2O_2 ile sarı renk verirler ancak bu derişik fosforik asid ilavesiyle elimine edilir. Florürler dayanaklı TiF_6^{--} iyonu oluşturarak rengi uçururlar ve fazla miktarda nitrat, klorür, bromür ve asetatlar ile renkli iyonlar testin hassasiyetini azaltırlar. Ammonyum florür ilavesiyle sarı rengin şiddetinde azalma titan varlığına işaret eder.

Nokta Test Tekniği: Sülfürik asid içindeki test çözeltisinden 1 damla bir lam üzerine koyun ve 1 damla da % 10 H_2O_2 ilave edin. sarı renk oluşur.

Test Hassasiyeti: 2 µg Ti dır.

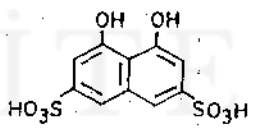
Bu test ayrıca ufak bir tüpe 0.5 ml test çözeltisi, 2 damla seyreltik H_2SO_4 ve 1 damla % 3 H_2O_2 konularakta yapılır. Sarı veya turuncu - kırmızı renkli bir çözelti elde edilir. Buna ufak bir NH_4F kristali atılırsa renk kaybolur.

B. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. Ti^{++++} iyonu ile Kupferron reaktifi reaksiyonu: Asidli çözelti içinde floküllü sarı çökelek veren titan tuzu $Ti(C_6H_5O_2N_2)_4$, oluşur.

Şayet örnekte demir varsa, tartarat varlığında NH_3 ve $(NH_4)_2S$ çözeltileriyle çöktürülerek uzaklaştırıldıktan sonra asidlendirilmiş çözeltiden kupferron ile titan çöktürülür.

2. Ti^{++++} iyonu ile Kromotropik Asid (1,8-dihidroksinaftalen-3,6 disülfonik asid) reaktifi reaksiyonu:



Sülfürik veya HCl asid içindeki titan tuzları ile reaktif kırmızımsı kahve renkli çözelti verir. Hatırı sayılır miktarda HNO_3 asid reaksiyonu engeller.

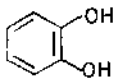
Nokta Test Tekniği: 1 damla test çözeltisi ile 1 damla reaktif ya bir lam ya da süzgeç kağıdı üzerinde karıştırılır. Kırmızımsı - kahve (veya morumsu - pembe) leke oluşur.

Test Hassasiyeti: 5 μg TiO_4 tir.

Uranil tuzları, kahverengi; demir (III) tuzları koyu yeşil renk oluşturduklarından bu testi bozarlar. Bu renkler $SnCl_2$ ilavesiyle yok edilebilir zira redüklenmiş uranyum ve demir kromotropik asid ile reaksiyona girmezler. Cıva tuzları sarı; gümüş tuzları ise siyah leke verirler ancak bu ikisinin varlığında da titan rengi gine de farkedilir.

Uranil tuzları ve/veya demir (III) tuzları varlığında uygulanacak test yöntemi: Bir saat camına iri bir damla test çözeltisi koyun ve az bir miktar HCl içindeki $SnCl_2$ ile karıştırın, ($SnCl_2$ fazlasından kaçının) ve ağır ağır ısıtıcı üzerinde ısıtın. Bir süzgeç şeridine reaktiften bir damla damlatın, sonra üzerine saat camındaki berrak çözeltiden ufak bir-damla alarak damlatın. Kırmızımsı - kahve (veya morumsu pembe) nokta oluşur.

3. Ti^{++++} iyonu ile Pirokatekol reaktifi reaksiyonu:



Titan tuzları nötral veya zayıf asid (sülfürik asid) çözeltileriyle sarı renk oluşturur. Demir (III), krom, kobalt ve nikel tuzlarıyla fazla miktarda serbest mineral asidleri reaksiyonu engeller. Alkali hidroksidleri ve karbonatları testin hassasiyetini düşürür.

Nokta Test Tekniği: Reaktifle doyurulmuş süzgeç şeridine 1 damla sülfürik asidli test çözeltisi damlatın. Sarı veya sarımsı- kırmızı nokta elde edilir.

Test Hassasiyeti: 3 μg Ti, dır.

Kuru Test:

Mikrokozmik tuz bilyesi: Okside edici alevde-renksiz; redükleyici alevde sıcakken sarı, soğuyunca mor, (Bu sonuç eğer çok az bir miktar $SnCl_2$ ilave edilirse daha çabuk elde edilir. Eğer bilye eser miktarda $FeSO_4$ ile beraber ısıtılırsa, kan kırmızısı renk oluşur.

Ayırma: Şayet önceki gruplarda hidroliz ile ayrılmayı önlemeye yetecek kadar asid bulunursa Titan Grup III de bulunur. Na_2O_2 ile muamele edildikten sonra çökelekten hidrojen peroksid testi (A.5) ile kolayca tanımlanır. NH_4F çözeltisi rengi yok eder. Genelde en iyisi çökeleği ağırlığının 10 katı kadar toz $K_2S_2O_7$ veya $KHSO_4$ ile ergime noktasına getirmektir. Eriğikteki metal sülfatlar soğuk su ile ekstre edilir ve ekstrat 20 dakika kadar kaynatılır. Meta-titanik asidleri ayrılır. Bu süzülerek derişik HCl ile çözünürleştirilir ve H_2O_2 testi uygulanır.

III.15. ZİRKONYUM, Zr: *(kalitatif analiz yöntemleriyle ayrılamayan az miktarda hafniyum zirkonyumla birlikte daima bulunur).* Zirkonyum sadece tek bir önemli oksid oluşturur, ZrO_2, ki bu amfoterik bir karakter taşır. Normal zirkonyum tuzları, zirkonyum tetraklorür $ZrCl_4$, çözeltilerde kolayca hidrolizlenerek iki valanslı ZrO^{++} radikali içeren zirkonil tuzlarını verir. Zirkonatlar, Na_2ZrO_3, en iyi ZrO_2 dan ergime yöntemiyle elde edilir. Zirkonyum ergimeyle kolayca kompleks tuzlar oluşturur: potasyum fluorozirkonat, K_2ZrF_6 (potasyum hidrojen florür ile ZrO_2 in füzyonu ile) gibi. Zirkonyum dioksid yakılma veya mineral asidlerde (HF hariç) çözünmez. Ergimiş kostik alkalilerde ve sodyum karbonatta çözünür. Oluşan alkali zirkonatı suda zirkonyum hidrokside dönüşerek hemen hemen hiç çözünmez. Dolayısıyla HCl te çözünerek ammonyum çözeltisiyle zirkonyum hidroksidi olarak çöktürülür.

Zr^{++++}, Zirkonil İyonu.

10 mg/ml $ZrO(NO_3)_2$, Zirkonil Nitrat, veya $ZrOCl_2 . 8H_2O$, Zirkonil Klorür, çözeltisi kullanın.

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Zr^{++++} iyonu ile NaOH çözeltisi reaksiyonu: Soğukta beyaz jelatinli zirkonyum hidroksid, $Zn(OH)_4$ (veya $ZrO_2 . xH_2O$) çöker. Fazla reaktif içinde çözünmez *(Aluminyum ve berilyumdan farklı olarak).* Ancak seyreltik mineral asidlerinde (H_2SO_4 hariç) çözünür. Sıcak zirkonyum tuzu çözeltisiyle beyaz $ZrO(OH)_2$ çökeleği elde edilir. Bu çökelek seyreltik mineral asidleri içinde çok az çözünürlük gösterir ama derişik mineral asidlerinde çözünürdür. Tartarat ve sitratlar hidroksid çöküşünü engellerler.

2. Zr^{++++} iyonu ile ammonyum hidroksid veya ammonyum sülfür çözeltisi reaksiyonu: Beyaz zirkonyum hidroksid, $Zr(OH)_4$ (veya $ZrO_2 . xH_2O$) çöker ve bu çökelek reaktif fazlasında çözünmez.

3. Zr^{++++} iyonu ile sodyum fosfat çözeltisi reaksiyonu: Beyaz zirkonyum fosfat çökeleği, $Zr(HPO_4)_2$ veya $ZrO(H_2PO_4)_2$ - çözelti ağırlıkça %10 H_2SO_4, tartarat ve sitrat içerse bile - oluşur. Bu şartlar altında titan haricinde başka bir kimyasal madde çözünür olmayan fosfatları oluşturmaz. Titan çözeltide H_2O_2 ilavesiyle çözünür ve "pertitanik asid" olarak tutulur. H_2O_2 ilavesinden sonra sodyum fosfat ilave edildiğinde sadece zikronyum fosfat olarak çöker.

4. Zr^{++++} iyonu ile H_2O_2 reaksiyonu: Hafif asidik çözeltilerde beyaz zirkonyum peroksit çökeleği oluşur. Bu çökelek derişik HCl ile ısıtıldığında klor gazı çıkar. Şayet hem peroksid hem de sodyum fosfat zirkonyum içeren çözeltiye ilave edilirse çökelek zirkonyum fosfattır.

5. Zr^{++++} iyonu ile ammonyum karbonat çözeltisi reaksiyonu: beyaz bazik zirkonyum karbonat çökeleği çöker. Çökelek fazla reaktif içinde çözünür ancak kaynatıldığında tekrar çöker.

6. Zr^{++++} iyonu ile okzalik asid çözeltisi: Beyaz zirkonyum okzalat çökeleği fazla reaktif içinde ve ammonyum okzalat çözeltisinde hemen çözünür, *(Toryumdan farklı olarak).*

7. Zr^{++++} iyonu ile ammonyum okzalat çözeltisi reaksiyonu: Beyaz zirkonyum okzalat çöker. Çökelek fazla reaktif içinde çözünür *(Aluminyum ve berilyumdan farklı olarak).*Çözelti HCl asid ile çökelek vermez *(Toryumdan farklı olarak).*

Not: Zirkonyum sülfat veya sülfat iyonu içeren zirkonyum tuzu çözeltileri ne ammonyum okzalat ne de okzalik asid ile çökelek vermezler zira SO_4^{-} iyonu varlığında zirkonyum anyon halinde, $ZrO(SO4)_2^{-}$, bulunur. Dolayısıyla zirkonyum tuzlarından çözelti hazırlanırken H_2SO_4 kullanmaktan sakınılmalıdır.

8. Zr^{++++} iyonu ile doymuş potasyum sülfat çözeltisi reaksiyonu: Beyaz $K_2ZrO(SO_4)_2$ çökeleği oluşur. Çökelek fazla reaktif içinde çözünmez. Çöktürme sıcak çözeltide yapılırsa, oluşan bazik zirkonyum sülfat seyreltik HCl içinde çözünmez *(Toryum ve Seryum'dan farklı olarak)* Sodyum sülfat çözeltisiyle çökelek oluşmaz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

9. Zr^{++++} iyonu ile potasyum veya sodyum iyodat çözeltisi reaksiyonu: Belli belirsiz asidik çözeltiden yüksek hacimli beyaz bazik zirkonyum iyodat çöker. Çökelek ılık HCl içinde çözünür *(Alüminyumdan farklı olarak)*

B. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

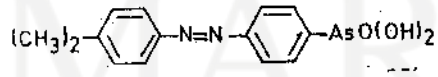
1. Zr^{++++} iyonu ile Fenilarsonik Asid reaktifi reaksiyonu: ($C_6H_5AsO(OH)_2$): 0.5 -1 N lık HCl varlığında beyaz zirkonyum fenilarsonat çöker. Çözeltiyi kaynatmakta fayda vardır.Kalay ve toryum tuzları olmaması gerekir.

2.Zr^{++++} iyonu ile n-Propilarsonik asid reaktifi reaksiyonu: ($CH_3CH_2CH_2AsO(OH)_2$): Seyreltik H_2SO_4 çözeltisinden beyaz zirkonyum n-propilarsonat oluşur *(Kalay haricindeki titan dahil çoğu metallerden ayrılma yöntemidir).*

3. Zr^{++++} iyonu ile Alizarin-S reaktifi reaksiyonu: Kuvvetli asidik ortamda kırmızı renkli çökelek verir. Florürlerle kararlı zirkonflorür anyonu, ZrF_6^{--}, oluşturduğundan renk kaybolur.

Nokta Test Tekniği: HCl asid ile asidlendirilmiş test çözeltisinden bir lam üzerine 1 damla damlatın. 1 damla reaktif ilave ettikten sonra 1 damla derişik HCl koyun. Kırmızı çökelek oluşur.

4. Zr^{++++} iyonu ile p-Dimetilamino benzen-azo-fenilarsonik asid reaktifi:



Zirkonyum tuzlarının asidik çözeltileri reaktif ile kahverenkli çökelek verirler. Test süzgeç kağıdı üzerinde yapılacak olursa kahverenkli çökelek kağıdın gözeneklerinde kalır ve renkli reaktif fazlası seyreltik asidle yıkanarak uzaklaştırılır.

Nokta Test Tekniği: Süzgeç kağıdı şeritlerini reaktif ile doyurun ve şeritleri kurutun. Bu şeridin birine asidlendirilmiş test çözeltisi damlatın. Şeridi 50-60°C deki 2N HCl çözeltisine daldırın. Kahve renkli nokta veya halka oluşur.

Test Hassasiyeti: 0.1 µg Zr (1N HCl içinde) dur.

1N den fazla serbest H_2SO_4 test hassasiyetini düşürür. Çökelek veya kararlı kompleks bileşikler oluşturan fosfatlar, florürler ve organik asidler ya reaksiyonu geciktirirler ya da reaksiyona ket vururlar. Molibdatlar, tungstadlar ve titan veya seryum tuzları çökelek verirler ancak bunların etkisi test çözeltisine eşit hacimde derişik HCl asid ve bir miktar (eşit hacim) H_2O_2 ilavesiyle elimine edilir. Kalay da renkli çökelek verir ancak kalay etkisi sadece eşit hacımda derişik HCl ile elimine edilir.

Kuru Testler:

Boraks veya mikrokozmik bilyelerle karakteristik sonuç elde dilemez. Ayrıca, zirkonyum alev testi vermez.

Ayırma: Şayet fosfatlar yoksa Zirkonyum Grup III katyonlarında $ZrO_2 . xH_2O$ şeklinde çöker. Grup III, Aluminyum altgrubu çökeleği % 10 luk NaOH ve % 20 veya % 40 lık H_2O_2 ile muamele edildikten sonra kolayca tanımlanır. Kalıntı HCl ile çözünür ve kaynatılarak kloru uçurulur. Sonuçta elde edilen çözelti sodyum fosfat çözeltisi ve hidrojen peroksidle muamele edildiğinde beyaz çökelek zirkonyum varlığını, turuncu - sarı renk ise titan varlığını ispatlar. Ayrıca Alizarin-S testini HCl asidli çözeltiye uygulayın.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.16. URANYUM, U: En önemli uranyum bileşikleri uranil tuzlarıdır ki bu tuzlar iki valanslı uranil radikali UO_2 ve pirosülfatlar, $M_2S_2O_7$, ve dikromatlara, $M_2Cr_2O_7$, analog olan uranatları, $M_2U_2O_7$, kapsar.

UO_2^{++}, Uranil İyonu

10 mg/ml $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$, Uranil Nitrat veya $UO_2(CH_3COO)_2.2H_2O$, Uranil Asetat, çözeltisi kullanın.

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. UO_2^{++} iyonu ile ammonyak çözeltisi reaksiyonu: Fazla reaktif içinde çözünmeyen sarı ammonyum diuranat, $(NH_2)_2\ U_2O_7$, çökeleği oluşur. Çökelek ammonyum karbonat çözeltisi içinde kolayca çözünür.

$$2UO_2(NO_3)_2 + 6NH_3 + 3H_2O \rightleftarrows (NH_4)_2U_2O_7\downarrow + 4NH_4NO_3$$

Çok az çözünür olan ammonyum diuranat muhtemelen ara ürün, uranil hidroksid $UO_2(OH)_2$ üzerinden oluşarak, su kaybıyla diuranik aside dönüşür.

$$2UO_2(OH)_2 \rightleftarrows H_2U_2O_7 + H_2O$$

ve buradan da $(NH_4)_2U_2O_7$ oluşur.

$$(NH_4)_2U_2O_7\downarrow + 6(NH_4)_2CO_3 + 3H_2O \rightleftarrows 2(NH_4)_2UO_2(CO_3)_3 + 6NH_4OH$$

Okzalik, tartarik ve sitrik asidler gibi organik asid varlığında çökme olmaz.

2. UO_2^{++} iyonu ile NaOH çözeltisi reaksiyonu: Sarı amorf sodyum diuranat, $Na_2U_2O_7$, çöker bu da $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisi içinde çözünür.

3. UO_2^{++} iyonu ile ammonyum sülfür çözeltisi reaksiyonu: Seyreltik asidler ve ammonyum karbonat çözeltileri içinde çözünür, kahverenkli uranil sülfür, UO_2S, çöker.

4. UO_2^{++} iyonu ile hidrojen peroksid reaksiyonu: Uçuk sarı $UO_4.xH_2O$ çökeleği oluşur. Ammonyum karbonat çözeltisi içinde çözünerek koyu sarı çözelti verir. Krom, titan ve vanadyum bu hassas testi etkiler.

5. UO_2^{++} iyonu ile Kupferron reaktifi: Çökelek oluşmaz *(Titandan farklı olarak).*

6. UO_2^{++} iyonu ile sodyum fosfat çözeltisi reaksiyonu: Beyaz uranil fosfat, UO_2HPO_4, çökeleği oluşur. Mineral asidlerinde çözünen çökelek seyreltik asetik asid içinde çözünmez. Eğer, çöktürme işlemi esnasında ammonyum sülfat veya ammonyum asetat ortamda varsa beyaz uranil ammonum fosfat, $UO_2(NH_4)PO_4$, çöker.

7. UO_2^{++} iyonu ile ammonyum veya sodyum karbonat çözeltisi reaksiyonu: Beyaz uranil karbonat, UO_2CO_3, çöker. Fazla reaktif içinde çökelek çözünerek sarı berrak ammonyum uranil karbonat çözeltisi verir.

8. UO_2^{++} iyonu ile potasyum ferrosiyanür çözeltisi reaksiyonu: Nötral veya asetik asidli çözeltide kahverengi uranil ferrosiyanür, $(UO_2)_2Fe(CN)_6$, çöker. Seyreltik HCl içinde çökelek çözünür *(Bakırdan farklı olarak).* NaOH çözeltisi ilavesiyle sodyum diuranata dönüşen çökelek sarıya döner, *(Bakırdan ve molibden ferrosiyanürden farklı olarak).*

$$(UO_2)_2Fe(CN)_6 + 6NaOH \rightleftarrows NaU_2O_7\downarrow + Na_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$$

Nokta Test Tekniği: Süzgeç kağıdı şeridine 1 damla test çözeltisi damlatın ve üzerine 1 damla potasyum ferrosiyanür çözeltisi ilave edin . Kahverenkli leke elde edilir.

Test Hassasiyeti: 0.9 µg U dur.

Hem demir hem de bakır reaksiyonu etkiler. Ancak, eğer potasyum iyodür çözeltisi ilave edilecek olursa her ikisi de redüklenerek reaksiyonu girmiyen demir (II) ve bakır (I) oksidasyon haline gelirler. Açığa çıkan I_2 sodyum tiyosülfat çözeltisiyle renksizleştirilir. Alternatif olarak, redüksiyon sadece sodyum tiyosülfat çözeltisiyle nokta test yapılacak süzgeç kağıdı şeridi üzerinde gerçekleştirilebilir. Bakır, demirin redüksiyonunda katalist olarak hareket eder.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$2Fe^{+++} + 2S_2O_3^{-} \rightleftarrows 2Fe^{++} + S_4O_6^{-}$

$2Cu^{++} + 2S_2O_3^{-} \rightleftarrows 2Cu^{+} + S_4O_6^{-}$

Bir süzgeç kağıdı şeridine derişik KI çözeltisinden 1 damla damlatın. Çözelti kağıt tarafından iyice emildiktan sonra 1 damla asidlendirilmiş test çözeltisinden damlatın. Redüksiyonun tam olmasını sağlamak için 1 damla daha KI damlattıktan hemen sonra 1 damla $K_2S_2O_3$ çözeltisinden damlatın. Renksizleştirilmiş leke üzerine 1 damla potasyum ferrosiyanür çözeltisinden damlatın. Kahve renkli bir leke oluşur.

Kuru Test:

Boraks veya mikrokozmik tuz bilyesi- Oksidc edici alev - sarı; redükte edici alev - yeşil.

Ayırma: Uranyum Grup III da $(NH_4)_2U_2O_7$ olarak çöker. En basit olarak $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ ve $Al(OH)_3$ ten soğukta, çok fazla ammonyum karbonat ile sindirilir. Çözünen ammonyum diuranata, HCl ile asidlendirildikten sonra, $K_4Fe(CN)_6$ çözeltisi ilave edildiğinde kahverenkli çökelek oluşur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.17. TORYUM, Th: Analitik olarak önemli toryum bileşikleri toryum dioksidten, ThO_2, türeyen bileşiklerdir. Yani dört değerlikli toryum içeren bileşiklerdir.

Th^{++++}, Toryum İyonu.	**10 mg/ml $Th(NO_3)_4 . 4H_2O$, Toryum Nitrat, çözeltisi kullanın.**

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Th^{++++} iyonu ile ammonyak, ammonyum sülfür veya sodyum hidroksid çözeltisi reaksiyonu: Beyaz toryum hidroksid, $Th(OH)_4$ veya $ThO_2 . xH_2O$, çöker. Fazla reaktif içinde çözünür olmayan çökelek, seyreltik asidlerde taze çöktürülmüşse kolayca çözünür. Tartaratlar ve sitratlar hidroksid çöküşünü engeller.

2. Th^{++++} iyonu ile ammonyum veya sodyum karbonat çözeltisi reaksiyonu: Beyaz bazik karbonat çökeleği kolayca derişik reaktif fazlasında $Th(CO_3)_5^{6-}$ kompleksi oluşturarak çözünür.

3. Th^{++++} iyonu ile okzalik asid çözeltisi reaksiyonu: Beyaz kristalin toryum okzalat çökeleği, $Th(C_2O_4).6H_2O$ oluşur, *(Aluminyum ve berilyumdan farklı olarak)*. Fazla reaktif ve 0.5N HCl içinde çözünmez.

4. Th^{++++} iyonu ile ammonyum okzalat çözeltisi reaksiyonu: Beyaz toryum okzalat, çok fazla reaktifle kaynatıldığında, $Th(C_2O_4)_3^{-}$ oluşturarak çözünür ama HCl ilavesiyle tekrar çöker *(Zirkonyum'dan farklı olarak)*.

5. Th^{++++} iyonu ile doymuş potasyum sülfat çözeltisi reaksiyonu: Beyaz kompleks potasyum toryum sülfat, $K_4Th(SO_4)_4 . 2H_2O$, tuzu çöker. Çökelek fazla reaktif içinde çözünmez ama seyreltik HCl içinde çözünür.

6. Th^{++++} iyonu ile hidrojen peroksid: Beyaz hidratlı toryum peroksid, ($ThO_3 . 2H_2O$, $Th(OH)_3O . OH$ veya $Th_2O_7 . 4H_2O$ şeklinde formüllendirilen), nötral veya belli belirsiz asid çözeltilerinden çöker.

7. Th^{++++} iyonu ile sodyum tiyosülfat çözeltisi reaksiyonu: Kaynatıldığında toryum hidroksid ve sülfür çöker *(Seryumdan farklı olarak)*.

8. Th^{++++} iyonu ile potasyum iyodat çözeltisi reaksiyonu: Beyaz, hacimli toryum iyodat, $Th(IO_3)_4$ çökeleği çöker. Örneğin hacminin % 50 si derişik HNO_3 içerdiğinde çöktürme olur, *(Seryum (III) den farklı olarak)*.

9. Th^{++++} iyonu ile potasyum ferrosiyanür çözeltisi reaksiyonu: Beyaz toryum ferrosiyanür, $ThFe(CN)_6$, nötral veya hafif asidik çözeltilerden çöker.

10. Th^{++++} iyonu ile potasyum florür çözeltisi reaksiyonu: Hacimli beyaz toryum florür, ThF_4, çöker. Fazla reaktif içinde çözünmez ***(Aluminyum, berilyum, zirkonyum ve titan'dan ayrılma yöntemidir)***.

B. Organik Reaktiflerle Reaksiyonlar

1. Th^{++++} iyonu ile doymuş Sebakik asid çözeltisi reaksiyonu:

$$\{COOH(CH_2)_8COOH\}$$

Beyaz, hacimli toryum sebakat, $Th(C_{10}H_{16}O_4)_2$, çöker. *(Seryum'dan farklı olarak)*

2. Th^{++++} iyonu ile meta-nitrobenzoik asid reaktifi reaksiyonu:

$$(NO_2C_6H_4COOH)$$

80°C nötral toryum tuzu çözeltisine reaktiften fazla miktarda ilave edildiğinde, beyaz $Th(NO_2C_6H_4COO)_4$ tuzu çöker, *(Seryum'dan farklı olarak)*.

Kuru Test:

Toryum için karakteristik kuru test yöntemi yoktur.

Ayırma: Seryum (IV) e bakın.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.18. SERYUM, Ce: Seryum iyi tanımlanmış iki seri Seryum(III) ve Seryum (IV) tuzları oluşturur. Seryum (III) seryum (IV) e oranla daha baziktir ve dolayısıyla seryum (III) daha kararlı birleşikler oluşturur.

III.18.A. Ce^{+++}, Seryum (III) İyonu

10 mg/ml $Ce(NO_3)_3.6H_2O$, Seryum Nitrat, çözeltisi kullanın.

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Ce^{+++} iyonu ile ammonyak veya ammonyum sülfür çözeltisi reaksiyonu: Beyaz seryum (III) hidroksid, $Ce(OH)_3$ (veya $Ce_2O_3 . xH_2O$), çöker. Çökelek fazla reaktifle çözünmez ama asidlerle kolayca çözünür. Çökelek havada yavaş yavaş oksidlenerek sarı seryum (IV) hidrokside, $Ce(OH)_4$ (veya $CeO_2 . xH_2O$), dönüşür. Sodyum hidroksid çözeltisi de benzer sonuç verir. Tartarat ve sitratlar çökelek oluşumunu engeller.

2. Ce^{+++} iyonu ile okzalik asid veya ammonyum okzalat çözeltisi reaksiyonu: Beyaz seryum (III) okzalat, $Ce_2(C_2O_4)_3$, çöker. Çökelek reaktif fazlasında ve seyreltik mineral asid çözeltilerinde çözünmez *(Toryum ve Zirkonyumla mukayese edin).*

3. Ce^{+++} iyonu ile sodyum tiyosülfat çözeltisi reaksiyonu: Çökelek oluşmaz, *(Toryum ve Seryum (IV) ten farklı olarak).*

4. Ce^{+++} iyonu ile doymuş potasyum sülfat çözeltisi reaksiyonu: Beyaz kristalin çökelek oluşur. Nötral çözeltiden çöktürülmede $Ce_2(SO_4)_3 . 3K_2SO_4$ oluşurken, hafif asidik çözeltiden, $Ce_2(SO_4)_3 . 2K_2SO_4 . 2H_2O$ oluşur, *(Aluminyum ve berilyumdan farklı olarak).*

5. Ce^{+++} iyonu ile sodyum bismutat çözeltisi reaksiyonu: Bu reaktif seyreltik nitrik asid varlığında seryum (III) tuzlarını soğuk ortamda seryum (IV) tuzlarına çevirir. Benzer sonuç ısıtılarak ammonyum persülfat veya kurşun dioksid ve seyreltik nitrik asidle (1:2) de elde edilir. Hangisi kullanılırsa kullanılsın çözeltilerin rengi sarı veya turuncuya döner.

6. Ce^{+++} iyonu ile ammonyum karbonat çözeltisi reaksiyonu: Beyaz Seryum (III) karbonat, $Ce_2(CO_3)_3$ çöker. Çökelek reaktif fazlasında hemen hemen hiç çözünmez, *(Berilyum, toryum ve zirkonyum'dan farklı olarak).* Çökelek sodyum karbonat içinde de çözünmez.

7. Ce^{+++} iyonu ile hidrojen peroksid reaksiyonu: Seryum III tuzu ammonyak çözeltisiyle muamele edildiğinde ve H_2O_2 fazlası ilave edildiğinde sarımsı- kahve veya kırmızımsı - kahve çökelek veya renk oluşur. Bu seryum (IV) peroksidten ($Ce(OH)_3OOH$ veya $CeO_3 . 2H_2O$), kaynaklanır. Bu bileşik fazla kararlı değildir. Karışım kaynatıldığında sarı seryum (IV) hidroksid, $Ce(OH)_4$, oluşur. Test demir varlığında doğrudan doğruya uygulanmaz zira demir (III) hidroksidin rengi seryum (IV) peroksidin rengine çok benzer. Fe (III) hidroksidin çökmesi alkali tartarat ilavesiyle kompleks demir (III) tartarat iyonu oluşturmak süretiyle engellenir. Ancak bu, seryum testinin hassasiyetini düşürür.

Nokta Test Tekniği: Porselen mikro bir krozede 1 damla sıcak test çözeltisi, 1 damla % 10 H_2O_2 ve 1 damla seyreltik ammonyak çözeltisini karıştırın ve ağır ağır ısıtın. Sarı veya sarımsı - kahve renkli çökelek veya renk oluşur.

Test Hassasiyeti: 0.35 µg Ce dir.

8. Ce^{+++} iyonu ile ammonyum florür çözeltisi reaksiyonu: Beyaz jelatinimsi seryum (III) florür, CeF_3, nötral veya hafif asidik çözeltilerden çöker. Çökelek bekletildiğinde tozumsu hal alır.

9. Ce^{+++} iyonu ile potasyum iyodat çözeltisi reaksiyonu: Beyaz seryum (III) iyodat, $Ce(IO_3)_3$, nötral çözeltilerden çöker. Çökelek nitrik asid içinde çözünür. *(Seryum (IV) iyodat dan farklı olarak,* toryumla mukayese edin)

10. Ce^{+++} iyonu ile ammonyaklı gümüş nitrat reaktifi reaksiyonu: Bu reaktif nötral seryum (III) tuzu çözeltileriyle seryum (IV) hidroksid ve metalik gümüş verir, *(Seryum (IV) ten farklı olarak).*

Seryum (IV) hidroksid ince taneli gümüşün varlığından siyah renk alır.

$$Ce(OH)_3 + Ag(NH_3)_2^+ + OH^- \rightleftarrows Ce(OH)_4\downarrow + Ag\downarrow + 2NH_3\uparrow$$

Demir (II), mangan (II) ve kobalt (II) tuzları yüksek oksidasyon halli metal hidroksitleri ve metalik gümüş verdiklerinden, ortamda bulunmamaları gerekir.

Nokta Test Tekniği: Nötral test çözletisinden 1 damlayı, 1 damla reaktif ile saat camı içinde karıştırın ve yavaşça ısıtın. Siyah çökelek veya kahverenk hemen oluşur.

Test Hassasiyeti: 1 µg Ce dur.

III.18.B. Ce^{++++}, Seryum (IV) İyonu. **10 mg/ml $(NH_4)_4Ce(SO_4)_4$, Seryum Ammonyum Sülfat veya $Ce(SO_4)_2$, Seryum Sülfat, in seyreltik H_2SO_4 içindeki çözeltisini kullanın.**

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Ce^{++++} iyonu ile NH_3 veya NaOH çözeltisi reaksiyonu: Sarı seryum hidroksid, $Ce(OH)_4$, çökeleği oluşur. Eğer çökelek HCl ile ısıtılırsa, Cl_2 gazı çıkar ve $CeCl_3$ oluşur.

2. Ce^{++++} iyonu ile okzalik asid veya ammonyum okzalat çözeltisi reaksiyonu: Seryum (III) e redüksiyon olur. Isıtılmayla daha hızlı bir redüksiyon olur ve sonuçta beyaz seryum okzalat çöker.

3. Ce^{++++} iyonu ile doymuş potasyum sülfat çözeltisi reaksiyonu: Çökelek oluşmaz *(Seryum (III) tuzlarından farklı olarak)*

4. Ce^{++++} iyonu ile redükleyici ajanların reaksiyonu: (H_2S, SO_2, H_2O_2 gibi) Seryum (IV) tuzları seryum (III) tuzlarına dönüşür.

5. Ce^{++++} iyonu ile sodyum tiyosülfat çözeltisi reaksiyonu: Redüksiyon sonucu çözeltinin sarı rengi yok olur ve S çöker.

6. Ce^{++++} iyonu ile ammonyum florür çözeltisi reaksiyonu: Çözeltinin sarı rengi yok olur ama çökelek oluşmaz.

7. Ce^{++++} iyonu ile potasyum iyodat çözeltisi reaksiyonu: Beyaz seryum (IV) iyodat, $Ce(IO_3)_4$, çökeleği derişik HNO_3 çözeltilerinden oluşur *(Seryum (III) den farklı olarak)*.

Toryum ve zirkonyum da benzer reaksiyon verirler.

B. Organik Reaktifle Reaksiyon

1. Ce^{++++} iyonu ile Antranilik asid reaktifi reaksiyonu:

{$NH_2C_6H_4COOH$, 1:2}

Seryum (IV) antranilik asid ile reaksiyon sonucu kahverenkli bir bileşiğe okside olur. Seryum III reaksiyon vermez, verebilmesi için ilk önce kurşun dioksidle ve derişik 8N HNO_3 ile Seryum (IV) e okside edilmesi gerekir. Diğer oksidleyici ajanlar kullanılmaz zira bunlar antranilik asid ile kendileri reaksiyona girerler. Demir (III) testi engeller ve varlığı halinde fosforik asid ile maskelenmesi gerekir. Altın ve vanadyum iyonlarıyla kromat iyonu benzer şekilde reaksiyon verdiklerinden reaksiyonu bozarlar, redükleyici ajanların ortamda olmaması gerekir.

Nokta Test Tekniği: 1 damla nitrik asid ile belli belirsiz asidlendirilmiş test çözeltisini bir lam üzerine damlatın ve 1 damla alkol içinde % 5 lik antranilik asid çözeltisinden damlatın. Siyahımsı - mavi çökelek oluşur ve hızla çözünürleşerek çözeltiyi kahverengine dönüştürür.

Kuru Test:

Boraks bilyesi: Oksidleyici alevde - sıcakken koyu kahve renk, soğuduğunda açık sarı veya renksiz; redükleyici alevde- renksiz.

Ayırma: Seryum ve toryum tuzları Grup III de çöker. Grubun diğer metallerinden çökelek HCl de çözünerek, ve elde edilen süzüntüye okzalik asid ilavesiyle çöktürülmek suretiyle ayrılır. Toryum ve seryum birbirlerinden aşağıdaki şekillerde ayrılır:

a) Toryum okzalat ammonyum asetat ve asetik asid karışımında çözünür. Bu şartlarda seryum okzalat çözünmez.

b) Fazla miktarda sıcak derişik ammonyum okzalatla muamele edilen çökelekten toryum okzalat kompleks iyonu oluşturarak çözünür hale geçirilir. Çözelti HCl ile muamele edildiğinde tekrar okzalat olarak çöktürülür.

Rutin olarak yapılan kalitatif analizde en iyi ayırım: karışık okzalat çökeleğini % 2 lik okzalik asid çözeltisiyle yıkadıktan sonra % 5 lik potasyum hidroksid çözeltisiyle kaynatılıp, hidroksidlerine dönüştürülen çökelek karışımı süzülür, sıcak suyla yıkanır ve asgari miktar seyreltik HCl ile çözünerek çözelti ikiye ayrılır:

(1) Th: süzüntü ammonyak çözeltisiyle nötralize edilir ve meta-nitro benzoik asid reaktifi ilave edilir veya sıcak doymuş sebakik asid ile ısıtılır. Başka bir yöntem ise nötral çözeltiye konsantrasyon 0.3N olana kadar HCl ilave edilmesi ve sonra sodyum pirofosfat çözeltisi ilavesidir. Beyaz ThP_2O_7 çökeleği Th varlığını ispatlar.

(2) Ce: H_2O_2 ilavesini takiben ammonyak çözeltisi, çözelti alkalin olana kadar ilave edilir. Kırmızımsı- kahverenkli çökelek seryum varlığını ispatlar.

Aşağıdaki blok analiz yöntemi bazı daha sık rastlanan eser elementlerin (Ti, Zr, Ce, Th, V ve U); Fe, Al ve Cr varlığında tanımlanma yöntemini vermektedir. Eğer örnekte fosfat varsa $SnCl_4$ yöntemiyle uzaklaştırılmalıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.19. Ti, Zr, Ce, Th, U ve V VARLIĞINDA GRUP III KATYONLARININ ANALİZ YÖNTEMİNİN BLOK ÖZETİ

Grup III katyonları çökeleğini asgari miktarda seyreltik HCl ile çözün. Zayıf asidik olan çözeltiyi eşit hacimdeki taze hazırlanmış 10 ml %6 H_2O_2 içinde 2.5N NaOH olan çözeltiye dökün. 5 dakika - ama kesinlikle daha fazla değil- kaynatın. Süzün ve çökeleği %2 lik sıcak NH_4NO_3 ile yıkayın.

Çökelek 1: $Fe(OH)_3$, $TiO_2.xH_2O$, $ZrO_2.xH_2O$, $ThO_2.xH_2O$, $CeO_3.xH_2O$ (ve bir miktar $MnO_2.xH_2O$) içerebilir. Seyreltik HCl içinde çözün. Kaynatarak Cl_2 u uçurun ve çözeltiyi 5 kısma bölün:

1) KSCN ilave edin [1] - kırmızı renk:
Fe varlığını ispatlar

2) Eğer Fe varsa kafi miktarda H_3PO_4 ilave edin [2] böylece Fe (III) rengini yok edin, sonra H_2O_2 ilave edin. Turuncu-kırmızı renk oluşursa ve katı NH_4F ile renk kayboluyorsa:
Ti varlığı ispatlanır.
Beyaz çökelek oluşuyorsa:
Zr varlığı ispatlanır. [3]

3) Fazla miktarda doymuş okzalik asid ilave edin (%10). Beyaz çökelek oluşursa:
Th ve/veya Ce var demektir.
Th ve Ce ayırma yöntemini uygulayın.

4) 4ncü bölümü H_2SO_4 ile HCl dumanı çıkışı bitene kadar kaynatın,soğutun. Seyreltip HNO_3 ilave edin. Az bir miktar $NaBiO_3$ ilave edip karıştırın ve bir süre bekletin. Mor renk:
Mn varlığını ispatlar.

Süzüntü 1: Na_2CrO_4, $NaAlO_2$, Na_3VO_4 ve Na_2UO_5 içerebilir. Seyreltik HNO_3 ile asidlendirin. 3-4 ml %20 $Pb(NO_3)_2$ ve 2 g katı $NH_4CH_3CH_2COO$ ilave edip iyice çalkalayın. Süzün ve sıcak su ile çökeleği yıkayın.

Çökelek 2: $PbCrO_4$ ve $Pb_3(VO_4)_2$ [4] içerebilir. Asgari miktarda sıcak 3N HNO_3(5-6 ml) ile çökeleği çözün. Oluşan çözeltiyi iyice soğutun ve ufak bir ayırma hunisine alın. Eşit hacimdeki amil alkol ve az miktarda %6 H_2O_2 ilave edin. İyice çalkalayın ve iki faza ayırmaya bırakın. Üst fazda mavi renk:
Cr varlığını
ve alt fazda kırmızı veya kahverengimsi kırmızı renk [5]:
V varlığını ispatlar.
V varlığını ayrıca $KClO_3$ -p-fenetidin testiyle kanıtlayın.

Süzüntü 2: $Al(NO_3)_3$, $UO_2(NO_3)_2$ ve $Pb(NO_3)_2$ fazlasını içerebilir H_2S geçirin ve bütün Pb yi PbS olarak uzaklaştırın. Süzün ve süzüntü ile yıkama sularını kaynatarak H_2S den kurtarın. NH_3 çözeltisiyle süzüntüyü hemen hemen nötralleştirin. Soğutun ve fazla miktarda derişik $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisi içine dökün. 5 dakika ısıtın. Bir süre bekletin ve süzün. Çökeleği yıkayın.

Çökelek 3: Beyaz $Al(OH)_3$, **Al varlığını ispatlar.** Thenard mavisi testiyle Al varlığını kanıtlayın. [6]

Süzüntü 3: Muhtemelen $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$ şeklinde U içerebilir. Uçurarak hacmi azaltın[7] ve HCl ile asidlendirin sonra $K_4Fe(CN)_6$ ilave edin. Kahverenkli $(UO_2)_2Fe(CN)_6$ çökeleği NaOH ilavesiyle sarıya dönüşürse: **U varlığı ispatlanır.**

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III.20. Ti, Zr, Ce, Th U ve V VARLIĞINDA GRUP III KATYONLARININ ANALİZİ YÖNTEMİ ÜZERİNE NOTLAR

1. Potasyum ferrosiyanür testi uranyum varlığında tavsiye edilmez. NaOH-H_2O_2 ayrılması kantitatif olarak tam değildir ve kafi miktarda U çökmesi komplikasyonlara sebep olur.

2. Fosforik asid veya sodyum fosfat ilavesi Zr aranacaksa Fe olmasa da şarttır.

3. Eğer hem Ti hem de Zr varsa, zirkonyum fosfat çökeleği süzülerek ayrılmalıdır ve süzüntü Na_2SO_3 veya $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile muamele edilerek ısıtılmalıdır. "Titan peroksid" redüklenir ve titan fosfat çöker. Titan'ın tamamını çöktürmek için çözeltinin asidliğinin bir miktar azaltılması gereklidir. Zr, alizarin-S reaksiyonu ile de tanımlanabilir.

4. Eğer grup IV metalleri varsa vanadatlar olarak çöktürülebilirler. Bunu önlemek için fazla miktarda $FeCl_3$ çözeltisi ilave edilerek demir (III) vanadat çöktürülür.

5. Şayet çok miktarda Cr ve az miktarda V varsa o zaman, Cr un tamamen uzaklaştılırdığından emin olmak için ikinci bir amil alkol ekstraksiyonu gereklidir. Zira V varlığından kaynaklanan renk o zaman görülebilir. İki damla derişik HNO_3, ilavesi renk şiddetini arttırır.

6. Kuru test, "aluminon" reaksiyonuna tercih edilmelidir zira aluminon reaksiyonu Be varlığında tatbik edilemez. Şayet Be yoksa "aluminon" testi uygulanabilir.

7. Burada ayrılan çökelek (bazik) berilyum karbonat olabilir. Süzülmesi ve Be olup olmadığı bazik asetat-kloroform testi ile veya asetilaseton testi ile araştırılmalıdır.

III.21. NADİR ELEMENTLERİN VARLIĞINDA GRUP III SÜZÜNTÜSÜNDEKİ KATYONLARIN ÇÖKTÜRÜLMESİ VE AYRILMASI ÜZERİNE NOTLAR:

Şayet Grup I de talyum olduğu bulunmuşsa, bunun bir kısmı Grup III süzüntüsüne geçmiş olabilir zira talyum klorür suda çözünür ve Tl_2S olarak çöker. El spektroskobu ile yeşil alevi ile kolayca tanımlanır. Talyum diğer Grup III süzüntüsü elementlerinden en iyi çökeleğin seyreltik asid ile çözünürleştirilmesi ve kaynatmak suretiyle H_2S den kurtarılarak ve bir miktar H_2SO_3 ilavesiyle ve tekrar kaynatılarak SO_2 fazlasının uzaklaştırılmasıyla ayrılır. Çözelti fazla miktarda sulu sodyum karbonat içine döküldüğünde kobalt, nikel, mangan ve çinko karbonatları çökerken talyum çözeltide çözünür. Talyum (II) karbonat olarak kalır. Çöken karbonatlar seyreltik HCl içinde çözünerek normal ayırma işlemi uygulanır. Süzüntüdeki talyum taze hazırlanmış renksiz ammonyum sülfür çözeltisi ilavesiyle çöktürülür.

Şayet vanadyum ve/veya molibden daha önceki gruplarda bulunmuşsa (asid çözeltisi içinde H_2S ile mavi renk oluşmasıyla belirlenir), bu elementler grup III süzüntüsünde de olabilir: mor - kırmızı renk vanadyum, kırmızımsı - kahverenk ise molibden olduğuna işaret eder. Genel kaide olarak vanadyum normal olarak Grup III çökeleğinde demir vanadat olarak uzaklaştırılır ve Grup III süzüntüsünde bulunmaz. Ancak Grup III süzüntüsü asetik asidle asidlendirildikten sonra kaynatıldığında kahverenkli çökelek oluşmuşsa süzüntüdeki kalıntı molibden, vanadyum veya nikelin sülfürleri şeklinde çöktüğüne işaret eder. Şayet istenirse çökelek derişik HNO_3 içinde çözünür, kuruyana kadar uçurulur ve kalıntı HCl ile çözünür. Molibden ammonyum tiyosiyanat veya potasyum ksantat testiyle; vanadyum $KClO_3$-p-fenentidin veya H_2O_2 reaksiyonlarıyla tanımlanır.

III.22. Lityum, Li: Lityum beyaz gümüşi bir metal olup, bilinen en hafif metaldir (yoğunluğu 0°C de 0.534) ve petrol üzerinde yüzer. Hava ile temas sonucu okside olur ve su ile reaksiyona girerek lityum-hidroksid ve H_2 verir. Ancak, reaksiyon sodyum ve potasyum kadar şiddetli değildir. Metal, asidlerde çözünerek tuzlarını verir. Tuzların Lityum monoksiden, Li_2O, türedikleri varsayılır. Bazı tuzları özellikle lityum klorür, LiCl ve Lityum klorat, $LiClO_3$, çok nem kapıcıdır ve hemen likidleşir. Lityum tuzlarının çözünürlükleri (LiOH, 113 g/l 0°C; Li_2CO_3, 13.1 g/l 13°C; Li_3PO_4, 0.3 g/l 25°C; ve LiF, 2.7 g/l 18°C) sodyum ve potasyum tuzlarınınkinden daha azdır ve bu açıdan lityum alkalin toprak metallerine benzer.

Li^+, Lityum İyonu — **10 mg/ml Li_2CO_3, Lityum Karbonat, çözeltisi kullanın.**

A.Çöktürme ve Ayırma Reaksiyonları

1. Li^+ iyonu ile Na_2HPO_4 çözeltisi reaksiyonu: Nötral çözeltilerde lityum fosfat kısmen çöker. Çökelek seyreltik çözeltilerin kaynatılmasıyla daha kolay elde edilir. Çökme sodyum hidroksid varlığında hemen hemen tam olur. Çökelek NH_4Cl çözeltileri içinde sudakinden daha çözünürdür *(Magnezyumdan farklı olarak)*

$$3LiCl + Na_2HPO_4 + NaOH \rightleftarrows Li_3PO_4\downarrow + 3NaCl + H_2O$$

Çökelek baryum hidroksid çözeltisinde kaynatıldığında lityum, lityum hidroksid olarak çözeltiye geçer *(Magnezyum dan farklı olarak)*

2. Li^+ iyonu ile sodyum veya ammonyum karbonat çözeltisi reaksiyonu: Derişik çözeltilerden veya ammonyum içeren çözeltilerden beyaz lityum karbonat, Li_2CO_3, çöker. Fazla miktarda ammonyum klorür içeren çözeltilerde çökme olmaz zira karbonat iyon konsantrasyonu öylesine azalır ki Li_2CO_3 ın çözünürlük çarpımı geçilemez.

$$NH_4^+ + CO_3^{=} \rightleftarrows NH_3 + HCO_3^-$$

3. Li^+ iyonu ile ammonyum florür çözeltisi reaksiyonu: Beyaz, jelatinimsi lityum florür çökeleği ammonyaklı çözeltilerde ağır bir şekilde oluşur *(Sodyum ve potasyum dan farklı olarak)*

4. Li^+ iyonu ile tartarik asid, sodyum kobalt nitrit veya kloroplatinik asid çözeltisi reaksiyonu: Çökelek oluşmaz *(potasyumdan farklı olarak)*. Hemen hemen tamamen doymuş, derişik lityum tuzları çözeltileri varlığında lityum kobaltnitrit çöker. Ancak, K^+ için sodyum kobaltnitrit testini engellemez.

5. Li^+ iyonu ile ferrikperiyodat reaksiyonu: Demir (III) tuzları periyodlarla reaksiyona girerek kompleks demir (III) periyodat çökeleği verir. Bu çökelek fazla miktardaki KOH ve fazla periyodat çözeltilerinde çözünür. Sonuçta oluşan alkalin Demir (III) periyodat kompleksi lityum için seçici reaktiftir zira, beyaz $KLiFeIO_6$ soğukta çok seyreltik çözeltilerden bile elde edilir. Sodyum ve potasyum çökelek vermez. Bu testte ortamda ammonyum tuzları ve Grup I, II, III ve IV metalleri ile magnezyum olmaması gerekir.

Nokta Test Tekniği: Bir mikrotest tüpüne 1 damla nötral veya alkalin test çözeltisi koyun. 1 damla doymuş sodyum klorür çözeltisiyle 12 damla demir (III) periyodat reaktifi ilave edin. 1 damla damıtık suyla kör deneyi de birlikte hazırlayın. İki tüpü de 5-20 saniye kadar 40-50°C lik su banyosunda tutun. Beyaz veya sarımsı-beyaz çökelek lityum varlığına işaret eder. Kör deney berrak kalır.

Test Hassasiyeti: 0.1 μg Li dur.

6. Li^+ iyonu ile ammonyum karbonat çözeltisi reaksiyonu: ***(mikroskop testi).*** Lityum karbonat taze oluştuğunda mikroskop altında karakteristik bir görünüm verir.

Nokta Test Tekniği: 1 damla derişik test çözeltisini lam üzerine damlatın. Bir iki ufak sodyum veya ammonum karbonat taneciği ilave edin. Bir miktar lityum karbonat kristali hemen oluşur. Bu kristalleri mikroskopta incelediğinizde kristallerin altıgonel yıldızlar veya tabakalar şeklinde olduğu görülür. ($CaSO_4 . 2H_2O$ kristalleri ile mukayese edin).

Alkalin toprak metallerinin katyonlarıyla magnezyumun ortamda olmaması gerekir.

Kuru Test:

Alev Testi: Lüminanssız Bünsen alevinde lityum bileşikleri karmin kırmızısı renk verirler. Renk hatırı sayılır miktarda sodyum tuzu varsa maskelenir. Ancak iki kobalt camı arkasından bakıldığında görünür.

En iyi ayırma testi spektroskop ile 6708 Å da görünen kırmızı bir çizgidir.

Lityumu diğer alkali metallerinden ayırmak için hepsi klorürlerine çevrilir (gerekirse derişik HCl de kaynatılarak), kuruyana kadar uçurulan örnek artığı susuz alkol ile ekstre edilir. Sadece lityum klorür bu şartlarda çözünür. Susuz alkol yerine susuz dioksan veya susuz aseton daha da iyi çözücüdür. Ekstrenin uçurulmasıyla lityum klorür elde edilir ve bu (a) alev testi uygulanır (b) suda çöktürdükten ve sodyum hidroksid ilavesinden sonra fosfat ile çöktürülür.

GRUP V DE LİTYUM TAYİNİ ÜZERİNE NOT: Bu element el spektroskopu ile Grup V artığında kolayca tayin edilir. Lityumun K ve Na dan ayrılması yukarıda detaylı olarak verilmiştir.

Referans olarak farklı metallerin Boraks Bilye testi ile verdikleri renkler aşağıda Tablo olarak verilmiştir.

III.2.4. BORAKS BİLYE TESTLERİ

METAL	Oksidleyici Alev		Redükleyici Alev	
	Sıcak	*Soğuk*	*Sıcak*	*Soğuk*
BAKIR	Yeşil	Mavi	Renksiz	mat kırmızı veya kahverengi *
DEMİR	Sarımsı Kahverengi	Sarı	Yeşil	Yeşil
KROM	Sarı	Yeşil	Yeşil	Yeşil
MANGAN	Mor (Ametist)	Ametist	Renksiz	Renksiz
KOBALT	Mavi	Mavi	Mavi	Mavi
NİKEL	Mor	Kırmızımsı Kahverengi	Gri	Gri
MOLİBDEN	Sarı	Renksiz	Kahverengi	Kahverengi
ALTIN	Kırmızı-Mor	Kırmızı-Mor	Kırmızı	Mor
TUNGSTEN**	Sarı	Renksiz	Sarı	Sarı-kahverengi
URANYUM	Sarı	Uçuk sarı	Yeşil	Cam-yeşili
VANADYUM	Sarı	Yeşilimsi Sarı	Kahverengi	Zümrüt Yeşili
TİTAN***	Sarı	Renksiz	Gri	Uçuk Mor
SERYUM	Turuncu-Kırmızı	Renksiz	Renksiz	Renksiz

* Eser miktarda kalay varlığında parlak kırmızı

** Mikrokozmik tuz bilye testi: redükleyici alev-soğukta mavi; eser miktarda Fe(II) sülfatla ergimiş olursa kan kırmızısı

*** Mikrokozmik tuz bilyesi testi: redükleyici alev-sıcakta sarı, soğukta mor; eser miktarda Fe(II) sülfat ile kankırmızısı.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM IV.

REAKTİFLER

IV.1. DERİŞİK ASİDLER

Asid	Spesifik Gravitesi	Ağırlık Yüzdesi	Yaklaşık Normalitesi
CH_3COOH	1.05	99.5	17 N
HBr	1.49	48	9 N
HCl	1.19	38	12 N
HF		48	27 N
HI	1.70	57	7 N
HNO_3	1.42	70	16 N
$HClO_4$	1.54	60	9 N
H_3PO_4	1.63	85	45 N
H_2SO_4	1.84	96	36 N

IV.2. DERİŞİK BAZLAR

Ammonyum Çözeltisi (15 N): Spesifik gravitesi 0.88 dir. %28 NH_3 olup yaklaşık normalitesi 15 N dir.

Kalsiyum Hidroksid Çözeltisi (0.04 N): (Doymuş çözelti): 2-3 gram $Ca(OH)_2$ yi 1 litre damıtık suda iyice çalkalayın. Doymuş çözeltiyi süzün veya sifonlayarak alın. Ağzını sıkıca kapatın ve Havanın CO_2 den koruyun.

Potasyum Tiyosiyanat, KSCN (0.5 N): 49 gram KSCN ı damıtık suda çözünürleştirin ve damıtık su ile litreye tamamlayın.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

IV.3. LABORATUVAR MASA REAKTİFLERİ

Bu reaktifler laboratuvarda her masa üstünde bulunur:

1. Ammonyum Hidroksid, NH_4OH (6N): 400 ml derişik ammonyak (%28 NH_3, Sp.gr.0.90) damıtık suyla 1 litreye seyreltilir.

2. Ammonyum Karbonat, $(NH_4)_2CO_3$ (1.5 M): 171 g $(NH_4)_2CO_3.H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık suyla 1 litreye tamamlanır.

3. Ammonyum Klorür, NH_4Cl (3M): 160 g NH_4Cl damıtık suda çözünür ve damıtık suyla 1 litreye tamamlanır.

4. Asetik Asid, CH_3COOH (6N): 350 ml glasiel asetik asid damıtık su ile 1 litreye seyreltilir.

5. Gümüş Nitrat, $AgNO_3$ (1M): 170 g $AgNO_3$ damıtık suda çözünür ve damıtık suyla 1 litreye tamamlanır.

6. Hidroklorik Asid, HCl (6N): 500 ml derişik hidroklorik asid (Sp. gr. 1.19, % 37 HCl) damıtık suyla 1 litreye seyreltilir.

7. Nitrik Asid, HNO_3 (6N): 380 ml derişik nitrik asid (Sp.gr. 1.42, %69 HNO_3) damıtık suyla 1 litreye seyreltilir.

8. Potasyum Dikromat, $K_2Cr_2O_7$ (0.5M): 147 g $K_2Cr_2O_7$ damıtık suda çözünür ve damıtık suyla 1 litreye seyreltilir.

9. Sodyum Hidroksid, NaOH (6N): 240 g NaOH damıtık suda çözünür ve damıtık suyla 1 litreye tamamlanır.

10. Sülfürik Asid, H_2SO_4 (18N): 465 ml derişik sülfürik asid (%95 H_2SO_4, Sp. gr. 1.84) ***yavaşça*** damıtık suya ilave edilir ve damıtık suyla 1 litreye tamamlanır.

IV.4. GENEL ÇÖZELTİLER

1. Alkol Etil: % 95 lik C_2H_5OH.

2. Aluminon, $C_{19}H_{11}O_3(COONH_4)_3$ (%1): 100 mg ammonyum aurin trikarboksilat 100 ml damıtık suda çözülür.

3. Amil Alkol, $C_5H_{11}OH$: Alındığı gibi.

4. Aluminyum nitrat, (0.3M): 113 g $Al(NO_3)_3.9H_2O$ damıtık suda çözülür ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır.

5. Ammonyum Asetat, (3M): 231 g CH_3COONH_4 damıtık suda çözünür ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır.

6. Ammonyum Hidroksid, (15N): Derişik ammonyum hidroksid (sp.gr.0.90; % 90 NH_3).

7. Ammonyum Klorür, (3M): 160 g NH_4Cl damıtık suda çözünür ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır.

8. Ammonyum Molibdat (1N): 72 g MoO_3, 130 ml suda çözülür, 75 ml 15 N NH_4OH ilave edilir. Bütün katı madde çözünene kadar karıştırılır. Sonra 240 ml derişik nitrik asit (sp.gr.1.42) ve 500 ml damıtık su ilave edilir. birkaç gün bekletikdikten sonra süzülür.

9. Ammonyum Okzalat, (0.5M): 40 g $(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$ 1000 ml damıtık suda çözünür.

10. Ammonyum Polisülfür: 600 ml $(NH_4)_2S$ ye 600 ml derişik NH_4OH ve 15 g kükürt (sülfür) ilave edilir ve damıtık su ile 2.25 litreye tamamlanır.

11. Ammonyum Sülfat (0.25M): 33 g $(NH_4)_2SO_4$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır.

12. Ammonyum Tiyosiyanat (Ammonyum Rodanür), (1M): 76 g NH_4SCN damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

13. Antimon Klorür (penta), (0.1M): 30 g $SbCl_5$ ü damıtık suda çözünürleştirmek ve berrak bir çözelti elde etmek için gerektiği kadar HCl ilave edin ve sonra damıtık su ile 1 litreye tamamlayın.

14. Arsenik Klorür, (0.2M): 17 g As_2O_3 yı çözünürleştirecek kadar derişik hidroklorik asid ilave edilir, damıtık su ve HCl ile berrak bir çözelti verecek şekilde 1 litreye tamamlanır.

15.Asetik Asid: glasiel (derişik CH_3COOH)

16. Bakır Nitrat, (0.5M): 148 g $Cu(NO_3)_2.6H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır.

17. Baryum Asetat, (0.3M): 82 g $Ba(CH_3COO)_2 . H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır.

18. Baryum Hidroksid, (0.2M): 32 g $Ba(OH)_2 . 8H_2O$ 1 litre ılık damıtık su içinde çözünür.

19. Baryum Nitrat, (0.3M): 80 g $Ba(NO_3)_2$ 1 litre ılık damıtık su içinde çözünür.

20. Bizmut Nitrat, (0.2M): 100 g $Bi(NO_3)_3 . 5H_2O$ damıtık suda çözünür ve berrak çözelti verecek miktarda HNO_3 ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır.

21. Bromlu Su: Damıtık suya doymuş çözelti olana kadar Br_2 ilave edilir ve bu doymuş çözelti kullanılır.

22. Cıva (II) Klorür, (0.1M): 27 g $HgCl_2$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır.

23. Cıva (II) Nitrat, (0.3M): 120 g $Hg(NO_3)_2 . 2H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır.

24. Cıva (I) Nitrat, (0.3M): 280 g $Hg_2(NO_3)_2 . 2H_2O$ damıtık suda çözünür ve hidrolizi önlemek için yetecek kadar HNO_3 ilave edilir ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

25. Çinko Nitrat, (0.5M): 149 g $Zn(NO_3)_2 . 6H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

26. Çinko Sülfat, (0.3M): 87 g $ZnSO_4 . 7H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

27. Demir (II) Ammonyum Sülfat (0.5M): 196 g $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

28. Demir (III) Klorür, (0.2M): 50 g $FeCl_3 . 6H_2O$, 10 ml 12 N HCl içinde çözünür ve 990 ml damıtık su ilave edilir.

29. Demir (II) Sülfat, (02.M): 56 g $FeSO_4 . 7H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır.

30. Dimetilglioksim (0.2N): 12 g $(CH_3CNOH)_2$ 1 litre % 95 lik C_2H_5OH içinde çözünür.

31. Eter: $(C_2H_5)_2O$ alındığı gibi kullanılır.

32. Fosforik Asid, (42N): H_3PO_4, (Sp.gr.1.87, % 72 P_2O_5).

33. Hidroflorik Asid (% 48): % 48 lik HF, alındığı gibi kullanılır.

34. Hidroklorik Asid, (12N): Derişik HCl (Sp.Gr. 1.19; % 37 HCl) kullanılır.

35. Hidrojen Peroksid (%3) % 3 lük çözelti alındığı gibi kullanılır.

36. İyotlu Su, KI içinde I_2: 20 g I_2 ve 60 g KI 1 litre damıtık suda çözünür.

37. Kadmiyum Nitrat, (1M): 308 g $Cd(NO_3)_2 . 4H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır.

38. Kalay (IV) Klorür, (0.3M): 75 g $SnCl_4$ 100 ml derişik HCl içinde çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

39. Kalay (II) Klorür, (0.5M): 113 g $SnCl_2 . 2H_2O$ 170 ml derişik HCl içinde çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

Not: çözeltiye granül halinde bir miktar kalay koyun.

40. Kalsiyum Asetat, (0.5M): 90 g $(CH_3COO)_2Ca . H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır.

41. Kalsiyum Hidroksid, (0.04M): (Doymuş çözelti), 3 g CaO 1 litre damıtık suya konur, iyice çalkalanır ve süzülür.

42. Kalsiyum Nitrat, (0.5M): 82 g $Ca(NO_3)_2$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır.

43. Kalsiyum Sülfat: Doymuş çözelti kullanılır.

44. Karbon Tetraklorür, CCl_4: alındığı gibi kullanılır.

45. Klorlu Su: Damıtık sudan klor gazını geçirin ve doymuş çözeltiyi kullanın.

46. Kloroplatinik Asid, (% 10): 1 g $H_2PtCl_6 . 6H_2O$ 9 g su içinde çözünür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

47. Kobalt Nitrat, (0.5M): 145 g $Co(NO_3)_3 . 6H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır.

48. Krom Nitrat, (0.2M): 80 g $Cr(NO_3)_3 . 9H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık suyla 1 litreye tamamlanır.

49. Kurşun Asetat (0.5M): 190 g $Pb(CH_3COO)_2 . 3H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır.

50. Kurşun Nitrat (1M): 331 g $Pb(NO_3)_2$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır.

51. Lantan Nitrat (%5): 50 g $La(NO_3)_3 . 6H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır.

52. Magnezi Karışımı: 100 g $MgCl_2 . 6H_2O$ ve 100 g NH_4Cl, 50 ml 15N NH_4OH damıtık suda çözünür ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır.

53. Magnezyum Nitrat, (0.5M): 128 g $Mg(NO_3)_2 . 6H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır.

54. Magnezyum Uranil Asetat: (1) 100 g $UO_2(CH_3COO)_2 . 2H_2O$ 60 ml glasiel asetik asid ve 500 ml damıtık su içinde çözünür. (2) 100 g Mg $(CH_3COO)_2 . 4H_2O$, 60 ml glasiel asetik asid ve 500 ml damıtık suda çözünür (3) İki çözelti, (1) ve (2) karıştırılır ve birkaç gün bekletildikten sonra süzülür.

55. Mangan Nitrat, (0.5M): 93 g $Mn(NO_3)_2 . 6H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır.

56. Metil alkol, CH_3OH: alındığı gibi kullanılır.

57. Nikel Nitrat, (0.5M): 145 g $Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

58.Nitrik Asid, (16N): HNO_3, (sp. gr. 1.42)

59. Potasyum Antimonat, (0.1M): 26 g $KSb(OH)_6$ 35 ml 6N KOH içinde çözünür ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır.

60. Potasyum Ferrisiyanür (0.07M): 22 g $K_3Fe(CN)_6$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

61. Potasyum Ferrosiyanür, (0.05M): 21 g $K_4Fe(CN)_6 . 3H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

62. Potasyum Hidroksid (6N): 337 g KOH damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

63. Potasyum İyodür, (0.1M): 16.6 g KI damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

64. Potasyum Klorür, (1M): 75 g KCl damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

65. Potasyum Kromat, (0.3M): 55 g K_2CrO_4 damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

66. Potasyum Nitrit, (6M): 511 g KNO_2 damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

67. Potasyum Permanganat, (0.1M): 15.8 g $KMnO_4$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

68. Potasyum Siyanür, (0.5M): 32.5 g KCN damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

69. Potasyum Sodyum Tartarat (Rochelle Tuzları). (0.5M): 93 g $KNaC_4H_4O_6$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

70. Potasyum Tiyosiyanat, (0.5N): 49 g KSCN damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

71. Sodyum Arsenat, (0.3M): 127 g $Na_3AsO_4 . 12H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

72. Sodyum Arsenit, (0.3): 51 g Na_2HAsO_3 damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

73. Sodyum Asetat, (3M): 246 g $NaCH_3COO$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

74. Sodyum Borat, (0.1M): 7 g $NaBO_2$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

75. Sodyum Bromür, (1M): 139 g $NaBr . 2H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

76. Sodyum Difosfat, (0.3M): 119 g $Na_2HPO_4 . 12H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

77. Sodyum Florür, (0.5M): 21 g NaF damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

78. Sodyum İyodür, (1M): 186 g $NaI . 2H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

79. Sodyum Karbonat, (1.5M): 159 g Na_2CO_3 damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

80. Sodyum Karbonat, (0.5M): 53 g Na_2CO_3 damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

81. Sodyum Klorür, (1M): 59 g NaCl damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

82. Sodyum Kobalt Nitrit, (0.1M): 230 g $NaNO_2$ ve 35 g $Co(NO_3)_2 . 6H_2O$ 60 ml glasiel asetik asid içinde çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

83. Sodyum Nitrat, (1M): 85 g $NaNO_3$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

84. Sodyum Nitrat, (1M): 69 g $NaNO_2$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

85. Sodyum Silikat, (0.3M): 80 g $Na_2SiO_3 . 9H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

86. Sodyum Sülfat, (0.3M): 90 g $Na_2SO_4 . 10H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

87. Sodyum Sülfit, (0.5M): 126 g $Na_2SO_3 . 7H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

88. Sodyum Sülfür, (0.5M): 39 g Na_2S damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

89. Sodyum Tartarat, (0.3M): 69 g $Na_2C_4H_4O_6 . 2H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

90. Sodyum Tetraborat, (0.1M): 38 g $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

91. Sodyum Tiyosülfat, (0.3M): 74 g $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

92. Stronsiyum Asetat, (0.1M): 24 g $Sr(CH_3COO)_2$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

93. Stronsiyum Nitrat, (0.5M): 142 g $Sr(NO_3)_2 . 4H_2O$ damıtık suda çözünür ve damıtık su ile litreye tamamlanır.

94. Sülfürik Asid, (36N): % 95 lik derişik H_2SO_4 (Sp.gr. 1.84)

95. Tiyoasetamid, (%5): 5 g CH_3CSNH_2, 95 g damıtık suda çözünür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

IV.5. KATI MADDELER

1. Aluminyum yaprakları
2. Boraks, $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$
3. Kalsiyum florür, CaF_2
4. Bakır yaprakları veya teli
5. Bakır oksid, CuO
6. Dekstroz, $C_6H_{12}O_6$
7. Ferrosülfür, FeS
8. Füzyon karışımı, eşit miktarda Na_2CO_3 ve K_2CO_3
9. Demir çivi
10. Mangan dioksid, MnO_2
11. Mikrokozmik tuz, $NaNH_4HPO_4 . 4H_2O$
12. Potasyum bisülfat, $KHSO_4$
13. Potasyum karbonat, K_2CO_3
14. Potasyum klorat, $KClO_3$
15. Potasyum klorür, KCl
16. Potasyum periyodat, KIO_4
17. Potasyum iyodür, KI
18. Potasyum nitrit, KNO_2
19. Sodyum asetat, $NaCH_3COO$
20. Sodyum bromür, $NaBr$
21. Sodyum karbonat, Na_2CO_3
22. Sodyum klorür, $NaCl$
23. Sodyum ditiyonit, $Na_2S_2O_4$
24. Sodyum nitrit, $NaNO_2$
25. Sodyum peroksid, Na_2O_2
26. Sodyum sülfit, Na_2SO_3
27. Nişasta
28. Kalay yaprak
29. Turnosol kağıdı
30. Çinko, talaşı.

IV.6. ORGANİK REAKTİFLER

1. Alizarin Reaktifi: Etil alkol içinde doymuş çözelti.

2. Alizarin-S Reaktifi (% 0.1): 100 mg sodyum alizarin sülfonat 100 ml damıtık suda çözünür.

Zirkonyum tayini için: 1 g madde 99 ml damıtık suda çözünür.

3. Aluminon Reaktifi: 25 g aluminon 250 ml suda çözünür.

4. Ammonyum Mobildat Reaktifi: 5 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} . 4H_2O$ 100 ml soğuk suda çözünür ve 35 ml HNO_3 (Sp. gr. 1.2) ilave edilir.

5. Ammonyum Molibdat - Kinin Sülfat Reaktifi: 4 g toz $(NH_4)_6Mo_7O_{24} . 4H_2O$ 20 ml suda çözünür, karıştırılarak 0.1 g kinin sülfat içeren 80 ml derişik HNO_3 ilave edilir.

6. Bakır Asetat - Benzidin Asetat Reaktifi, (%3):

a) Bakır asetat reaktifi (Çözelti I): 3 g bakır asetat 100 ml damıtık suda çözünür.

b) Benzidin Reaktifi (Çözelti II): 1 g benzidin 100 ml % 10 luk CH_3COOH içinde çözünür.

Çözelti I ve Çözelti II siyah ağzı sıkıca kapalı şişelerde saklanır ve kullanılmadan hemen önce eşit hacimde karıştırılır.

7. Bakır Sülfür Süspansiyonu: 0.12 g kristal bakır sülfat 100 ml damıtık suda çözünür, birkaç damla ammonyak çözeltisi damlatılıp az bir miktar H_2S içinden geçirilerek bulanıklaştırılır. Taze hazırlanmalıdır.

8. Benzidin Reaktifi, (% 0.05): 0.05 g benzidin veya benzidin klorür 10 ml glasiel asetik asid içinde çözünür damıtık su ile 100 ml ye seyreltilir.

9. α - Benzoin Oksim (Kupron) Reaktifi: 5 g α-benzoin oksim 100 ml % 95 lik etil alkolde çözünür.

10. Bromotimol Mavisi İndikatörü, (%0.04): 40 mg bromotimol mavisi 100 ml % 96 lık etil alkolde çözünür.

11. Demir (III) - Periyodat Reaktifi: 2 g potasyum periyodat (KIO_4) 10 ml taze hazırlanmış 2 N KOH çözeltisinden çözünür. Damıtık su ile 50

ml ye seyreltilir, 3 ml % 10 luk $FeCl_3$ ilave edilir ve Zn KOH ile 100 ml ye seyreltilir.

12. β, β' - Dinaftol Reaktifi: 0.05 g β, β' - dinaftol 100 ml derişik H_2SO_4 içinde çözünür.

13. a) Difenil Karbazid Reaktifi; (%1): ***(Krom tayini için)*** 1 g difenil karbazid 100 ml etil alkol içinde çözünür.

b) Difenil - Karbazid Reaktifi: 2 g difenil karbazid 10 ml glasiel asetik asidde çözünür ve 100 ml etil alkolle seyreltilir.

14. Difenil Karbazon Reakitfi (%1): 1 g difenil karbazon 100 ml etil alkol içinde çözünür.

15. Difenil Tiyokarbazon (Ditizon) Reaktifi: 2-5 mg ditizon 100 ml CCl_4 veya $CHCl_3$ içinde çözünür. Reaktif dayanıklı değildir, kullanılmadan hemen önce taze hazırlanılmalıdır.

16. 1,8 - Dihidroksinaftalen - 3,6 - Disülfonik asid (Kromotropik asid) Reaktifi: a) Suda doymuş kromotropik asid çözeltisidir ***(Krom tayini için)***

b) 5 g kromotropik asid 95 ml damıtık suda çözünür.

Taze hazırlanmalıdır. Çok dayanıksız olduğu için süzgeç kağıdı şeridi reaktifle ıslatılarak havaya açık olarak kurutulur. Bu kağıtlar bir kaç ay dayanıklıdır.

17. p-Dimetilaminobenzen-azo-fenil arsonik asid Reaktifi: 0.1 g madde 5 ml derişik HCl asid ve 100 ml etil alkol içinde çözünür.

18. p-Dimetilamino-benzilidin-rodanin Reaktifi, (%0.03): 30 mg p-dimetilamino-benzilidin-rodanin 100 ml aseton veya alkol içinde çözünür.

19. *Dimetilglioksim* Reaktifi (%1): 1 g dimetilglioksim 100 ml etil alkolde çözünür.

20. Dinitro-p-difenil karbazid reaktifi: 0.1 g dinitro -p-difenil karbazid 100 ml alkolde çözünür.

21. Dipikrilamin (Heksanitrodifenilamin) Reaktifi: 0.2 g dipikrilamin 20 ml kaynar 0.1 N Na_2CO_3 çözeltisinde çözünür, soğuduktan sonra süzülür.

22. α, α' - Dipiridil Reaktifi 0.01 g α,α' - dipiridil 0.5 ml alkol veya 0.5 ml 0.1 N HCl içinde çözünür.

23. Ditiyol (4 metil- 1,2 - dimerkapto-benzen) Reaktifi: 0.2 g 4 - metil- 1,2 - dimerkapto -benzen 100 ml %4 NaOH çözeltisi içinde çözünür ve 0.3-0.5 g tiyoglikolik asid (ortamda bulunan Sn (IV) tuzlarının redüklenmesini kolaylaştırmak için) ilave edilir. Beyaz disülfür çökeleği oluşursa reaktif atılmalıdır.

24. Ditiyo-oksamid (Rubeanik asid) Reaktifi: 0.5 g rubeanik asid 100 ml % 95 lik etil alkol içinde çözünür. Reaktif dayanıklı değildir, kullanılmadan önce taze olarak hazırlanmalıdır.

Kobalt tayini için: 1 g rubeanik asid 99 ml etil alkol içinde çözünerek hazırlanır.

Platin tayini için: 20 mg rubeanik asid 100 ml asetik asid içinde çözünerek hazırlanır.

25. Etilendiamin Reaktifi: $CuSO_4$ çözeltisine teorik miktarın 5-6 katı kadar sulu etilendiamin çözeltisi, etilendiamin ilavesiyle koyu mavi - mor renk daha fazla koyulmayana kadar, ilave edilir. Renk bakır $(etilendiamin)_2^{++}$ iyonundan kaynaklanır.

26. o-Fenantrolin reaktifi (% 0.1): 0.1 g o-fenantrolin 100 ml damıtık suda çözünür.

27. p-Fenetidin Reaktifi: 0.1 g p-fenetidin 100 ml 1N HCl içinde çözünür.

28. Fenil arsonik asid reaktifi (% 10): 10 g. fenilarsonik asid 90 ml damıtık suda çözünür.

29. Fenil hidrazin reaktifi: 1 kısım fenilhidrazin, 2 kısım glasiel asetik asid ile karıştırılarak hazırlanır.

30. Ferron (7-İyodo-8-hidroksi kuinolin-5-sülfonik asid) Reaktifi (%0.2): 0.2 g ferron 100 ml damıtık suda çözünür.

31. Florescein Reaktifi: % 50 lik etil alkolde doymuş florescein çözeltisidir.

32. Formaldoksim Reaktifi: 2.5 g formaldoksim 100 ml damıtık suda çözünür.

33. Fuchsin (Magenta) Reaktifi: 15 mg fuchsin 100 ml damıtık suda çözünür.

34. Fuchsin-bisülfit Reaktifi: 100 mg fuchsin 100 ml damıtık suda çözünür ve rengi yok olana kadar sodyum bisülfit ilave edilir.

35. α-Furil-dioksim Reaktifi: 1 g α-furil-dioksim 100 ml etil alkol içinde çözünür.

36. Gallosiyanin Reaktifi (%1): 1 g gallosiyanin 99 ml damıtık suda çözünür.

37. 8-Hidroksi - Kuinolin (Oksin) Reaktifi: 2 g oksin 100 ml 2N CH_3COOH içinde çözünür.

38. İndigo Çözeltisi: 1 g indigo 12 ml derişik H_2SO_4 içinde çözünür. 48 saat bekletildikten sonra 240 ml damıtık su ile seyreltilir ve gerekirse süzülür.

39. İndol Reaktifi: 15 mg indol 100 ml %96 lık etil alkode çözünür.

40. Kalay (II) Klorür Reaktifi, (%5): 5 g $SnCl_2$ 95 ml 10N HCl içinde çözünür.

41. Kuinalizarin (1,2,5,8-Tetrahidroksi Antrakuinon) Reaktifi: 0.01 g kuinalizarin 2 ml piridin de çözünür ve 20 ml aseton ile seyreltilir. ***Magnezyum tayini için reaktif:*** 10-20 mg kuinalizarin 100 ml alkolde çözünür veya 50 mg kuinalizarin 100 ml 0.1N NaOH içinde çözünür.

42. Kuinaldinik asid (Kuinolin - α Karboksilik asid) Reaktifi: 1 g kuinaldinik asid NaOH ile nötralize edilip, damıtık su ile 100 ml ye tamamlanır.

43. Kupferron (Ammonyum nitrosofenilhidroksilamin) Reaktifi: 2 g ammonyum nitrosofenilhidroksilamin 100 ml suda çözünür. Çözelti oldukça dayanıksızdır. Kısa zamanda bozulmasını önlemek için stok çözeltisine bir miktar ammonyum karbonat ilave edilir.

44. Magneson I (p-nitrobenzen-azo-resorsinol) Reaktifi: ***Makro analiz için:*** 0.5 g p-nitrobenzenazoresorsinol 100 ml 0.25 N NaOH çözeltisinde çözünür.

Semimikro test için: 1 mg p-nitrobenzenazoresorsinol 100 ml 1N NaOH içinde çözünür.

45. Magneson II (p-nitrobenzen-azo-α-naftol) Reaktifi: Aynen Magneson I gibi hazırlanır.

46. Mannitol-Bromotimol Mavisi Reaktifi: % 10 luk sulu mannitol çözeltisi 0.01N KOH ile bromotimol mavisi indikatörü kullanılarak nötralize edilir.

47. Nessler Reaktifi: a) 10 g KI 10 ml ammonyaktan arınmış damıtık suda çözünür ve doymuş $HgCl_2$ (60g/1) azar azar ve her ilaveden sonra şiddetle çalkalanarak ilave edilir. Çözünmeyen çökelek oluştuktan sonra 80 ml 9M KOH ilave edilir ve damıtık su ile 200 ml ye seyreltilir. Bir gece bekletilir ve sonra süzülür. Reaktif alkalin potasyum cıva iyodürdür, K_2HgI_4 . Veya

b) 23 g HgI_2 ve 16 g KI ammonyaktan arınmış damıtık suda çözünür ve 100 ml ye damıtık su ile seyreltilir. 100 ml 6N NaOH ilave edilir 24 saat bekletildikten sonra süzülür.

Nessler reaktifi ister a ister b yöntemine göre hazırlansın, çözelti karanlıkta koyu renk şişelerde saklanmalıdır.

48. p-Nitrobenzen-azo-1,8-dihidroksinaftalen 3,6 - disülfonik asid (p-Nitrobenzen-azo-kromotropik asid) Reaktifi: Derişik sülfürik asid içinde % 0.005 lik Kromotrope 2B içerir.

49. p-Nitrobenzen-azo-orsinol Reaktifi (0.025%): 25 mg p-nitrobenzen-azo-orsinol, 100 ml 1 N NaOH içinde çözünür.

50. p-Nitrobenzen-diazonyum klorür Reaktifi (Riegler Çözeltisi): 1 g p-nitroanalin 2 ml derişik HCl + 20 ml damıtık su içinde çözünür (ısıtma gerekebilir) ve 160 ml damıtık su ilave edilir. Soğuduktan sonra 20 ml % 2-5 lik $NaNO_2$ çözeltisi iyice çalkalanarak ilave edilir. Çözünme tam olana kadar çalkalamaya devam edilir. Reaktif bekletildiğinde türbidleşir ancak süzülerek kullanılabilir.

51. m-Nitrobenzoik Asid Reaktifi: 1 g asid 250 ml damıtık suda 80°C da kaynatılarak çözünür, bir gece soğumaya bırakıldıktan sonra süzülür.

52. 4-Nitronaftalen-diazoamino-azobenzen (Cadion 2B) Reaktifi: 0.02 g 4-nitronaftalen-diazoaminoazobenzen 1 ml 2N KOH ilave edilmiş 100 ml etil alkol içinde çözünür.Çözelti ***ısıtılmalıdır.*** Mineral asidlerde tamaman bozulur.

53. α- Nitroso- β - naftol Reaktifi: % 50 lik CH_3COOH veya etilalkol veya aseton içinde % 1 lik α- nitroso - β - naftol çözeltisidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

54. Pikrolonik asid (1-p-Nitrofenil-3-metil-4-nitro-5-pirazolon) Reaktifi: Doymuş sulu çözeltisidir.

55. Pirogallol Reaktifi: 5 g pirogallol 5 ml damıtık suda çözünür. Kullanılmadan hemen önce hazırlanmalıdır.

56. Pirokatekol Reaktifi (%10): 10 g pirokatekol 90 ml suda çözünür. Taze hazırlanmalıdır.

57. Pirrol Reaktifi (%1): Aldehit içermiyen 100 ml etil alkolde 1 g pirrol çözünür. Taze hazırlanmalıdır.

58. Potasyum ferrisiyanür-p-fenetidin Reaktifi: 6 damla % 2 potasyum ferrisiyanür çözeltisine 2 damla 1N H_2SO_4 ve 6 damla % 2 p-fenetidin hidroklorür çözeltisi ilave edilir. Kullanılmadan hemen önce hazırlanır.

59. n-Propilarsonik asid Reaktifi (%5): 5 g n-propilarsonik asid 95 ml suda çözünür.

60. Rodamin B (Tetra etil-rodamin) Reaktifi: 0.01 g rodamin - B 100 ml damıtık suda çözünür. Daha derişik reaktif 0.05 g rodamin-B % 15 KCl içeren 100 ml 2N HCl içinde çözünerek hazırlanır.

61. Salisilaldoksim Reaktifi: 1 g salisilaldoksim 5 ml soğuk alkolda çözünür ve 95 ml, 80°C deki damıtık suya damla damla ilave edilir. Karışım berraklaşana kadar çalkalanır. Gerekirse süzülür.

62. Sinkinon - Potasyum İyodür Reaktifi: 1 g sinkonin 1-2 damla nitrik asid içeren 100 ml sıcak damıtık suda çözünür. Soğuduktan sonra 2 g KI ilave edilir.

63. Sodyum Azid-Iyot Reaktifi: 3 g NaN_3 100 ml 0.1 N iyot çözeltisinde çözünür.

64. Sodyum dihidrooksitartarat ozozon Reaktifi: madde katı olarak kullanılır.

65. Sodum 1-Nitroso-2-hidroksinaftalen-3,6-disülfonat (Nitroso-R tuzu) reaktifi: 1 g Nitroso-R tuzu 100 ml damıtık suda çözünür.

66. Sodyum Rodizonat Reaktifi: 0.5 g sodyum rodizonat 100 ml damıtık suda çözünür. Dayanıklı bir reaktif olmadığından ufak hacimlerde gerektikçe taze olarak hazırlanmalıdır.

Sülfat tayini için: 0.1 g Sodyum rodizonat 100 ml damıtık suda çözünür.

67. Sodyum Stannit Reaktifi: a) 0.5 g $SnCl_2$ 0.5 ml HCl ile çözünür ve damıtık su ile 10 ml ye seyreltilir.

b) % 25 lik NaOH çözeltisi

Çözelti a ve b hemen kullanılmadan evvel eşit hacimlerde karıştırılır.

68. Sülfanilik asid - α - naftilamin Reaktifi:

a) Sülfanilik asid Reaktifi: 1 g sülfanilik asid 100 ml ılık % 30 luk asetik asid içinde çözünür.

b) α- naftilamin reaktifi: 0.3 g α-naftilamin 70 ml damıtık suda kaynatılır, süzülür ve 30 ml glasiel asetik asid ilave edilir.

69. Tartarik asid-Ammonyum molibdat Reaktifi: 15 g kristalin tartarik asid 100 ml ammonyum molibdat reaktifinde (Bak çözelti 4) çözünerek hazırlanır.

70. Tetrametildiamino-difenilmetan (Tetrabaz) Reaktifi: 1 g tetrabaz 100 ml $CHCl_3$ içinde çözünür.

Kurşun Tayini için: 0.5 g madde 20 ml glasiel asid ve 80 ml % 96 lık etil alkol karışımında çözünür.

71. Titan sarısı Reaktifi: Titan sarısı boyasının %1 lik sulu çözeltisidir. 1 g Boya 99 ml damıtık suda çözünerek hazırlanır.

72. Tiyoüre Reaktifi (%10): 10 g tiyoüre 90 ml damıtık su içinde çözünür.

73. Zirkonyum nitrat Reaktifi; *(Florür testi için):* 100 mg zirkonil nitrat 20 ml derişik H_2SO_4 içinde çözünür ve damıtık su ile 100 ml ye tamamlanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

ISBN 975 - 400 - 020 - 4

Marmara Üniversitesi
Teknik Eğitim Fakültesi
Döner Sermaye İşletmesi
Matbaa Biriminde Basılmıştır.

İstanbul - 1989